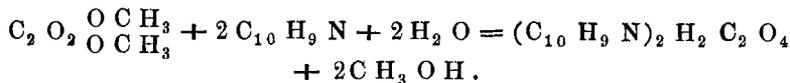


trirten Lösung scheidet Ammoniak Naphtylamin aus; beim Erhitzen derselben auf 200° aber bildet sich unter C O-, C O₂- und Naphtylaminentwicklung das Zinin'sche Oxanaphtalid und Formamid. Die Umsetzung zwischen Methyloxalat und Naphtylamin bei gewöhnlicher Temperatur und in alkoholischer Lösung erfolgt demnach nach folgender Gleichung:



Der aus 0.2740 Grm. des lufttrockenen Salzes erhaltene Niederschlag von Calciumoxalat gab beim Erhitzen 0.0682 Grm. Ca C O₃; dies entspricht 22.4 pCt. Oxalsäure, die Formel (C₁₀ H₉ N)₂ H₂ C₂ O₄ + H₂ O verlangt 22.83 pCt.

Pest, im März 1873.

83. Ernst Schulze: Ueber die Zusammensetzung des Wollfetts. Zweite Mittheilung.

(Eingegangen am 16. März.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ habe ich gezeigt, dass im Wollfett neben Cholesterin ein zweiter Alkohol sich findet und habe angegeben, wie man denselben vom Cholesterin trennen kann. Dieser Alkohol ist nach der Formel C²⁶ H⁴³ .OH zusammengesetzt, ist also isomer mit Cholesterin, und ich schlage daher für denselben den Namen Isocholesterin vor.

Bei der Analyse des Isocholesterins wurden folgende Zahlen erhalten:

	Berechnet für	Gefunden.	
	C ²⁶ H ⁴⁴ O.	1.	2.
C	83.87	83.59	83.77
H	11.83	11.96	12.00
O	4.30	4.45	4.23

Die merkwürdigste Eigenschaft des Isocholesterins ist, dass dasselbe aus Aether und Aceton in feinen durchsichtigen Nadeln krystallisirt, (welche nach dem Abfiltriren und Trocknen eine weisse, lockere, glänzende Masse bilden), aus Alkohol dagegen in gallertartigen Massen oder, wenn die Lösung verdünnt ist, in weissen Flocken sich ausscheidet. Eine concentrirte Lösung in heissem Alkohol gesteht beim Erkalten zu einer durchscheinenden Gallerte, aus welcher beim Umkehren des Gefässes keine Flüssigkeit ausfließt.

¹⁾ Diese Ber. V, S. 1075.

Das Isocholesterin schmilzt bei 137—138^o zu einer farblosen, unkrystallinisch erstarrenden Flüssigkeit. In höherer Temperatur verflüchtigt es sich anscheinend unzersetzt. Es löst sich, wie das Cholesterin, leicht in heissem Eisessig; beim Erkalten scheidet sich eine lose Verbindung mit Essigsäure in weissen Flocken aus, welche beim Schmelzen die Essigsäure verliert.

Der Benzoësäure-Isocholesterin-Aether, dessen Darstellung schon in der früheren Mittheilung angegeben wurde, löst sich sehr wenig in heissem Alkohol, leichter in heissem Aceton, noch leichter in Aether. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung scheidet er sich als weisses Krystallpulver aus, welches unter dem Mikroskop als aus feinen Nadeln zusammengesetzt erscheint. Aus Aceton krystallisirt er in glänzenden, büschelförmig vereinigten Nadeln. Er ist nach der Formel $C^{26}H^{43} \cdot O \cdot C^7H^5O$ zusammengesetzt und also isomer mit dem Benzoësäure-Cholesterin-Aether. Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Berechnet für $C^{33}H^{48}O^2$	Gefunden.
C	83.19	82.96
H	10.09	10.53
O	6.72	6.51

Zur Bestätigung der obigen Formel kann noch dienen, dass 3.00 Grm. des Aethers bei der Zerlegung mit alkoholischer Kalilauge 2.38 Grm. Isocholesterin gaben (die berechnete Menge beträgt 2.35 Grm.).

Zur Darstellung des Essigsäure-Isocholesterin-Aethers wurde Isocholesterin mit Chloracetyl erwärmt, bis die Salzsäure-Entwicklung vorüber war, die Flüssigkeit dann in ein Rohr eingeschmolzen und noch einige Stunden im Wasserbade erwärmt. Der nach dem Verdunsten des überschüssigen Chloracetyls zurückbleibende Aether löste sich sehr leicht in Alkohol, war aber nicht krystallisirt zu erhalten; er schied sich beim Verdunsten der Lösung in weissen, unkrystallinischen Massen aus.

Phosphorsuperchlorid wirkt bei gelindem Erwärmen auf das Isocholesterin ein und verwandelt es in eine bräunliche, leicht schmelzende Masse. Durch Eintragen in Wasser wurde dieselbe vom überschüssigen PCl^5 und vom PCl^3O befreit. Das zurückbleibende Isocholesterinchlorid löste sich leicht in Aether, schwieriger in Alkohol. Beim Verdunsten der Lösung schied es sich in gelben, harzartigen Massen aus. Die Analyse ergab 9.58 pCt. Cl, während die Formel $C^{26}H^{43}Cl$ 9.09 pCt. verlangt.

Gemenge von Cholesterin und Isocholesterin zeigen einen um 10—15^o niedrigeren Schmelzpunkt, als ihn jeder der beiden Alkohole für sich besitzt und erstarren unkrystallinisch.

