

besteht, haben wir bis jetzt drei Körper isolirt, von denen der eine Cholesterin ist. Der nach Verdunsten des Petroläthers verbleibende Rückstand wurde in absolutem Alkohol gelöst und das nach dem Erkalten Ausgeschiedene durch vielfache Krystallisation mit dem constanten Schmelzpunkt 76—77° erhalten.

Die vielfachen Analysen dieses Körpers weisen auf die Zusammensetzung des Cerylalkohols hin; doch ist vor Oxydation dieses Körpers ein definitives Urtheil über dessen Zusammensetzung nicht zu fällen.

Das alkoholische Filtrat wurde zum Sieden erhitzt und Wasser zugesetzt, bis eine schwache Trübung entstand, die mit wenig heissem Alkohol weggenommen wurde. Nach dem Erkalten krystallisiert ein Körper aus, der gegen 66—68° schmilzt, dessen Zusammensetzung jedoch noch nicht ermittelt ist.

Das Filtrat hiervon wurde in gleicher Weise behandelt und ergab nach dem Erkalten fast reines Cholesterin, das ca. 4 bis 5 pCt. vom angewendeten Rohwachs betrug.

Die Untersuchung des nach Ausscheidung des Wachses verbleibenden Fettes ist ebenfalls bereits in Angriff genommen worden.

Chem. Laborat. der Lanolinfabrik von Benno Jaffé und Darmstaedter, Martinikenfelde-Berlin, im Mai 1896.

269. S. Tanatar: Fumarsaures Hydroxylamin und dessen Zersetzungspprodukte.

(Eingegangen am 28. Mai.)

Beim Zusammenwirken äquivalenter Mengen fumarsauren Silbers und der kalten wässrigen Lösung des salzauren Hydroxylamins bildet sich und geht in Lösung fumarsaures Hydroxylamin. Die vom Chlorsilber abfiltrirte Lösung verbhält sich wie die Lösung dieses Salzes. Aber beim Abdampfen auf dem Wasserbade zersetzt sich das Salz unter fortwährender Kohlensäureentwicklung und der Rückstand verbhält sich ganz anders. Unverändertes fumarsaures Hydroxylamin lässt sich aus der wässrigen Lösung schwer durch Verdunsten in der Kälte bekommen. Leichter und einfacher bekommt man dieses Salz, indem man kalte concentrirte Lösungen des salzauren Hydroxylamins und fumarsauren Kalis in äquivalenten Mengen zusammengiesst. Nach einiger Zeit setzen sich sehr gut ausgebildete, glänzende, nadelförmige Krystalle ab. Durch Absaugen und Waschen mit wenig Wasser bekommt man das Salz rein. Die Ausbeute beträgt fast 70 pCt. der theoretischen Menge.

Hr. Sidorenko hat die krystallographischen Formen des fumarsauren Hydroxylamins bestimmt und gefunden, dass dieselben dem monoklinen Systeme angehören. Es kommen vorwiegend die Formen ∞P , $0P$, $\infty P\infty$, $\infty P\infty$, $P\infty$, $P\infty$ vor.

Ein Theil Salz löst sich bei 15° in 18 Theilen Wasser. In Alkohol ist es schwerlöslich, doch aus heissem Alkohol umkristallisirbar.

Analyse: Ber. Procente: C 26.37, H 5.5, N 15.38.

Gef. » » 26.4, » 5.9, » 15.09.

