

ÜBER HÖHER SCHMELZENDE KRISTALLE AUS PIKROLONSÄURE-LÖSUNGEN.

Von

L. KOFLER und F. A. MÜLLER.

Aus dem Pharmakognostischen Institut der Universität Innsbruck.

(Eingelangt am 17. September 1936.)

Pikrolonsäure wird in der Mikrochemie bekanntlich häufig als Fällungsmittel für Alkaloide und andere Basen benützt, wobei aus dem Umstand, ob ein Niederschlag entsteht oder nicht und aus der Form des Niederschlages Schlüsse auf die Art des Alkaloids gezogen werden. Wir sind mit dem Versuch beschäftigt, die durch verschiedene Reagenzien mit Alkaloiden erzeugten Fällungen weniger durch ihre Form als durch ihren Mikroschmelzpunkt zu identifizieren. Dabei beobachteten wir in Lösungen der Pikrolonsäure das Auftreten von Kristallen, deren Schmelzpunkt wesentlich höher liegt als der der Pikrolonsäure.

Die Pikrolonsäure selbst kristallisiert aus wässrigen Lösungen auf dem Objektträger in verschiedenen Formen. Läßt man einen Tropfen kalt gesättigter Pikrolonsäurelösung auf dem Objektträger langsam freiwillig verdunsten, so entstehen meist große, körnige Kristalle mit unregelmäßig ausgebildeten Flächen von blaßgelber Farbe (Abb. 1). Am Rande des Tropfens kommt es oft zur Ausbildung von Nadelaggregaten. Diese Kristalle schmelzen unter dem Mikroskop bei 118° unter starker Gasentwicklung und Braunfärbung, wenn man die Temperatur im Bereiche des Schmelzpunktes um ungefähr 4° in der Minute ansteigen läßt¹.

¹ L. u. A. KOFLER, Mikroskopische Methoden in der Mikrochemie, Monographien aus dem Gesamtgebiete der Mikrochemie, Verlag Haim & Co. 1936.

Außer diesen Pikrolonsäure-Kristallen beobachteten wir in Lösungen der käuflichen Pikrolonsäure das Auftreten anderer Kristalle mit wesentlich höheren Schmelzpunkten und anderen von der Pikrolonsäure abweichenden Eigenschaften. Die fraglichen Kristalle entstehen aus kalt gesättigten wässrigen Lösungen der käuflichen Pikrolonsäure, wenn man einen Tropfen der Lösung auf dem Objektträger in einer feuchten Kammer stehen läßt oder mit einem Glasstab reibt. Diese Kristalle bilden sich ferner auch aus äthylalkoholischen Lösungen.

Die fraglichen Kristalle sind körnig, gut entwickelt, mit scharfen Kanten und klaren Flächen (Abb. 2). Ihre Farbe ist intensiv gelb. Diese Kristalle haben keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern zersetzen sich unter Braunfärbung bei Temperaturen, die weit über dem Schmelzpunkt der Pikrolonsäure liegen. Bei ungefähr 80° werden die Kristalle trüb und wandeln sich meistens erst über 200° , in der Regel bei ungefähr $220\text{--}250^{\circ}$ sehr langsam in braungefärbte Tropfen um. Sie sind in Wasser und in Alkohol schwerer löslich als die oben beschriebenen Pikrolonsäurekristalle. Umwandlung dieser Kristalle in Pikrolonsäurekristalle oder umgekehrt, konnten wir niemals beobachten. Aus diesen und anderen Gründen schließen wir, daß es sich bei den fraglichen Kristallen nicht etwa um eine Modifikation der Pikrolonsäure, sondern um eine andere Substanz handelt.

Läßt man eine Lösung von käuflicher Pikrolonsäure in Wasser oder 20%igem Alkohol freiwillig verdunsten, so entstehen neben Kristallen von reiner Pikrolonsäure noch Nadeln, die in Büscheln angeordnet und teilweise gebogen sind. Auch diese Nadeln sind ihrem Schmelzpunkt nach nicht mit Pikrolonsäure identisch. Sie zersetzen sich erst bei höheren Temperaturen, meistens zwischen $150\text{--}180^{\circ}$ (Abb. 3).

Die beschriebenen höher schmelzenden Kristalle, die nicht mit Pikrolonsäure identisch sind, beobachteten wir in allen uns zur Verfügung stehenden Handelspräparaten, und zwar von E. Merck, Kahlbaum, Dr. Fraenkel und Dr. Landau und Theodor Schuchardt. Wir wandten uns an die Firma Merck mit der Bitte um Auskunft. Die Firma wußte das Auftreten dieser anderen Kristalle in den Pikrolonsäurepräparaten ebenfalls nicht zu erklären und stellte in dankenswerter Weise für unsere Versuche eigens zwei Proben von

L. Kofler und F. A. Müller, Über höher schmelzende Kristalle aus Pikrolonsäure-Lösungen.

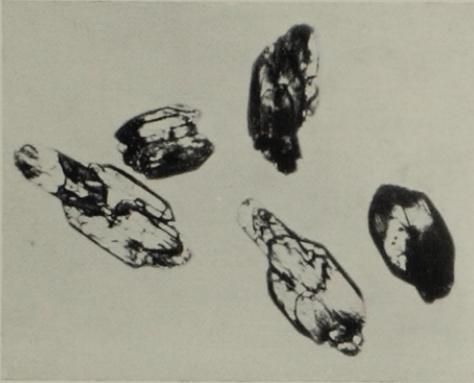


Abb. 1. Pikrolonsäure-Kristalle, Vergr. 60fach.

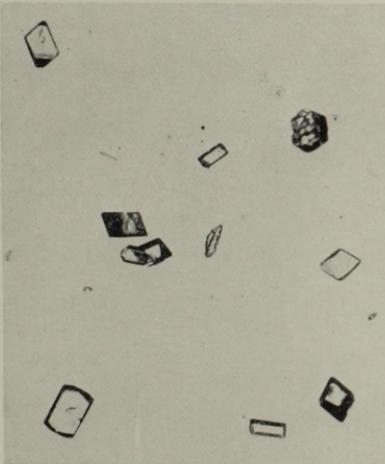


Abb. 2. Vergr. 150fach.



Abb. 3. Vergr. 60fach.

Höher schmelzende Kristalle aus Lösungen von käuflicher Pikrolonsäure.

Pikrolonsäure her. Aber auch aus diesen Präparaten kristallisierten neben Pikrolonsäurekristallen die fraglichen, höher schmelzenden Kristalle aus. Vier weitere Proben von Pikrolonsäure, die uns die Firma Merck zur Verfügung stellte, wobei vier verschiedene Lösungsmittel zum Umkristallisieren gebraucht worden waren, ließen auf dem Objektträger ebenfalls wieder die fraglichen höher schmelzenden Kristalle entstehen.

Wenn wir auch die Natur dieser fremden Kristalle nicht aufdecken konnten, halten wir unsere Beobachtung trotzdem einer kurzen Mitteilung wert. Denn namentlich die Bildung der gut ausgebildeten, schönen, körnigen Kristalle in mikroskopischen Präparaten kann leicht Anlaß zu Irrtümern geben, weil durch diese Kristalle Alkaloidfällungen vorgetäuscht werden. Auch für den Makrochemiker, der Pikrolonate zur Reinigung oder Charakterisierung von Alkaloiden herstellt, scheint uns das Auftreten dieser fremden Substanz in der Pikrolonsäure der Beachtung wert.
