Anwendung der *o*-Amidophenylpropionsäure neue Gesichtspunkte daraus entwickelten, durch welche diese Methode eine Erweiterung erfuhr, so ist der Gedanke nicht von der Hand zu weisen, dass die aufgefundenen Regeln nicht nur auf Benzolabkömmlinge allein beschränkt sein werden, sondern auch für andere Ringsysteme Giltigkeit haben werden, insofern die beiden den neuen Ring schliessende Gruppen die Konstitution und die benachbarte Stellung besitzen, die beim Benzol den Erfolg ausmachten.

Dabei habe ich zunächst Verbindungen im Auge, die vom Naphtalin, Chinolin oder Pyridin abstammen.

Es ist anzunehmen, dass ein Amidopyridylmethylketon, ein Amidoacetophenon des Pyridins, eine α - oder γ -Amidonikotinsäure, β -Amidopikolinsäure und andere Säuren, die in Bezug auf Stellung der in Betracht kommenden Gruppen der Anthranilsäure gleichen, sich unter ähnlichen Kautelen bei Anwendung geeigneter Säurereste zu neuen Ringsystemen kondensieren lassen, die in pharmakologischer Hinsicht den Alkaloiden vielleicht sehr nahe stehen werden. Hat es im Hinblick auf die noch schwebende Frage nach der Konstitution der Chinaalkaloide nicht etwas Verlockendes an sich, aus einem acetylierten *o*-Amidobenzoyl- γ -pyridoylmethan einen Kohlenwasserstoff aufzubauen, der dem in seiner Konstitution nicht ganz aufgeklärten Stammkohlenwasserstoff dieser Pflanzenbasen schon sehr nahe käme?

Karlsruhe, im Juli 1901.

Mitteilungen aus dem pharmazeutischen Institut der Universität Strassburg.

Ueber Oxydationswirkungen der Kupfersalze.

Von Ed. Schaer.

(Eingegangen den 15. IX. 1901.)

Eine Anzahl von oxydierenden Wirkungen der Kupfersalze, bzw. des Kupferoxyds auf verschiedene organische Substanzen ist seit längerer Zeit bekannt, wie ja denn, um nur an einige wenige Beispiele zu erinnern, gewisse alkalische Kupfersalzlösungen, welche fixes Alkali oder Ammoniak enthalten, gelegentlich auch Lösungen organischer Kupfersalze, wie des Kupferacetates, zur qualitativen Erkennung und öfters zu quantitativen Bestimmungen teils von Zuckerarten, teils von einzelnen anderen Kohlenhydraten, teils auch von anderweitigen organischen Verbindungen benützt werden.

Vor einer Reihe von Jahren wurden, wenn auch unabhängig von einander, so doch in gegenseitigem Einverständnis, von C. F. Schönbein und dem Verfasser eine Anzahl von Oxydationswirkungen von Cuprisalzen, insbesondere auf Jodkaliumstärkelösung, sowie auf alkoholische Guajakharzlösung beobachtet und beschrieben, welche nicht allein theoretisch-chemisches Interesse aufweisen dürften, sondern auch in der analytischen Chemie zur Auffindung kleiner Mengen von Kupfer oder von Cyanverbindungen verwertbar und deshalb unter dem Namen „Guajak-Kupfer-Reaktion auf Blausäure“ bekannt geworden sind. Später wurde durch ergänzende Versuche dargelegt, dass die erwähnten oxydierenden Wirkungen von Kupfersalzen nicht allein unter Mitwirkung von Cyanwasserstoff, sondern auch der verschiedensten anderen einfacheren und komplizierteren Cyanverbindungen eintreten. Endlich habe ich unlängst in dieser Zeitschrift¹⁾ Veranlassung genommen, in einlässlicher Weise auf die Analogien hinzuweisen, welche die Erscheinungen der Guajak-Kupfer-Reaktionen bei Gegenwart von Cyanverbindungen mit den oxydierenden Wirkungen der Kupfersalze auf Aloin²⁾ verbinden und zugleich zu zeigen, dass, dank des an die Färbekraft des „Guajakblaus“ erinnernden Färbungsvermögens des „Aloin-rot“, d. h. eines labilen Oxydationsproduktes des Aloins, auch mit Hilfe dieser Aloin-Kupfer-Reaktion die winzigsten Mengen von gelöstem, d. h. in Form einer Cuprerverbindung vorhandenem Kupfer, aber auch die kleinsten Mengen gewisser Cyanverbindungen und, — um es hier schon beizufügen, auch von anderen Körpern, wie z. B. von Haloid-salzen, von Alkaloiden etc. aufgefunden werden können.

In den nachstehenden Mitteilungen sollen selbstverständlich alle früheren auf die genannten beiden Cyan-Kupfer-Reaktionen bezüglichen Angaben als bekannt vorausgesetzt und nur solche dahin gehörige Reaktionen erwähnt werden, welche als ergänzende Beobachtungen zu betrachten und bisher noch nicht beschrieben sind. Die im folgenden mitzuteilenden Thatsachen sind vielmehr die Ergebnisse einer nicht geringen Zahl von Versuchen, welche zu dem Zwecke angestellt wurden, nicht allein die durch Mitwirkung von Cyanverbindungen bedeutend verstärkten Oxydationswirkungen der Cuprisalze auf eine Reihe weiterer oxydabler Substanzen zu prüfen (nachdem bisher im wesentlichen nur über Verhalten der Guajakharz-

¹⁾ Arch. Pharm. 238 (1900), S. 42 u. 279.

