

Wasser von 20–25° übergossen. Man lässt den verschlossenen Kolben unter wiederholtem Umschwenken zwei Stunden lang stehen, setzt alsdann dem Inhalt 20 cc Weingeist und 2 cc Olivenöl zu und destilliert ihn unter sorgfältiger Kühlung. Die zuerst übergehenden 40–50 cc werden in einem 100 cc Kolben, welcher 10 cc Ammoniakflüssigkeit enthält, aufgefangen und mit 20 cc $\frac{1}{10}$ Norm. Silberlösung versetzt. Alsdann füllt man mit Wasser bis zur Marke auf und lässt die Mischung unter häufigem Umschütteln in dem verschlossenen Kolben 24 Stunden stehen. 50 cc des klaren Filtrates sollen alsdann, nach Zusatz von 6 cc Salpetersäure und 1 cc Eisenalaunlösung, nicht mehr als 7,2 cc $\frac{1}{10}$ Norm. Rhodanammiumlösung bis zum Eintritt der Rotfärbung erfordern. Die Rechnung ergibt, dass mindestens 0,555% Senföl verlangt werden.

Senfpapier, Charta sinapisata, ist mit gepulvertem, von fettem Oel befreitem Senfsamen überzogenes Papier. Der Uebergang soll dem Papier fest anhaften und nicht ranzig sein. Zur Bestimmung des Senfölgehaltes werden 100 qcm Senfpapier in Streifen geschnitten und in einem Kolben mit 50 cc Wasser von 20–25° übergossen. Man lässt den verschlossenen Kolben unter wiederholtem Umschwenken 10 Minuten lang stehen, setzt alsdann dem Inhalte 10 cc Weingeist (zum Unterbrechen der Gähmung) und 2 cc Olivenöl (zur Verhinderung des Schäumens) zu und destilliert unter sorgfältiger Kühlung. Die zuerst übergehenden 20–30 cc werden in einem 100 cc fassenden Masskolben, welcher 10 cc Ammoniakflüssigkeit enthält, aufgefangen und mit 10 cc $\frac{1}{10}$ Norm. Silbernitratlösung versetzt. Alsdann füllt man mit Wasser bis zur Marke auf und lässt die Mischung unter häufigem Umschütteln in dem verschlossenen Kolben 24 Stunden lang stehen. 50 cc des klaren Filtrates sollen alsdann, nach Zusatz von 6 cc Salpetersäure und 1 cc Ferri-Ammoniumsulfatlösung, nicht mehr als 3,8 cc $\frac{1}{10}$ Norm. Ammoniumrhodanidlösung bis zum Eintritt der Rotfärbung erfordern.

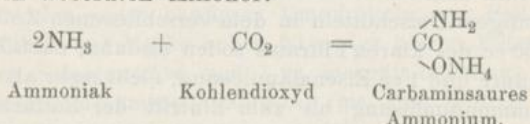
Die Rechnung ergibt, dass unter diesen Bedingungen 100 qcm Senfpapier 0,0119 gr Senföl entwickeln sollen.

T. Amidderivate der Kohlensäure.

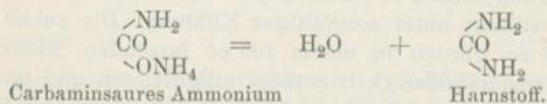
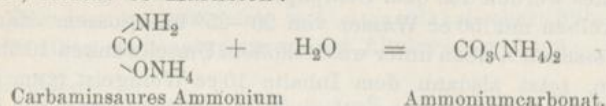
Von der hypothetischen Kohlensäure, $\begin{matrix} \diagup \text{OH} \\ \text{CO} \\ \diagdown \text{OH} \end{matrix}$, lassen sich zwei Amide ableiten, das Halbamid ist die Carbaminsäure, $\begin{matrix} \diagup \text{NH}_2 \\ \text{CO} \\ \diagdown \text{OH} \end{matrix}$, das Diamid der Harnstoff, $\begin{matrix} \diagup \text{NH}_2 \\ \text{CO} \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{matrix}$.

