

unter Bildung einer orange- bis fleischroten Küpe, die ungebeizte Baumwolle orangerot anfärbt. An der Luft wird diese Färbung in gelb verwandelt.

Weitere Angaben über *meso*-Naphthodianthron sollen in einer späteren Mitteilung erfolgen.

Graz, April 1910.

270. Julius Potschiwanscheg: Über einige Reduktionsprodukte des *meso*-Benzdianthrone (Hellanthrone).

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz.]

(Eingegangen am 27. Mai 1910.)

Wird *meso*-Benzdianthron¹⁾ mit Zinkstaub und Essigsäureanhydrid behandelt, so entstehen je nach der Reaktionstemperatur und Reaktionsdauer Acetylderivate verschiedener Reduktionsstufen, deren einige im Folgenden kurz betrachtet werden mögen.

Diacetyl-dihydro-*meso*-benzdianthron.

0.5 g *meso*-Benzdianthron werden mit 100 g Essigsäureanhydrid und 5 g Zinkstaub bei Zimmertemperatur so lange (etwa 10 Stunden) auf der Maschine geschüttelt, bis die Lösungsfarbe über dunkelblau (Dihydro-*meso*-benzdianthron) in violettrot übergegangen ist. Es wird filtriert, das Filtrat durch Erhitzen eingengt und die Acetylverbindung durch Schütteln mit Wasser ausgefällt. Etwa unverändert gebliebenes *meso*-Benzdianthron bzw. Dihydro-*meso*-benzdianthron wird durch Erwärmen mit verdünntem, alkalischem Hydrosulfit herausgeküpt. Die Verbindung stellt ein braunes, nicht krystallinisch zu erhaltendes Pulver dar, löslich in Essigsäureanhydrid und Chloroform rotbraun mit olivgrüner bzw. grüner Fluoreszenz, in konzentrierter Schwefelsäure mit grüner Farbe, die bei 200° in blaugrün, dann in violett übergeht.

0.1004 g Stbst.: 0.3002 g CO₂, 0.0390 g H₂O.

C₃₂H₂₀O₄. Ber. C 82.05, H 4.27.

Gef. » 81.54, » 4.31.

Mit dem Befunde der Analyse, wonach ein Diacetyl-dihydro-*meso*-benzdianthron vorliegt, stimmt überein die große Ähnlichkeit der Verbindung hinsichtlich der Lösungsfarben in konzentrierter Schwefelsäure mit dem in der vorangehenden Mitteilung beschrie-

¹⁾ Siehe die vorangehende Abhandlung von Scholl und Mansfeld.

benen Di-*p*-brombenzoyl-dihydro-*meso*-benzdianthron, ferner der Umstand, daß sie durch Erhitzen mit methylalkoholischem Kali zu einer schmutziggrünen Lösung verseift wird, die bei Zusatz von Wasser und wenig Hydrosulfit augenblicklich die reine grüne Küpe des *meso*-Benzdianthrons gibt.

Tetrahydro-*meso*-benzdianthron.

0.5 g *meso*-Benzdianthron wurden mit 100 g Essigsäureanhydrid und 5 g Zinkstaub 4 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Die Lösungsfarbe geht über blau und violettrot in braunrot mit braungrüner Fluoreszenz über. Es wurde filtriert und das Filtrat bis zur Bildung eines festen Niederschlags mit Wasser geschüttelt. Der Niederschlag wird mit Wasser und Alkohol ausgewaschen; er stellt ein schwarzes, nicht krystallisierbares, bei 360° noch nicht schmelzendes Pulver dar und ist zweifellos eine Acetylverbindung. Durch 10-stündiges Kochen mit 250 Teilen 20-prozentigem, methylalkoholischem Kali wurde diese verseift, die Flüssigkeit in verdünnte Essigsäure eingetragen und der schwarzbraune Niederschlag gut mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen. Er konnte ebensowenig wie alle anderen Reduktionsprodukte des *meso*-Benzdianthrons zum Krystallisieren gebracht werden. Für die Analyse wurde er bei 120° getrocknet.

0.1065 g Subst.: 0.3391 g CO₂, 0.0440 g H₂O.

C₂₈H₁₈O₂. Ber. C 87.04, H 4.66.

Gef. » 86.84, » 4.62.

Die Verbindung löst sich ziemlich leicht in Chloroform und Benzol braunrot mit braungrüner Fluoreszenz, leicht in Nitrobenzol. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt ihn mit grüner Farbe auf, die bei 240—260° in braun übergeht. Beim Erhitzen mit alkalischem Hydrosulfit geht nichts in Lösung, insbesondere zeigt sich keine Andeutung einer grünen Küpe.

Hexahydro-*meso*-benzdianthron.

1 g *meso*-Benzdianthron wurde in siedendem Essigsäureanhydrid gelöst und nach Zusatz von 10 g Zinkstaub 30 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Es wird filtriert, die braunrote, stark grün fluoreszierende Lösung mit Wasser durchgeschüttelt, der Niederschlag (Acetylverbindung) mit Wasser ausgewaschen und zur Entfernung hartnäckig anhaftenden Zinkacetats eine Stunde lang mit verdünnter Salzsäure ausgekocht. Braunes, bei 360° noch nicht schmelzendes Pulver.

Die Verseifung der Acetylverbindung wurde durch 16-stündiges Kochen mit 250 Teilen methylalkoholischem Kali durchgeführt, die

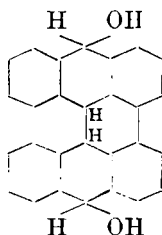
Flüssigkeit in verdünnte Essigsäure eingetragen und der dunkelbraune Niederschlag gut mit Wasser ausgewaschen. Für die Analyse wurde bei 100° getrocknet.

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 Fluoreszenz, 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*-Benzdianthrone.

271. Julius Potschiwanscheg:

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 krystallisierbares Pulver erhalten, dessen Verbren-

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