

## 158. C. Liebermann und F. Wiedermann:

## Ueber Eupittonderivate.

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

Für Hofmann's Formel des Eupittons  $C_{26}H_{26}O_9$  schien es immerhin wünschenswerth, noch einige weitere Anhaltspunkte zu gewinnen. Einen solchen ermöglicht die erst lange nach Hofmann's Eupittonarbeit aufgekommene Zeisel'sche Methode der Methoxylbestimmung. Hofmann definirt das Eupitton gemäss seiner Bildung aus den Dimethyläthern des Pyrogallols und des Methylpyrogallols als Hexamethoxylaurin; aber angesichts der höchst mangelhaften Ausbeute an Eupitton bei dieser Reaction war die Möglichkeit, dass während derselben ein Theil des Methyle austritt, nicht ganz von der Hand zu weisen, zumal ein ausgetretenes Methyl sich bei der Analyse wenig geltend machen würde. Dagegen würden hierdurch die theoretischen Speculationen über die Färberei (s. d. voranstehende Abhandlung) durchgreifend beeinflusst werden. Die Methylbestimmung nach Zeisel:

0.2947 g Sbst.: 0.8554 g AgS.

 $C_{19}H_8(OCH_3)_6O_3$ . Ber.  $CH_3$  19.1. Gef.  $CH_3$  18.6,

bestätigt aber die Hofmann'sche Formel vollständig.

Ein weiterer analytischer Anhaltspunkt für die Formel des Eupittons ergab sich noch aus der Untersuchung einer Art Salze des Eupittons, welche der Eine von uns schon in seiner ersten Arbeit<sup>1)</sup> mit folgenden Worten kurz angedeutet hatte: »Sehr merkwürdig ist das Verhalten des reinen orange Farbstoffs beim Befeuchten mit starken Mineralsäuren. Er wird dabei sofort tief dunkel und goldglänzend. Wahrscheinlich bildet sich dabei eine lose Verbindung mit Säure, ähnlich denen des Purpurogallins und Aurins.« Diese Salze, welche eine Anzahl auch von Reichenbach erwähneter Reactionen des Pittakalls, so die »morgenrothe« Färbung beim Versetzen der blauen Lösung des Pittakall mit überschüssiger Salzsäure, erklären, sind bisher nicht näher ins Auge gefasst worden.

Eupitton löst sich wie in concentrirter Schwefelsäure so in kalter rauchender Salzsäure mit fuchsinrother Farbe. Die letztere Verbindung mit Salzsäure ist aber in dieser wenig löslich und bleibt daher grösstentheils unlöslich, krystallinisch und goldglänzend, zurück. Durch Wasser wird sie in die Componenten zerlegt. Rein erhält man die Verbindung am besten so, dass man Eupitton mit alkoholischer Salzsäure fein anschlämmt und mit einem grossen Ueberschuss derselben 24 Stunden stehen lässt. Dann wird filtrirt und über Natronkalk und Schwefelsäure getrocknet.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 9, 336 [1876].

Eine Art Molekulargewichts-Bestimmung sollte sich mittels dieser Verbindung durch Zerlegung mit Wasser und gleichzeitige Bestimmung des unlöslich zurückbleibenden Eupittons und der in Lösung gehenden Salzsäure bewerkstelligen lassen. Wir waren daher erstaunt, als wir an der im Exsiccator nach 24-stündigem Stehen scheinbar constant gewordenen Substanz nur 6.2 pCt. Chlor und 84.8 pCt. Eupitton also insgesamt nur 91 pCt. fanden. Es war also in dieser Verbindung noch etwas Anderes enthalten. Dies erwies sich dann als Alkohol, der am besten durch Verweilen der Substanz im Exsiccator — die Abgabe erfolgt sehr langsam, erst nach 11 Tagen ist völlige Gewichtsconstanz eingetreten —, herausgeschafft wird. Die Formel des alkoholhaltigen Salzes ist:  $C_{25}H_{26}O_9.HCl + C_2H_6O$  wie folgende Bestimmungen zeigen.

0.3136 g krystallalkoholhaltig. Salz: 0.2660 g Eupitton und 0.0782 g AgCl.

