

Für die Bibliothek sind als Geschenk eingegangen:

- Prochazka, Geo. A. and H. Endemann. Notes upon Chicle. Sep. Abdr. (V.)
 Jorgensen, S. M. Om en ny raekke Chromammoniakforbindelser. Kjobenhavn
 1879. (V.)
- Tatarinoff, Paul. Ueber die Bedeutung des Glutins als Nahrung stoff. Zürich
 1879.
- de Mollins, Jean. Deux appareils pour le lavage intermittent des précipités.
 Note sur un nouveau mode de génération de l'ammoniaque. Sep. Abdr. (V.)
- — Un nouvel appareil à filtration rapide. Modification apportée à l'appareil
 de Mohr, pour le dosage de l'ammoniaque. Sep. Abdr. (V.)
- American Chemical Journal edited by Ira Remsen. Vol. I. Nos. 2 et 3.
 June 1879.

Der Schriftführer:

A. Pinner.

Der Vorsitzende:

Ferd. Tiemann.

Mittheilungen.

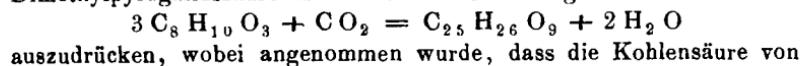
341. A. W. Hofmann: Ueber die Methylpyrogallussäure und über die Bildung des Pittakalls.

[Aus dem Berl. Univ.-Lab. CCCCV; vorgetragen vom Verfasser.]

Im Laufe des verflossenen Sommers habe ich der Gesellschaft mehrere Arbeiten über die dreisäurigen Phenole des Buchenholztheers vorgelegt¹⁾), durch welche nachgewiesen wurde, dass die beiden von Reichenbach im Laufe seiner bewundernswerthen Untersuchungen entdeckten Körper, das Cedriret und das Pittakall, aus dem secundären Methyläther der Pyrogallussäure entstehen. Was die Bildung des Cedrirets anlangt, so habe ich dem früher Mitgetheilten nichts Neues hinzuzufügen, wohl aber bin ich bei einer weiteren Verfolgung der Arbeit hinsichtlich der Bildung des Pittakalls auf Thatsachen gestossen, welche ich mich beeile der Gesellschaft mitzutheilen.

Die Analyse der in dem Pittakall enthaltenen Säure sowohl als die Umwandlung derselben unter dem Einflusse des Ammoniaks in eine dem Rosanillin entsprechende Base hatten mich dazu geführt, diesen Körper als eine sechsfach methoxylirte Rosolsäure

$C_{25}H_{26}O_9 = C_{19}H_8(OCH_3)_6O_3$
 aufzufassen — eine Auffassung, der sich auch die von Hrn. Liebermann²⁾ über diesen von ihm Eupiton genannten Körper veröffentlichten Beobachtungen anschmiegen — und ihre Bildung aus dem Dimethylpyrogallussäureäther durch die Gleichung



¹⁾ Hofmann, diese Berichte XI, 329 n. 1455.

²⁾ Liebermann, diese Berichte IX, 334.

dem zur Oxydation angewendeten Chlorkohlenstoff, C_2Cl_6 , liefert werde.

Der Dimethyläther, welcher für die Versuche angewendet wurde, stammte, wie ich in meiner Abhandlung besonders angegeben habe, aus dem Buchenholztheeröl, und zwar war es in der Regel der noch flüssige, nur durch fractionirte Destillation gereinigte, wie ebenfalls betont wurde; in einzelnen Fällen wurde jedoch auch krystallisirte Substanz, von der mir damals noch sehr geringe Mengen zur Verfügung standen, verwerthet.

Zweifel, dass die oben gegebene Gleichung wirklich die Bildung der Säure des Pittakalls ausdrücke, wurden zuerst durch die Beobachtung geweckt, dass der krystallisirte Dimethyläther weit geringere Mengen der Säure lieferte als das noch flüssige Product. In der That verminderte sich auch aus ersterem die Ausbeute mit jeder weiteren Reinigung durch Krystallisation, und es wurde endlich ein Dimethyläther gewonnen, welcher keine Pittakallsäure mehr lieferte. Die Vermuthung lag nahe, dass ein isomerer, flüssiger Dimethyläther die Quelle der Pittakall- oder Eupittonsäure sein möge, und für diese Vermuthung sprachen bis zu einem gewissen Grade die bei der künstlichen Darstellung des Aethyläthers gemachten Beobachtungen, welche in der That auf die Existenz zweier isomerer Diäthyläther, eines starren und eines flüssigen, hinswiesen.

Um diese Frage aufzuklären, wurde die Bereitung des Dimethyläthers, den ich aus der Pyrogallussäure bisher nur in eben ausreichender Menge dargestellt hatte, um seine Umwandlung in Cedriet nachzuweisen, in grösserem Maassstabe in Angriff genommen. Ich will die bei dieser Gelegenheit gewonnenen Erfahrungen später ausführlich mittheilen; hier sei nur bemerkt, dass es in der That zwei Dimethyläther, einen starren und einen flüssigen, giebt, allein weder der eine noch der andere dieser künstlich dargestellten Aether lieferte bei der Oxydation auch nur die kleinste Menge Säure.

Es musste also in dem aus dem Buchenholz gewonnenen, noch nicht vollständig gereinigten Aether noch ein zweiter Körper vorhanden sein, dessen Mitwirkung bei der Eupittonsäurebildung nicht entbehrt werden konnte. Einen weiteren Fingerzeig gab die Beobachtung, dass sich die Alkalosalze des aus dem Buchenholztheeröl gewonnenen Aethers an der Luft, langsam bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erwärmen, blau färbten, und dass es auf diese Weise gelang, ohne Mitwirkung eines kohlenstoffhaltigen Oxydationsmittels, wie des Sesquichlorkohlenstoffs, Eupittonsäure zu erzeugen.

