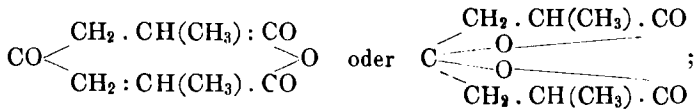


Sehr wahrscheinlich hat das Hydroproduct die Structur,

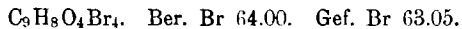


es ist das Anhydrid oder Doppellacton einer Acetondipropionsäure.

#### Tetrabromid.

Die Einwirkung des Broms auf das Säureanhydrid führt zu einem krystallinischen Additionsproduct von der Zusammensetzung  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4\text{Br}_4$ .

2 g des Anhydrids wurden mit 5 g Brom und 24 g Chloroform im Rohr 5 Stunden auf  $110^\circ$  erhitzt, das Reactionsproduct durch wiederholtes Abdampfen unter Zusatz von Chloroform vom Brom befreit. Der syrupartige Rückstand erstarrt, mit etwas absolutem Alkohol angerieben, grösstentheils zu einem weissen Pulver, welches aus wenig absolutem Alkohol oder verdünntem Weingeist in eigenthümlich sichelförmig gekrümmten Krystallen sich abscheidet, die bei  $178^\circ$  schmelzen. Die Brombestimmung entspricht hinreichend genau der Formel



Hrn. Dr. Uhlenhuth sage ich für thatkräftige Unterstützung bei Ausführung vorstehender Versuche verbindlichsten Dank.

#### 134. O. Doebner: Ueber Glauconinsäuren, eine neue Gruppe von Chinolinfarbstoffen.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Halle.]

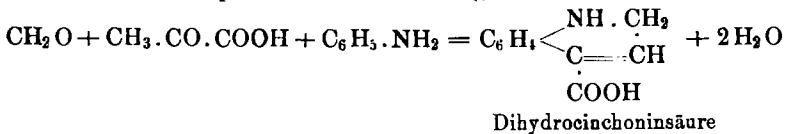
(Eingegangen am 24. März.)

Mit dem Namen Glauconinsäuren (von *γλαυκός*, bläulich-glänzend) bezeichne ich eine Reihe von Farbstoffsäuren, welche durch Wechselwirkung von Anilin und *para*-Alkylderivaten des Anilins mit Brenztraubensäure und Formaldehyd sich bilden, deren Salze blauviolette Beizenfarbstoffe darstellen, die allerdings der Einwirkung des Lichtes und der Säuren gegenüber in ähnlicher Weise unbeständig sind, wie dies von anderen Chinolinfarbstoffen, insbesondere den Cyaninen und dem Chinolinroth bereits bekannt ist. Die aus Anilin entstehende Glauconinsäure ist ihrer Structur nach dem Pararosanilin  $\text{HO} \cdot \text{C} : (\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2)_3$  vergleichbar, in ähnlicher Weise wie das Chinolin-

roth dem Malachitgrün; sie ist ein Condensationsproduct der Carbinolgruppe HO.C: mit drei Molekülen der Dihydro- $\alpha$ -methylcinchoninsäure

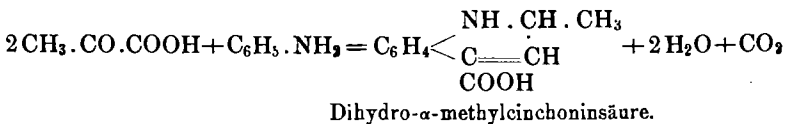
von der Formel HO.C:  $\left( \text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{l} \text{NH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{CH} \\ \vdots \\ \text{COOH} \end{array} \right)_3$ , beziehungsweise

ein Anhydrid dieses Körpers. Die Bildung der Glauconinsäure wurde gelegentlich von Versuchen, die Cinchoninsäure aus Anilin, Brenztraubensäure und Formaldehyd synthetisch zu gewinnen, beobachtet. Nach Analogie der Bildung von  $\alpha$ -Alkylcinchoninsäuren aus anderen Aldehyden, Anilin und Brenztraubensäure war bei Anwendung von Formaldehyd die Entstehung der Cinchoninsäure oder der Dihydrocinchoninsäure entsprechend der Gleichung:

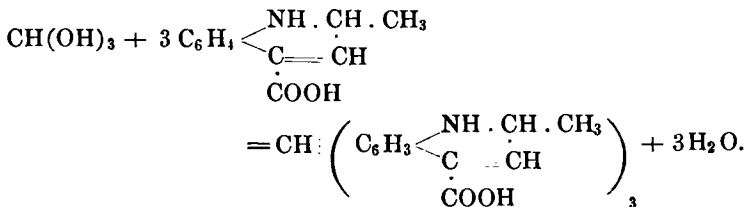


zu erwarten.