$C_{25}H_{26}O_9.HCl.C_2H_6O$ . Ber. Eupitton 85.1, Cl 6.43.

Gef. » 84.8, » 6.17.

Gewichtsabnahme ber. für 1 Mol.  $C_2H_6O$  8.33. Gef. 8.65.

Alkoholfreies  $C_{25}H_{26}O_9.HCl$ . Ber. C 59.23, H 5.33.

Gef. » 59.49, » 5.86.

Im Exsiccator spaltet sich also aus dem Salz noch keine Salzsäure ab; als das Trocknen einer anderen Probe im Trockenschrank bei 60–70° vorgenommen wurde, wobei 6 Tage bis zur Gewichtsconstanz erforderlich waren, war doch schon etwas Salzsäure abgespalten, da in der übrigens sehr hygroskopischen Substanz anstatt

$C_{25}H_{26}O_9.HCl$ . Ber. Eupitton 92.8, Cl 7.01.

Gef. » 93.3, » 5.25.

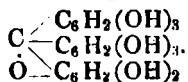
gefunden wurden.

Durch dieses Salz wird eine neue Analogie des Eupittons mit dem Aurin begründet, dessen salzsaures Salz auch mit Alkohol krystallisirt.

Nach obiger Bestätigung der Methylzahl durfte, da das Eupitton in keinem der drei Benzolkerne zwei Hydroxyle hat, dasselbe kein Beizenfarbstoff sein, was auch die vorstehende Abhandlung nachweist. Um so mehr musste es interessiren, die Verbindung ganz oder theilweise zu entmethylieren, da sich so Beizfarbstoffe ergeben mussten, deren Kenntniss aus mehrfachen Gründen erwünscht schien.

Die Beobachtung des Einen von uns (l. c.), dass die fuchsinrothe Lösung des Eupittons in concentrirter Schwefelsäure beim Erhitzen in königsblau übergeht, konnte sich möglicherweise dahin deuten lassen, dass Methylgruppen abgespalten wurden. Daher wurde diese Reaction weiter untersucht.

Eupittonschwarz, Noreupitton, Hexaoxyaurin,



Zweckmässig erhitzt man Eupitton (3 g) mit 100 ccm englischer Schwefelsäure im Kölbchen im Oelbade  $\frac{1}{2}$  Stunde auf  $110^\circ$ , oder man rührt in 100 ccm Schwefelsäure, die man mit eingesenktem Thermometer auf  $140^\circ$  erhitzt hat, unter Entfernung der Wärmequelle die angegebene Menge Eupitton allmählig ein. Die Temperatur hält man noch etwa 5 Minuten auf  $125^\circ$  und lässt dann erkalten. Am besten richtet man sich bezüglich der Dauer nach dem Farbenton, der rein blau, ohne Beimischung von Roth (unverändertem Eupitton) oder Schwarz (überhitzte Substanz) sein soll. Die Masse lässt man in flacher Glasschale über Wasser bis zum nächsten Tage Wasser anziehen. Hierbei scheidet sich die Substanz dunkelmetallglänzend bis schwarz und pulvrig aus. Mit Wasser verdünnt und aufs Filter gebracht, ist sie zuerst unlöslich, bis der grösste Theil der Schwefelsäure ausgewaschen ist, dann beginnt sie, mit tiefbrauner Farbe in Lösung zu gehen. Uebrigens ist die Schwefelsäure recht schwer ganz zu entfernen. Man verfährt dazu statt tagelang auszuwaschen so, dass man die abfiltrirte Masse mit Wasser vom Filter spritzt, mit viel Wasser 24 Stunden stehen lässt, abfiltrirt und drei bis vier Mal so verfährt. Von der Abwesenheit aller Schwefelsäure kann man sich schliesslich so überzeugen, dass man eine Probe in heissem Wasser löst, die schwarze Lösung mit viel Salzsäure fällt, und das farblose Filtrat mit Chlorbaryum prüft. Das geschilderte Verhalten des Eupittonschwarz beruht darauf, dass es mit Mineralsäuren gleichfalls lose Salze bildet.

