

## 104. Burckhardt Helferich und Ludwig Bottenbruch: Neue Derivate der Fructofuranose\*)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn]  
(Eingegangen am 27. Februar 1953)

Aus der 1.3.4.6-Tetrabenzoyl-*d*-fructose konnten Ortho-benzoesäure-Derivate (Orthoester-fructoside) erhalten werden, in denen 2 Hydroxyle der Fructofuranose und ein Hydroxyl eines Alkohols, wie Benzylalkohol, Cyclohexanol, *n*-Propylalkohol und Methanol mit der Ortho-benzoesäure verestert sind. Die Mehrzahl der Verbindungen ist kristallin und einheitlich.

Unter dem Einfluß von Calciumchlorid geht in erstaunlich glatter Reaktion der Ortho-benzoesäureester der Fructofuranose und des Benzylalkohols unter Abspaltung des Benzylalkohols in einen schön kristallisierten Ortho-benzoesäureester der Fructofuranose über, in dem drei Hydroxyle der Fructose verestert sind. Die Struktur der Verbindungen wird diskutiert.

Von P. Brigl und R. Schinle ist 1934 eine 1.3.4.6-Tetrabenzoyl-fructose beschrieben worden<sup>1)</sup>, die durch Methylieren und Entbenzoylieren in ein Methylfructosid übergeführt werden konnte, das vielleicht ein Gemisch von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Methyl-fructofuranosid<sup>2)</sup> darstellt.

Die gleiche 1.3.4.6-Tetrabenzoyl-fructose haben A. Klages und R. Niemann zu ihren Rohrucker-Synthese-Versuchen verwandt<sup>3)</sup>. Dazu haben sie u. a. die Verbindung in eine — amorphe — Benzobromfructose übergeführt.

Für die folgende Arbeit dient ebenfalls die 1.3.4.6-Tetrabenzoyl-fructose<sup>1)</sup> als Ausgangsmaterial. Sie ist eines der wenigen Fructose-Derivate, in denen der Ringschluß allein zur Furanose-Form möglich ist, vorausgesetzt, daß keine Benzoylwanderungen eintreten. Unter dieser Voraussetzung werden die im folgenden beschriebenen Verbindungen als Derivate der Fructofuranose aufgefaßt. Weitere Struktur- und Konfigurationsfragen sind am Schluß der Arbeit erörtert.

Die Behandlung der Tetrabenzoyl-fructose<sup>2)</sup> mit Bromwasserstoff in Benzol führt zu einer amorphen Substanz, die aber in ihrer Zusammensetzung sehr angenähert einer Tetrabenzoyl-brom-fructose (I) entspricht. Von der gleichzusammengesetzten Benzobromfructose von Klages und Niemann<sup>3)</sup> unterscheidet sie sich durch eine erheblich höhere positive Drehung (+40° statt +12°), steht also wohl einer  $\alpha$ -Benzobromfructofuranose näher. Diese Verbindung liefert mit feuchtem Silberoxyd in guter Ausbeute die 1.3.4.6-Tetrabenzoyl-fructose (das Ausgangsmaterial) zurück. Mit Benzylalkohol und Zinkoxyd in Benzol gibt sie ein schön kristallisiertes Produkt — in einer fast 60-proz. Ausbeute —, das die Zusammensetzung eines Tetrabenzoyl-benzyloxy-fructosids hat. Die Behandlung mit Alkali ergibt, daß nur 3 Benzoyl-Gruppen alkalisch abspaltbar sind, daß also eine Benzyliden-Verbindung — ein Ester der Ortho-benzoesäure — vorliegt, in dem 2 Hydroxyle der Fructose und das

