

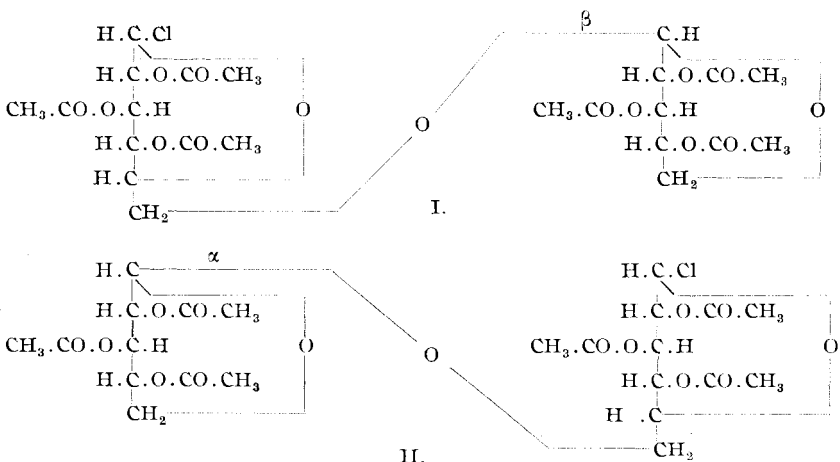
Selenzelle gestellt wurden. In diese Gefäße kamen zunächst 5ccm Luzigenin-Lösg., dann 5 ccm Wasserstoffperoxyd und schließlich 5 ccm Alkali-Lösg. Im Augenblick der Alkali-Zugabe (Lumineszenzbeginn) wurde die Stoppuhr in Gang gesetzt, die Mischung dann kräftig durchgerührt und auf die Photozelle gestellt. Das zugegebene Alkali hatte eine solche Konzentration, daß sie durch Mischung mit den Lösungen der Reaktionspartner die in den Tafeln vermerkten Werte annahm. Setzte man das Alkali in Form von 1-proz. Natriumcarbonat-Lösg. zu, so zeigte sich ebenfalls ein Leuchten, das aber zu schwach war, um einen Galvanometer-Ausschlag hervorzurufen. Gab man statt Alkali Pyridin zu, so bewirkte weder 1-proz. noch 10-proz. wäßrige Pyridin-Lösg. eine Lichterscheinung; reines Pyridin zeitigte eine sehr schwache Lumineszenz, die aber keinen Galvanometer-Ausschlag bewirkte. Gab man zu letzterem Ansatz (5 ccm Luzigenin-Lösg. + 5 ccm Wasserstoffperoxyd + 5ccm Pyridin) noch 1ccm 30-proz. Natronlauge, so wurde die Mischung sehr hell, aber auch rasch wieder dunkel. Die H/D betrug hier etwa 17 Sek., der Galvanometer-Ausschlag nach 1 Min. 2cm, nach 1½ Min. 0.2cm. Die Ansätze der Tafel 3 wurden so bereitet, daß eine Mischung von 5 ccm Luzigenin-Lösg. + 5 ccm Wasserstoffperoxyd mit einer Mischung von 5 ccm 1.125-n. NaOH und 0.1 ccm (bzw. 1 ccm) Pyridin versetzt wurde. Dadurch wurde das Gemisch 0.375-n. natronalkalisch und enthielt 0.67 % (bzw. 6.7 %) Pyridin.

Peter Bent Brigham Hospital, Boston (Mass.), U.S.A., April 1939.

199. Géza Zemplén und Rezső Bognár: Einwirkung von Quecksilbersalzen auf Acetohalogenzucker, XIII. Mitteil. Synthese der Isoprimverose (6- α -d-Xylosido-d-glucose), des α -Isomeren der Primverose, und ihrer Derivate.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Budapest.]
(Eingegangen am 8. Mai 1939.)

