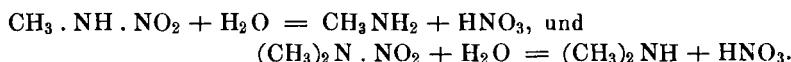


84. H. van Erp: Ueber die Wirkung von schmelzendem Kali auf Methylnitramin und Dimethylnitramin¹⁾.

(Eingegangen am 15. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

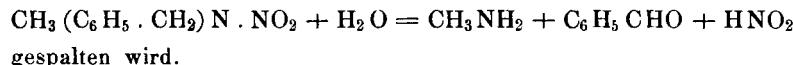
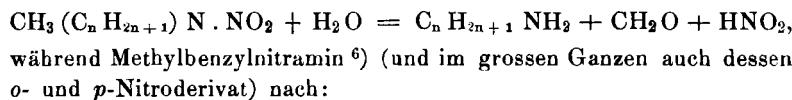
In Liebig's Ann. 288, 269, 270, äussern sich die HH. Thiele und Lachmann folgendermaassen: »Weit beständiger sind gegen Kali Nitramine vom Typus $\text{RNH} \cdot \text{NO}_2$ resp. $\text{R}_2 \cdot \text{NO}_2$ (man lese $\text{R}_2\text{N} \cdot \text{NO}_2$), wo R ein Kohlenwasserstoffradical ist, bei hoher Temperatur werden sie aber in Amin und Salpetersäure gespalten. Constatirt wurde dieses Verhalten am Methyl- und Dimethylnitramin«.

Ein Jeder denkt sich also:



In der That, schwerlich hätten die HH. Thiele und Lachmann eine bessere Wahl treffen können, um zu beweisen, dass das oben citirte nichts weniger als richtig ist.

Ich theilte bereits vor Jahresfrist mit²⁾, dass Dimethylnitramin, mit wässriger Kalilauge erhitzt, unschwer in Monomethylamin, Methanal und salpetrige Säure gespalten wird³⁾. Weiter bestätigte das Verhalten von Methyläthylnitramin⁴⁾ und Methyl-n-Butylnitramin⁵⁾ die Gültigkeit der Gleichung:



Ich kann nunmehr behaupten, dass auch beim Schmelzen mit Kali Dimethylnitramin die obengenannten Producte liefert, nur noch deutlicher nachweisbar.

Die sauren Nitramine $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH} \cdot \text{NO}_2$ halte ich mit Hrn. Thiele, alkalischen Laugen gegenüber, für sehr resistenzfähig⁷⁾.

Bei der Kalischmelze⁸⁾ findet ausserordentlich leicht Aufspaltung statt. Brennbare alkalische Dämpfe entweichen massenhaft. Dieselben stellen jedoch ebensowenig Methylamin dar, als die an Kali gebundene Säure Salpetersäure ist, trotz der gelungenen »Eisenvitriol-reaction (!)⁹⁾. Ich halte das Gas für ein Gemisch von nahezu

¹⁾ Vergl. auch Rec. trav. Chim. 14, 327.

²⁾ Rec. trav. Chim. 14, 48. ³⁾ Vergl. auch Rec. trav. Chim. 14, 247.

⁴⁾ Rec. trav. Chim. 13, 328. ⁵⁾ Rec. trav. Chim. 14, 51, 236.

⁶⁾ Rec. trav. Chim. 14, 237.

⁷⁾ Vergl. auch Rec. trav. Chim. 14, 48, 239.

⁸⁾ Thiele und Lachmann loc. cit. 292.

⁹⁾ Thiele und Lachmann loc. cit. 269.

gleichen Volumina Wasserstoff und Ammoniak; die Säuren sind Ameisensäure und eine stickstoffhaltige Säure. Ueber letztere möchte ich mich indessen nicht so bestimmt aussprechen, als es die HH. Thiele und Lachmann thun. Vielleicht würde dieselbe unter salpetrige Säure darstellen können.

Experimenteller Theil.

Dimethylnitramin (1 g), reinstes Kali (4 g) und Wasser (5 Tropfen) werden während einer Stunde auf 180—200° im Reagenzrohr zusammen erhitzt. Vorgelegtes Wasser nimmt austretende alkalische Dämpfe auf. Dieser wässrigen Flüssigkeit (sie riecht auffallend wenig stark nach Amin) werden nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure von Aether Spuren mitgerissenem Nitramin entnommen; sodann wird sie destillirt. Das Destillat riecht stark nach Methanal, färbt fuchsischschweflige Säure sofort intensiv roth und reducirt energisch ammoniakalische Silberlösung. Der Destillationsrückstand entwickelt mit Kali alkalische Dämpfe; in kaltem Alkohol condensirt erzeugen dieselben nach van Romburgh's sehr bequemer Methode¹⁾ einen voluminösen Krystallbrei von gelben Nadelchen: Schmelzpunkt 169—173°; nach einmaliger Krystallisation aus Alkohol 173—174°. Dieser Körper ist also Dinitromonomethylanilin und somit war auch hier die Base Monomethylamin.

