

macie erscheinende Abhandlung: „Beitrag zur Kenntniss der Brenztraubensäure“.

Meine Gründe sind indessen andere als die des Hrn. v. Richter. Doch möchte ich hier nur wenige Worte der Erklärung dafür abgeben, weshalb ich mir früher diesen Bildungsprocess als einen wesentlich einfachen dachte. Vergleicht man die Quantitäten der bei der Destillation gebildeten Essigsäure und der Brenztraubensäure (samt deren Abkömmlingen), so findet man leicht, dass erstere in mehr als der doppelten Menge vorhanden ist. Ich glaubte nun nicht fehl zu geben, wenn ich diese Erscheinung als die Folge eines Theilprocesses auffasste, derart dass etwa nur $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$ der Weinsäure (resp. des durch die Anhydridbildung entstandenen complicirteren Körpers) in Kohlensäure und Brenztraubensäure (und deren Abkömmlinge), der Rest aber zur Bildung von Essigsäure, Kohlenoxyd und anderweitigen flüchtigen organischen Substanzen verwendet würde.

Ich habe diese Betrachtung früher nicht veröffentlicht und dieselbe auch nicht in meine grössere Abhandlung aufgenommen, weil ich den Beweis ihrer Richtigkeit nicht habe führen können.

P. S. Die Brenztraubensäure wurde unter Einhaltung von Pausen tropfenweise auf das Phosphorchlorid fliessen gelassen und die Reaction durch starkes Abkühlen (Kältemischung) gemässigt.

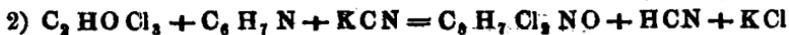
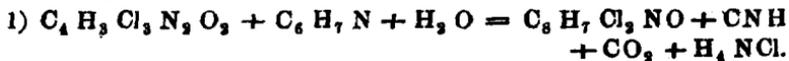
Darmstadt, den 29. April 1877.

229. C. O. Cech: Ueber die Einwirkung der Amine auf Chloral.
(Aus dem Berl. Univ.-Lab. CCCXXVIII.)

(Eingegangen am 29. April.)

In einer früheren Mittheilung habe ich nachgewiesen, dass man aus dem Chloralcyanidcyanat durch einfaches Zusammenbringen desselben mit Anilin in der Kälte das Chloralanylid erhalte, während man direct aus dem Chloralhydrat das Anilid nur dann erhält, wenn man einem Gemisch von Chloral und Anilin eine Lösung von Kaliumcyanid hinzufügt.

Das Anilid bildet sich in den genannten Fällen nach den Gleichungen:



Da die Theorie ausser dem Monanilid noch weitere Anilide des Chlorals in Aussicht stellt, so war es von Interesse zu versuchen, ob bei der Behandlung des Chloralanylids mit Anilin nicht noch ein zweiter respective dritter Phenylrest in das Molecul eintreten werde.

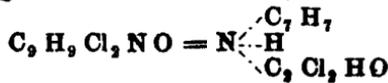
Das Monanilid löst sich in Anilin, beim Erwärmen des Gemisches entwickeln sich Dämpfe von Isocyanphenyl und der Körper zersetzt sich, ohne weitere Phenylreste aufzunehmen.

Chloralcyanidecyanat und Toluidin.

Um festzustellen, ob der oben erwähnte Einfluss des Kaliumcyanids bei der Bildung der Amide des Chlorals auch bei anderen Aminen maassgebend sei, wurde zuerst eine Lösung von krystallisiertem Toluidin mit Chloralcyanidecyanat zusammengebracht.

Das Gemisch beider Substanzen erwärmt sich sogleich unter Bildung von Blausäure und man erhält eine, in kleinen glänzenden Schuppen erstarrende, krystallinische Masse. Dieser Körper ist in Alkohol und Aether löslich, krystallisirt aus letzterem in schneeweissen, atlasglänzenden Schuppen, aus alkoholischen Lösungen fällt er durch Wasser in Flocken aus; er löst sich in siedendem Wasser und wird aus demselben in Form eines massigen, flockigen Niederschlages erhalten. Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 153°, er sublimirt in schönen, zollangen Nadeln unzersetzt. Mit Alkalien gekocht zerfällt er unter Entwicklung von Isonitril; in heissen Säuren löslich, krystallisirt er aus denselben unverändert heraus.

