

Salze liefert. Ob diese Säure von der Formel $C_3H_2O_2$ eine Propargylsäure oder ein Condensationsprodukt ist, werden wohl meine weiteren Versuche lehren.

Krakau, im November 1879.

557. A. W. Hofmann: Nachträgliches über Pittakall und Eupittonsäure.

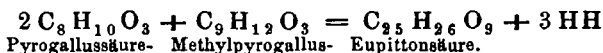
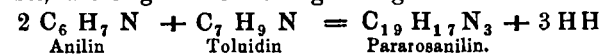
[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCXIII.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Im Anschluss an eine Untersuchung über die Methylpropyrgallussäure und über die Bildung des Pittakalls¹⁾, welche ich der Gesellschaft im Laufe des verflossenen Sommers vorgelegt habe, sind noch einige weitere Versuche angestellt worden. Da ich nicht weiss, ob es mir gegönnt sein wird, auf die dort beschriebenen Verbindungen eingehend zurückzukommen, so möge, was neuerdings noch nachträglich beobachtet worden ist, hier anhangsweise Platz finden.

Zusammensetzung der Eupittonsäure.

In der, eben citirten Abhandlung wurde die Ansicht ausgesprochen, dass die Bildung der Eupittonsäure eine derjenigen des Pararosanilin analoge sei, wie folgende Gleichungen zeigen:



Diese Ansicht gründete sich einerseits auf die schon früher von Hrn. Liebermann²⁾ sowohl als von mir selbst³⁾ ermittelte Zusammensetzung der genannten Säure, andererseits auf die directe Synthese des Körpers.

So wenig nun aber auch nach den bereits eingehend beschriebenen Versuchen bezweifelt werden konnte, dass die Eupittonsäure den beiden Aethern ihre Entstehung verdanke, so musste sich doch angesichts der Existenz mehrerer Rosaniline und Rosolsäuren die Frage aufwerfen, ob sich der Körper wirklich, wie oben angenommen wurde, aus 2 Mol. des Pyrogallussäure- und 1 Mol. des Methylpyrogallussäureäthers gebildet habe, oder ob nicht an seiner Bildung 1 Mol. Pyrogallussäure- und 2 Mol. Methylpyrogallussäureäther theilhaft gewesen seien. In letzterem Falle würde der Eupittonsäure statt der Formel $C_{25}H_{26}O_9$

¹⁾ Hofmann, diese Berichte XII, 1371.

²⁾ Liebermann, diese Berichte IX, 332.

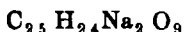
³⁾ Hofmann, diese Berichte XI, 1455.

die Formel $C_{25}H_{28}O_9$ zukommen. Die diesen beiden Formeln entsprechenden Kohlenstoff- und Wasserstoffprocente liegen begreiflich nicht weit auseinander; neue Analysen weisen indessen doch unzweideutig auf die ursprünglich angenommene Formel hin, wie aus der folgenden Zusammenstellung erhellt:

Theorie						Versuch	
						I	II
C_{25}	300	63.83	C_{26}	312	64.46	63.47	63.91
H_{26}	26	5.53	H_{28}	28	5.78	5.77	5.71
O_9	144	30.64	O_9	144	29.76	—	—
		470			484	100.00.	

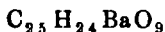
Salze der Eupittonsäure.

Von diesen Salzen war bisher nur die Natriumverbindung untersucht worden, welche sich nach der Formel



zusammengesetzt erwiesen hatte; neuerdings habe ich auch noch das Bariumsalz analysirt. Das Salz war durch Eintragen von krystallisirter Eupittonsäure in eine mit Ammoniak versetzte Chlorbariumlösung erhalten worden.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes führte zu der erwarteten Formel



	Theorie	Versuch
Barium	22.65	22.72.

Bei der Bestimmung wurde das Salz mit Schwefelsäure eingedampft und geglüht.

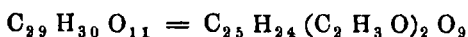
Säurederivate der Eupittonsäure.