²⁾ Die ersten Versuche über das Verhalten des Aloins zu Kupfersalzen gehen, wie bekannt, auf den schweizerischen Apotheker Klunge (in Aubonne, Kt. Waadt) zurück, wie denn zufälligerweise auch die ersten Beobachtungen über die Guajak-Kupfer-Blausäure-Reaktion mit dem Namen eines schweizer. Pharmazeuten, Apotheker Pagenstecher in Bern, verknüpft sind.

lösung, des Jodkaliumstärkekleisters sowie der Aloinlösung eingehendere Versuche vorlagen), — sondern namentlich auch, auf Grund älterer Beobachtungen Schönbein's, sowie verschiedener eigener Erfahrungen, einige merkwürdige „aktivierende“ Wirkungen zu studieren, welche verschiedene, untereinander in keinerlei Zusammenhang stehende anorganische und organische Verbindungen auf das oxydierende Vermögen von Kupfersalzen gegenüber einer Anzahl organischer Substanzen ausüben, — Wirkungen, welche mir in theoretischer Beziehung die vollste Beachtung zu verdienen scheinen. Während nämlich z. B. bei den Cyanverbindungen, oder wenigstens bei einigen derselben, die verstärkende und beschleunigende Wirkung auf das Oxydationsvermögen von Kupfersalzen¹⁾ gegenüber bestimmten Stoffen ungezwungen auf die durch chemische Umsetzungen bewirkte Bildung neuer Cuprverbindungen, deren eminente Oxydationswirkung das Experiment bezw. der Kontrollversuch leicht beweist, zurückgeführt werden kann, scheinen dagegen gewisse andere Substanzen (so z. B. einzelne starkreduzierende Körper, verschiedene kolloidale Edelmetalle und andere Stoffe) einen analogen „aktivierenden“ Einfluss lediglich durch Kontakt oder durch eine sog. „prädisponierende Wirkung“ auszuüben und diese letzteren Erscheinungen sind, mit andern Worten, zur Zeit noch keiner befriedigenden Erklärung zugänglich!

Um spätere Wiederholungen thunlichst zu vermeiden, seien hier die zur Beobachtung der verschiedenen Oxydationswirkungen verwendeten Lösungen oxydabler Substanzen angeführt, wobei zu erinnern ist, dass dieselben nicht direkt zu den Versuchen dienten, vielmehr jeweilen mit grösseren oder kleineren Mengen, sei es von Wasser oder von Alkohol, je nach obwaltenden Umständen, versetzt wurden, sodass es sich bei vielen Versuchen um sehr weitgehende Verdünnungen des oxydierbaren Stoffes handelte.

Neben

1. Jodkaliumstärkelösung (ca. 0,2% reines Jodkalium und 2% Stärke enthaltend und abwechselnd mit analogen Jodzink- und Jodkadmium-Stärkelösungen verwendet).

¹⁾ An dieser Stelle muss immer wieder an die oft übersehene, schon in meinen früheren Publikationen über diese Materie angeführte Thatsache erinnert werden, dass die Lösungen der anorgan. u. organ. Cuprisalze, je nach den Bedingungen der Konzentration und namentlich der Temperatur unter Umständen die Guajakharzlösung direkt zu bläuen, bezw. die Aloinlösung direkt zu röten vermögen, was natürlich bei allen hier einschlagenden Reaktionen, deren Empfindlichkeit eine weitgehende ist, zu sorgfältigen Kontrollbeobachtungen auffordert.

2. Guajaklösung, bezw. 1 prozentiger weingeistiger Lösung naturellen Guajakharzes oder $\frac{1}{2}$ prozentiger Chloroform-Lösung von reiner Guajakonsäure, gelangten im weiteren zur Anwendung:

3. Indigolösung (Lösung annähernd neutralen Indigkarmins, in 20 mm weiter Glasröhre eben noch durchscheinend).

4. Alkoholisch-wässrige Cyanin-Lösung (ca. 0,1% Cyanin führend).

5. Verdünnte wässrige Pyrogallol-Lösung (0,1—0,5%).

6. Alkoholisch-wässrige Brasilin-Lösung (0,1—0,2%).

7. Gesättigte wässrige Anilin-Lösung.

8. Verdünnte wässrige Lösung von Paraphenylendiamin (0,1—0,2%).

9. Alkoholisch-wässrige Guajakollösung (1—2%).

10. Alkoholisch-wässrige Aloin-Lösung (Barbadoes-Aloin ca. 1%), sowie endlich eine Anzahl von Alkaloiden).

In den nachstehenden Mitteilungen sollen die wichtigsten Ergebnisse der angestellten Beobachtungen angeführt werden, wobei erläuternde Bemerkungen und namentlich Hinweisungen auf bereits früher veröffentlichte Thatsachen nur in soweit ihre Stelle finden sollen, als dies zum richtigen Verständnis der Versuchsergebnisse notwendig erscheint. Ausserdem soll dieser Anlass dazu benützt werden, um auf Grund neuerer Erfahrungen von E. Paetzold¹⁾ auf eine von den bisherigen Verfahren abweichende Methodik bei den Guajakharz-Reaktionen aufmerksam zu machen, welche nicht allein bei den Oxydationswirkungen der Kupfersalze, sondern auch zahlreicher anderer oxydierender Substanzen wegen Erhöhung der Empfindlichkeit und besonders der Stabilität der Reaktionen erhebliche Vorteile bietet.

Zuvor aber seien der Besprechung der einzelnen „aktivierenden“ Stoffe einige Bemerkungen zur Orientierung vorausgeschickt. Zunächst ist darauf hinzuweisen, dass die Kupfersalze (unter welcher Bezeichnung hier stets die Cuprisalze verstanden sein sollen) einer Anzahl der oben angeführten oxydablen Substanzen gegenüber in einzelnen Fällen schon direkt und bei gewöhnlicher Temperatur Oxydationswirkungen unter Bildung gefärbter Produkte zu äussern vermögen, wobei, analog der direkten Wirkung von Kupfersalzen auf Guajakharzlösung, neben den Temperaturbedingungen namentlich auch die Konzentration der Kupferlösung von Belang ist. In anderen Fällen dagegen wirken Kupfersalze selbst in relativ konzentrierterer Lösung weder in der Kälte noch in der Wärme sichtbar, d. h. unter Bildung gefärbter Oxydationsprodukte

¹⁾ Beiträge zur pharmakognost.-chem. Kenntnis des Guajakholzes und Guajakharzes, sowie des „Palo balsamo“. Inaug.-Diss. Strassburg 1901.