Wird die wässrige Lösung des Salzes auf dem Wasserbade verdampft, so entweicht fortwährend Kohlensäure und zuletzt bleibt eine gummosé gelbe Masse, die sich wie ein Ammoniumsalz verhält. Aus 95 g fumarsaurem Silber und der äquivalenten Menge salzsauren Hydroxylamins habe ich 22 g dieses rohen Salzes (oder Salzgemisches) bekommen. Es ist sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether und Benzol. Thierkohle entfärbt die Lösung des Salzes vollständig. Durch Kochen mit Kalkmilch habe ich dieses Salz in die Kalkverbindung übergeführt. Dabei bildet sich nur lösliches Kalksalz. Nachdem der Ueberschuss des Kalkes durch Einleiten von Kohlensäure und Kochen entfernt und die Lösung abgedampft war, blieb ein dicker Syrup, aus welchem Alkohol krystallinisches Kalksalz abschied. Die Analysen dieses Salzes, sowie der daraus durch fractionirte Fällung bekommenen Silbersalze, haben gezeigt, dass es nicht ein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch verschiedener Kalksalze ist. Daher habe ich das Salz mit der berechneten Menge Oxalsäure zersetzt und die heiße Lösung der freien Säuren auf dem Wasserbade nicht zu stark verdunstet. Nach dem Erkalten und langen Stehen setzen sich kleine monokline prismatische Krystalle ab. Diese Krystalle sind in Alkohol und Aether unlöslich, schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser. Ein Theil löst sich bei 15° in 209 Theilen Wasser. Diese Verbindung giebt sehr leicht übersättigte Lösungen, aus denen sie lange nicht krystallisirt. Nach einem Umkrystallisiren wurde die Verbindung analysirt und erwies sich als optisch unwirksame Asparaginsäure:

Analyse: Ber. Procente: C 36.09, H 5.26, N 10.52.

Gef. » » 36.52, 36.07, » 5.12, 5.47, » 10.44.

Das Silbersalz dieser Säure ergab bei der Analyse:

Ber. Procente: Ag 62.22, C 13.83, H 1.44.

Gef. » » 62.06, » 14.11, » 1.48.

Asparaginsäure geht auch mit Säuren Verbindungen ein. Ich habe die Verbindung mit Salzsäure bereitet. Sie ist ein in Wasser leicht löslicher krystallinischer Körper.

Chlorbestimmung: Ber. Procente: Cl 20.94.

Gef. » » 21.13.

Dieses Salz habe ich mit überschüssigem Silbernitrit behandelt. Nachdem alles Silber mit Salzsäure niedergeschlagen, die heiße Lösung filtrirt und abgedampft war, blieb eine krystallinische, in Wasser leicht lösliche organische Säure, die durch Umkristallisiren aus Aether gereinigt wurde. Diese Säure zeigte den Schmp. 120° und gab bei weiterem Erhitzen Fumarsäure. Also war die inactive Asparaginsäure in inactive Aepfelsäure übergegangen. Diese Reaction bietet wieder die Möglichkeit, von der activen Aepfelsäure oder Fumarsäure ausgehend, die inactive Aepfelsäure zu bekommen. Nach Angaben Pasteur's über das Verhalten der Ammoniumsalze der Fumar- und Maleïnsäure beim Erhitzen sollte dabei auch inactive Asparaginsäure entstehen, aber Beilstein¹⁾ zweifelt daran nicht ohne Grund.

Asparaginsäure ist nicht das einzige Product der Zersetzung des fumarsauren Hydroxylamins. Es bilden sich andere Producte, deren Untersuchung aber noch nicht zu Ende geführt ist. Was die rationelle Erklärung der Reaction betrifft, so wird sie sich wahrscheinlich nach Untersuchung aller Zersetzungspoducte ergeben. Vorläufig kann die Reaction durch folgende empirische Formel ausgedrückt werden:



Ammoniak entweicht nicht, sondern bleibt in Verbindung mit Asparaginsäure.

Odessa, 17. Mai. Chem. Labor. der neu russ. Universität.

270. E. Börnstein: Ueber die Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf Nitrosodimethylanilin.

[Mittheilung aus dem Laboratorium des Verfassers.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 27. April vom Verfasser.)

In der Absicht, auf diesem Wege zur Darstellung eines Sulfons zu gelangen, hatte ich vor ca. 5 Jahren *p*-Nitrosodimethylanilin und Benzolsulfochlorid in Benzollösung aufeinander einwirken lassen, diese Versuche aber damals abgebrochen, als sich das zunächst isolirbare Product der Reaction als eine schwefelfreie Base erwies. Als dann die einige Jahre später erschienene Arbeit von Ehrlich und Cohn²⁾, welche aus Nitrosodimethylanilin und Benzoylchlorid ein merkwürdiges Additionsproduct der beiden Körper erhielten, die Erinnerung an meine früheren Versuche wieder wachrief, machte ich Herrn Ehrlich von meinen abweichenden Ergebnissen bei der anscheinend analogen

¹⁾ Handbuch, 2. Aufl., S. 1100.

²⁾ Diese Berichte 26, 1756.