

dem Campher einerseits, und dann eine solche gewisser in die Fettreihe gehörender Körper andererseits zu geben. Sie enthält einen sozusagen unfertigen Benzolkern, welcher eben deshalb unter Umständen leicht zerrissen, resp. fertig gebildet werden kann.

Hr. Kachler hat (Ann. Chem. Pharm. 164, 90) aus dem Camphren, $C_9H_{14}O$, mittelst Chromsäure dieselben Produkte erhalten, wie ich aus dem Campher. Dies lässt mich in dem Camphren ein Homologes des Camphers vermuten, um so mehr, als die bisher bekannten Eigenschaften dieses Körpers seine alkoholische Natur nicht erkennen lassen. Gegenwärtig lasse ich mich jedoch auf diesen Gegenstand nicht weiter ein, da ich hoffe, mich in der nächsten Zeit damit weiter beschäftigen zu können.

407. Adolf Baeyer: Ueber das Verhalten von Indigweiss zu pyroschwefelsaurem Kali.

[Mittheilung aus d. chem. Laboratorium d. Akad. d. Wiss. in München.]
(Eingegangen am 6. August.)

Das Indian des Harnes ist nach Baumann's¹⁾ Untersuchungen nicht ein Glykosid wie das Pflanzenindican, sondern gehört in die Klasse der von diesem Forscher entdeckten Kalisalze von Phenolschwefelsäuren. Die in demselben enthaltene organische Substanz soll²⁾ ferner ein noch hypothetisches hydroxylirtes Indol sein, während man allgemein annimmt — und Baumann hat dem meines Wissens nicht widersprochen — dass in dem Pflanzenindican Indigweiss enthalten ist.

Da nun in dem Verhalten der beiden Indicane kein Grund zu finden ist, welcher zu der Annahme zwingt, dass diesen im Ganzen doch so ähnlichen Verbindungen zwei so verschiedene Substanzen wie das Indigweiss und das allerdings noch ganz hypothetische Indoxyll zu Grunde liegen, und da ferner in den Abhandlungen Baumann's und seiner Mitarbeiter³⁾ keine ausreichende Discussion dieses Gegenstandes enthalten ist, habe ich zu meiner eigenen Belehrung Versuche darüber angestellt. Dieselben haben ergeben, dass es in der That eine Indigweissverbindung giebt, welche im Allgemeinen die Eigenschaften des indoxylschwefelsauren Kalis von Baumann besitzt, und zugleich der Art der Entstehung nach ein phenolschwefelsaures Salz ist.

¹⁾ Zeitschr. f. physiolog. Chemie I, 60.

²⁾ E. Baumann. Die synthetischen Processe im Thierkörper. Berlin, Hirschwald, 1878, S. 16.

³⁾ E. Baumann und L. Brieger, Zeitschr. f. physiolog. Chemie, III, 254; Baumann und Tiemann, diese Berichte XII, 1098; 1192.

Zur Darstellung derselben verfuhr ich wesentlich nach Baumann's Vorschriften folgendermassen: 1 Th. Indigo, 1 Th. Eisenvitriol, 2 Th. Kali, 2 Th. Wasser und 3—4 Th. pyroschwefelsaures Kali werden in einem zugeschmolzenen Rohre 12 Stunden auf 60° erhitzt (man kann auch anstatt des Eisenvitriols zur Reduction des Indigblaus Traubenzucker anwenden, oder auch direct Indigweiss nehmen, wie es scheint aber mit weniger gutem Erfolge). Nach dem Verdünnen mit Wasser wird die Masse filtrirt und das Filtrat so lange mit der Luft in Berührung gelassen bis alles darin enthaltene Indigweiss sich als Indigblau abgeschieden hat. Durch nochmalige Filtration erhält man nun eine farblose Flüssigkeit, welche das Eindampfen ohne Veränderung verträgt. Auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich daraus ein dunkler Niederschlag ab, der beim Schütteln mit Chloroform letzteres nur schwach bläut und daher nur wenig Indigblau enthält. Fügt man aber zu der alkalischen Flüssigkeit ein wenig Eisenchlorid und säuert dann mit Salzsäure an, so wird ein dunkelblauer Niederschlag gefällt, der Chloroform intensiv mit der charakteristischen Indigofarbe färbt und sich vollständig darin auflöst. Man sieht, dass dieses Verhalten im wesentlichen mit der Beschreibung übereinstimmt, welche Baumann und seine Mitarbeiter von dem Indican des Harnes geben. Die einzige Abweichung besteht darin, dass das Indican des Harnes der Beschreibung nach langsamer zersetzt wird und dabei einen fäkalartigen Geruch verbreitet. Ich kann vorläufig auf diesen Unterschied kein grosses Gewicht legen, weil ich nicht genug Substanz hatte, um sie zu isoliren und rein darzustellen, und muss andererseits hervorheben, dass die Analyse, welche Baumann und Brieger von dem Harnindican geben, in Bezug auf den Wasserstoffgehalt besser mit einer Indigweiss- als einer Indoxylverbindung stimmen. Nimmt man an, das Indigweiss enthalte 2 Hydroxyle, so würde seine Zusammensetzung durch die Formel $C_{16}H_{10}N_2(OH)_2$ und die der Schwefelsäureverbindung durch $C_{16}H_{10}N_2(OSO_2OK)_2$ ausgedrückt werden, während Baumann die Formel $C_8H_6N(OSO_2OK)$ aufstellt. Im Folgenden sind die Resultate der Baumann'schen Analyse mit seiner Berechnung und den sich aus der obigen Indigweissformel ergebenden Zahlen verglichen:

	Gefunden	Indoxylschwefelsaures Kali	Berechnet für indigweiss-schwefelsaures Kali
C	37.8	38.2	38.4
H	2.35	2.39	2.0
K	15.7	15.5	15.6
SO ₄	37.9	38.2	38.4.

Man sieht hieraus, dass Baumann nach seiner Berechnung zu wenig Wasserstoff gefunden, während er nach der Indigweissformel 0.35 zu viel erhalten hat.

Ich beabsichtige übrigens nicht diesen Gegenstand, welcher dem von Hrn. Baumann entdeckten und mit so viel Erfolg cultivirten Gebiete der Phenolschwefelsäuren angehört, weiter zu verfolgen und überlasse es den HH. Baumann und Tiemann, die mit der Fortsetzung der Untersuchung des Harnindicans beschäftigt sind, festzustellen, ob das indoxylschwefelsaure Kali wirklich existirt, oder ob es, wie man nach den mitgetheilten Versuchen beinahe glauben möchte, nichts anderes ist als indigweiss schwefelsaures Kali.

408. Carl Feuerlein: Ueber aromatische Sulfoharnstoffe.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 8. August.)

Nachdem Hr. Professor B. Rathke nachgewiesen hatte, dass sich sowohl Mono- wie Diphenylsulfoharnstoff in Natron- und Kalilauge lösen, war es eine nabeliegende Abänderung des Hofmann'schen Verfahrens zur Darstellung von Phenylcyanimid und Diphenylguanidin, die entsprechenden Sulfoharnstoffe in alkalischer Lösung zu entschwefeln.

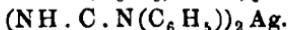
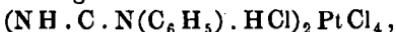
Meine Versuche, die ich in dieser Richtung auf Veranlassung von Hrn. Professor B. Rathke anstellte, sind es, welche derselbe bereits S. 772 dieses Jahrgangs der Berichte beschrieb.

Das Phenylcyanimidhydrat habe ich analysirt; es entspricht der Formel

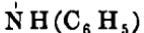


Ueber Schwefelsäure getrocknet, zerfliesst es zuerst zu einer sirupähnlichen Masse, die nach langem Stehen unter gänzlicher Abgabe ihres Wassers wieder krystallinisch wird, und sich nun bei der Elementaranalyse als Phenylcyanimid herausstellte.

Es gelang mir, eine Platin- und eine Silberverbindung von folgender Zusammensetzung darzustellen.



Durch Entschwefelung von Monophenylsulfoharnstoff in alkoholischem Ammoniak erhielt ich ein Monophenylguanidin:



Auf Platinblech erhitzt, schmilzt der Körper nicht, sondern verbrennt unter Verpuffen.

An der Luft oder längere Zeit über Schwefelsäure getrocknet, zersetzt sich die Verbindung und geht unter Abscheidung von Ammoniak theilweise in Phenylcyanimid über.