

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.

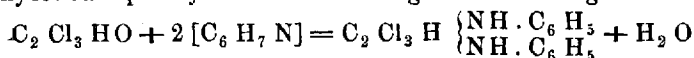
## 96. C. O. Cöch: Ueber die Amide des Chlorals.

(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  $100^{\circ}$  —  $101^{\circ}$ , und zersetzt sich schon beim Kochen mit Wasser oder mit alkoholischer Kalilauge in Isonitril. Nach Wallach wirken bei

der Bildung dieses Körpers zwei Molecule Anilin auf ein Molecule Anilin unter Wasserabspaltung ein, und es bildet sich ein Trichloräthylidendiphenyldiamin nach folgender Gleichung:



Diese aus Aether und Alkohol in wetzsteinförmigen Krystallen erhaltene Verbindung besitzt basische Eigenschaften; sie ist in Säuren löslich, in Alkalien unlöslich und giebt mit Platinchlorid ein in schönen, grossen Blättchen krystallisirendes Platinsalz.

Sehr verschieden von dem Chloral verhält sich gegen Anilin das von mir beschriebene (diese Berichte VIII, 1175) Chloralcyanidcyanat ( $\text{C}_4 \text{H}_3 \text{Cl}_3 \text{N}_2 \text{O}_2 = \text{C}_2 \text{HCl}_3 \text{O} + \text{CNH} + \text{CNHO}$ ), welches sich bei gleichzeitiger Einwirkung des Kaliumcyanids und Kaliumcyanats auf Chloralhydrat bildet.

Das Chloralcyanidcyanat verbindet sich schon beim blossen Zusammenbringen mit Anilin — in welchem es sich löst — unter heftiger Wärmeentwicklung und Blausäureabspaltung augenblicklich zu einem aus strahligen Krystallwarzen bestehenden, festen Krystallbrei. Versetzt man den Krystallbrei mit Salzsäure, um das überschüssige, freie Anilin zu entfernen und wäscht mit Wasser aus, so erhält man Krystallnadeln, welche in kaltem Wasser unlöslich, sich schwer in heissem Wasser lösen, aus welchem sie jedoch nach dem Erkalten in feinen langen, Nadeln herauskrystallisiren.

Der Körper löst sich leicht in Aether, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig, aus welchen Lösungsmitteln er in Nadeln krystallisirt, während man ihn aus Aether-Alkohol in prachtvollen, messbaren, bis 0.8 Cm. grossen Tafeln erhalten kann, welche ursprünglich wasserhell, sich an der Luft rosenroth färben.

Nach einer Beschreibung der Krystalle, welche ich der besonderen Güte des Hrn. Professor Rammelsberg danke, sind die Krystalle Combinationen eines rhombischen Prisma's  $p$  und einer auf die scharfen Kanten desselben aufgesetzten Zuschärfung  $q$  mit schiefelaufender Kante.

Hiernach erscheinen die Krystalle als zwei- und eingliedrig. Nimmt man

$$p = a : b : \infty c$$

$$q = b : c : \infty a$$

und ist

$$p : q \text{ an } a = 103^\circ 20'$$

$$q : q \text{ an } c = 100^\circ 30'$$

$$p : q \text{ vorn} = 118^\circ 15'$$

so ist:

$$a : b : c = 0.8516 : 1 : 0.8957$$

und der Winkel

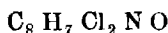
$$a : c = 68^\circ 12'.$$

Die Krystalle sind stets prismatisch nach  $p$ ; die beiden Flächen des Klinodoma's  $q$  öfter ungleich ausgedehnt, jedoch gleich geneigt gegen die Prismenflächen. Spaltbar nach  $p$ .

Aus der alkoholischen Lösung kann man den Körper mit Wasser in Flocken herausfällen, er schmilzt bei  $117^{\circ}$  und erstarrt zu einer strahligen Krystallmasse. Erhitzt entwickelt der Körper den charakteristischen Geruch nach cyansaurem Phenyl, sublimirt aber theilweise unzersetzt in prachtvollen, langen, seideglänzenden Nadeln; er ist in heissen Säuren löslich, aus welchen er nach dem Erkalten oder nach Wasserzusatz wieder in Nadeln krystallisirt, mit Alkalien gekocht zerfällt er in Isonitril. Die Analyse des Körpers ergab folgende Resultate:

	Versuch.		
	I.	II.	III.
C	47.07	46.87	—
H	4.08	3.85	—
N	6.89	6.95	—
Cl	33.83	33.9	34.12