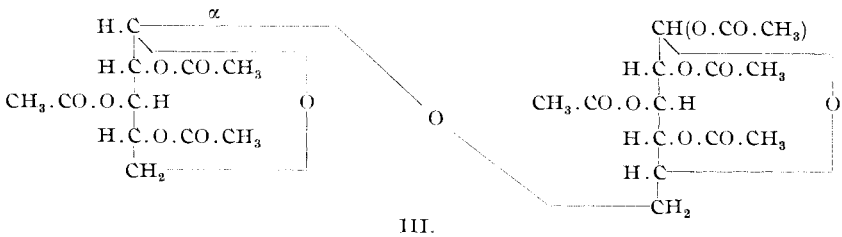
Unlängst¹⁾ haben wir über eine bequeme synthetische Darstellungsmethode der Primverose-Derivate berichtet. Bei einem Versuch, bei dem das Quecksilberacetat nicht genügend fein gepulvert war, blieb ein Teil desselben ungelöst, und bei der Aufarbeitung wurde viel weniger α -Acetochlorprimverose (I) gewonnen wie sonst. Die Aufarbeitung der Mutterlaugen lieferte uns dann eine neue, stark rechtsdrehende, schön kristallisierende



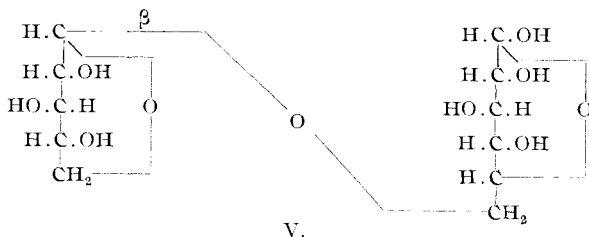
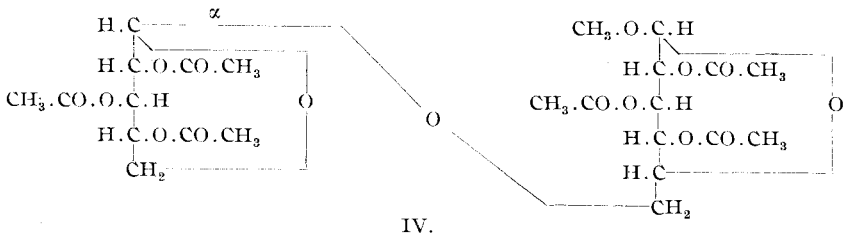
¹⁾ G. Zemplén u. R. Bognár, Mitteil. XII, B. 72, 47 [1939].

Acetochlorverbindung, die sich bei näherer Untersuchung als α -Acetochlor-[6- α -*d*-xylosido-*d*-glucose] (II) erwies, und der wir den Namen α -Acetochlor-isoprimverose geben. Die Verfolgung dieser Beobachtung führte uns zu einer Erniedrigung der Quecksilberacetatmenge auf $\frac{1}{2}$ Mol. — 25% an Quecksilberacetat, wobei aus dem ausfallenden Niederschlag 31.5% d. Th. an Acetochlor-primverose und aus der Benzol-Mutterlauge rund 32% an Acetochlor-isoprimverose isoliert werden konnten.

Die neue Acetochlorverbindung läßt sich in Essigsäure-anhydrid mit Silberacetat zu einem Gemisch der α - und β -Heptaacetyl-isoprimverose (III) umsetzen, wobei die β -Verbindung überwiegt, und gibt beim Kochen in absol. Methanol mit Silberacetat das β -1-Methyl-hexaacetyl-isoprimverosid (IV).



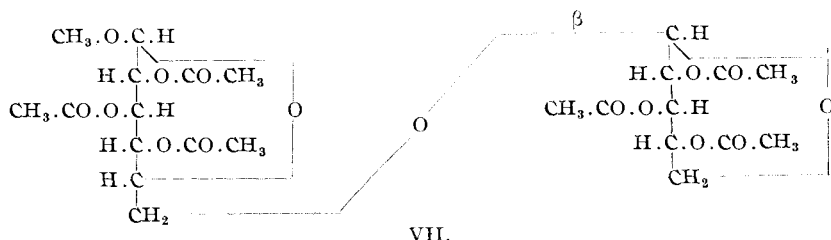
Die Heptaacetylverbindung gibt beim Verseifen mit geringen Mengen Natriummethylat²⁾ die gut krystallisierende, kaum süß schmeckende, abwärts multirotierende, freie Isoprimverose (V), als α -Form. Dieselbe Heptaacetylverbindung läßt sich in Chloroformlösung mit Titanetetrabromid in die α -Acetobrom-isoprimverose (VI = II, statt Cl:Br) umwandeln.



