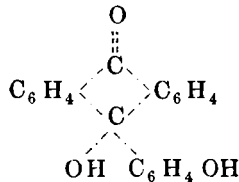


	Berechnet	Gefunden
C	76.75 pCt.	76.74 pCt.
H	4.65 -	4.76 - .

Wie beim Phenylantranol und dem Phenolphthalidein entgeht also auch hier die diesen Körpern gemeinsame Hydroxylgruppe der Aetherificirung. Durch Verseifung des Acethyläthers wurde das Phtalidein dargestellt und in gelblichen Krystallen erhalten, welche bei 175° erweichen und unter Bräunung bis 194° schmelzen. Die Formel



erklärt, wie oben näher erörtert, die durch Oxydation mit Eisessig und Chromsäure stattfindende Bildung von Anthrachinon am glattesten.

Das Verhalten der Verbindung gegen Alkalien und Säuren ist dem des gewöhnlichen Phtalideins vollständig entsprechend.

Die alkalische Lösung ist gelb. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist intensiv rothviolett und zeigt ein Absorptionsspektrum, welches von dem des Phenolphthalideins nicht zu unterscheiden ist, nämlich drei breite, scharfbegrenzte Bänder in der Mitte des Spektrums. Gegen concentrirte Schwefelsäure ist die Substanz sehr beständig und erst bei hoher Temperatur wird die rothe Lösung unter Bildung von Anthrachinon schmutzig braun.

### 392. K. Birnbaum u. Gregor Lurie: Ueber die Einwirkung von Resorcin auf Harnstoff.

[Vorläufige Mittheilung a. d. chem. Laborat. d. Polytechnikums zu Karlsruhe.]  
(Eingegangen am 30. Juli.)

Bei physiologischen Versuchen, welche Hr. Dr. Andeer in Würzburg anstellte, wurde beobachtet, dass die Nieren von Thieren, in deren Organismus Resorcin eingeführt war, beim Erhitzen eine intensiv blaue Färbung annahmen. Die Vermuthung lag nahe, dass diese blaue Färbung bedingt sei durch die Entstehung von Resorcinammoniak, welches bekanntlich an der Luft in kurzer Zeit sich intensiv blau färbt. Da die Färbung aber nur beim Erhitzen der Resorcin enthaltenden Nieren eintrat, so musste beim Erwärmen des Objectes

eine Substanz zersetzt werden, welche bei höherer Temperatur Ammoniak liefert. Diese Eigenschaft besitzt in hohem Grade Harnstoff, der gerade in den Nieren in kleinen Mengen vorhanden ist. In der That zeigte sich bei Versuchen, welche einer von uns mit Hrn. Dr. A. Andeer im hiesigen Laboratorium ausführte, dass ein Gemenge von Harnstoff und Resorcin beim Erhitzen an der Luft ein intensiv blau gefärbtes Sublimat liefert. Wir stellten uns die Aufgabe, den Process näher zu verfolgen.

Wir erkannten zunächst, dass das Sublimat, welches ein Gemisch von Harnstoff und Resorcin liefert, nur dann blau wird, wenn der Sauerstoff der Luft Zutritt hat. Wurde die Reaction aber in einer Retorte vorgenommen, durch die während des Erhitzens ein Strom von Stickstoff oder Kohlensäure geführt wurde, so erhielten wir ein farbloses Sublimat, welches aus einem Gemisch von Ammoniumcarbonat und Resorcin bestand und das sich auch bei gewöhnlicher Temperatur sofort blau färbte, sobald es an die Luft kam. Der blaue Farbstoff, der hier entsteht, zeigt die grösste Aehnlichkeit in seinem Verhalten mit Lackmusfarbstoff. Er löst sich leicht in Wasser, Säuren färben ihn roth, Alkalien rufen wieder die blaue Farbe hervor. Da ein Gemisch von Ammoniumcarbonat und Resorcin genau dieselben Erscheinungen<sup>1)</sup> zeigt, so war es keinem Zweifel unterworfen, dass die blaue Substanz das Produkt einer secundären Reaction war. Bei der Einwirkung von Resorcin auf Harnstoff musste letzterer zum Theil so zersetzt werden, dass Ammoniumcarbonat entstand, welches beim Sublimiren kleine Mengen des Resorcins mit sich nahm. Um den Process der Einwirkung der beiden ursprünglichen Substanzen zu erklären, war es also nöthig, den Rückstand zu untersuchen, der bei Erhitzung des Gemisches von Resorcin und Harnstoff in der Retorte zurückblieb.