(z. B. bei Pyrogallol, Anilin, Guajakol etc.) oder aber unter Entfärbung des oxydablen Reagens (Cyanin, Indigo) auf die betreffenden Substanzen ein. Es wird somit dann von einer „aktivierenden“ Wirkung eines chemischen Stoffes bei den durch Kupfersalze hervorgebrachten Oxydationserscheinungen zu sprechen sein, wenn die beobachteten Färbungs- oder Entfärbungsreaktionen unter sonst genau gleichen Bedingungen der Zusammensetzung der Lösungsmittel, des Verdünnungsgrades und der Temperatur nicht oder sehr viel langsamer und schwächer eintreten, oder wo z. B. eine mit Kupfersalz allein erst bei längerer Erwärmung auftretende Reaktion in Gegenwart des „aktivierenden“ Körpers schon in der Kälte mehr oder weniger rasch eintritt.

In zweiter Linie ist daran zu erinnern, dass, wie schon oben angedeutet, nicht alle wirksamen Substanzen, welche hier der einfacheren Uebersicht halber, als „aktivierend“ bezeichnet werden, hinsichtlich ihrer Wirkungen unter denselben Gesichtspunkten zu betrachten sind, wie denn z. B. bei Mischung gewisser gelöster Cyanverbindungen mit Kupfersalzen, wie längst bekannt, neue Verbindungen als Niederschläge abgeschieden werden (z. B. Kupfercyanurecyanid, Kupferferricyanid, Kupferrhodanid etc.), welche namentlich in frischgefälltem Zustande und bei Mitwirkung des Wassers äusserst intensive Oxydationswirkungen entfalten, wie dies beispielsweise bei Kupferrhodanid in fast rätselhaftem Grade der Fall ist. Bei Einwirkung gewisser anderer Cyanverbindungen, wie z. B. des Jodcyans oder verschiedener organischer Cyanderivate, können wir analoge Umsetzungen durch Beobachtung und Versuch zunächst nicht konstatieren und sind auf die Annahme von Kontaktwirkungen angewiesen, wie dies bei der Mehrzahl der „aktivierenden“ Stoffe der Fall ist.

Endlich darf nicht übergangen werden, dass manche der mit intensiven Färbungen (oder Entfärbungen) verknüpften Oxydationswirkungen der Kupfersalze, sei es bei Abwesenheit, sei es bei Gegenwart „aktivierender“ Substanzen nicht sofort, d. h. im Laufe der ersten Sekunden oder Minuten zu beobachten sind, sondern erst nach etwas längerer Zeit, z. B. nach 5—10—20 Minuten, eintreten, sodass bei vergleichenden Beobachtungen auf diesem Gebiete stets auch der bei so vielen Reaktionen wichtige Faktor der Zeitdauer bis zum Eintritte der unseren Sinnen zugänglichen Reaktionserscheinungen zu berücksichtigen ist. Wer, unter Beachtung der obigen Bemerkungen, einzelne der zu beschreibenden Versuche aus Interesse für die sich daran knüpfenden Fragen, wiederholt, wird leicht Gelegenheit finden, zu konstatieren, in welch verblüffender Weise in einzelnen Fällen der Zusatz sehr kleiner Mengen einer „aktivierenden“ Substanz zu einer längere Zeit hindurch unverändert bleibenden Mischung stark

verdünnter Kupferlösung mit einer oxydablen Materie sehr rasch eine fast undurchsichtige Braun- oder Rotfärbung hervorruft.

I. Cyanverbindungen.

1. Cyanwasserstoff.

Zu den Versuchen wurden abwechselnd teils verdünnte wässrige Blausäure, teils eine verdünnte mit Essigsäure bis zur schwachsauren Reaktion versetzte Lösung von Kalium- oder Ammoniumcyanid verwendet. Da das Verhalten der Blausäure sowie der übrigen noch zu behandelnden Cyanverbindungen (mit Ausnahme des Jodcyans), insoweit es die Einwirkung der Kupfersalze auf Jodkaliumstärkelösung sowie auf Guajakharzlösung betrifft, in eingehender Weise schon früher von mir beschrieben wurde¹⁾, so ist hier nur der aktivierenden Wirkung auf Kupfersalze bei Anwendung anderweitiger oxydabler Stoffe zu erwähnen. Cyanwasserstoff äussert eine deutliche, zum Teil stark aktivierende Wirkung, insbesondere bei Indigo (in der Wärme). Cyanin, Brasilin, Paraphenylendiamin, Guajakol und Aloin, während dagegen die Wirkung bei Zusatz zu verdünnten Kupfersalzlösungen, die mit Pyrogallol oder Anilin versetzt sind, eine merklich schwächere ist.

Intensiv blaugefärbte verdünnte Indigolösung, welche mit weit weniger als 1% Kupfersalz (es wurden hauptsächlich Sulfat und Formiat verwendet) versetzt ist, wird nach Zusatz selbst kleiner Mengen Blausäure in der Wasserbadtemperatur sehr bald entfärbt, während selbst eine 1%, durch Indigolösung tiefblau gefärbte Kupfersalzlösung in der Wärme unverändert bleibt, oder höchstens etwas hellere Färbung annimmt.

Die Cyaninlösung wird durch verdünnte Kupfersalze kaum verändert, dagegen bei gleichzeitiger Gegenwart von nur wenig Cyanwasserstoff relativ rasch entfärbt, wobei es sich nicht um die bekannte, selbst durch stark verdünnte Säuren bewirkte und durch Alkalien wieder aufgehobene Entfärbung der blauen Lösung handelt, vielmehr um die schon von Schönbein beobachtete Bildung eines farblosen labilen Oxydationsproduktes.

Die gelbgefärbte Brasilinlösung wird selbst durch stark verdünnte Kupfersalze bei gleichzeitigem Zusatz von einigen Tropfen Blausäurelösung deutlich gerötet und ebenso erfolgt unter gleichen Umständen eine rasche und intensive Rötung einer selbst stark verdünnten Lösung von Paraphenylendiamin, welche auch dann noch ein-

¹⁾ S. namentl. Schweizer. Wchschr. f. Pharm. 1868, S. 125; Wittstein's V.-J.-Schr. f. prakt. Pharm. 1869, II.; Ber. d. d. chem. Ges. 1869, S. 730 und 1870, S. 21.

tritt, wenn die mit dieser Lösung versetzte Kupfersalzlösung nur $\frac{1}{2000}$ Sulfat enthält.

