

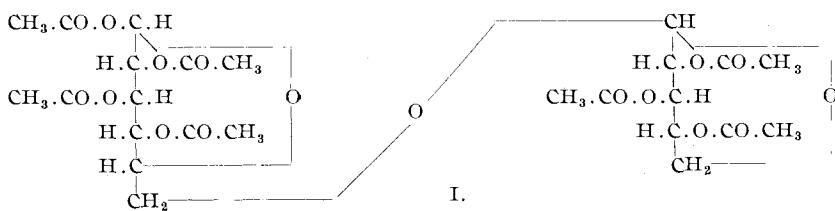
**10. Géza Zemplén und Rezső Bognár: Einwirkung von Quecksilbersalzen auf Acetohalogenzucker, XII. Mitteil.: Eine neue, ausgiebige Synthese der Primverose-Derivate und der Primverose\*).**

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Budapest.]

(Eingegangen am 1. Dezember 1938.)

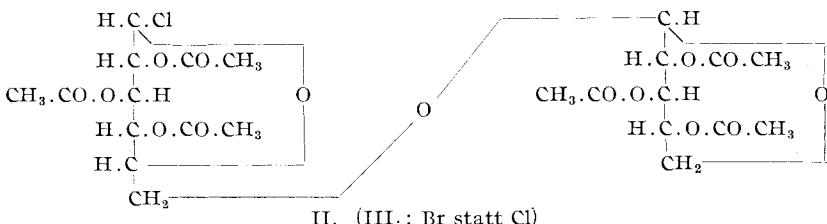
Die Primverose erlangte in neuester Zeit eine besondere Wichtigkeit dadurch, daß sie als Biosekomponente zahlreicher Glykoside aufgefunden wurde und daß sie in der Rubierythrinsäure als Alizarin-primverosid vorkommt<sup>1)</sup>.

Eine Synthese der Primverose, die gleichzeitig ihre Konstitution beweist, wurde zuerst von B. Helferich und H. Rauch<sup>2)</sup> ausgeführt. Sie kuppelten  $\beta$ -1.2.3.4-Tetraacetyl-*d*-glucose und  $\alpha$ -Acetobrom-xylose mit Silberoxyd zu  $\beta$ -Heptaacetyl-6- $\beta$ -xylosido-glucose (I), die bei der Verseifung<sup>3)</sup> die freie Primverose ergab.



Die Gewinnung der  $\beta$ -1.2.3.4-Tetraacetyl-glucose ist einerseits ziemlich zeitraubend, anderseits verläuft die Synthese mit nur rund 20% Ausbeute, so daß die Darstellung größerer Mengen der gewünschten Primverose-derivate umständlich ist.

Wir schlugen daher einen anderen Weg ein. Die leicht zugängliche  $\alpha$ -1-Chlor-2.3.4-triacetyl-*d*-glucose<sup>4)</sup> läßt sich mit  $\alpha$ -Acetobrom-xylose nach der Quecksilberacetat-Methode<sup>5)</sup> leicht mit mindestens 50-proz. Ausbeute direkt zu  $\alpha$ -Acetochlor-primverose (II) kuppeln.



Diese Verbindung hat ein ganz besonderes Krystallisationsvermögen, so daß sie aus der Benzollösung direkt auskrystallisiert und dadurch von den Nebenprodukten leicht zu trennen ist. Sie läßt sich mit Silberacetat in

\* ) XI. Mitteil.: G. Zemplén, A. Gerecs u. H. Flesch, B. **71**, 774 [1938].

<sup>1)</sup> D. Richter, Journ. chem. Soc. London **1936**, 1701 (C. **1937** I, 3644).

<sup>2)</sup> A. **455**, 168 [1927].

<sup>3)</sup> G. Zemplén, B. **59**, 1258 [1926].

<sup>4)</sup> G. Zemplén u. A. Gerecs, B. **64**, 1550 [1931].

<sup>5)</sup> G. Zemplén u. A. Gerecs, B. **68**, 1318 [1935].