Acetylverbindung. Die Darstellung einer schönen krystallisirten Acetylverbindung durch mehrstündiges Erhitzen einer Lösung von Eupittonsäure in Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler ist bereits in der oben citirten Abhandlung angegeben worden, auch dass hierbei stets ein eigenthümliches amorphes, gelbes Nebenproduct auftritt.

Man gewinnt die krystallisirte Verbindung noch schneller, und wie es scheint ohne die Bildung der amorphen Substanz, wenn man das eupittonsäure Natrium mit Essigsäureanhydrid behandelt. Bei Gegenwart von Alkohol erfolgt die Umwandlung schon in der Kälte. Lösungsmitteln gegenüber verhält sich die Acetylverbindung der Eupittonsäure ähnlich. Eigenthümlich ist der bittere Geschmack der Alkohollösung. Aus Alkohol umkrystallisirt, erhält man sie in schönen, oft wohl ausgebildeten, gelben Nadeln, welche unter Zersetzung bei etwa 265° schmelzen, indem violette Dämpfe entwickelt werden.

Die leichte Zersetzbarkeit der Acetverbindung durch Alkalien sowohl als durch Säuren schien zunächst auf ein einfaches Additions-

product von Eupittonsäure und Essigsäureanhydrid hinzuweisen, wie es sich auch bei der Rosolsäure bilden soll. Es wurde aber bereits darauf hingewiesen, dass man stets mehr Kohlenstoff fand als einer solchen Verbindung entsprechen würde. Neue mehrfach wiederholte Analysen lassen keinen Zweifel, dass hier ein der Zusammensetzung der Salze entsprechendes Substitutionsproduct also eine Diacetylverbindung



vorliegt.

Theorie			Versuch	
Additionsproduct			I.	II.
C_{29}	348	60.84	62.90	62.46
H_{32}	32	5.59	5.53	5.50
O_{12}	192	33.57	—	—
<hr/>				
	572	100.00		
Substitutionsproduct				
C_{29}	348	62.84		
H_{30}	30	5.42		
O_{11}	176	31.74		
<hr/>				
	554	100.00.		

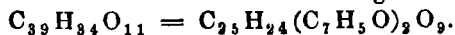
Die bei den Analysen erhaltenen Ergebnisse wurden weiter in befriedigender Weise durch Spaltung der Acetylverbindung und directe Bestimmung der ausgeschiedenen Eupittonsäure bestätigt. Man brauchte in der That nur die Acetverbindung mittelst Ammoniak in der Wärme zu zerlegen und die nach dem Verdampfen des Ammoniaks freigewordene Eupittonsäure auf einem gewogenen Filter zu sammeln, oder aber die Acetverbindung in warmer concentrirter Schwefelsäure zu lösen, die Lösung mit Wasser zu versetzen und die ausgeschiedene Eupittonsäure wie vorher zu sammeln und zu wiegen. Auf diese Weise wurden erhalten durch Zersetzung mit Ammoniak 84.83 pCt., durch Zersetzung mit Schwefelsäure 84.69 pCt. Eupittonsäure. Aus der Acetylverbindung entstehen der Theorie nach 84.83 pCt. Eupittonsäure. Hätte ein Additionsproduct vorgelegen, so würde man nur 82.16 pCt. Eupittonsäure haben erhalten können.

Es soll nicht unerwähnt bleiben, dass auch die Spaltung der Acetylverbindung nach der von H. Schiff angegebenen Methode mittelst Magnesiumhydrats, welche im hiesigen Universitäts-Laboratorium des Oefteren und mit bestem Erfolge Anwendung gefunden hat, versucht worden ist. Die Acetverbindung wird aber von der Magnesia allein, und auch bei Gegenwart von ziemlich viel Alkohol, nur sehr schwierig angegriffen. Nach sechsstündigem Erhitzen am Rückflusskühler hatte sich die Mischung kaum blau gefärbt, und selbst nach dreissigstündigem Sieden waren immer noch einzelne gelbe Punkte, unzweifelhaft von unzersetzter Acetylverbindung herrührend, zwischen den grünen Krystallen des gebildeten Magnesiumsalzes wahrzunehmen, so dass also von diesem Versuche kein genaues Resultat zu erwarten war.

