

Es würden also zum Unterschiede von der Einwirkung des Chlorals auf Anilin, nicht zwei Moleküle Anilin und ein Molekül Chloral in Aktion treten, sondern je ein Molekül Chloral und ein Molekül 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 Molekül eintreten. Auch lag es nahe zu versuchen, ob nicht bei der Einwirkung von Chloralhydrat, Cyankalium und Kaliumcyanat im Entstehungsmomente des Chloralcyanidecyanats 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, salzsaurer Anilin hinzufügt und die Flüssigkeit mit einem Glasstäbe umröhrt, so scheiden sich sogleich strahlig krystallinische Warzen aus, welche in heissem Wasser löslich sind, und aus Aether-Alkohol unkrystallisiert die Eigenschaften des Chloralanilids zeigen.

Ungleich anders gestalten sich die Resultate, wenn man das Chloralcyanidecyanat mit Anilin im Rohre eingeschlossen durch einige Stunden bei 120° 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 Anilinmolekül 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 Chloralcyanidecyanats 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. Schaeer macht einige Mittheilungen über die Entfärbung der Indiglösung und anderer Pflanzenfarbstoffe durch verschiedene Schwefelverbindungen, unter denen in erster Linie die hydroschweflige Säure (SO_3H_2) und in zweiter die seit längerer Zeit bekannten

Wasserstoffpersulfide (H_2S_2 und H_2S_3) zu nennen sind. Nach ziemlich allgemein verbreiteter Annahme wird die bleichende Wirkung der eben erwähnten Substanzen auf gelösten Indigo einer Reduction dieses Farbstoffes zu Indigweiss zugeschrieben und diese Ansicht durch die Thatsache gestützt, dass die entfärbte Farbstofflösung durch einfaches Schütteln mit Luft sich bläut. Wenn nun auch dieses Verhalten scheinbar richtig durch Regeneration des Indigblaus unter dem Einfluss des Sauerstoffes der Luft erklärt werden kann, so muss anderseits darauf aufmersam gemacht werden, dass nach den, durch neueste Versuche bestätigten Beobachtungen Schönbein's, welcher zuerst auf die eminent bleichenden Wirkungen der durch metall. Zink oder Eisen oder aber durch galvan. Electricität veränderten schwefligen Säure¹), sowie des Wasserstoffpersulfids²) hinwies, in diesen Fällen nicht die einfache Reduction zu Indigweiss, sondern eine sogen. maskirende Wirkung der besagten Schwefelverbindungen auf die betreffenden Farbstoffe, mit anderen Worten die Bildung farbloser Molecularverbindungen als weitaus wahrscheinlicher anzunehmen ist.

Sonderbarer Weise wird nämlich die durch hydroschweflige Säure entfärbte Indiglösung nicht allein durch atmosph. Sauerstoff und durch die ganze Reihe der sogen. Oxydationsmittel wieder gebläut, sondern in gleicher Weise auch durch einige entschiedene Reductionsmittel, so vor Allem durch Schwefelwasserstoff verändert. Andrerseits sehen wir die mit Wasserstoffpersulfid gebleichte Indigosolution nicht allein unter dem Einflusse oxydirender Substanzen, sondern auch durch Behandlung mit gasförmiger oder wässriger schwefliger Säure leicht und rasch wieder blaue Farbe annehmen. Diese auffallende, der gewöhnlichen Deutung des Vorganges widersprechende Erscheinung wird leicht verständlich, wenn wir uns daran erinnern, dass eintheils Schwefelwasserstoff auf hydroschweflige Säure offenbar in gleicher Weise (unter Schwefelabscheidung) zersetzend wirkt, wie auf schweflige Säure, und dass anderntheils das Wasserstoffpersulfid der schwefligen Säure gegenüber sich wohl gleich verhält, wie der Schwefelwasserstoff, der durch diese Säure (sonst ein Reductionsmittel) unter Wasser- und Schwefelabscheidung oxydirt wird.

Nach diesen Voraussetzungen würde die durch hydroschweflige Säure, sowie durch Wasserstoffpersulfid entfärbte Indigolösung (oder auch eine Lösung gewisser anderer Pflanzenfarbstoffe) durch alle diejenigen Verbindungen regenerirt werden, welche die beiden genannten Schwefelerivate zu zersetzen und dadurch den durch letztere Substanzen maskirten oder molecular gebundenen Farbstoff in Freiheit zu setzen vermögen.

¹) Erdm. Journal f. pract. Chem. LXI, 193.

²) Erdm. Journal LXVI, 271 und XCII, 144.

Beiläufig möge noch erwähnt werden, dass zwei Verbindungen von Wasserstoffpersulfid mit Strychnin, die der Verfasser der Güte des Hrn. E. Schmidt in Halle verdankt (1. A. W. Hofmann's Verbindung durch Einwirkung von Schwefelammonium, 2. E. Schmidt's Verbindung durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Strychnin)¹⁾ beim Zusammenbringen mit angesäuertem Indiglösung die Entfärbung dieser letztern gleichfalls in auffallender Weise bewirken, wie dies nach brieflicher Mittheilung bereits Hr. E. Schmidt beobachtet hatte.

In der darauf folgenden Discussion wurde von Hrn. Weith die Möglichkeit hervorgehoben, dass bei Entfärbung des Indigos durch Wasserstoffdisulfid (H_2S_2) ein dem Indigweiss nahe stehendes Derivat sich bilden könnte, d. h. ein Indigweiss, welches an den beiden, beim Indigblau doppelt verbundenen Stickstoffatomen nicht Wasserstoff, sondern den Schwefelwasserstoffrest HS führen würde, welcher bei Einwirkung schwefliger Säure verändert und eliminiert werden müsste. Der Berechtigung einer derartigen Hypothese wurde auch von Seite des Vortragenden beigeplichtet.