0.1748 g Sbst.: 0.3815 g  $\text{CO}_2$ . 0.0630 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_9$ . Ber. C 59.07, H 3.63.

Gef. » 59.52, » 4.00.

Die Zeisel'sche Methode zeigte, dass alle Methyle abgespalten sind, wodurch die obige Formel bestätigt wird.

Frisches Eupittonschwarz ist in siedendem Wasser und in heissem Alkohol leicht mit schön dunkelbrauner Farbe löslich, nach dem Eintrocknen wird es, da es dabei ausserordentlich zusammenschrumpft und hart wird, schwerer löslich. In den Alkalien löst es sich schmutzig violett, die Lösung ist sehr luftempfindlich. Beim Eindampfen seiner wässrigen oder alkoholischen Lösung erhält man das reine Eupittonschwarz als eine amorphe, fast glanzlose Masse; enthält es aber kleine Mengen Salzsäure oder Schwefelsäure, oder setzt man solche vor dem Abdampfen zu, so erscheint der Rückstand schön dunkelmetallglänzend. Die Verbindung mit Salzsäure erhält man am besten durch Zusatz von viel rauchender Salzsäure zur alkoholischen Eupittonschwarzlösung als tiefblauen Niederschlag. Ihre Formel ist in vollständiger

Uebereinstimmung mit der entsprechenden Eupittonverbindung:  
 $C_{19}H_{14}O_9 \cdot HCl + C_2H_6O$ .

0.1697 g (20 Stunden im Vacuum über Schwefelsäure und Natronkalk getrocknete) Stbst.: 0.1400 g Eupittonschwarz und 0.0490 g AgCl.

Ber. Eupitton 82.4, Cl 7.19.

Gef. » 82.5, » 7.56.

Eupittonschwarz ist ein ausgezeichnete Beizenfarbstoff. Er fällt die Beizen so momentan und heftig an, wie das nur bei sehr wenigen Farbstoffen, namentlich beim Blauholzfarbstoff, der Fall ist. Thonerde- und Eisen-Beize färbt es, durch ein unreines Violet hindurch, so tief und seifecht schwarz, dass es, bei allerdings nicht zu erwartendem billigem Preise, eine wesentliche Bereicherung der Färbematerialien für Schwarz bilden würde. Auch alle anderen verwendbaren Beizoxyde: Cr, Ur, Ce, Ni, Co, Sn färbt es mit schwarzen Tönen an.

Eupittonschwarz ist Hexaoxyaurin 1—3.4.5—3'4'5'—3"4"5". Ein Hexaoxyaurin, das er aus Ameisensäure und Pyrogallol erhalten hat, beschreibt auch N. Caro<sup>1)</sup>. Trotz der gleichen Abstammung von der Pyrogallussäure sind doch noch verschiedene Hexaoxyaurine (z. B. 1—2.3.4—2'3'4'—2"3"4") möglich. Nach der Beschreibung — es soll eine rothe Substanz sein — ist es vom Noreupitton verschieden. Nach unserer Wiederholung des Versuches von N. Caro ist diese Verschiedenheit sicher; wir glauben aber nicht, dass Caro eine reine Substanz in Händen gehabt hat. Kleine Mengen Eupittonschwarz schienen übrigens, der Färbeprobe nach zu urtheilen, in der nach seiner Vorschrift erhaltenen unreinen Masse enthalten zu sein.

Durch Spaltung von Eupitton mit schwächeren Säuren lässt sich eine nur theilweise Entmethylierung nicht erreichen.

Aus denselben färberischen Gründen interessirte uns die prächtige Verbindung, welche A. W. Hofmann aus Eupitton und Ammoniak bei 160° erhalten hat, und die er als Triamin des Eupittons oder als Hexamethoxyrosanilin bezeichnet. Sie ist kein Beizfarbstoff, färbt aber, wie schon Hofmann angiebt, Wolle prächtig blau und zeigt als essigsaures Salz prachtvollsten Metallglanz. Erwähnenswerth ist, dass das feuchte Acetat schon auf dem Wasserbade Essigsäure verliert und bei wiederholtem Befeuchten und Abdampfen die Base fast farblos zurücklässt. Die Base ist daher hier auch, im Gegensatz z. B. zum Rosanilin, sehr leicht frei und farblos zu erhalten — offenbar ein Einfluss der gehäuften Methoxylgruppen, welcher ja auch die Farbe vom Roth des Fuchsins in reines Blau verwandelt hat.

