a) mit einigen Tropfen Ferrichlorid. Es entsteht eine *blau-violette* Färbung, welche nach Zusatz von Salzsäure verschwindet. 240

Charakteristische Reaktion nicht gerade für Karbolsäure, sondern *allgemein* für die Gruppe der *Phenole* und *Phenolsäuren* (vgl. Versuch 218).

b) mit Bromwasser. Es findet *Substitution* von 3 H-Atomen durch 3 Bromatome statt und es fällt ein weißer flockiger Niederschlag von *Tribromphenol*, $C_6H_2Br_3 \cdot OH$ (vgl. 237), der als *praktisch unlöslich* in Wasser angesehen werden kann. 241

$$C_6H_5 \cdot OH + 3\,Br_2 = C_6H_2Br_3 \cdot OH + 3\,HBr.$$

Auf die letztere Reaktion gründet sich eine quantitative Methode zur Bestimmung des Phenolgehaltes offizineller Präparate (Karbolwasser, Verbandstoffe usw.). Man versetzt eine Bromlösung von *genau bekanntem Gehalt* an *Brom* mit der zu prüfenden Phenollösung so lange, bis alles Brom in Form von Tribromphenol niedergeschlagen ist. Aus der Menge Phenollösung, die hierzu verbraucht werden mußte, berechnet sich dann ihr Gehalt an Phenol.

Substanzen mit Beziehungen zum Ammoniak.

Harnstoff, $O{:}C\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases}$.

Der Harnstoff ist das Diamid der Kohlensäure. Durch Kochen mit Säuren oder Alkalien zerfällt er in Kohlendioxyd und Ammoniak.

$$CO(NH_2)_2 + H_2O = CO_2 + 2\,NH_3.$$

1. Man übergieße etwas Harnstoff mit klarem Barytwasser und koche; nach kurzer Zeit trübt sich die Flüssigkeit von ausgeschiedenem Baryum*karbonat*, und Ammoniak ist durch den Geruch wahrnehmbar. 242

Die gleiche Spaltung in Kohlensäure und Ammoniak erleidet der Harnstoff des Urins, wenn der letztere einige Zeit an der Luft steht. Die Ursache dieser Zersetzung, die man als „*alkalische Harngärung*" bezeichnet, sind verschiedene Spaltpilze, besonders Micrococcus ureae Cohn. In dem Maße, wie Ammoniak und Kohlendioxyd sich bilden, ändert sich die Reaktion des Harns in eine alkalische um. Dadurch schlagen sich Sedimente nieder, die nur in alkalischen bzw. ammoniakalischen Flüssigkeiten entstehen können, z. B. Ammonmagnesiumphosphat, sog. *Tripelphosphat* (vgl. Versuch 142. 166).

Bei dem immerhin langsamen Verlauf der alkalischen Gärung finden sich diese Niederschläge oft in sehr schön ausgebildeten mikroskopischen Kristallen vor.

243 Durch die zwei Amidreste, die sich in seiner Molekel vorfinden, besitzt der Harnstoff einen gewissen basischen Charakter und vereinigt sich mit Säuren zu salzartigen Verbindungen. Von diesen Verbindungen sind zwei, das Salz der Salpetersäure und der Oxalsäure, wegen ihrer Schwerlöslichkeit wichtig (s. auch S. 152).

2. Man versetze eine etwas konzentrierte Harnstofflösung zu einem Teil mit Salpetersäure, zu einem anderen Teile mit Oxalsäure und beobachte die kristallinischen Niederschläge.

244 3. Man versetze eine Lösung von Harnstoff mit einigen Tropfen einer Quecksilberoxydnitratlösung. Es fällt eine Verbindung von Harnstoff mit basischem Merkurinitrat als weißer Niederschlag:

$$2\,CO(NH_2)_2 \cdot \overset{II}{Hg}(NO_3)_2 \cdot 3\,\overset{II}{HgO}.$$

Auf dieser Reaktion beruht eine von Liebig angegebene *quantitative Bestimmung des Harnstoffs.*

245 Harnstoff zersetzt sich mit salpetriger Säure zu Stickstoff, Kohlensäure und Wasser.

4. Man versetze etwa 1 g Harnstoff, in 50 cc Wasser gelöst, mit einigen Gramm *Kaliumnitrit*, säure mit etwa 20 cc verdünnter Schwefelsäure an und beobachte das besonders bei gelindem Erwärmen eintretende Entweichen des Gases.

$$CO(NH_2)_2 + 2\,NO_2H = CO_2 + 2\,N_2 + 3\,H_2O.$$

246 Beim Schmelzen verwandelt sich der Harnstoff unter Abgabe von Ammoniak in Biuret (Allophansäureamid):

$$2\,NH_2 \cdot CO \cdot NH_2 = NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 + NH_3$$

und beim weiteren Schmelzen in Cyanursäure $C_3N_3O_3H_3$.

5. Man bringt eine Portion trockenen Harnstoffs in einen trockenen Reagierzylinder und erhitzt *gelinde*, bis die ganze Menge geschmolzen ist und sich *Ammoniak* durch den Geruch *deutlich wahrnehmen* läßt. Dann unterbricht man das Schmelzen (damit das gebildete Biuret nicht in Cyanursäure übergeht), laugt die Schmelze kalt mit wenig Wasser aus und filtriert.

