

Mitteilung aus dem pharmazeutischen Institut der
Universität Strassburg i. E.

Alkalische Quecksilberjodidlösung als Reagens auf Hydroxylgruppen.

Von L. Rosenthaler.

(Eingegangen den 15. VIII. 1906.)

Bei Versuchen, mit denen ich das Verhalten von Neßler's Reagens gegen einige Glykoside und Kohlenhydrate prüfte¹⁾, war mir aufgefallen, daß auch diejenigen unter ihnen, welche alkalische Kupferlösung nicht reduzierten, doch leicht durch Neßler's Reagens angegriffen wurden: Beim Erwärmen wurde letzteres sehr bald reduziert. Zur Erklärung dieser Tatsache kamen zwei Möglichkeiten in Betracht: 1. Neßler's Reagens wirkt stärker spaltend als alkalische Kupferlösung. 2. Neßler's Reagens bringt Oxydationen in den nicht hydrolysierten Glykosiden hervor. War letzteres richtig, dann mußten es die Hydroxylgruppen der Glykoside und Kohlenhydrate sein, die der Oxydation unterlagen, und dann war es wahrscheinlich, daß auch andere hydroxylhaltige Körper mit Neßler's Reagens dieselben Erscheinungen zeigten. Ich habe infolgedessen eine Anzahl derartiger Körper auf ihr Verhalten gegen Neßler's Reagens untersucht.

Die Versuche wurden so vorgenommen, daß die zu prüfenden Körper mit Neßler's Reagens erhitzt wurden. Nach dem Eintreten des Siedens wurde noch 1 Minute mit dem Erhitzen fortgefahren. Auf diese Weise wurden zunächst folgende Körper²⁾ untersucht:

A. Einwertige Alkohole.

1. Primäre Alkohole: Methyl- und Äthylalkohol, Äthylenchlorhydrin, Allyl-, Dibrompropyl-, normaler Butyl-, Isobutyl-, normaler Oktyl- und Cetylalkohol; ferner Benzyl- und Zimmtalkohol.
2. Sekundäre Alkohole: Trichlorisopropylalkohol, sek. Butylalkohol, Benzhydrat und Menthol.
3. Tertiäre Alkohole: Tert. Butylalkohol, Amylenhydrat, Dimethylphenyl- und Triphenylkarbinol.

B. Mehrwertige Alkohole: Glykol, Propylenglykol, Glycerin, Pentaerythrit, Mannit, Pinakon.

¹⁾ Pharm. Centralhalle 1906, S. 581.

²⁾ Für die freundliche Ueberlassung eines großen Teils der aufgezählten Körper bin ich Herrn Prof. Dr. Thiele sehr zu Dank verpflichtet.

C. Oxyssäuren (mit alkoholischem Hydroxyl): Milchsäure, Weinstein- und Zitronensäure; Chinasäure.

D. Phenole.

1. Einwertige Phenole: Phenol, o-, m- und p-Xylenol, Guajakol, Kreosol und Thymol.
2. Mehrwertige Phenole: Resorcin, Brenzkatechin, Hydrochinon, Orcin und Phloroglucin.

E. Phenolsäuren: Salicylsäure und Gallussäure.

Außerdem α -Dichlorhydrin, Milchsäure- und Trichlormilchsäure-äthylester.

Von den meisten dieser Körper wird Neßler'sches Reagens unter den oben geschilderten Versuchsbedingungen reduziert, und zwar von allen Körpern mit primär- oder sekundär-alkoholischer Hydroxylgruppe mit Ausnahme von Benzhydrol, Oktyl- und Cetylalkohol. Wenn man aber die drei letzten Körper einige Stunden mit Neßler's Reagens am Rückflußkühler erhitzt, so werden sie gleichfalls oxydiert, am wenigsten der Cetylalkohol. Offenbar werden diese Körper um so schwerer angegriffen, je schwerer sie in Wasser (und wässriger Alkalilauge) löslich sind. Bei den leichtlöslichen Alkoholen, Methyl- und Äthylalkohol, Glycerin u. a. findet die Einwirkung schon in der Kälte sehr rasch statt.