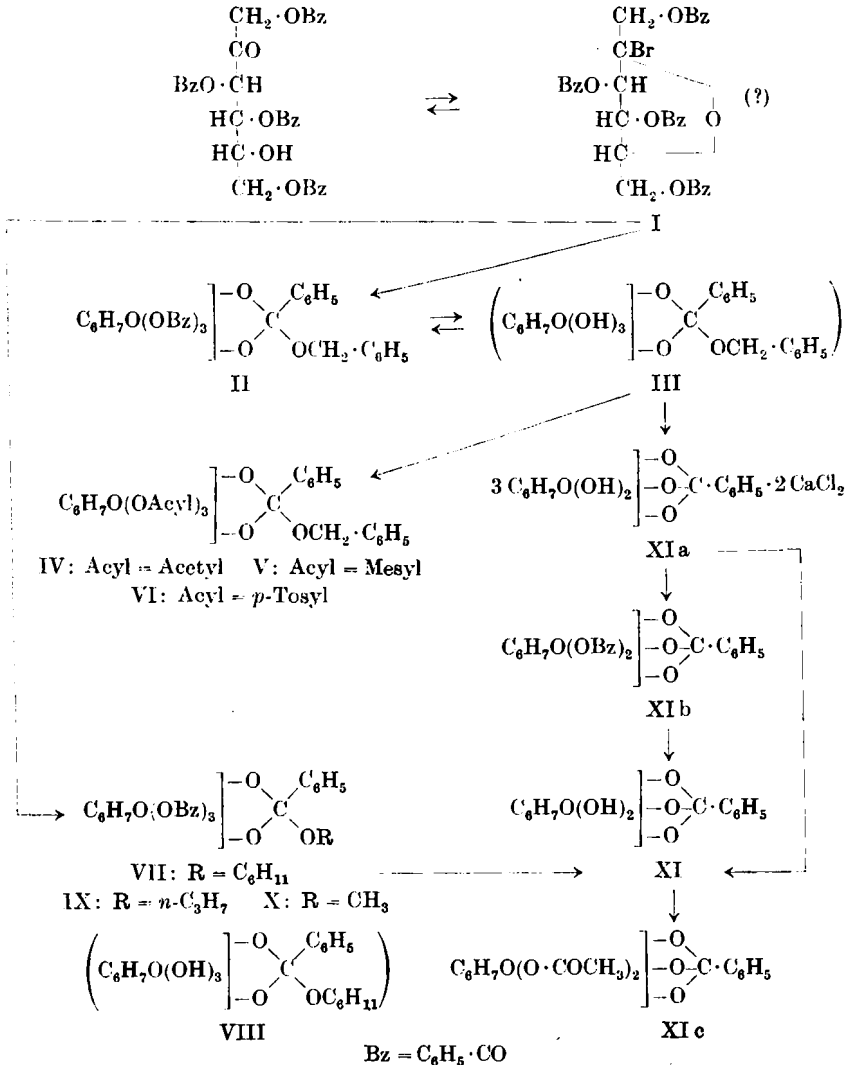
\*) Weitere Einzelheiten s. L. Bottenbruch, Dissertat. Bonn. 1953.

<sup>1)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 325 [1933], **67**, 127, 754 [1934].

<sup>2)</sup> C. B. Purres u. C. S. Hudson, J. Amer. chem. Soc. **59**, 49 [1937].

<sup>3)</sup> Liebigs Ann. Chem. **529**, 185 [1937].

Hydroxyl eines Benzylalkohols zum Ortho-benzoesäureester gebunden sind. Es handelt sich demnach um eine Benzoxybenzyliden-tribenzoyl-fructofuranose (II). Auch mit Cyclohexanol, mit *n*-Propylalkohol und mit Methanol konnten analoge Verbindungen (VII bzw. IX bzw. X) in reiner kristalliner Form hergestellt werden.



Die nur amorph erhaltenen Verbindungen sind eingeklammert.

Alle diese Verbindungen reduzieren Fehlingsche Lösung nicht, werden aber schon durch Spuren von Säuren sehr leicht gespalten.

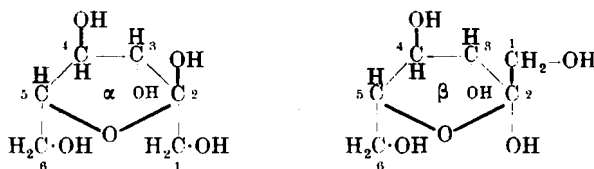
Die alkalische Verseifung führt unter Abspaltung von drei Benzoyl-Resten zu den entsprechenden Ortho-benzoesäureestern, die alkalibeständig sind und demnach Fehlingsche Lösung nicht reduzieren. Allerdings konnten die aus

der Benzyl- und der Cyclohexyl-Verbindung gewonnenen Produkte (III und VIII) nicht kristallisiert erhalten werden (die *n*-Propyl- und die Methyl-Verbindung wurden wegen ihrer schlechteren Ausbeuten bisher nicht zu weiteren Umsetzungen herangezogen). Doch führt die Acylierung der drei freien Fructose-hydroxyle, die mit Acetyl-(IV), Benzoyl-(II), Mesyl-(V) und *p*-Tosyl-(VI) an der Benzyl-Verbindung (III) durchgeführt wurde, zu kristallisierten Triacyl-Verbindungen.