Um mehrere Glieder der Primverose- und Isoprimverose-Derivate vergleichen zu können, haben wir aus der α -Acetochlor-primverose mit

²⁾ G. Zemplén, Á. Gerecs u. I. Hadácsy, B. **69**, 1828 [1936].

Methanol und Silbercarbonat das β -1-Methyl-hexaacetyl-primverosid (VII) dargestellt.



Die Schmelzpunkte und die Drehungswerte der Primverose und Isoprimverose sowie ihrer Derivate zeigt die folgende Tafel.

	Schmelzpunkt	$[\alpha]_D$
Primverose	208—210 ⁰	+ 24.1 ⁰ → -3.3 ⁰ in Wasser
Isoprimverose	200.5—201.5 ⁰	+151.3 ⁰ → 121.3 ⁰ in Wasser
β -Heptaacetyl-primverose	216 ⁰	- 23.5 ⁰ in Chloroform
β -Heptaacetyl-isoprimverose	107—110 ⁰	+ 82.3 ⁰ in Chloroform
β -1-Methyl-hexaacetyl-primverosid ..	219—220 ⁰	- 37.0 ⁰ in Chloroform
β -1-Methyl-hexaacetyl-isoprimverosid	123—124 ⁰	+ 66.0 ⁰ in Chloroform
α -Acetochlor-primverose	201—203 ⁰	+ 72.3 ⁰ in Chloroform
α -Acetochlor-isoprimverose	158—160 ⁰	+180.6 ⁰ in Chloroform
α -Acetobrom-primverose*)	176—178 ⁰	+ 96.5 ⁰ in Chloroform
α -Acetobrom-isoprimverose	155.5—157.5 ⁰	+186.6 ⁰

*) Die Präparate neuerer Darstellungen zeigen obige Daten gegenüber den früheren, in der XII. Mittel. angegeben.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche.

Gleichzeitige Darstellung der α -Acetochlor-primverose (I) und der α -Acetochlor-isoprimverose (II).

($C_{23}H_{31}O_{15}Cl$; Mol.-Gew. 582.71.)

I. Ausgangsmaterialien: 96.1 g Acetobrom-xylose (Bromgehalt 22.93% statt des theoretischen 23.57%, darum 1 Mol. + 2% Überschuß); 99.0 g 1-Chlor-triacetyl-glucose (1 Mol. + 10%); 42.86 g Quecksilberacetat ($\frac{1}{2}$ Mol. - 3%) und 1200 ccm Benzol (rein, wasserfrei). Die Substanzen werden mit 600 ccm des Benzols übergossen, das Quecksilberacetat (ungepulvert) zugegeben, wobei eine teilweise Lösung erfolgt, dann die zweite auf 40—50⁰ erwärmte Hälfte des Benzols zugegeben und unter zeitweisem Erwärmen auf dem Wasserbade auf 40—50⁰ tüchtig geschüttelt. Nach etwa 20 Min. beginnt die Ausscheidung der Acetochlor-primverose, wobei das Reaktionsgemisch ohne weiteres Erwärmen längere Zeit warm bleibt. Etwa 5—6 g des Quecksilberacetats bleiben ungelöst.

Nach $7\frac{1}{2}$ Stdn. wird die Ausscheidung abgesaugt. Die Mutterlauge ist gelb aber nicht violett gefärbt. Der Niederschlag wird in 600 ccm Chloroform gelöst, 2-mal mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet, unter vermindertem Druck auf 250 ccm eingeeengt, dann nach Zusatz von 200 ccm absol. Äther + 100 ccm Benzin (Sdp. 80—100°) zur Krystallisation gebracht. Erhalten 60.2 g oder 37.5% (ber. auf die angewandte Acetobromxylose) an Acetochlor-primverose vom Schmp. 191—194° (korr.) mit folgenden Eigenschaften:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{18}: +1.57^{\circ} \times 10 / 0.2186 = +72.8^{\circ} \text{ in Chloroform.}$$

0.2506 g Sbst.: 4.14 ccm n_{10} -AgNO₃. Gef. Cl 5.86. Ber. Cl 6.08.