Carbaminsäure, Amidoameisensäure, $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$, ist im freien

Zustande nicht bekannt. Ihr Calciumsalz findet sich im Pferdeharn, ihr Ammoniumsalz im käuflichen Ammoniumcarbonat, weil es durch direkte Vereinigung von Ammoniak und Kohlensäure entsteht. Man stellt es dar durch Einleiten von Ammoniak und Kohlensäure in absoluten Alkohol:

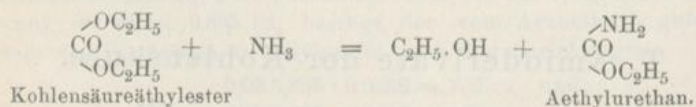
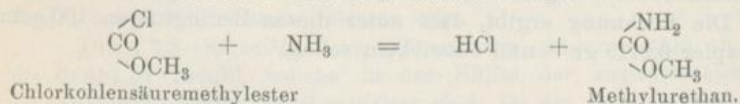


Ammoniumcarbaminat ist eine weisse, krystallinische Masse, die bei 50—60° in ihre Komponenten dissoziiert, die sich in der Kälte wieder vereinigen. Mit Wasser geht es in kohlensaures Ammon über, im zugeschmolzenen Rohr auf 130—140° erhitzt, liefert es Harnstoff:

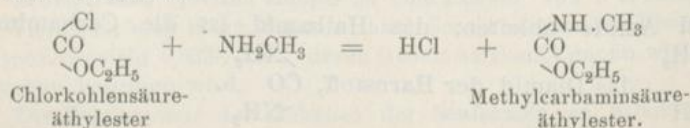


Die Ester der Carbaminsäure, $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{OR} \end{array}$, heissen *Urethane*,

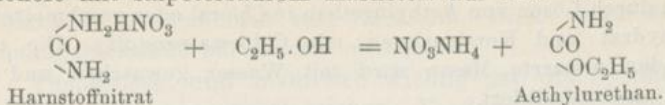
Die Urethane entstehen bei der Einwirkung von Ammoniak auf Chlorkohlensäureester oder Kohlensäureester:



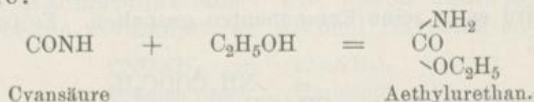
Durch Einwirkung von Aminen statt Ammoniak entstehen alkylierte Urethane:



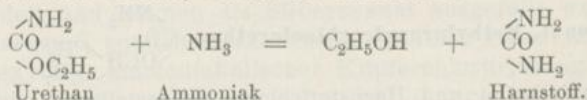
Urethane entstehen ferner durch Erhitzen einatomiger Alkohole mit salpetersaurem Harnstoff auf 120—130°:



Sie entstehen endlich durch direkte Anlagerung von Alkohol an Cyansäure:



Die Urethane sind krystallinische, flüchtige, in Wasser, Alkohol und Aether mit neutraler Reaktion leicht lösliche Stoffe. Starke Basen spalten sie in Carbonat, Ammoniak und Alkohol. Mit Ammoniak erhitzt, bilden sie Harnstoff:



Methylurethan, Carbaminsäuremethylester, $\begin{array}{c} \text{>NH}_2 \\ \text{CO} \\ \text{<OCH}_3 \end{array}$, schmilzt bei 52° und siedet bei 177°.

Urethan, Aethylurethan, Carbaminsäureäthylester, $\begin{array}{c} \text{>NH}_2 \\ \text{CO} \\ \text{<OC}_2\text{H}_5 \end{array}$, bildet farblose, säulenförmige Krystalle. Sie sind neutral, geruchlos, von kühlendem, salpeterartigem Geschmacke, sie lösen sich in 1 T. Wasser, 0,6 T. Weingeist, 1 T. Aether und in 1,5 T. Chloroform. Urethan schmilzt bei 50—51°, siedet bei 184° und sublimiert beinahe unzersetzt; entzündet, verbrennt es mit wenig leuchtender, bläulicher Flamme ohne Rückstand.

