

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 Furfurolerivate (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 purpurolett 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-

farbig wird und schliesslich eine schwarze Substanz absetzt. Die Reaction ist sehr empfindlich, namentlich wenn man, in Betracht der Veränderlichkeit der Furfurollösung, stets unter denselben Verhältnissen einen Vergleichsversuch anstellt. Unter solchen Bedingungen erhielt ich die Reaction mit den sehr wenig löslichen Polyureiden der Aldehyde. Auch Urin giebt die violette Färbung, allerdings als Mischfarbe zwischen Orange und Violett, und zwar ersteres mehr bei durchfallendem, letzteres mehr bei auffallendem Licht.

Mit verschiedenen Amiden, wie Acetamid, Benzamid, Oxamid, Sulfoharnstoff, Mono- und Diphenylsulfocarbamid, Taurin, Glycochol, Kreatin, Cyanursäure, Harnsäure, Alloxan, Oxalursäure, Parabansäure, tritt die Färbung nicht ein, aber man erhält sie mit Allantoin, wenn auch etwas weniger rasch und weniger intensiv als mit Harnstoff.

Von der Ansicht ausgehend, das Harnstoff, als ein sehr löslicher Körper, die Wasserabscheidung und daher die Bildung von Condensationsprodukten begünstigen könne, habe ich der mit Salzsäure versetzten Furfurollösung verschiedene sehr lösliche Salze zugefügt, aber ohne dass die tiefviolette Färbung eingetreten wäre. Offenbar wirkt

die Salzsäure derart, dass sie die Aldehydgruppe $\text{---C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{array}$ in die

Gruppe $\text{---C} \begin{array}{l} \nearrow \text{OH} \\ \searrow \text{H} \end{array} \text{---Cl}$ umwandelt, welche, als wenig stabil, leicht auf

die Amidgruppen des Harnstoffs einwirkt, Wasser abscheidet und Salzsäure zurückbildet, in ähnlicher Weise, wie ich früher andere durch geringe Salzsäuremengen bewirkte Aldehydcondensationen zu erklären versucht habe (diese Berichte III, S. 367). — Eine zu Gunsten einer solchen primären Reaction sprechende Erscheinung beobachtet man, wenn man relativ etwas mehr Salzsäure anwendet und die Reaction in folgender Form anstellt, in welcher sie zugleich einer sehr grossen Empfindlichkeit fähig ist. Uebergiesst man in einem Porzellanschälchen ein Harnstoffkryställchen von Stecknadelkopfgrösse mit einem Tropfen fast concentrirter wässriger Furfurolösung und fügt sogleich einen Tropfen Salzsäure von etwa 1.10 zu, so beobachtet man eine sehr rasch von Gelb durch Grün, Blau in Violett übergehende Färbung, welche dann im Verlauf von wenigen Minuten sich in ein prachtvolles Purpurviolett umwandelt. Diese Farbenwandlung ist vollkommen verschieden von derjenigen, welche verändertes Furfurolwasser etwa ohne Harnstoffzusatz erzeugen würde. Die purpurviolette Färbung erreicht nach 8—10 Minuten eine solche Intensität, dass man die wenigen Tropfen Flüssigkeit mit der 50- bis 80fachen Menge Wassers versetzen kann und dann die Purpurfarbe doch noch deutlich hervortritt. Ein einziger Tropfen einer 1procent.

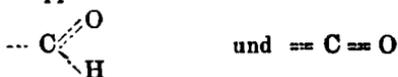
Harnstofflösung mit $\frac{1}{2}$ CC. Furfurolwasser und 3 Tropfen Salzsäure versetzt, giebt in der That nach 5 Minuten noch eine intensive Färbung.

Die bei diesen Reactionen schliesslich sich abscheidende schwarze Substanz ist amorph, der Kohle ähnlich, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich und zu weiterer Untersuchung wenig einladend. Die mit viel Wasser gewaschene und dann bei 110° getrocknete Substanz enthält noch Wasserstoff und Stickstoff. In Bezug auf Letzteren könnte man geneigt sein, den schwarzen Körper als ein Condensationsprodukt eines Furfurolureids anzusprechen; es ist hierbei aber zu beachten, dass solche huminartige Körper die Eigenschaft haben, stickstoffhaltige Substanzen in grosser Menge auf sich niederzuschlagen und mit grosser Zähigkeit zurückzuhalten. Die Waschwasser enthalten noch eine ziemliche Menge Harnstoff und es ist mir viel wahrscheinlicher, dass ein unter Mitwirkung der Salzsäure sich bildendes Furfurolureid, unter Rückbildung von Harnstoff, zur Entstehung von Furfurolcondensationen Veranlassung giebt.

