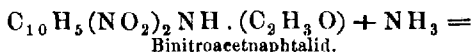
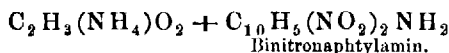


ber. 55.03 pCt. C, 2.75 pCt. H und 12.84 pCt. N) und krystallisirt aus Alkohol in hübschen weissen bis gelblichen Nadeln. Sie sublimirt in Nadeln. Sie schmilzt bei 144° und ist daher von den beiden bis jetzt bekannten Binitronaphtalinen verschieden, welche bei resp. 170° und 214° schmelzen.

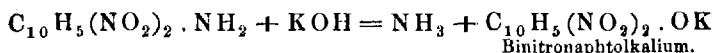
Die angeführten Reactionen verlaufen nach folgenden Gleichungen:



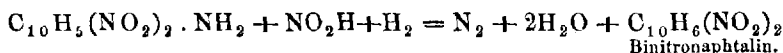
Binitroacetnaphthalid.



Binitronaphtylamin.



Binitronaphtolkalium.



Binitronaphtalin.

Nur die letzte Reaction liefert, wie es bei den durch die Diazo-Verbindung hindurchgehenden meist der Fall ist, eine mangelhafte Ausbeute. Da das so erhaltene Binitronaphtalin aus demselben Binitronaphtylamin durch Eliminirung der Amidgruppe entsteht, welches beim Austausch der Amidgruppe gegen Hydroxyl Binitronaphtol (138° Schmelzp.) liefert, so müssen in diesen drei Verbindungen die beiden Nitrogruppen dieselbe Stellung besitzen, und in Folge des für das Binitronaphtol geführten Nachweises, die Nitrogruppen des Binitronaphtalins die Stellung α und β in demselben Kern einnehmen¹⁾.

Berlin, Org. Labor. d. Gewerbeakademie.

95. C. Liebermann: Vorläufige Mittheilung: Ueber Pittakal.

Das Pittakal, welches vor 40 Jahren Reichenbach²⁾ aus dem Buchenholztheer darstellte, ist bekanntlich, zum Theil durch Reichenbach's Schuld, der eine genauere Darstellungsweise nicht angegeben hat, seither von keinem Chemiker wieder beobachtet worden. Vor einiger Zeit machte mich nun Herr Fabrikbesitzer Grätzel in Hannover auf die einschlägige von Reichenbach angegebene blaue Reaction aufmerksam, welche die hochsiedenden Fractionen des Holztheers mit Barythydrat geben. Zugleich theilte er mir mit, dass es ihm gelungen sei, durch eine eigenthümlich geleitete, und später von ihm mitzutheilende, Oxydation daraus eine Farbsubstanz zu gewinnen, deren Untersuchung durch mich ihm erwünscht sei.

¹⁾ Das Binitronaphtalin α , β , welches mehrfaches Interesse besitzt, soll in meinem Laboratorium weiter untersucht werden. Liebermann.

²⁾ Berzelius' Jahresber. 14, 358.

Die in Folge dessen zu verschiedenen Zeiten mir von Herrn Grätzel übergebenen braunen erdigen Massen lösten sich theilweise mit blauer Farbe in Alkali, enthielten aber immer nur wenige Procent Farbstoff. Zur Isolirung des Letzteren bin ich schliesslich bei folgendem Verfahren stehen geblieben. Die braune Masse wird heiss mit verdünnter Essigsäure digerirt, die Lösung filtrirt und das braungelbe Filtrat mit Bleizuckerlösung im Ueberschuss versetzt. Der hierbei als blauer Bleilack ausfallende Farbstoff wird auf dem Faltenfilter gut ausgewaschen, in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Mit dem Schwefelblei bleibt nun beim Filtriren der grösste Theil des Farbstoffs auf dem Filter zurück. Ein andrer Theil befindet sich in der Lösung und den Waschwassern und muss für sich weiter verarbeitet werden.

