

Die nach a und b gewonnenen Kohlenwasserstoffe sind also identisch.

Ozon-Spaltung: Beide Kohlenwasserstoffe wurden der Spaltung unterworfen: 0.9 g Kohlenwasserstoff, in 25 ccm Chloroform gelöst, wurden 3 Stdn. mit 5-proz. Ozon (10 l Gas pro Stunde) behandelt. Bei üblicher Aufarbeitung wurden 0.2 g Kohlenwasserstoff mit Wasserdampf abgeblasen, dem unflüchtigen, sirupösen Rückstand saure, nicht näher untersuchte Bestandteile mit Bicarbonat entzogen; der dann verbleibende zähe Sirup wurde in Alkohol mit Überschuß von Semicarbazid-Acetat gekocht und so 0.3 g eines Di-semicarbazons, $C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 \\ C(CH_3) : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 \end{matrix}$ Schmp. 232° (aus Alkohol, uncorr.) erhalten:

0.0944 g Sbst.: 28.33 ccm N (18°, 755 mm).

$C_{18}H_{18}O_8N_8$. Ber. N 28.94. Gef. N 20.26.

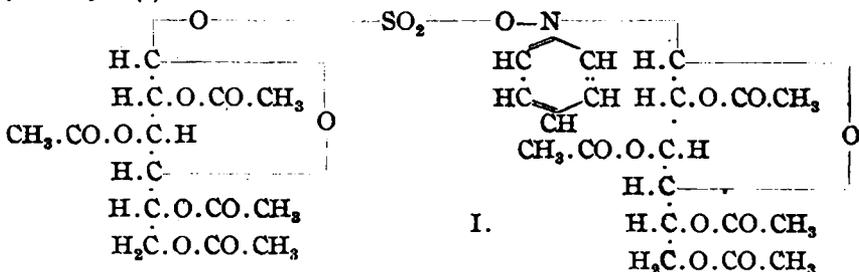
140. Heinz Ohle und Walter Bourjau: Über Schwefelsäure-Verbindungen der Zucker (I.).

[Aus dem I. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 2. März 1925.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ wurde eine Verbindung vom Schmp. 143° beschrieben, die bei der Umsetzung von Aceto-bromglucose mit Silbersulfat in Pyridin entsteht. Obgleich seinerzeit gut übereinstimmende Analysenzahlen erhalten worden waren, blieb die Konstitution dieser Substanz ungewiß. Ein Bis-[tetraacetyl-*d*-glucosido]-*r*-schwefelsäureester lag jedenfalls nicht vor. Wir haben nunmehr die Versuche zur Konstitutions-Aufklärung dieser Substanz wieder aufgenommen und können im wesentlichen die damals gemachten Beobachtungen bestätigen. Arbeitet man mit ganz reiner Aceto-bromglucose, so tritt die damals bemerkte Rotfärbung nicht ein. Es zeigte sich jedoch, im Gegensatz zu der früheren Mitteilung, daß die Substanz stickstoff-haltig war, was damals übersehen wurde infolge des geringen Stickstoff-Gehaltes (1.67%) und der festen Bindung desselben in Form einer Pyridiniumbase. Erst als wir mit relativ großen Substanzmengen den Stickstoff-Nachweis wiederholten, erhielten wir ein deutlich positives Resultat.

Auf Grund der analytischen Befunde und der Molekulargewichts-Bestimmungen liegt in diesem Körper das Salz der Tetraacetyl-*d*-glucosido-*r*-schwefelsäure mit Tetraacetyl-*d*-glucosido-*r*-pyridinium-hydroxyd (I) vor.



¹⁾ Heinz Ohle, Bio. Z. 181, 607 [1922].