Wir vermutheten, es möchte bei der Reaction der von R. B. Warder<sup>2)</sup> studirte Phenylharnstoff entstehen und erwarteten die Einwirkung von 1 Molekül Resorcin auf 2 Moleküle Harnstoff. Da aber ein Theil des Harnstoffs in Ammoniumcarbonat verwandelt wurde, benutzten wir bei unseren Versuchen ein Gemisch, welches überschüssigen Harnstoff enthielt (auf 2 Gewichtstheile Harnstoff 1 Gewichtstheil Resorcin). Dieses Gemenge wurde in einer Retorte im Oelbade erhitzt, während ein langsamer Strom von Kohlensäure durch den Apparat geleitet wurde. Bei 90° wurde die Beschickung der Retorte flüssig. Liess man jetzt erkalten, so gab die Masse noch deutlich die Reactionen von Harnstoff und Resorcin, eine Einwirkung hatte noch nicht stattgefunden, obgleich das Gemenge einen Schmelz-

1) Ueber Resorcinammoniak vgl. G. Malin, Ann. Chem. Pharm. 138, 80.

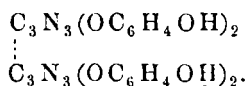
2) Diese Berichte VIII, 1180.

punkt besass, der unterhalb desjenigen der Bestandtheile lag. Bei 130—140° begann eine Gasentwicklung und sofort zeigte sich die Bildung des oben erwähnten weissen Sublimats. Die Erhitzung wurde so weit getrieben, bis die Masse in der Retorte fest wurde und keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war. Das war erst der Fall bei 250°. Der Rückstand in der Retorte hatte dann eine rothbraune Farbe, er besass ein strahlig-krystallinisches Gefüge. Wasser nahm aus der Masse auch in der Siedehitze kaum etwas auf. Ebenso war dieselbe in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Petroleumäther unlöslich. In heissem Eisessig löste sie sich sehr schwer, beim Erkalten aber schied sich der Körper in amorphem Zustande wieder ab. In Ammoniak und Alkalien löste er sich leicht auf, durch Zusatz von Salzsäure wurde er aus dieser Lösung wieder gefällt. Durch wiederholtes Auflösen in Ammoniak, Fällern mit Salzsäure und schliessliches Auswaschen mit Wasser wurde die Substanz gereinigt. Sie bildete in lufttrocknem Zustande ein olivenbraunes, amorphes Pulver. Ihr Schmelzpunkt lag über dem Siedepunkte des Quecksilbers, so stark erhitzt aber zersetzte sie sich unter Verkohlung.

Diese Eigenschaften unterschieden die von uns erhaltene Verbindung deutlich von dem Phenylenharnstoff.

Die Analyse führte zu folgenden Zahlen: Bei 110° verlor die Substanz 15.2 pCt. Wasser. Lufttrocken enthielt sie 51.0 pCt. Kohlenstoff, 11.62 pCt. Stickstoff, 4.63 pCt. Wasserstoff.

