Notiz über die Zusammensetzung der phosphorsauren Alkaloïde;

von *Thomas Anderson M. D.*

Die folgenden Beobachtungen habe ich schon vor beträchtlich langer Zeit angestellt, um die auffallende Anomalie der von Regnault bei der Analyse des phosphorsauren Strychnins erhaltenen Resultate aufzuklären, von dem er annahm, daß es gleiche Aequivalente Phosphorsäure und Strychnin enthielte ohne basisches Wasser, mit Ausnahme des einen für das organische Alkali nothwendigen. Da diese Resultate in vollkommenem Widerspruch standen mit der bekannten Zusammensetzung der anorganischen phosphorsauren Salze, so schien es mir wünschenswerth, ihre Richtigkeit durch Versuche festzustellen und ich hatte zugleich die Absicht, diese Untersuchung auf andere Alkaloïde auszudehnen. Da indessen Gegenstände von größerem Interesse dazwischen kamen, so legte ich die Analysen bei Seite, bis ich Mühe fände, sie weiter auszudehnen und zu vervollständigen und sie waren beinahe ganz meinem Gedächtniß entschwunden, als meine Aufmerksamkeit durch die Veröffentlichung einer Abhandlung des Hrn. Nicholson *) über die phosphorsauren Anilinsalze wieder darauf gelenkt wurde.

Der Verfasser drückt am Schlusse seiner Abhandlung die Absicht aus, diese Untersuchung fortsetzen und sie namentlich auch auf die phosphorsauren Salze anderer Alkaloïde ausdehnen zu wollen, weshalb ich meine Analysen nochmals bei Seite legte, um demselben die Gelegenheit zu lassen, das Begonnene auszuführen. Da indessen nun über 1½ Jahre verflossen sind, seit Herrn Nicholson's Abhandlung vor der „Chemical Society“ gelesen

*) Diese Annalen. Bd. LIX. p. 213.

wurde, so entschloß ich mich, meine Analysen als geringen Beitrag zur Kenntnifs dieser Salze zu veröffentlichen.

Phosphorsaures Strychnin, mit 1 Aeq. Strychnin. Man erhält dieses Salz leicht durch Digestion einer mäßig verdünnten dreibasischen Phosphorsäure mit Strychnin in gelinder Wärme, so lange es noch leicht aufgelöst wird. Beim Erkalten setzt sich das Salz in strahlenförmig gruppirten Nadeln ab, deren Enden abgestumpft und die selbst bei geringen Mengen von $\frac{1}{2}$ Zoll Länge erhalten werden. Sie reagiren sauer, und schmecken, wie alle Strychninsalze, äusserst bitter. Sie lösen sich in 5 oder 6 Thln. kalten Wassers, und in viel weniger heissen. Die Analyse gab folgende Resultate.

I. 0,3228 Grm. bei 127° getrocknet gaben 0,699 Grm. Kohlensäure und 0,735 Grm. Wasser, .

II. 0,4535 Grm. bei 127° getrocknet gaben 0,699 Grm. Kohlensäure und 0,2435 Grm. Wasser, .

was zu folgender Zusammensetzung führt :

	Aeq.	berechnet		gefunden	
				I.	II.
Kohlenstoff	44	3300,0	59,14	59,05	58,72
Wasserstoff	27	337,5	6,04	5,97	5,96
Stickstoff	2	350,0	6,27	"	"
Sauerstoff	7	700,0	12,56	"	"
Phosphorsäure	1	892,3	15,99	"	"
		<hr/> 5579,8 100,00.			

Die Formel des Satzes ist demnach : $C_{44} H_{24} N_2 O_4$, HO + PO_5 2 HO. 0,7516 krystallisirtes phosphorsaures Strychnin verloren bei 127° 0,0598 = 7,95 pC. oder 4 Aeq. Wasser (berechnet 7,42 pC.)

Phosphorsaures Strychnin mit 2 Aeq. Strychnin. Wird die Lösung des vorhergehenden Salzes längere Zeit mit einem Ueberschuß von feingepulvertem Strychnin digerirt, so löst sich ein zweites Aequivalent dieser Base auf und beim Erkalten der

Lösung scheidet sich ein neues Salz in Krystallen aus. Zu seiner Bildung ist eine sehr lange fortgesetzte Digestion nöthig und ich war niemals in Stande, die ganze Menge des ersteren Salzes in letzteres zu verwandeln, sondern stets blieb eine beträchtliche Menge desselben unverändert in der Lösung. Die Trennung beider Salze läßt sich indessen durch 2 oder 3maliges Umkrystallisiren leicht bewerkstelligen, da das saure Salz weit löslicher ist und in der Mutterlauge zurückbleibt. Das Salz setzt sich aus der Lösung in rectangulären Tafeln, häufig von beträchtlicher Gröfse, ab, die zuweilen so dünn sind, dafs sie prächtig grün erscheinen. Es reagirt nicht sauer. Die Analyse gab :

0,2798 Grm. bei 121° C. getrocknet gaben 0,6805 Grm. Kohlenstoff und 0,1649 Grm. Wasser.