Noch mögen hier einige Worte hinsichtlich der amorphen Verbindung Platz finden, welche, wie bereits oben bemerkt wurde, neben

der krystallisirten Diacetverbindung entsteht. Sie ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Alle Versuche sie krystallisirt zu erhalten sind vergeblich geblieben. Sie bildet sich bald in grösserer bald in kleinerer Menge; die Bedingungen ihrer Bildung haben aber bis jetzt nicht mit Sicherheit ermittelt werden können. Sie wird weder durch Säure noch Alkalien in Eupittonsäure zurückverwandelt. In Natron sowohl wie Ammoniak löst sie sich auf und wird aus diesen Lösungen durch Salzsäure wieder gefällt. In concentrirter Schwefelsäure ist sie mit blauer Farbe löslich und scheidet sich auf Zusatz von Wasser unverändert wieder aus. Diese sonderbare Substanz verdient eine nähere Untersuchung als ihr bisher zu Theil geworden ist.

Benzoylverbindung. Eupittonsäure und Benzoësäureanhydrid wirken selbst bei längerem Erhitzen nicht auf einander ein. Eine dem Acetylderivat entsprechende Benzoylverbindung wird aber augenblicklich erhalten, wenn eupittonsäures Natrium mit dem Anhydrid zusammengeschmolzen wird. Behandelt man die Schmelze mit Alkohol, so bleibt die neue Verbindung als gelbes Pulver zurück. Dasselbe ist fast unlöslich in Alkohol, löst sich aber leicht in Chloroform. Wird die Chloroformlösung mit Alkohol versetzt, so scheidet sich der neue Körper in kleinen, goldgelben Nadeln ab, die alsbald rein sind. Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 232° : die Genauigkeit der Beobachtung wird aber durch Zusammensintern beeinträchtigt. Säuren und Alkalien gegenüber verhält er sich wie die Acetylverbindung. Die Analyse führte zu der von der Theorie angedeuteten Formel:



	Theorie		Versuch
C ₃₉	468	69.02	68.76
H ₃₄	34	5.01	5.03
O ₁₁	176	25.97	—
	678	100.00.	

Lässt man Chlorbenzoyl auf Eupittonsäure einwirken, so entsteht eine andere Verbindung, welche ein weisses, unter dem Mikroskope krystallinisch erscheinendes Pulver darstellt. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Substanz beim Erwärmen langsam zu einer blauen Flüssigkeit auf. Sollte diese Verbindung dem amorphen Begleiter der Acetylverbindung entsprechen?

Alkoholderivate der Eupittonsäure.

Methyläther der Eupittonsäure. Die Verbindung entsteht leicht durch drei- bis vierstündige Digestion von eupittonsäurem Natrium mit einem Ueberschuss von Jodmethyl in geschlossenem Rohr bei 100° . Der nach dem Verdampfen des Jodmethyls bleibende Rückstand wurde durch Waschen mit Wasser von Jodnatrium und etwa unangegriffen

gebliebenem eupittonsaurem Natrium befreit und mehrfach aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Goldgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 242° , deren Verhalten zu Agentien in jeder Beziehung demjenigen der Acetylverbindung gleicht. Namentlich liess sich auch wieder der bittere Geschmack der Alkohollösung beobachten, auf welchen schon bei der Acetylverbindung hingewiesen wurde.

Die Zusammensetzung

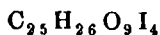
$$\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_9 = \text{C}_{25}\text{H}_{24}(\text{CH}_3)_2\text{O}_9$$

	Theorie		Versuch
C_{27}	324	65.06	64.64
H_{30}	30	6.02	6.00
O_9	144	28.92	—
	498	100.00.	