Indess der thatsächliche Verlauf der Reaction ist ein anderer. In der ersten Phase der Reaction ist es nur die Brenztraubensäure, welche mit dem Anilin reagirt unter Bildung der Dihydro- $\alpha$ -methylcinchoninsäure, im Sinne der Gleichung:



Drei Moleküle der genannten Säure condensiren sich im Entstehungsmoment in zweiter Phase sofort mit einem Molekül Formaldehyd, welcher wahrscheinlich als Orthoameisensäure, CH(OH)<sub>3</sub> — in Folge partieller Oxydation — reagirt, zu Hydroglauconinsäure:



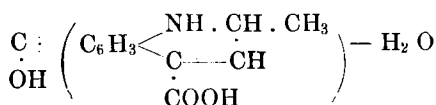
Merkwürdigerweise gelang es nicht, diese Anschauung durch die Synthese der Hydroglauconinsäure und Glauconinsäure aus  $\alpha$ -Methylcinchoninsäure und Formaldehyd zu bestätigen.

Die Richtigkeit dieser Auffassung ergibt sich indess besonders aus der Thatsache, dass die Reaction am glattesten verläuft, wenn zunächst nur Anilin (1 Molekül) und Brenztraubensäure (2 Moleküle)

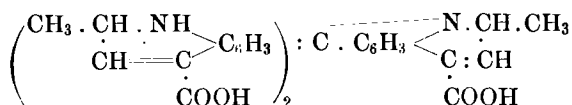
in alkoholischer Lösung im Wasserbad etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde bis zum Nachlassen der lebhaften Entwicklung von Kohlensäure erwärmt werden und erst dann Formalin zugesetzt wird, welches alsbald die zweite Condensation einleitet, die nach etwa einer Stunde beendet ist. Das Product der Reaction, welches durch Aether ausgefällt wird, die Hydroglauconinsäure, ist ein körnig krystallinisches, gelbes Pulver, welches durch kurzes Kochen mit 10-procentiger Alkalilauge unter Mitwirkung des Sauerstoffs der Luft in das blaue Alkalisalz der Glauconinsäure übergeführt wird.

Die freie Glauconinsäure wird aus dem Alkalisalz durch Mineralsäuren in dunkelblauen Nadeln abgeschieden.

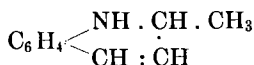
Die Zusammensetzung derselben, entsprechend der Formel  $C_{34}H_{29}N_3O_6$ , wird durch die Strukturformel



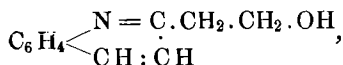
wiedergegeben. Die Abspaltung des Moleküls Wasser erfolgt höchst wahrscheinlich unter Bindung des Carbinol-Kohlenstoffatoms mit einem Stickstoffatom:



Sowohl die Hydroglauconinsäure als die Glauconinsäure liefern beim Erhitzen für sich oder mit Natronkalk Dihydrochinaldin,

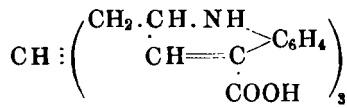


Die Bildung dieser Base lässt zunächst noch die Frage offen, ob in der Hydroglauconinsäure und Glauconinsäure das Carbinol-Kohlenstoffatom, entsprechend den angeführten Strukturformeln, in die Phenylgruppe, oder in die Methylgruppe der Dihydro- $\alpha$ -methylcinchoninsäure eingreift. Die letztere Möglichkeit lässt sich nicht bestreiten, besonders wenn man die Reactionsfähigkeit der Methylgruppe des Chinaldins berücksichtigt, wie sie sich in der leichten Bildung des Benzylidenchinaldins, des Chinophtalons und des von Methner <sup>1)</sup> aus Chinaldin und Formaldehyd dargestellten Chinaldylalkins,