Urethan entwickelt beim Erhitzen mit Schwefelsäure, worin es sich ohne Trübung löst, Kohlendioxyd, das mit Kalkwasser nachgewiesen werden kann. Mit Natronlauge erwärmt gibt es Ammoniak, das mit rotem Lakmuspapier erkannt werden kann. Nach dem Erwärmen von 5 cc der wässrigen Lösung 1 = 10 mit 1 gr Natriumcarbonat und einigen Jodsplittern scheiden sich beim Erkalten kleine, gelbe Jodoformkrystalle aus (Identität). Die wässrige Lösung (1 = 10) soll sich mit Silbernitratlösung nicht verändern (Chlorid), und 2 cc sollen mit gleichviel Schwefelsäure gemischt und mit Ferrosulfatlösung übersättigt, keine Salpetersäurereaktion liefern. Die Lösung von 1 gr Urethan in 1 cc Wasser soll, mit 1 cc Salpetersäure gemischt, einen Niederschlag nicht geben (Harnstoff).

Chloralurethan, Uralium, Uralin, $\text{CCl}_3\text{-CH} \begin{array}{l} \nearrow \text{OH} \\ \searrow \text{NH.CO.OCC}_2\text{H}_5 \end{array}$, wird erhalten durch Lösen von Aethylurethan in Chloral oder geschmolzenem Chloralhydrat und Kondensieren mit Chlorwasserstoff. Die nach 24 Stunden erstarrte Masse wird mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert.

Es ist eine blätterige, in Wasser unlösliche, bei 103° schmelzende Masse, die in Alkohol und Aether leicht löslich ist. Beim Kochen mit Wasser wird es in seine Komponenten gespalten. Es ist wie Urethan zu prüfen.

Aethylidenurethan, $\text{CH}_3\text{-CH} \begin{array}{l} \nearrow \text{NH.COOC}_2\text{H}_5 \\ \searrow \text{NH.COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$, entsteht aus Acetaldehyd und Urethan durch Kondensation mit Salzsäure. Es bildet atlasglänzende, bei 126° schmelzende Blättchen, die schwer in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser, in Alkohol und Aether löslich sind.

Hedonal, Methylpropylcarbinolurethan, $\text{CO} \begin{array}{l} \nearrow \text{NH}_2 \\ \searrow \text{OCH} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH}_3 \\ \searrow \text{C}_3\text{H}_7 \end{array} \end{array}$, aus tertiärem Amylalkohol und Harnstoffchlorid dargestellt, ist ein weisses Krystallpulver, von schwach aromatischem, eigenartigem Geruch, pfefferminzähnlichem Geschmack und neutraler Reaktion. Es schmilzt bei 78–79° und siedet bei 215°. In kaltem Wasser schwer löslich, löst es sich bei 37° zu 0,8%, in Alkohol und Aether ist es leicht löslich.

Harnstoff, Carbamid, $\text{CO} \begin{array}{l} \nearrow \text{NH}_2 \\ \searrow \text{NH}_2 \end{array}$

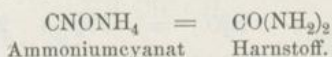
Geschichtliches. Harnstoff wurde 1733 von *Rouelle* im Harn entdeckt, 1799 stellten ihn *Fourcroy* und *Vauquelin* in reinem Zustande dar. Seine Zusammensetzung ermittelten *Liebig* und *Wöhler*. Die Umwandlung des Ammoniumcyanates in Harnstoff fand 1828 *Wöhler*, eine folgenschwere Entdeckung, welche bewies, das organische Stoffe auch ausserhalb des lebenden Organismus auf synthetischem Wege erhalten werden können.

