

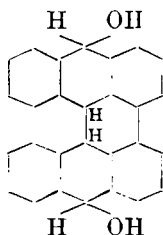
Flüssigkeit in verdünnte Essigsäure eingetragen und der dunkelbraune Niederschlag gut mit Wasser ausgewaschen. Für die Analyse wurde bei 100° getrocknet.

0.1130 g Sbst.: 0.3577 g CO₂, 0.0517 g H₂O.

C₂₈H₂₀O₂. Ber. C 86.59, H 5.16.

Gef. » 86.32, » 5.12.

Hexahydro-*meso*-benzdianthron, dem die Konstitutionsformel:



zuzuerteilen ist, löst sich nur spurenweise in heißem Chloroform und Benzol mit brauner Farbe und grünbrauner Fluorescenz, leicht in heißem Nitrobenzol. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit grüner Farbe, die bei 200° in braun umschlägt.

Versuche, die Hexahydroverbindung durch Erhitzen im Wasserstoffstrom — ich ging bis 315° — durch Abspaltung zweier Moleküle Wasser in die sauerstofffreie Stammsubstanz, den Kohlenwasserstoff C₂₈H₁₆, zu verwandeln, sind erfolglos gewesen. Die Verbindung gab lediglich Wasserstoff ab unter Rückbildung wasserstoffärmerer Reduktionsprodukte des *meso*-Benzdianthrons.

271. Julius Potschiwuscheg:

Zur Kenntnis der blauen Küpe des Flavanthrens.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz.]

(Eingegangen am 27. Mai 1910.)

Flavanthren gibt mit Natriumhydrosulfit und Natronlauge eine blaue, mit Zinkstaub und Natronlauge eine braune Küpe, von denen die erste Dihydroflavanthrenhydrat, die zweite α -Tetrahydroflavanthrenhydrat enthält. Aus der blauen Küpe haben Scholl und Holdermann¹⁾ mittels Benzoylchlorid ein *O*-Benzoyl-dihydroflavanthren als rotbraunes, nicht kristallisierbares Pulver erhalten, dessen Verbren-

¹⁾ Diese Berichte **41**, 2320 [1908].

nungswerte nur annähernd mit der Theorie übereinstimmten, dessen Zusammensetzung aber durch Bestimmung des Acylierungsgrades durch Verseifung erschlossen werden konnte.

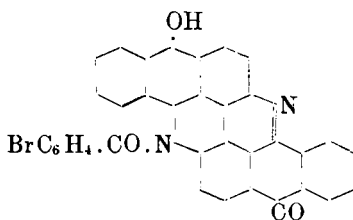
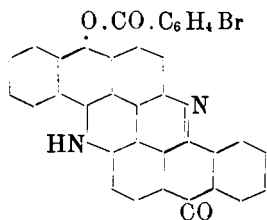
Bei der geringen Genauigkeit auch dieser Werte war es immerhin wünschenswert, die Zahl der durch Acyle ersetzbaren Wasserstoffe noch auf einem zweiten, womöglich genaueren Wege zu bestimmen. Ich verwendete zu diesem Zwecke nach dem Vorgang von Loring Jackson und Rolfe¹⁾ *p*-Brombenzoylchlorid, wie ich es auch bei der Benzoylierung der grünen Küpe des *meso*-Benzdianthrons getan²⁾, und verfuhr folgendermaßen.

0.5 g Flavanthren wurden mit 5 g Ätznatron, 100 g Wasser und 2 g Natriumhydrosulfit in einem geschlossenen Kolben im Wasserstoffstrom 1 Stde. auf 70° erhitzt, die blaue Küpe von etwa ungelöstem Flavanthren rasch abfiltriert, das Filtrat im selben Kolben nach Zusatz von 1 g Hydrosulfit noch einige Zeit auf 70° erwärmt, um das beim Filtrieren zurückgebildete Flavanthren wieder in Lösung zu bringen, nun erkalten gelassen und tropfenweise unter Schütteln mit einer konzentrierten ätherischen Lösung von *p*-Brombenzoylchlorid versetzt. Sobald die Küpenfarbe verschwunden ist — wobei die Flüssigkeit alkalisch bleiben muß —, wird filtriert, der braungelbe Niederschlag zur Entfernung überschüssigen *p*-Brombenzoylchlorids und zurückgebildeten Flavanthrens etwa 1 Stde. mit warmem, verdünntem, alkalischem Hydrosulfit im Wasserstoffkolben behandelt, dann mit Wasser und verdünnter Salzsäure ausgewaschen. Er krystallisiert aus heißem Nitrobenzol in gelben Nadeln und ist bei 360° noch nicht geschmolzen. Für die Analyse wurde bei 220° getrocknet.

0.1028 g Sbst.: 0.0319 g AgBr.

$C_{35}H_{17}O_3N_2Br$. Ber. Br 13.49. Gef. Br 13.20.

Es handelt sich also um ein Mono-*p*-brombenzoyl-dihydroflavanthren. Von den für ein solches in Betracht kommenden Formeln



¹⁾ Amer. Chem. Journ. **9**, 82 [1887].

²⁾ Siehe die vorangehende Abhandlung von Scholl und Mansfeld.

ist die zweite wegen der Unlöslichkeit der Verbindung in Natronlauge ausgeschlossen; der Acylrest muß daher am Sauerstoff sitzen.

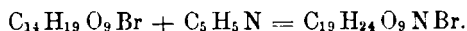
O-p-Brombenzoyl-dihydroflavanthren löst sich schwer in heißem Nitrobenzol gelb mit grüner Fluorescenz, in konzentrierter Schwefelsäure grün, beim Erhitzen rötlich braun.

272. Emil Fischer und Karl Raske: Verbindung von Acetobromglucose und Pyridin.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

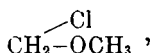
(Eingegangen am 27. Mai 1910.)

Acetochlorglucose und ihre Verwandten lassen sich mit Hexosen in alkalisch-alkoholischer Lösung zu Disacchariden vom Typus der Maltose kuppeln¹⁾. Als wir versuchten, dies Verfahren durch Verwendung von Pyridin an Stelle von Alkali zu verbessern, machten wir die Beobachtung, daß β -Acetobromglucose sich mit Pyridin in äquimolekularem Verhältnis verbindet.

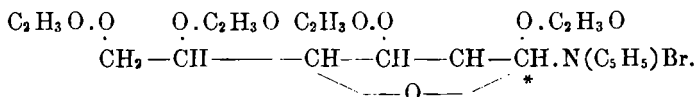


Das Produkt verhält sich wie ein Bromsalz und wird durch Silberoxyd in eine leicht lösliche amorphe Base verwandelt.

Die Acetobromglucose läßt sich dem Chlordimethyläther,



vergleichen, und, da dieser sich ähnlich den Halogenalkylen mit Pyridin und anderen tertiären Basen zu quaternären Ammoniumsalzen vereinigt²⁾, so vermuten wir, daß auch die Verbindung der Acetobromglucose mit dem Pyridin in diese Klasse einzureihen und also folgendermaßen zu formulieren ist:



Tetraacetylglucose-pyridiniumbromid

Wir haben uns aber vergebens bemüht, einen entscheidenden Beweis für diese Auffassung zu finden.

Ein solcher Körper muß in zwei stereoisomeren Formen existieren, da das mit einem Sternchen markierte Kohlenstoffatom asymmetrisch

¹⁾ E. Fischer und E. F. Armstrong, diese Berichte **35**, 3144 [1902].

²⁾ F. M. Litterscheid, Ann. d. Chem. **316**, 168 [1901].