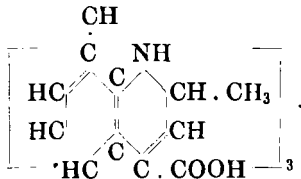
<sup>1)</sup> Methner, diese Berichte 27, 2989.

zu erkennen giebt. Indess gegen diese Auffassung, welche durch die Formel

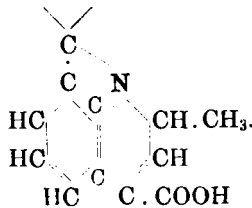


der Hydroglauconinsäure wiedergegeben wird, spricht die Beobachtung, dass die Bildung der Glauconinsäuren bei den Homologen des Anilins von der Stellung der substituierenden Alkylgruppen im Benzolkern des Anilins abhängig ist. Sie erfolgt nur bei denjenigen Basen, bei welchen beide *o*-Stellungen zu dem Stickstoffatom frei sind. *o*-Toluidin liefert die Farbstoffsäure nicht, wohl aber *p*-Toluidin, *p*-Anisidin, *p*-Phenetidin, *m*-Toluidin; ebenso  $\beta$ -Naphtylamin, dagegen nicht  $\alpha$ -Naphtylamin.

Diese Thatsache deutet mit grosser Wahrscheinlichkeit darauf hin, dass der Formaldehyd nicht in die Methylgruppe, sondern in die Phenylengruppe der Dihydro- $\alpha$ -methylcinchoninsäure eingreift, und zwar in die *o*-Stellung zum Stickstoff, sodass für die Hydroglauconinsäure die folgende aufgelöste Formel sich ergibt:



Beim Uebergang der Hydroglauconinsäure,  $\text{C}_{34}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}_6$  in Glauconinsäure,  $\text{C}_{34}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_6$ , wird das am centralen Kohlenstoffatom befindliche und das Wasserstoffatom der einen Imidogruppe wahrscheinlich wegoxydirt, indem eine Bindung gemäss folgender Formel eintritt:



#### Experimenteller Theil.

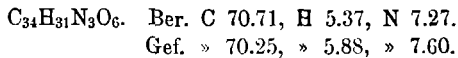
1. Hydroglauconinsäure,  $\text{CH} \left( \text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{C} = \text{CH} \\ \text{COOH} \end{array} \right)_3$ ,

aus Anilin, Brenztraubensäure und Formaldehyd  
(unter Mitwirkung von O. Kaltwasser bearbeitet).

Zur Darstellung der Hydroglauconinsäure hat sich nach vielfachen Versuchen folgende Methode am besten bewährt:

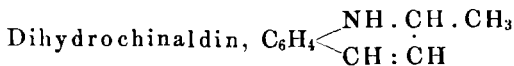
In einer auf dem Wasserbade befindlichen, geräumigen Schale werden 50 g Anilin, gelöst in 150 g absoluten Alkohols, unter Umrühren allmählich mit 100 g Brenztraubensäure versetzt. Unter Gelbfärbung und Erwärmung der Mischung erfolgt alsbald eine lebhaft entwickelte Entwicklung von Kohlensäure, welche nach etwa 15 Minuten nachlässt; hierauf werden 50 g der käuflichen 40-procentigen Formaldehyd-Lösung (Formalin)<sup>1)</sup> allmählich zugesetzt. Es tritt jetzt braungelbe Färbung und nochmalige Entwicklung von Kohlensäure ein. Unter Ersatz des verdunsteten Alkohols setzt man die Wärmezufuhr noch 1 Stunde fort, dann lässt man die Mischung etwa 6 Stunden erkalten. Der dunkelbraune syrupöse Rückstand wird mit wenig Alkohol angerührt, dann unter Umrühren mit einer grossen Menge Aceton versetzt, wobei sich die Hydroglauconinsäure in gelben Klumpen ausscheidet. Dieselben werden noch mit einem Ueberschuss von Aether übergossen, mit dem Pistill zu einem Pulver zerkleinert, sodann filtrirt, mit Aether mehrfach ausgewaschen, abgepresst und im Vacuum getrocknet. Die Ausbeute beläuft sich auf etwa 90 g.

