

2. Es wurden die Tensionen mehrerer Sulfate bestimmt (Eisen-, Aluminium-, Chrom-, Kupfer-, Cer-, Thor- und Titansulfat).

3. Bei der Bestimmung der Tensionen wurden folgende Beobachtungen gemacht:

a) Es findet keine Druckerniedrigung bei der Tension weitgehend zersetzter Sulfate statt; es ist damit eine feste Lösung von Sulfat und Oxyd in wesentlichen Beträgen ausgeschlossen.

b) Normales Eisen-, Aluminium- und Thorsulfat bilden keine basischen Sulfate als selbständige Zersetzungsprodukte; sie zersetzen sich direkt zu Oxyd.

b) Normales Chrom- und Titansulfat in wasserfreiem Zustande wurden nicht erhalten; beide Metalle bilden jedoch je zwei wohl definierte basische wasserfreie Sulfate, deren Drucke gemessen, deren Existenzbereich, sowie ihre Darstellung beschrieben wurde. Es sind $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3$, $2\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3$, bzw. $\text{TiO}_2 \cdot \text{SO}_3$ und $2\text{TiO}_2 \cdot \text{SO}_3$.

d) Kupfersulfat bildet neben dem normalen nur das schon bekannte Sulfat $2\text{CuO} \cdot \text{SO}_3$; ein Cuprosulfat konnte durch Reduktion von Cuprisulfat mit Schwefeldioxyd nicht erhalten werden.

e) Cerisulfat zersetzt sich unter Sauerstoffentwicklung zu Cerosulfat.

4. Es wurden die Schwefelsäureanhydrid-Partialdrucke einiger Sulfate aus den Gesamttensionen und daraus die Reaktionswärmen berechnet.

5. Es wurde die Kenntnis der Sulfattensionen zur Ausarbeitung einer quantitativ-analytischen Trennungsmethode benutzt und die Trennung an einem Beispiel — Eisen und Zink — durchgeführt.

Karlsruhe i. B. Chemisches Institut der Techn. Hochschule.

127. R. Wolfenstein und A. Wolff: Über Pseudomorphosen organischer Persulfate¹⁾.

(Eingegangen am 30. Januar 1908.)

Unter Pseudomorphie versteht man bekanntlich die Erscheinung, bei welcher die Gestalt, die eine Substanz äußerlich zeigt, nicht für diese selbst charakteristisch ist, sondern vielmehr für diejenige Verbindung, aus der sie durch chemische oder mechanische Einflüsse entstanden ist. Es ist also von dem ursprünglichen Körper bloß die äußere Form übrig geblieben.

¹⁾ Siehe A. Wolff, Dissertation. Berlin.

In der vorliegenden Untersuchung, die sich auf die Pseudomorphosen der Persulfate einiger Chinaalkaloide bezieht, handelt es sich nun um einen bei Pseudomorphosen organischer Verbindungen noch nicht beobachteten Fall, nämlich um eine intramolekulare Umlagerung ohne Änderung der atomaren Zusammensetzung. Die durch Pseudomorphie entstandenen Verbindungen besitzen also dieselbe analytische Zusammensetzung wie die Ausgangsmaterialien.

Im speziellen sind diesbezüglich in dieser Arbeit die neutralen und sauren Chinin- und Cinchonin-Persulfate untersucht worden.

Diese Salze zeigen nämlich beim Erhitzen im trockenen Zustande ein höchst auffallendes Verhalten. Erhitzt man z. B. saures Chininpersulfat im Luftbad, indem man die Temperatur langsam von 80—120° innerhalb von etwa 8 Tagen ansteigen läßt, so färben sich die Krystalle gelb, dann rotgelb und schließlich rubinrot unter Beibehaltung ihres durchsichtigen, klaren Ansehens und ihrer ursprünglichen, deutlich ausgeprägten, großen, schönen Krystallform. Auch das Gewicht der Krystalle erleidet fast keine Veränderung; es scheint nur eine Gewichtszunahme von etwa $\frac{1}{10}$ % im Durchschnitt stattzufinden. Das Erhitzen der Persulfatkrystalle muß aber äußerst vorsichtig geleitet werden, denn bei der geringsten Überhitzung verpufft die Substanz unter vollständiger Verkohlung und Entwicklung von Schwefelsäuredämpfen.

