

schein kamen. Gustavson¹⁾ hat nachgewiesen, dass bei der Bromirung des Cymols in Anwesenheit von Bromaluminium die längere Seitenkette in Form von Isopropylbromid aus dem ursprünglichen Molekül ausgeschieden wird. In einer späteren Abhandlung²⁾, welche zu einer Zeit erschien, als unsere Arbeit zum grössten Theil schon beendet war, dehnte derselbe Chemiker seine Reaction auch auf Isopropyl- und Propylbenzol aus.

Unsere Reaction ähnelt der eben erwähnten insoweit, als bei derselben eine Lostrennung der längeren Seitenkette gleichfalls stattfindet, dieselbe in unserem Falle jedoch zur Synthese neuer Kohlenwasserstoffe verwendet wird. Der synthetische Theil der Reaction dürfte ausserdem analog sein mit der von Schützenberger³⁾ beschriebenen Bildung von Benzyltoluol bei Einwirkung von Jod auf Toluol bei 256° und der von A. W. Hofmann⁴⁾ entdeckten, interessanten Umlagerung der methylyrten Phenylaminderivate in Amine dem Benzol homologer Kohlenwasserstoffe.

Die bei Terpentinöl und Cymol beobachtete Reaction ist übrigens einer Verallgemeinerung fähig, und haben wir bereits eine grössere Reihe aromatischer Kohlenwasserstoffe und aromatischer, sauerstoffhaltiger Verbindungen (Thymol, Campher etc.) untersucht und den früher angeführten ähnliche Erscheinungen wiedergefunden und müssen uns weitere Mittheilungen über diesen Gegenstand vorbehalten.

60. K. Preis und B. Raymann: Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins.

(Eingegangen am 7. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Einwirkung rauchender Salpetersäure auf Cholesterin.

Wird entwässertes und gepulvertes Cholesterin in kleinen Portionen auf kalte, rothe, rauchende Salpetersäure gestreut, so schmilzt dasselbe zu öligen, auf der Oberfläche der überschüssigen Salpetersäure schwimmenden Tropfen. Das zum Schlusse der Operation halbflüssige Produkt wird abgehoben, in kaltes Wasser eingetragen, wobei es vollends erstarrt, und schliesslich in kochendem Weingeist gelöst. Beim Erkalten scheidet sich die neue Substanz in Form feiner Nadeln ab. Zum Gelingen der Operation ist es rathsam, die Säure in mehrere Porzellanschalen zu vertheilen und dieselbe jedesmal zu erneuern, sobald obige Verflüssigung nicht mehr eintritt.

1) Bull. soc. chim. XXVIII, 347. Diese Berichte X, 1101.

2) Diese Berichte XI, 1251.

3) Comptes rendus. 75, 1767.

4) Diese Berichte V, 704. 720; VII, 526.

Die salpetersaure Flüssigkeit scheidet beim Verdünnen mit Wasser reichlich Flocken eines amorphen Körpers ab, dessen Natur vorläufig nicht näher bestimmt wurde.

Die Analysen führen zu der Formel $C_{26}H_{42}(NO_2)_2O$ event. $C_{25}H_{40}(NO_2)_2O$.

	Berechnet.		Gefunden.					Berechnet.	
C_{26}	67.53	67.03	67.20	67.29	—		C_{25}	66.96	
H_{42}	9.09	9.26	9.25	9.29	—		H_{40}	8.93	
N_2	6.07	—	—	—	6.41		N_2	6.25	
O_5	17.31	—	—	—	—		O_5	17.86	
	100.00							100.00.	

Das Dinitrocholesterin schießt aus heisser, alkoholischer Lösung in feinen, farblosen Nadeln an, welche bei 120—121° schmelzen, in kaltem Alkohol schwer, leichter in heissem Alkohol, Aether und Aetheralkohol löslich sind. Beim langsamen Erhitzen im Kölbchen schmilzt die Verbindung, bräunt und zersetzt sich später unter Hinterlassung von Kohle; auf dem Platinblech erhitzt, verbrennt sie mit russender Flamme. Beim raschen Erhitzen verpufft sie unter Abgabe von rothen Dämpfen. Bei längerem Aufbewahren an der Luft tritt Gelbfärbung ein.

Einwirkung rauchender Salpetersäure auf Cholesterylchlorid. Die Nitrirung des Cholesterylchlorids gelingt leicht beim Eintragen der gepulverten Substanz in kalte, rothe, rauchende Salpetersäure unter fleissigem Umrühren; sobald sich das eingetragene Chlorid nicht mehr verflüssigt, erneuert man die Säure. Durch Filtration über Glaswolle wird das nach kurzer Zeit erstarrende Nitroprodukt von der sauren Flüssigkeit getrennt (dieselbe scheidet beim Verdünnen mit Wasser ebenfalls Flocken einer amorphen Substanz ab, doch nur in geringer Menge), mit Wasser gewaschen und zwei- bis dreimal aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Die Analyse ergab:

	Berechnet.		Gefunden.					Berechnet.	
C_{26}	71.65	71.52	71.76	—	—		C_{25}	71.17	
H_{42}	9.65	9.81	10.04	9.85	—		H_{40}	9.49	
N	3.22	—	—	—	3.72		N	3.32	
O_2	7.34	—	—	—	—		O_2	7.59	
Cl	8.14	—	—	—	7.98		Cl	8.43	
	100.00							100.00.	

Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{26}H_{42}(NO_2)Cl$ event. $C_{25}H_{40}(NO_2)Cl$.

Das Mononitrocholesterylchlorid krystallisirt aus heissen, alkoholischen Lösungen in farblosen Nadeln, welche bei 148—149° schmelzen und bei raschem Erhitzen verpuffen.

Wir haben diese neuen Verbindungen zum Ausgangspunkt weiterer Untersuchungen gewählt.