Die in dieser Weise gewonnene Hydroglauconinsäure bildet ein feinkörniges, schwach krystallinisches Pulver, wenig löslich in Wasser, Aceton, Aether, löslich in heissem Aethyl- und Methyl-Alkohol. Aus Methylalkohol lässt sich die Substanz umkrystallisiren, in deutlich ausgebildeten Krystallen lässt sie sich indess nicht gewinnen. In verdünnten Aetzalkalien ist sie etwas in der Kälte löslich, beim Erwärmen mit Alkalien geht sie sofort in das blaue Alkalisalz der Glauconinsäure über. In concentrirter Salzsäure, sowie in Eisessig ist sie löslich, wird indess aus diesen Lösungen durch Wasser wieder gefällt. Bei etwa 192° schmilzt die Hydroglauconinsäure unter Zersetzung.



Lässt man auf 1 Mol. Anilin statt 2 Mol. Brenztraubensäure nur 1 Molekül nebst Formaldehyd einwirken, dann bildet sich nicht die beschriebene Hydroglauconinsäure, sondern ein schwer in Alkohol lösliches Anilid derselben.

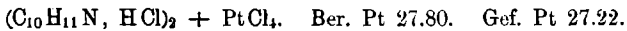
#### Trockne Destillation der Hydroglauconinsäure.



Durch trockne Destillation für sich wird die Hydroglauconinsäure grossentheils in Dihydrochinaldin und Kohlensäure gespalten. Im

<sup>1)</sup> Statt der wässrigen Formalinlösung lässt sich auch der wasserlösliche amorphe »Paraformaldehyd« verwenden, nicht dagegen das wasserunlösliche »Trioxymethylen«.

Destillirkolben bleibt etwas Kohle zurück. Das überdestillirte braungelbe Oel wurde in Aether gelöst, die ätherische Lösung mit Kalihydrat getrocknet, sodann fractionirt. Die Base siedet bei 245—247°, liefert ein bei etwa 187° schmelzendes Pikrat und ein in röthlichen Nadeln ausfallendes Platinsalz. Die Analyse des Platinsalzes ergab:



Es sei hierbei bemerkt, dass das Dihydrochinaldin, über welches bisher keine Mittheilungen vorliegen, am besten durch Erhitzen des Chinaldinchlorhydrats mit Zinkstaub gewonnen werden kann. Das Dihydrochinaldin unterscheidet sich vom Chinaldin wie vom Tetrahydrochinaldin sowohl im Geruch wie in den Eigenschaften des Platinsalzes. Dasselbe bildet sich übrigens neben Alkylhydrochinaldinbasen auch, wenn die Jodalkylate des Chinaldins mit Zinkstaub destillirt werden.

#### Glaucouinsäure, $\text{C}_{34}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_6$ .

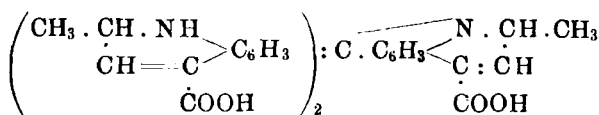
Die Oxydation der Hydroglaucouinsäure,  $\text{C}_{34}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}_6$ , zu Glaucouinsäure,  $\text{C}_{34}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_6$ , kann entweder durch Erhitzen mit Alkalien allein, unter Mitwirkung des Sauerstoffs der Luft, oder in Gegenwart von Bromwasser oder auch von Formaldehyd bewirkt werden, welcher letztere in diesem Falle oxydirend wirkt. Am besten eignen sich folgende Versuchsbedingungen:

10 g Hydroglaucouinsäure werden mit 10 ccm Alkohol in einer Schale erhitzt, dann 100 ccm 10-procentiger Natronlauge hinzugefügt und bis zum beginnenden Kochen erhitzt, hierauf 15 g Formalin-Lösung (40-procentig) zugesetzt und wieder eine Minute gekocht, sodann die dunkelblaue Mischung mit überschüssigem Alkohol versetzt und einige Stunden sich selbst überlassen. Das Natriumsalz der Glaucouinsäure scheidet sich dann in blauen, metallglänzenden Nadeln ab, welche abfiltrirt, mit Alkohol und Aether ausgewaschen und im Vacuum getrocknet werden. Die Ausbeute an Natriumsalz aus 10 g Hydroglaucouinsäure belief sich auf etwa 5 g. Aus dem Alkalisalz der Glaucouinsäure wird letztere durch Auflösen desselben in concentrirter Salzsäure und Eintragen dieser Lösung in Wasser in dunkelblauen gekrümmten Nadeln abgeschieden. Die Glaucouinsäure ist sowohl in Wasser wie in Alkohol und Aether unlöslich, löslich in Eisessig mit blauer Farbe. Die blaue Farbe geht bei Zusatz von Zinkstaub zunächst in rosa über, dann tritt Entfärbung ein. Durch trockne Destillation liefert die Glaucouinsäure wie die Hydroglaucouinsäure Dihydrochinaldin.

Die Analysen der Glaucouinsäure entsprechen der Formel  $\text{C}_{34}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_6$ .

$\text{C}_{34}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_6$ .	Ber. C 70.96,	H 5.04,	N 7.30.
	Gef. » 70.69, 70.61,	» 5.31, 5.33,	» 6.94, 6.89.

Die Structur der Glauconinsäure ist, wie oben bereits dargelegt wurde, sehr wahrscheinlich entsprechend der Formel



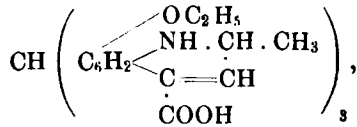
anzunehmen. Demnach ist sie eine dreibasische Amidosäure.

Das Natriumsalz,  $\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{N}_3\text{O}_6\text{Na}$ , bildet metallglänzende, blaue Nadeln, in heissem Wasser mit blavioletter Farbe löslich, in kaltem schwer löslich. Die blaviolette Färbung der wässrigen Lösung geht bei Zusatz von Alkohol in reines Blau über. Die Analysen entsprechen annähernd der oben angegebenen Formel, der zu Folge ein saures Salz vorliegt. Indess ist der Natriumgehalt kein ganz constanter. Schon die Kohlensäure der Luft wirkt allmählich zerlegend auf das Salz ein unter Bildung von Natriumcarbonat und Glauconinsäure.

Das Kaliumsalz verhält sich ähnlich dem Natriumsalz. Aus der Lösung der Alkalisalze werden das Baryumsalz, Calciumsalz und Aluminiumsalz durch Umsetzung als blaue Niederschläge von nicht constanter Zusammensetzung gefällt.

Wegen der Unbeständigkeit gegen Säuren und Seifen und der grossen Empfindlichkeit gegen die Einwirkung des Lichtes haben die Salze der Glauconinsäuren als Farbstoffe keinen Werth. Indess sind sie ausgesprochene Beizenfarbstoffe. Etwas kräftigere Färbungen, als die Glauconinsäure aus Anilin liefern die entsprechenden Farbstoffsäuren aus *p*-Toluidin, *p*-Phenetidin und  $\beta$ -Naphthylamin. So färbt der Farbstoff aus *p*-Toluidin nach gütiger Mittheilung der Farbwerke in Höchst tannirte Baumwolle hellblau, ungebeizte Baumwolle mit Natriumacetat oder Glaubersalz röthlich-blau, aber nicht seifenecht; bei Anwendung von Cer-Beize ist das Blau beständiger. Wolle wird neutral hellblau gefärbt, mit Alaunbeize violet, mit Chromweinsteinbeize blaugrün. Indess schon durch Ammoniak werden diese Färbungen in Violetroth übergeführt.

Die Einwirkung der Brenztraubensäure nebst Formaldehyd auf *p*-Toluidin geht noch glatter von statten, als auf Anilin. Insbesondere ist die Hydro-*p*-methylglauconinsäure ein gut krystallisirender Körper, ebenso wie die entsprechende *p*-Methylglauconinsäure. Die von Hrn. Bischoff unternommene Untersuchung dieser Verbindungen ist noch im Gange. Weit geringer ist die Ausbeute an den Glauconinsäuren aus *p*-Phenetidin und  $\beta$ -Naphthylamin, besonders ist hier der Uebergang der Hydrosäure in die Farbstoffsäure weit weniger glatt.

