

die ganze Atomigkeitslehre, nur ein Ausdruck nicht wegzuleugnender Thatsachen (Kämmerer, Pogg. Ann., 138, 414).

Vielen wird auch die Annahme der verschiedenen Bedeutung der Hydroxyle, die alle mit demselben Atom J verbunden sind, unannehmbar erscheinen. Wenn man aber von der Ansicht ausgeht, dass die Elemente zusammengesetzte Körper sind, und ihre Eigenschaften mit den Eigenschaften zusammengesetzter Gruppen und Radicale vergleicht, so erscheint die Verschiedenheit der Affinitätseinheiten polyvalenter Atome nicht nur möglich, sondern sogar sehr wahrscheinlich.

Kiew, den 21. Jan./2. Febr. 1873.

### 31. Victor Meyer und C. Wurster: Ueber die Nitroverbindungen der Fettreihe. Fünfte Mittheilung.

(Eingegangen am 6. Februar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim).

In einer früheren Mittheilung über nitrirte Fettkörper wurde bereits des durch Einwirkung von Brom auf Natriumnitroäthan oder auf eine kalische Lösung von Nitroäthan entstehenden Bromproductes erwähnt,<sup>1)</sup> über dessen Zusammensetzung indess noch keine bestimmten Mittheilungen gemacht werden konnten, weil es nicht gelang, durch fortgesetzte Fractionirung ein reines Product zu erhalten. Das Rohproduct, ein nach Chlörpikrin riechendes, heftig zu Thränen reizendes Oel (die Fractionirung desselben ist eine äusserst belästigende Arbeit) destillirt zwischen 100 und 160° und wird durch anhaltende fractionirte Destillation in 2 Fractionen gespalten; die eine, von ca. 100—120° siedend, ist hauptsächlich unangegriffenes Nitroäthan; die zweite, um 150° siedend, wurde bei verschiedenen Operationen in verschiedenen Temperaturgrenzen aufgefangen, nämlich bei: 140—160°, 145—155°, 152—157°; ein wirklich constanter Siedepunkt wollte sich nicht zeigen. Brombestimmungen, mit diesen Fractionen ausgeführt, ergaben:

60,1      60,0      60,5 pCt. Brom

während Monobromnitroäthan 51,9, Dibromnitroäthan 68,66 pCt. Brom verlangt.

Hiernach konnte es kaum zweifelhaft sein, dass die höher siedenden Fractionen ein Gemisch von Mono- und Dibromnitroäthan seien, welche sich durch fractionirte Destillation nicht völlig von einander scheiden lassen. Wir haben nun, wie wir unten zeigen wollen, gefunden, dass es leicht ist, das Dibromnitroäthan ohne weiteres

<sup>1)</sup> V. Meyer und A. Rilliet, diese Ber. V S. 1081.

absolut rein aus diesem Gemische abzuschneiden; für die Reindarstellung des Monobromnitroäthan aber bleibt nur der in diesem Falle sehr zeitraubende und beschwerliche Weg, die fractionirte Destillation der Substanz bis zum Zustande möglicher Reinheit fortzusetzen.

#### Monobromnitroäthan.

Dasselbe wird aus der bei 140—160° siedenden Fraction durch Destillation abgetrennt; es bildet ein sehr schweres, äusserst stechend riechendes Oel, das bei 145—148° ohne Zersetzung siedet. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel  $C_2H_4\overset{Br}{NO}_2$

	Berechnet.	Gefunden.
C	15,6	15,76
H	2,9	3,2
N	9,1	9,16
Br	51,94	52,8 53,18

Wie die Analyse zeigt, ist die Verbindung fast reines Monobromnitroäthan, doch zeigt der etwas zu hohe Bromgehalt, dass derselben noch immer etwas der bromreicheren Verbindung anhaftet, welche völlig zu entfernen nicht gelang.