Bei einer stark verdünnten, mit einigen Tropfen Guajakollösung vermischten Kupferformiatlösung bewirkt ein gleichzeitiger Zusatz von etwas verdünnter Blausäure starke orangerote Färbung, während bei Sulfat die oxydierende Wirkung auf Guajakol eine schwächere ist und die Färbung kaum über orangegebläut hinausgeht. Der hier betonte Unterschied in der Wirkung anorganischer und organischer Kupfersalze scheint ein mehr oder weniger durchgreifender zu sein, wie denn auch schon früher von mir nachgewiesen worden ist, dass die organischen Kupfersalze eine relativ viel intensivere direkt bläuernde Wirkung auf Guajakharz ausüben, als die anorganischen Salze, wie namentlich das Kupfersulfat. Hieraus erklärt sich, dass eine Kupferlösung, welche z. B. $\frac{1}{10000}$ — $\frac{1}{15000}$ Cu als Sulfat enthält und in diesem Zustande ohne direkte Wirkung auf weingeistige Guajakharzlösung ist, noch eine sehr deutliche Bläuung bewirkt, wenn die gleiche Kupfermenge als Acetat oder Formiat in der Lösung enthalten ist. Es kann daher nicht Wunder nehmen, dass im allgemeinen zur „Aktivierung“ einer organischen Kupfersalzlösung von solcher Verdünnung, dass eine direkte Oxydationswirkung z. B. auf Guajakharz, Aloin, Paraphenyldiamin ausbleibt, bzw. nur äusserst langsam erfolgt, eine erheblich geringere Menge der aktivierenden Verbindung erforderlich ist, als bei einer die gleiche Menge Cu führenden Lösung des Kupfersulfates. Die aktivierenden Wirkungen des Cyanwasserstoffs, sowie anderer Cyanverbindungen bei Kontakt mit kupferhaltigen Aloinlösungen sind bereits früher (l. s. c.) dargelegt worden und bedürfen keiner Wiederholung, geben vielmehr höchstens zu der Bemerkung Anlass, dass die seit den letzten diesbezüglichen Publikationen weiter gesammelten Erfahrungen mehr und mehr die ganz ungewöhnliche Empfindlichkeit der Aloin-Kupferreaktion, besonders hinsichtlich des Kupfers bestätigt haben.

2. Ferrocyankalium und lösliche Ferrocyanide.

Das gelbe Blutlaugensalz übt, infolge der Bildung von Ferrocyankupfer einen deutlich aktivierenden Einfluss namentlich bei der Indigolösung, bei Paraphenyldiamin und bei Aloin aus, während dagegen bei den übrigen oxydablen Substanzen meist eine weit schwächere oder auch keine merkliche Wirkung wahrzunehmen ist; in einzelnen Fällen, wie z. B. bei Guajakol, ist eine Rötung der Lösung nur bei Anwendung von Kupferformiat, nicht aber von Sulfat zu konstatieren (vgl. o.).

3. Ferricyankalium und Ferricyanide.

Erheblich intensiver als der Einfluss der Ferrocyanide ist derjenige des roten Blutlaugensalzes und der übrigen löslichen Ferricyanide, wie denn aus meinen früheren Angaben schon ersichtlich ist, dass sich das Ferricyankupfer z. B. der Guajakharzlösung und dem Jodkaliumstärkekleister gegenüber durch sehr starke Oxydationswirkung auszeichnet. Bekanntlich vermögen Lösungen des Kaliumferricyanids eine grosse Zahl von Substanzen, u. a. z. B. Morphin, Acetanilid, Guajakol etc. ziemlich energisch zu oxydieren, wobei, wie bei letztgenanntem Körper, eventuell starke Oxydationsfärbungen auftreten. Nichtsdestoweniger lässt sich bei Anstellung der nötigen Kontrollversuche der auffallende Einfluss dieser Cyanverbindung sehr leicht beobachten; derselbe manifestiert sich u. a. besonders bei Indigolösung (in der Wärme), welche bei Abwesenheit von Kupfersalz durch stark verdünnte Lösungen des Ferricyanids nicht verändert wird, sodann bei Cyanin, Anilin, Paraphenylendiamin, Guajakol und Aloin.

4. Lösliche Sulfocyanide (Rhodankalium und -Ammonium).

Der intensiv aktivierenden Wirkung dieser Cyanverbindungen auf das Oxydationsvermögen der Kupfersalze ist schon oben gedacht worden und verdient hier nur betont zu werden, dass dieselbe auch bei sehr starker Verdünnung sowohl des Kupfer- als des Rhodansalzes für fast sämtliche hier in Frage kommenden oxydablen Reagenzien zu konstatieren ist, mit Ausnahme des Anilins und Brasilins, bei denen die Beobachtung durch die reichliche Ausscheidung gelbgefärbter Körper beeinträchtigt wird. Sehr auffallend ist die Aktivierung besonders bei Indigolösung (namentlich in der Wärme), bei Paraphenylendiamin, Aloin und Guajakol, welche letztere Substanz bei Mischung ihrer stark verdünnten Lösung mit $\frac{1}{5000}$ Kupfersulfat (oder $\frac{1}{10000}$ Kupferformiat) nebst wenigen Tropfen schwacher Rhodansalzlösung rasch eine stark rotbraune Färbung entwickelt. Dass die sämtlichen unter dem Einflusse des Sulfocyanides erfolgenden energischen Oxydationswirkungen auch schon durch minime Mengen Sulfocyanokupfer (Cuprisulfocyanid), Gegenwart von Wasser vorausgesetzt, bewerkstelligt werden, bedarf nach früheren Andeutungen kaum noch der Erwähnung.