Dieser zweite in dem Buchenholztheeröl vorhandene Körper musste offenbar dem Dimethyläther der Pyrogallussäure in seinen Eigenschaften und seiner Zusammensetzung sehr nahe stehen, und es wird nicht auffallen, dass sich mir alsbald die Erinnerung an

die ersten Beobachtungen aufdrängte, welche mich vor nahezu siebenzehn Jahren zur Erkenntniß der Bildung des Rosanilins aus Anilin und Toluidin geführt haben. Es schien nicht unwahrscheinlich, dass in dem Buchenholztheeröl neben dem Pyrogallussäuredimethyläther und dem Dimethyläther der Propylpyrogallussäure auch der Dimethyläther einer der zwischen beiden Säuren gelegenen homologen Säuren, einer Homopyrogallussäure oder Methylpyrogallussäure, auftrete, und dass die Eupittonsäure aus den beiden Homologen in ähnlicher Weise gebildet werde, wie das Rosanilin aus den benachbarten Aminen.

Die experimentale Bestätigung dieser Ansicht konnte nur durch eine erneute Untersuchung der mit den Alkalien verbindbaren hochsiedenden Anteile des Buchenholztheers in möglichst grossem Maasse geliefert werden.

Da eine nur einigermaßen vollständige Trennung der in diesem Gemische vorkommenden Körper, in welchem ich ausser dem Dimethyläther der Pyrogallussäure auch bereits den entsprechenden Aether einer Propylpyrogallussäure nachgewiesen habe, auf dem Wege der fractionirten Destillation nicht ausführbar ist, so suchte ich dieses Ziel durch Umwandlung der Oele in starre Verbindungen und fractionirte Krystallisation derselben zu erreichen. Zu dem Ende wurde mir von Hrn. Adolf Grätz in Hannover, welcher in unermüdlicher Ausdauer die technische Verwerthung der Destillationsprodukte des Buchenholzes nach allen Richtungen hin verfolgt, mit dankenswerthestem Bereitwilligkeit eine erhebliche Menge hoch siedender, mit Alkalien verbindbarer Producte zur Verfügung gestellt, aus welchen nach Abscheidung kleiner in denselben noch vorhandener Mengen neutraler Oele und nach mehrfachen Destillationen eine zwischen 255—270° siedende Fraction abgeschieden wurde. Das so gewonnene Oel wurde von Benzoylchlorid schon bei gewöhnlicher Temperatur, leichter und schneller beim Erhitzen, angegriffen und in ein Gemenge von gut kry stallisirenden Benzoylverbindungen verwandelt.

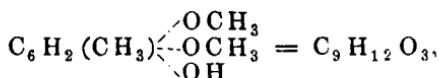
Dieses Krystallgemenge enthielt die Benzoylverbindungen des Pyrogallussäuredimethyläthers (Schmp. 118°) und des entsprechenden Aethers der Propylpyrogallussäure (Schmp. 91°), aber es waren gleichzeitig noch verschiedene andere Substanzen vorhanden, so dass sich einer Spaltung desselben in seine Bestandtheile durch wiederholte Krystallisation fast unüberwindliche Schwierigkeiten in den Weg stellten. Diese homologen Verbindungen zeigen in der That eine so ausserordentlich ähnliche Löslichkeit, sowohl in Aethylalkohol als auch in Methylalkohol, dass, wenn man die siedend gesättigte Lösung der Mischung erkalten lässt, die ausgeschiedenen Krystalle nahezu dieselbe Zusammensetzung haben wie die ursprünglich aufgelösten. Nur indem man die in der noch ziemlich warmen Flüssigkeit abgesetzten Krystalle entfernte und so einen ersten und alsdann beim Erkalten einen zweiten Anschuss

erhielt, gelang es, langsam und durch häufig wiederholte derartige partielle Krystallisationen Körper von einigermaassen constantem Schmelzpunkte zu gewinnen. Bei diesen Operationen zeigte es sich nun bald, dass ausser den benzoylirten Dimethyläthern der Pyrogallussäure und Propylpyrogallussäure noch andere Körper in dem Gemenge enthalten waren, deren Schmelzpunkte höher liegen als diejenigen der beiden genannten Verbindungen. In der That konnte allmählich eine Benzoylverbindung von dem nicht mehr veränderlichen Schmelzpunkte 118—119° gewonnen werden, welche, dieser physikalischen Eigenschaft nach zu urtheilen, als ein chemisches Individuum aufgetasst werden durfte.

Methylpyrogallussäure-Dimethyläther.

Zerlegt man diese Benzoylverbindung mit alkoholischem Alkali, so wird nach dem Verdampfen des Alkohols eine wässrige Lösung erhalten, aus welcher sich durch Säuren Benzoësäure und ein ölartiger Körper von starkem Buchenholztheergeruch ausscheiden. Entfernt man durch Schütteln mit Natriumcarbonat die Benzoësäure, so bleibt ein Oel zurück, welches sich aber keineswegs, wie man erwartet hatte, als eine einheitliche Substanz erwies. Nach der Entfernung des Wassers siedete dieses Oel zwischen 260 und 270°. Nach dreimaligem Fractioniren hatte sich eine mittlere Fraction angesammelt, welche allmählich krystallinisch erstarnte. Die Krystalle wurden auf ein Filter gebracht, die kleine Menge anhaftender Flüssigkeit durch die Pumpe und schliesslich durch Pressen zwischen Fliesspapier vollständig entfernt. Von Neuem der Destillation unterworfen, zeigte dieser Körper den constanten Siedepunkt 265° und den constanten Schmelzpunkt 36°. Die Substanz hat auf den ersten Blick viel Aehnlichkeit mit dem Dimethyläther der Pyrogallussäure, von welchem sie sich aber alsbald durch ihre geringere Neigung, in gut ausgebildeten Krystallen anzuschiessen, und durch ihr Verhalten zu Oxydationsmitteln unterscheidet. Von diesen wird sie zwar lebhaft angegriffen, aber ohne dabei in das Cedriet überzugehen, welches mit solcher Leichtigkeit aus dem Dimethyläther der Pyrogallussäure entsteht. Statt Cedriet liefert sie in kleinen Mengen einen cedrietartigen Körper, welcher sich mit concentrirter Schwefelsäure gleichfalls kornblumenblau färbt, aber viel löslicher ist als das Cedriet *par excellence*, und in erheblicher Menge als Endproduct der Reaction das gelbe Chinon, welches sich auch aus der Propylpyrogallussäure erzeugt.

