

## 106. O. Doebner: Ueber Glauconinsäuren.

(II. Mittheilung.)

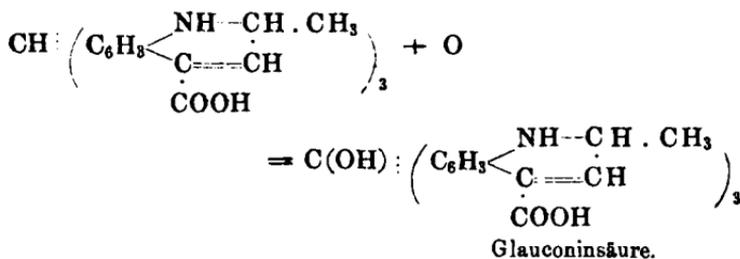
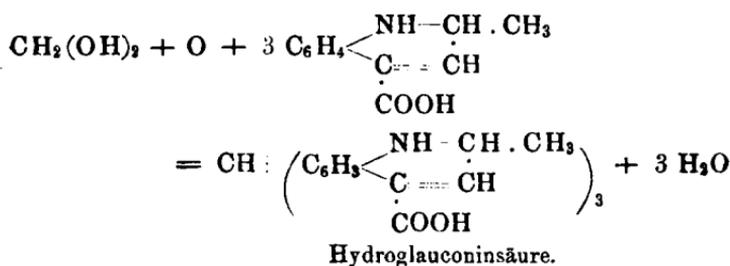
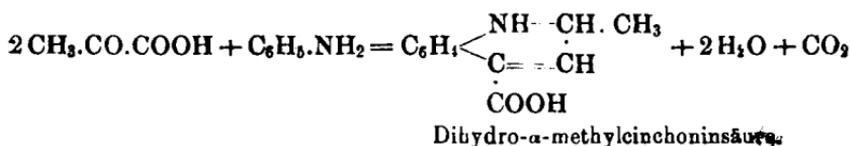
[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Halle.]

(Eingegangen am 21. December 1899.)

Ueber *p*-Methyl-Glauconinsäure und *p*-Methoxyl-Glauconinsäure.

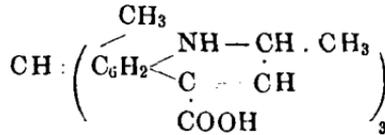
(Versuche von E. Bischkopff.)

In der ersten Mittheilung<sup>1)</sup> wurde dargelegt, dass durch successive Einwirkung von Brenztraubensäure und Formaldehyd auf primäre aromatische Basen Hydroglauconinsäuren entstehen, welche durch Erwärmen mit Alkalien in die Alkalisalze der Glauconinsäuren, welche blauviolette Farbstoffe darstellen, übergehen. Diese Reaction vollzieht sich nach folgendem Schema:



In der ersten Mittheilung wurden die Glauconinsäuren aus Anilin, *p*-Phenetidin und  $\beta$ -Naphthylamin beschrieben. Die nachfolgenden Versuche beziehen sich auf die Glauconinsäuren aus *p*-Toluidin und *p*-Anisidin.

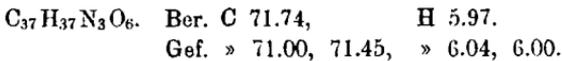
<sup>1)</sup> Doebner, diese Berichte 31, 686.

4. Hydro-*p*-Methylglauconinsäure,

2 Mol.-Gew. Brenztraubensäure (100 g) wurden mit 1 Mol.-Gew. *p*-Toluidin (61 g) in absolutem Alkohol (150 g) gelöst, auf dem Wasserbad in einer Schale bis zum Aufhören der Kohlensäure-Entwicklung etwa 15 Minuten erwärmt, sodann 60 g Formaldehyd-Lösung (40 proc.) allmählich eingetragen und bis zur Beendigung der erneuten Abspaltung von Kohlensäure etwa eine Stunde noch weiter erhitzt, unter Zusatz von 150 ccm absolutem Alkohol. Die erkaltete braune Masse wurde in Aether, welcher mit wenig Aceton versetzt war, eingetragen, worauf nach kurzer Zeit die Ausscheidung der Hydrosäure in röthlich-gelben, krystallinischen Flocken erfolgte.

