

344. E. Schulze und J. Barbieri: Nachtrag zu der Mittheilung über Allantoïn.

(Eingegangen am 6. August.)

Den Angaben, welche wir im letzten Heft dieser Berichte über das aus Platanenknospen erhaltene Allantoïn gemacht haben, ist noch nachzutragen, dass der aus der genannten Substanz dargestellte Harnstoff, ausser durch seine Reaktionen, auch durch seinen Schmelzpunkt (130°) identifizirt wurde; dass ferner das neben Harnstoff entstandene Spaltungsprodukt (Hydantoïn?) bei 216° schmolz¹⁾ und sich in heissem Wasser leicht zu einer neutral reagirenden Flüssigkeit löste, welche mit ammoniakalischem Silbernitrat einen weissen Niederschlag gab; derselbe enthielt, nachdem er in der Wärme getrocknet war, 51.6 pCt. Silber, während die Formel des Hydantoïnsilbers



52.17 pCt. Silber verlangt. Endlich ist noch zu erwähnen, dass in unserer früheren Mittheilung auf S. 1604 in Folge eines Druckfehlers $C_6H_4N_4O_3$ statt $C_4H_6N_4O_3$ als die Formel des Allantoïns angegeben worden ist.

345. Tommaso Tommasi und Donato Tommasi: Ueber die Fichtenholzreaktion zur Entdeckung von Phenol im Urin.

(Eingegangen am 9. August; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In Bezug auf die Eigenschaften der wässerigen Lösung von Phenol ist im Lehrbuche von F. Hoppe-Seyler pag. 116²⁾) folgendes angegeben: Eine dauerhafte blaugrüne Färbung tritt auf, wenn man ein zuvor in Phenollösung und dann in verdünnte Salzsäure eingetauchtes Stäbchen von Fichtenholz der Wirkung der Sonnenstrahlen aussetzt. Fast dasselbe liest man in Abhandlungen neueren Datums.

Diese in solcher Kürze abgefasste Reaktion ohne nähere Angabe der nothwendigen Bedingungen zur Erfüllung derselben schien uns in ihrer praktischen Einfachheit eines eingebenderen Studiums werth. Indem wir von Phenollösungen mit verschiedenem Titer, welche als Lösungsmittel Wasser oder Urin hielten, ausgegangen sind und indem wir ebenfalls verschiedene titrierte Salzsäurelösungen angewandt haben,

¹⁾ K. B. Hofmann gibt in seiner Zoochemie (S. 509) 216° als den Schmelzpunkt des Hydantoins an, während in der Originalabhandlung von Baeyer (Ann. Chem. Pharm. 180, 158) angegeben ist, dass es bei ungefähr 206° schmelze.

²⁾ Traité d'analyse chimique appliquée à la physiologie et à la pathologie. — Paris 1877.

sind wir durch unsere zu diesem Zwecke angestellten Studien zu folgenden Schlüssen gekommen:

1. Unter den verschiedenen Reaktionen, welche man angiebt, um besonders im Urine die Gegenwart von Phenol¹⁾ zu entdecken, ist die schon angeführte, welche sich auf dem Fichtenholze entwickelt, in Wirklichkeit die beste und empfindlichste.

2. Unter den verschiedenen von uns angewandten Holzsorten ist die des Fichtenholzes die empfindlichste, nach diesem kommt das Cypressenholz und dann das Eschenholz.

3. Unter den verschiedenen Salzsäurelösungen lässt folgendes Gemisch die angeführte Reaktion mit Evidenz erscheinen:

Reine Salzsäure . . . 50ccm

Destillirtes Wasser . . 50ccm

Kaliumchlorat . . . 0.20g

(Weshalb wir Kaliumchlorat zusetzen, werden wir später erörtern).

4. Um das Phenol aus dem Urine zu isoliren, ohne zu einer langwierigen Destillation von wenig sicherem Resultate Zuflucht zu nehmen, hat man nur einen Theil des verdächtigen Urins mit einem gleichen Volumen Aether während einiger Minuten zu schütteln und hierauf den obenstehenden Aether abzugießen, welcher alles Phenol ohne Veränderung des angewendeten Urins aufnimmt, welcher letzterer darauf zu anderen Untersuchungen gebraucht werden kann.

