

0.2034 g Sbst.: 0.3939 g CO<sub>2</sub>, 0.1054 g H<sub>2</sub>O. — 0.2526 g Sbst.: 0.4892 g CO<sub>2</sub>, 0.1346 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>4</sub>.HBr. Ber. C 53.10, H 5.78.

Gef. » 52.81, 52.82, » 5.81, 5.97.

Aus dieser Untersuchung geht hervor, dass die Annahme des Vorhandenseins eines Ladenburg'schen Hyoscins von der Formel, C<sub>17</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>3</sub>, in der Mandragorawurzel sich nicht bestätigen liess.

Hr. O. Hesse ist, wie er uns unlängst mittheilte, bei der Untersuchung der Mandragoraalkaloide zu dem gleichen Resultat gelangt wie wir.

Ueber eine in der Mandragorawurzel ausser Hyoscyamin und Skopolamin vorkommende dritte Base, welche der Piperidinreihe angehört, werden wir demnächst an dieser Stelle berichten.

### 157. C. Liebermann: Ueber Eupitton und Pittakall.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

Vor nunmehr 25 Jahren habe ich<sup>1)</sup> aus einer von Grätzel aus Holztheer dargestellten und mir übergebenen, sehr rohen und harzigen Farbsubstanz einen orangerothern Farbstoff, den sie in kleiner Menge enthielt, in reinem Zustand isolirt, und zugleich nachgewiesen, dass derselbe die Grundlage des damals gänzlich wieder verloren gegangenen und seiner Natur nach unbekannten Pittakalls v. Reichenbach's<sup>2)</sup> insofern darstellt, als Letzteres nichts Anderes ist als ein oder mehrere Metallsalze meines säureartigen Farbstoffs, dem ich, um an diese Beziehungen zu erinnern, den Namen Eupitton gab. Die Analysen meines Farbstoffs habe ich damals zwar angegeben, aber ohne daraus, im Hinblick auf die beabsichtigte weitere Untersuchung, eine Formel zu berechnen.

Meine damalige Untersuchung kam aber bald dadurch zum Stillstand, dass A. W. Hofmann bei seinen schönen Arbeiten über die hochsiedenden Bestandtheile des Buchentheerkreosots<sup>3)</sup> auf synthetischem Wege zu meinem Farbstoff gelangte, den er durch die sehr charakteristischen Eigenschaften, die Analyse und den directen Vergleich mit meinem Eupitton identificirte. Hofmann konnte aus seiner Synthese auch die Constitution des Eupittons ableiten, welches er als eine »sechsfach methoxylirte Rosolsäure« erkannte<sup>4)</sup>. Er hat

<sup>1)</sup> Diese Berichte 9, 334 [1876]; s. a. diese Berichte 11, 1104 [1878].

<sup>2)</sup> Schweigger-Seidel, Journal für Chem. u. Physik 68, 1 [1833].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 11, 329 u. 1455 [1878] und 12, 1371 u. 2216 [1879].

<sup>4)</sup> Wohl dieser Bezeichnung wegen hat Hofmann den von mir gewählten Namen Eupitton in Eupittonsäure umgeändert, welche Benennung

dann noch eine Anzahl Abkömmlinge des Eupittons, namentlich das interessante, zugehörige, sechsfach methoxylirte Rosanilin dargestellt. Meiner Erklärung der Beziehungen zwischen Eupitton und Pittakall schliesst sich Hofmann zwar an, aber mit dem Zusatz: »obwohl eine sorgfältige Vergleichung der Eigenschaften dieser Salze mit den von Reichenbach dem Pittakall beigelegten einige Zweifel in dieser Hinsicht vielleicht nicht völlig ausschliesst.«