5. Lösliche Nitroprusside.

Auch bei diesen Verbindungen ist eine auffallende aktivierende Wirkung besonders in den Fällen zu beobachten, wo nicht schon bei Kontakt von Nitroprussidsalz mit oxydablen Stoffen unter Reduktion des ersteren bestimmte Färbungen auftreten, so besonders bei Indigo-

lösung, welche an und für sich durch Nitoprussidsalz auch in der Wärme nicht entfärbt wird, sodann bei Pyrogallol, Anilin, Guajakol und Aloin. In analoger Weise, wie das Sulfoeyankupfer vermag auch das frisch gefällte Nitoprussidkupfer verschiedene Oxydationswirkungen in viel auffälligerer Weise zu äussern, als die gewöhnlichen Kupfersalze (so die Bläuung des Guajakharzes, die Entfärbung des Cyaninwassers, die Gelbrotfärbung der Brasilinlösung, die Braunrotfärbung des Paraphenylendiamins usw.), eine Erscheinung, die in Verbindung mit den intensiv oxydierenden Wirkungen anderer Cyanverbindungen des Kupfers, sowie auch mit einigen anderen Eigenschaften derselben die von mir schon früher geäusserte Meinung nahelegt, dass denselben nicht die gewöhnlich angenommene Zusammensetzung zukommt, sondern dass sie möglicherweise als lockere, einem labilen Zustande entsprechende Verbindungen des Kupferoxydes mit den entsprechenden Wasserstoffsäuren anzusehen sind.

6. Jodcyan.

Das Jodcyan zeichnet sich im allgemeinen durch eine auffallende, in einzelnen Fällen sehr starke aktivierende Wirkung auf das Oxydationsvermögen der Kupfersalze aus, — eine Wirkung, die um so bemerkenswerter ist, als sie schon durch kleine Mengen hervorgerufen wird und als das Jodcyan nicht wie verschiedene andere Cyanverbindungen mit Kupfersalzlösungen sich unter Bildung und Ausscheidung neuer Verbindungen umsetzt, mit welchen die betreffenden Oxydationswirkungen in Beziehung gesetzt werden könnten. Sehr auffällig ist die Beschleunigung und Verstärkung dieser Oxydationswirkungen namentlich bei Indigolösung, welche selbst bei Anwesenheit von wenig Kupfersalz schon nach Zusatz sehr kleiner Mengen von Jodcyan in der Wärme energisch entfärbt wird, ferner bei Cyanin, Pyrogallol, Paraphenylendiamin und Guajakol, bei welchen letzteren schon bei Gegenwart von $\frac{1}{50000}$ Kupfersalz (Sulfat und besonders Formiat) nach Jodcyanzusatz rasche und intensive Braun- bzw. Rotbraunfärbung eintritt. Endlich mag in Ergänzung früherer Angaben über Aloin erwähnt werden, dass die Aloinlösung nach Zusatz einer verdünnten, etwas Jodcyan enthaltenden Kupfersalzlösung sich sehr bald verändert, d. h. den charakteristischen tief himbeerroten Farbton des gelösten Aloinrotes annimmt, wie denn überhaupt die jodcyanhaltige Kupferlösung noch nach längerer Zeit eine Reihe von Oxydationsreaktionen der Kupfersalze in augenfälligster Weise bewirkt.

7. Organische Cyanide und Sulfoeyanide.

Dass eine Anzahl hierher gehöriger Verbindungen wie z. B. verschiedene Nitrile und Senföle noch mit sehr verdünnten Kupfer-

salzlösungen Bläuung des Guajakharzes hervorrufen, ist schon vor längerer Zeit gezeigt worden und ebenso wurden hinsichtlich des Aloins analoge Beobachtungen unlängst von mir mitgeteilt. Es kann deshalb nicht Wunder nehmen, dass die erwähnten Substanzen auch bei anderweitigen Oxydationswirkungen der Kupfersalze einen aktivierenden Einfluss äussern, obwohl derselbe weit weniger auffällig erscheint und überdies eine direkte Umsetzung der organischen Cyanverbindungen mit den Kupfersalzen, wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur nicht zu konstatieren ist.

Eine positive Wirkung lässt sich zunächst bei den organischen Sulfocyaniden, insbesondere bei Methylsenföl wahrnehmen, welches eine relativ rasche und sehr deutliche Entfärbung der Cyaninlösung durch verdünnte Kupfersalze herbeiführt, während sich in dieser Richtung die organischen Cyanide (normales Cyanmethyl und Cyanäthyl) nahezu neutral verhalten bzw. nur sehr langsame Wirkung äussern. Dagegen zeigt sich sowohl bei den organischen Cyaniden z. B. Cyanmethyl wie bei den Senfölen (z. B. Methylsenföl) eine energisch aktivierende Wirkung auf Gemische von kleinen Mengen Kupfersalz mit Lösungen von Pyrogallol, Brasilin und Paraphenylendiamin, und zwar treten die bei diesen Reaktionen zu beobachtenden Braun-, Rot- und Rotbraunfärbungen besonders intensiv bei Anwendung von organischen Kupferoxydsalzen (Formiat) ein, während bei Kupfersulfat und anderen anorganischen Kupfersalzen die Wirkung eine weit schwächere ist¹⁾.

Die eigentümliche Beeinflussung verschiedener Oxydationsreaktionen der Kupferoxydsalze durch Cyanverbindungen gab Veranlassung zur Prüfung der Frage, ob auch einzelne Alkaloide und Bitterstoffe bei gleichzeitiger Behandlung mit Kupfersalzen und Cyanverbindungen Oxydationsfärbungen liefern, welche etwa als Identitätsreaktionen zu verwerten wären. Die vorläufigen Versuche, welche zu diesem Zwecke mit den Pflanzenbasen Strychnin, Brucin, Veratrin, Kodein, Morphin, sowie mit Digitalin unter Anwendung von Kupfersalz mit Ferricyaniden, Sulfocyaniden, Nitroprussiden und Jodcyan angestellt wurden (wobei behufs Beobachtung von Zonenreaktionen die beteiligten Sub-

¹⁾ An dieser Stelle mag daran erinnert werden, dass bereits vor einigen Jahren von zwei französischen Autoren (Bourquelot u. Bongault, *Journ. de pharmacie et de chimie* 1897, 120) auf die Rötung des Guajakols, sowie auch auf die Oxydation des Kreosols, α -Naphthols und Veratrylamins durch blausäurehaltige Kupferlösung hingewiesen worden ist. Die gleichzeitig mitgeteilte Beobachtung der Erhöhung der Oxydationswirkung der Kupfersalze durch Erwärmung (ohne Mitwirkung von Cyanverbindungen) wurde von dem Verf. dieser Abhandlung schon im Jahre 1874 (*Fresenius, Ztschr. f. analyt. Chem.*, Heft I) veröffentlicht.

stanzen zum Teil in konzentrierter Chloralhydratlösung, zum Teil in Wasser oder Alkohol gelöst zur Verwendung gelangten) ergaben im allgemeinen negative Resultate, insofern lediglich bei Einwirkung einer mit wenig Ferricyankalium vermengten Kupfersalzlösung auf die genannten Alkaloide (nicht aber bei Digitalin) auffällige Färbungen auftreten, so z. B. eine dunkel rotbraune Färbung bei Brucin und Morphin, eine hellviolettrote bei Strychnin.

