

an und unterscheiden sich von den obigen Krystallen nur unwesentlich durch ungleichmässige Entwicklung ihrer Flächen.

Endlich die dünntafeligen Krystalle, in denen sich das reine salzsaure Salz meiner Base aus verdünnter Salzsäure abscheidet, sind identisch mit den gleich aussehenden Tafeln des salzsauren Salzes, welche ich aus der übersandten Probe trennen konnte, wie ihre Formentwicklung, ihre optischen Eigenschaften (Lage der optischen Axen und Dispersion) und die Winkelgrössen, soweit dieselben bisher messbar waren, beweisen.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass das salzsaure Salz der Base vom Schmelzpunkt 161° krystallographisch wesentlich von den beiden anderen verschieden ist.

Aus der vorstehenden chemischen wie krystallographischen Untersuchung geht also mit Bestimmtheit hervor, dass sich bei der Reduction des Benzoïnoxims neben der Base (Schmp. 161°) in der That dieselbe Base bildet, wie bei der Condensation von Benzaldehyd und Glycocoll. Ferner aber zeigt es sich, dass bei beiden Reactionen noch eine andere Modification einer Base derselben rationellen Formel entsteht, die bei der Benzoïnreduction aber als Hauptproduct und bei meiner Reaction als Nebenproduct auftritt.

Ob man es hier mit Polymorphie oder Isomerie zu thun hat, darüber müssen weitere Untersuchungen entscheiden. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass hier ein ähnlicher Fall von Isomerie zu verzeichnen ist, wie ihn neulich Liebermann und Finkenbeiner¹⁾ bei den Säuren der Formel $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot COOH$ constatirt haben.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Chemisches Institut der Universität Strassburg i. E.

53. Hugo Schiff: Biuretreactionen.

(Eingegangen am 31. Januar.)

Biuret wird vortheilhaft dargestellt, indem man trockenen Harnstoff in einer konischen Kochflasche durch trockene Salzsäure zunächst in den flüssigen salzsauren Harnstoff überführt und diesen dann allmählich bis gegen 130° erhitzt. Von der schwammig aufgeblasenen weissen Masse wird die Salzsäure abgesaugt und dann Salmiak und etwas Harnstoff durch wenig Wasser ausgezogen. Der Rückstand besteht aus Biuret und Cyanursäure.

Eine elegante quantitative Trennung beider erzielt man durch verdünntes weingeistiges Kali, wobei auf je 10 g Menge nicht

¹⁾ Diese Berichte 28, 2235.

mehr als 6 g Kalihydrat und 100—150 ccm Weingeist anzuwenden sind. Am Rückflusskühler gekocht bleibt Kaliumcyanurat ungelöst, während das Biuret vollständig in die Lösung übergeht. Die Ausbeute an Biuret beträgt 45—50 pCt. des Harnstoffes.

Biuretkali.

Krystallisirt zum Theil beim Erkalten der weingeistigen Lösung in Nadeln aus. In weingeistiger Kalilauge ist es wenig löslich, erleidet durch dieselbe auch beim Kochen nur äusserst langsame Zersetzung. Wasser zersetzt es, ebenso die Kohlensäure der Luft oder das Erwärmen im Luftbad auf etwa 90°. Seine Zusammensetzung ist $C_2H_5N_3O_2$, KOH.

Durch Erhitzen mit Jodalkylen wird Biuret zurückgebildet. — Wie Kalihydrat verhält sich auch weingeistiges Natron. Die betreffende Verbindung hat auch die gleiche Zusammensetzung $C_2H_5N_3O_2$, NaOH.

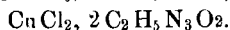
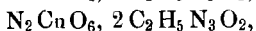
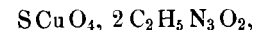
Biuretquecksilberoxyd.

