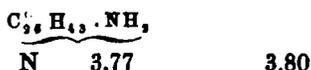


mit einer gesättigten weingeistigen Ammoniaklösung in einer verschlossenen dickwandigen Flasche 24 Stunden lang im Wasserbade erhitzte, in das correspondirende Amid verwandelt. Dasselbe fand sich schon zum grössten Theile ankrystallisirt in dem Gefässe und liess sich aus heissem Alkohol sehr leicht umkrystallisiren. Es erscheint in der Form irisirender kleiner Blättchen, die bei 104° C. schmelzen und hierbei eine sehr auffällige, bläulich violette, dem Edlopal ähnliche Fluorescenz zeigen. Eine ganz ähnliche Erscheinung bietet auch das Chlorcholesteryl dar.

Es genügte eine genaue Bestimmung des Stickstoffs (nach Dumas) zur Controle der Formel



Man hat demnach nunmehr die folgende Reihe von Cholesterin-Abkömmlingen:

$\text{C}_{26}\text{H}_{43}\cdot\text{OH}$	Cholesterin,
$\text{C}_{26}\text{H}_{43}\cdot\text{ONa}^*)$	Natriumcholesterylal,
$\text{C}_{26}\text{H}_{43}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5\text{O}$	Acetylcholesteryl,
$\text{C}_{26}\text{H}_{43}\cdot\text{Cl}$	Chlorcholesteryl,
$\text{C}_{26}\text{H}_{43}\cdot\text{NH}$	Cholesterylamin.

Wien, Laboratorium des Prof. Hlasiwetz.

136. Victor Meyer und O. Stüber: Ueber die Nitroverbindungen der Fettreihe. Zweite Mittheilung.

(Eingegangen am 14. Juni.)

Einige Zeit nach dem Erscheinen unserer Abhandlung über die Nitroverbindungen der Fettreihe (diese Berichte V, S. 399) erfuhren wir durch eine, dem Einen von uns seitens des Herrn Prof. Kolbe freundlichst übersandte Zuschrift, dass Dieser sich ebenfalls mit Untersuchungen über die Nitroverbindungen der Fettreihe beschäftigt. Dem Schreiben war der Separatabdruck einer vorläufigen Mittheilung aus einem demnächst erscheinenden Hefte des Journals für praktische Chemie beigelegt, aus welcher hervorgeht, dass Herr Prof. Kolbe diese Untersuchungen in Gemeinschaft mit fünf Schülern fortführt, und da dieselben zum Theil Verbindungen betreffen, die wir ebenfalls bereits dargestellt hatten und andern Theils darzustellen eben beschäftigt sind, so erlauben wir uns, das seither von uns Festgestellte schon jetzt zur Kenntniss zu bringen.

*) Lindenmeyer, J. pr. Chem. XC, S. 321.

Metallderivate des Nitroäthans.

Die Nitroverbindungen der Fettreihe unterscheiden sich in Bezug auf ihre Constitution in einem Punkte wesentlich von denen der aromatischen Reihe: sie enthalten Wasserstoff und die Nitrogruppe an demselben Kohlenstoffatome, während eine derartige Nähe von H und NO₂ bei den aromatischen Verbindungen naturgemäss unmöglich ist; demgemäss ist selbst in den höchstnitrierten aromatischen Kohlenwasserstoffen kein Wasserstoffatom durch Metalle vertretbar, wie etwa im Nitroform oder der Knallsäure. In der Fettreihe genügt dagegen bereits der Eintritt einer Nitrogruppe, um einem Kohlenwasserstoff das Verhalten einer schwachen einbasischen Säure beizulegen.

Wie wir schon mitgetheilt haben, löst sich das Nitroäthan in Kalilauge auf und wird durch Säuren unverändert wieder abgeschieden. Die aus der alkalischen Lösung abgeschiedene Substanz stimmt im Siedepunkt, der bei 112° gefunden wurde, und allen Eigenschaften völlig mit der ursprünglichen Substanz überein. Auch Ammoniak löst die Substanz, allein, wie es scheint, unter tieferer Zersetzung. Es ist indessen ausserordentlich leicht, die Metallderivate des Nitroäthans rein darzustellen, und zwar kann dies auf zweierlei Art geschehen: entweder man behandelt das mit trockenem Benzol verdünnte Nitroäthan mit Natriumscheiben, welche sich unter stürmischer Gasentwicklung in ein weisses Pulver verwandeln, das man nur mit Aether auszuwaschen braucht, um es völlig rein zu erhalten; oder man versetzt das Nitroäthan mit alkoholischer Natronlauge, wobei es sogleich unter Erwärmung zu einer weissen Salzmasse erstarrt, welche auf dem Filter mit absolutem Alkohol ausgewaschen und im Wasserbade getrocknet wird. Die letztere Darstellungsmethode erlaubt, das Natriumnitroäthan ohne die mindeste Schwierigkeit und in jeder Menge darzustellen und ist gleichzeitig eine empfindliche Reaction auf das Nitroäthan, da die Natriumverbindung in kaltem Alkohol nur wenig löslich ist und das Nitroäthan daher selbst in sehr kleinen Mengen noch mit alkoholischer Natronlauge einen Niederschlag giebt. Das Natron darf nicht durch Kali ersetzt werden, selbst concentrirte alkoholische Kalilauge giebt mit Nitroäthan keinen Niederschlag, ebenso wenig alkoholisches Ammoniak.