2. Hydro-*p*-Aethoxylglauconinsäure,

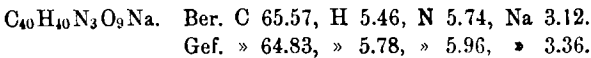
aus *p*-Phenetidin, Brenztraubensäure und Formaldehyd.

*p*-Phenetidin, Brenztraubensäure und Formaldehyd reagiren im Wesentlichen wie Anilin unter denselben Bedingungen. Die entstehende Hydro-*p*-äthoxylglauconinsäure wurde im krystallinischen, analysenreinen Zustande nicht erhalten. Ihre Umwandlung in die *p*-Aethoxylglauconinsäure beim Erhitzen mit Alkalien liefert eine ziemlich geringe Ausbeute. Die Salze der letzteren sind gut krystallisirt und färben mit blaugrüner Nuance.

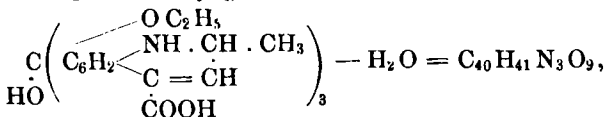
Zur Darstellung der Hydrosäure wurden 28 g *p*-Phenetidin, gelöst in 60 ccm Alkohol, mit 40 g Brenztraubensäure 15 Minuten im Wasserbad erhitzt, hierauf nach Zusatz von 30 g Formalin noch 1½ Stunden weiter erhitzt, das Product nach dem Erkalten in Aceton gelöst, die Lösung in überschüssigen Aether gegossen, der flockige gelbe Niederschlag filtrirt, mit Aether ausgewaschen, im Vacuum getrocknet. Die Ausbeute an der Hydrosäure betrug 40 g. Die Substanz bildet ein gelbes, körniges Pulver, welches bei etwa 190° unter Zersetzung schmilzt, in Wasser unlöslich, in heissem Alkohol und Aceton löslich ist.

Zur Umwandlung in die *p*-Aethoxylglauconinsäure wird die Hydrosäure (10 g) in Alkohol (50 ccm) gelöst, mit (50 g) 10-procentiger Natronlauge und (25 g) Formalin einige Minuten aufgekocht und dann der Erkaltung überlassen. In der Flüssigkeit scheidet sich das Natriumsalz der *p*-Aethoxylglauconinsäure in cantharidenglänzenden Blättchen aus, welche mit Wasser ausgewaschen werden.

Das Natriumsalz, C<sub>40</sub>H<sub>40</sub>N<sub>3</sub>O<sub>9</sub>Na, krystallisirt aus heissem Wasser in goldglänzenden Blättchen. Die Lösung ist kornblumenblau mit röthlicher Fluorescenz. In kaltem Wasser ist das Salz schwer löslich.



Die freie *p*-Aethoxylglauconinsäure,

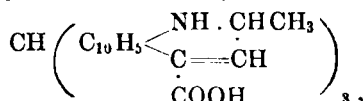


wird aus dem Natriumsalz durch Eingiessen des in concentrirter Salzsäure gelösten Salzes in viel Wasser in dunkelblauen Nadeln abgeschieden. Dieselben sind in Alkohol unlöslich, in Eisessig löslich.



$C_{40}H_{41}N_3O_9$ . Ber. C 67.60, H 5.77, N 5.92.  
Gef. » 67.65, » 6.08, » 6.12.

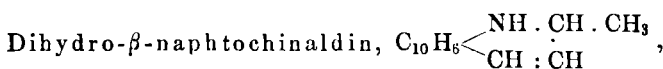
3. Hydro- $\beta$ -Naphthoglaucouinsäure,



aus  $\beta$ -Naphthylamin, Brenztraubensäure und Formaldehyd, entsteht in guter Ausbeute, wenn  $\beta$ -Naphthylamin (34 g), gelöst in absolutem Alkohol (100 ccm) mit Brenztraubensäure (44 g), 15 Minuten in Wasserbad erhitzt, dann nach Zusatz von Formalin (30 g) die Erwärmung noch 2 Stunden fortgesetzt wird. Das braune Product wird mit überschüssigem Aceton übergossen, in welchem die Hydro-säure unlöslich ist, die Ausscheidung derselben durch Zerkleinern mit dem Pistill befördert. Die krystallinische, röthlich gefärbte Säure wird abfiltrirt, mit Aceton und Aether ausgewaschen. Die Ausbeute an der rohen Säure betrug 70 g. Die Säure krystallisirt aus heissem Methylalkohol in grossen, farblosen, prismatischen Krystallen, welche bei  $110^\circ$  5 Mol. Krystallwasser verlieren und bei  $231^\circ$  unter Zerlegung, wesentlich in Kohlensäure und Dihydro- $\beta$ -naphtochinaldin schmelzen. In Aether, Aceton und Wasser ist die Säure unlöslich, in heissem Aethyl- und Methyl-Alkohol sowie in verdünnten Alkalien löslich.