	Aeq.	berechnet		gefunden
Kohlenstoff	88	6600,0	66,47	66,31
Wasserstoff	51	637,5	6,42	6,54
Stickstoff	4	700,0	7,05	"
Sauerstoff	1	1100,0	11,08	"
Phosphorsäure	1	892,3	8,98	"
		<hr/>		
		9929,8	100,00.	

0,795 Grm. bei 100° C. getrocknet verloren sämmtliches Krystallwasser, nämlich $0,143 = 17,6$ pC., genau 18 Atomen Wasser korrespondirend (berechnet 17,6 pC.) Die Formel dieses Salzes ist daher : $2 (C_{44} H_{24} N_2 O_4, HO), HO, PO_5 + 18 aq.$

Vorstehende Analysen genügen, um zu zeigen, dafs die Constitution der phosphorsauren Strychninsalze der anorganischen Salze der Phosphorsäure analog ist, und sie zeigen zugleich die Ursache von Regnault's Irrthum. Derselbe fand bei der Analyse seines phosphorsauren Strychnins 59,85 pC. Kohlenstoff und 5,85 pC. Wasserstoff, welcher Ueberschufs an Kohlenstoff offenbar von einer Einmischung des zweiten Salzes herrührt, das er nicht kannte.

Ich versuchte die Darstellung eines Doppelsalzes von phos-

phorsauern Strychnin und phosphorsaurem Natron, indem ich Strychnin mit saurem phosphorsaurem Natron digerirte; doch gelang es mir nicht, dasselbe darzustellen.

Phosphorsaures Brucin mit 2 Aeq. Brucin. Beim Digeriren von dreibasischer Phosphorsäure mit Brucin löst sich letzteres schnell auf und krystallisirt nach dem Concentriren und Abkühlen der Lösung in kurzen dicken Prismen gewöhnlich von bräunlicher Farbe. Es ist ziemlich löslich in kaltem Wasser, in jedem Verhältniss in heissem und reagirt neutral. Die Krystalle enthalten eine reichliche Menge von Krystallwasser, das sie an der Luft unter Effloresciren verlieren. Erwärmt man sie schnell auf 100°, so schmelzen sie und erstarren beim Erkalten zu einer harzartigen Masse, welche das übrige Wasser nur schwierig verliert. Es ist daher rathsam, den gröfseren Theil des Wassers über Schwefelsäure zu entfernen und hierauf dasselbe vollständig bei 100° C. Die Analyse gab :

0,3545 Grm. Substanz, 0,8065 Grm. Kohlensäure u. 0,208 Grm. Wasser.

	Aeq.	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	92	62,23	62,05
Wasserstoff	55	6,20	6,51
Stickstoff	4	"	"
Sauerstoff	19	"	"
Phosphorsäure	1	"	"

übereinstimmend mit der Formel *): $2(C_{46}H_{28}N_2O_8HO), HO, PO_5$. Ein Doppelsalz von phosphorsaurem Brucin und Natron erhält man durch Digestion von saurem phosphorsaurem Natron mit Brucin, das in kurzen und dicken Prismen krystallisirt. Ich konnte es nicht vollkommen rein erhalten, aber die Resultate der Analyse näherten sich der Formel :

*) Formel des Brucins nach Dollfus. Diese Ann. Bd. LXV. p. 220.

Phosphorsaures Chinin mit 3 Aeq. Chinin. Chinin löst sich in warmer Phosphorsäure mit großer Schnelligkeit auf und beim Abkühlen geseht die Flüssigkeit zu einer Masse nadelförmiger Krystalle. Aus verdünnteren Lösungen setzt sich das Salz in strahlenförmig gruppirt, seidenglänzenden Nadeln ab, die äußerst fein und zart beim Trocknen sich zu einer Masse vereinigen. Es zeigt keine Reaction mit Reagenspapieren. Die Analyse gab folgende Resultate.

0,334 Grm. bei 100° getrocknet gaben 0,7575 Kohlensäure und 0,205 Wasser.

	Aeq.	berechnet		gefunden
Kohlenstoff	60	4500,0	61,60	61,85
Wasserstoff	39	487,5	6,68	6,81
Stickstoff	3	525,0	7,18	„
Sauerstoff	9	900,0	12,32	„
Phosphorsäure	1	892,3	12,22	„
		7304,8	100,00.	

Die Formel des getrockneten Salzes ist demnach :

0,548 Grm. krystallisirtes Salz verloren bei 127° C. getrocknet 0,0415 Grm. = 7,57 pC.