Das mit Wasser gewaschene Schwefelblei wird warm mit Alkohol extrahirt, das dunkelbraune Filtrat, welches beim Erkalten etwas krystallisirten Schwefel abscheidet, von Neuem filtrirt und auf dem Wasserbade verdunstet. Der braune bis dunkelgelbgrüne Rückstand wird fein gepulvert und mehrmals mit Alkohol abgespült. Der Haupttheil des Farbstoffs bleibt nun als rein orangerothes mikrokrySTALLINISCHES Pulver zurück, welches beim Umkrystallisiren aus Alkohol oder verdünnter Essigsäure in orange Nadeln erhalten wird. Nur so gelang es, den hartnäckig unorganische Substanz zurückhaltenden Farbstoff vollkommen aschefrei zu erhalten.

Die alkoholischen Waschflüssigkeiten vom Farbstoff und das wässrige Filtrat der Schwefelbleifällung enthalten noch beträchtliche Mengen Farbstoff, der aber durch Säuren (Schwefel- und Oxalsäure, die als Bleisalze mit dem Bleilack gefällt, und durch den Schwefelwasserstoff wieder frei geworden waren), verunreinigt und dadurch auch in Wasser löslich geworden ist. Diese Flüssigkeiten werden auf ein kleines Volumen abgedampft, mit etwas Kalkmilch versetzt, mit Essigsäure sauer gemacht und nach dem Aufkochen und Wiedererkalten filtrirt. Das Filtrat wird wieder mit Bleiessig gefällt und weiter wie oben behandelt.

Der Farbstoff ist in Alkohol und Essigsäure leicht mit brauner Farbe löslich; nach dem Abdampfen wird jedoch der reine Farbstoff in Alkohol schwerlöslich. Alkalien lösen ihn purpurn, Ammoniak blau; mit fortschreitender Kohlensäureanziehung, schneller bei Zusatz von Salzlösungen oder beim Einleiten von Kohlensäure, findet die Fällung blauer Salze statt, die aber in reinem Wasser wieder löslich sind. Geschieht die Fällung sehr langsam, so findet sie von der Oberfläche aus in Häuten statt, die einen charakteristischen prachtvollen Goldglanz zeigen. In alkalischen Mitteln geben Kalk-, Magnesia-, Baryt-, Zinnsalze blaue, oft prächtig goldglänzende Niederschläge, von denen die beiden ersteren in reinem Wasser löslich sind. Blei-

zucker fällt auch aus essigsauen Lösungen. Salzsäure löst den Farbstoff mit rother Farbe; die gleichgefärbte Lösung in conc. Schwefelsäure geht beim Erwärmen in reines Königsblau über. Diese Reaction kann zur Erkennung des Farbstoffs dienen. — Sehr merkwürdig ist das Verhalten des reinen orange Farbstoffs beim Befeuchten mit starken Mineralsäuren. Er wird dabei sofort tief dunkel und goldglänzend. Wahrscheinlich bildet sich dabei eine lose Verbindung mit Säure, ähnlich denen des Purpurogallins ¹⁾ und des Aurins ²⁾; beim Erwärmen wird der orange Farbstoff zum Theil wieder zurückgebildet. In saurer Lösung färbt der Farbstoff thierische Faser orange, in ammoniakalischer, namentlich bei Gegenwart von Zinnbeize blauviolett.

Obwohl beim Lösen des rohen Farbstoffs in Alkali ein sehr deutlicher Geruch nach Chinolin auftritt, ist der reine Farbstoff doch stickstofffrei. Drei aus ganz verschiedenem Rohmaterial und von verschiedener Reinigung herrührende Proben des orange Farbstoffs ergaben übereinstimmend: 63.6 pCt. C und 5.6 pCt. H (gef. 63.58 pCt.; 63.56 pCt. und 63.60 pCt. C und 5.78 pCt.; 5.62 pCt. und 5.59 pCt. H).

Eine Formel soll aus diesen Zahlen erst berechnet werden, wenn weitere, zum Theil schon in Betracht gezogene, Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Constitution vorliegen.