Die durchgreifende Veränderung, die durch das Erhitzen aber stattgefunden hat, läßt sich leicht erkennen. Die ursprünglich sehr schwer löslichen Persulfatkrystalle sind in Wasser spielend leicht löslich geworden und die oxydierende Wirkung der Persulfatsalze ist gänzlich verschwunden. Daß die Krystallform, die der Körper beibehalten hat, demselben an sich nicht mehr zukommt, erkennt man auch daran, daß das erhitzte Salz, zur Lösung gebracht, nicht wieder in den krystallisierten Zustand zurück zu bringen ist; es läßt sich vielmehr aus wäßriger Lösung nur als gelatinöse Masse erhalten, bezw. durch Zusatz von Alkohol als amorpher Körper ausfällen. Setzt man zu der wäßrigen Lösung nur soviel Alkohol, daß gerade eine Trübung beginnt, filtriert und hängt einen Krystall des Umwandlungsproduktes in die Lösung, so wächst der Krystall nicht, und es erfolgt auch bei längerem Stehen und bei den verschiedensten Variationen keine Krystallisation.

Aus diesen Beobachtungen schien hervorzugehen, daß hier eine Pseudomorphie vorläge. Die Richtigkeit dieser Annahme wurde in exakter Weise durch die optische Untersuchung bewiesen, indem die Untersuchung des inzwischen leider verstorbenen Hrn. Professor W. Müller vom Mineralogischen Institut der Kgl. Technischen Hoch-

schule, Berlin, ergab, daß die Krystalle des Chininpersulfats Doppelbrechung besitzen, also anisotrop sind. Den Erhitzungsprodukten kommt dagegen nur einfache Brechung zu, was auf isotrope Körper schließen läßt.

Eine ähnliche Reaktion wie die Hitze, scheint auch das Licht auf diese Persulfate auszuüben; wenigstens färben sich die ursprünglich rein weißen Chininpersulfatkrystalle gelb bis gelbrot, und zwar viel schneller, als es bei anderen Chininpräparaten geschieht. Gleichzeitig nimmt auch ihre Wasserlöslichkeit stark zu.

Es handelte sich nun weiter darum, die Art der chemischen Umwandlung zu erfahren, welche die Persulfate hierbei erlitten hatten. Wie schon erwähnt, ist der peroxydische Sauerstoff nach dem Erhitzen der Persulfate verschwunden. Ferner zeigte sich, daß auch die Sulfogruppe in Reaktion getreten sein mußte, da die Persulfate die Schwefelsäuregruppe schon beim Erwärmen ihrer wäßrigen, mit etwas Salzsäure erhitzten Lösung abspalten, während bei dem Erhitzungsprodukt der Persulfate dies nur unvollkommen geschah. Zur quantitativen Bestimmung des Schwefels war vielmehr ein Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 120° nötig. Offenbar hatte die Sulfogruppe während des Erhitzens eine sulfurierende Wirkung auf das Chininmolekül ausgeübt und war teilweise in dasselbe eingedrungen. Das erwies sich auch, als die wäßrige Lösung des umgewandelten sauren Chininpersulfats mit Soda versetzt wurde, wodurch an Stelle von Chinin eine Base ausfiel, die wechselnde Mengen von Schwefel enthielt, im übrigen aber ziemlich stark verharzt war, so daß eine analysenfähige Substanz daraus nicht erhalten werden konnte.

Es ließ sich aber aus dem Erhitzungsprodukt des sauren Chininpersulfats eine schwefelfreie Base isolieren, die sich vom Chinin durch den Mehrgehalt eines Sauerstoffatoms unterschied, wenn so verfahren wurde, daß man das Umwandlungsprodukt in wäßriger Lösung auf 120° erhitzte, wodurch der Schwefel abgespalten wurde. Dann ließ sich durch fraktionierte Fällung mit Sodalösung ein hell gefärbtes Produkt erhalten, das sich schon äußerlich durch seine Schwerlöslichkeit in Äther vom Chinin unterschied. Schmp. 113—115°.

0.1838 g Sbst.: 0.4772 g CO₂, 0.1270 g H₂O. — 0.2188 g Sbst.: 0.5664 g CO₂, 0.1450 g H₂O. — 0.2085 g Sbst.: 14.7 ccm N (21°, 756 mm).

C₂₀H₂₄N₂O₃. Ber. C 70.6, H 7.05, N 8.2.

Gef. » 70.8, 70.6, » 7.6, 7.4, » 8.0.