Harnstoff findet sich im Harn der Säugetiere und in vielen anderen tierischen Flüssigkeiten und Geweben, z. B. in der Glasflüssigkeit der Augen, im Blut, in der Milch u. s. w. Ein erwachsener Mensch scheidet unter normalen Verhältnissen etwa 30 gr Harnstoff täglich aus. Der Harnstoff entsteht im menschlichen Organismus durch Zersetzung von Eiweissstoffen.

Um Harnstoff aus Harn zu gewinnen, dampft man denselben zur Syrupskonsistenz ein, kühlt von dem ausgeschiedenen Kochsalz ab und trägt unter sorgfältiger Abkühlung in das zwei- bis dreifache Volumen starker Salpetersäure ein. Das auskrystallisierte Harnstoff-

nitrat wird abgesogen, in warmem Wasser gelöst, die Lösung mit Kaliumpermanganat entfärbt und nun mit Baryumcarbonat versetzt. Es entstehen Baryumnitrat und Harnstoff. Dieser wird dem Verdampfungsrückstand mit Alkohol entzogen.

Theoretisch und historisch wichtig ist die Synthese des Harnstoffs aus cyansaurem Ammon. Verdampft man eine Lösung äquivalenter Mengen Kaliumcyanat und Ammoniumsulfat, so krystallisiert Kaliumsulfat aus. Die davon abfiltrierte Lauge gibt, zur Trockne verdampft, an Alkohol Harnstoff ab:

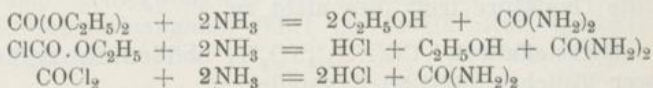


Die Reaktion führt zu einem Gleichgewichtszustand zwischen wenig Ammoniumcyanat und viel Harnstoff, sie ist daher umkehrbar. Erhitzt man $\frac{1}{10}$ Norm. Harnstofflösung längere Zeit auf 100° , so werden $4-5\frac{0}{10}$ Harnstoff in Ammoniumcyanat zurückverwandelt und können als Silbercyanat ausgefällt werden.

Harnstoff entsteht ferner beim Erhitzen einer Lösung von Kohlenoxyd in ammoniakalischer Kupferchlorürlösung:

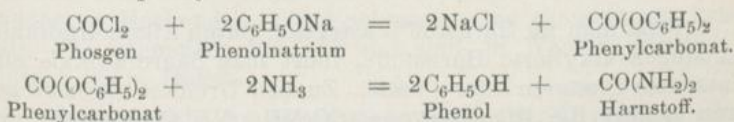


Harnstoff wird gebildet durch Einwirkung von Ammoniak auf Urethane (S. 326), auf Kohlensäure- und Chlorkohlensäureester und auf Phosgen:



Er entsteht beim Erhitzen von carbaminsaurem Ammon auf $130-140^\circ$ (S. 326).

Technisch gewinnt man ihn, indem man aus Phenolnatrium und Phosgen Phenylcarbonat darstellt und auf den geschmolzenen Kohlensäurephenylester Ammoniak einwirken lässt:

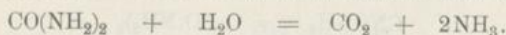


Harnstoff, Urea pura, Carbamid, bildet farblose, luftbeständige, salpeterartig schmeckende, lange rhombische Prismen, die im gleichen Teil Wasser, in 5 T. heissem Weingeist löslich, in Aether fast unlöslich sind. Die wässrige Lösung (1=5) gibt, mit Salpetersäure versetzt, einen krystallinischen Niederschlag von Harnstoffnitrat.