Dieses Salz reagiert in wäßriger Lösung neutral und ist, wie die Molekulargewichts-Bestimmung in Wasser ergab, vollständig ionisiert.

a) 0.1538 g Sbst.: 0.2660 g CO₂, 0.0765 g H₂O. — 0.3368 g Sbst.: 0.0939 g BaSO₄.
 — b) 0.1410 g Sbst.: 0.2435 g CO₂, 0.0688 g H₂O. — 0.1284 g Sbst.: 0.0368 g BaSO₄.
 [C₆H₇O₆(C₂H₅O)₄]₂(C₅H₅N.SO₂) (= 837). Ber. C 47.30, H 5.18, S 3.82.

Gef. a) ,, 47.17, ,, 5.50, ,, 3.82.

b) ,, 47.10, ,, 5.46, ,, 3.90.

0.6478 g Sbst. verbrauchen nach 5-stdg. Hydrolyse mit $\frac{1}{10}$ -n. H₂SO₄ 6.18 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH (Phenol-phthalein). Bei der Berechnung ist zu berücksichtigen, daß das Glucosido-pyridiniumhydroxyd 1 Äquivalent Säure bindet. Daraus ergibt sich CH₃CO = 41.01 %, ber. 41.10 %.

Mol.-Gew.-Bestimmung. In Eisessig. 0.3209 g Sbst. in 21.045 g Eisessig: Δ = 0.072°. M = 825, ber. 837.

In Wasser. 0.3896 g Sbst. in 14.983 g Wasser: Δ = 0.15°. M = 400.

Die Glucose-Bestimmungen nach Bertrand ergaben stets höhere Werte, als 1 Mol. Glucose entsprach. Der Glucosido-pyridinium-Komplex wird also nur sehr langsam aufgespalten.

Es ist bekannt²⁾, daß Aceto-bromglucose Pyridin anzulagern vermag und dabei zwei epimere Tetraacetyl-glucosido-1-pyridiniumbromide liefert, von denen das eine unter bestimmten Bedingungen in krystallisiertem Zustande gewonnen werden kann. Wir haben nun sowohl dieses krystallisierte Bromid wie auch das Gemisch der beiden Isomeren der gleichen Reaktion unterworfen und naturgemäß nur Substanzen erhalten, in denen die gesamte Schwefelsäure ionogen gebunden ist. Ausgehend von dem krystallisierten Pyridiniumbromid erhielten wir ein ebenfalls krystallisierendes, aber sehr hygroskopisches Sulfat, dessen Einheitlichkeit noch zweifelhaft ist, im anderen Falle nur ein sirupöses Produkt.

Für die Konstitution der Verbindung vom Schmp. 143° spricht unter anderem auch ihre Bildung aus dem Silbersalz der Tetraacetyl-*d*-glucosido-1-schwefelsäure und Aceto-bromglucose in Pyridin. Wir haben weiterhin versucht, auf umgekehrtem Wege die beiden Bestandteile nachzuweisen, 1. durch Überführung in das Natriumsalz der Tetraacetyl-*d*-glucosido-1-schwefelsäure, 2. durch Darstellung des Glucosido-1-pyridiniumbromids von Karrer³⁾. Im ersten Falle erhielten wir infolge der außerordentlich geringen Löslichkeit der Verbindung I in kaltem Alkohol ein negatives Resultat, im zweiten Falle das gewünschte Produkt in so geringer Ausbeute, daß eine einwandfreie Identifizierung noch nicht möglich war.

Nach diesen Ergebnissen hat man sich den Reaktionsverlauf bei der Umsetzung von Aceto-bromglucose mit Silbersulfat in Pyridin derart vorzustellen, daß in erster Phase nur 1 Mol. Aceto-bromglucose mit 1 Mol. Silbersulfat unter Bildung des Silbersalzes des Schwefelsäure-halbesters reagiert, und zwar viel schneller, als die Einlagerung des Pyridins erfolgt. In diesem Salz ist das Silber dagegen nicht mehr fähig, einem zweiten Mol. Aceto-bromglucose das Brom schnell genug zu entziehen. Erst wenn es in die ionogen gebundene Form übergegangen ist, findet die Vereinigung statt.