Da es immerhin denkbar war, dass bei seiner Einwirkung auf Eupitton das Amid statt einer der Hydroxyl- eine Methoxy-Gruppe

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 2675 [1892].

ausgetauscht hätte, wurde auch mit dem Triamin eine Methylbestimmung ausgeführt, welche aber auch hier wieder Hofmann's Befunde durchaus bestätigte.

0.2180 g Sbst.: 0.6178 g AgBr.

$C_{25}H_{31}O_7N_3 \cdot 6CH_3$ . Ber.  $CH_3$  18.5. Gef.  $CH_3$  18.2.

Als das die Jodwasserstoffsäure enthaltende Kölbchen von dem eben angeführten Versuch nach Zeisel zur Abkühlung gekommen war, zeigten sich in demselben Krystalle, welche isolirt wurden und schon das gesuchte entmethylierte Product darstellten. Demnach wurde zu dessen Darstellung so verfahren, dass je 2 g Eupitton mit 40 ccm Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.7) und 6 g Essigsäureanhydrid in einem langhalsigen Kugelrohr  $1\frac{1}{2}$  Stunden im schwachen Sieden erhalten wurden. Die beim Erkalten erstarrte Masse wird auf Porzellan gestrichen, wobei das Salz in durch Jod etwas gelblich gefärbten, seidglänzenden Nadeln in guter Ausbeute zurück bleibt. Durch Auskochen mit frisch über Natrium destillirtem alkohol- und wasserfreiem Essigester gehen die Unreinheiten in Lösung; das farblos hinterbleibende Salz braucht nur noch in wenig Wasser gelöst, filtrirt und bei gelinder Wärme zur Trockne gebracht zu werden.

Jodwasserstoffsäures Hexaoxyleukanilin. In Wasser äusserst leicht löslich. Bei  $40^\circ$  getrocknet:

0.2006 g Sbst.: 0.1730 g AgJ. — 0.1826 g Sbst.: 8 ccm N ( $18^\circ$ , 762 mm).

— 0.2129 g Sbst.: 0.2258 g  $CO_2$ , 0.0650 g  $H_2O$ .

$CH \left( C_6H_5 \begin{array}{c} OH \\ \diagup \diagdown \\ OH \end{array} \right) + 2H_2O$ . Ber. J 46.94, N 5.23, C 28.33, H 3.26.  
Gef. » 46.61, » 5.07, » 28.93, » 3.39.

Das salzsaure Salz erhält man aus dem in Wasser gelösten jodwasserstoffsäurem Salz durch mehrfaches Abdampfen mit rauchender Salzsäure auf dem Wasserbade, schliesslich durch Fällen der concentrirten Lösung mit rauchender Salzsäure als weisses Krystallpulver.

0.2038 g exsiccatorrockene Sbst.: 0.3336 g  $CO_2$ , 0.0882 g  $H_2O$ .

$C_{19}H_{19}N_3O_6 \cdot 3HCl + H_2O$ . Ber. C 44.49, H 4.68.

Gef. » 44.64, » 4.81.

Länger im Vacuum getrocknet:

0.1480 g Sbst.: 0.1301 g AgCl.

$C_{19}H_{19}N_3O_6 \cdot 3HCl$ . Ber. Cl 21.54. Gef. Cl 21.75.

Die alkoholische oder essigsäure Lösung wird durch Chloranil oder frisch gefälltes Mangansuperoxyd blau. Am besten oxydirt man durch Zusatz einiger Tropfen Kalilauge zur wässrigen Lösung mit Luft. Doch muss man den Vorgang sorgfältig überwachen, da eine zu lange Einwirkung der Luft den blauen Farbstoff leicht zerstört. Durch Uebersättigen mit Essigsäure erhält man eine blaue Lösung, die man mehrfach auf dem Wasserbade unter Zusatz von etwas Essigsäure oder Alkohol eindampft, wodurch die Oxydation zum Farbstoff voll-

ständiger wird. Wenn schliesslich alle überschüssige Essigsäure entfernt wird, färbt der Farbstoff, welcher zweifellos Hexaoxyrosanilin ist, Wolle schön blau. Hieraus folgt, dass die Blaufärbung des Eupittontriamins auf ungebeizter Thierfaser nicht nur durch 6 Methoxyle hervorgerufen wird, sondern dass bereits 6 Hydroxyle genügen, um aus dem Rosanilin einen blauen Farbstoff zu machen.