Die Säure krystallisirt aus absolutem Alkohol in farblosen Nadeln, bei langsamer Ausscheidung in grossen Prismen. Die Ausbeute an roher Säure aus 100 g Brenztraubensäure beträgt etwa 40 g, die an reiner Säure 20 g. Die Säure schmilzt bei 272°, ist unlöslich in Aether, Aceton, Petroläther, Benzol und Chloroform, löslich in heissem Wasser, Alkohol, Eisessig, sowie in Alkalien und Alkalicarbonaten.

In concentrirter Salzsäure löst sich die Säure, beim Erhitzen sich zersetzend.

Dihydro-*p*-methylchinaldin,

Die Hydro-*p*-methylglauconinsäure wird durch Erhitzen mit der 4-fachen Menge Natronkalk in Kohlensäure und 3 Mol. Dihydro-*p*-methylchinaldin gespalten. Letzteres ist ein braunes, bei 262–264° siedendes Oel von intensivem Anisgeruch. Das Platinsalz bildet gelbrothe Nadeln, welche in der Wärme und unter der Einwirkung des Lichtes Zersetzung erleiden.



Dasselbe Dihydro-*p*-methylchinaldin wurde durch Destillation des Chlorhydrats des *p*-Methylchinaldins,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \left\langle \begin{array}{l} \text{N} = \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CH} = \text{CH} \end{array} \right. \text{)}^1$ , mit der 5-fachen Menge Zinkstaub erhalten. Der Schmelzpunkt des in

<sup>1)</sup> Doebner und v. Miller, diese Berichte 16, 2470.

goldgelben Nadeln krystallisirenden Pikrats ist  $153^{\circ}$ , während der Schmelzpunkt des pikrinsauren *p*-Methylchinaldins bei  $178^{\circ}$  liegt.

*p*-Methylglaucouinsäure,  $C_{37}H_{35}N_3O_6$ .

Die Umwandlung der Hydro-*p*-Methylglaucouinsäure in die *p*-Methylglaucouinsäure erfolgt entweder durch Oxydation mit Formaldehyd oder mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung. Je 1 g der Hydrosäure wird mit 20 ccm absoluten Alkohols übergossen, 20 ccm 10-procentiger Kalilauge zugegeben und bis zur vollständigen Lösung erwärmt, dann werden 8 ccm Formalin zugesetzt und einmal aufgekocht, die Flüssigkeit nimmt alsbald grünen Metallglanz an und nach 2-stündigem Stehen ist die Ausscheidung des Farbstoffs beendet, der mit Wasser, dann mit Alkohol ausgewaschen wird. Das Kaliumsalz der *p*-Methylglaucouinsäure krystallisiert, ebenso wie das Natriumsalz, in haarfeinen, blauen Nadeln mit Metallglanz, ist in heissem Wasser mit violetter, in absolutem Alkohol mit rein blauer Farbe löslich.

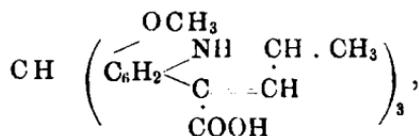
Aus den Lösungen der Alkalisalze der *p*-Methylglaucouinsäure werden durch Umsetzung die Baryum- und Aluminium-Salze als dunkelblaue Niederschläge erhalten.

Die Umwandlung der Hydrosäure in die Farbstoffsäure wird anstatt durch Formalin auch durch Wasserstoffsperoxyd in alkalischer Lösung bewirkt, am besten indess durch Zusatz einer concentrirten Lösung von Ferricyankalium zu der alkalischen Lösung der Hydrosäure in der Kälte; ein Ueberschuss von Ferricyankalium ist dabei zu vermeiden, da der Farbstoff sich darin löst.

