

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.]

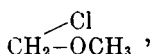
(Eingegangen am 27. Mai 1910.)

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.

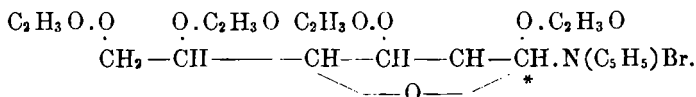


Das Produkt verhält sich wie ein Bromsalz und wird durch Silberoxyd in eine leicht lösliche amorphe Base verwandelt.

Die Acetobromglucose läßt sich dem Chlordinimethyläther,



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].

ist. Wir haben in der Tat neben dem schön krystallisierten Salz ein amorphes Produkt von ganz ähnlichen Eigenschaften gewonnen, welches vielleicht diese isomere Form enthält. Die Isolierung des krystallisierten Salzes hat anfangs Schwierigkeiten bereitet und ist erst durch die Beobachtung gelungen, daß ein kleiner Zusatz von Phenol zu dem Gemisch der Komponenten die Krystallisation befördert¹⁾.

Wie weit sich die neue eigenartige Pyridinverbindung für Synthesen in der Zuckergruppe verwenden läßt, können wir noch nicht sagen.

Tetraacetylglucose-pyridiniumbromid.

Löst man 15 g reine β -Acetobromglucose in 30 g reinem, trockenem Pyridin und fügt etwa 5 ccm reines Phenol hinzu, so scheidet das anfangs farblose Gemisch bei gewöhnlicher Temperatur in 24 Stunden eine reichliche Menge von Krystallen ab, während die Mutterlauge braun wird. Nach 48 Stunden werden die Krystalle scharf abgesaugt, mit wenig trockenem Pyridin, dann mit Methyläthylketon und schließlich mit Petroläther gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Ausbeute etwa 8.5 g oder 47.5% der Theorie. Zur völligen Reinigung wird das fast farblose Produkt in der 50-fachen Menge kochendem Methyläthylketon gelöst. Beim Abkühlen in Eis scheiden sich etwa $\frac{2}{3}$ des Salzes in farblosen, meist schräg abgeschnittenen Prismen aus. Die bei 15–20 mm eingedampfte Mutterlauge gibt eine zweite Krystallisation. Für die Analyse wurde nochmals aus Methyläthylketon umkrystallisiert und bei 100° unter 15 mm Druck über Phosphorpentoxyd getrocknet, wobei die im Exsiccator getrocknete Substanz allerdings nur wenig an Gewicht verlor.

0.2395 g Sbst.: 0.4063 g CO₂, 0.1071 g H₂O. — 0.1707 g Sbst.: 0.2900 g CO₂, 0.0765 g H₂O. — 0.1813 g Sbst.: 4.5 ccm N (17°, 751 mm). — 0.2193 g Sbst.: 0.0830 g AgBr.

C₁₉H₂₄O₉NBr (490.12). Ber. C 46.52, H 4.94, N 2.86, Br 16.31.
Gef. » 46.27, 46.33, » 5.00, 5.01, » 2.85, » 16.11.

Für die optische Bestimmung diente die wäßrige Lösung. 0.6610 g Sbst., Gesamtgewicht der Lösung 6.725 g, $d_4^{20} = 1.029^{\circ}$, Drehung bei 20° und Natriumlicht im 1-dm-Rohr 0.65° nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = -6.43^{\circ} (\pm 0.2^{\circ}).$$

Eine zweite Bestimmung, zu der nochmals aus Methyläthylketon krystallisiert war, gab einen etwas geringeren Wert: $[\alpha]_D^{20} = -6.10^{\circ} (\pm 0.2^{\circ})$.

Das Salz schmilzt ziemlich scharf bei 174° (korr.) ohne Gasentwicklung, färbt sich aber in geschmolzenem Zustand bald braun. Es

¹⁾ Diese Beobachtung wurde ganz zufällig von meinem Assistenten Dr. Wilhelm Gluud bei Versuchen, die einen ganz anderen Zweck hatten, gemacht.
E. Fischer.

ist in Wasser, Alkohol und Aceton recht leicht, in Benzol und Petroläther so gut wie unlöslich. Die wäßrige Lösung reagiert neutral gegen Lackmus und reduziert die Fehlingsche Lösung beim kurzen Kochen nur schwach; denn das Reduktionsvermögen beträgt etwa 4.5 % desjenigen des Traubenzuckers. Beim Kochen des Salzes mit verdünnten Alkalien tritt der Geruch von Pyridin auf, und die Flüssigkeit färbt sich rasch gelbrot.