Dem Filtrat setzt man etwas Natronlauge hinzu und tropfenweise *verdünnte* Kupfervitriollösung. Die Lösung färbt sich beim allmählichen Zusatz des Kupfersalzes zuerst *rosa*, dann *rot*, dann *violett*. Reaktion auf *Biuret*.

Diese Rot- oder Violettfärbung alkalischer Lösungen mit Kupfersulfat (allgemein als „*Biuretreaktion*" bezeichnet) tritt übrigens bei zahlreichen Körpern ein. Insbesondere bei natürlichen Eiweißkörpern, aber auch bei vielen Abbauprodukten des Eiweißes, sowohl bei natürlichen, bei Leimsubstanzen usw., wie auch bei künstlichen.

Der Harnstoff ist ein wichtiges Produkt des Stoffwechsels und seine quantitative Bestimmung ist daher eine häufig zu erledigende Aufgabe des klinischen Laboratoriums.

Er selbst dient *nicht* als *Arzneimittel*, wohl aber ein zu ihm chemisch in Beziehung stehender Körper. Aus der Vereinigung von Harnstoff $CO\begin{smallmatrix}NH_2\\NH_2\end{smallmatrix}$ mit der zweibasischen *Malonsäure* $CH_2\begin{smallmatrix}COOH\\COOH\end{smallmatrix}$ erhält man unter Wasseraustritt den *Malonylharnstoff* $CO\left\langle\begin{smallmatrix}NH-CO\\NH-CO\end{smallmatrix}\right\rangle CH_2$. Durch zweifache Äthylierung des Malonylharnstoffs bildet sich der *Diäthylmalonylharnstoff*, $CO\left\langle\begin{smallmatrix}NH-CO\\NH-CO\end{smallmatrix}\right\rangle C\begin{smallmatrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{smallmatrix}$, der unter dem Namen Veronal als bewährtes Schlafmittel benutzt wird.

Anilin, *Phenylamin, Amidobenzol* $C_6H_5 \cdot NH_2$. 247

Das ölige, stark lichtbrechende, bei 184° siedende, in Wasser nur wenig lösliche Anilin ist eine *einsäurige*, allerdings *schwache Base*, ein *primäres Amin* (siehe unten).

1. Man mische einige cc Anilin mit 20 cc Wasser und setze Salzsäure hinzu. Das Anilin löst sich auf, indem sich sein Salz, das leichtlösliche Anilinchlorhydrat, $\begin{smallmatrix}H\\H\end{smallmatrix}\rangle\overset{H}{\underset{Cl}{N}}\cdot C_6H_5$ bildet. Zusatz von Natronlauge zu dieser Lösung scheidet wieder freies Anilin ab.

2. Man löse *einige* Tropfen Anilin in etwas Salzsäuse und verdünne stark mit Wasser. In diese Lösung *filtriere man hinein* eine Lösung von Chlorkalk (Anschütteln von etwas Chlorkalk mit Wasser zu einer Milch): es entsteht eine für Anilin charakteristische *purpurviolette* Färbung. 248

3. Erhitzt man wenige Tropfen Anilin mit verdünnter Schwefelsäure und läßt zu der heißen Flüssigkeit Kaliumdichromatlösung hinzutropfen, so entsteht eine grüne, *blaue*, bis schwarze Färbung. (Anilinschwarz.) 249

   Gleichfalls für Anilin charakteristisch.

250 4. Ein bis zwei Tropfen Anilin vermische man mit etwa 5 cc alkoholischer *Kalilauge* (etwa 1 g Kalihydrat wird in 5 cc Alkohol durch gelindes Erwärmen gelöst) und mit 3—5 Tropfen *Chloroform*, $CHCl_3$. Beim vorsichtigen Erwärmen läßt das Gemisch *sehr widerlich riechendes* Phenylkarbylamin, C_6H_5NC, entweichen.

$$\begin{matrix}H\\H\end{matrix}:N\cdot C_6H_5 + CHCl_3 + 3KOH = C_6H_5 - N\equiv C + 3KCl + 3H_2O.$$

Die Reaktion ist nicht gerade für Anilin charakteristisch. Vielmehr tritt obiger, von *A. W. Hofmann* entdeckter, allgemein als „*Isonitril-*" oder „*Karbylaminreaktion*" bezeichneter Vorgang gleichmäßig bei *allen primären Aminen*, der *fetten wie der aromatischen* Reihe ein, d. h. bei allen Körpern, die sich vom Ammoniak durch Ersatz eines *einzigen* Wasserstoffatoms durch einen *Alkylrest* ableiten. Die Isonitrilreaktion ist also eine Reaktion auf *primäre Amine*.

Sind hingegen im Ammoniak zwei oder drei Wasserstoffatome durch Alkylreste vertreten, z. B. im Dimethylamin, $H\cdot N:(CH_3)_2$, oder Trimethylamin, $N(CH_3)_3$, d. h. liegt ein *sekundäres* oder *tertiäres* Amin vor, so versagt die Reaktion.