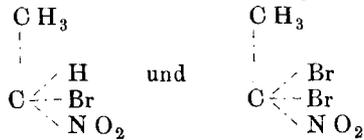
Das Monobromnitroäthan enthält wie das Nitroäthan selbst, H und die  $NO_2$  Gruppe an demselben Kohlenstoffatom und besitzt demnach saure Eigenschaften; in starkem wässrigem Kali oder Ammoniak löst es sich unter Erhitzung auf, mit concentrirter Natronlauge giebt es sogleich eine krystallinische Verbindung, die aber in Wasser oder Alkohol so leicht löslich ist, dass sie nicht von Natronlauge befreit werden konnte. Mit alkoholischem Ammoniak erstarrt es zu einem Brei glänzender Krystallblättchen. Alle die so erzeugten Salze enthalten aber schon Brommetall beigemischt, was auf weitergehende Zersetzung deutet, demzufolge lässt sich das Monobromnitroäthan auch nicht durch Lösen in Alkalien und Ausfällen mit Säuren reinigen. Versetzt man die kalische Lösung desselben mit Schwefelsäure, so scheidet sich das Oel wieder ab (unter vorübergehender Grünfärbung der Flüssigkeit), allein demselben ist nun etwas von einem andern Körper, vermuthlich Nitroalkohol, beigemischt; der Siedepunkt des abgetrennten und getrockneten Oels ist weniger constant und die letzten Antheile zersetzen sich bei der Destillation unter gelinder Verpuffung und Entwicklung von schwarzen, russenden Dämpfen.

Die Einwirkung des alkoholischen Ammoniaks in höherer Temperatur, welche zu einem nitrirten Aethylamin zu führen verspricht, sind wir beschäftigt zu untersuchen.

#### Dibromnitroäthan.

Diese Verbindung, welche in den oben erwähnten, höher siedenden Fractionen enthalten ist, konnte aus diesen durch Rectifikation

nicht abgeschieden werden. Die folgende Betrachtung führte endlich zu einem Wege der Reindarstellung. Drückt man die Constitution des Mono- und Dibromnitroäthans durch folgende Formeln aus:



so sieht man, dass das Dibromnitroäthan, trotzdem es reicher an negativen Gruppen ist, vermuthlich keine sauren Eigenschaften besitzen wird, weil sich kein Wasserstoffatom an dem mit  $\text{N O}_2$  verbundenen Kohlenstoffatom befindet. Diese Verschiedenheit wurde durch den Versuch bestätigt. Schüttelt man die höher siedenden Fractionen mit Kalilauge, so löst sich ein grosser Theil (Monobromverbindung) unter starker Erhitzung (die Lösung erstarrt bei grosser Concentration zu Krystallen), während ein schweres Oel ungelöst bleibt, das selbst von der concentrirtesten Kalilauge nicht verändert wird. Dies ist chemisch reines Dibromnitroäthan. Mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet bildet es ein wasserhelles, sehr bewegliches, mit Wasser nicht mischbares schweres Oel von dem nämlichen stechenden Geruche wie die Monobromverbindung, welches vom ersten bis letzten Tropfen bei  $162\text{--}164^\circ$  (uncorr.) siedet. Von der Reinheit dieses Körpers überzeugten wir uns durch eine Brombestimmung:

Berechnet.	Gefunden.
Br 68,66	68,21.

Zürich, den 4. Februar 1873.

### 32. Heinrich Brunner: Beiträge zur Auffindung des Digitalins und Atropins.

(Eingegangen am 8. Februar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Der Nachweis von Digitalin bei gerichtlichen Untersuchungen ist bekanntlich mit grossen Schwierigkeiten verknüpft, da dasselbe, wenn schon für die reine Substanz ziemlich gute Reactionen bekannt sind, bei gerichtlichen Untersuchungen meist in einer Form erhalten wird, welche den Reagentien die gewünschte Wirkung erschweren.

Arbeitet man nach dem Verfahren von Stas-Otto, so wird der grösste Theil des Digitalins als harzartiger Rückstand aus der sauren, ätherischen Lösung erhalten, während der geringere Theil desselben in die alkalische Aetherlösung übergeht. Aus Letzterer erhalten ist es von Delphinin nicht zu unterscheiden, welches bei Verdampfen mit Phosphorsäure und auch beim Behandeln mit conc. Schwefelsäure und