Die Analyse der frisch dargestellten Substanz lieferte Zahlen, welche unzweideutig auf die eines Homologons des Pyrogallussäuredimethyläthers und mit einiger Wahrscheinlichkeit auf den gesuchten Dimethyläther einer Methylpyrogallussäure,

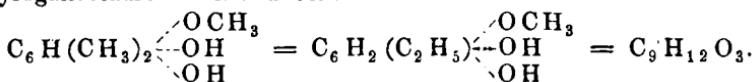


hinwiesen, dessen berechnete Werthe ich den gefundenen Zahlen gegenüberstelle:

	Theorie		Versuch		
C ₉	108	64.28	64.44	64.02	64.45
H ₁₂	12	7.14	7.10	7.37	7.28
O ₃	48	28.58	—	—	—
	168	100.00			

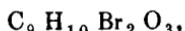
Diese Formel fand eine willkommene Bestätigung in der Bestimmung des Gasvolumengewichts. Dieses wurde in der Barometerleere bei der Temperatur des siedenden Anilins zu 84.55 gefunden; das theoretische Gasvolumengewicht ist $\frac{168}{2} = 84$.

Die angeführte Formel konnte übrigens auch noch einer anderen Substanz entsprechen. Wenn die Löslichkeit des Aethers in verdünnten Alkalien und die Bildung schöner, weisser, krystallinischer Salze mit den Alkalien auf die Gegenwart von Hydroxylgruppen in der Verbindung hinwiesen, so musste es doch zweifelhaft bleiben, ob hier wirklich der Dimethyläther einer Methylpyrogallussäure vorlag, denn man konnte es möglicherweise auch, obwohl minder wahrscheinlich, mit dem Monomethyläther einer Dimethyl- oder gar einer Aethylpyrogallussäure zu thun haben:



Die erste der genannten Formeln erschien alsbald durch das Studium der Einwirkung des Broms auf den Aether ausgeschlossen. Wird derselbe in Schwefelkohlenstoff gelöst und mit Brom im Ueberschusse behandelt, so entwickeln sich reichliche Mengen von Bromwasserstoff-säure, und nach dem Verdampfen des Schwefelkohlenstoffs bleibt ein krystallinischer Körper zurück, den man nur ein- bis zweimal aus Alkohol umzukristallisiren braucht, um ihn rein zu erhalten. Derselbe ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, zumal beim Erwärmen. Der Schmelzpunkt der aus Alkohol in schönen Nadeln anschiesenden Substanz liegt bei 126°.

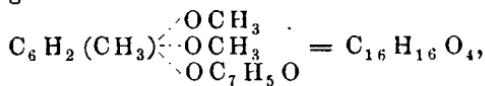
Die Analyse führte zu der Formel



welche 49.07 pCt. Brom verlangt; gefunden wurden 48.94 pCt.

Allein der Körper konnte auch nicht nach der zweiten der oben gegebenen Formeln zusammengesetzt sein. Mit Benzoylchlorid behandelt, geht er in eine gut charakterisirte, keine Hydroxylgruppen mehr enthaltende Benzoylverbindung über, welche, einige Male aus Alkohol

umkristallisiert, den constanten Schmelzpunkt 118° zeigt. Sie stellt offenbar die bereits oben erwähnte Substanz, aus welcher der Aether gewonnen worden war, im reinen Zustande dar und besitzt die Zusammensetzung



wie sich aus folgender Zusammenstellung ergiebt:

	Theorie		Versuch	
C ₁₆	192	70.59	70.75	70.42
H ₁₆	16	5.88	6.06	6.44
O ₄	64	23.53	—	—
	272	100.00.		

Methylpyrogallussäure.

Um indessen die Natur des Aethers endgültig festzustellen, schien es geboten, die in demselben enthaltene Säure abzuscheiden. Dies musste auf demselben Wege gelingen, auf welchem die Pyrogallussäure aus dem im Buchenholztheeröle vorkommenden Dimethyläther abgeschieden worden war. In der That entwickelten sich denn auch, als der bei 36° schnelzende Aether mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre einige Stunden bei einer Temperatur von $150-160^{\circ}$ digerirt worden war, beim Oeffnen der Röhre Ströme von Chlor-methyl, und der rückständigen sauren Flüssigkeit wurde durch Behandlung mit Aether eine krystallinische, in Wasser lösliche Substanz entzogen, welche in ihrem Verhalten mit der Pyrogallussäure die grösste Aehnlichkeit zeigt. Man reinigt sie am besten durch Krystallisation aus Benzol, in welchem sie ebenso schwer löslich ist wie die Pyrogallussäure. Diese Substanz schmilzt bei 129° und sublimirt bei höherer Temperatur in kleinen Nadeln, genau wie die Pyrogallussäure. In Berührung mit Alkali bräunt sie sich rasch. Mit Eisenvitriol liefert die wässerige Lösung dieselbe bläuliche Reaction wie die Pyrogallussäure.