Aus dieser Reaktion irgendwelche Schlüsse auf die Art der Bindung des Silbers im Silbersulfat bzw. Silber-pyridin-sulfat zu ziehen, wäre wohl abwegig, da diese Reaktion bei der Aceto-bromglucose bisher völlig allein

²⁾ E. Fischer und Raske, B. 43, 1750 [1910].

³⁾ Karrer, Widmer, Staub, Helv. 7, 519 [1924].

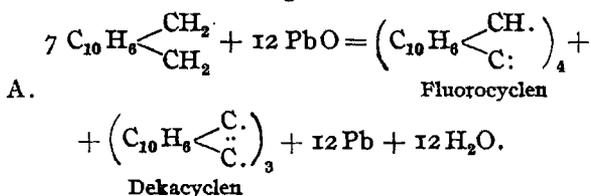
steht. Wir haben bereits eine Anzahl anderer Halogenverbindungen untersucht, ohne bisher einen gleichartigen Reaktionsverlauf verwirklichen zu können. Die Reaktion hängt also wohl im wesentlichen von der Konstitution der Halogenverbindung ab. Wir beabsichtigen daher, diese Untersuchung einerseits auf weitere Halogenverbindungen, insbesondere Acetohalozucker, auszudehnen, andererseits den Einfluß des Lösungsmittels zu studieren und schließlich andere Salze des Silbers, wie auch solche mit anderen Kationen derartigen Umsetzungen zu unterwerfen.

141. Karol Dziewoński und Jerzy Suszko: Zur Kenntnis des Fluorocyclens.

[Vorgelegt d. Polnischen Akademie d. Wissenschaften.]

(Eingegangen am 5. März 1925.)

In einer der früheren Mitteilungen¹⁾ über Fluorocyclen, $C_{48}H_{28}$, wurde festgestellt, daß dieser Kohlenwasserstoff, der sich durch ein ausnehmend starkes Fluorescenzvermögen und durch den höchsten Schmelzpunkt vor allen anderen Kohlenwasserstoffen auszeichnet, sich auf verschiedene Weise darstellen läßt, sei es, daß man Acenaphthen oder Acenaphthylen zum Ausgangsmaterial wählt. So erhält man es aus Acenaphthen durch Einwirkung von verschiedenen Dehydrogenisationsmitteln (Bleioxyd, Schwefel usw.) bei höherer Temperatur, aus Acenaphthylen dagegen bzw. dessen Polymeren (sogen. Heptacyclenen) durch Erhitzen als Nebenprodukt einer eigenartigen Autodehydrogenisations-Reaktion. Bei allen diesen Umwandlungen tritt es stets vermengt mit dem anderen hochmolekularen Dehydrogenisationsprodukt von Acenaphthen, dem Dekacyclen, $C_{36}H_{18}$, zusammen auf, und zwar bietet seine Isolierung von dem letzteren, ihm in Beziehung auf die Löslichkeit in organischen Mitteln sehr ähnlichen Begleitkörper, große Schwierigkeiten. Als die beste, d. h. die ausgiebigste Darstellungsweise von Fluorocyclen war bisher das Erhitzen von Acenaphthen mit Bleioxyd bei etwa 340° unter Druck im Gebrauch. Aber auch bei dieser nach der Gleichung A verlaufenden Umwandlung ließ sich



die reichliche Mitbildung von Dekacyclen und die langwierige Trennung beider Kohlenwasserstoffe durch öfteres Umkrystallisieren aus hochsiedenden Lösungsmitteln (Cumol, Nitrobenzol usw.) nicht vermeiden.

Es gelang uns nun neuerdings, die letztgenannte Methode durch Anwendung des Bleisuperoxyds als Dehydrogenisationsmittels zu verbessern. Erhitzt man nämlich das Acenaphthen mit diesem unter Druck, so tritt die Abspaltung von Wasserstoff unter Bildung von Fluorocyclen bei bedeutend tieferer Temperatur als bei Anwendung von Bleioxyd, nämlich bereits bei

¹⁾ B. 47, 1679 [1914], 51, 457 [1918].