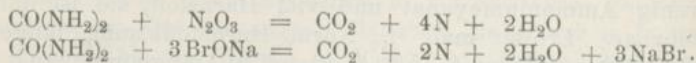
Erhitzt man eine Spur Harnstoff im Porzellanschälchen bis zur beginnenden Trübung der geschmolzenen Masse, lässt erkalten, fügt

etwas Wasser und einige Tropfen Natronlauge, dann einen Tropfen Kupfersulfatlösung hinzu, so tritt eine rote bis violette Färbung ein (Biuretreaktion). Harnstoff schmilzt bei $132,5^{\circ}$ und ist bei weiterem Erhitzen völlig flüchtig. Dabei entstehen Ammoniak, *Ammelid*, $C_3N_3(NH_2)(OH)_2$, *Biuret*, $NH_2.CO.NH.CONH_2 + H_2O$, und *Cyanursäure* (S. 315).

Beim Faulen des Harns, beim Erhitzen von Harnstoff mit Wasser über 100° und beim Kochen desselben mit Basen und Säuren zerfällt der Harnstoff in Kohlensäure und Ammoniak:



Durch salpetrige Säure und durch Natriumhypobromit wird aller Stickstoff als solcher abgespalten:



Diese Reaktionen wurden früher zur Bestimmung des Harnstoffs viel benutzt, um dadurch ein Mass für den Stickstoffumsatz zu erhalten, jetzt bestimmt man meist den Gesamtstickstoff des Harnes nach *Kjeldahl*.

Der Harnstoff vermag mit Säuren, Basen (HgO , Ag_2O), und Salzen ($NaCl$, NO_3Ag) krystallinische Verbindungen einzugehen. Bei der Salzbildung vermag er nur ein Aequivalent einer einbasischen Säure zu binden, obwohl er zwei Amidgruppen besitzt, für die Oxalsäure trifft dies nicht zu.

Harnstoffnitrat, $CO(NH_2)_2NO_3H$, bildet in Salpetersäure schwer lösliche, blättrige Krystalle.

Harnstoffoxalat, $CO(NH_2)_2(COOH)_2 + 2H_2O$, fällt aus nicht zu verdünnter Harnstofflösung mit Oxalsäurelösung in dünnen, in kaltem Wasser schwer löslichen Blättchen.

Urisolvin ist ein Gemenge von Harnstoff und saurem Lithiumcitrat.

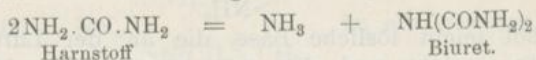
Ersetzt man im Harnstoff Wasserstoff durch Alkoholradikale, so entstehen alkylierte Harnstoffe, führt man Säureradikale ein, so entstehen *Ursäuren* oder *Ureide*. Zu den Ureiden einbasischer Säuren gehört die *Allophansäure*, $CO(NH_2).NH.COOH$, die nur in Gestalt ihrer Ester und ihres Amids, des Biurets, bekannt

ist, sowie die *Hydantöinsäure*, *Glycolursäure*, $CO \begin{array}{l} \nearrow NH_2 \\ \searrow NH.CH_2.COOH \end{array}$,

und das *Hydantoin*, *Glycolylharnstoff*, $CO \begin{array}{l} \nearrow NH.CO \\ \searrow NH.CH_2 \end{array}$.

Biuret, Allophansäureamid, $\begin{matrix} \diagup \text{CO-NH}_2 \\ \text{NH} \\ \diagdown \text{CO-NH}_2 \end{matrix} + \text{H}_2\text{O}$, entsteht beim

Erhitzen von Harnstoff auf 160° und liefert die S. 330 erwähnte Biuretreaktion mit Natronlauge und Kupfersulfat:



Die Ureide zweibasischer Säuren werden bei der Harnsäuregruppe betrachtet.

Carbothialdin, $\begin{matrix} \diagup \text{NH}.\text{CH}.\text{CH}_3 \\ \text{SC} \\ \diagdown \text{S-NH}:\text{CH}.\text{CH}_3 \end{matrix}$, aus Schwefelkohlenstoff

und Aldehydammoniak, ist ein Abkömmling der Dithiocarbaminsäure, $\begin{matrix} \diagup \text{NH}_2 \\ \text{CS} \\ \diagdown \text{SH} \end{matrix}$, deren Ammoniumsalz aus Schwefelkohlenstoff und alkoholischem Ammoniak entsteht.