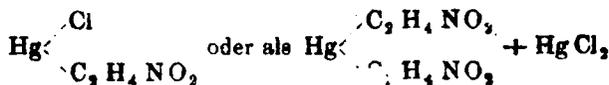
Die Zusammensetzung des im Wasserbade und schliesslich über Schwefelsäure getrockneten Niederschlages entspricht der Formel C₂H₄NaNO₂; es ist also 1 Wasserstoffatom des Nitroäthans durch Natrium ersetzt:

	Berechnet.	Gefunden.	
Na:	23,71	23,72	23,42 23,66

Analyse I und II wurden mit der mittelst Natrium, III mit der mittelst alkoholischer Natronlauge dargestellten Substanz ausgeführt.

Das Salz bildet ein weisses, leichtes, anscheinend amorphes Pulver, welches beim Erhitzen wie Schiefsbaumwolle verpufft. Es explodirt indessen erst in ziemlich hoher Temperatur (oberhalb 100°C), und wenn wir bei der Entdeckung desselben eine heftige Explosion beobachteten (diese Berichte V, S. 405), so war diese wohl durch eine Beimischung von metallischem Natrium veranlasst. In Wasser ist das Salz ausserordentlich leicht löslich und an feuchter Luft zerfliesst es rasch. Säuren scheiden aus der Lösung Nitroäthan ab. In Alkohol ist das Salz, wie erwähnt, sehr schwer löslich, in vielem Alkohol löst es sich auf und scheidet sich beim Verdunsten über Schwefelsäure in Aggregaten von wenig charakteristischer Form ab, die an der Luft alsbald zerfliessen.

Die wässrige Lösung des Natriumnitroäthans wird durch Chlorbarium und essigsaures Blei nicht gefällt. Salpetersaures Quecksilberoxydul erzeugt einen missfarbig grauen, salpetersaures Silber einen weissen käsigen Niederschlag, der aber schon nach wenigen Momenten dunkelbraun und alsbald durch Silberabscheidung völlig schwarz wird, so dass wir von der Analyse abstehen mussten. Kupfervitriol erzeugt eine tief grüne, Eisenchlorid eine blutrothe Lösung. Ein ausserordentlich schönes und beständiges Doppelsalz wird mit Quecksilberchlorid erhalten. Setzt man Sublimatlösung zu einer concentrirten wässrigen Lösung von Natrium-Nitroäthan, so trübt sich die Flüssigkeit und erstarrt nach einigen Augenblicken zu einem, aus weissen Nadeln bestehenden Krystallbrei, welcher mit kaltem Wasser, worin die Krystalle nur wenig löslich sind, ausgewaschen wird. Diese Substanz besitzt die Formel $\text{HgCl}_2, \text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2$, und ist daher entweder als:



aufzufassen:

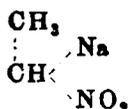
	Berechnet.	Geunden
Hg:	64,62	64,77
Cl:	11,47	11,18

In vielem Wasser löst sich die Verbindung, und die Lösung scheidet auf Zusatz von Säuren Nitroäthan ab.

Das Natrium-Nitroäthan wird, wie wir hoffen, der Ausgangspunkt zur Darstellung einer grossen Anzahl interessanter Verbindungen sein. Fügt man zu seiner wässrigen Lösung eine Lösung von Jod in Jodkalium, so findet momentane Entfärbung statt und es scheidet sich ein sehr schweres, jodhaltiges Oel ab, welches Monojodnitroäthan, $\text{C}_2\text{H}_4\text{JNO}_2$ zu sein scheint. Wir sind damit beschäftigt, grössere Mengen davon zu bereiten, um dasselbe durch Einwirkung von feuch-

tem Silberoxyd in Nitro-Aethylalkohol überzuführen. — Chlorkohlensäureäther wirkt auf Natrium-Nitroäthan lebhaft ein und wir denken, so Nitropropionsäureäther zu erhalten. Durch Behandlung mit Säurechloriden hoffen wir die Synthese nitrirter Ketone bewirken zu können, während die Einwirkung von Jodmethyl und Jodäthyl zu den Nitroderivaten höherer Kohlenwasserstoffe zu führen verspricht.

Was die Constitution des Natrium-Nitroäthans betrifft, so unterliegt es wohl keinem Zweifel, dass die Nitrogruppe und das Natriumatom sich an demselben Kohlenstoffatom befinden, wie die Formel:



ausdrückt.