Aus den Resultaten, welche die Untersuchungen des Wollfetts bis jetzt ergeben haben, geht also hervor, dass der in Weingeist unlösliche Theil des Wollfetts Verbindungen des Cholesterins und des Isocholesterins mit Säuren der Fett-Reihe und mit Oelsäure¹⁾ enthält, während dagegen in dem in Weingeist löslichen Theile freies Cholesterin und Isocholesterin, daneben vermuthlich Verbindungen dieser Alkohole mit Essigsäure sich finden. In dem in Weingeist löslichen Theile des von mir untersuchten Wollfetts überwog jedoch das Cholesterin sehr bedeutend das Isocholesterin, wie ich schon früher bemerkt habe.

Neben Cholesterin und Isocholesterin scheint noch ein Alkohol von niedrigerem Kohlenstoffgehalt im Wollfett vorzukommen. Denn das rohe Gemenge der Alkohole, wie es durch Zerlegung des Wollfetts mit alkoholischer Kalilauge erhalten wurde, besass nur einen Kohlenstoffgehalt von 81.5 pCt. Die Menge dieser kohlenstoffärmeren Substanz konnte jedoch in dem von mir untersuchten Wollfett nur eine sehr geringe sein. Denn durch mehrmaliges Umkrystallisiren des genannten rohen Gemenges aus Alkohol erhielt ich eine Masse, welche die Elementarzusammensetzung des Cholesterins besass, welche also nur aus einem Gemenge von Cholesterin und Isocholesterin bestehen konnte. Es gelang mir ferner nicht, aus dem in der früher beschriebenen Weise dargestellten Gemenge der Benzoësäure-Aether ausser Benzoësäure-Cholesterin-Aether und Benzoësäure-Isocholesterin-Aether noch ein anderes Produkt zu isoliren.

Es möge jedoch noch bemerkt werden, dass das Mengenverhältniss, in welchem Cholesterin und Isocholesterin im Wollfett vorkommen, sowie auch die Elementarzusammensetzung des Wollfetts nicht mit der Annahme übereinstimmen, dass der im Weingeist unlösliche Theil des Wollfetts nur aus zusammengesetzten Aethern des Cholesterins und Isocholesterins besteht.

Denn bei Zerlegung dieses Wollfett-Theils erhielt ich auf 125 Grm. des rohen Gemenges der Alkohole etwa 250 Grm. Fettsäuren. Nimmt man aber z. B. an, dass der in Weingeist unlösliche Theil des Wollfetts aus gleichen Aequivalenten von Stearinsäure-Cholesterin-Aether, Oelsäure-Cholesterin-Aether und den entsprechenden Isocholesterin-Verbindungen besteht, so müssten 100 Th. desselben 58.8 Th. Cholesterin + Isocholesterin und 44.7 Th. Stearinsäure + Oelsäure geben.

Die Verbindungen des Cholesterins und Isocholesterins mit den Fettsäuren enthalten ferner sämmtlich mehr als 81 pCt. C; die Verbindung mit Stearinsäure z. B. enthielt 82.8 pCt. C. Eben so hoch

¹⁾ Das Vorkommen von Stearinsäure und von Oelsäure im Wollfett ist von Ulbricht und Reich nachgewiesen worden (Ann. d. Landw. 49, 122).

ist der Kohlenstoffgehalt der Verbindung mit Oelsäure. Das Wollfett dagegen enthält nach den mir vorliegenden Analysen nur 77—78 pCt. C.

Da nun die etwa vorhandene geringe Menge eines kohlenstoffärmeren Alkohols zur Bindung dieses grossen Ueberschusses von Säuren unmöglich hinreichen kann, so scheint es fast, als ob der in Weingeist unlösliche Theil des Wollfetts ein Gemenge sei von freien Fettsäuren und zusammengesetzten Aethern des Cholesterins und Isocholesterins. Doch muss bei dieser Annahme auffallend erscheinen, dass diese freien Säuren nicht durch Weingeist gelöst werden können. Weitere Untersuchungen müssen über diesen Punkt Aufklärung verschaffen.

Zürich, landwirthsch. Laboratorium des Polytechnikums.

84. C. Engler und A. Leist: Ueber das Aceto-Cinnamon und einige andere bei der trocknen Destillation von zimmtsäurem mit essigsäurem Kalk entstehenden Produkte.

(Eingegangen am 17. März.)

Unterwirft man ein inniges Gemisch molekularer Mengen essigsäuren und zimmtsäuren Kalks der trocknen Destillation, so entsteht ein öliges Destillat, welches sich durch fractionirte Destillation in verschiedene Körper trennen lässt. Die Ausbeute an dem rohen Gemisch beträgt ca. 35 pCt. von dem Gewicht des angewandten zimmtsäuren Kalks.

Das Aceto-Cinnamon $C^6 H^5 . CH : CH . CO . CH^3$ wurde durch mehrmaliges Fractioniren des zwischen 220 und 270⁰ siedenden Theiles des Rohproduktes erhalten. Dasselbe bildet frisch bereitet eine schwach gelblich gefärbte, mit der Zeit sich etwas dunkler färbende ölige Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Das spec. Gewicht ist = 1,008, der Siedepunkt liegt bei 240—241⁰.

Die Verbindung mit saurem schwefligsaurem Kali erhält man leicht beim Schütteln des Ketons mit wässrigem saurem schwefligsaurem Kali. Dabei findet zuerst Lösung, später Ausscheidung der krystallisirten Verbindung statt. Vermittelst dieser Eigenschaft des Aceto-Cinnamons lassen sich aus den niedriger und höher siedenden Fractionen, die bei der Darstellung abfallen, noch beträchtliche Mengen desselben isoliren. Man braucht nur diese Flüssigkeiten mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Kali heftig durchzuschütteln und die nach einiger Zeit gebildete Krystallisation nach Trennung von der Flüssigkeit mittelst verdünnter Schwefelsäure zu zerlegen, um das Keton sofort rein zu erhalten.