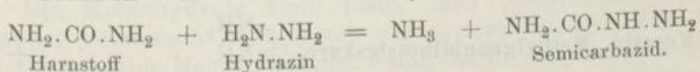
Thioharnstoff, Sulfoharnstoff, Thiocarbamid, $\begin{matrix} \diagup \text{NH}_2 \\ \text{CS} \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{matrix}$, entsteht

aus Rhodanammonium bei 130° durch eine ähnliche Umlagerung, wie Harnstoff aus Ammoniumcyanat, jedoch in geringerer Ausbeute. Es bildet sechsseitige rhombische Prismen, oder in unreiner Form, lange seideglänzende Nadeln, die bei 172° schmelzen. Kaltes Kaliumpermanganat führt ihn in Harnstoff, Quecksilberoxyd in Cyanamid über.

Thiosinamin, Allylthioharnstoff, $\begin{matrix} \diagup \text{NH}_2 \\ \text{CS} \\ \diagdown \text{NH}.\text{C}_3\text{H}_5 \end{matrix}$, entsteht neben

Spuren von Rhodanammonium, wenn Allylsenföhl mit starkem Ammoniak unter Zusatz von etwas Alkohol erwärmt wird und scheidet sich beim Verdunsten der Lösung in farblosen, schwach lauchartig riechenden, bitter schmeckenden rhombischen Prismen aus. Sie schmelzen bei 74° und sind in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich.

Semicarbazid, Amidoharnstoff, $\text{NH}_2.\text{CO}.\text{NH}.\text{NH}_2$, entsteht durch Erhitzen von Harnstoff mit Hydrazinhydrat auf 100° :

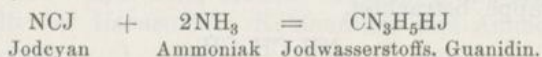


Es entsteht ferner aus Hydrazinsulfat und Kaliumcyanat, schmilzt bei 96° und bildet mit Aldehyden und Ketonen die meist gut krystallisierenden Semicarbazone (S. 100).

Amidine der Kohlensäure.

Guanidin, Imidoharnstoff, $\begin{matrix} \text{—NH}_2 \\ \text{C=NH} \\ \text{—NH}_2 \end{matrix}$, eine sehr starke, in Wasser

und Alkohol leicht lösliche Base, die an der Luft zerfließt, Kohlensäure anzieht und das gut krystallisierende Carbonat $(\text{CH}_5\text{N}_3)_2\text{H}_2\text{CO}_3$, bildet, entsteht aus Jodecyan und Ammoniak:

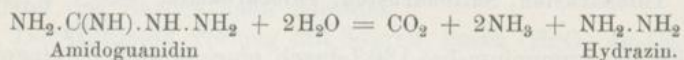


Durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf

Guanidinnitrat entsteht *Nitroguanidin*, $\begin{matrix} \text{—NH}_2 \\ \text{C=NH} \\ \text{—NH}\cdot\text{NO}_2 \end{matrix}$, welches durch

Reduktion *Amidoguanidin*, $\begin{matrix} \text{—NH}_2 \\ \text{C=NH} \\ \text{—NH}\cdot\text{NH}_2 \end{matrix}$, liefert. Dieses zerfällt

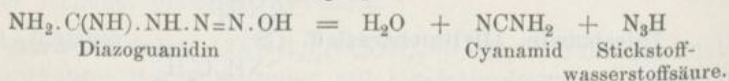
beim Kochen mit Alkalien oder Säuren in Hydrazin, Ammoniak und Kohlensäure:



Mit salpetriger Säure liefert Amidoguanidin *Diazoguanidin*,

$\begin{matrix} \text{—NH}_2 \\ \text{C=NH} \\ \text{—NH}\cdot\text{N}=\text{N}\cdot\text{OH} \end{matrix}$, welches durch Alkali in Wasser, Cyanamid

und Stickstoffwasserstoffsäure gespalten wird.