Wahrscheinlich bezieht sich dieser Zweifel Hofmann's auf das Zinn- und Thonerde-Salz, welche man nach Reichenbach's Angaben nicht ganz leicht erhält. Ich hatte mich aber schon damals überzeugt, dass man die Zinnverbindung aus den Eupittonalkalisalzen erhält, wenn man nur genügend wenig Zinnsalz zusetzt, und dass auch das Thonerdesalz aus Eupittonnatrium bei Anwendung basischer Thonerdesalze fällt, wenn auch in so feiner Vertheilung, dass man den Niederschlag nur schwer erkennt und er sogar theilweise durch das Filter geht. Uebrigens scheint Hofmann in der im folgenden Jahre erschienenen<sup>1)</sup> Fortsetzung seiner Arbeit seinen Zweifel selbst fallen gelassen zu haben, da er vom Eupitton als »Pittakallsäure« und von seiner Darstellung desselben als Darstellung des Pittakalls spricht.

Mir selbst aber hatten sich im Laufe der Jahre in Folge von Hofmann's Constitutionsermittlung des Eupittons andere Bedenken aufgedrängt, die sich auf die Angaben Reichenbach's bezüglich der Färbeeigenschaften des Pittakalls gegenüber den beim Eupitton bei Annahme dieser Constitution zu erwartenden bezogen, welche mir eine gelegentliche Wiederaufnahme der Arbeiten über Eupitton erwünscht erscheinen liessen. Denn in der Zwischenzeit hatten Arbeiten von v. Kostanecki und mir an den Oxyanthrachinonen, sowie weitere Arbeiten von v. Kostanecki zu der Erkenntniss geführt, dass ganz allgemein bei Phenolfarbstoffen die »Alizarinstellung« (Orthostellung) zweier Hydroxyle zum Anfärben oxydischer Beizen in der üblichen Beizfärberei der vegetabilischen Fasern erforderlich ist<sup>2)</sup>. Eine derartige Hydroxylstellung enthält nun nach Hofmann's Formel das Eupitton ebenso wenig wie etwa das Aurin. Nun giebt aber Reichenbach an, dass Pittakall sich mittels essigsaurer Thonerde

seitdem in der Literatur meist benutzt wird. Ich halte diese Aenderung nicht für zweckmässig, da Eupitton nicht mehr und nicht weniger eine Säure ist als Aurin, Alizarin und zahllose, nicht als Säuren bezeichnete Phenolfarbstoffe, und ich werde daher weiterhin den älteren und kürzeren Namen Eupitton beibehalten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 12, 1378 [1879].

<sup>2)</sup> Eine theoretische Entwicklung, warum gerade die o-Stellung der Hydroxyle zum Hervorbringen echter Färbungen in der Färberei oxydischer Beizen erforderlich ist, habe ich gegeben diese Berichte 26, 1574 [1893].

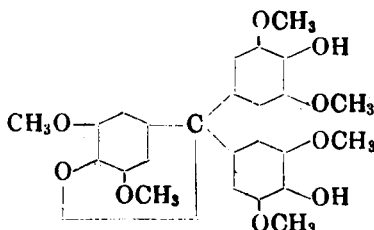
und Zinnsalz auf Leinen und Baumwolle recht gut befestigen lasse, und er fährt sogar mit Bezug hierauf fort: »Hierin lässt es einen technischen Werth durchblicken, der für Europa, das keinen Indigo erzeugt, von unberechenbarer Wichtigkeit werden kann.«

Diese Eigenschaft hatte ich früher nur flüchtig und mit zweifelhaftem Erfolge nachgeprüft, ohne aber diesem Umstande eine grössere Wichtigkeit beizumessen. Auch Hofmann hat in dieser Hinsicht keine Angaben gemacht. Jetzt hatte die Frage nach dem Färbeverhalten eine neue Bedeutung gewonnen. Ich war daher freudig überrascht, auf der letztjährigen Pariser Ausstellung in der Abtheilung der deutschen Farbenfabriken einem schönen Präparat von Eupitton zu begegnen. Dem ausstellenden »Verein für chemische Industrie in Mainz« bin ich zu grossem Danke verpflichtet, dass er mir auf meine Bitte mit grösster Liebenswürdigkeit ca. 100 g Eupitton und Eupittonnatrium zur Verfügung stellte, mit denen die folgende Untersuchung ausgeführt worden ist. Dieselbe hat schliesslich die volle Aufklärung der anfangs unvereinbar scheinenden Angaben und Thatsachen gebracht. In dem zweiten Theile der Arbeit ist dann noch eine Reihe interessanter Abkömmlinge des Eupittons beschrieben.