Analysirt ergab die Substanz Werthe, welche zu der Formel



führen.

	Theorie		Versuch				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C	108	49.77	50.30	49.20			
H	9	4.14	4.55	4.88			
Cl	71	32.26	—	—	32.20	31.54	
N	14	6.45	—	—	—	—	6.66
O	16	7.38	—	—	—	—	—
	<u>218</u>	<u>100.00.</u>					

Der neue Körper ist also das Chloraltoluidid oder das Tolyamidodichloraldehyd.

Um festzustellen, ob sich dieses Amid auch direct aus dem Chloralhydrat erhalten lasse, wurde eine Lösung von Chloralhydrat und salzsäurem Toluidin mit Kaliumcyanid versetzt. Unter heftiger Blausäureentwicklung erwärmt sich die Mischung und binnen kurzer Zeit hat sich die milchige Flüssigkeit mit atlasglänzenden Krystallschuppen durchsetzt. Es verläuft also in beiden Fällen auch hier die Reaction analog wie beim Anilin nach den Gleichungen:

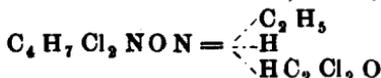
- 1) $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2 + \text{C}_7\text{H}_7\text{N} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_9\text{H}_7\text{Cl}_2\text{NO} + \text{CNH} + \text{CO}_2 + \text{H}_4\text{NCl}$
- 2) $\text{C}_2\text{HOCl}_3 + \text{C}_7\text{H}_7\text{N} + \text{KCN} = \text{C}_9\text{H}_7\text{Cl}_2\text{NO} + \text{HCN} + \text{KCl}$

Chloralcyanidcyanat und Aethylamin.

Chloralcyanidcyanat und Aethylamin zusammengebracht reagieren unter so starker Wärmeentwicklung auf einander, dass das Gemisch gekühlt werden muss; es entweicht Blausäure in Strömen und die Flüssigkeit erstarrt zu einer gelben, strahligen Masse.

Das Reactionsproduct ist in Aether und Alkohol löslich, aus welchen es in körnigen, gelben Krystallen rein erhalten wird, es schmilzt bei 45° und ist sublimirbar; mit Wasser, Säuren und Alkalien gekocht zerlegt sich der Körper.

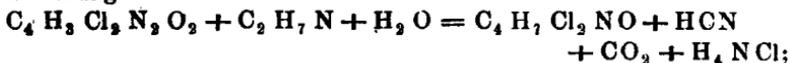
Analysirt liefert die Substanz Werthe, welche zu der Formel



führen.

	Theorie		Versuch			
	I	II.	I	II.	III.	IV.
C	48	30.96	30.71	30.81		
H	7	4.51	4.79	4.60		
Cl	71	45.16	—	—	45.00	
N	14	9.03	—	—	—	9.72
O	16	10.34				
	156	100.00				

Die Bildung des Aethylamidodichloraldehyd erfolgt nach der Gleichung:



direct aus dem Chloralhydrat erhält man auch hier das entsprechende Amid, wenn man dem Gemische von Aethylamin und Chloral eine Lösung von Kaliumcyanid hinzufügt.

Nachdem durch obige drei Fälle nachgewiesen wurde, dass sich aus dem Chloralhydrat Amide nur bei Gegenwart von Kaliumcyanid erhalten lassen, so wäre der Weg zur Darstellung anderer, namentlich jener aus den Polyaminen resultirender Amide vorgezeichnet. Die Darstellung dieser Substanzen habe ich nicht weiter verfolgt.

230. W. Klobukowsky: Zur Kenntniss der Rufgallussäure.

Dritte Mittheilung.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCXXIX.)

(Eingegangen am 19. April.)

Schon früher habe ich erwähnt¹⁾, dass zahlreiche Versuche die Anzahl der Acetylgruppen in der Acetylrufgallussäure festzustellen zu keinem Resultate geführt haben. Ich konnte mich nicht ent-

¹⁾ Diese Berichte IX, 1257.