

302b. E. Wroblevsky: Bemerkungen zu der Untersuchung von Hübner und Grete.

Hübner und Grete behaupten in ihrer Abhandlung (Berichte ch. Ges. 6, 801), dass man beim Einführen einer Sulfogruppe in das Metabromtoluol nur eine Säure enthält, deren Barytsalz ohne Wasser krystallisirt. Hübner und Grete fanden 20,56 pCt. Ba. Sie sagen, dass diese Zahl vollständig dem wasserfreien Salze entspricht. Mir scheint es, dass diese Zahl ganz dieselbe ist, welche ich für das Salz mit $1\frac{1}{2}$ Mol. Wasser erhielt:

Wasserfreies Salz.	Mit $1\text{ H}^2\text{ O}$.	Mit $1\frac{1}{2}\text{ H}^2\text{ O}$.
21.5 Ba.	20.90.	20.63.

Unlängst berichtete Grete (Berichte ch. Ges. 7, 795), dass er ein Molekül Wasser in diesem Salze gefunden habe. Ich hatte noch eine geringe Menge dieses Salzes und wiederholte deshalb meine Beobachtungen. Diese Salze sind durchaus nicht einander ähnlich. Grete glaubt, dass ich kein reines Metabromtoluol gehabt habe. Ich hatte 600 Grm. von demselben und 150 Grm. der Salze. — Ich krystallisirte diese Salze ziemlich lange um, und hatte gute Krystalle. Der Gegenstand wird deutlicher werden, wenn Grete die Löslichkeit des Barytsalzes bestimmen wird, die wahrscheinlich zwischen derjenigen meiner α - und β -Salze liegen dürfte, was meine Annahme der Existenz zweier Salze bestätigen wird. Da das Molekül sehr gross ist, so kann man mittelst der Analyse schwer entscheiden ob $1\frac{1}{2}$ oder 1 Molekül $\text{H}^2\text{ O}$ vorhanden sind. — Grete glaubt, dass sein Bromtoluol rein ist und fand einen Siedep., der höher als 183.5° liegt (nach meinen Angaben 181 — 182°), aber es scheint mir, dass Grete ein Gemisch von Mono- und Dibromtoluol unter Händen hatte, wie das beim Nitriren sichtbar wird.

Beim Nitriren des Metabromtoluol fand ich zwei isomere Nitrobromtoluole, das feste schmilzt bei 55° . Das flüssige anlangend verweise ich auf: (Annal.Ch.Ph. 168, 147). Die schönen Krystalle jener Verbindung befinden sich in der Sammlung des technologischen Instituts und ich kann Hrn. Grete von denselben zuschicken, wenn er es wünscht. Grete erhielt Krystalle die bei 103 — 104° schmelzen und eine Flüssigkeit. Ich zeigte, dass das Dibromtoluol aus dem Paratoluidin eine Nitroverbindung giebt, die bei 124° schmilzt, aber ein Gemisch der Krystalle, die bei 124° und 55° schmelzen, kann sehr leicht einen Schmelzpunkt von 103 — 104° haben.

Der beste Beweis dafür, dass die Voraussetzung Grete's, dass das Metabromtoluol nur eine Nitroverbindung giebt, irrig ist, liegt in der Abwesenheit jeglicher Analogie mit den schönen Untersuchungen Hübner's und Petermann's, die beim Nitriren der entsprechenden Brombenzoesäure zwei Isomere erhielten. Die Schlussziehung Grete's

wundert mich um so mehr, da er sich selbst auf die Analogie mit seinen Untersuchungen bezieht.

St. Petersburg, Juni 1874.

303. Rörsch und Fassbender: Mittheilung.

(Eingegangen am 19. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Eine Mittheilung des Hrn. Selmi in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft Bd. VI. S. 141 über das Vorkommen eines alkaloidartigen Körpers in Eingeweiden, erinnert uns an einige Beobachtungen, welche wir Ende des Jahres 1871 bei einer gerichtlich-chemischen Untersuchung zu machen Gelegenheit hatten.

Wir fanden den wie ein Alkaloid reagirenden Körper nicht in Magen und Darm, welche Organe, wahrscheinlich in Folge eines heftig wirkenden Brechmittels — eine Spur von Antimon wurde gefunden — auffallend leer waren, wohl aber in Leber, Milz und Nieren.

Diese Organe wurden, nachdem durch eine vorübergehende Untersuchung die Abwesenheit von unorganischen Giften constatirt worden war, zur Auffindung von organischen Giften nach der von Otto modificirten Methode von Stass behandelt. Wir erhielten hierbei eine Flüssigkeit, aus welcher sowohl in saurem als alkalischem Zustand in Aether ein Körper übergang, welcher sich gegen Phosphor-Molybdänsäure, Tannin, Jod, Jodkalium, Platinchlorid u. s. w. wie ein Alkaloid verhielt. Es gelang nicht, den aus alkalischer Lösung in Aether übergegangenen Körper, durch Auflöfung in absolutem Alkohol und Verdampfen der Lösung, in krystallinischem Zustande zu erhalten. Schüttelt man die ätherische Lösung derselben mit saurem gemachtem Wasser, so wird derselbe, wenigstens theilweise von letzterem aufgenommen; die helle Flüssigkeit wird nämlich, nachdem die Aetherschicht abgehoben und erstere alkalisch gemacht worden ist, einigermassen trübe; die Trübung verschwindet wieder beim Umschütteln mit Aether. Die Untersuchung des Verdampfungsrückstandes dieser ätherischen Lösung liess keinen Zweifel, dass wir es mit keinem der Alkaloide, als: Veratrin, Strychnin, Brucin, Morphin, welche man hier vernünftiger Weise hätte erwarten können, zu thun hatten.

Auch die aus saurer Lösung in Aether übergegangene Substanz war unkrystallisirbar; die durchaus farblose wässrige Lösung liess nicht im geringsten einen bitteren Geschmack erkennen. Ebenso wie eine Digitalinlösung gab dieselbe mit Phosphor-Molybdänsäure einen Niederschlag, der sich beim Erwärmen mit grüner Farbe löste und sich durch Hinzufügung von Ammoniak, intensiv blau färbte. Das Fehlen eines jeden prononcirten Geschmackes musste indessen schon für uns überzeugend sein, dass wir es hier nicht mit Digitalin zu thun hatten;