In ähnlicher Weise wie das saure Chininpersulfat verhielt sich das saure Cinchoninpersulfat beim Erwärmen, indem auch hier eine Pseudomorphose eintrat, welche sogar schon bei einer Temperatur von 60—80° im Verlaufe von 3—4 Tagen beendet war. Bei dem so er-

haltenen Umwandlungsprodukt des sauren Cinchoninpersulfats war ebenfalls eine Sulfurierung eingetreten, denn die Schwefelsäure ließ sich aus diesem Umwandlungsprodukt erst beim Erhitzen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr bei 180° abspalten. Andererseits hatte eine ziemlich weitgehende Oxydation des Cinchoninmoleküls stattgefunden. Man konnte nämlich zuerst zwar durch vorsichtiges fraktioniertes Fällen mit verdünnter Sodalösung eine gewisse Menge Cinchonin ausfällen, aber aus den Mutterlaugen dieser Cinchoninausfällung ließ sich nach dem Ansäuern durch Pikrinsäure ein hellgelbes, amorphes, schwefelfreies Pikrat vom Schmp. 210° erhalten. Bei der Analyse zeigte sich nun, daß hier ein Abbauprodukt des Cinchonins von der Formel $C_7H_{11}NO_4$ vorliegt, welches, vielleicht zufällig, annähernd die gleiche prozentuale Zusammensetzung wie die Loiponsäure besitzt. Jedenfalls spricht auch die Löslichkeit dieser Verbindung in Soda für das Vorliegen einer Carbonsäure.

0.1989 g Sbst.: 0.2857 g CO_2 , 0.0580 g H_2O . — 0.1730 g Sbst.: 0.2496 g CO_2 , 0.0470 g H_2O . — 0.1965 g Sbst.: 25.2 ccm N (22°, 763 mm). — 0.2085 g Sbst.: 27 ccm N (21°, 766 mm).

$C_{13}H_{14}N_4O_{11}$. Ber. C 38.81, H 3.48, N 13.93.
Gef. » 39.18, 39.34, » 2.96, 3.02, » 14.58, 14.85.

Der ganze vorliegend beschriebene Reaktionsverlauf beim Erhitzen dieser Persulfate des Chinins bezw. des Cinchonins ist, wie sich aus den obigen Ausführungen ergibt, jedenfalls ein komplizierter Prozeß: ein gewisser Teil des Chinins, bezw. des Cinchonins bleibt beim Erhitzen unverändert, ein anderer wird mehr oder weniger oxydiert, ein dritter wird sulfuriert, und schließlich ist auch der ganze peroxydische Sauerstoff verschwunden.

Es ist daher doppelt auffallend, wie sich alle diese Reaktionen in dem klaren, durchsichtigen, festen Krystall abspielen können, ohne daß sich weder eine Gewichts-, noch eine Analysenänderung der ursprünglichen Substanz bemerkbar macht, so daß nur eine genaue chemische Untersuchung von allen diesen Umwandlungen Kenntnis gibt.

Das ausgesprochene hervorragende Krystallisationsvermögen dieser Persulfate, das es ermöglichte, die im Vorliegenden beschriebenen Erscheinungen der Pseudomorphie klar zu erkennen, läßt sich übrigens auch bei den verschiedensten Alkaloiden dazu benutzen, diese zu isolieren bezw. rein darzustellen.

Experimenteller Teil.

Organische Persulfate sind bis jetzt nur in einem englischen Patent von Auguste und Louis Lumiere¹⁾ beschrieben worden. Diese Autoren stellten

¹⁾ Engl. Patent No. 25152 [1899].

die Persulfate dar, durch Einwirkung des Bariumpersulfates auf die Sulfate der betreffenden Basen. Bei der Gewinnung der Persulfate kann die Anwendung des Bariumpersulfates nur dann in Betracht kommen, wenn das darzustellende Persulfat in Wasser leicht löslich ist. Bei der Darstellung schwer löslicher Persulfate ist indeß die Anwendung von Bariumpersulfat ausgeschlossen, weil dabei eine gleichzeitige Ausscheidung des Bariumsulfats stattfinden würde und eine Trennung von diesem fast unmöglich ist.

Die vorliegenden Persulfate, die in Wasser sehr schwer löslich sind, wurden von uns dargestellt durch Umsetzung von Kalium- oder besser noch von Ammoniumpersulfat mit einem Salze des Chinins resp. Cinchonins. Bei der Darstellung von sauren Persulfaten der Chinaalkaloide sind hierbei saure Salze zu verwenden; zur Darstellung von neutralen Persulfaten neutrale Chinasalze¹⁾.