Die alkalische Schmelze in wässriger Lösung (ausgeäthert) zeigt ausserordentlich starke »Eisenvitriolreaction«; dieselbe entwickelt, mit Essigsäure schwach angesäuert, mit Jodkalium unter Aufschäumen massenhaft freies Jod. Es ist mir nicht gelungen, eine Spur Salpetersäure mit Sicherheit aufzufinden.

Monomethylnitramin (1 g), Kali (4 g) und Wasser (5 Tropfen) werden unter Kühlung gemischt, sodann nach gelindem Erwärmern sich selbst überlassen: bei 60—70° stürmische Gasentwicklung; dieselbe ist bei 80—90° fast beendet. Man erhitzt noch bis 250°, um alles Gas auszutreiben (ungenau gemessen 500 ccm). Ein im mittleren Stadium über Quecksilber gesammeltes Volum von 200 ccm wurde von Wasser und von concentrirter Schwefelsäure auf 115 ccm reducirt. Das unlösliche besass alle Eigenschaften von Wasserstoff. Die Verbrennung lieferte keine Kohlensäure.

Leitet man die alkalischen Gase durch Wasser, säuert mit Salzsäure an, dampft zur Trockne (0.75 g) und zieht mit starkem Alkohol aus, so bleibt ein Rückstand (0.5 g) von reinem Salmiak:

Analyse: Berechnet für $(\text{NH}_4\text{Cl})_2\text{PtCl}_4$.

Procente: Pt 43.83.

Gef. » » 43.83.

¹⁾ Rec. trav. Chim. 4, 189; 8, 252.

Der alkoholischen Lösung wurde eine erste Krystallisation entnommen (0.16 g); ebenfalls reiner Salmiak:

Gef. Procente: Pt 43.80

Die alkoholische Mutterlauge hinterliess 0.09 g Substanz; die hieraus in Freiheit gesetzte Base gab bei der van Romburgh'schen Reaction keine Krystallabscheidung. Es können somit nur ganz minimale Mengen von Methylamin gebildet worden sein.

Die verdünnte wässrige Lösung der Kalischmelze lieferte mit Essigsäure und Jodkalium eine ziemlich schwache Salpetrigsäure-reaction. Mit Essigsäure angesäuert entwickelte dieselbe keine rothen Dämpfe, wohl aber nach kurzer Zeit, als jetzt verdünnte Schwefelsäure zugesetzt wurde, und sofort in grosser Menge beim Zutröpfeln von concentrirter Schwefelsäure.

Nachdem in einem Theile der ursprünglichen Lösung alle Stickstoffverbindungen durch Reduction mit Zinkstaub und Kali zerstört waren, gab mir Destillation mit verdünnter Schwefelsäure eine mit Sicherheit nachgewiesene Menge Ameisensäure.

Dieses Verhalten ist nicht dasjenige eines Gemenges von Formiat und Nitrat: eine nahezu kalt gesättigte Lösung von beiden Salzen verträgt, bei ganz langsamer Hinzufügung, ein halbes Volum concentrirter Schwefelsäure, bevor sich Oxydation einstellt.

Leiden, 13. Februar 1896.

85. St. von Bondzynski: Ueber das Cholesterin der menschlichen Faeces.

(Eingegangen am 27. Februar.)

Bei Gelegenheit einer Untersuchung der Faeces gesunder Menschen habe ich einen Körper gefunden, welcher zu der Gruppe des Cholesterins gehört, dessen Eigenschaften aber von allen bekannten Gliedern der Gruppe so stark abweichen, dass wir es zweifelsohne mit einem bisher unbekannten Körper zu thun haben. Dieser Körper, den ich vorläufig Koprosterin nenne, ist kein zufälliger Bestandtheil der menschlichen Faeces und wird in denselben im Mittel in einer Menge von 1 g pro Tag ausgeschieden.

Der Körper wurde theils nach der üblichen Methode der Darstellung des Cholesterins erhalten, theils wurden die Alkaliseifen, da sie beim Ausziehen mit Aether leicht mit demselben emulsioniren, in Barytseifen umgewandelt und den trocknen mit Gyps vermengten Baryumsalzen der Fettsäuren das neue Cholesterin im Soxhlet'schen Apparat durch Aether entzogen. Das nach dem Verdunsten