Salzsäure entfärbt durch Bildung eines farblosen sauren Salzes die blaue Lösung des essigsäuren Hexaoxyrosanilins. Stumpft man Letzteres mit Ammoniak ab, so färbt die Lösung Beizen schwach mit grauschwarzer Farbe an. inöglicherweise rührt die Färbung aber von kleinen Mengen sich bildenden Eupittonschwarz her.



Diese Verbindung entsteht aus dem jodwasserstoffsäuren Hexaoxyleukanilin (1 Theil) durch 10 Minuten langes Kochen mit entwässertem essigsäurem Natrium (4 Theile) und Essigsäureanhydrid. Die nach dem Abkühlen theilweise erstarrte Masse übergiesst man zur Vernichtung des überschüssigen Essigsäureanhydrids unter Vermeidung von Wärmeentwicklung mit dem mehrfachen Volumen Alkohol<sup>1)</sup>, lässt etwa 1 Stunde stehen und fällt dann das Product mit Wasser. Es lässt sich leicht aus Alkohol umkrystallisiren, und bildet dann farblose Nadelchen, die bei 172—173° schmelzen.

0.1922 g Sbst.: 0.4076 g CO<sub>2</sub>, 0.0827 g H<sub>2</sub>O. — 0.1808 g Sbst.: 8.3 ccm N (20°, 768°).

C<sub>19</sub>H<sub>10</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>9</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub> = C<sub>37</sub>H<sub>37</sub>O<sub>15</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 58.19, H 4.85, N 5.51.

Gef. » 57.84, » 4.78, » 5.13.

Enneacetylhexaoxyleukanilin wird durch kaltes Alkali nicht gelöst noch verändert, ein Zeichen, dass alle Hydroxyle acetylirt sind; auch in kalter rauchender Salzsäure löst es sich weder, noch verbindet es sich damit zum Salz. Dies zeigt, dass auch die drei Amidgruppen acetylirt sind. Kocht man kurze Zeit mit Salzsäure, so wird die Lösung schwach bläulich und scheidet dann einen gut krystallinischen farblosen Niederschlag ab, welcher weiter nichts als das dreifach salzsaure Salz des Hexaoxyleukanilins ist, das man sich auf diesem Wege leicht rein verschaffen kann.

<sup>1)</sup> Bisher hatte ich für diesen Zweck immer Wasser verwendet, wobei sich aber das Essigsäureanhydrid sammt der Acetylverbindung stets zuerst ölig ausscheidet und nur sehr langsam, in 24—48 Stunden, zersetzt. Durch den obigen Kunstgriff lässt die so vorzügliche Acetylmethode auch in dem Punkte der schnellen Gewinnung eines gleich sehr reinen Productes nichts mehr zu wünschen übrig.

Liebermann.

Hexamethoxydimethylformylleukanilin,  $C_{28}H_{35}N_3O_7$ .