Die Analyse erwies alsbald unzweifelhaft, dass in dem aus dem Aether ausgeschiedenen Körper die Methylpyrogallussäure,

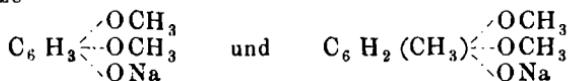


vorlag; es wurden nämlich folgende Zahlen erhalten, welche ich mit den berechneten Werthen nebeneinander stelle:

	Theorie		Versuch		
C ₇	84	60.00	60.60	60.34	59.92
H ₈	8	5.71	5.81	6.26	6.26
O ₃	48	34.29	—	—	—
	140	100.00.			

Oxydation der Dimethyläther der Pyrogallussäure und der Methyl-pyrogallussäure.

Ich war begreiflich nicht wenig begierig zu erfahren, ob sich die Hypothese, unter deren Einfluss der Methylpyrogallussäure-Dimethyläther in dem Buchenholztheeröl gesucht und gefunden worden war, bethätigen werde. Der Versuch hat in dieser Beziehung keinen Zweifel gelassen. Bringt man den Dimethyläther der Pyrogallussäure und der Methylpyrogallussäure mit kleinen Mengen pulverförmigen Natriumhydroxyds zusammen, so gelingt es bei gelindem Erwärmen, die beiden Salze



als krystallinische, nahezu farblose Massen zu erhalten.

Erwärmst man nun diese beiden Salzmassen, eine jede für sich, unter Zusatz einer weiteren kleinen Menge von Natriumhydroxyd eine halbe Stunde lang auf eine Temperatur von 200 bis 220° — der Versuch wird am besten in Probirröhren angestellt, die man im Oelbade erhitzt — so werden dieselben nur ganz wenig gebräunt, und wenn man sie nach dem Erkalten in Wasser löst, so erscheinen die Lösungen nahezu farblos, oder wenn die Temperatur etwas länger angedauert hat oder höher gestiegen ist, von schwacher, unbestimmter Farbe. Versetzt man die Lösungen mit concentrirter Salzsäure, so verschwindet die Farbe nahezu vollständig, während ein geringer, flockiger Niederschlag erscheint. Bereitet man sich aber nunmehr eine Mischung der beiden Salzmassen, und erhitzt dieselbe in ganz ähnlicher Weise mit einem kleinen Ueberschusse von Natriumhydroxyd, so nimmt die Mischung schon nach kurzer Zeit eine entschieden blaue Farbe, des Oesteren mit kupferrothem Reflexe, an. Lässt man sie erkalten und giesst Wasser auf, so löst sich die Masse mit tief indigoblauer Farbe, welche auf Zusatz von concentrirter Chlorwasserstoffssäure in ein prachtvolles Carmoisin übergeht. Man kann nicht zweifeln, dass sich durch das Zusammentreten der beiden Aether der Farbstoff bildet, welchen ein jeder von beiden Aethern für sich zu erzeugen nicht im Stande ist.

Der Versuch lässt sich auch, und noch zweckmässiger, so anstellen, dass man einen jeden der Aether für sich in Alkohol löst und alsdann die abgewogene Menge Natriumhydroxyd zusetzt, um die Salze zu bilden. Die beiden Salze, welche sich trocken ohne wesentliche Veränderung aufbewahren lassen, brauchen alsdann nur noch — am besten in dem Verhältnisse von 2 Mol. Pyrogallussäureäther zu 1 Mol. des homologen Aethers — gemischt und unter Zusatz von etwa einem Viertheile der in der Mischung bereits enthaltenen Menge Natriumhydroxyd im Oelbade erhitzt zu werden, um den Farbstoff hervorzubringen.

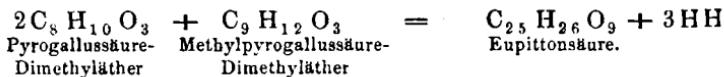
Will man das Pittakall aus den beiden Aethern in etwas grösserer Menge darstellen, so erhitzt man am zweckmässigsten die eben beschriebene Mischung in einem offenen Silbertiegel, welcher in einem Oelbade steht. Sie nimmt bald eine grünliche Farbe an, welche allmählich in Blau übergeht. Man kann die Blaubildung wesentlich beschleunigen, wenn man der erhitzen Masse von Zeit zu Zeit einen Tropfen Wasser zusetzt. Schliesslich wird ein blauer Rückstand erhalten, welcher in Wasser mit derselben Farbe löslich ist. Auf Zusatz von Salzsäure wird die Flüssigkeit roth, indem sich gleichzeitig eine braunrothe, harzige Masse ohne Spur von Krystallisation ausscheidet. Dieselbe löst sich mit grosser Leichtigkeit in Alkohol auf; durch Verdampfen des Alkohols wird sie schwerer löslich, indem sie sich allmählich in ein schwach krystallinisches, hellrothes Pulver verwandelt. Löst man dieses in siedendem Alkohol und versetzt die Lösung mit Aether, so scheiden sich aus der anfangs klar gebliebenen Lösung nach einiger Zeit schöne Krystalle der reinen Säure aus.

Man kann auch die mit Salzsäure versetzte Lösung des blauen Productes mit Aether behandeln, welcher nicht unerhebliche Mengen von der Zersetzung entgangenem Dimethyläther auflöst, und nach dem Abheben des Aethers die wässrige Flüssigkeit, in welcher braune Flocken suspendirt sind, mit siedendem Benzol ausschütteln. Die gelbe Benzollösung liefert nach dem Verdampfen einen gelben Rückstand von Eupittonsäure, welche nach der Behandlung mit Alkohol in der Regel schon hinreichend rein ist.