59.5 g der Substanz werden in 240 ccm Chloroform gelöst und das Filtrat mit 200 ccm Äther versetzt, dann 2 Stdn. in Eis gekühlt. Erhalten 51.0 g Acetochlor-primverose vom Schmp. 200—201° (korr.) und mit folgenden Eigenschaften:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20}: +1.33^{\circ} \times 15 / 0.2894 = +72.1^{\circ} \text{ in Chloroform.}$$

5.2 g werden aus 18 ccm Chloroform und 20 ccm Äther nochmals umgelöst. Erhalten 4.8 g Krystalle vom Schmp. 201—203° (korr.).

$$[\alpha]_{\text{D}}^{18}: +1.48^{\circ} \times 10 / 0.2050 = +72.3^{\circ} \text{ in Chloroform.}$$

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20}: +1.71^{\circ} \times 5 / 0.1186 = +72.1^{\circ} \text{ in Chloroform.}$$

Das daraus mit Silberacetat in Essigsäure-anhydrid gewonnene Heptaacetat schmilzt bei 214° (korr.) und zeigt

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20}: -0.71^{\circ} \times 10 / 0.3820 = -18.6^{\circ} \text{ in Chloroform.}$$

α -Acetochlor-isoprimverose: Die gelbe Benzol-Mutterlauge der Acetochlor-primverose wird 24 Stdn. nach Beginn der Reaktion 4-mal mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet, unter vermindertem Druck auf 100 ccm eingeeengt 100 ccm Äther und 60 ccm Benzin zugefügt, wobei ein Öl ausfällt, das aber beim Reiben krystallisiert. Nach 43-stdg. Verweilen im Eisschrank wird abgesaugt, in 140 ccm Chloroform gelöst, 100 ccm Äther + 150 ccm Benzin zugesetzt und nach 5—6-stdg. Kühlen im Eisschrank wiederum abgesaugt: 15 g Krystalle der Acetochlor-isoprimverose oder 9.3%, ber. auf die angewandte Acetobromxylose.

Schmp. 158° korr., nach Sintern ab 151°.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20}: +3.58^{\circ} \times 10 / 0.1998 = +179.2^{\circ} \text{ in Chloroform.}$$

0.4004, 0.3442 g Sbst.: 6.60, 5.64 ccm n_{10} -AgNO₃. Gef. Cl 5.85, 5.81. Ber. Cl 6.08.

4.0 g der Substanz werden in 5 ccm Chloroform gelöst und mit 20 ccm Äther umkrystallisiert: 3.3 g vom Schmp. 158—160° (korr.), nach Sintern ab 154°.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20}: +4.51^{\circ} \times 10 / 0.2498 = +180.6^{\circ} \text{ in Chloroform.}$$

0.4354 g Sbst.: 7.39 ccm n_{10} -AgNO₃. Gef. Cl 6.92. Ber. Cl 6.08.

Xylose-Bestimmung durch Furfuroldestillation nach Tollens: 0.5366 g Sbst.: 0.1454 g Furfurol-phloroglucid, entspr. 0.1374 g Xylose, während die Theorie 0.1382 g Xylose verlangt.

Ber. Xylose 25.76. Gef. Xylose 25.61.

Das aus der Acetochlorverbindung mit Silberacetat und Essigsäure-anhydrid gewonnene Acetat schmilzt zwischen 90 und 98°, nach Sintern ab 88° und zeigt:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20}: +2.23^{\circ} \times 10 / 0.2430 = +91.8^{\circ} \text{ in Chloroform.}$$

II. Ausgangsmaterialien: 97.2 g Acetobrom-xylose (Bromgehalt 22.85% statt 23.57%, darum 1 Mol. + 3%); 99.33 g 1-Chlor-triacetylglucose (1 Mol. + 10%); 38.8 g Quecksilberacetat ($\frac{1}{2}$ Mol. — 12.5%) und 1200 ccm Benzol.