Aus heisser wässriger Biuretlösung fällt Mercurinitrat ein weisses Krystallpulver. Wird das Filtrat durch verdünnte Kalilauge oder durch Kaliumcarbonat zum Theil neutralisirt, so erhält man eine zweite Verbindung in sehr schwach gelblichen käsigem Flocken. Die Verbindungen haben die Zusammensetzung:



Biuret mit Kupfersalzen.

Nicht zu verdünnten wässrigen oder weingeistigen Lösungen von Kupferoxydsalzen wird durch Biuret ein Theil des gelösten Salzes entzogen, indem sich hellblaue krystallisirte Verbindungen bilden, welche durch Erwärmen mit mehr Wasser theilweise zersetzt werden. Sie sind wasserfrei. Analysirt wurden die Verbindungen:



Analoge Verbindungen wurden aber auch mit anderen löslichen Kupfersalzen erhalten.

Biuretkupferoxydkali.

Es ist dies die altbekannte, die sogen. Biuretreaction bewirkende, aber bis heute nicht rein erhaltene und nicht analysirte Verbindung. Bei dieser Reaction tritt die Säure des Kupfersalzes nicht in die rothe Verbindung ein. Sie wurde unter Beachtung der Mengenverhältnisse in verschiedener Weise erhalten.

1. Durch Zersetzung der vorerwähnten Biuretkupfersalze mit Normalkali (4 Mol.).

2. Durch gegenseitige Zersetzung von Biuretkali mit Biuretkupfersalzen.

3. Durch Auflösen von frisch bereitetem lufttrocknem Kupferhydroxyd in conc. wässrigem Biuretkali und Ausfällen durch 2proc. alkoholische Kalilauge.

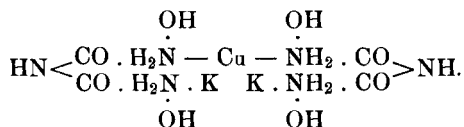
4. Aus Biuretkali, conc. wässrigem Kupferacetat und Ausfällen durch weingeistiges Kali (beste Methode).

Nochmals aus sehr concentrirter wässriger Lösung durch 2proc. alkoholische Kalilauge gefällt, erhält man zunächst rothe Klumpen, welche sich aber in der Flüssigkeit allmählich in tief rosenrothe Blätter oder in prachtvolle Büschel von langen, carmoisinrothen Nadeln umwandeln. Sie sind in Wasser äusserst löslich. Die Lösung ist stark alkalisch und nicht durch Papier filtrirbar. An der Luft zieht sie Kohlensäure an, entfärbt sich allmählich und setzt Kupferhydroxyd ab. Unter schwach alkalischem Weingeist habe ich die Nadeln nun ungefähr ein Jahr fast unverändert aufbewahren können.

Die quantitativen Synthesen, die Zersetzung gewogener Mengen durch Normalsalzsäure, sowie die gewichtsanalytischen Daten führen zur Zusammensetzung



Aus später darzulegenden Gründen glaube ich die Metalle mit den Amidogruppen verbunden annehmen zu müssen. Es führt dies zu folgender Formel:



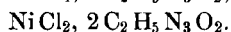
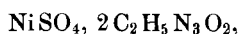
Zersetzt man gewogene Mengen durch genau 2 Mol. Normalsalzsäure, so erfolgt Entfärbung unter Abscheidung von Kupferhydroxyd.

Biuretnickelverbindungen.

Das einzige Metall, mit dessen Salzen ich bis jetzt bei Biuret und verwandten Verbindungen ein den Kupfersalzen gleiches Verhalten beobachten konnte, ist das Nickel. Wo aber das Kupfer rothe oder violette Verbindungen liefert, giebt das Nickel gelbe Derivate.

Die Biuretnickelsalze sind blassgrüne krystallisirte Verbindungen, welche durch heisses Wasser leichter zersetzt werden als die entsprechenden Kupferderivate.

Analysirt wurden:



In concentrirter Kalilauge lösen sie sich leicht mit tiefgelber Farbe. Bei Anwendung von Nickelacetat kann die gelbe Verbindung in kleinen Blättchen durch Weingeist ausgeschieden werden.