Guanidinessigsäure, Glycocyamin, $\begin{matrix} \text{—NH}_2 \\ \text{C=NH} \\ \text{—NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH} \end{matrix}$, entsteht

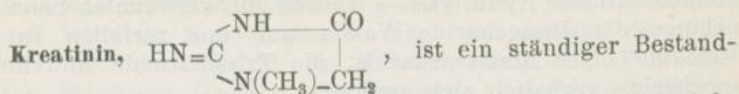
aus Cyanamid und Glycocoll und geht durch Wasserabspaltung

in *Glyocyaminid*, $\begin{matrix} \text{—NH}\cdot\text{CO} \\ \text{C=NH} \\ \text{—NH}\cdot\text{CH}_2 \end{matrix}$ über. Analog entstehen aus Cyanamid und Sarkosin (Methylglycocoll) das Kreatin und Kreatinin.

Kreatin, Methylguanidinessigsäure, $\begin{matrix} \text{—NH}_2 \\ \text{C=NH} \\ \text{—N}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH} \end{matrix} + \text{H}_2\text{O}$,

kommt im Fleischsaft vor und ist daher im Fleischextrakt enthalten. Es bildet bitter schmeckende, glänzende, neutrale Prismen, die in heissem Wasser ziemlich leicht, in Alkohol schwer löslich

sind. Beim Erwärmen mit Säuren verliert es Wasser und geht in sein Anhydrid, das Kreatinin über.



teil des Harns und bildet ein charakteristisches Chlorzinkdoppelsalz.

Versetzt man eine verdünnte Kreatininlösung (oder Harn) mit einigen Tropfen frisch bereiteter, sehr verdünnter Nitroprussidnatriumlösung und einigen Tropfen Natronlauge, so färbt sich die Flüssigkeit rubinrot. Säuert man dann die allmählich strohgelb gewordene Flüssigkeit mit Essigsäure an, so nimmt dieselbe, namentlich beim Erwärmen, zunächst eine grüne, dann eine blaue Färbung an (*Weyl-Salkowsky*).

Fügt man zu einer Kreatininlösung (oder zu Harn) etwas wässrige Pikrinsäurelösung und einige Tropfen Natronlauge, so tritt sofort eine längere Zeit anhaltende Rotfärbung auf, welche durch Essigsäure oder Salzsäure in Gelb übergeführt wird. Aceton gibt eine ähnliche, jedoch mehr rötlich gelbe Reaktion. Deshalb prüft man auf Aceton im Destillat.

Arginin, 1-Amido-4-guaneidoveraleriansäure, $\text{HN}:\overset{\text{NH}_2}{\underset{|}{\text{C}}}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{COOH}$, aus Cyanamid und Ornithin, findet sich unter den Spaltungsprodukten vieler Eiweisskörper.

U. Kohlehydrate, $\text{C}_m\text{H}_{2n}\text{O}_n$.

Als Kohlehydrate bezeichnet man neutrale Stoffe, welche nach der Formel $\text{C}_m\text{H}_{2n}\text{O}_n$ zusammengesetzt sind und demnach Wasserstoff und Sauerstoff in demselben Verhältnis enthalten, wie das Wasser, d. h. auf 2H entfällt 1O. Die Kohlehydrate finden sich hauptsächlich im Pflanzenreich, einige auch im Tierreich, viele sind künstlich erhalten worden.

Die Kohlehydrate sind feste, teils krystallisierte, teils amorphe, teils auch histologisch organisierte Stoffe. Zum Teil sind sie wichtige Nahrungsstoffe. Man kann sie einteilen in die Zuckerarten, die Cellulosegruppe, die Stärkearten und Gummiarten. Die drei letzteren fasst man als *Polysaccharide* zusammen.

Die Zuckerarten sind teils Monosaccharide, teils Disaccharide und Trisaccharide, welche letzteren beide als *Anhydridzucker*