Das Quecksilberacetat wird fein zerrieben, mit den beiden Halogenkörpern vermischt, mit dem zuvor auf 50° erwärmten Benzol übergossen und stark geschüttelt. Es erfolgt rasch Lösung bis auf etwa 0.5—1 g Quecksilberacetat, die zurückbleiben. Nach 20—25 Min. beginnt die Krystallisation der Acetochlor-primverose. Nach 6.5 Stdn. wird diese abgesaugt, in 650 ccm Chloroform gelöst, das Filtrat 3-mal mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet, mit Kohle geklärt, unter vermindertem Druck auf 250—300 ccm eingengt, 220 ccm Äther und 110 ccm Benzin zugesetzt, dann über Nacht im Eisschrank stehen gelassen. Erhalten 92.0 g α -Acetochlor-primverose (56.8% ber. auf die Acetobromxylose).

$$[\alpha]_D^{20}: +3.12^{\circ} \times 10 / 0.4284 = +72.8^{\circ} \text{ in Chloroform.}$$

Daraus werden 80.1 g Heptaacetat mit Silberacetat und Essigsäureanhydrid gewonnen, vom Schmp. 214° (korr.) und

$$[\alpha]_D^{20}: -0.9^{\circ} \times 10 / 0.4780 = -18.8^{\circ} \text{ in Chloroform.}$$

Die Mutterlauge der α -Acetochlor-primverose wird nach 17 Stdn. verarbeitet. Die ausgewaschene und getrocknete Benzollösung wird auf 80 ccm eingengt, 70 ccm absol. Äther zugesetzt und geimpft; beim Reiben tritt rasch Krystallisation ein. Unter Zufügung von 60 ccm Benzin (Sdp. 80—100°) stellt man das Reaktionsgemisch noch 3 Stdn. in den Eisschrank. Erhalten 23.7 g α -Acetochlor-isoprimverose (14.6% d. Th.).

$$[\alpha]_D^{20}: +6.26^{\circ} \times 10 / 0.3962 = +158.0^{\circ} \text{ in Chloroform.}$$

Sie wird aus 75 ccm Chloroform + 100 ccm absol. Äther umkrystallisiert. Erhalten 12.2 g Substanz vom Schmp. 158°, nach Sintern ab 148°.

$$[\alpha]_D^{20}: +7.03^{\circ} \times 5 / 0.1968 = +178.6^{\circ} \text{ in Chloroform.}$$

Sie gibt, verarbeitet wie oben angegeben, 9.9 g Heptaacetyl-isoprimverose.

III. Ausgangsmaterialien: 102.5 g Acetobrom-xylose (Bromgehalt 23.23%, 1 Mol. + 1% Überschuß); 106.3 g 1-Chlor-triacetylglucose (1 Mol. + 10%); 35.85 g Quecksilberacetat ($\frac{1}{2}$ Mol. — 25%) und 1200 ccm Benzol.

Das Quecksilberacetat wird fein gepulvert, mit den Halogenkörpern innig gemischt, das zuvor auf 40° erwärmte Benzol auf die Ausgangssubstanzen gegossen und stark geschüttelt. Nach 10 Min. beginnt schon die Ausscheidung der Acetochlor-primverose. Nach 2 Stdn. wird die Krystallisation abgesaugt, wie oben angegeben gereinigt und nach dem Einengen der Chloroformlösung zu 180 ccm mit 200 ccm Äther und 100 ccm Benzin eine Nacht der Krystallisation im Eisschrank überlassen. Erhalten 55.0 g Acetochlor-primverose (31.5% d. Th.) vom Schmp. 196—198° (korr.).

$$[\alpha]_D^{20}: +2.04^{\circ} \times 15 / 0.4236 = +72.2^{\circ} \text{ in Chloroform.}$$