8. Jod.

Dass diese Substanz in einer Reihe von Fällen mehr oder weniger stark aktivierenden Einfluss auf Kupfersalze in ihren oxydierenden Wirkungen ausübt, ist von vornherein schon deshalb zu erwarten, weil das Jod gewissen Stoffen, wie z. B. dem Guajakharze gegenüber, intensiv oxydierend bzw. bläuend wirkt und sodann bekanntlich gebildetes Kupferjodid sehr leicht unter Jodabscheidung in Jodür oder Jodür-Jodid übergeht, woraus sich u. a. die stark bläuende Wirkung konzentrierterer Kupfersalzlösungen auf Jodkaliumstärkekleister erklärt. Allein es übt das Jod, wie Versuche zeigen, auch bei solchen oxydablen Stoffen, welche durch dasselbe nicht oder kaum merklich verändert werden, wie z. B. der Indigolösung, dem Brasilin, Aloin und Paraphenylendiamin eine deutlich aktivierende Wirkung auf Kupfersalze aus, welche sich in der Entfärbung des Indigos und der Rötung der anderen Substanzen kund giebt, während andererseits bei Pyrogallol und Guajakol keine Oxydationswirkung zu konstatieren ist. Ob und inwieweit die eben genannten oxydierenden Wirkungen auf ein starkes indirektes Oxydationsvermögen des bei Einwirkung von Jod auf Kupfersalze entstehenden Kupferjodides zurückzuführen sind, werden spätere unter präzisen Versuchsbedingungen auszuführende Beobachtungen zu entscheiden haben.

9. Haloidsalze.

Sehr bemerkenswert ist der stark aktivierende Einfluss, welchen lösliche Chloride und Bromide (die Jodide kommen wegen der oben unter Jod berührten Verhältnisse hier nicht in Frage) auf gewisse Oxydationsreaktionen der Kupfersalze ausüben und welcher deshalb auch zur Erkennung sehr geringer Mengen von Kupfer oder von Haloidsalz verwendet werden kann. Schon in früheren Mitteilungen über die Guajak-Kupfer-Reaktionen (l. s. c.) habe ich gezeigt, dass jede Kupfersalzlösung (einschliesslich der Kupferchloridlösung), welche infolge stärkerer Verdünnung ohne jegliche Wirkung auf Guajakharz ist, sofort zur Bläuung des letzteren veranlasst wird, sobald auch nur kleine Mengen z. B. von Chlornatrium oder Chlorammonium beigegeben

werden; im fernern ist in der unlängst in dieser Zeitschrift abgedruckten Abhandlung über Veränderungen des Aloins durch Oxydationsmittel, im Anschlusse an die Klunge'schen Aloereaktionen dargelegt worden, wie kleine Mengen von Haloidsalz die rasche Bildung von Aloinrot bei Kontakt von Aloinlösungen mit Kupfersalz herbeiführen. Ohne auf jene bereits bekannten Thatsachen des weiteren zurückzukommen, mag immerhin bemerkt werden, dass sich die besagte „aktivierende“ Wirkung, für welche ich eine befriedigende Erklärung noch nicht zu finden vermag, nicht auf die genannten beiden Fälle beschränkt, sondern u. a. auch bei Paraphenylendiamin in sehr auffälliger Weise zu beobachten ist, während dagegen bei anderen Substanzen, wie z. B. bei Indigo, Brasilin, Anilin, Guajakol entweder keine oder höchstens eine schwache Erregung der oxydierenden Wirkung des Kupfersalzes bemerkt wird.

An dieser Stelle findet sich wohl der passende Anlass, auf die schon in der Einleitung angedeutete, durch die Erfahrungen von E. Paetzold (l. s. c.) nahegelegte Abänderung bei den Guajakharzreaktionen hinzuweisen, welche darin besteht, dass überall da, wo nicht besondere Rücksichten den bisherigen Modus der Anwendung alkoholischer Guajakharzlösung nahelegen, an Stelle der letzteren eine 1—2 prozentige Lösung natürlichen Guajakharzes in Chloroform (oder aber eine entsprechend schwächere, d. h. $\frac{1}{2}$ bis 1 prozentige Lösung von Guajakonsäure in Chloroform) benützt wird. Diese gelbe Lösung nimmt beim Schütteln mit einer wässrigen Flüssigkeit, in der sich irgend eine das Guajakharz bzw. die Guajakonsäure verändernde oxydierende Reaktion vollzieht, in dem Masse der Bildung von Guajakblau eine mehr oder weniger tiefblaue Farbe an, welche sich nach der Abtrennung der Chloroformschicht durch relativ grosse Stabilität auszeichnet, während bekanntlich die gebläute weingeistige Guajaklösung sich meist bald verändert. Diese Art der Fixierung des Guajakblaus in der Chloroformlösung erhöht die Empfindlichkeit der Reaktionen in auffallender Weise und lässt sich auch da verwerten, wo eine mit viel Wasser versetzte, eine weisslich opalisierende Mischung darstellende Guajaktinktur zur Beobachtung eines Oxydationsvorganges benützt werden soll. Es genügt, diese Flüssigkeit mit einer kleinen Menge Chloroform durchzuschütteln, um die allerkleinsten Quantitäten gebildeten Guajakblaus sogleich zu erkennen. Unumgänglich ist jedoch bei allen mittelst Guajak-Chloroformlösung vorzunehmenden Versuchen der Ausschluss direkten grelleren Lichtes, insbesondere direkter Sonnenstrahlen, da die Lösungen des Harzes in Chloroform bei vollem Lichtzutritt zu spontaner Oxydation unter Bläuung sehr geneigt sind. Eine auf kleine Mengen von Essigsäure zurückgehende saure

Reaktion der wässerigen Flüssigkeiten ist bei diesen Versuchen ohne Belang, während bekanntlich die Gegenwart stärkerer Säuren und Alkalien Bildung und Bestand des Guajakblaus stark beeinträchtigen.