Die Ausbeute an Pittakallsäure, welche die beschriebenen Verfahrungsweisen liefern, ist im günstigsten Falle eine geringe. In einzelnen Operationen wurden bis zu 10 pCt. der angewendeten Mischung der beiden Aether gewonnen. Neben nicht unerheblichen Mengen unangegriffener Aether, welche man wiedererhält, werden stets braune und braunviolette Nebenprodukte in beträchtlicher Quantität gebildet. Man wird in dem ganzen Verlauf des Oxydationsprocesses an die zahlreichen secundären Reactionsproducte der Rosanilinfabrikation erinnert. Es braucht kaum bemerkt zu werden, dass man sich mehrfach bemüht hat, die Oxydation in anderer Weise zu leiten; Kaliumbichromat, Kaliumpermanganat, Eisenchlorid, rothes Blutlaugensalz, Quecksilberchlorid, Arsensäure sind nach einander versucht worden, ohne dass ein nennenswerther Erfolg erzielt worden wäre; mischt man dem Natriumhydroxyd etwas Bariumhyperoxyd bei, so erscheint die blaue Farbe etwas schneller, aber die Ausbeute wird nicht vermehrt; der schon früher erwähnte Sesquichlorkohlenstoff hat in dieser Beziehung immer noch die besten Resultate ergeben. Die Klippe, an welcher alle Versuche, kräftigere Reactionsmittel in Anwendung zu bringen, scheitern, ist die ausserordentliche Leichtigkeit, mit welcher der Pyrogallussäure-Dimethyläther in Cedriret übergeht.

Dass der aus den Dimethyläthern der Pyrogallussäure und der Methylpyrogallussäure gewonnene Körper wirklich die mit den Namen Eupittonsäure oder Pittakallsäure bezeichnete Verbindung ist, konnte angesichts der höchst charakteristischen Eigenschaften, welche diese Säure besitzt, nicht bezweifelt werden. Zum Ueberfluss wurde die aus den beiden Dimethyläthern gewonnene Säure mit alkoholischem Ammoniak in geschlossener Röhre einer Temperatur von 160°—170° ausgesetzt; es bildete sich in nahezu theoretischer Menge das schon früher beobachtete, in schönen, fast farblosen Krystallen sich ausscheidende, rosanilinartige Triamin, welches sich in Essigsäure mit kornblumenblauer Farbe auflöst.

Durch die beschriebenen Versuche glaube ich den Beweis geliefert zu haben, dass Reichenbach's Pittakall in der That seine Entstehung einer Reaction verdankt, welche dem Bildungsprozesse des Rosanilins und zumal des Pararosanilins vollkommen analog ist. An der Bildung der Eupittonsäure wie der des Rosanilins betheiligen sich zwei benachbarte Homologe, und zwar werden in beiden Fällen drei Moleküle der Componenten unter Ausscheidung von drei Molekülen Wasserstoff zu der neuen Verbindung vereinigt:



Man begreift nunmehr auch, wie in den früheren Versuchen aus einem noch nicht völlig gereinigten Pyrogallussäuremethylether der Farbstoff erhalten werden konnte. Die Gegenwart von 5 pCt. Methylpyrogallussäureäther in dem Aether der Pyrogallussäure lässt sich durch die Elementaranalyse nicht mehr erkennen.

Noch war es von Interesse festzustellen, ob der Sauerstoff, welcher die Oxydation des Wasserstoffs bedingt, von dem Natriumhydroxyd oder von der Luft geliefert werde. Für die erstere Annahme ist in der That die Temperatur, bei welcher sich der Prozess vollzieht, kaum hoch genug. Aber es lässt sich auch durch directe Versuche nachweisen, dass es der freie Sauerstoff ist, welcher die Blaubildung vermittelt. Bringt man eine concentrirte Lösung der beiden Dimethyläther in Natronlauge in einer Röhre über Quecksilber mit einem abgemessenen Volum Sauerstoff in Berührung, so sieht man das Gas in dem Maasse verschwinden, in welchem die Blaubildung fortschreitet. Andererseits beobachtet man, dass eine Mischung der beiden Dimethyläther mit Natriumhydroxyd in einer geschlossenen Glasröhre, aus der man durch Eingießen von Aether und Verdampfen desselben die Luft thunlichst ausgetrieben hat, bei stundenlangem Erhitzen im Oelbade nur äusserst minimale Mengen von Pittakall liefert. Das

Wasser, in welchem man nach dem Oeffnen der Röhre das Product auflöst, färbt sich allerdings auch blau, aber in ausserordentlich viel geringerem Grade, als das Wasser, mit welchem man die gleichzeitig in offener Röhre derselben Temperatur ausgesetzte Mischung behandelt. Ein Theil der blaue Salze bildenden Substanz wird offenbar aus der bei Abschluss der Luft erhitzten Mischung erst während der Auslaugung nach erfolgtem Luftzutritt erzeugt.

Obwohl die im Vorstehenden beschriebene Arbeit zunächst den Zweck verfolgte, die Bildungsweise der Eupittonsäure festzustellen, so sind doch im Verlaufe derselben einige weitere Beobachtungen über diesen Körper gemacht worden, welche hier Platz finden mögen.

Salze der Eupittonsäure waren bisher nicht analysirt worden. In meiner früheren Abhandlung¹⁾ über diese Säure ist bereits eines schön krystallisirenden Natriumsalzes gedacht worden, welches ich aber nur einmal erhalten hatte. Das Salz lässt sich aber, wie ich jetzt gefunden habe, leicht gewinnen, wenn man eine alkoholische Lösung der Säure mit einer Lösung von Natumhydrat versetzt. Als bald geht die tief orangegelbe Lösung der Säure in prachtvolles Blau über, indem gleichzeitig ein flockiger, blauer Niederschlag entsteht. Unter dem Mikroskop zeigte dieser Niederschlag, frisch gefällt, keine Andeutung von Krystallisation; lässt man ihn aber 24 Stunden mit der Flüssigkeit in Berührung, so hat er sich in ein Hanswerk kleiner, prismatischer Krystalle verwandelt, welche das Licht grün reflectiren. Man glaubt die Krystalle von Jodgrün vor sich zu haben. In Wasser löst sich das Natriumsalz auf, in Alkohol und Aether ist es unlöslich. Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes führte zu der Formel



welche 8.94 pCt. Natrium verlangt. Bei der Bestimmung des Metalles in der Form von Natriumsulfat wurden 8.45 und 8.59 pCt. Natrium gefunden. Hiernach würden in dem Molecule der Säure 2 Hydroxylgruppen anzunehmen sein. Eine ähnliche Annahme machen auch die HH. Caro und Gräbe für die Rosolsäure, obwohl diese Säure keine leichtfassbaren Salze zu bilden scheint.