Essigsäure-anhydrid glatt in ein Gemisch von  $\alpha, \beta$ -Heptaacetyl-primverose überführen, wobei die  $\beta$ -Verbindung überwiegt. Aus dem Gemisch kann die freie Primverose durch Verseifung gewonnen werden. Andrereits kann es mit Hilfe von Titanetetrabromid in die ebenfalls schön krystallisierende  $\alpha$ -Acetobrom-primverose (III) übergeführt werden, die bisher nur in amorphem Zustand dargestellt werden konnte<sup>6)</sup>. Dadurch ist der Weg zur Darstellung einer ganzen Reihe von synthetischen Primverosiden geöffnet.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

### Beschreibung der Versuche.

$\alpha$ -Acetochlor-primverose ( $C_{23}H_{31}O_{15}Cl$ ).

47.0 g  $\alpha$ -Acetobrom-xylose und 49.5 g  $\alpha$ -1-Chlor-2,3,4-triacetylglucose (45.0 g + 10 % Überschüß) werden mit 600 ccm absol. Benzol übergossen und nach Zusatz von 21.43 g Mercuriacetat (22.09 g — 3 %) unter Schütteln auf 40—50° erwärmt, wobei bis auf geringe Mengen alles in Lösung geht. Die violette Lösung beginnt in kurzer Zeit Krystalle abzuscheiden, die in 7 Stdn. bei Zimmertemperatur nicht mehr zunehmen. Sie werden abgesaugt, in 450 ccm Chloroform gelöst, die filtrierte Chloroformlösung 2-mal mit 200 ccm Wasser gewaschen, wobei die violette Farbe verschwindet, mit Chlormalcium getrocknet, mit Kohle geklärt, dann unter verminderter Druck auf 100—150 ccm eingeengt. Die Lösung scheidet nach Zusatz von 100 ccm absol. Äther und 50 ccm Petroläther über Nacht im Eisschrank farblose Nadeln ab, die mit einem Gemisch von Äther und Petroläther gewaschen und über gebranntem Kalk, Paraffin und Phosphorpentoxyd im Vakuumexsiccatore getrocknet werden. Ausb. 43 g Acetochlor-primverose (50.7 % d. Th.). Die Benzolmutterlauge gibt beim Verarbeiten keine nennenswerten Mengen mehr. Die Substanz sintert beim Erwärmen in der Capillare bei 186° unter beginnender Zersetzung und schmilzt vollkommen zwischen 190 und 192°. Ihre Löslichkeitsverhältnisse gleichen denjenigen der Acetochlorcellulose.

0.4696 g Sbst.: 7.64 ccm  $n/10$ -AgNO<sub>3</sub>.

Berechnet für Acetochlor-primverose.

$C_{23}H_{31}O_{15}Cl$  = 582.71. Ber. Cl 6.08. Gef. Cl 5.76.

$\alpha_D^{20}$ : + 2.27° × 15/0.4810 = + 70.8° in Chloroform.

Heptaacetyl-primverose ( $C_{37}H_{35}O_{17}$ ).

I) 40.0 g Acetochlor-primverose, 16.0 g Silberacetat und 120 ccm Essigsäure-anhydrid werden 2 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt und in 450 ccm Wasser gegossen. Nach 5—6 Stdn. werden 100 ccm Chloroform zugesetzt, wobei die Heptaacetyl-primverose in Lösung geht. Nach Absaugen der Silbersalze wird die Chloroformschicht abgetrennt und die wäßr. Lösung mit Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten Chloroformlösungen werden 4—5-mal mit Wasser gewaschen, mit Chlormalcium getrocknet und die farblose Lösung unter verminderter Druck auf 80 ccm eingeengt, dann 80 ccm warmer Alkohol zugegeben, wobei eine starke Krystallisation eintritt.

II) 35.2 g Acetochlor-primverose, 16 g Silberacetat, 110 ccm Essigsäure-anhydrid.

<sup>6)</sup> T. Jones u. A. Robertson, Journ. chem. Soc. London 1933, 1167.