Kobaltsalze verbinden sich ebenfalls mit Biuret, aber mit Alkalien tritt keine Reaction ein, welche mit derjenigen der Kupfer- oder Nickelverbindungen vergleichbar wäre.

Wird bei der sogen. Biuretreaction der Eiweisskörper das Kupfersalz durch ein Nickelsalz ersetzt, so erhält man ebenfalls gelbe bis orangefarbene Verbindungen. Wie bei Biuret können auch bei den Eiweisskörpern die charakteristischen violetten und tiefgelben Färbungen durch die Hydroxyde von Kupfer und Nickel erhalten werden. Es mag hier an die analoge lösende Wirkung von Kupferoxydammoniak und Nickeloxxydammoniak erinnert werden.

Der rothvioletten Kupferverbindung des Dicyandiamidins (Imidobiuret) steht eine hellgelbe Nickelverbindung zur Seite, welche in kleinen Blättchen krystallisirt erhalten werden kann.

Von den Alkylderivaten des Biguanids (Diimidobiuret) sind bereits früher von Emich (Monatsh. 1883) und von Smolka und Friedreich (das. 1889) solche analoge violette Kupfer- und gelbe Nickelverbindungen dargestellt worden. Nach den vorliegenden Analysen tritt in diese Derivate der Imidobiurete kein Alkali ein. Die stark basischen Verbindungen scheinen hier das Alkali ersetzen zu können.

Biuretreactionen anderer Diamide.

Ohne in dieser vorläufigen Mittheilung auf Einzelheiten einzugehen, fasse ich meine diesbezüglichen Erfahrungen in einigen kurzen Sätzen zusammen:

Verbindungen, welche Imidocarbonylgruppen ($-\text{CO}.\text{NH}$) auch in grösserer Anzahl ringförmig gebunden enthalten, wie z. B. viele Derivate der Harnsäure, Monoureide etc. geben keine Biuretreaction.

Auch ein einziges freies (endständiges) Amidocarbonyl ($-\text{CO}.\text{NH}_2$) ist zur Hervorrufung der Biuretreaction nicht genügend.

Succinyldiureid, $\begin{array}{c} \text{CH}_2.\text{NH}.\text{CO}.\text{NH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2.\text{NH}.\text{CO}.\text{NH}_2 \end{array}$, und ähnlich constituirte Orthoureide der Benzolkohlenwasserstoffe, sowie die durch Aldehydresidua verbundenen Harnstoffe geben keine Biuretreaction.

Zur Hervorrufung der Reaction bedarf es mindestens zweier Gruppen ($-\text{CO}.\text{NH}_2$), welche im Molekül an ein einziges Atom Kohlenstoff oder Stickstoff gebunden oder durch eine oder mehrere Gruppen ($-\text{CO}.\text{NH}$) in offener Kette vereinigt sind.

Beide Gruppen ($-\text{CO}.\text{NH}_2$) können auch direct vereinigt sein, und es ist auffallend, dass bis heute die Biuretreaction des Oxamids nicht entdeckt worden ist. Nachstehende Zusammenstellung einiger typischer Verbindungen, welche die Reaction geben, soll das oben Bemerkte erläutern:

Oxamid	$\begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \\ \\ \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \end{array}$
Hydroxyloxamid	$\begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{OH} \\ \\ \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \end{array}$
Biuret	$\begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \\ \\ \text{NH} < \\ \\ \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \end{array}$
Malondiamid	$\begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 < \\ \\ \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \end{array}$
Oxaluramid	$\begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \\ \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \end{array}$
Oxalyldiureid (Grimaux) . . .	$\begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \\ \\ \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \end{array}$

Die Biuretreaction wird aber nicht mehr erhalten mit

Hydrazodicarbonamid . . .	$\begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \\ \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \end{array}$
Carbonyldiureid	$\begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \\ \\ \text{NH} \text{ — } \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \end{array}$
(Schmp. 232°)	
Succinyldiamid	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \end{array}$

aber sie tritt intensiv ein mit

Isosuccinyldiamid, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{CO} \cdot \text{NH}_2)_2$,

Schmp. 213°, in welchem die beiden Amidocarbonyle an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind. Die Reaction ist auch für andere ähnliche Derivate des Malonamids zu erwarten (Tartronamid, Mesoxalamid u. s. w.), welche ich bis jetzt noch nicht geprüft habe.

