

Perjodate als charakteristische Kristallformen.

Von **L. Rosenthaler**.

Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Bern.

(Eingelangt am 18. März 1930.)

An anderer Stelle habe ich bereits darauf hingewiesen, daß es für den Nachweis von Alkaloiden durch charakteristische Kristallfällungen wünschenswert ist, eine größere Zahl von Fällungsmitteln zu besitzen¹⁾. „Je größer die Zahl der charakteristischen Fällungen ist, die man mit einem Alkaloid erzielen kann, desto größer ist die Sicherheit des Nachweises.“ Da zu diesen Reaktionen nur sehr geringe Mengen von Alkaloiden erforderlich sind, so besteht in der Regel kein Hindernis, eine größere Zahl von Fällungsreaktionen auszuführen. Diese Gesichtspunkte rechtfertigen es, immer wieder nach neuen Stoffen zu suchen, die zu dem genannten Zweck anwendbar sein könnten. Da es nun schon seit längerer Zeit bekannt ist, daß sowohl Perchlorsäure²⁾ als Jodsäure³⁾ als mikrochemische Alkaloidreagentien verwendet werden können, so war es von vornherein nicht unwahrscheinlich, daß sich auch unter den Alkaloidperjodaten solche mit charakteristischen und analytisch brauchbaren Kristallformen finden würden. Dies ist auch, wie im folgenden gezeigt wird, der Fall, obgleich die Zahl

¹⁾ L. ROSENTHALER, Reineckes Salz als mikrochemisches Alkaloid-Reagens. Arch. d. Pharmazie, **265**, 319 (1929).

²⁾ G. DENIGÈS, Nouvelle réaction de la cocaïne, applicable à sa recherche microcristalline, Bull. de Pharm. de Bordeaux, **52**, 385 (1912); V. CORDIER, Überchlorsäure als mikrochemisches Reagens, Monatsh. f. Chem., **43**, 525 (1923); L. ROSENTHALER, Alkaloidfällungen mit Natriumperchlorat, Schweiz. Apoth.-Ztg., **61**, 124 (1923).

³⁾ L. ROSENTHALER, Jodsäure als mikrochemisches Reagens zum Nachweis organischer Basen. Schweiz. Apoth.-Ztg., **59**, 477 (1921).

der Alkaloide, die durch die Kristallform ihrer Perjodate nachgewiesen werden können, verhältnismäßig klein ist. Dies ist übrigens in analytischer Hinsicht nur von Vorteil, da die Bedeutung der Reaktion in denjenigen Fällen, in denen charakteristische Kristallformen entstehen, um so größer ist.

Die Reaktion wurde in der Regel so ausgeführt, daß ein Körnchen Kaliumperjodat zu der Lösung von ein wenig Alkaloidsalz in einem Mikrotropfen Wasser oder zu der Lösung des freien Alkaloids in 0,01-n-Salzsäure hinzugefügt wurde. Wie mit so vielen anderen Reagentien, so entstehen auch hier vor den Endformen meistens Vorformen, die wohl immer zuerst amorph sind.

Unter den an einer großen Zahl von Alkaloiden beobachteten Erscheinungen sind folgende erwähnenswert:

Arekolin. Es bilden sich sofort nach Zusatz des Reagens Kriställchen, die auch bei längerer Ausdehnung der Beobachtung verhältnismäßig klein bleiben. Die zu beobachtenden Formen (Ab-

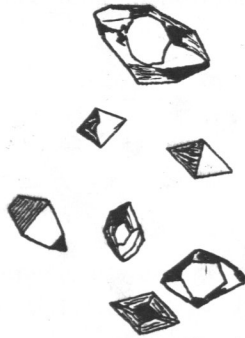


Abb. 1.

bildung 1) sind vorzugsweise Bipyramiden, oft in Kombination mit Prismenflächen. Seltener treten Prismen auf.

Ähnliche Formen sind auch bei mehreren anderen Alkaloiden teilweise neben anderen Formen beobachtet worden. Ich habe deshalb zunächst vermutet, daß sie irgendeiner Verunreinigung ihre Entstehung verdanken. Jedenfalls ist die Reaktion zum Nachweis des Arekolins nur mit Vorsicht und nicht als einzige zu benützen.

Berberin. Auf eine Vorstufe von Körnchen folgen alsbald gelbe Stäbchen (Abb. 2), die zum Teil beträchtliche Größe er-

langen und teils isoliert bleiben, teils zu Kreuzen, Sternen und dergleichen zusammentreten.