Das Kaliumsalz gleicht dem Natriumsalz; es wird auf ähnliche Weise dargestellt, zeigt aber geringere Neigung zum Krystallisiren.

Dasselbe gilt von dem Ammoniumsalz. Es ist Anfangs ein ganz amorpher Niederschlag, welcher aber allmählich krystallinisch wird. Nach Verlauf einiger Zeit ist eine Gallerte entstanden, welche in dünne, verfilzte Nadeln übergeht. Das Ammoniumsalz ist eine sehr ephemere Verbindung. Erhitzt man die tiefblaue Lösung des Salzes in Wasser zum Sieden, so färbt sie sich unter Ammoniakverlust nach einigen Augenblicken smaragdgrün. Noch länger erhitzt, wird die Flüssigkeit

¹⁾ Hofmann, diese Berichte XI, 1459.

grünlich braun und setzt beim Erkalten schöne Krystalle der Säure ab. Man erhält die Säure auf diese Weise ganz besonders schön krystallisiert.

Ich habe auch das Bariumsalz dargestellt; wird es durch Vermischen von einer Alkohollösung der Säure mit Barytlösung gewonnen, so erfolgt der Uebergang des gelatinösen Niederschlags in den krystallinischen Zustand nur äusserst langsam. Man kann aber das Salz augenblicklich in schönen Nadeln erhalten, wenn man in eine mit Ammoniak versetzte Chlorbariumlösung die krystallisierte Säure einträgt.

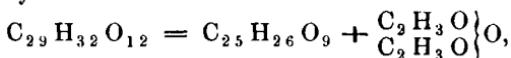
Auf ganz ähnliche Weise lässt sich das Strontium- und Calciumsalz krystallisiert erhalten. Auch das Kupfer-, Nickel- und Cobaltsalz liefern hübsche, schwerlösliche, dunkelblaue Krystallnadeln; sie entstehen, wenn man ein Salz der genannten Metalle mit Ammoniak versetzt und Eupittonsäurekrystalle einträgt. Das Bleisalz bildet helle, röthliche Nadeln, zu deren Darstellung man sich am besten der mit Ammoniak versetzten Lösung von Bleiacetat bedient. Das Zinksalz in ähnlicher Weise erhalten, bildet einen nur schwach krystallinischen Niederschlag. Ein Silbersalz hat sich auf Zusatz von Säurekrystallen zu ammoniakalischem Silbernitrat nicht erhalten lassen.

Jedem, der sich mit diesen Salzen beschäftigt, muss der bemerkenswerthe Umschlag von Orange in Blau auffallen, welchen die Lösungen der Säure bei Berührung mit Alkalien zeigen. Trocknet man einen Anschuss von Eupittonsäurekrystallen auf einem ausgebreiteten Filter an der Luft, so blätzt sich das gelbe Papier durch den Ammoniakgehalt der Laboratoriumsluft, und nach Verlauf einiger Stunden liegen die trockenen, orangegegelben Krystalle auf einem Papier von tief violetter Farbe. Der Gedanke lag nahe, diese auffallende Farbenveränderung für den Nachweis alkalischer Substanzen zu verwenden. Fliesspapier, mit einer verdünnten alkoholischen Lösung der Säure getränkt, nimmt beim Trocknen eine unbestimmte Chamoisfarbe an. Wird ein solches Papier mit einem fixen Alkali oder mit Ammoniak in Berührung gebracht, so färbt es sich in ganz überraschender Weise tief violett. 1 Th. Ammoniak in 40000 bis 50000 Tb. Wasser, welches weder auf Curcuma noch rothes Lackmuspapier reagirt, wird von diesem Papier noch deutlich angezeigt; ebenso die minimale Menge von Magnesia, welche sich im Wasser löst. Auch die alkalische Reaction des Speichels lässt sich mit Hülfe desselben noch deutlich nachweisen. Das Eupittonsäurepapier hat aber einen capitalen Fehler; es erleidet nämlich sowohl durch Alkalien als durch Säuren nahezu dieselbe Farbenveränderung. Schon früher ist auf die Löslichkeit der Eupittonsäure in Säuren, welche dabei eine carmoisinrothe Färbung annehmen, hingewiesen worden. Indess erscheint die violette Farbe nur durch die Einwirkung von concentrirten Säuren, verdünnte Säuren lassen das Papier unverändert.

Noch mögen hier einige Versuche angeführt werden, welche in der Absicht angestellt wurden, weitere Aehnlichkeiten der Eupit-

tonsäure mit der Rosolsäure aufzufinden. Eine fassbare Hydroverbindung habe ich bisher nicht erhalten können, ebenso wenig die für die Rosolsäure sehr charakteristische Verbindung mit dem primären Natriumsalz der schwefligen Säure. Dagegen gelingt es leicht, eine schöne Acetverbindung zu erzeugen. Erhitzt man eine Lösung der Eupittonsäure in Essigsäureanhydrid einige Stunden am Rückflusskübler im Wasserbade, so färbt sich die Flüssigkeit auf Zusatz von Ammoniak nicht mehr blau, wohl aber gesteht dieselbe zu einer schwach gelblichen, krystallinischen Masse, welche man durch Waschen zunächst mit verdünntem Ammoniak, dann mit Wasser reinigt. Aus Alkohol umkrystallisiert, erhält man sie in schönen, oft wohl ausgebildeten, gelben Nadeln, welche nicht ohne Zersetzung schmelzen. Neben den Krystallen entsteht aber immer eine gelbe, amorphe Substanz, welche, obwohl weit löslicher in Alkohol als die Krystalle, die Reindarstellung der letzteren gleichwohl erheblich erschwert. Erhitzt man die Lösung der Eupittonsäure in Essigsäureanhydrid bis zum Siedepunkt der letzteren, so bildet sich fast ausschliesslich der amorphe Körper. Mit wässrigem Ammoniak, ebenso mit den Lösungen der fixen Alkalien in Wasser lassen sich die gelben Krystalle in der Kälte ohne Zersetzung in Berührung bringen. In alkoholischer Lösung erscheint langsam in der Kälte, schnell beim Erwärmen die blaue Farbe des Pittakalls. Auch concentrirte Schwefelsäure zersetzt die Verbindung bereits in der Kälte.