Substituirte Biurete (Diphenylbiuret, Benzalbiuret, Acetylbiuret) geben die Reaction nicht mehr, aber sie tritt noch mit Phenylloxamid ein.

In allen Fällen in welchen man mit Kupfersalzen die sogenannte Biuretreaction erhält, tritt mit Nickelsalzen die gelbe Verbindung auf.

Aus Vorstehendem ergibt sich auch, weshalb im Kaliumkupferbiuret das Metalloxyd mit den Amidogruppen verbunden angenommen wurde.

Biuretreaction der Eiweisskörper.

Die Reaction tritt bei vielen derselben bekanntlich sehr intensiv ein, und es wurde bereits bemerkt, dass auch die entsprechende Nickelreaction sehr intensiv (orangefarben) erhalten wird. Gleichwohl ist die Annahme, welcher man früher zuneigte, nämlich dass die Eiweisskörper Biuretgruppen enthalten müssten, nicht mehr unumgänglich.

Es könnten auch Guanid- oder Oxamidgruppen darin vorkommen, oder andere Gruppen, welche den oben erwähnten Verbindungen entsprechen.

Für die wohl noch einer sehr fernen Zukunft vorbehaltene Discussion der chemischen Constitution dieser Körper darf man aber nach dem Vorstehenden doch annehmen, dass im Eiweissmolekül mindestens zwei freie, nicht substituierte Amidgruppen vorhanden sein müssen, welche nebst den zugehörigen CO- oder C(NH)-Gruppen nicht an einen Kohlenstoffring, sondern an ein einziges Kohlenstoffatom oder in offener Verkettung an Amidocarbonyle gebunden sind. Die Gruppe, welche in den unzersetzten Eiweisskörpern die Biuretreaction giebt, wäre hiernach unabhängig von derjenigen, welche bei der Zersetzung dieser Körper als Tyrosin auftritt.

Wäre die bei der Biureaction des Eiweiss entstehende violette Verbindung analysenrein zu erhalten, so könnte jetzt schon durch die Analyse festgestellt werden, ob für eine gegebene empirische Formel, etwa für die von Lieberkühn mit C_{72} , die zur Bildung der Kaliumkupferverbindung nöthigen 4 Amidgruppen in einem einzigen solchen Atomcomplex vorhanden sind, oder ob es dazu zweier solcher Complexe bedarf, und wie es sich in dieser Beziehung mit denjenigen Eiweisskörpern verhält, welche, wie z. B. Leim oder Peptone, eine weit schwächere Reaction geben, als die Alkalialbuminate. Die Molekulargrösse des Albumins könnte in solcher Weise allerdings nicht bestimmt werden, wohl aber wären solche Analysen geeignet, diesen Werth in engere Grenzen einzuschliessen.

Florenz. Universitätslaboratorium.

54. S. Gabriel und R. Stelzner: Ueber (B, 3-)Methylindazol.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 27. Januar.)

Vor längerer Zeit hat Fr. H. Hans Müller ¹⁾ bei der Einwirkung von Kaliumnitrit auf eine schwefelsaure Lösung von Nitro-*a-m*-xyloidin (Schmp. 76°) statt des erwarteten Nitro-*a-m*-xylenols eine viel stickstoffreichere Substanz erhalten und ihr auf Grund zahlreicher Analysen die Formel $C_8H_8N_3O_2$ zuertheilt, deren Structur möglicherweise durch die Formel



ausgedrückt wird.^a

¹⁾ Beitrag zur Kenntniss des *a-m*-Xylidins. Inaug.-Diss. Berlin 1883, S. 20.