Aethyläther der Eupittonsäure. Darstellung und Eigenschaften dieser Verbindung sind denen des Methyläthers sehr ähnlich. Der Schmelzpunkt liegt bei $201 - 202^{\circ}$ also wesentlich niedriger als der der Methylverbindung.

Noch mögen hier einige Versuche über das Verhalten der Eupittonsäure zu den Halogenen kurz Erwähnung finden. Die Säure wird von Chlorwasser entschieden angegriffen ohne aber in ein fassbares Product verwandelt zu werden. Wird eine verdünnte Alkohollösung von Brom zu einer Lösung von Eupittonsäure in Eisessig gefügt, so entsteht ein krystallinischer Niederschlag, der von der Flüssigkeit getrennt schon bei gewöhnlicher Temperatur wiederum in Brom und Eupittonsäure zerfällt. Offenbar liegt hier nur ein einfaches Additionsproduct vor, wofür überdies die Bildung einer analogen stabileren Jodverbindung spricht.

Jodverbindung der Eupittonsäure. Wenn man eine eisessigsäure Eupittonsäurelösung in der Kälte mit einer concentrirten Lösung von Jod in Alkohol versetzt, so scheiden sich nach einigen Augenblicken schöne, braune, glänzende Prismen aus. Löst man die abfiltrirte Verbindung in Alkohol und versetzt die Lösung mit Wasser oder Essigsäure, so wird die neue Substanz alsbald im Zustande der Reinheit erhalten. Die Analyse des *in vacuo* getrockneten Körpers — bei 100° wird bereits Jod in Freiheit gesetzt — deutet auf ein Additionsproduct von der Formel:



hin.

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C_{25}	300	30.67	30.77	—
H_{26}	26	2.66	3.20	—
O_9	144	14.72	—	—
I_4	508	51.95	—	52.03
	978	100.00.		

Der Ueberschuss an Wasserstoff wurde durch den Umstand bedingt, dass aus der über 50 pCt. Jod enthaltenden Substanz eine kleine Menge Jod in das Chlorcalciumrohr sublimirt war. Die Jodbestimmung ist nach der Carius'schen Methode ausgeführt worden. Bei starkem Erhitzen verkohlt die Jodverbindung unter Entwicklung von Joddämpfen. Durch starke Säuren und Alkalien wird Eupittonsäure zurückgebildet. Eigenthümlich ist das Verhalten der Jodverbindung zu schwefliger Säure. Wird die alkoholische Lösung derselben mit schwefliger Säure vermischt, so wird unter Bildung von Jodwasserstoffsäure und Schwefelsäure alsbald Eupittonsäure in Freiheit gesetzt, welche man sowohl durch die Farbenveränderung der Flüssigkeit als auch durch die Ausscheidung der charakteristischen Krystalle beim freiwilligen Verdunsten erkennt. Erhitzt man nunmehr aber die Flüssigkeit, so wird augenblicklich die Jodverbindung zurückgebildet, indem sich jetzt Jodwasserstoff und schweflige Säure zu Schwefel, Wasser und Jod umsetzen, welches letzteres sich wieder mit der Eupittonsäure vereinigt.