Die beiden, von dem Verein für chemische Industrie mir übergebenen Präparate erwiesen sich als vollkommen rein und mit meinen früheren Verbindungen, welche noch im Original vorlagen, identisch. Uebrigens ist das Eupitton durch seine zahlreichen charakteristischen Reactionen leicht identificirbar und mit keiner anderen Verbindung zu verwechseln. Die wichtigsten Kennzeichen sind: Lösung des orangerothen Eupittons in Alkalien mit rein blauer Farbe, Krystallisation der Alkalisalze bei Alkaliüberschuss in dunkel metallglänzenden Nadeln, unübertrefflicher violetter Metallglanz beim Abdampfen der Lösungen der Alkali- und anderer Salze; Fällung des Eupittons aus seiner Alkalisalzlösung in voluminösen, dunkelbraunen, amorphen Flocken, die sich nach einigen Tagen auf dem Filter freiwillig in compacte, mit blossen Auge erkennbare, orangerothe Nadeln verwandeln, die beim Erhitzen schneller entstehen; Lösung des Eupittons in concentrirter Schwefelsäure mit prachtvoll fuchsinrother Farbe, die beim Erhitzen plötzlich in reines Blau umschlägt; Lösen des gefällten Eupittons durch überschüssige starke Salzsäure mit rother Farbe und viele andere. Ich führe diese Eigenschaften, von denen einige auch von Reichenbach für sein Pittakall angegeben werden, hier nochmals an, um zu zeigen, dass die Identificirung leicht ist. Die Beschreibung Reichenbach's genügt zur Identificirung vollkommen, wenn man sich nur stets gegenwärtig hält, dass sein Pittakall nicht, wie Reichenbach annimmt, eine indifferente Verbindung nach Art des Indigos, sondern ein Salz einer säureartigen Verbindung, des

Eupittons, ist. An einer Identität des Pittakalls mit Eupittonsalzen bleibt danach für mich auch jetzt jeder Zweifel ausgeschlossen.

Was die Färberei anbetrifft, so ergaben meine Versuche, dass Eupitton, entsprechend seiner von Hofmann und später von Tie-  
mann<sup>1)</sup> noch weiter begründeten Formel:



die gewöhnlichen oxydischen Beizen auf Baumwolle nicht anfärbt und daher kein »Beizfarbstoff« ist. Da aber Reichenbach seine Färbereiangaben vom Pittakall, also einem Salz des Eupittons, gemacht hat, so wurden noch analoge Färbeversuche mit Eupittonnatrium angestellt, obwohl man sonst die oxydischen Beizen nicht durch Kochen mit den Salzen der Beizfarbstoffe, sondern nur mit diesen selbst zu färben pfl egt. Aber auch hier färbten die für solche Zwecke allgemein benutzten Beizprobenstreifen und selbst türkischroth- sowie zinngebeizter Stoff nicht in gewöhnlicher Weise an<sup>2)</sup>. Um ganz sicher zu gehen, bat ich Hrn. Professor E. Nölting, in der Chemischule in Mülhausen im Elsass, die sich eingehend mit Färberei befasst, Versuche mit meinem Material anstellen zu lassen, und ich bin Hrn. Prof. Nölting für das freundliche Eingehen auf meine Bitte zu bestem Danke verpflichtet. Auch von ihm wurde festgestellt, dass weder Eupitton noch sein Natriumsalz Beizfarbstoffe seien. Sie zögen zwar schwach auf einige Oxyde, wie Wismuth-, Blei- und Thor-Oxyd, doch widerständen diese Färbungen selbst kaltem Seifen nicht. Beim toxischen Aufdruck von Eupitton und Zinnchlorid erhält man ein gelbes Muster, welches beim vorsichtigen Passiren durch Ammoniak violett wird.