Die Körper mit tertiär-alkoholischem Hydroxyl reduzieren Neßler's Reagens nicht. Tertiärer Butylalkohol und Amylenhydrat geben unter den von mir eingehaltenen Versuchsbedingungen lediglich gelbe Niederschläge, und auch als Amylenhydrat mit Neßler's Reagens drei Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt wurde, waren nur Spuren von metallischem Quecksilber zu sehen.

Das Verhalten, welches die phenolische Gruppen besitzenden Körper gegen Neßler's Reagens zeigen, ist weniger übersichtlich als das der Alkohole. Keine Reduktion bewirken Phenol, Salicylsäure Guajakol, Thymol, Resorcin, Phloroglucin und Orcin. Die anderen Phenole wirken reduzierend, doch so, daß bei den Xylenolen und ganz besonders bei der o- und p-Verbindung die Reduktion nur äußerst schwach und auch bei Kreosol nicht sehr bedeutend ist, während Hydrochinon, Brenzkatechin und Gallussäure stark reduzierend wirken. (Brenzkatechin gibt in der Kälte zunächst mit Neßler's Reagens eine starke Grünfärbung.)

Ähnlich wie Neßler's Reagens verhält sich auch eine andere alkalische Quecksilberjodidlösung, die Sachsse'sche Flüssigkeit, nicht dagegen die nach Knapp genannte alkalische Quecksilbercyanidlösung. Man kann zwar auch mit ihr alkoholische Körper oxydieren, aber ihre

Einwirkung ist eine viel weniger energische, und man kann sie z. B. mit Aethylalkohol lange am Rückflußkühler erhitzen, ohne mehr als ganz schwache Ausscheidungen von Quecksilber zu erhalten.

Was aus allen diesen Körpern unter dem Einfluß der alkalischen Quecksilberjodidlösungen wird, bedarf noch weiterer Untersuchung. Die primären Alkohole werden wohl zunächst zu Aldehyden oxydiert werden, die dann durch das Alkali weiter verändert werden; dagegen dürfte es möglich sein, Ketone aus sekundären Alkoholen mit Hilfe von Neßler's Reagens zu gewinnen, da dieses durch einige Ketone, z. B. Aceton, Diäthyl- und Methyläthylketon, wenigstens beim Reagensglasversuch, nicht reduziert wird¹⁾. Jedenfalls läßt sich das Neßler'sche Reagens zur Prüfung auf primär- und sekundär-alkoholische Hydroxylgruppen anwenden und zur Unterscheidung dieser von tertiären. Handelt es sich um einen Oxyaldehyd, dessen Aldehydgruppe ja gleichfalls auf Neßler's Reagens reduzierend wirkt, so muß diese, ehe man auf Alkoholgruppen prüft, auf bekannte Weise oxydiert werden.

Als weitere Nutzenwendungen aus den beschriebenen Reaktionen kommen in Betracht: die Prüfung des Amylenhydrats auf Gärungsamylalkohol und die der Zitronensäure auf Weinsäure. Ferner mahnt das Verhalten alkalischer Quecksilberjodidlösungen gegen hydroxylhaltige Körper zur Vorsicht bei ihrer Verwendung zum Nachweis und zur Bestimmung des Zuckers in der Harnanalyse.

Untersuchungen über die Alkaloide des Tabaks.

Von Amé Pictet.

Bei Betrachtung der zahlreichen Arbeiten, deren Gegenstand der Tabak gewesen ist, möchte es scheinen, daß seine chemische Zusammensetzung jetzt bis in die kleinsten Details bekannt sein müßte. Indessen ist dies durchaus nicht der Fall. Zwar besitzen wir zur Genüge genaue Angaben über die mineralischen Bestandteile und die in dem Tabak enthaltenen organischen Säuren, sowie über das hauptsächliche Alkaloid desselben, das Nikotin, wogegen wir über die sonstigen basischen Bestandteile sehr wenig wissen. Ueber die in dem Tabak enthaltenen Harze, Terpene oder Kampfer, denen zwar keine physiologische Wirkung zukommt, auf die jedoch das Aroma zum Teil zurückzuführen ist, ist

¹⁾ Auch auf doppelte Bindung ist, wie aus dem Verhalten gegen Zimmtsäure zu entnehmen, Neßler's Reagens ohne Einfluß.