Die Analysen deuten auf die Formel



obwohl stets etwas zuviel Kohlenstoff gefunden wurde, vielleicht weil den Krystallen noch eine kleine Menge der amorphen Substanz anhing.

Es scheint hier eine ähnliche Anlagerung des Acetanhydrids stattgefunden zu haben, wie bei der Rosolsäure. Auffallend bleibt es aber doch, dass die in diesem Falle noch vorhandenen Hydroxylgruppen den Alkalien gegenüber, in denen die Acetverbindung ganz und gar unlöslich ist, nicht zur Geltung kommen.

Im Laufe der dargelegten Versuche ist auch das durch die Einwirkung des Ammoniaks auf die Säure des Pittakalls entstehende Triamin mehrfach wieder dargestellt worden. Ueberraschend ist die Leichtigkeit, mit welcher dieser Uebergang stattfindet, und die Ausbeute an Base, welche man erhält. Bei einem quantitativen Versuche lieferte 1 g reiner Säure 0.9 g des Triamins, der Theorie nach hätten 1.03 g erhalten werden sollen. Die Lösungen der Base in Säuren sind rein blau, ohne irgend einen Stich in's Violette. Hr. Dr. Martius hat die Güte gehabt, einige Färbeversuche mit dem Triamin anzustellen. Wolle nimmt den Farbstoff direct nur ungern auf, die geschwefelte Wolle dagegen mit grosser Leichtigkeit. Zu dem Ende wird

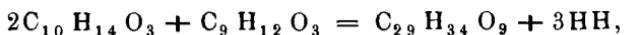
der Farbstoff in Salzsäure gelöst und während des Färbens der Flotte etwas Natriumacetat zugesetzt, um die Mineralsäure abzustumpfen. Baumwolle muss, um den Farbstoff aufzunehmen, mit Tannin gebeizt werden. Seide färbt man in weinsaurer Lösung. Die Farbentinten sind sehr rein und, so weit sich nach der kurzen Zeit, welche seit Herstellung der Proben verstrichen ist, beurtheilen lässt, von erheblicher Beständigkeit. Sobald es gelungen sein wird, die Schwierigkeit der Darstellung der Eupittonsäure zu überwinden, könnte man angesichts der leichten Ueberführbarkeit der Säure in das Triamin möglicher Weise an die industrielle Verwerthung des neuen Farbstoffs denken. Wie dem aber auch sein möge, jedenfalls verdient dieser schöne Farbstoff, welcher sich wahrscheinlich auch durch Oxydation der Dimethoxylderivate des Anilins und Toluidins wird darstellen lassen, noch eine nähere Untersuchung.

Oxydation einer Mischung von Pyrogallussäure-Diäthyläther mit Methyl-pyrogallussäure-Dimethyläther.

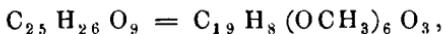
Der Gedanke lag nahe, die im Vorstehenden beschriebenen Versuche im Sinne der in obigem Titel gegebenen Andeutungen zu variiren. Ich hatte noch eine hinreichende Menge des schönen, bei 79° schmelzenden Diäthyläthers aus meiner früheren Untersuchung¹⁾ zur Verfügung, welche zu dem Versuche verwendet werden konnte. Derselbe wurde in vollkommen analoger Weise angestellt, und das Ergebniss entsprach denn auch in jeder Beziehung der gehegten Erwartung. Die Blaabildung erfolgte womöglich noch schneller und reichlicher. Zur Reindarstellung der Verbindung musste indessen ein etwas verändertes Verfahren eingeschlagen werden. Löst man die durch Erhitzen blau gewordene Masse in Wasser auf und säuert mit Salzsäure an, so nimmt, gerade wie bei der aus den beiden Methylethern dargestellten, die Flüssigkeit eine violette in Carmoisin spielende Farbe an, indem sich gleichzeitig braune Flocken ausscheiden. Schüttelt man diese Flüssigkeit alsdann mit Aether aus, so gehen nicht nur die unangegriffenen Aether, sondern auch die gebildete Verbindung fast vollständig in Lösung über. Wird nunmehr die tief gefärbte ätherische Flüssigkeit mit einer alkoholischen Lösung von Ammoniak vermischt, so entfärbt sie sich, indem ein blaugrüner Niederschlag, offenbar die Ammoniakverbindung der neuen Säure, gefällt wird. Man sammelt denselben auf einem Filter und wäscht ihn ein paarmal mit alkoholischem Ammoniak. Mit Wasser gekocht, entlässt diese Verbindung jede Spur von Ammoniak, während der neue Körper in kleinen, schönen, ziegelrothen Prismen zurückbleibt. Diese Substanz ist nicht analysirt worden, allein es lässt sich wohl nicht bezweifeln, dass sie

¹⁾ Hofmann, diese Berichte XI, 800.