Um zu erfahren, welche Nuancirung des Farbentons die weitere Einführung von Methylgruppen in das Hexamethoxyrosanilin hervorbringen würde, wurde nun Eupitton der Einwirkung des Methylamins statt des Ammoniaks unterworfen. Zu dem Zweck erhitzt man je 2 g Eupitton mit 20 ccm 10-procentiger alkoholischer Methylaminlösung  $2\frac{1}{2}$  Stdn. im Rohr auf  $150-160^\circ$ . Die Hauptmenge des neuen Products (1.5 g) war bereits im Rohr krystallisirt abgeschieden. Aus Aether oder Benzol, in denen die Substanz nicht sehr stark löslich ist, krystallisirt sie in wasserklaren, farblosen Säulchen. In Aceton und den Alkoholen ist sie leicht löslich; für die Krystallisation wurde wässriger Methylalkohol benutzt. Die so erhaltenen Nadelchen schmelzen bei  $187^\circ$ . Die Verbindung ist in Wasser unlöslich, löst sich aber spielend und so gut wie farblos in verdünnten Säuren, auch verdünnter Essigsäure, auf. Hieraus folgt, dass sie die gesuchte Farbbase nicht ist, da diese sich farbig in Essigsäure lösen müsste. Dass sie dagegen eine Leukobase ist, ergibt sich daraus, dass ihre alkoholisch-essigsaure Lösung sich beim gelinden Erwärmen mit schwachen Oxydationsmitteln, z. B. frisch gefälltem Braunstein, durch Uebergang in den Farbstoff sofort schön blau färbt.

0.1807 g (bei  $60^\circ$  getr.) Sbst.: 0.4239 g  $CO_2$ , 0.1067 g  $H_2O$ . — 0.1907 g Sbst.: 13.2 ccm N ( $21^\circ$ , 760 mm). — 0.1912 g Sbst.: 0.4507 g  $CO_2$ , 0.1165 g  $H_2O$ . — 0.1853 g Sbst.: 0.4331 g  $CO_2$ , 0.1103 g  $H_2O$ .

$C_{28}H_{35}N_3O_7$ . Ber. C 64.00, H 6.66, N 8.00.  
Gef. » 63.98, 64.29, 63.74, » 6.56, 6.77, 6.61, » 7.88.

Diese Zahlen stimmen zwar nahe zu der Farbbase, deren Bildung man bei der Anstellung des Versuches erwartet hatte, nämlich auf Hexamethoxytrimethylrosanilin,  $HO \cdot C[C_6H_2(OCH_3)_2 \cdot (NH \cdot CH_3)]_3 = C_{28}H_{37}N_3O_7$  (ber. 63.76 pCt. C, 7.02 pCt. H und 7.95 pCt. N), sie geben aber ca. 0.3 pCt. zu wenig Wasserstoff. Und zwar ist dies für alle drei Analysen der Fall, trotzdem sie im Hinblick darauf schon mit sorgfältigst gereinigtem Material von drei verschiedenen Darstellungen ausgeführt sind. Diese Formel der Farbbase ist aber auch den Eigenschaften nach nicht zulässig, da zweifellos eine Leukoverbindung vorliegt. Für das zu erwartende Leukoproduct,



stimmen die gefundenen Zahlen aber nur, und auch dann noch im Wasserstoff nach derselben Richtung etwas schlechter als vorher, wenn man die Leukobase mit einem Gehalt von 1 Mol. Wasser annimmt. Für diese Annahme hat sich aber kein Anhaltspunkt ergeben, da die Substanz zur obigen dritten Analyse bei  $110^\circ$  getrocknet war, und diese Substanz später auch bei  $125^\circ$  und selbst  $140^\circ$  keinen Gewichtsverlust erlitt.

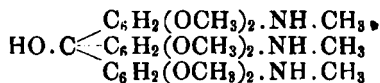
Möglicherweise konnte hier ein Spaltungsproduct des Hexamethoxytrimethylrosanilins, nämlich das Tetramethoxymethylbiamidobenzenphenon,  $\text{CO} < \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_2 \cdot (\text{NH} \cdot \text{CH}_3) \\ \text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_2 \cdot (\text{NH} \cdot \text{CH}_3) \end{smallmatrix}$ , vorliegen, welches nahezu dieselben Procentzahlen (63.33 pCt. C, 6.57 pCt. H und 7.78 pCt. N) verlangt; aber abgesehen von dem um 0.5 pCt. zu hoch gefundenen Kohlenstoffgehalt stösst hier die Erklärung der Bildung des Farbstoffs bei gelinder Oxydation auf Schwierigkeiten. Ueber die Grösse der Formel wurde zunächst versucht, durch Molekularbestimmungen Auskunft zu erhalten. Dieselben wurden in Benzol und in Aceton in dem nach Riiber modificirten Landsberger'schen Apparat ausgeführt. Sie ergaben aber, wie häufig bei hochmolekularen Verbindungen<sup>1)</sup>, unbenutzbare Zahlen,

$\text{C}_{28}\text{H}_{35}\text{N}_3\text{O}_7$ . Ber. Mol. 525.