Daraus erhalten 46.9 g Heptaacetyl-primverose vom Schmp. 212—213° korr. und

$$[\alpha]_D^{20}: -19.9^{\circ} \text{ in Chloroform.}$$

6 Stdn. nach Beginn des Versuchs wird die tief violett gefärbte Benzol-Mutterlauge der abgesaugten Acetochlor-primverose 7-mal mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet, auf etwa 120 ccm eingengt, 250 ccm Äther zugesetzt, mit Acetochlor-isoprimverose geimpft und über Nacht im Eisschrank stehen gelassen. Ausb. 55.5 g Acetochlor-isoprimverose (31.8% d. Th.).

$$[\alpha]_D^{20}: +7.31^0 \times 10 / 0.4584 = +159.5^0 \text{ in Chloroform.}$$

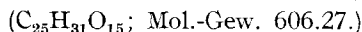
$$0.4584 \text{ g Subst.: } 8.18 \text{ ccm } n_{10}\text{-AgNO}_3. \text{ Gef. Cl } 6.33. \text{ Ber. Cl } 6.08.$$

Die Substanz wird aus 60 ccm Chloroform + 250 ccm Äther umkrystallisiert. Erhalten 36.9 g farblose Krystalle vom Schmp. 158^o, nach Sintern ab 150^o.

$$[\alpha]_D^{18}: +6.87^0 \times 15 / 0.6184 = +166.7^0 \text{ in Chloroform.}$$

35.7 g der obigen Chlorverbindung ergaben 26.1 g Heptaacetyl-Verbindung vom Schmp. 107—110^o und $[\alpha]_D^{18}$: + 83.2^o in Chloroform.

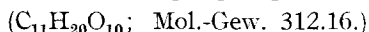
Heptaacetyl-isoprimverose (III).



Bei den verschiedenen Darstellungen wurde die α -Acetochlor-isoprimverose in Essigsäure-anhydrid gelöst, mit einem Überschuß von Silberacetat 2 Stdn. im Wasserbad erwärmt, dann in Wasser gegossen, nach beendeter Zersetzung des Essigsäure-anhydrids das Acetat in Chloroform aufgenommen, von den Silbersalzen abfiltriert, die Chloroformlösung wiederholt mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft, der Rückstand wiederholt mit Alkohol erwärmt, wiederum verdampft und endlich aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Der höchste von uns beobachtete Schmelzpunkt war 107—110^o (korr.) und das höchste Drehungsvermögen: $[\alpha]_D$: + 91.8^o in Chloroform. Durch Acetylierung des freien Zuckers mit Essigsäure-anhydrid und wasserfreiem Natriumacetat wird eine farblose, in langen feinen Nadeln krystallisierende Substanz gewonnen. Nach 2-maligem Umlösen aus heißem Alkohol liegt der Schmelzpunkt zwischen 107—110^o (korr.), nach Sinterung ab 104^o.

$$[\alpha]_D^{18}: +3.32^0 \times 10 / 0.4036 = +82.3^0 \text{ in Chloroform.}$$

Isoprimverose (6- α -*d*-Xylosido-[1.5]-*d*-glucose-[1.5], α -Form (V).



Sie wird gewonnen durch Verseifung der Heptaacetylverbindung mit geringen Mengen Natriummethylat²⁾. 16 g der Heptaacetylverbindung werden in 50 ccm absol. Methanol gelöst, mit 16 ccm *n*/10-Natriummethylat versetzt und mit einem Glasstab gerührt. Nach einigen Min. geht die anfangs schwerlösliche Acetylverbindung in Lösung, wobei diese eine leichte hellgelbe Färbung annimmt. Nach etwa 1/2 Stde. ist die Verseifung beendet und das Reaktionsgemisch scheidet, mit Wasser verdünnt, keine schwerlöslichen Substanzen mehr ab. Die Isoprimverose krystallisiert nach 2 Tagen spontan, nach Impfen viel früher aus. Die Rohkrystallisation wurde nach einigen Tagen abgesaugt (4.0 g). Die Mutterlauge gibt bei weiterem Stehenlassen noch beträchtliche Mengen der Biase. Zur Reinigung wird sie in 50 ccm Wasser gelöst, mit Kohle entfärbt, unter vermindertem Druck zum Sirup eingengt, dann mit Methylalkohol und Alkohol zur Krystallisation gebracht. Erhalten 3.4 g.