Einwirkung des Wassers auf die Eupittonsäure. Die Einwirkung von Salzsäure auf Eupittonsäure hab' ich schon früher untersucht. Statt der erhofften normalen Rosolsäure wurde nur Pyrogallussäure erhalten ¹⁾. Es schien von Interesse einen ähnlichen Versuch mit dem minder kräftig wirkenden Wasser anzustellen. Als Eupittonsäure mit etwa dem doppelten Gewicht Wasser mehrere Stunden lang auf eine Temperatur von 260—270° erhitzt worden war, zeigte es sich, dass in der That eine nahezu vollständige Zersetzung stattgefunden hatte. Neben öligen Producten waren feine Nadeln entstanden, welche aus verdünnten Alkalien umkrystallisirt werden konnten. Dieser Körper löst sich sowohl in Natronlauge als auch in Ammoniak, so dass eine kleine Menge unzersetzt gebliebener Eupittonsäure nur mit der allergrössten Schwierigkeit zu entfernen war. Die Substanz bedarf noch einer näheren Untersuchung. Dagegen konnte das gleichzeitig auftretende Oel sowohl durch seinen Geruch als auch sein Verhalten gegen Natronlauge und endlich durch seine Fähigkeit in Cedriret überzugehen ohne Schwierigkeit als der Dimethyläther der Pyrogallussäure erkannt werden. Noch verdient bemerkt zu werden, dass besondere Versuche gemacht worden sind, um festzustellen, ob auch der Dimethyläther der Methylpyrogallussäure regenerirt werde. Dies konnte sich, auch ohne Reindarstellung der Substanzen, durch die Oxydation des Oels leicht ermitteln lassen, insofern sich, wenn eine Mischung der Aether vorlag, wiederum Eupittonsäure hätte erzeugen müssen. Mehrfache Versuche haben indessen dargethan, dass das durch die Einwirkung des Wassers auf die Eupittonsäure gebil-

¹⁾ Hofmann, Monatsber. 1878, 519.

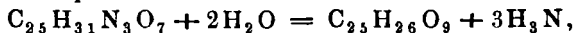
dete Oel nicht wieder zu Eupittonsäure oxydirt werden kann. Diese Beobachtung ist nicht ohne Interesse, insofern sie unzweideutig erkennen lässt, dass es die in dem Benzolkerne der Methylpyrogallussäure figurirende Methylgruppe ist, welche durch ihre Zerstörung das Bindematerial für die drei Benzolringe in der Eupittonsäure liefert.

Triamin der Eupittonsäure. In der ersten Abhandlung habe ich bereits angegeben, dass die aus den beiden homologen Dimethyläthern gewonnene Säure mehrfach in das bekannte Triamin verwandelt worden ist. Hier will ich indessen noch nachtragen, dass das Triamin bei dieser Gelegenheit auch nochmals analysirt worden ist.

Eine grössere Menge desselben war in der Erwartung, dass sich dasselbe ähnlich wie das Rosanilin werde phenyliren lassen, in Anilin gelöst und längere Zeit gekocht worden. Aus der Lösung krystallisirte aber beim Verdünnen mit Alkohol die unveränderte Base in weissen Nadeln wieder aus. Sie wurde durch eine Verbrennung identificirt.

	Theorie		Versuch
C ₂₅	300	61.85	62.02
H ₃₁	31	6.39	6.56
N ₃	42	8.66	—
O ₇	112	23.10	—
	485 100.00.		

Ich war begierig zu erfahren, ob sich das mit solcher Leichtigkeit aus der Eupittonsäure entstehende Triamin auch wieder in Eupittonsäure werde zurückverwandeln lassen. Dies ist in der That der Fall. Erhitzt man das Triamin einige Zeit lang mit Wasser in geschlossener Röhre auf 250°, so erhält man eine ammoniakalische Lösung von Eupittonsäure.



welche beim Verdampfen des Ammoniaks krystallisirt. Neben der Eupittonsäure entsteht Pyrogallussäuredimethyläther, welcher krystallisirt erhalten wurde, offenbar ein weiteres Umbildungsproduct der in erster Instanz gebildeten Säure. Gleichzeitig tritt aber auch noch eine andere krystallisirende Substanz auf; ich muss es für den Augenblick dahingestellt sein lassen, ob diese derselbe noch nicht näher untersuchte Körper ist, welcher unter den Umbildungsproducten der Eupittonsäure beobachtet wurde, oder ob man es hier vielleicht mit einer intermediär zwischen der Eupittonsäure und dem Triamin liegenden Verbindung zu thun hat.

Bei Anstellung dieser Versuche bin ich wieder von Hrn. Franz Mylius mit grosser Geschicklichkeit unterstützt worden.