Eine sehr merkwürdige Reaktion wurde an der Benzoxybenzyliden-fructofuranose (III) entdeckt. Bei Behandlung mit Calciumchlorid erhält man, in sehr guter Ausbeute, unter Abspaltung des Benzylalkohols, zunächst als Additionsprodukt mit  $2\text{CaCl}_2$  (XIa) einen Ortho-benzoessäureester der Fructose, in dem drei Hydroxyle der Fructose mit einer Ortho-benzoessäure verestert sind. Der gleiche Ortho-benzoessäureester (XI) der Fructose entsteht bei der gleichen Behandlung der Cyclohexyloxybenzyliden-fructose (VII).<sup>\*</sup> Ein ähnlicher Ortho-ester ist schon einmal, wenn auch auf ganz anderem Wege, gewonnen worden<sup>4)</sup>. Auch diese Verbindung reduziert Fehlingsche Lösung erst nach saurer Hydrolyse, die ebenfalls sehr leicht eintritt. Die zwei freien Fructose-Oxygruppen lassen sich zu kristallinen Diacyl-Derivaten verestern (Diacyl XIc, Dibenzoyl XIb).

Über die Struktur und Konfiguration kann zunächst das folgende ausgesagt werden: Vorausgesetzt, daß keine Benzoylwanderungen eingetreten sind, handelt es sich durchweg um Derivate der Fructofuranose. Da alle Verbindungen vor der sauren Hydrolyse Fehlingsche Lösung nicht reduzieren, muß das 2-(Lactol-)Hydroxyl mit verestert sein (zu einem alkali-stabilen Ortho-ester).

Ist die Konfiguration am C-Atom 2 die mit  $\alpha$  bezeichnete



so läßt sich am Tetraeder-Modell ohne Spannung nur der 1.2-Diortho-alkoxy-ester konstruieren, mit einer ziemlichen Spannung noch der 2.3-Diortho-alkoxy-ester. Ein Triortho-ester der Fructose mit  $\alpha$ -Konfiguration läßt sich spannungsfrei nicht aufbauen.

Ist die Konfiguration am C-Atom 2 die mit  $\beta$  bezeichnete, so gibt es mehr Möglichkeiten. Spannungsfrei sind die 1.2-, 2.3- und 2.6-Diester. Wenig Spannung zeigt das Modell des 2.3.6-Triortho-esters; etwas mehr gespannt, aber wohl noch möglich, ist der 1.2.3-Triortho-ester. Alle anderen Modelle lassen sich nur mit erheblicher Abweichung vom Tetraederwinkel konstruieren. Freilich ist diese Abweichung, vor allem beim Sauerstoff, durchaus möglich.

Die leichte Bildung des Fructofuranose-orthobenzoats (XI), die gute Ausbeute und seine (relative) Stabilität sprechen zunächst für die Struktur und

<sup>4)</sup> K. Freudenberg u. W. Jacob, Chem. Ber. 80, 325 [1947].

Konfiguration eines spannungsfreien 2( $\beta$ )-3,6-Fructofuranosido-ortho-benzoats, bei den Benzyliden-Verbindungen dafür, daß die Hydroxyle 2 ( $\beta$ ) und 3 verestert sind. Doch kann erst die weitere Untersuchung diese Frage klären. Sie ist in Angriff genommen und trägt, wenn sie lösbar ist, vielleicht zur Klärung der Frage bei, was an der Fructofuranose unter  $\alpha$  (Trans-Stellung der Hydroxyle 1 und 2) oder  $\beta$  (Cis-Stellung der Hydroxyle 1 und 2) zu verstehen ist.

Die Arbeit wird auch in anderer Richtung fortgesetzt.

