

felsäure, wo also ohne Anwendung eines Reductionsmittels eine glatte Spaltung in Hydroxylaminsulfat und Kohlenoxyd erfolgt:



Ich glaube daher, dass der Sauerstoff im Hydroxylamin mit beiden Affinitäten an das Stickstoffatom gekettet ist.

Sollte die Formel des Hydroxylamins mit Rücksicht darauf, dass es sehr unvollständig zu verflüchtigen ist, eher verdoppelt werden, dann könnte man folgende Structurformel aufstellen: ¹⁾



Polytechnicum Graz, Laborat. des Prof. Maly.

193. W. H. Doer: Berichtigung.

(Eingegangen am 20. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Hr. Klobukowski ²⁾ hat die von mir ³⁾ angewandte Methode zur Darstellung des Azonaphtalins wiederholt und ist im Wesentlichen zu denselben Resultaten gelangt. Abweichungen lassen sich nur insofern constatiren, als die Schwefelsäurelösung seines Produktes eine andere Farbe besitzt, und als seine Schmelzpunktsangabe um 5° von der meinigen differirt.

Ich habe nun eine Probe meines damaligen Produktes in concentrirter Schwefelsäure gelöst und finde, dass meine frühere Angabe, die Lösung sei roth, auf einem Irrthum beruht.

Ich finde, in Uebereinstimmung mit den Angaben des Hrn. Klobukowski, dass Azonaphtalin sich in concentrirter Schwefelsäure mit prachtvoll violettblauer Farbe löst, welche beim Verdünnen

¹⁾ Nach Schluss der Abhandlung habe ich die wichtige Arbeit von W. Lossen (Ueber die Structurformel des Hydroxylamins, Ann. d. Chem. u. Pharm. 186, 1) zu Gesichte bekommen, worin durch die Existenz isomerer Trisubstitutionsprodukte des Hydroxylamins die verschiedene Function aller 8 Wasserstoffatome desselben thatsächlich bewiesen wird. Wenn V. Meyer (Ann. d. Chem. u. Pharm. 175, 127 Anm.) sagt: „Die Constitutionsformel des Hydroxylamins: $\text{NH}_2(\text{OH})$ kann gegenüber der ebenfalls denkbaren Formel: $\text{O}::\text{NH}_2$ als bewiesen angesehen werden. Denn abgesehen davon, dass letztere Formel die basischen Eigenschaften des Hydroxylamins weniger einfach erklärt, würde sie ausdrücken, dass die 8 Wasserstoffatome des Hydroxylamins gleichwerthig sind. Dies ist indessen nicht der Fall, wie Lossen gezeigt hat, indem er zwei isomere Benzoylanisylderivate darstellte, deren Existenz bei Annahme der Formel: $\text{O}::\text{NH}_2$ unverständlich wäre“ — so wird dieser Schluss hinfällig mit der Thatsache, dass es ebenso drei isomere Dibenzoylanisylhydroxylamine oder drei isomere Dianisylbenzoylhydroxylamine giebt.

²⁾ Diese Berichte X, 570.

³⁾ Ebendas. III, 291.

mit Wasser einer Fällung orangegelber Flocken Platz macht. Was die Schmelzpunktdifferenz anbelangt, so habe ich gefunden, dass meine Substanz, mit einem neuen Geissler'schen Thermometer geprüft, bei 278° (uncorr.) schmilzt und lässt sich eine Differenz von 2° bei der hohen Temperatur wohl auf Thermometerunterschiede zurückführen.

Ich habe keinen Zweifel an der Identität meines Azonaphtalins und des von Hrn. Klobukowski dargestellten.

Zürich, Universitäts-Laboratorium, im April 1877.

194. Hugo Schiff: Eine Harnstoffreaction.

(Eingegangen am 20. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

A. Baeyer's interessante Mittheilung über den Cumarsäuren analoge Furfurol-derivate (diese Berichte X, S. 355) erinnern mich an eine Beobachtung, welche ich gelegentlich der Studien über Einwirkung von Aldehyden auf Harnstoff zu machen Gelegenheit hatte. Während nämlich die meisten Aldehyde leicht auf wässrige oder alkoholische Harnstofflösungen reagiren und Verbindungen erzeugen, welche ich s. Z. als „condensirte Harnstoffe“ beschrieben habe (Annalen 151, S. 186), verhält sich Furfurol vollkommen indifferenter. Letzteres wirkt dagegen in eigenthümlicher Weise auf Lösungen von Harnstoffnitrat; es entsteht alsbald eine tief violette Lösung, welche sich allmählig unter Abscheidung eines schwarzen Körpers entfärbt.

Die Färbung ist nicht etwa durch die Salpetersäure hervorgebracht. Wässrige Lösungen reinen, mit Wasser destillirten Furfurols werden durch verdünnte Mineralsäuren nicht gefärbt. Aber auch verdünnte Mineralsäuren bewirken Färbung, sobald das Furfurol sich zu verändern anfängt. Während aber für sich allein weder Säure noch Harnstoff auf reines Furfurol färbend reagiren, tritt eine ganz charakteristische Erscheinung ein, sobald beide Stoffe zusammen wirken. Versetzt man eine Lösung von Harnstoff in etwa 3 Theilen concentrirter Furfurollösung mit wenigen Tropfen concentrirter Salzsäure, so erwärmt sich die Flüssigkeit, färbt sich allmählig prachtvoll purpuroviolett und erstarrt alsbald zu einer festen, braunschwarzen Masse. In alkoholischen Lösungen tritt dieselbe Erscheinung ein.

Selbst im Dunkeln aufbewahrte wässrige Furfurolösungen erlangen nach wenigen Tagen die Eigenschaft, durch Mineralsäuren gefärbt zu werden. Wendet man Salzsäure vom spec. Gew. von etwa 1.10 an, so tritt aber auch in diesem Falle erst nach etwa 10 Minuten eine blassrothe Färbung ein, wenn man zu etwa 2 CC. Furfurollösung 4—6 Tropfen Säure fügt. Löst man in dieser Flüssigkeit einen kleinen Harnstoffkrystall, so tritt nach wenigen Minuten eine tiefviolette Färbung ein, welche sich nur langsam verändert, nuss-