Saures Chinin-persulfat, $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot H_2S_2O_8$.

Man löst Chininsulfat, $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2 \cdot H_2SO_4 + 8H_2O$ (10 g), in verdünnter Schwefelsäure (1000 ccm 0.15-prozentiger Säure) und versetzt diese Lösung mit Kaliumpersulfat (10 g in einem Liter Wasser). Nach etwa zweitägigem Stehen ist die blaue Fluorescenz der Lösung verschwunden, die Lösung färbt sich rötlich, und eine reichliche Abscheidung schöner, großer, prismatischer Krystalle von weißgelber Farbe hat stattgefunden. Ausbeute: 10 g. Beim Arbeiten mit Ammoniumpersulfat, mit dem man in konzentrierterer Lösung die Versuche anstellen kann, verläuft die Ausscheidung in kürzerer Zeit. Zur Analyse wurden die Krystalle im Exsiccator getrocknet.

0.2128 g Sbst.: 0.3620 g CO_2 , 0.1010 g H_2O . — 0.3206 g Sbst.: 15.2 ccm N (21°, 763.5 mm). — 0.3751 g Sbst.: 0.3396 g $BaSO_4$.

$C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot H_2S_2O_8$. Ber. C 46.3, H 5.0, N 5.4, S 12.3.

Gef. » 46.4, » 5.3, » 5.4, » 12.4.

Die Löslichkeit des sauren Chininpersulfats beträgt bei 15° 1 in 1270 Teilen Wasser.

Neutrales Chinin-persulfat, $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2 \cdot H_2S_2O_8$.

Die Darstellung des neutralen Chininpersulfats geschah etwas abweichend von der des sauren Chininpersulfats, da das neutrale Chininpersulfat in kaltem Wasser zu schwer löslich ist. Deswegen wurde das verhältnismäßig leicht lösliche neutrale Chininchlorhydrat genommen.

Neutrales Chininchlorhydrat, $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot HCl + 2H_2O$, (10 g) wurde in Wasser (500 g) gelöst und mit einer Lösung von überschüssigem Ammoniumpersulfat (5 g in 50 ccm Wasser) versetzt. Dabei findet augenblicklich die Ausscheidung feiner Krystallnadelchen statt.

¹⁾ Die Salze von der Formel N_2Ac_2 werden im Folgenden ihrer sauren Reaktion wegen als saure, die Salze von der Formel N_2Ac als neutrale Salze bezeichnet.

0.1763 g Sbst.: 0.3675 g CO₂, 0.0970 g H₂O. — 0.2636 g Sbst.: 15.6 ccm N (24°, 764 mm). — 0.3223 g Sbst.: 0.1770 g BaSO₄.

(C₂₀H₂₄N₂O₂)₂·H₂S₂O₈. Ber. C 57.0, H 5.9, N 6.6, S 7.6.
Gef. » 56.8, » 6.1, » 6.7, » 7.5.

Ein Teil des Salzes löst sich bei 15° in 1200 Teilen Wasser.

Saures Cinchonin-persulfat, C₁₉H₂₂N₂O·H₂S₂O₈ + 1/2 H₂O.

Cinchonin (10 g) wird in etwa der zehnfachen Menge Wasser suspendiert und mit (100 g) überschüssiger verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis Lösung der Base erfolgt und eine Lösung von überschüssigem Ammoniumpersulfat in Wasser (10 g in 100 ccm) hinzugefügt. Nach kurzem Stehen scheiden sich die seidenglänzenden Krystallnadelchen ab. Ausbeute 13 g.

Analyse der im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure getrockneten Substanz:

0.2179 g Sbst.: 0.3641 g CO₂, 0.1113 g H₂O. — 0.1998 g Sbst. 9.6 ccm N (21°, 769 mm). — 0.3725 g Sbst.: 0.3375 g BaSO₄. — 0.4488 g Sbst.: 0.0080 g Gewichtsverlust bei 85°.

C₁₉H₂₂N₂O·H₂S₂O₈ + 1/2 H₂O. Ber. C 45.9, H 5.0, N 5.6, S 12.8, H₂O 1.8.
Gef. » 45.6, » 5.6, » 5.6, » 12.4, » 1.8.

Das Cinchoninpersulfat behält das Krystallwasser beim Trocknen im Vakuum über Phosphorsäureanhydrid. Ein Teil Salz löst sich bei 15° in etwa 120 Teilen Wasser.

Neutrales Cinchonin-persulfat, (C₁₉H₂₂N₂O)₂·H₂S₂O₈.