$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_5$ . Ber. Mol. 360,

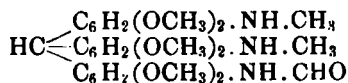
Gef. » 423, 450.

welche zwischen den in Betracht kommenden Formeln nahezu in der Mitte liegen. Für die Formulirung der Verbindung wird man vielleicht in Betracht ziehen müssen, dass die Leukobasen, wohl in Folge der zahlreichen Nebengruppen, in den vorliegenden Rosanilinverbindungen sehr beständig sind. Vielleicht verwandelt sich die Farbbase hier dadurch, dass das Carbinolhydroxyl das Methyl des mit ihm reagirenden Methyramidrestes oxydirt, wodurch aus:



Hexamethoxytrimethylrosanilin

das gleich zusammengesetzte:



Hexamethoxydimethylformylleukanilin,

entstünde. Diese Formel kann aber nur mit grossem Vorbehalt gegeben, und soll demnächst noch controllirt werden. Mit den Analysen und den beobachteten Eigenschaften ist sie in sehr gutem Einklang.

Die Ueberführung des Hexamethoxydimethylformylleukanilins in den Farbstoff — offenbar Hexamethoxydimethylrosanilin — vollzieht sich nicht mit allen in solchen Fällen anwendbaren Oxydationsmitteln gleich gut, weniger gut z. B. mit Chloranil oder Chromsäure. Zweckmässig setzt man zur alkoholischen Lösung erst einige Tropfen Essigsäure, dann gefälltes Manganhyperoxydhydrat<sup>2)</sup> in nicht

<sup>1)</sup> Worüber ich mich gelegentlich näher zu äussern gedenke.

Liebermann.

<sup>2)</sup> Aus Permanganat durch Reduction in Alkalicarbonatlösung dargestellt.



zu grossem Ueberschuss. Die filtrirte, tiefblaue Lösung dampft man vollständig zur Trockne, und nimmt dann mit kochendem Wasser auf. Letztere Lösung färbt Wolle schon in der Kälte schön blau. Bei vorausgegangenen Versuchen, mit der ersten, nicht abgedampften, Lösung zu färben, war die Wolle ungefärbt geblieben. Es stellte sich heraus, dass dies daran liegt, dass die Färbung der Wolle mit diesem Farbstoff keine besonders feste ist, sodass der Farbstoff durch Kochen sowohl mit Essigsäure wie mit Alkohol von der gefärbten Wolle bereits wieder abgezogen wird.

Aus der erwähnten wässrigen Lösung lässt sich der Farbstoff durch Kochsalz fällen. Seine auf dem Uhrglas eingetrocknete alkoholische Lösung zeigt einen hervorragenden rothen Metallglanz. Weiter untersucht haben wir den Farbstoff nicht.

Wenn die oben abgeleitete Formel richtig ist, so hat die weitere Methylierung des Hexamethoxyrosanilins die Farbennuance nicht verändert. Eine weitergehende Methylierung mit Jodmethyl haben wir bisher noch nicht zu Ende führen können.

Leuko eupitton, Hexamethoxylenkaurin,  $\text{CH}[\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_2.\text{OH}]_3$ . Es ist uns noch gelungen, ein vermeintliches Zersetzungsproduct aufzuklären, welches A. W. Hofmann bei dem Versuch der Spaltung des Eupittons mit Wasser bei  $270^\circ$  neben den Dimethyläthern des Pyrogallols und Methylpyrogallols erhalten hat, aber zu geringer Ausbeute wegen nicht näher untersuchen konnte. Er beschreibt es als feine, weisse, in Alkali lösliche Nadeln. Wir erhielten es bei Wiederholung des Versuchs ebenso, konnten es aber leicht identificiren, da wir es schon von einer andern Entstehungsweise her kannten. Diese weisse Verbindung ist nämlich dadurch ausgezeichnet, dass sie, trocken erhitzt, rothe Dämpfe und ein Sublimat von Eupitton giebt. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit fuchsinrother Farbe, indem sie auch hier in Eupitton übergeht.