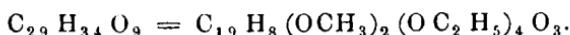
in einer ganz ähnlichen Reaction gebildet worden ist wie die Säure des Pittakalls, nämlich nach der Gleichung:



und dass, wenn sich die letztere als eine sechsfach methoxylirte Rosolsäure,



darstellt, die neue Verbindung als eine zweifach methoxylirte, vierfach äthoxylirte Rosolsäure aufzufassen ist.



Die Eigenschaften der neuen Verbindung stimmen mit denjenigen der früher studirten Körper so nahe überein, dass auf das über diese Gesagte verwiesen werden kann. Eigenthümlich für dieselbe sind indessen die Löslichkeit in Aether, die noch leichtere Zersetzbarkeit der Ammoniakverbindung und endlich die Abneigung, welche der Körper zeigt, aus Alkohol in Krystallen anzuschiessen.

Noch will ich schliesslich erwähnen, dass, wie das nicht anders erwartet werden konnte, die aus der Mischung von Dimethyläther und Diäthyläther entstehende Säure in Gegenwart von Ammoniak mit Leichtigkeit in die entsprechende Farbbase übergeht. Die Säure wurde zu dem Ende in alkoholischem Ammoniak gelöst und die Lösung einige Stunden lang im geschlossenen Rohre einer Temperatur von 150—160° ausgesetzt. Nach Verlauf dieser Zeit war die blaue Farbe der Flüssigkeit in eine lichtbraune übergegangen, allein es hatten sich keine Krystalle abgesetzt, wie sie in dem entsprechenden Versuche mit der Eupittonsäure selbst auftreten. Das gebildete Triamin ist in dem Alkohol gelöst, aus dem es sich auf Zusatz von Wasser oder beim Abdampfen in Gestalt von weisslich grauen, äusserst schwach kry stallinischen Flocken ausscheidet. Die Flocken bläuen sich rasch an der Luft, in Essigsäure lösen sie sich mit derselben prachtvollen, rein blauen Farbe, welche die aus der methoxylirten Rosolsäure entstehende Verbindung auszeichnet. Beim Eindampfen der Flüssigkeit bleibt eine durchsichtige Masse zurück, welche im durchfallenden Lichte tief blau, im reflectirten Lichte kupferroth erscheint. Löst man die Base in concentrirter Mineralsäure auf, so hat die Lösung eine tiefbraune Farbe, derjenigen der dreisäurigen Rosanilinsalze entsprechend. Wird aber die Lösung mit Wasser verdünnt, so erscheint alsbald die blaue Farbe der wahrscheinlich einsäurigen Salze. Versetzt man die heisse verdünnte Salzsäurelösung mit Ammoniak, so scheidet sich die Base beim Erkalten aus, aber auch auf diesem Wege, welcher das der Eupittonsäure entsprechende Triamin in so schönen Nadeln liefert, erhält man die neue Verbindung nur in undeutlichen Krystallflocken. Die Substanz ist nicht analysirt worden, allein man wird nicht fehlgehen, wenn man sie, der

Bildungsweise entsprechend, als ein zweifach methoxylirtes, vierfach äthoxylirtes Pararosanilin,
 $C_{29}H_{39}N_3O_7 = C_{19}H_{11}(OCH_3)_2(OC_2H_5)_4, N_3, H_2O,$
 auffasst.

Wenn man die einfachen in der vorstehenden Abhandlung niedergelegten Ergebnisse überblickt, so ist man vielleicht kaum geneigt, zu glauben, dass ihre Feststellung viel Zeit und Mühe in Anspruch genommen hat. Dies ist indessen gleichwohl der Fall gewesen, und es ist mir deshalb eine besondere Freude, den HH. Dr. Georg Körner und Franz Mylius für ihre opferbereite Hülfe, ohne welche ich diese Untersuchung gar nicht hätte ausführen können, meinen besten Dank auszusprechen.

342. Rudolf Andreasch: Ueber die Zersetzung des Sulphydantoin durch Baryhydrat.

Aus dem Laboratorium von Prof. R. Maly in Graz.

[Der k. Akademie der Wissenschaften in Wien vorgelegt am 23. Mai 1879.]
 (Eingegangen am 7. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei der Behandlung von Sulphydantoin mit Natronlauge wird eine Lösung erhalten, die beim Filtriren das Papier deutlich roth färbt, was, wie Hr. Prof. Maly fand, durch den Eisengehalt des Papiers bedingt ist.

Um nun den die eigenthümliche Eisenreaction veranlassenden Körper zu isoliren, galt es zuerst die Menge des zur Zersetzung nothwendigen Alkalis festzustellen, da ein Ueberschuss desselben einen andern Verlauf der Reaction bedingen oder auf die bereits gebildeten Körper wieder zersetzend einwirken könnte.

Zu diesem Zwecke wurden zwei Titrirungen ausgeführt.

0.387 g reinen Sulphydantoin wurden mit 20 ccm Natronlauge à ccm. = 18.631 mg Na₂O und etwas Wasser durch eine halbe Stunde im Kölbchen gekocht, und das nicht verbrauchte Natron zurücktitriert, wobei sich ergab, dass 164 mg Na₂O zur Zersetzung nothwendig waren; dies stimmt zu dem Verhältnisse von 1 Molekül Sulphydantoin auf 1 Molekül Na₂O welchem 165 mg entsprechen würden. Ein zweiter Versuch ergab ein übereinstimmendes Resultat:

0.511 g Substanz verbrauchten 271.5 mg Na₂O, berechnet 273 mg.

Da einige weitere Vorversuche zur Annahme berechtigten, dass bei Anwendung von Baryhydrat statt ätzender Alkalien sich die entstehenden Körper leichter isoliren lassen würden, so wurde der Hauptversuch mit Baryhydrat ausgeführt.

50 g reinen, umkrystallisierten Sulphydantoin wurden mit der obigen Verhältnisse entsprechenden Menge Baryhydrat (150 g) und etwa 1 Liter Wasser in einem Kolben zum Sieden erhitzt. Die anfangs