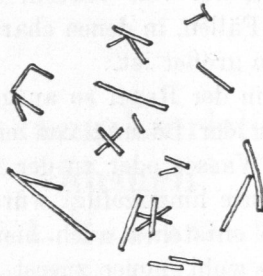


Abb. 2.

Cinchonin. Die sich zunächst bildenden Körnchen gehen rasch in Kugeln über, die sich unter dem Polarisationsmikroskop als Sphärokristalle erweisen. Ein Teil der Sphärokristalle verändert sich dann aber noch zu deutlichen kristallinischen Gebilden, die zum Teil Drusen darstellen, zum Teil Formen, wie sie die Abb. 3 zeigt.

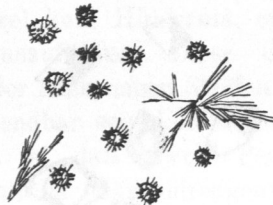


Abb. 3.

Bei Chinin, Chinidin, Cinchonidin habe ich nur amorphe Niederschläge beobachtet, ebenso bei den künstlichen Derivaten Eucupin, Optochin und Vuzin.

Eucodal. Ohne vorheriges Auftreten amorpher Vorformen bilden sich allmählich Kristalle, deren Formen große Mannigfaltigkeit aufweisen (Abb. 4).

Im einfachsten Fall sind es einfache Prismen, die zwischen gekreuzten Nikols meist lebhaft polarisieren und meist schiefe Auslöschung zeigen. Die Prismen vereinigen sich zum Teil zu weniger oder vielgliedrigen Sternen. Manche der Prismen sind an den Enden

eingekerbt, so daß mehr oder minder scherenartige Formen entstehen. An den Rändern sind die Kristalle manchmal gesägt.



Abb. 4.

Heroin. Aus den zunächst gebildeten Körnchen entstehen allmählich Kristalle, zumeist Prismen mit lebhafter Polarisation und gerader Auslöschung (Abb. 5).

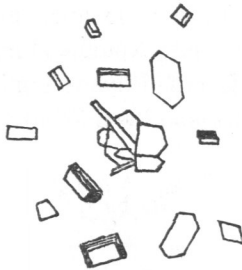


Abb. 5.

Dionin. Aus den zunächst auch hier entstehenden Körnchen entwickeln sich rasch Kristalle, vorwiegend Doppelpyramiden, seltener Dreieckformen (Abb. 6).



Abb. 6.

Pilocarpin. Erst Körnchen, dann Kristalle, vielfach Bipyramiden und deren Kombinationen, seltener Dreiecke.

Scopolamin. Aus den zunächst gebildeten Körnchen entstehen allmählich Kristalle, von denen große, lebhaft polarisierende und gerade auslöschende Prismen charakteristisch sind (Abb. 7). In einzelnen Präparaten entstanden vorzugsweise Bipyramiden.

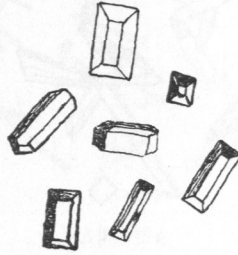


Abb. 7.

In einigen Fällen wirkt das Perjodat als Oxydationsmittel, so daß Färbungen entstehen, wie sie auch mit anderen Oxydationsmitteln auftreten. So tritt mit Apomorphin erst eine violette, dann eine grüne Färbung auf, mit Physostigmin eine purpurrote. Mit Morphin entsteht eine braungelbe Färbung, die aber nicht auf das

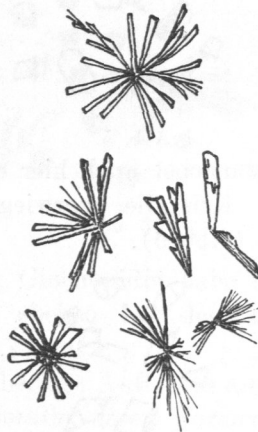


Abb. 8.

Freiwerden von Jod zurückzuführen ist, wie dies bei der Einwirkung von Jodsäure eintritt.

Setzt man einen Tropfen Anilin zu 1 ccm 10%iger Lösung von

Perjodsäure (nicht von Perjodat), so bildet sich alsbald eine tiefblaue, später gallertig erstarrende Flüssigkeit.

Die anorganischen Kationen geben mit Perjodat auf dem Objektträger meist amorphe Niederschläge. Eine Ausnahme macht Lithium. Auf Zusatz von Kaliumperjodat zu einer Lösung von Lithiumchlorid entstehen zuerst Körnchen, dann große, aus Prismen bestehende Drusen und verzweigte Kristallbüschel (Abb. 8).

Herrn Apotheker Dr. KOHLI, der so freundlich war, die Zeichnungen anzufertigen, danke ich auch an dieser Stelle.