Der orange Farbstoff ist nicht Reichenbach's Pittakall, steht aber zu diesem in der nächsten Beziehung. Reichenbach giebt vom Pittakall im Wesentlichen folgende Schilderung. „Aus seinen Auflösungen, gefällt oder durch Abdunstung erhalten vereinigt es sich zu einer dunkelblauen, spröden und abfärbenden Masse, die, wie andre dunkelblaue Farben, kupferrothen Strich annimmt. Ist das Pittakall gut gereinigt, so geht die Farbe des Strichs in das Messinggelbe und ein dünner Ueberzug davon reflektirt ein gelbes Licht wie von einer Vergoldung. Es hat weder Geschmack noch Geruch, ist nicht flüchtig und giebt bei der Destillation Ammoniak. Durch Säuren bekommt die Farbe einen Stich in's Rothe. Sie lösen dasselbe auf und Alkalien scheiden es wieder ab, allein nicht so blau wie zuvor; nur die Essigsäure macht eine Ausnahme, indem es aus dieser mit seiner ersten schönen Farbe wieder hergestellt wird. . . . Die Verbindung mit Essigsäure ist für Alkali so empfindlich, dass sie von einer so geringen Menge gebläut wird, dass sie nicht mehr auf mit Essig geröthetes Lakmuspapier wirkt. Im Uebrigen kann dieser blaue Farbstoff sowohl mit Thonerde, als mit Zinnoxid niedergeschlagen werden etc.“

Diese Beschreibung zeigt, dass Reichenbach nicht den von mir analysirten Farbstoff, wohl aber dessen Salze unter Händen hatte und als Pittakall bezeichnete. Er scheint dasselbe für eine Base

¹⁾ Zeitschr. Chem. N. F. 6, 86.

²⁾ Journ. pr. Chem. N. F. 8. 145.

gehalten zu haben, die aus ihrer Verbindung mit Essigsäure durch Alkali niedergeschlagen wird. Aus der Angabe, dass sich bei der Destillation Ammoniak entwickle, muss man schliessen, dass sich unter den Salzen, welche Reichenbach vor sich hatte, auch das Ammoniaksalz befand; vielleicht hat er Ammoniak zur Fällung des Pittakalls angewendet. Zur Vermeidung späterer Irrthümer scheint es mir hienach angezeigt, den freien Farbstoff neu zu benennen; zur Erinnerung an Reichenbach's Pittakall schlage ich für denselben den Namen Eupitton vor.

Da Reichenbach keine Darstellungsmethode des Pittakalls veröffentlicht hat, so wird man gewiss Herrn Grätzel, zumal derselbe nicht eigentlich Chemiker ist, ein Verdienst für die Wiederauffindung der Methode nicht absprechen dürfen. Dass diese nicht leicht war und Geduld und Ausdauer erforderte, wird Jeder zugeben, der einmal die ebenso schöne wie vergängliche Farbreaction der hochsiedenden Buchentheere gegen Baryt gesehen hat. Vielleicht steht die bisher unbekannte Grundsubstanz der Reaction mit der Pyrogallussäure in einiger verwandtschaftlicher Beziehung. Bringt man nämlich die farbgebenden Oele mit Barytwasser in ein geeignet hergerichtetes Kölbchen, so sieht man, wie vom Eintritt der Farbenreaction bis zu ihrer Wiederzerstörung der Luftsauerstoff fortdauernd heftig absorbirt wird. Das Pittakall ist wohl hauptsächlich auch desshalb lange nicht erhalten worden, weil man dieser Reaction nicht die richtige Grenze zu setzen verstand.

Berlin, Organ. Laborat. der Gewerbeakademie.

96. C. O. Cöch: Ueber die Amide des Chlorals.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCLXXXV; eingegangen am 4. März.)

Da Schiff bei der Einwirkung von Aethylidenchlorid auf Anilin eine Aethylidenbase erhielt, so liess sich erwarten, dass auch die Einwirkung des Chlorals auf Anilin in ähnlicher Weise verlaufen werde. Dies ist denn auch der Fall. Chloral wirkt auf Anilin (O. Wallach, diese Berichte V, 251) bereits beim blossen Zusammenbringen mit grosser Heftigkeit ein; eine Erscheinung, die auch schon Maumené (diese Berichte III, 246) beobachtet hatte. Das Reactionsproduct verharrt jedoch lange Zeit als schmierige Substanz, und erstarrt erst nach Zusatz von Alkohol zu einer Krystallmasse, welche aus Alkohol in Drusen krystallisirt.

Der so erhaltene Körper ist unlöslich in Wasser, schmilzt bei 100° — 101° , und zersetzt sich schon beim Kochen mit Wasser oder mit alkoholischer Kalilauge in Isonitril. Nach Wallach wirken bei