Diese Zahlen führen zu der Formel  $C_{30}N_6H_{32}O_{14}$ , oder unter Berücksichtigung der bei 110° C. ausgegebenen Wassermenge zu der Formel  $C_{30}N_6H_{20}O_8 + 6H_2O$ . Abgesehen von dem Wassergehalte würde diese Formel passen für einen Cyanursäuredioxyphenyläther von der Constitution:



Mit 6 Molekülen Wasser würde diese Verbindung verlangen: 51.43 pCt. Kohlenstoff, 12.00 pCt. Stickstoff und 4.57 pCt. Wasserstoff. Der Austritt von 6 Molekülen Wasser aus der lufttrocknen Substanz würde einen Gewichtsverlust von 15.43 pCt. bedingen.

Bei der Schwierigkeit der Reindarstellung einer amorphen Substanz geben wir die Formel mit allem Vorbehalt. Wenn durch weitere Untersuchungen die Richtigkeit dieser Formel bestätigt wird, so würde der Process bei der Einwirkung von Harnstoff auf Resorcin folgender sein: Bei der Erhitzung von Harnstoff und Resorcin wird der Harnstoff in Cyanursäure und Ammoniak zerlegt und erst Cyanursäure wirkt so auf Resorcin ein, dass Wasser abgespalten und ein Oxyphenyläther gebildet wird. Das hier frei werdende Wasser wirkt

im Entstehungsmoment zersetzend auf noch unveränderten Harnstoff ein und giebt Veranlassung zur Bildung von Ammoniumcarbonat.

Diese Ansicht wird dadurch unterstützt, dass Cyanursäure und Resorcin, in eine Röhre eingeschlossen und einige Stunden auf 250° erhitzt, ein Produkt liefern, welches, mit Wasser gehörig ausgewaschen, genau das Verhalten und die Zusammensetzung der oben erwähnten Substanz zeigt.

Mit dem näheren Studium dieser Verbindung und ähnlicher Derivate von anderen Hydroxylverbindungen des Benzols sind wir noch beschäftigt.

Karlsruhe, Juli 1880.

### 393. Hugo Schrötter: Destillation des Camphers über Zinkstaub.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 28. Juli.)

Da der Campher noch immer von vielen Forschern für ein Keton gehalten wird, erachtete ich es für interessant, ihn analog so vielen aromatischen Ketonen über Zinkstaub zu destilliren, was meines Wissens noch nicht versucht worden ist. Ich hoffte dadurch zu dem Grundkohlenwasserstoff, also entweder zu einem Camphen oder zu einem aromatischen Hydrokohlenwasserstoff zu kommen.

Die Destillation führte ich zuerst ganz nach Städel's Vorschrift für die Destillation der Ketone mit Zinkstaub aus, musste aber später die Mengenverhältnisse etwas abändern und eine höhere Temperatur anwenden, da sonst der Campher, ohne sich zu verändern, in die Vorlage destillirte. Nach vielen Versuchen wurde die beste Ausbeute an flüssigem Destillat erzielt, wenn in einer weiten, auf der einen Seite zugeschmolzenen Verbrennungsröhre 25 g Campher mit 80 g Zinkstaub gemischt und 120 g Zinkstaub vorgelegt wurden. Die Röhre wurde mit einer tubulirten Kugelvorlage verbunden, die durch den Tubus mit einem Rückflusskühler in Verbindung stand, und, so beschickt, in einem Glaser'schen Verbrennungsofen sehr langsam von dem offenen gegen das zugeschmolzene Ende hin erhitzt. Als Destillat erhielt ich durchschnittlich 6—8 g Flüssigkeit, die aber trotz noch so vorsichtigen Erhitzens immer noch viel Campher gelöst enthielten. Das Destillat wurde nun durch Rektificiren möglichst vom Campher befreit und die Flüssigkeitsmenge von dem Siedepunkte 80—195° oftmals mit Natrium am Rückflusskühler behandelt, abdestillirt und hierauf von drei zu drei Graden fraktionirt, was sehr lange fortgesetzt werden musste, da die Siedepunkte immer fielen und die Grenzen sich änderten. Hierbei reducirte sich die Menge des