Demnach versetzt man 20—25ccm Urin in einem mit eingeriebenem Glasstopfen versehenen Fläschchen mit dem gleichen Volumen Aether, schüttelt diese Mischung einige Minuten und decantirt den Aether in ein kleines konisches Becherglas, oder, wenn man es vorzieht, giesst man den Aether langsam auf ein breites Stäbchen Fichteuholz, welches nach und nach denselben absorbirt. Im ersten Falle taucht man in das Becherglas ebenfalls ein Stäbchen von Fichtenholz und lässt dasselbe darin, bis es mit einer ziemlichen Quantität von Aether getränkt ist. In beiden Fällen taucht man darauf das Stäbchen kurze Zeit in die Salzsäurelösung. Ausserdem macht man noch einen Controlversuch mit einem anderen Stäbchen von Fichtenholz, welches nur in die Salzsäurelösung eingetaucht war.

Die zwei Stäbchen werden, sobald sie aus der sauren Lösung herausgenommen sind, der direkten Einwirkung der Sonnenstrahlen

¹⁾ 1. Blaue Färbung in Gegenwart von neutralem Eisenchlorid. 2. Andauernde blaugrüne Färbung, welche auf einem Fichtenholz-Stäbchen erscheint, das nach dem Eintauchen in Phenol und Salzsäure den Sonnenstrahlen ausgesetzt war. 3. Weisse, milchige Trübung, welche in seidenartige Krystalle von Phenoltribromür übergeht bei Zusatz von Bromwasser zu sogar verdünnten und sauren Phenollösungen. 4. Blaue Färbung in Gegenwart von ein wenig Anilin und einer alkalischen Lösung von Natriumhypochlorid.

ausgesetzt, welche nach 5 Minuten auf dem in Aether eingetaucht gewesenen Stäbchen die charakteristische blaue Farbe hervorruft, wenn letzterer Phenol enthielt, während man am anderen Stäbchen keine Veränderung, oder nur eine leichte, graugrüne Färbung wahrnimmt, welche von der durch Phenol hervorgerufenen blauen ganz verschieden ist, die sich besonders entwickelt, wenn das Stäbchen nicht zu schnell aus der sauren Lösung herausgenommen ist.

Die Empfindlichkeit dieser Reaktion ist ziemlich bedeutend, da sie noch die Gegenwart von $\frac{1}{5000}$ Phenol im Wasser oder im Urin angibt¹⁾.

Die blaue Färbung verschwindet jedoch nach vielen Stunden, und nur Spuren bleiben auf den Seitenflächen des Stäbchens zurück. Die Farbe kommt nicht wieder zum Vorscheine, selbst wenn man den Fichtenspahn von Neuem dem Sonnenlichte aussetzt.

Hat man es mit schwachen Phenollösungen zu thun, so verdeckt die durch oben erwähnte verdünnte Salzsäurelösung auf Fichtenholz hervorgebrachte, grünliche Färbung leicht die durch Phenol verursachte, blaue Reaktion. Aus diesem Grunde setzt man der Salzsäure ein wenig Kaliumchlorat zu, welches, ohne die Phenolreaktion zu beeinträchtigen, die erwähnte grünliche Färbung aufhebt.

Man bereitet die Lösung, indem man zuerst dem Wasser das Kaliumchlorat, und dann, ohne die vollständige Lösung abzuwarten, die Salzsäure zufügt. Um eine gute Reaktion zu haben, muss man diese Salzsäurelösung zum jedesmaligen Gebrauche frisch bereiten.

Während man die Stäbchen der Sonne aussetzt, thut man gut, die Reaktion zu überwachen, da sie, nachdem das Maximum erreicht ist, allmählich an Intensität abnimmt.

348. O. Doeblner und G. Weiss: Zur Kenntniss des Benzoanilins.

[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium CCCCLXI.]

Vor einiger Zeit hat der Eine von uns²⁾ die Darstellungsweise des durch Einwirkung von Benzoylchlorid und Chlorzink auf Phtalanil entstehenden Benzoanilins $C_6H_5CO \cdot C_6H_4NH_2$ in diesen Berichten mitgetheilt. Die Eigenschaften dieser schön krystallisirenden, bei 124° schmelzenden Base sind in jener Notiz nur flüchtig berührt, seitdem

¹⁾ Die in Rede stehende Reaktion lässt auch bei alten Urinen wie Anwesenheit von kleinen Mengen Phenol deutlich erkennen, wie wir an einem Urin bestätigen konnten, der seit 10 Jahren im hiesigen Laboratorium für pathologische Chemie aufbewahrt wurde und von einem Individuum herrührte, dem an einem Beine Phenol-Compressen angelegt worden waren.

²⁾ Diese Berichte XIII, 1011.