Die Isoprimverose bildet farblose, harte, winzige Prismen, die, im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet, bei 80° in der Pistole keinen Gewichtsverlust mehr zeigen, also kein Krystallwasser enthalten. Sie schmilzt unter beginnender Zersetzung bei 200.5—201.5° (korr.) nach Sintern ab 198°.

Drehungsvermögen: 0.4828 g in 10 ccm Wasser gelöst:

$$[\alpha]_D^{20} \text{ nach 4 Min.: } +7.25^\circ \times 10 / 0.4828 = +150.2^\circ.$$

$$[\alpha]_D^{20} \text{ nach 16 Stdn. konstant: } +5.85^\circ \times 10 / 0.4828 = +121.3^\circ.$$

$$[\alpha]_D^{20} \text{ extrapoliert auf 0 Min.: } +151.3^\circ.$$

Hydrolyse: 0.2384 g Sbst. werden in 10 ccm 2.5-proz. Salzsäure 2.5 Stdn. am Rückflußkühler gekocht und auf 15 ccm aufgefüllt.

5 ccm der Lösung: 24.30 ccm n_{10} -KMnO₄.

$$\text{Ber. } 0.0382 \text{ g Xylose} + 0.0459 \text{ g Glucose} = 11.60 + 13.85 = 25.45 \text{ ccm } n_{10} \text{ KMnO}_4.$$

Das Hydrolysat zeigt in 10-cm-Rohr bei 21.5°: $\alpha = +0.61^\circ$.

$$\text{Ber. für } 0.1146 \text{ g Xylose} + 0.1376 \text{ g Glucose} = +0.145^\circ + 0.481^\circ = +0.626^\circ \text{ für } \alpha.$$

Xylose-Bestimmung nach dem Furfurophloroglucid-Verfahren: 0.3023 g Sbst.: 0.1530 g Furfurophloroglucid = 0.1446 g Xylose (47.84%). Ber. 0.1453 g Xylose (48.08%).

Reduktionstafel der Isoprimverose nach Bertrand.

Die Versuche wurden mit 11 verschiedenen Einwaagen ausgeführt. (20 ccm Wasser, 20 ccm Bertrandlösung I und 20 ccm Bertrandlösung II, Kochdauer 3 Min.). Die Ergebnisse zeigen ein nahezu linear. Wachsen des Reduktionsvermögens mit der Einwaage. Die Werte liegen zwischen denjenigen der Maltose und Lactose, nähern sich aber denen der letzteren.

ccm n_{10} -KMnO ₄	Isoprimverose in mg	n_{10} -KMnO ₄ ccm	Isoprimverose in mg
1.00	5.1	11.00	56.5
2.00	10.1	12.00	61.9
3.00	15.1	13.00	67.3
4.00	20.1	14.00	72.8
5.00	25.2	15.00	78.3
6.00	30.4	16.00	83.9
7.00	35.6	17.00	89.5
8.00	40.8	18.00	95.1
9.00	46.0	19.00	100.7
10.00	51.2	20.00	106.4

α -Acetobrom-isoprimverose.



Sie kann nur mit Hilfe von Titanatetabromid dargestellt werden. 10.0 g Heptaacetyl-isoprimverose werden in 55 ccm alkoholfreiem Chloroform gelöst, mit einer Lösung von 7.5 g Titanatetabromid in 25 ccm Chloroform versetzt, 6 Stdn. bei Zimmertemperatur aufbewahrt, auf Eis gegossen, 5—6-mal mit Eiswasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet, mit Kohle geklärt und unter vermindertem Druck zu einem dicken Öl eingeeengt, dann mit 30 ccm absol. Äther + 10 ccm Benzin zur Krystallisation gebracht. Erhalten 8.1 g farblose Krystalle vom Schmp. 155.5—157.5° (korr.); Sintern ab 149°.