### Beschreibung der Versuche

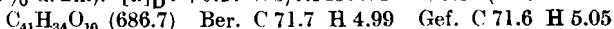
#### 1.3.4.6-Tetrabenzoyl-2-brom-fructofuranose (I)<sup>3)</sup>

10 g 1.3.4.6-Tetrabenzoyl-fructose<sup>1)</sup> werden durch kurzes Aufkochen in 100 ccm absol. Benzol gelöst; die abgekühlte Lösung wird einige Stunden mit 30 g Drierit<sup>2)</sup> getrocknet, dann unter Eiskühlung trockener Bromwasserstoff eingeleitet, im ganzen 15 Min., so daß nach etwa 10 Min. schon Sättigung eingetreten ist. Nach 1 stdg. Stehen lassen und zeitweisem Schütteln bei Raumtemperatur wird zur Entfernung des überschüss. Bromwasserstoffs etwa 2 Stdn. durch die kalte Lösung i. Vak. ein trockener Luftstrom durchgesaugt. Diese Lösung der Benzobromfructose (I) wird zu den weiteren Versuchen benützt; sie ist 24 Stdn. bei 0° ohne merkliche Zersetzung haltbar.

Durch Eindampfen zur Trockne der vom Drierit abgesaugten Lösung (i. Vak. bei niedriger Badtemperatur) wird die Substanz als Sirup erhalten. Eine Brom-Bestimmung ergab 10.3% Brom (ber. 12.1%). Die Drehung des so gewonnenen amorphen Präparates ergab  $[\alpha]_D^{20}$ : +40.3°. Zur Berechnung dieser Drehung wurde als Substanzmenge die aus dem Bromgehalt errechnete Menge von Benzobromfructose zugrunde gelegt, da zur Schonung der Verbindung das Benzol nicht vollkommen entfernt war. Kristallisiert konnte die Verbindung bisher nicht gewonnen werden. Die Umsetzung mit Silberoxyd in wäbr. Aceton führt in guter Ausbeute (88%) zur Ausgangs-Tetrabenzoylfructose zurück.

#### Benzoxybenzyliden-tribenzoyl-fructofuranose (II)

23 ccm absol. Benzylalkohol (entspr. 12 Moll.) in 30 ccm absol. Benzol werden 1 Stde. mit 6 g Zinkoxyd (entspr. 9 Moll.) und 20 g Drierit geschüttelt. Dann wird zu dieser Mischung eine aus 10 g 1.3.4.6-Tetrabenzoyl-fructose<sup>1)</sup> hergestellte Lösung der Benzobromfructose (I) zugegeben und 18 Stdn. bei Zimmertemperatur weitergeschüttelt. Die Lösung wird von Zinksalzen und Drierit abgesaugt und i. Vak. bei niedriger Badtemperatur (höchstens 35°) das Benzol abgedampft. Beim Zugeben von 30 ccm absol. Methanol kristallisiert die Benzyliden-Verbindung in feinen Nadeln aus. Nach einmaligem Umkristallisieren aus etwa 100 Vol.-Tln. absol. Alkohol ist der Schmp. 145–147°; Ausb. 6.8 g (59% d. Th.).  $[\alpha]_D^{20}$ : +0.17°  $\times$  5/0.1457  $\times$  1 = +5.8° (in Chloroform).



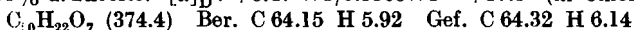
Die Verbindung ist leicht löslich in Benzol und Chloroform, mäßig in Dioxan, schwer in kaltem Alkohol und in Äther. Sie reduziert Fehlingsche Lösung nicht, ist aber sehr leicht durch Säuren hydrolysisierbar und reduziert nach der Hydrolyse Fehlingsche Lösung stark. Durch kurzes Aufkochen einer Lösung in Aceton mit 10.0 ccm wäbr.  $n$  KOH und 6stdg. Aufbewahren bei Raumtemperatur werden nur drei Benzoyl-Reste abgespalten, wie durch Titration der unverbrauchten  $n$  KOH mit 0.2  $n$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> festgestellt wurde (ber. 6.35 ccm 0.2  $n$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, gef. 6.40 ccm für 0.2905 g Sbst.).