Schüttelt man die wäßrige Lösung des Salzes mit Silberoxyd, so wird das Brom rasch als Bromsilber abgeschieden, und das farblose Filtrat enthält die freie Base neben wenig Silber, das man genau mit Salzsäure fällen oder auch durch Schwefelwasserstoff entfernen kann. Die Lösung der Base reagiert auf Curcumapapier gar nicht und auf rotes Lackmuspapier nur ganz schwach alkalisch; beim Eintrocknen tritt allerdings die blaue Farbe stärker hervor. Beim Verdunsten der Lösung hinterbleibt die Base als Sirup.

Das einzige in Wasser schwer lösliche, krystallinische Salz, das wir bisher beobachteten, ist das saure Ferrocyanid. Es scheidet sich in sehr kleinen, meist stern- oder büschelförmig verwachsenen Nadeln langsam ab, wenn man eine nicht zu verdünnte wäßrige Lösung des Bromids oder der freien Base mit der ausreichenden Menge Ferrocyankalium und Salzsäure versetzt und abkühlt. Das Salz ist nur ganz schwach gelbgrün gefärbt, pflegt sich aber beim Stehen an der Luft oder beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser ziemlich stark blau zu färben.

Die braune phenolhaltige Mutterlauge, aus der das oben beschriebene Salz auskrystallisiert ist, enthält ein zweites ähnliches Produkt, das sich durch Äther in der Ausbeute von 30—35% der angewandten Acetobromglucose fällen läßt. Es ist stark hygroskopisch und löst sich auch leicht in Methyläthylketon. Da es ziemlich stark gefärbt ist, so haben wir es nicht analysiert.

Ein Präparat von ähnlichen physikalischen Eigenschaften, aber kaum gefärbt, erhielten wir durch 20-stündiges Stehen einer Lösung von reiner β -Acetobromglucose in der dreifachen Menge trockenem Pyridin bei Abwesenheit von Phenol und Fällern mit Äther. Die Ausbeute war recht gut. Das Rohprodukt wurde in lauwarmem trockenem Essigäther gelöst, durch Äther wieder gefällt und die anfangs klebrige Masse durch Reiben in ein lockeres, fast farbloses Pulver verwandelt. Es verlor beim Trocknen bei 78° unter 15 mm Druck über P_2O_5 erheblich an Gewicht und gab dann Zahlen, die annähernd auf die Formel des Tetraacetylglucosepyridiniumbromids stimmen (gef. C 45.8, H 5.1, N 3.1, Br 17.9). Seine wäßrige Lösung drehte ziemlich

stark nach rechts: $[\alpha]_D = +16.2^\circ$. Wir halten es für ein Gemisch, denn als wir es in der doppelten Menge warmem Methyläthylketon lösten, schied sich beim 24-stündigen Stehen eine erhebliche Menge des krystallisierten Salzes ab, das durch Schmelzpunkt, Krystallform und die Linksdrehung (gef. $[\alpha]_D - 5.9^\circ$) identifiziert wurde. Die Mutterlauge gab dann auf Zusatz von Äther ein amorphes Bromid. Diese Beobachtungen rechtfertigen also unsere Vermutung, daß aus Pyridin und Acetobromglucose neben dem krystallisierten Salz ein amorphes, wahrscheinlich stereoisomeres Produkt von anderem Drehungsvermögen entsteht.

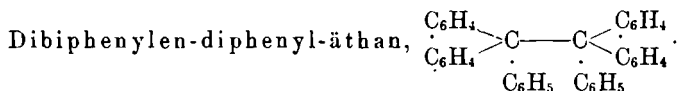
273. Wilhelm Schlenk, Anna Herzenstein und Tobias Weickel: Zur Kenntnis der Triarylmethyle.

[4. Mitteilung.]

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Kgl. Bayer. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 30. Mai 1910.)

Da die Zahl der bisher in reinem Zustand isolierten Triarylmethyle (Hexaaryläthane) noch sehr klein ist, haben wir zwei weitere Verbindungen aus dieser Körperklasse dargestellt und isoliert, nämlich das Dibiphenylen-diphenyl-äthan und das Phenyl-dibiphenyl-methyl. Die erstere dieser Verbindungen wurde bereits früher von Gomberg und Cone¹⁾, die letztere von uns selbst²⁾ in Lösung erhalten und teilweise studiert. Wenn wir auch fanden, daß die Eigenschaften dieser Verbindungen im allgemeinen der Analogie mit den bereits bekannten Triarylmethylen entsprechen, so erhielten wir doch auch einige neue Resultate, welche die Kenntnisse der interessanten Körperklasse erweitern.



Vor einigen Jahren studierten Gomberg und Cone¹⁾ die Einwirkung von molekularem Silber auf Biphenylen-phenyl-chlor-methan

¹⁾ Diese Berichte **39**, 1469, 2967 [1906].

²⁾ Ann. d. Chem. **372**, 1 [1910].