

## 549. A. Grätzel: Ueber Eupitton und Pittakall.

(Eingegangen am 18. November.)

Die Bemerkungen über *Violacein* und *Eupitton* von Herrn Liebermann (vgl. diese Berichte XI, 1104), als Erwiderung auf meine in Wagner's Jahresbericht der chemischen Technologie für 1878 S. 240 enthaltenen Aeusserungen, habe ich bisher unberücksichtigt gelassen, um mehr Anhaltspunkte über den Unterschied zwischen *Eupitton* und *Pittakall* zu gewinnen, und die von Hrn. Liebermann gewünschten Thatsachen zur Unterstützung meiner früheren Ansichten beibringen zu können.

Den seiner Zeit Hrn. Liebermann übergebenen Farbstoff (braun, weil derselbe aus schwach saurer Lösung gefällt war, in welcher Form derselbe heute noch von mir dargestellt wird) benannte ich mit *Violacein*, da er die Eigenschaften des Reichenbach'schen *Pittakalls* in seinem Verhalten zu Alkohol, Alkalien und Essigsäure nicht theilte.

Dieses *Violacein* enthält den von Hrn. Liebermann erwähnten, harzigen Körper, dann *Eupitton* und — *Pittakall*.

Bei der Reinigung des *Violaceins* und Versuchen zur Trennung der einzelnen Stoffe, erhielt ich oft *Pittakall*, indessen nur in geringen Mengen, immerhin aber genügend, um einen Unterschied zwischen *Eupitton* und *Pittakall* constatiren zu können.

Da mir die Constitution der im Buchenholztheer enthaltenen Oele, welche die von mir dargestellten Farbstoffe liefern, bis dahin unbekannt war, glaubte ich mich für berechtigt zu halten, verschiedene Oxydationsstufen der entdeckten Farbstoffe annehmen zu dürfen. Erst durch Veröffentlichung der von Hrn. A. W. Hofmann mit so grosser Gründlichkeit ausgeführten Untersuchungen über *Pyrogallussäuredimethyläther* und dessen Homologen wurde ich veranlasst, auf eine sorgfältigere Trennung der verschiedenen Oele bedacht zu sein, und mit solchen Versuche zur Darstellung von Farbstoffen anzustellen.

Die Resultate meiner Versuche stimmen mit den von Hrn. A. W. Hofmann angegebenen in Betreff der Gewinnung der *Eupittonsäure* aus dem *Pyrogallussäuredimethyläther* überein, und ich erhielt bei meinem Verfahren wohl den harzartigen Körper und *Eupittonsäure*, aber kein *Pittakall*.

Reichenbach hat, wie aus seiner Beschreibung von *Pittakall* (*Journal für Chem. und Phys.* von Dr. Schweigger-Seidel 68. Bd., 1833) hervorgeht, aus dem unreinen *Picamar*, wahrscheinlich der jetzt bekannte *Pyrogallussäuredimethyläther* und dessen Homologe, ein Oel isolirt, welches mit Alkohol und Barytwasser eine blaue Reaction giebt, solches einer Oxydation unterworfen und *Pittakall* erhalten.

Dieses letzterwähnte Oel ist verhältnissmässig in geringen Quantitäten im Holztheer enthalten, und seine Isolirung eine schwierige. Es gelang mir indessen eine grössere Menge desselben, mit wenigen Procenten anderer Oelen gemischt, zu gewinnen, welche durch geeignete Oxydationsmittel, wie erwartet, — Pittakall lieferte.

Reichenbach sagt: „Aus seinen Auflösungen flockig niederschlagen, oder von ihnen durch Abdampfen getrennt, vereinigt sich das Pittakall zu einer trocknen, festen, brüchigen und abfärbenden, dunkelblauen Masse“ u. s. w.

Hieraus geht schon hervor, dass Pittakal keine Ammoniakverbindung der Eupittonsäure sein konnte, da das eupittonsaure Ammoniak beim Eintrocknen braun wird und nicht blau bleibt, ausserdem aber die sauren Lösungen der Eupittonsäure sämmtlich einen braunen Rückstand hinterlassen.

Aber Reichenbach sagt weiterhin: „Pittakal ist nicht flüchtig; in mässiger Wärme erleidet es keine Veränderung, in höherer verkohlt es, und zwar ohne ammoniakalischen Geruch.“ Auch hieraus geht hervor, dass Reichenbach ein Ammoniaksalz nicht vor sich gehabt hat.