#### Benzoxybenzyliden-fructofuranose (III)

Eine in Eis-Kochsalz abgekühlte Lösung von 10 g Benzoxybenzyliden-tribenzoyl-fructose (II) in 25 ccm absol. Chloroform wird mit 25 ccm einer ebenso gekühlten, frisch bereiteten Auflösung von 2.4 g Natrium in 100 ccm absol. Methanol 4 Stdn. bei etwa

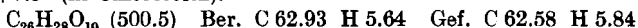
<sup>3)</sup> Auf bestimmte Weise entwässerter Gips (Reynolds u. Evans, J. Amer. chem. Soc. 60, 2559 [1938]).

—15° aufbewahrt, die Lösung dann mit Eis versetzt, die Chloroform-Schicht mit etwa 200 ccm Wasser ausgeschüttelt und die wäßr. Schicht noch einmal mit Chloroform ausgezogen. Die vereinigten Chloroform-Auszüge werden nochmals zweimal mit wenig Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak., zuletzt bei 0.01 Torr bei niedriger Badtemperatur zur Trockne eingedampft. Zuletzt wird der Rückstand unter dem gleichen niedrigen Druck noch 2 Stdn. auf 80° erhitzt (Entfernung des Benzoessäure-methyl-esters). Der harte, nur blaßgelb gefärbte Rückstand konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden, doch zeigte er die Zusammensetzung einer Benzoxybenzyliden-fructose III; Ausb. 90% d. Theorie.  $[\alpha]_D^{18} = +0.47^\circ \times 5/0.1368 \times 1 = +17.3^\circ$  (in Chloroform).



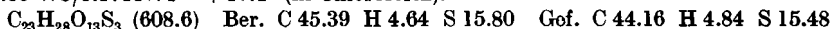
Die Verbindung ist leicht löslich in Chloroform, Methanol, Äthanol und Aceton, schwer in Äther und Wasser. Die Benzoylierung in Pyridin mit Benzoylchlorid führt in einer Ausbeute von 62% an krist. Substanz zur Benzoxybenzyliden-tribenzoyl-fructose (II) zurück.

Die amorphe Benzoxybenzyliden-fructose (III) geht mit Pyridin + Essigsäureanhydrid in eine krist. Benzoxybenzyliden-triacetyl-fructose (IV) über. Ausb. 57% d. Th. (umkristallisiert aus etwa 20 Vol.-Tln. Methanol); Schmp. 67—68°.  $[\alpha]_D^{17} = +0.12^\circ \times 5/0.0791 \times 1 = +7.3^\circ$  (in Chloroform).

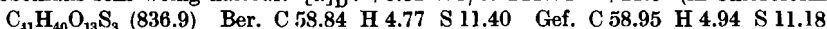


Die Verbindung zeigt die Löslichkeit der Acyl-Zucker.

Ebenso läßt sich mit Pyridin und Methansulfonsäure-chlorid (Mesylchlorid) eine Benzoxybenzyliden-trimesyl-fructose (V) herstellen. Diese schmilzt, nach dem Umkristallisieren aus Methanol und Butanol, bei 96—97°. Die Ausbeute beträgt bis zu 49% d. Theorie. Die Verbindung ist, auch im Exsiccator, nur wenig haltbar.  $[\alpha]_D^{80} = +0.60^\circ \times 5/0.1715 \times 1 = +17.4^\circ$  (in Chloroform).

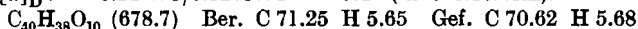


Auch eine Benzoxybenzyliden-tritosyl-fructose (VI) konnte mit Pyridin und *p*-Toluolsulfochlorid gewonnen werden, allerdings in noch schlechterer Ausbeute. Zersp. 95—96°, nach mehrfachem Umkristallisieren aus absol. Alkohol. Die Verbindung ist ebenfalls sehr wenig haltbar.  $[\alpha]_D^{17} = +0.52^\circ \times 5/0.1244 \times 1 = +21.0^\circ$  (in Chloroform).