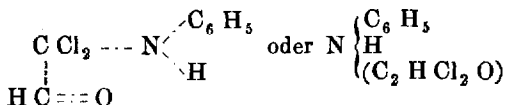
Diesen Zahlen entspricht eine Verbindung von der Formel:



welche folgende theoretischen Werthe verlangt:

C <sub>8</sub>	96	47.06
H <sub>7</sub>	7	3.4
N	14	6.86
Cl <sub>2</sub>	71	34.31
O	16	8.73
	<hr/> 204	<hr/> 100.00

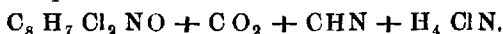
Die Constitution des Körpers wäre demnach:



In Folge dessen würde sich der Körper als das erste bis jetzt bekannte Amid des Chlorals und zwar als ein Chloralmonanilid ergeben.

Die Bildung eines Chloralanilids oder des Phenylamidodichloraldehyds aus Chloralecyanidcyanat und Anilin lässt sich auch in der That aus dem Verlaufe der Reaction sehr gut durch die Abspaltung von Blausäure, Kohlensäure und Salmiak aus dem Atomcomplexe je eines Moleculs Anilin und Chloralecyanidcyanat erklären.

Denn  $\text{C}_4 \text{H}_3 \text{Cl}_3 \text{N}_2 \text{O}_2 + \text{C}_6 \text{H}_7 \text{N} + \text{H}_2 \text{O} = \text{C}_{10} \text{H}_{12} \text{Cl}_3 \text{N}_3 \text{O}_3$ .  
Dieser Atomcomplex zerfällt in das Chloralanilid



Es würden also zum Unterschiede von der Einwirkung des Chlorals auf Anilin, nicht zwei Molecule Anilin und ein Molecule Chloral in Action treten, sondern je ein Molecule Chloral und ein Molecule Anilin. Da die Constitutionsformel des Chloralanilids ausser diesem Monanilid noch zwei weitere Anilide möglich erscheinen lässt, so wird es nicht ohne Interesse sein zu prüfen, ob bei der Behandlung des Chloralmonanilids mit Anilin nicht noch weitere Phenylreste in das Molecule eintreten. Auch lag es nahe zu versuchen, ob nicht bei der Einwirkung von Chloralhydrat, Cyankalium und Kaliumcyanat im Entstehungsmomente des Chloralcyanidcyanats bei Gegenwart von salzsaurem Anilin das Chloralanilid auf directem Wege zu erhalten wäre. Diese Vermuthung wurde auch in der That durch den Versuch bestätigt. Wenn man dem Gemische des Chloralhydrats, des Kaliumcyanids und Kaliumcyanats, salzsaures Anilin hinzufügt und die Flüssigkeit mit einem Glasstabe umrührt, so scheiden sich sogleich strahlig krystallinische Warzen aus, welche in heissem Wasser löslich sind, und aus Aether-Alkohol unkrystallisirt die Eigenschaften des Chloralanilids zeigen.

Ungleich anders gestalten sich die Resultate, wenn man das Chloralcyanidcyanat mit Anilin im Rohre eingeschlossen durch einige Stunden bei  $120^{\circ}$  erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre ist kein Druck wahrnehmbar. Der Röhreninhalt besteht aus einem dunkelrothen Harze, und als Zeichen der tiefergehenden Einwirkung des Chlorals auf das Anilinmolecule aus einer reichlichen Menge von Salmiak.

Das rothe Harz ist in Alkohol löslich, aus welchem es mit Wasser in Flocken gefällt werden kann; doch als diese wiederholt in Alkohol gelöst wurden, gelang es nicht eine krystallisirbare Substanz zu erhalten.

Ueber die Einwirkungsproducte des Chloralcyanidcyanats auf Toluidin und Aethylamin werde ich der Gesellschaft nächstens Mittheilung machen.

---

## Correspondenzen.

**97. R. Gnehm, aus Zürich, am 19. Februar 1876.**

Sitzung der chemischen Gesellschaft am 17. Januar 1876.

Eine Arbeit von Hrn. Abeljans über „Benzolkalium“ ist in diesen Berichten früher erschienen.

Hr. Ed. Schaer macht einige Mittheilungen über die Entfärbung der Indiglösung und anderer Pflanzenfarbstoffe durch verschiedene Schwefelverbindungen, unter denen in erster Linie die hydroschweflige Säure ( $\text{SO}_2 \text{H}_2$ ) und in zweiter die seit längerer Zeit bekannten