

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

Ueber eine spontane Veränderung der Fehling'schen
Lösung.

Von L. Rosenthaler.

(Eingegangen den 8. IX. 1903.)

Erhitzt man frischbereitete Fehling'sche Lösung unmittelbar nach dem Zusammenmischen der Kupfersulfat- und der Seignettesalzlösung und fügt dann tropfenweise Salzsäure bis zum Eintreten der sauren Reaktion zu, so bemerkt man keine anderen Erscheinungen, als sie durch die Veränderung der Reaktion bedingt sind. Stellt man dann durch Zusatz von Natronlauge die alkalische Reaktion wieder her, so nimmt die Flüssigkeit wieder das ursprüngliche Aussehen an. Wiederholt man den Versuch eine Stunde später, so beobachtet man Folgendes: Nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure, doch solange die Flüssigkeit noch alkalische Reaktion besitzt, entsteht ein Niederschlag von Kupferoxydul, der sich auf weiteren Zusatz von Salzsäure wieder löst. Erhitzt man die saure Lösung unter Beifügung eines Ueberschusses von Natronlauge, so fällt das Kupferoxydul von neuem aus. Aeltere Lösungen zeigen dasselbe Verhalten in erhöhtem Maße. Andererseits ist schon längst bekannt, daß Fehling'sche Lösung bei der Aufbewahrung sich spontan verändert; sie kann einen Bodensatz von Kupferoxydul bilden oder wenigstens beim Erhitzen unter Abscheidung von Kupferoxydul sich teilweise zersetzen. Beide Erscheinungen dürften wohl auf dieselbe Ursache zurückzuführen sein, die auch die Reaktion mit Salzsäure bedingt. Daß die hierbei eintretende Kupferoxydulbildung auf der spezifischen Einwirkung der Salzsäure beruhen könnte, erschien deshalb von vornherein wenig wahrscheinlich. Diese Einwirkung wäre nur möglich gewesen, wenn alkalische Kupferlösungen Chloride oxydieren könnte, was nicht der Fall ist; sie ist vollends dadurch ausgeschlossen, daß nicht oxydierbare Säuren, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, ja sogar Salpetersäure ebenfalls die Kupferoxydulbildung veranlassen. Auch organische Säuren, wie Milchsäure, Ameisensäure und Essigsäure verhalten sich ebenso. Wegen des Vorkommens saurer phosphorsaurer Salze im Harn ist es bemerkenswert, daß saures phosphorsaures Kalium und andere saure Salze dieselbe Erscheinung verursachen.

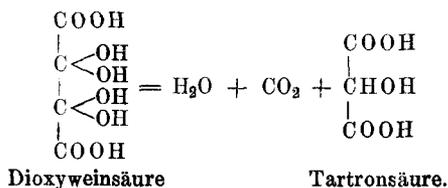
Da mit der Reduktion des Kupfersalzes die Oxydation eines anderen Körpers Hand in Hand gehen muß, so kann der oxydierte

Körper nur die Weinsäure sein, umsomehr als diese zwei oxydierbare Hydroxylgruppen besitzt.

Um etwaige Oxydationsprodukte aufzufinden, wurde die Fehling'sche Lösung konzentriert und nach dem Erkalten mit Schwefelsäure angesäuert. Die Flüssigkeit, aus der sich bald etwas Weinstein ausschied, wurde in einen Perforationsapparat gebracht und mehrere Tage lang mit Chloroform ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Chloroforms blieb eine sauer reagierende, erst sirupförmige, dann allmählich krystallisierende Masse zurück, deren mit Ammoniak neutralisierte Lösung außer einigen auch mit Weinsäure eintretenden Fällungen folgende der Weinsäure nicht zukommende Reaktionen gab:

- Mit Kobaltnitrat rote Fällung,
- „ Zinkacetat weiße Fällung,
- „ Mangansulfat weiße Fällung,
- „ Kupfersulfat blaugrüne Kryställchen.

Diese Niederschläge sind für Tartronsäure (Oxymalonsäure) charakteristisch. Es liegt nun nahe, anzunehmen, daß aus der Weinsäure $\text{COOH}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{COOH}$ durch Oxydation der beiden alkoholischen Hydroxylgruppen zunächst Dioxyweinsäure $\text{COOH}-\text{CO}-\text{CO}-\text{COOH}$ resp. $\text{COOH}-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{smallmatrix}-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{smallmatrix}-\text{COOH}$ entsteht. Diese geht beim Erwärmen mit Säuren unter Abspaltung von Kohlensäure und Wasser in Tartronsäure über:



Der Nachweis der Tartronsäure in der angesäuerten Fehling'schen Lösung gestattet somit die Annahme, daß in der alkalischen Lösung dioxyweinsaures Natron vorhanden war. Dieses Salz ist in kaltem Wasser und kalter Fehling'scher Lösung nur in geringem Maße löslich, mehr beim Erwärmen. Erwärmt man frisch bereitete alkalische Kupferlösung mit wenig dioxyweinsaurem Natron, so tritt eine geringe an den Wänden des verwendeten Gefäßes bemerkbare Bildung von Kupferoxydul ein; in stärkerem Maße ist das der Fall, wenn man zu der erhitzten Lösung etwas Salzsäure gibt. Eine mit dioxyweinsaurem Natrium versetzte frisch bereitete Fehling'sche Lösung verhält sich in dieser Beziehung also gerade so, wie eine ältere Fehling'sche

Lösung, in der übrigens der spontan oxydierte Teil der Weinsäure nur einen kleinen Teil der in derselben vorhandenen ausmacht, was aus der Menge des beim Erhitzen mit Säure abgeschiedenen Kupferoxyduls hervorgeht.