$C_{46}H_{37}N_3O_6 + 5H_2O$ . Ber.  $5H_2O$  11.01.  
Gef. » 10.77, 10.55.

$C_{46}H_{37}N_3O_6$ . Ber. C 75.93, H 5.09, N 5.77.  
Gef. » 76.00, » 5.59, » 5.89, 5.91.



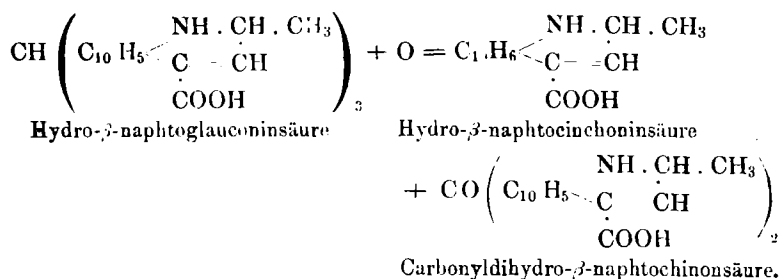
durch trockne Destillation der Hydro- $\beta$ -naphthoglaucouinsäure gewonnen, wurde durch Trocknen seiner ätherischen Lösung mit Kalihydrat und nochmalige Destillation als ein dickflüssiges, gelbes, über  $300^\circ$  siedendes Oel erhalten. Es liefert ein schwer lösliches Pikrat und Platinsalz.

$C_{14}H_{13}N$ . Ber. C 86.16, H 6.67.  
Gef. » 85.94, » 6.48.

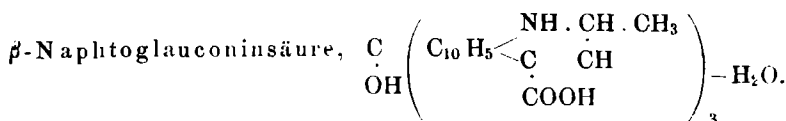
Die Ueberführung der Hydro- $\beta$ -naphthoglaucouinsäure in die zugehörige Farbstoffsäure geht nur unvollständig, mit geringer Ausbeute vor sich.

Es findet zum grossen Theile eine Spaltung der Hydrosäure oder auch eines Theils der Farbstoffsäure durch das Alkali in anderem Sinne statt. Darauf deutet die Thatsache hin, dass bei der Darstellung des Farbstoffs durch Kochen der Hydro- $\beta$ -naphthoglaucouin-

säure mit Natronlauge neben dem Natriumsalz der Farbstoffsäure, welches in Folge seiner Schwerlöslichkeit sich abscheidet, eine alkalische Mutterlauge erhalten wird, aus welcher durch Ansäuern ein farbloses, offenbar nicht homogenes Product in grosser Menge gefällt wird, welches nicht durch Kochen mit Alkalien in den Farbstoff übergeführt wird, also auch nicht unveränderte Hydro- $\beta$ -naphthogluconinsäure sein kann. Diese Substanz, welche aus heisser alkoholischer Lösung sich in undeutlich krystallinischer Form ausscheidet, liefert, wenn sie trocken destillirt wird, Dihydro- $\beta$ -naphthochinaldin. Sie enthält daher offenbar den Rest der Dihydro- $\beta$ -naphthomethylcinchoninsäure. Vielleicht findet eine theilweise Zersetzung der Dihydro- $\beta$ -naphthogluconinsäure durch die Einwirkung des Alkalis im Sinne folgender Gleichung statt:



In ähnlicher Weise zerlegt sich bekanntlich beim Erhitzen mit Salzsäure das *p*-Rosanilin in Anilin und *p*-Diamidobenzophenon.