10. Ammoniak und Pflanzenbasen.

Schon aus früheren Beobachtungen ist bekannt, dass eine bis zur Farblosigkeit oder richtiger bis zur Indifferenz gegen Guajaklösung verdünnte Kupfersalzlösung sofort energisch bläuend auf besagtes Reagens einwirkt, sobald dieselbe durch Zusatz kleiner Mengen Ammoniak blaue Färbung und schwach alkalische Reaktion angenommen hat. Ja, es lässt sich die ammoniakhaltige Kupferlösung noch weiter, unter Umständen bis zur Farblosigkeit, verdünnen, ohne die bläuende Wirkung auf Guajak einzubüssen. Diese aktivierende Wirkung kleiner Ammoniakmengen lässt sich nicht allein bei Guajakharz, sondern auch noch in anderen Fällen beobachten, wie denn z. B. Indigolösung in der Wärme rasch durch solche ammoniakhaltige Kupferlösungen entfärbt wird, welche an und für sich unter sonst gleichen Umständen ohne Wirkung oder nur von sehr langsamer Wirkung auf die Indigolösung sein würden. Dieses Verhalten der ammoniakhaltigen Kupferlösungen zu Guajakharz- und zu Indigolösung kann demnach, ähnlich wie bei der Guajak-Kupfer-Blausäurereaktion, zum Nachweise kleiner Mengen sowohl von Ammoniak als von Kupfer benützt werden.

Eine analoge aktivierende Wirkung, welche sich jedoch keineswegs etwa in allen Fällen auf die Bildung von Kupferoxyd bezw. Kupferoxydhydrat zurückführen lässt, äussern aber auch verschiedene andere basische Substanzen, so namentlich eine Reihe von Alkaloiden, eine Thatsache, die demnächst in hiesigem Institute zum Gegenstand eingehenderen Studiums gemacht werden soll und die sich zunächst bei orientierenden Versuchen über die Schlagdenhauffen'sche Reaktion auf Alkaloide¹⁾ ergab. Das betreffende Reagens, welches namentlich auch zur Unterscheidung der Pflanzenbasen von Glykosiden und sonstigen neutralen Bitterstoffen dienen soll, besteht aus einer Mischung kaltesättigter Quecksilberchloridlösung und alkoholischer Guajakharzlösung, welche letztere durch das genannte Metallsalz an und für sich nicht verändert wird. Der kleinste Zusatz eines freien Alkaloides zu dieser Flüssigkeit verursacht die Bläuung derselben, was sich in besonders auffallender Weise bei Atropin beobachten lässt, welche Pflanzenbase bekanntlich aus Quecksilberchloridlösung Quecksilberoxyd auszuschcheiden vermag, das auf Guajakharz stark bläuend wirkt. Die besagte Wirkung tritt aber auch bei zahlreichen anderen Alkaloiden ein, welche in einer

¹⁾ Siehe Union pharmaceutique 1874, S. 37.

Quecksilberchloridlösung keine Abscheidung von Oxyd verursachen und ebenso bei Anwendung von anderen schwach basischen Stoffen, wie z. B. den Karbonaten der alkalischen Erden oder alkalisch reagierenden Salzen wie Borax, Natriumacetat u. s. w. Weitere Beobachtungen über die fraglichen Reaktionen zeigten sehr bald, dass die Kupfersalze hinsichtlich ihrer oxydierenden Wirkung auf Guajakharz bzw. Guajakonsäure sowie auf Aloin ein ganz analoges Verhalten zeigen, so dass z. B. eine Guajakharz-Chloroformlösung durch sehr stark verdünntes Kupfersalz nach Zusatz kleiner Mengen von Atropin, Strychnin, Veratrin etc. stark gebläut wird und zwar auch in solchen Fällen, wo das betreffende Alkaloid aus Kupferlösung kein Kupferoxyd auszuscheiden vermag. In ganz ähnlicher Weise verhält sich auch eine Lösung von Silbernitrat; auch hier lassen sich aktivierende Wirkungen basischer Substanzen beobachten, welche den Charakter von Kontaktwirkungen zu tragen scheinen, an diesem Orte jedoch nicht weiter besprochen werden können.

II. Wasserstoffsuperoxyd.

Die Beobachtungen, welche s. Z. Schönbein über aktivierende Wirkungen einer stark reduzierenden Substanz, nämlich der schwefligen Säure, auf das Oxydationsvermögen gewisser Verbindungen wie z. B. der Ferrisalze, der Chlorate und Nitrate, sowie auch des freien Sauerstoffes mitgeteilt hatte, legten die Frage nahe, ob nicht auch dem Wasserstoffsuperoxyde, welches bekanntlich die rätselhafte Doppelnatur einer unter Umständen stark oxydierenden, unter anderen Umständen stark reduzierenden Substanz aufweist, analoge Wirkungen auch gegenüber Kupfersalzen zukommen könnten. Die in dieser Richtung vorgenommenen Versuche bejahen diese Frage in unzweideutiger Weise. Das genannte Superoxyd verstärkt und beschleunigt gewisse Oxydationswirkungen von Cuprisalzen in auffallendem Grade. Ganz besonders ist dies der Fall bei der Wirkung auf Indigoblau, Jodkaliumstärkelösung, Guajakharz, Cyanin, Anilin, Guajakol und Aloin, in etwas schwächerem Grade auch bei anderen oxydablen Stoffen, während dagegen bei Alkaloiden keinerlei Oxydationsfärbungen zu erzielen sind. Die verschiedenen, durch Auftreten oder Verschwinden starker Färbungen sich verratenden Oxydationswirkungen, welche auch durch stärkere Wasserstoffsuperoxydlösungen für sich allein nicht verursacht werden, treten schon bei Anwendung sehr verdünnter Superoxydlösungen (z. B. von 1—3 ‰ H_2O_2) deutlich auf und zeigen sich in vielen Fällen (z. B. bei Einwirkung auf Jodkaliumstärkelösung) auch dann, wenn schwach alkalisch gemachte Kupferlösungen mit der Lösung des Super-

oxydes versetzt werden¹⁾. Was die aktivierende Wirkung des Superoxydes auf ein Gemisch von Kupfersalz und Aloinlösung betrifft, wobei das Auftreten der tief himbeerroten Färbung besonders rasch in der Wärme, weit langsamer in der Kälte eintritt, so soll hier beigefügt werden, dass dieses Verhalten, unabhängig von den hier beschriebenen Versuchen, schon früher von Hirschsohn²⁾ erwähnt und als Aloinreaktion empfohlen worden ist.