Die Untersuchung erstreckte sich weiter darauf, ob noch etwa andere Oxydationsprodukte der Weinsäure nachzuweisen wären. Als Endprodukte kamen Oxalsäure und Ameisensäure in Betracht. Die Prüfung hierauf führte jedoch zu keinem einheitlichen Ergebnis. Nur in einer von vier untersuchten Lösungen verschiedenen Alters konnte ich Oxalsäure nachweisen. Es sei dahingestellt, ob hier nicht eine Verunreinigung der Weinsäure vorlag. Ameisensäure konnte ich in zwei $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Jahr alten Lösungen nachweisen: Wenn dieselben nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure destilliert wurden, so resultierten schwachsaure Destillate, die Silbernitrat, Kaliumpermanganat, Quecksilberchlorid und Quecksilberoxydulnitrat reduzierten. Bei den ebenso dargestellten Destillaten einer drei Wochen alten und einer über ein Jahr alten Lösung traten diese Reaktionen nicht ein. Letzteres Verhalten läßt an die a priori nicht ganz von der Hand zu weisende Möglichkeit denken, daß auch Formiate einer langsamen Oxydation durch alkalische Kupferlösung ausgesetzt sein könnten.

Als praktische Folgerung ergibt sich aus diesen Beobachtungen die Regel, wenn möglich nur ganz frisch bereitete Fehling'sche Lösung zur Untersuchung auf reduzierende Substanzen zu verwenden, wie es auch das Deutsche Arzneibuch wünscht. Dann hat man keinen Irrtum zu befürchten, auch wenn die zu untersuchende Lösung vor dem Beifügen der alkalischen Kupferlösung sauer reagiert. Will man eine sauer reagierende Flüssigkeit¹⁾ mit nicht frisch bereiteter Fehling'scher Lösung untersuchen, so neutralisiert man am besten die saure Lösung vorher. Selbstverständlich überzeugt man sich in diesem Fall davon, daß die alkalische Kupferlösung nicht schon beim Erwärmen mit Wasser sich zersetzt.

Nicht ganz ohne Bedeutung sind diese Verhältnisse für die Untersuchung des Harnes auf Glykose, da der Harn normalerweise sauer reagiert. Seine saure Reaktion soll hauptsächlich durch die Gegenwart von saurem phosphorsaurem Natron bedingt sein; auch kann er Milchsäure, Essigsäure und dergleichen enthalten. Für sein Ver-

¹⁾ Ich habe hier besonders den in der Pflanzenanalyse häufig vorkommenden Fall im Auge, daß man einen Rückstand auf glykosidische Beschaffenheit zu prüfen hat. Zu diesem Zweck erwärmt man ihn mit einer Säure, nachdem man sich davon überzeugt hat, daß er für sich allein Fehling'sche Lösung nicht reduziert, und prüft die resultierende Flüssigkeit wieder mit Fehling'scher Lösung.

halten gegen Fehling'sche Lösung im Sinne dieser Untersuchung kommt seine Gesamtazidität in Betracht. Führt man den anfangs geschilderten Versuch mit nicht frisch bereiteter Fehling'scher Lösung aus, so überzeugt man sich beim Zutropfen der Säure, daß die im Harn vorhandene Säure nicht genügt, um bei einem Reagensglasversuch eine Zersetzung der alkalischen Kupferlösung hervorzurufen. Anders ist es, wenn man umgekehrt verfährt, also die Säure erhitzt und die Fehling'sche Lösung zutropfelt. Bringt man in dieser Weise eine 1⁰/₁₀₀ige Lösung von saurem phosphorsaurem Natron oder Essigsäure mit Fehling'scher Lösung zusammen, so erhält man einen wenn auch schwachen, so doch deutlich wahrnehmbaren Niederschlag von Kupferoxydul. Es war deshalb zu erwarten, daß ein nicht zu schwach saurer Harn, mit Fehling'scher Lösung in derselben Weise behandelt, ebenfalls geringe Ausscheidungen von Kupferoxydul geben wird, auch wenn er keine reduzierenden Substanzen enthält. Der Versuch ergibt die Richtigkeit dieser Annahme. Allerdings sind diese Ausscheidungen beim Harne nicht so leicht wahrzunehmen, als bei der wässerigen Lösung einer Säure, umsomehr als gleichzeitig andere durch das Alkali hervorgerufene Niederschläge entstehen können. Allgemein wird sich desto mehr Kupferoxydul bilden können, je saurer der Harn und je älter die Fehling'sche Lösung ist.

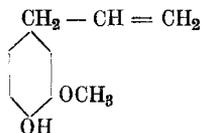
Mitteilungen aus dem pharmazeutischen Institut
der Universität Berlin.

Ueber die Wertbestimmung des Nelkenöles¹⁾.

Von H. Thoms.

(Eingegangen den 12. X. 1903.)

Der wesentliche Bestandteil des Nelkenöles, des *Oleum Caryophyllorum*, ist das Eugenol:



also ein (1)Allyl-(3)methoxy-(4)oxy-Benzol. Durch die Einwirkung

¹⁾ Auf Grund eines auf der Naturforscherversammlung in Kassel in der Abteilung „Pharmazie und Pharmakognosie“ am 21. September 1903 gehaltenen Vortrages in erweiterter Form bearbeitet.