Pittakall unterscheidet sich von der Eupittonsäure nicht nur durch sein Aussehen sondern auch durch sein chemisches Verhalten, wovon ich die hervorstechendsten Unterschiede anführen will:

Pittakall bildet getrocknet eine feste, brüchige Masse von bronceuem Aussehen, in sehr gereinigtem Zustande fast messinggelb.

Eupittonsäure bildet orangegelbe Krystalle, welche, wenn geschmolzen, wie eine harzige Masse mit grünem Schimmer erscheinen.

Pittakall ist in verdünnten Säuren leicht löslich, während Eupittonsäure aus concentrirten, sauren Lösungen durch Wasser theilweise gefällt wird.

Pittakall wird aus seinen Lösungen durch Alkalien blau gefällt, selbst wenn Lackmuspapier noch saure Reaction zeigt; während Eupittonsäure bei gleichem Verhalten braun gefällt wird.

Pittakall läuft, frisch gefällt, mit Wasser blau durch's Filter und schlägt sich nach längerem Stehen aus dem Wasser in blauen Flocken nieder; Eupittonsäure ist selbst frisch gefällt in Wasser mit brauner Farbe schwer löslich.

Pittakall hinterlässt beim Abdampfen seiner sauren Lösung einen schwarzblauen, Eupittonsäure dagegen stets einen braunen Rückstand.

Pittakall wird aus seiner essigsaurer Lösung mit saurer, essigsaurer Thonerde gefällt, Eupittonsäure nicht.

Somit wäre das Verhältniss, in dem Eupitton und Pittakal zu einander stehen, ein anderes, als von Hrn. Liebermann angenommen, und von mir bestritten war.

Es geht aber auch aus dem Vorstehenden hervor, dass Reichenbach nur das Pittakall, nicht aber die Eupittonsäure, gekannt hat.

Was die technische Wichtigkeit des Farbstoffes betrifft, so dürfte das gefällte Urtheil von der Zukunft vielleicht als voreilig bezeichnet werden.

Hannover, den 14. November 1878.

### 550. Ira Remsen: Ueber die Oxydation der Xylolsulfamide.

(Eingegangen am 15. November.)

Eine beinahe rein persönliche und sehr beleidigende Mittheilung von O. Jacobsen in der letzten Nummer der Berichte, die mir zugekommen ist, veranlasst mich zu einigen Bemerkungen und Erklärungen, welche aber nur die betreffenden Thatsachen berühren werden.

In meiner letzten Mittheilung (XI, 1328) habe ich gesagt, „die Säure, die durch Oxydation der Sulfamintoluylsäure mit übermangansaurem Kalium gebildet wird, ist nicht Sulfaminisophtalsäure, sondern Sulfoisophtalsäure“. Jacobsen stellt nun folgende Behauptung auf: „Die von mir beschriebene Säure ist Sulfaminisophtalsäure, und eine andere Säure bildet sich überhaupt nicht bei der Oxydation des  $\alpha$ -Metaxylolsulfamids oder der zunächst daraus entstandenen Sulfamintoluylsäure“.

Diese Behauptung von Jacobsen ist, wenigstens zum Theil, einfach nicht richtig, wie er sich leicht überzeugen kann. Zum Ueberfluss habe ich jetzt die Hauptversuche von Iles persönlich wiederholt, und habe sie soweit in jeder Beziehung richtig gefunden. Ich lasse die Beschreibung dieser von mir ausgeführten Versuche hier kurz folgen, indem ich vorausschicke, dals nur vollkommen reine Sulfamintoluylsäure zu den Versuchen benutzt wurde.

Die Säure schmolz ganz constant bei 254.5—255° (corr.); sie wurde durch Schmelzen mit Kalihydrat in reine Oxytoluylsäure vom Schmpkt. 174—175° (corr.) übergeführt und ist dieselbe Säure, welche durch Oxydation sowohl aus reinem Xylolsulfamid (Schmpkt. 137°) entsteht wie aus Gemischen von diesem Amid mit dem vom Schmelzpunkt 96°.

1 g dieser Säure, 5 g übermangansaures Kalium und 100 ccm Wasser wurden in einem Erlenmeyer'schen Kolben während sieben Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Etwas übermangansaures Kalium blieb unzersetzt. Einige Tropfen Alkohol wurden zugesetzt, um die Reduction zu Ende zu führen. Der Niederschlag des Manganhydroxyds wurde nun abfiltrirt, und das Filtriren ein paar Mal wiederholt, um eine ganz klare Lösung zu bekommen. Diese Lösung rea-