Meines Erachtens sind die angeführten aktivierenden Wirkungen des Wasserstoffsuperoxydes auf Kupfersalze darauf zurückzuführen, dass bei Kontakt der letzteren mit dem Superoxyde durch die reduzierende Eigenschaft desselben oder, um im Sinne einer Schönbein'schen Auffassung zu reden, durch die Tendenz des Metallsalzes und des Superoxydes zur Depolarisation ihres Sauerstoffes, das oxydierende Vermögen des Cuprisalzes erhöht und angeregt wird.

12. Schweflige Säure und Sulfite.

Nach den Erfahrungen, welche über die aktivierenden Eigenschaften der schwefligen Säure (sowie löslicher Sulfite) gegenüber verschiedenen Oxydationsmitteln, wie Chromsäure, Chlorsäure, Salpetersäure, Eisenoxydsalzen etc. schon vorliegen, war zu erwarten, dass solche Wirkungen auch bei den Kupfersalzen zu beobachten sein würden. Die Feststellung derselben wird selbstverständlich dadurch erschwert, dass verschiedene gefärbte Oxydationsprodukte und Reaktionsprodukte, wie z. B. das Guajakblau, das Jodamylum usw. durch schweflige Säure sehr leicht verändert bezw. entfärbt werden. Nichtdestoweniger lassen sich bei sorgfältigem Verfahren sehr deutlich stark aktivierende Wirkungen z. B. bei der Einwirkung von Kupfersalz auf Indigolösung, sowie auf Guajakharz beobachten, während bei anderen oxydablen Körpern, wie z. B. bei Aloin, Guajakol etc. eine solche Wirkung nicht sicher zu konstatieren ist. Die erwähnte aktivierende Wirkung der schwefligen Säure, welche auch bei den wasserlöslichen Sulfiten zu konstatieren ist und ohne Zweifel mit den stark reduzierenden Eigenschaften dieser Verbindungen in Beziehung steht, entspricht vollkommen denjenigen analogen Wirkungen gegenüber schon genannten Oxydationsmitteln,

¹⁾ Wenn etwas konzentriertere alkalisch gemachte Kupferlösungen mit Wasserstoffsuperoxydlösung vermischt werden, so scheidet sich eine dunkelbraune Verbindung (Kupfersuperoxyd?) ab, welche mit ungewöhnlich starkem Oxydationsvermögen begabt ist und sich mit überschüssig vorhandenem Wasserstoffsuperoxyd unter stürmischer Sauerstoffentwicklung und bedeutender Temperaturerhöhung zersetzt.

²⁾ Pharm. Zentralh. 1900, S. 63.

welche teils bereits durch die Mitteilungen von C. F. Schönbein bekannt geworden sind, teils in einer späteren Abhandlung des Verf. beschrieben werden sollen.

13. Kolloidale Edelmetalle (Platin und Gold).

Die vor einiger Zeit von G. Bredig (s. letzte Jahrgänge d. Zeitschr. f. physikal. Chemie) auf elektrischem Wege hergestellten Lösungen verschiedener kolloidaler Metalle, besonders des Platins und Goldes zeigten bei den von genanntem Forscher mit denselben angestellten Versuchen so auffällige katalysierende und mehrfach an Fermente, namentlich an Oxydationsfermente erinnernde Eigenschaften, dass an eine aktivierende Wirkung dieser eigentümlichen Lösungen bei den Oxydationsreaktionen der Kupfersalze gedacht werden musste. Solche aktivierende Wirkungen lassen sich in der That sowohl bei der dunkelbraun gefärbten Platinlösung, wie bei der tief rötlichblauen Goldlösung beobachten und äussern sich bei der ersteren in besonders intensiver Weise bei der Reaktion mit Guajakharz, sowie mit Paraphenylen-diamin, schwächer, aber deutlich wahrnehmbar, bei Aloin, während die Goldlösung deutlich bemerkbare aktivierende Wirkung nur bei Guajak und in schwächerem Grade bei Pyrogallol aufweist, wobei bemerkt werden mag, dass bei der Einwirkung der mit Platin- oder Goldlösung versetzten stark verdünnten Kupfersalzlösung auf Guajakharz die Reaktion sich nur dann deutlich beobachten lässt, wenn mit einer Chloroformlösung des Harzes (oder der Guajakonsäure) operiert wird. Es kann demnach keinem Zweifel unterliegen, dass auch gewissen, auf bestimmte Art hergestellten Lösungen einiger kolloidaler Metalle das Vermögen zukommt, verschiedene Oxydationswirkungen der Kupfersalze anzuregen bezw. zu verstärken.

Sollen aus den vorstehend über die Kupfersalze mitgeteilten That-sachen allgemeinere Schlüsse gezogen werden, so würde wohl zunächst darauf hinzuweisen sein, dass dieselben die Schönbein'sche Ansicht zu bestätigen scheinen, nach welcher durch Kontakt mit bestimmten Körpern Zustandsveränderungen innerhalb des Moleküls bewirkt werden können. Eine Erweiterung und Ergänzung der oben besprochenen, auf die Kupfersalze bezüglichen Beobachtungen durch die Mitteilung weiterer Versuchsreihen mit anderen Oxydationsmitteln (verschiedenen Metallsalzen, Salzen oxydierender Säuren und organischen Superoxyden) wird der Gegenstand einer späteren Darlegung bilden.