Die Ansätze I) und II) wurden gemeinsam aufgearbeitet. Die erste Krystallisation ergab 56.5 g Heptaacetyl-primverose vom Schmp. 216°.  $[\alpha]_D^{20} = -0.42^\circ \times 15/0.5134 = -12.3^\circ$  in Chloroform. (Literaturangabe für  $\beta$ -Verb.:  $-28.5^\circ$  in Chloroform).

Aus den Mutterlaugen gewann man noch 10 g Heptaacetat vom Schmp. 194.5°, Sinterung bei 185°.

Nach diesem Verfahren erhält man also ein Heptaacetat, das aus einem Gemisch der beiden isomeren Heptaacetate besteht, wobei aber die  $\beta$ -Verbindung überwiegt. Dieses Gemisch ist aber geeignet zur Überführung in freie Primverose und in  $\alpha$ -Acetobrom-primverose.

#### $\alpha$ -Acetobrom-primverose ( $C_{23}H_{31}O_{15}Br$ ).

20.0 g Heptaacetyl-primverose werden in 120 ccm alkoholfreiem trocknen Chloroform gelöst, unter Eiskühlung eine Lösung von 15 g Titan-tetrabromid in Chloroform zugesetzt, 6 Stdn. bei Zimmertemperatur stehengelassen, dann auf Eis gegossen. Die Chloroformlösung wird mit Eiswasser gegen Lackmus säurefrei gewaschen (8 Waschungen), mit Chlorcalcium getrocknet, mit Kohle geklärt und das Filtrat unter verminderter Druck zu einem Öl verdampft. Dieses wird in 50 ccm absol. Äther aufgenommen, mit 20 ccm Petroläther versetzt und über Nacht im Eisschrank aufbewahrt, wobei die Acetobrom-primverose in farblosen Nadeln auskrystallisiert. Erhalten 14.6 g (70 % d. Th.).

0.5202 g Sbst.: 7.86 ccm  $n/10$ -AgNO<sub>3</sub>.

Berechnet für Acetobrom-primverose.

$C_{23}H_{31}O_{15}Br$  (627.17). Ber. Br 12.74. Gef. Br 12.11.

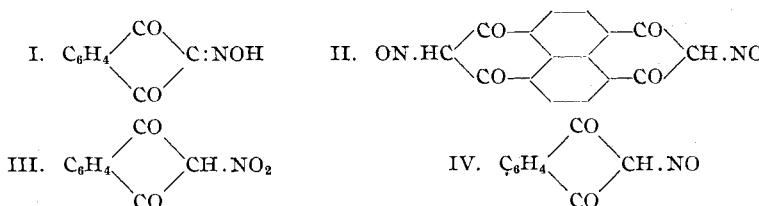
$[\alpha]_D^{20} = +3.72^\circ \times 10/0.3036 = +122.6^\circ$  in Chloroform.

## 11. Gustav Wanag und Arnold Lode: $\beta$ -Oxim des Indandions-(1.3) oder 2-Nitroso-indandion-(1.3)?

[Aus d. Synthet. Laborat. d. Universität Lettlands in Riga.]

(Eingegangen am 3. Dezember 1938.)

Durch Einwirkung von Salpetriger Säure auf Indandion-(1.3) stellte W. Wislicenus<sup>1)</sup> eine Verbindung dar, welcher er die Formel (I) eines  $\beta$ -Oxims des Indandions-(1.3) gab. Dieselbe Formel nehmen auch A. Hantzsch und A. Barth<sup>2)</sup> sowie W. Teeters und R. Shriner<sup>3)</sup> an. Letztere beobachteten aber unerwarteterweise, daß das vermeintliche Oxim mit Salzsäure nicht zu Indantrion und Hydroxylamin hydrolysiert wird.



H. Vollmann und Mitarbeiter<sup>4)</sup> bekamen bei der Einwirkung von Salpetriger Säure auf „Naphthalin-1.8.4.5-di-indandion“ (3.5.8.10-Tetraoxo-

<sup>1)</sup> A. 246, 353 [1888].

<sup>2)</sup> B. 35, 222 [1902].

<sup>3)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 55, 3026 [1933].

<sup>4)</sup> H. Vollmann, H. Becker, M. Corell u. H. Streek, A. 531, 14 [1937].