Die Darstellung eines Azoäthans aus Nitroäthan ist uns bisher nicht gelungen. Als wir eine Lösung von Nitroäthan in Kalilauge mit der erforderlichen Menge Natriumamalgam behandelten, wurde auffallenderweise, nachdem das Amalgam zergangen war, durch Säure unverändertes Nitroäthan abgeschieden; wir wollen indessen bemerken, dass sich beim Ansäuern ein äusserst stechender, zu Thränen reizender Geruch bemerklich machte, den wir schon öfter beim Arbeiten mit Nitroäthan beobachtet haben, über dessen Ursache wir indessen bisher im Unklaren sind.

Mit Schwefelkalium liefert Nitroäthan ein merkaptanartig riechendes Oel.

Nitromethan.

Unmittelbar nachdem wir das Nitroäthan dargestellt hatten, haben wir auch die Darstellung des nitrirten Grubengases ausgeführt, doch haben wir dasselbe in unserer Abhandlung, da wir es noch nicht näher untersucht haben, nicht beschrieben. Auch heute erwähnen wir dasselbe nur, weil nach der oben citirten Mittheilung Hr. Prof. Kolbe diesen Körper ebenfalls auf anderem Wege dargestellt hat. Wir wollen vorläufig nur bemerken, dass salpetrigsäures Silber auf Jodmethyl noch heftiger einwirkt, als auf Jodäthyl, und dass das so entstehende Nitromethan ein in Wasser untersinkendes, eigenthümlich riechendes Oel bildet, welches bei 99° siedet und sich dem Nitroäthan sehr ähnlich verhält. Es zeigt ebenfalls das Verhalten einer schwachen Säure, mit alkoholischer Natronlauge erstarrt es unter Erwärmung zu einem, aus freien, durchsichtigen Nadeln bestehenden Krystallbrei. Die Natriumverbindung hat die Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{Na} \cdot \text{NO}_2$ (Na: berechnet 27,71, gefunden 27,72). Sie zersetzt sich beim Erhitzen weit weniger heftig, als die Aethanverbindung und ist an der Luft nicht zerflüchtig. In Wasser gelöst, giebt sie mit Metallsalzen

sehr charakteristische Fällungen: Bleiacetat giebt einen weissen, Quecksilberchlorid einen hellgelben, salpetersaures Quecksilberoxyd einen schwarzflockigen Niederschlag; salpetersaures Silber eine gelbe, fast momentan sich schwärzende Fällung, Eisenchlorid einen dunkelbraunrothen, Kupfervitriol einen schönen blattgrünen Niederschlag.

Wird Nitromethan mit alkoholischem Kali versetzt, so geräth die Mischung in's Sieden und scheidet eine schwarzbraune Masse ab.

Die Einwirkung von Jodmethyl auf salpetrigsaures Silber verläuft übrigens insofern anders, als die von Jodäthyl, als hier nicht eine gewisse Menge Jodmethyl unzersetzt bleibt, sondern das Produkt ohne Weiteres fast völlig jodfrei ist; auch die Bildung von gewöhnlichem Methylnitrit (Siedepunkt -12°) haben wir in diesem Falle nicht beobachtet.

Wir haben uns eine grosse Quantität der Natriumverbindung des Nitromethans bereitet, da wir hoffen, dieselbe durch Behandlung mit Chlorkohlensäureäther in Nitroessigsäureäther überführen zu können. Betreffs der Nitroessigsäure, zu deren Darstellung wir schon seit längerer Zeit Versuche anstellen (vgl. diese Berichte V, S. 205) wollen wir bemerken, dass Chloressigäther auf salpetrigsaures Silber nicht einwirkt, dass indessen bei Anwendung des von Perkin und Duppa entdeckten Jodessigäthers, welchen wir aus Chloressigäther und Jodkalium bereitet haben, Einwirkung stattfindet; wir versuchen sowohl nach diesem als dem zuvor angedeuteten Verfahren, die Nitroessigsäure darzustellen.

Es ist auffallend, dass das Nitropentan, $C_5H_{11}NO_2$, das wir früher*) beschrieben haben, keine sauren Eigenschaften besitzt, möglicher Weise enthält es die Gruppe CNO_2 in Verbindung mit 3 Kohlenstoffatomen, so dass sich kein H-Atom in unmittelbarer Nähe der Nitrogruppe befindet; wenigstens erscheint eine solche Annahme nicht unmöglich nach den Beobachtungen Linnemann's über die Bildung der Essigäther aus Jodüren.

Wir setzen diese Untersuchungen fort und denken demnächst die Einwirkung von salpetrigsaurem Silber auf Metylenjodid, Dinitrojodbenzol und Benzyljodür zu untersuchen.

Stuttgart, I. chem. Laboratorium des Polytechnikums,
Juni 1872.

*) Diese Berichte V, S. 205.