Diese Verbindung kann man leicht quantitativ aus Eupittonnatrium (1 Th.) erhalten, das man in heissem Wasser (100 Th.) löst und mit Zinkstaub (4 Th.), nach Zusatz von Essigsäure und einigen Tropfen Salzsäure bis zur Entfärbung kocht. Der erste, dicke, dunkle Niederschlag fällt dabei zu einem schwachgrauen schweren Schaum zusammen. Das Filtrat erstarrt beim Abkühlen sehr charakteristisch zu einem Schwamm haarfeiner Nadeln; die Hauptmenge der Verbindung befindet sich aber beim abfiltrirten Zinkstaub, und kann durch Auskochen mit wenig Alkohol demselben entzogen werden. In Alkohol ist die Verbindung leicht löslich und krystallisirt daraus in compacteren Nadeln. Sie schmilzt bei  $198^\circ$  unter Zersetzung. In Alkali löst sich die Verbindung farblos auf, beim Kochen mit starkem Kali entsteht die blaue Farbe des Eupittonnatriums. Die anderen Eigenschaften sind schon oben angegeben.

0.1667 g Sbst.: 0.3872 g CO<sub>2</sub>, 0.0819 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>25</sub>H<sub>38</sub>O<sub>9</sub>. Ber. C 63.56, H 5.93.  
 Gef. » 63.35, » 5.46.

In Hofmann's Versuch der Zersetzung des Eupittons mit Wasser bei 260° entsteht die Verbindung offenbar so, dass von der beim Zerfall des Eupittons entstehenden Pyrogallussäure ein Theil des Eupittons reducirt wird.

Triacetylleuko eupitton, C<sub>25</sub>H<sub>25</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>O<sub>9</sub>, entsteht durch Acetyliren von Leuko eupitton in gewöhnlicher Weise; krystallisirt aus verdünntem Alkohol in bei 236° schmelzenden, farblosen Nadeln, die mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, die rothe Eupitton-Lösung geben.

0.1843 g Sbst.: 0.4156 g CO<sub>2</sub>, 0.0866 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>31</sub>H<sub>34</sub>O<sub>12</sub>. Ber. C 62.21, H 5.68.  
 Gef. » 61.50, » 5.22.

Weniger glücklich waren wir in der Erkennung einer anderen Verbindung, welche schon Hofmann sowie dem Einen von uns bei seiner ersten Bearbeitung als Nebenproduct des Diacetyleupittons bei der Acetylirung des Eupittons begegnet war. Man erhält sie leicht durch Erhitzen von Eupitton im 10-fachen Gewicht Essigsäureanhydrid auf 160 — 170° während 3 Stunden. Sie ist in allen Lösungsmitteln, ausser in Wasser, sehr leicht löslich, wird aber stets nur amorph erhalten. Sie löst sich in kalter concentrirter Schwefelsäure erst mit gelber, dann blauer, sehr beständiger Farbe auf. Die Molekulargewichtsbestimmungen deuten auf ein sehr hohes Molekül. Trotz vieler Bemühungen vermochten wir ihre Constitution bisher nicht aufzuklären.

Organisches Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

### 159. C. Liebermann: Zur Theorie der Farbentöne.

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

Durch den Nachweis, dass Eupitton kein Beizfarbstoff ist, aber nach Entfernung der Methylgruppen diese Eigenschaft in hervorragendstem Maasse erhält, hat ein wichtiger färbetheoretischer Grundsatz eine willkommene Bestätigung gefunden. Aus dem Vorstehenden lassen sich aber noch einige andere, recht interessante Schlüsse zur Theorie der Farbennuancen ziehen.

Nach Hofmann ist Eupittontriamin Hexamethoxyrosanilin. Aus dem rothen Fuchsin ist also durch die sechs hinzugekommenen Methoxyle ein königsblauer Farbstoff geworden. Da bekanntlich die Einführung von Methyl für die Amidwasserstoffe des Rosanilins einen Uebergang