0,4775 Grm. verloren bei 121° C. 0,0375 Grm. = 7,85 pC. entsprechend 6 Aeq. Krystallwasser (7,5 pC.), wonach die Formel des krystallisirten Salzes : $3 (\text{C}_{20} \text{H}_{12} \text{NO}_2, \text{HO}) \text{PO}_3 + 6 \text{HO}$. Bei einer andern Gelegenheit erhielt ich ein Salz, dessen äußere Eigenschaften nicht wesentlich von denen des vorhergehenden abweichen, das aber beim Erwärmen 15,3 pC. Wasser verlor. Es stimmt dieß mit 12 Aeq. Wasser überein, wonach es 15,5 pC. Wasser enthält. Es scheinen demnach zwei im Wassergehalt abweichende Salze zu existiren.

Die Analysen dieser Salze genügen, um die allgemeine Constitution der phosphorsauren Salze, deren Basis ein Alkaloid ist, festzustellen und sie zeigen, daß dieselbe den Salzen mit

anorganischer Basis analog zusammengesetzt sind, ebenso wie das von Nicholson untersuchte phosphorsaure Anilin. Sie enthalten indessen Krystallwasser und weichen in dieser Hinsicht von den phosphorsauren Salzen letzterer Basis ab, die demnach mehr den Ammoniaksalzen correspondiren, während die phosphorsauren Salze der nicht flüchtigen Alkaloïde in dieser Beziehung den phosphorsauren Salzen der anorganischen Basen näher stehen. Es zeigt diese Eigenthümlichkeit eine neue Beziehung zwischen den flüchtigen Basen an, wie deren schon so viele aufgefunden wurden, und es scheint dieß eine Verschiedenheit in der Constitution der Glieder dieser Klasse von den nicht flüchtigen Alkaloiden anzudeuten, welche vielleicht von größerer Wichtigkeit ist, als man auf den ersten Blick anzunehmen geneigt ist. Man hat immer geglaubt, daß die organischen Basen eine außerordentlich gut bestimmte, natürliche Klasse bilden, die in ihrer Constitution und ihren Eigenschaften vollkommen übereinstimmen; aber diese Ansicht stammt besonders von der Beobachtung ihrer allgemeinen Eigenschaften und es wurde kaum etwas für die genaue Untersuchung ihrer Verbindungen in der Absicht gethan, sie zu classificiren und die individuellen Eigenschaften ihrer Constitution festzustellen.

Die Salze einer jeden neuen Säure mit den anorganischen Basen werden immer mit der größten Sorgfalt studirt und ihre Zusammensetzung untersucht; aber der Entdecker einer neuen organischen Basis begnügt sich gewöhnlich mit der Analyse des Platindoppelsalzes, das zur Bestimmung der Formel nothwendig ist und mit wenigen zuweilen sehr oberflächlichen Versuchen über die andern Salze der Basis. Es ist wahr, daß die Seltenheit mancher dieser Körper und die Schwierigkeiten und Kosten ihrer Darstellung häufig die Möglichkeit einer vollständigen Untersuchung ausschließen, aber ich glaube, daß, wenn man diesen Salzen gleiche Sorgfalt zuwenden würde, wie den Salzen, deren Säuren man untersucht, dieß ein wichtiges Mittel zu ihrer Klas-

sification und selbst zur indirecten Bestimmung ihrer Constitution darbioten würde. Die Möglichkeit hiervon zeigen die in dieser Notiz angeführten Analysen; denn die Basen, deren Salze ich untersucht habe, lassen sich als Repräsentanten dreier Klassen betrachten in Bezug auf die Anzahl der Aequivalente von der Basis, welche sich mit einem Aequivalent Phosphorsäure vereinigt, um ein, wie man sagen kann, normales Salz zu bilden. Wenn demnach Phosphorsäure unter ähnlichen Umständen mit Chinin, Brucin und Strychnin digerirt wird, so lösen sich 3, 2 oder 1 Aequivalent der respectiven Basen auf. Chinin, das 3 Aeq. Wasser vertritt, läßt sich demnach dem Bleioxyd vergleichen oder den schweren Metalloxyden im Allgemeinen. Brucin kann man mit den Alkalien vergleichen, die in ihren normalen Salzen 2 Aeq. Basis enthalten, während Strychnin, das unter gewöhnlichen Umständen nur 1 Aeq. Wasser vertritt, zu einer Klasse gehört, die unter den anorganischen Basen kein Analogon besitzt.

Notiz über ein neues Verfahren in Kupfer und Stahl zu ätzen ;

von

Dr. *H. Schwarz* aus Merseburg und Dr. *Rudolph Böhme*
aus Dresden.

Die Aetzmethode des Kupfer - und Stahlstiches basirte sich bis jetzt auf die Anwendung der mehr oder weniger verdünnten Salpetersäure. Die dabei nothwendig eintretende Entwicklung von Stickoxyd brachte vielerlei Unannehmlichkeiten mit sich. Einmal machten die sich am Metall anhängenden Gasblasen, indem sie gewisse Parthien vor der Einwirkung der Säure