Die Farbstoffsäure wird aus den Salzen durch Auflösen derselben in concentrirter Salzsäure in der Wärme und Eingiessen dieser Lösung in Wasser in dunkelblauen Flocken abgeschieden. Dieselbe ist in Wasser unlöslich, in Eisessig mit blauer Farbe löslich.

$C_{37}H_{35}N_3O_6$ . Ber. C 71.96, H 5.67, N 6.80.  
Gef. » 71.88, » 5.93, » 6.51.

5. Die *p*-Methoxyhydroglaucouinsäure,



wird aus *p*-Anisidin, Brenztraubensäure und Formalin in analoger Weise wie die Säure aus *p*-Toluidin erhalten.

Das aus *p*-Anisidin (70 g), Brenztraubensäure (100 g) und Formalin (60 g) durch Erwärmen in alkoholischer Lösung erhaltene syrupöse Product wird in eine Mischung von Aether und Aceton ge-

gossen. Die als braungelbes Pulver ausgeschiedene Säure krystallisirt aus Alkohol in Nadeln und schmilzt bei 228—230° unter Zersetzung.

$C_{37}H_{37}N_3O_9$ . Ber. C 66.56, H 5.54, N 6.29.

Gef. » 66.32, » 5.32, » 6.20.

Die *p*-Methoxyglauconinsäure entsteht als Alkalisalz durch Behandeln der alkalischen Lösung der Hydrosäure mit Formaldehyd oder Ferricyankalium. Die Alkalisalze der Farbstoffsäure krystallisiren in blauen, kupferglänzenden Nadeln, in Wasser und Alkohol leicht in der Wärme löslich mit blaurother Fluorescenz.

Die Farbstoffsäure selbst wird, durch Lösen der Salze in concentrirter Salzsäure und Eingiessen dieser Lösung in viel Wasser, in blauen Flocken abgeschieden.

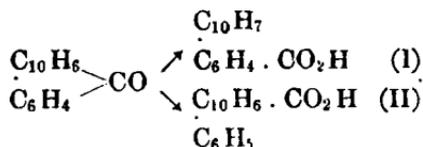
$C_{37}H_{35}N_3O_9$ . Ber. C 66.76, H 5.26.

Gef. » 66.10, » 5.61.

#### 107. C. Graebe: Ueber die Constitution der Chrysensäure.

(Eingegangen am 28. Februar.)

Gelegentlich einer Arbeit über Chrysen, welche ich vor einiger Zeit in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. F. Hönigsberger ausgeführt habe und die wir nächstens in den Ann. d. Chem. publiciren werden, hatten wir gefunden, dass die Darstellung der Chrysensäure nach Bamberger und Burgdorf durch Schmelzen des Chrysochinons mit Aetzkali eine wesentlich bessere Ausbeute liefert, wenn man der Schmelze ein Oxydationsmittel und zwar am besten Bleisuperoxyd zusetzt. Bamberger und Burgdorf geben hierbei nur das Auftreten einer Säure an und auch Hönigsberger und ich hatten anfangs nur den Zweck verfolgt, die Darstellungsmethode dieser Säure auszuarbeiten. Ich habe nun bei einer Wiederholung dieser Versuche gefunden, dass sowohl aus Chrysochinon, wie aus Chrysoketon bei Einwirkung von Kalihydrat oder Natronhydrat gleichzeitig die beiden Säuren entstehen, welche durch Aufspalten sich bilden können:



Die eine dieser Säuren schmilzt bei 190° (corr.) und ist die von Bamberger und Burgdorf aufgefundene; die zweite Säure schmilzt bei 114° und ist leichter löslich. Oxydationsversuche mit beiden Säuren, welche unternommen wurden, um zu entscheiden, welche der-