Thierische Fasern, Seide und Wolle, färben mit und ohne Zinn- oder Thonerde-Beize orange an. Hier konnte ich eine schöne Violetblaufärbung durch nachträgliches vorsichtiges Einlegen in kaltes Kalkwasser erzielen.

Wie sind nun aber Reichenbach's Färbereiangaben zu erklären, die doch unmöglich ganz unbegründet sein können? Nach manchen vergeblichen Versuchen fand ich, dass es gelingt, mit essig-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2023 [1893].

<sup>2)</sup> In meinen Notizen vom Jahre 1876 finde ich übrigens eine Bemerkung, wonach ich damals eine zinngebeizte Baumwolle mit alkalischer Eupittonlösung blau färben konnte.

saurer Thonerde stark (für tiefes Alizarinroth) gebeizten Kattun, den man dann noch durch Ammoniak nimmt, um ihm jede Spur Säure zu benehmen, in nicht zu schwacher Eupittonnatriumlösung kräftig violettblau anzufärben. Eine eigentliche Beizfärberei ist dies nicht, denn die violette Farbe gehört nicht dem Thonerdesalz, sondern einem Alkali- (bezw. Thonerde-Alkali-)Salz an. Thonerde wirkt hier vielmehr nur günstig; denn unter Umständen, namentlich aus reichen Farbbädern, gelingt es, auch nicht gebeizten Kattun und ebenso Leinen zu färben. Auch der Kalkgehalt des Wassers spielt dabei eine Rolle. Das Färbebad bereitet man am besten so, dass man die Eupittonnatriumlösung erst kalt mit Essigsäure fällen, dann mit Ammoniak sehr stark übersättigt und siedend färbt. Der so gefärbte Stoff zeigt nun blauviolette Farbe, welche namentlich bei noch feuchtem Stoff im durchfallenden Lichte fast rein blau erscheint, beim Trocknen des Stoffes allerdings sehr zurückgeht und stumpf wird, immerhin aber von einem minder geübten Auge mit der Färbung durch Indigo verwechselt werden kann. Die Färbung verträgt Wasser und wenig laue Seife. Säuren verträgt sie nicht, sondern schlägt mit ihnen sofort in Gelb um; doch stellt eine kalte Kalkpassage die blauviolette Färbung wieder her.

Reichenbach giebt nun noch über seine allerdings »vorläufigen Versuche über Färberei« des Pittakalls an, dass die Färbung Licht, Wasser, Seife, Ammoniak, Urin und Wein ohne Anstand erträgt. Dies kann ich, wie aus Obigem hervorgeht, nur mit der Einschränkung sehr gemässigter Einwirkungen, und garnicht für auch nur schwach saure Weine, zugeben.

Beim Beginn dieser Arbeit war ich der Meinung, dass Reichenbach's Pittakall vielleicht einen sehr ähnlichen, theilweise entmethylierten Farbstoff beigemengt enthalten habe, der dann, auch der Theorie nach, Beizen hätte färben dürfen. Für diese Ansicht habe ich aber Anhaltspunkte nicht gefunden, da es mir nicht gelang, theilweise entmethyliertes Eupitton, sondern immer nur ganz entmethyliertes (siehe in der folgenden Abhandlung »Eupittonschwarz«) darzustellen, welches ganz andere Färbereigenschaften besitzt. Angesichts der oben geschilderten Färbeversuche bin ich jetzt aber der festen Ansicht, dass nun auch Reichenbach's Färbereiangaben seines Pittakalls vollständig aufgeklärt und im Einklang mit der Theorie der Beizfärbungen sind, wenn auch bezüglich des technischen Werthes und der Echtheit seines Farbstoffs die Phantasie Reichenbach einen Streich gespielt hat. Aber auch dies ist keineswegs erstaunlich, wenn man den Eindruck bedenkt, welchen ein künstlicher Farbstoff von den Eigenschaften des Pittakalls mit seinem herrlichsten Metallglanz fast ein Viertel Jahrhundert vor der Entdeckung der Anilinfarben auf den glücklichen Entdecker machen musste.