0.4074 g Sbst.: 5.86 ccm n_{10} -AgNO₃. Gef. Br 11.50. Ber. Br 12.74.

$$[\alpha]_D^{19}: +7.30^\circ \times 10 / 0.3912 = +186.6^\circ \text{ in Chloroform.}$$

Des niedrigen Bromgehaltes wegen wird die Behandlung der Substanz mit Titanetetrabromid wiederholt. Erhalten 5.1 g Krystalle:

0.4368 g Sbst.: 6.31 ccm n_{10}^2 -AgNO₃. Gef. Br 11.53. Ber. Br 12.74.
 $[\alpha]_D^{20}$: $+7.58^\circ \times 10 / 0.4072 = +186.3^\circ$ in Chloroform.

Es ist eigentümlich, daß der Bromgehalt nicht höher zu bringen ist. Bei der Acetobrom-primverose haben wir ein ähnliches Verhalten, wenn auch nicht in so hohem Grade, feststellen können. Besondere Versuche mit Eisessig + Bromwasserstoff erwiesen, daß weder die Heptaacetyl-primverose noch die Heptaacetyl-isoprimverose in die betreffenden Acetobromverbindungen überführbar ist. Krystallisierte Substanzen sind aus dem Reaktionsgemisch nicht isolierbar, und durch Behandlung des erhaltenen Öls aus Heptaacetyl-isoprimverose in Essigsäure-anhydrid mit Silberacetat kann Pentaacetyl-glucose (Schmp. 130—131° und $[\alpha]_D^{20}$: 3.95° in Chloroform), als einzige krystallisierte Substanz herauspräpariert werden, zum Zeichen, daß die Heptaacetyl-isoprimverose bei dieser Behandlung einer teilweisen Spaltung zu Monosederivaten anheimfällt.

Durch Behandlung der obigen Acetobrom-isoprimverose mit Silberacetat in Essigsäure-anhydrid kann in einer Ausbeute von 83% die Heptaacetyl-isoprimverose vom Schmp. 107—110° (Sintern ab 105°) und $[\alpha]_D^{20}$: +85.3° in Chloroform gewonnen werden.

Hexaacetyl- β -1-methyl-primverosid (VII).

(C₂₄H₃₄O₁₆; Mol.-Gew. 578.27.)

2.0 g eines 3-mal umkrystallisierten Acetochlor-primverose-Präparats werden in 30 ccm Chloroform gelöst, 40 ccm absol. Methanol zugesetzt und mit 0.8 g trockenem Silbercarbonat 4 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Die isolierte Substanz enthält noch Chlor und der Methoxygehalt ist noch niedrig. Sie wird in 50 ccm absol. Methanol gelöst und mit 0.5 g Silbercarbonat nochmals 4 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemischs ergibt schöne farblose Prismen, die aus Chloroform + Alkohol umkrystallisiert werden. Erhalten 1.0 g Substanz vom Schmp. 217—220°.

$[\alpha]_D^{20}$: $-1.08^\circ \times 10 / 0.3120 = -34.6^\circ$ in Chloroform.
 6.530 mg Sbst.: 2.740 mg AgJ. Gef. OCH₃ 5.54. Ber. OCH₃ 5.37.

Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Chloroform + Alkohol steigt der Schmelzpunkt auf 219—220° (korr.). Die Drehung beträgt jetzt:

$[\alpha]_D^{19}$: $-1.19^\circ \times 10 / 0.3220 = -37.0^\circ$ in Chloroform.

Hexaacetyl-1- β -methyl-isoprimverosid (IV).

(C₂₄H₃₄O₁₆; Mol.-Gew. 578.27.)

2.0 g einer 2-mal umkrystallisierten Acetochlor-isoprimverose werden unter denselben Bedingungen, wie bei der Darstellung des Hexaacetyl-1- β -methyl-primverosids beschrieben, verarbeitet. Erhalten farblose, seidenglänzende, dünne Nadeln, die nach 2-maligem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol bei 123—124° korr. schmelzen.

$[\alpha]_D^{19}$: $+1.93^\circ \times 10 / 0.2924 = +66.0^\circ$ in Chloroform.

Der Ungarischen Wiss. Akademie danken wir aufrichtig für die Überlassung von Mitteln.