Neutrales Cinchoninsulfat, (C₁₉H₂₂N₂O)₂·H₂SO₄ + 2H₂O (10 g), wird in Wasser (1000 g) gelöst und mit überschüssigem Kalium- oder Ammoniumpersulfat (10 g in 100 ccm Wasser) versetzt. Bei eintägigem Stehen in starker Kälte scheiden sich lange, prismatische, fast farblose Krystalle ab. Ausbeute 10 g.

0.2206 g Sbst.: 0.4718 g CO₂, 0.1250 g H₂O — 0.3000 g Sbst.: 19.1 ccm N (19°, 757 mm). — 0.3287 g Sbst.: 0.1900 g BaSO₄.

(C₁₉H₂₂N₂O)₂·H₂S₂O₈. Ber. C 58.3, H 5.9, N 7.2, S 8.2.
Gef. » 58.3, » 6.3, » 7.3, » 7.9.

Ein Teil Salz löst sich bei 15° in 930 Teilen Wasser.

Nach dem Erhitzen war die chemische Zusammensetzung der einzelnen Persulfate vollkommen gleich geblieben bis auf das saure Cinchoninpersulfat, das das Krystallwasser verloren hatte.

1. Umwandlungsprodukt des sauren Chinin-persulfats.

0.2344 g Sbst.: 0.3966 g CO₂, 0.1173 g H₂O. — 0.3435 g Sbst.: 16.1 ccm N (19°, 755 mm). — 0.3371 g Sbst.: 0.3080 g BaSO₄ (nach Carius).

C₂₀H₂₄N₂O₂·H₂S₂O₈. Ber. C 46.3, H 5.0, N 5.4, S 12.3.
Gef. » 46.2, » 5.5, » 5.3, » 12.5.

2. Umwandlungsprodukt des neutralen Chinin-persulfats.

0.1794 g Sbst.: 0.3766 g CO₂, 0.1048 g H₂O. — 0.3600 g Sbst.: 20.6 ccm N (18°, 762 mm).

(C₂₀H₂₄N₂O₂)₂.H₂S₂O₈. Ber. C 57.0, H 5.9, N 6.6.
Gef. » 57.3, » 6.5, » 6.6.

3. Umwandlungsprodukt des sauren Cinchonin-persulfats.

0.2325 g Sbst.: 0.3985 g CO₂, 0.1135 g H₂O. — 0.3295 g Sbst.: 15.2 ccm N (21°, 754 mm).

C₁₉H₂₂N₂O.H₂S₂O₈. Ber. C 46.7, H 4.9, N 5.7.
Gef. » 46.7, » 5.4, » 5.2.

4. Umwandlungsprodukt des neutralen Cinchonin-persulfats.

0.1700 g Sbst.: 0.3608 g CO₂, 0.0940 g H₂O. — 0.2830 g Sbst.: 16.3 ccm N (19°, 770 mm). — 0.1829 g Sbst.: 0.1071 g BaSO₄ (nach Carius).

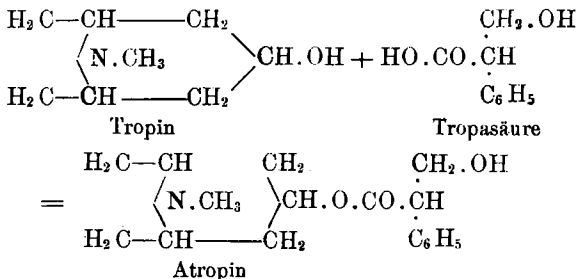
(C₁₉H₂₂N₂O)₂.H₂S₂O₈. Ber. C 58.3, H 5.9, N 7.2, S 8.2.
Gef. » 57.9, » 6.1, » 6.7, » 8.1.

Organisches Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule, Charlottenburg.

128. R. Wolfenstein und L. Mamlock: Über Atropin¹⁾.

(Eingegangen am 13. Februar 1908.)

Das Atropin wurde bekanntlich von Ladenburg²⁾ im Jahre 1883 aus den beiden Spaltungsprodukten des Alkaloids, dem Tropin und der Tropasäure, durch Kondensation mittels verdünnter Salzsäure wieder aufgebaut:



Ladenburg gibt zwar die Menge des so erhaltenen Atropins nicht an, doch läßt sich ein Schluß auf die hierbei zu erzielende

¹⁾ D. R. P. 151189, 157693.

²⁾ Ann. d. Chem. 217, 74 [1883].