---

251 Das *Anilin* als solches wird in der Heilkunde nicht verwendet; es besitzt zwar in bemerkenswertem Grade die Eigenschaft, die Körpertemperatur herabzusetzen, aber es entfaltet zugleich giftige Nebenwirkungen. Trotzdem bildet das Anilin chemisch gewissermaßen die *Muttersubstanz* für eine Anzahl medizinisch verwertbarer Substanzen.

Die Erfahrung hat nämlich gezeigt, daß ein Ersatz des *Wasserstoffs* der im Anilin enthaltenen *Amidgruppe* durch *andere Gruppen* die *Giftigkeit* des Anilins *abschwächt*, ohne daß seine temperaturherabsetzende Kraft sich wesentlich änderte.

Die Einführung des in der Essigsäure $CH_3\cdot COOH$ enthaltenen *Acetylrestes*, CH_3CO, beispielsweise in die Molekel des Anilins, $C_6H_5\cdot NH_2$, führt zum *Acetanilid*, (Acetanilidum) $C_6H_5\cdot N\begin{matrix}H\\COCH_3\end{matrix}$, das unter dem Namen Antifebrin als Fiebermittel usw. benutzt wird.

Ersetzt man weiter auch noch das *zweite Wasserstoffatom* der Amidgruppe im Antifebrin z. B. durch eine *Methylgruppe*, so hat man das *Acetmethylanilid*, $C_6H_5N\begin{matrix}CH_3\\COCH_3\end{matrix}$, das als Arzneimittel den Namen Exalgin führt.

Substituiert man im Acetanilid, dem Antifebrin, *ein Wasserstoffatom des Benzolkerns* durch die Oxyäthylgruppe $-O\cdot C_2H_5$, so erhält man das *Oxyäthylacetanilid* $C_6H_4(OC_2H_5)\cdot N\begin{matrix}H\\COCH_3\end{matrix}$, welches unter dem Namen Phenacetin als vorzügliches Mittel bei Fieberkrankheiten, Influenza, Neuralgien usw. häufig in Anwendung ist.

An Stelle des in den als Beispiel herangezogenen Substanzen enthaltenen Acetylrestes sind natürlich *alle möglichen Säurereste* in die Molekel des Anilins einführbar; ebenso an Stelle des Methyls bzw. des Oxyäthyls *jedes andere Alkyl bzw. Oxyalkyl.* So bietet sich die Möglichkeit, zu einer großen Anzahl therapeutisch verwertbarer Substanzen zu gelangen und von dieser Möglichkeit ist reichlich Gebrauch gemacht worden. Auf die Anführung der einzelnen Präparate soll verzichtet werden; der gegebene Hinweis auf das ihnen zugrunde liegende Prinzip muß hier genügen.

Alkaloide.

Unter dem Namen „*Alkaloide*" oder „*Pflanzenalkaloide*" begreift man eine Gruppe von *stickstoffhaltigen* Körpern *basischen*, also *alkaliähnlichen* Charakters. Es sind die wirksamen Substanzen von zahlreichen Pflanzenstoffen, die seit langem als wichtige **Heilmittel** und **Gifte** in der **Medizin** bekannt waren. Chemisch angesehen stellen die Alkaloide häufig tertiäre Amine dar, manche sind sekundäre Amine (vgl. 250), manche auch Ammoniumbasen.

Der qualitative Nachweis der einzelnen Alkaloide bzw. die Unterscheidung zwischen ihnen ist *nicht immer leicht* und erfordert, ganz besonders zur Verwendung in *gerichtlichen Fällen, große Übung.*

Er gründet sich hauptsächlich auf Farbenreaktionen, die man meist durch oxydierende bzw. reduzierende Mittel hervorruft. Einige derartige, für mehrere wichtige Alkaloide charakteristische, dabei *leicht* und *sicher* ausführbare Reaktionen folgen nachstehend, lediglich als Beispiele solcher Farbenreaktionen.

Chinin. $C_{20}H_{24}N_2O_2$.

Wichtigster Bestandteil der verschiedenen Arten von *Chinarinden*, in denen es im Gemisch mit einer Anzahl von „*Nebenalkaloiden*" vorkommt.

1. Salzsaures Chinin löst sich in Wasser, allenfalls unter Zusatz eines Tropfens Salzsäure, *farblos* auf. Setzt man dieser Lösung *Schwefelsäure* hinzu, so zeigt die Flüssigkeit eine blaue Fluoreszenz. 252

2. Man löse ein wenig Chininhydrochlorid in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser und versetze die Lösung mit starkem Chlorwasser. Tröpfelt man dann Ammoniak hinzu, so entsteht eine schön grüne Färbung. 253

Man kann diese Reaktion vorteilhaft auch folgendermaßen anstellen.

Einige Centigramm Chininsalz mischt man in einem trockenen Reagierzylinder mit der gleichen Menge (nicht mehr) festem *Kaliumchlorat*, ClO_3K, leicht und gibt zunächst 1 cc Wasser, dann