Sitzung am 31. Januar 1876.

Hr. V. Meyer sprach über gleichzeitige Bildung von Salpetersäureestern und Nitroverbindungen und wird seiner Zeit der Gesellschaft darüber berichten.

Hr. Weith theilte eine Notiz mit über aromatische Verbindungen, welche die Eigenschaft haben, die Fällung des Kupferoxydhydrates durch Alkalien zu verhindern. Nach den Versuchen von Wisslicenus, Coray sind es in der Fettreihe Oxysäuren und polivalente Alkohole, denen diese Fähigkeit zukommt und beruht bei ersteren die Fällungsverhinderung darauf, dass nach Vertretung von Carboxylwasserstoff durch Natrium der Hydroxylwasserstoff durch Kupfer ersetzbar wird und so leicht lösliche Doppelverbindungen entstehen. Wie der Vortragende erwähnt, sind es unter den von ihm geprüften aromatischen Substanzen nur der Orthoreihe angehörige aromatische Verbindungen, welche die Eigenschaft haben, die Fällung des Kupfervitriols durch Alkalien zu verhindern. Salicylsäure mit Kupfervitriol und Natronlauge versetzt, liefert eine intensiv blaugrüne Lösung, aus der auch ein grosser Ueberschuss von Alkali keine Spur von Kupferhydrat ausfällt. Versuche mit titrirten Lösungen ergaben, dass ein Molekül Salicylsäure bei Anwendung von mindestens 2 Molekülen Natriumhydrat die Fällung von einem Aequivalent ($\frac{1}{2}$ Mol.) Kupfervitriol verhindert. Setzt man zu einer bestimmten Menge Salicylsäure nur 1 Mol. Natriumhydrat, so entsteht in der Lösung durch Kupfersalze ein Niederschlag von gewöhnlichem salicylsauren Kupfer,

¹⁾ Siehe im weitern diese Berichte VIII, 1267.

der die Eigenschaft hat in überschüssiger Natronlauge sich mit Leichtigkeit zu lösen. Uebrigens hat bereits Piria ein Kupferkaliumsalz der Salicylsäure beschrieben. Durchaus verschieden verhalten sich **Oxybenzoësäure** und **Paraoxybenzoësäure**. Löst man diese in 2 Molekülen Natronlauge, so bringt schon ein Tropfen Kupfervitriollösung eine bleibende Fällung hervor und die von dem Niederschlage abfiltrirte farblose Lösung enthält keine Spur von Kupfer.

Ein ähnliches Verhalten zeigen die Dioxybenzole. **Brenzcatchin** mit Kupfervitriol und überschüssiger Natronlauge versetzt hält reichlich Kupfer in Lösung, während unter genau gleichen Bedingungen **Resorcin** und **Hydrochinon** durchaus keinen Einfluss auf die Fällung des Kupferhydrates durch Natronlauge ausüben. Die betreffenden Flüssigkeiten sind völlig frei von Kupfer. Wie nach diesem Verhalten erwartet, verhindern auch **Gallussäure**, **Pyrogallussäure**, **Chinasäure** u. s. w. die Ausfällung des Kupferhydrates.

Dem Verhalten der Fettkörper entsprechend liefern die aromatischen, zweibasischen Säuren (Phtalsäure, Isophthalsäure, welche nicht **Oxysäuren** sind, ebenso wie univalente Hydroxylverbindungen (Phenol, Orthokresol) beim Zusammentreffen mit Kupfervitriol und überschüssigem Natriumhydrat keine kupferhaltigen Lösungen.

Es durfte von Interesse sein, auch das Verhalten der verschiedenen **Oxybuttersäuren**, sowie dasjenige der **Aethylenmilchsäure** zu Kupfervitriol und Alkali zu untersuchen. Dossios giebt an, dass während gewöhnliche Milchsäure eine durch Alkalien nicht zersetzbare, lösliche Kupferverbindung liefert, der Fleischmilchsäure diese Eigenschaft abgeht. Würde sich diese Angabe unter Anwendung reiner Aethylenmilchsäure bestätigen, so wäre dadurch ein bemerkenswerther Unterschied zwischen der aromatischen und Fettreihe festgestellt in Bezug auf den Einfluss, welchen die Carboxylgruppe auf die Vertretbarkeit des Hydroxylwasserstoffs durch Kupfer ausübt, da ja sowohl in der Salicylsäure, welche wie vorher erwähnt eine Kupferalkaliverbindung liefert, als auch in der Aethylenmilchsäure die Carboxyl- und Hydroxylgruppe an zwei benachbarten Wasserstoffatomen angelagert sind.

Der Vortragende glaubt, dass die Prüfung des Verhaltens zu Kupfervitriol und Alkali mit zur Entscheidung der Frage benutzt werden kann, ob in aromatischen Verbindungen sich Carboxyl- und Hydroxylgruppen in der Orthostellung befinden.

In der Sitzung vom 14. Februar berichtete Hr. Michler „über vierfach substituirte Harnstoffe“, Hr. Schiff über „Aldehyd-Additionsprodukte“; die HHrn. Verfasser werden der Gesellschaft seiner Zeit direkte Mittheilungen zugehen lassen.