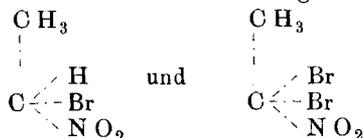


nicht abgeschieden werden. Die folgende Betrachtung führte endlich zu einem Wege der Reindarstellung. Drückt man die Constitution des Mono- und Dibromnitroäthans durch folgende Formeln aus:



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

Bromwasser dieselben Farbenscheinungen wie Digitalin giebt, ein Umstand, der noch dadurch erschwert wird, dass die Phosphorsäure-Reaction auch das Aconitin mit dem Delphinin und Digitalin theilt; man ist daher zum Nachweis des letzteren auf den Auszug mit saurem Aether beschränkt, aus welchem es aber nur in seltenen Fällen glückt die wesentlichste Reaction (rothe Färbung mit  $H_2SO_4$  und Bromwasser) zu erhalten. — Dieses veranlasste mich, nach einer möglichst sicheren Reaction zu suchen.

Ausgehend von dem Umstand, dass das Digitalin als ein Glycosid sich mit Schwefelsäure in Zucker und Digitalretin spaltet, versuchte ich die Pettenkofer'sche Gallenreaction, welche gleichzeitig die empfindlichste Zuckerreaction ist, in Anwendung zu bringen, was auch recht glücklich gelang.

Die geringste Spur Digitalin in Wasser gelöst, mit einer verdünnten wässrigen Auflösung von eingetrockneter Galle versetzt, giebt nach dem Zufügen von conc.  $H_2SO_4$ , bis sich die Flüssigkeit auf etwa  $70^\circ$  erwärmt, eine prächtig rothe Färbung. Operirt man so, dass die Schwefelsäure sich nicht mit der wässrigen Lösung mischt, so erhält man Anfangs eine rothe Zone, die sich allmählich über der ganzen Lösung verbreitet.

1 CC. einer Aufkochung von 0,3 Grm. Fingerhutblättern in 180 Grm. Wasser gab mir noch ganz scharf diese Reaction.

Zwei Schoppen bairisches Bier, der eine mit 0,05, der Andere mit 0,03 Grm. Digitalin versetzt, wurden von sehr geübten Arbeitern des Laboratoriums nach der Stas-Otto'schen Methode untersucht. Aus beiden Untersuchungsobjecten gelang es nicht mit der Schwefelsäure-Brom-Reaction das Digitalin nachzuweisen, während, als mit einem Glasstabe eine minimale Quantität des erhaltenen Rückstandes aufgenommen wurde, nach dem Abspülen desselben mit Wasser, diese Flüssigkeit ganz intensiv die Pettenkofer'sche Reaction gab.

So weit ich es habe verfolgen können geben alle Glycoside diese Reaction (ich prüfte bislang: Amygdalin, Salicin, Phloridzin, Quercitrin, Aesculin und Glycyrrhizin) in fast gleich scharfer Weise wie Digitalin, was jedoch die Anwendung derselben bei gerichtlichen Untersuchungen insofern nicht hindert, als der chemische Nachweis eines Pflanzengiftes fast ausnahmslos in Beziehung zur vorhergegangenen physiologischen Wirkung zu bringen ist. Erkennen wir doch z. B. das Pikrotoxin nur durch die Reduction der Fehling'schen Kupferlösung, die eine so grosse Anzahl der verschiedensten organischen Stoffe mit ihm theilt.

Wichtig ist nur noch das Verhalten anderer hier in Frage kommender Stoffe gegenüber der Pettenkofer'schen Reaction. Dem Rückstand aus saurem Aether könnten Spuren Milchsäure (aus Pflanzensäften, Magensaft etc.) und Weinsäure (zum Extrahiren ange-

wendet) beigemischt sein; beide geben die Gallenreaction nicht. Ferner werden aus der sauren Lösung neben Digitalin noch Colchicin, Spuren Atropin und Pikrotoxin erhalten, alle drei geben die Pettenkofer'sche Probe gleichfalls nicht. Ebenfalls unterscheidet sich das Digitalin durch dieses Verhalten gegen Gallensäuren von Delphinin und Aconitin, sowie von allen Alkaloiden, die ich darauf prüfte, mit Ausnahme natürlich derjenigen, welche wie z. B. das Narcotin sich allein schon mit Schwefelsäure roth färben.

Abgesehen von der Pupillen-erweiternden Wirkung dient als chemische Reaction auf Atropin in gerichtlichen Fällen bislang nur der angenehme Blumengeruch, welcher entsteht, wenn man Atropin in ein erhitztes Gemenge von Kaliumbichromat oder Ammonmolybdat mit Schwefelsäure einträgt und dann in die erhitzte Masse Wasser einspritzt. (Pfeiffer und Herbst). Diese Reaction, so elegant sie ist, erfordert dennoch viel Gewandheit und ist nicht unabhängig von Zufälligkeiten. Nach meinen Versuchen tritt der charakteristische Blumenduft unfehlbar ein, wenn man auf einige Krystalle Chromsäure in einer kleinen Porzellanschale etwas Atropin bringt und nun gelind so lange erwärmt, bis die Chromsäure durch beginnende Reduction zum Chromtrioxyd grüne Farbe annimmt.

Zürich, 6. Februar 1873.

(Analytisches Laboratorium des Polytechnikums).

### 33 O. Lange: Ueberführung des Glycerins in Aceton.

(Aus dem chemischen Institut zu Marburg.)

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

Das Produkt der Einwirkung von Brom auf Dichlorhydrin ist von Carius (Ann. Chem. Pharm. 155. 35) aus dem Verhalten gegen Baryhydrat und gegen Alkohol als ein Substitutionsprodukt des Acetons, als Dichlordibromaceton erkannt worden. Es war dieses das erste Beispiel der Ueberführung eines Glycerinderivats in ein Acetonderivat. Es erschien interessant die Ueberführung in Aceton selbst auszuführen, um so die Darstellung von Aceton aus Glycerin bewirkt zu haben. Auf Veranlassung und unter Leitung des Hrn. Professor Carius habe ich dahin zielende Versuche angestellt.

Krystallisirtes Dichlordibromaceton wurde unter Wasser der Einwirkung von granulirtem Zink ausgesetzt. Durch etwas Schwefelsäure und zeitweises Erwärmen wurde die Reaction eingeleitet und begünstigt. Eine höhere Temperatur als 40° hemmt die Reaction, da das