Zur Darstellung der Farbstoffsäure wurden 10 g der Hydrosäure in 150 ccm Alkohol gelöst, mit 10 g Natronhydrat, gelöst in 100 ccm Wasser, in einer Schale einige Minuten aufgekocht, dann 50 g Formalin zugesetzt und nochmals aufgekocht, das Product mehrere Stunden stehen gelassen. Das Natriumsalz der  $\beta$ -Naphthogluconinsäure scheidet sich in kupferglänzenden, braunen, feinen Nadeln ab, welche durch Auswaschen mit Wasser vom überschüssigen Natron befreit werden. Die Ausbeute beträgt nur etwa 1.5 g.

Das Natriumsalz,  $\text{C}_{46}\text{H}_{34}\text{N}_3\text{O}_6\text{Na} + 8\text{H}_2\text{O}$ , enthält, im Exsiccator getrocknet, 8 Mol. Krystallwasser, die es bei  $110^\circ$  verliert. Es löst sich in heissem Wasser mit rein blauer Farbe.

$8\text{H}_2\text{O}$ . Ber. 16.16. Gef. 16.86.

Analyse des wasserfreien Salzes.  $\text{C}_{46}\text{H}_{34}\text{N}_3\text{O}_6\text{Na}$ . Ber. Na 3.07.  
Gef. » 3.42, 3.28.

Das Kaliumsalz,  $C_{46}H_{34}N_3O_6K + 8H_2O$ , verliert bei  $110^\circ$  ebenfalls 8 Mol. Krystallwasser, bildet wie das Natriumsalz kupferfarbige Nadeln, in heissem Wasser blau löslich.

$8H_2O$ . Ber. 15.87. Gef. 14.99.

$C_{46}H_{34}N_3O_6K$ . Ber. K 5.11. Gef. K 5.56.

Die  $\beta$ -Naphthoglaucouinsäure scheidet sich in blauen, gekrümmten Nadeln aus, wenn das Alkalisalz derselben in concentrirter Salzsäure gelöst, die Lösung sodann in Wasser gegossen wird. Die Säure ist in Wasser sowohl wie in Alkohol und Aether unlöslich, in Eisessig mit blauer Farbe löslich. Die Analyse lieferte Zahlen, welche für die Formel  $C_{16}H_{35}N_3O_6 + \frac{1}{2}H_2O$  am besten stimmen.

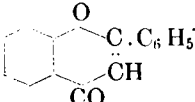
$C_{16}H_{35}N_3O_6 + \frac{1}{2}H_2O$ . Ber. C 75.20, H 4.90, N 5.72.

Gef. » 75.30, 74.66, » 5.22, 5.36, » 5.20.

Auch bei vorstehender Untersuchung bin ich mit grossem Geschick von Hrn. Dr. Uhlenhuth unterstützt worden, welchem ich zu bestem Danke verpflichtet bin.

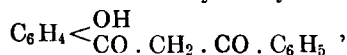
### 135. T. Emilewicz und St. v. Kostanecki: Synthese des 3-Oxyflavons.

(Eingegangen am 6. April.)

Das Flavon, , die Muttersubstanz des Chrysin

und anderer gelber Pflanzenfarbstoffe<sup>1)</sup> enthält dasselbe Kohlenstoffskelett, wie das Benzalacetophenon,  $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . Es war daher von Interesse, orthohydroxyirte Derivate des letzteren darzustellen und näher zu studiren, da dieselben zu einer Synthese des Flavons oder seiner Derivate führen konnten.

Wir haben aus Salicylaldehyd und Acetophenon das 2-Oxybenzalacetophenon,  $C_6H_4 < \begin{matrix} OH \\ CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ , dargestellt<sup>2)</sup> und uns bemüht, den in dieser Verbindung enthaltenen Zimmtsäurerest durch das Dibromid in den Rest der Benzoylessigsäure umzuwandeln<sup>3)</sup>, in der Hoffnung, dass das entstandene 2-Oxybenzoylacetophenon,



<sup>1)</sup> Kostanecki, diese Berichte 26, 2901; Kostanecki und Tambor, ebenda 28, 2302.

<sup>2)</sup> Bablich und Kostanecki, diese Berichte 29, 233.

<sup>3)</sup> Kostanecki und Tambor, diese Berichte 29, 237.