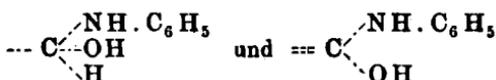
Aus dem Vorstehenden ersieht man, dass Furfurol sich gegen Harnstoff und gegen Amide ganz anders verhält, als andere Aldehyde, mit welcher letzteren ich ähnliche Erscheinungen nicht hervorrufen konnte. Die Verschiedenheit des Verhaltens scheint sich auch gegenüber basischen Aminen zu betheiligen. Während nach meinen früheren Untersuchungen Aldehyde sich mit Anilin und Toluidin in der Art umsetzen, dass sich Wasser abspaltet und die zweiwerthigen Aldehydreste an die Stelle des Wasserstoffs der NH_2 -Gruppe treten:

$$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2 + \text{C}_n\text{H}_m\text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} = \text{C}_n\text{H}_m,$$

können sich nach den Untersuchungen von Stenhouse (Annalen 156, S. 199) zwei Moleküle Anilin oder Toluidin direkt und ohne Wasserabscheidung mit einem Molekül Furfurol zu basischen Körpern vereinigen. Diese ebenfalls nur unter Mitwirkung von Säuren entstehenden Verbindungen deuten auf das Vorhandensein eines zweiten doppelt gebundenen Sauerstoffatoms, so dass zwei Moleküle Anilin in die zwei Gruppen:



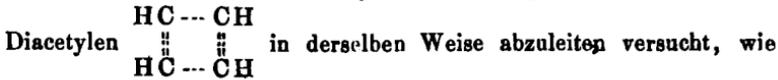
etwa in den Formen:



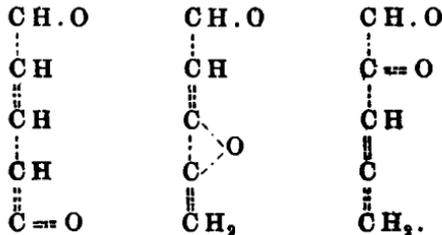
ohne Wasserelimination eintreten könnten.

Im sechsten Suppl.-Band S. 24 der Annalen habe ich vor nahezu zehn Jahren gewagt, Constitutionsformeln für die Verbindungen der Pyroschleimsäuregruppe aufzustellen, wie dieselben später auch von

Limpricht (diese Berichte II, S. 211) in fast identischer Weise entwickelt wurden. Wir haben jene Verbindungen damals von einem



man die Salicylverbindungen von dem Benzol abzuleiten pflegt. Diese Art der Ableitung präsentirt sich in einer sehr eleganten Form und es hat dieselbe etwas Verführerisches, weil das Furfurol sich in so mancher Hinsicht dem Salicylaldehyd so ähnlich zeigt. Dennoch glaube ich, dass wir heute, von der Schleimsäure und von Polyanhydriden der Glycose ausgehend, Formeln für das Furfurol entwickeln können, welche dasselbe ohne Schwierigkeit als offene Kette darstellen, so z. B.:



Diese und andere ähnliche Schemate erlauben recht wohl, auch den übrigen Gliedern der Pyroschleimsäuregruppe ihren bis jetzt bekannten Reactionen entsprechende Formeln anzuweisen. Eine Erklärung für die Aehnlichkeit des Furfurols mit den aromatischen Aldehyden wäre dann in der mehrfach und abwechselnd angenommenen doppelten Bindung der Kohlenstoffatome zu suchen.

Turin, Universitäts-Laboratorium.

195. D. Müller: Ein Beitrag zur Archibiosis des Herrn Charlton Bastian¹⁾.

Eingegangen am 22. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Verfasser hat die Versuche des Hrn. Bastian mit aller Genauigkeit verschiedentlich wiederholt, aber keine Spur von Archibiosis in zuvor gekochtem, dann mit Kalilauge neutralisirten und bei 50° C. längere Zeit behandeltem Harn entdecken können.

Hat man die verschiedenen Retorten mit gleichen Mengen Harn bestellt, die Glasröhrchen mit der genau abgemessenen Kalilauge hinzugefügt, die Retorten ausgezogen und den Inhalt ca. 5 Minuten gekocht, dann zugeschmolzen und wieder abgekühlt, hierauf die Glasröhrchen mit dem Laugeninhalt zertrümmert und dann die Retorten

¹⁾ Diese Berichte IX, 1480.