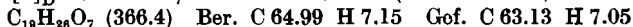
#### Cyclohexyloxybenzyliden-tribenzoyl-fructose (VII)

Die Darstellung wurde zunächst ebenso wie die der Benzoxy-Verbindung II mit Cyclohexanol an Stelle von Benzylalkohol durchgeführt. Der nach Abdampfen des Benzols erhaltene Rückstand kristallisierte bei Zugabe von absol. Alkohol (25 ccm bei dem gleichen Ansatz); Ausb. 53% d. Th. (6 g aus 10 g Tetrabenzoyl-fructose). Die Verbindung zeigte, nach einmaligem Umkristallisieren aus 10 Vol.-Tln. absol. Alkohol, den Schmp. 111—112°. Auch sie reduziert Fehlingsche Lösung erst nach — kurzer — saurer Hydrolyse.  $[\alpha]_D^{17} = -0.24^\circ \times 5/0.1275 \times 1 = -9.4^\circ$  (in Chloroform).



Kaliumhydroxyd in Methanol spaltet drei Benzoyl-Reste ab: Ber. zur Rücktitration 6.8 ccm 0.2*n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; gef. 7.0 ccm (0.3158 g Subst., 20.0 ccm 0.61*n* KOH).

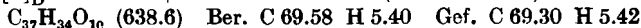
Die Behandlung mit Natriummethylat in Methanol und Chloroform führt — wie bei der Benzoxy-Verbindung II — zu einer amorphen Cyclohexyloxybenzyliden-fructose (VIII).  $[\alpha]_D^{17} = +0.48^\circ \times 5/0.1064 \times 1 = +22.3^\circ$  (in Chloroform).



An Stelle des Benzylalkohols oder des Cyclohexanols kann auch *n*-Propylalkohol zur Kondensation mit der Benzobromfructose (I) verwandt werden. Man erhält dann, allerdings in geringer Ausbeute (13% d. Th.), die Verbindung IX.

#### *n*-Propyloxy-benzyliden-tribenzoyl-fructose (IX)

Die Verbindung schmilzt nach dem Umkristallisieren aus etwa 100 Vol.-Tln. absol. Methanol bei 140—141°. Sie reduziert Fehlingsche Lösung erst nach — kurzer — saurer Hydrolyse.  $[\alpha]_D^{18} = -0.18^\circ \times 5/0.2159 \times 1 = -4.17^\circ$  (in Chloroform).



Schließlich kann auch noch eine Methoxybenzyliden-tribenzoyl-fructose (X) hergestellt werden, wenn als Alkohol statt Benzylalkohol (s. II) Methanol verwandt wird. Kristallin läßt sich die Substanz erst nach Re-benzoylieren des zunächst entstandenen Sirups gewinnen. Die Ausbeute ist sehr mäßig, 6% d.Th.; die aus 15 Vol.-Tln. Methanol unkristallisierte Substanz schmilzt bei 91–92°. Wie die anderen Alkoxybenzyliden-fructosen reduziert sie Fehlingsche Lösung nicht, wird aber durch Spuren von Säuren leicht hydrolysiert.  $[\alpha]_D^{18}$ :  $-0.04 \times 5/0.2064 \times 1 = -0.99^\circ$  (in Chloroform).

$C_{35}H_{30}O_{10}$  (610.6) Ber. C 68.84 H 5.07 Gef. C 68.54 H 5.20

#### Fructofuranose-ortho-benzoessäureester (XI)

1)  $CaCl_2$ -Additionsprodukt XIa: 20 g Benzoxybenzyliden-tribenzoyl-fructose (II) werden, wie unter III beschrieben ist, in der Kälte mit Natriummethylat in Methanol + Chloroform entbenzoyliert. Nach dem Zersetzen der Mischung mit Eis werden 60 ccm Chloroform und 150 ccm Eiswasser zugegeben; die abgehobene Chloroform-Lösung wird mit 50 ccm einer 60-proz. Calciumchlorid-Lösung kurz geschüttelt und zur Trennung der beiden Schichten zentrifugiert. Die wäBr. Schicht wird abgetrennt, die Chloroform-Schicht kurz mit festem Calciumchlorid getrocknet und das Chloroform i. Vak. verdampft. Der Rückstand, der dann noch Benzoessäure-methylester aus der Entbenzoylierung enthält, wird nun langsam weiter erwärmt. Bei etwa 67° tritt Kristall-Abscheidung ein. Nach etwa 5 Min. bei 67–68° wird mit 30 ccm Chloroform verdünnt, abgesaugt und sofort über  $P_2O_5$  getrocknet. Ausb. an derben Prisenen 5.5 g, d. h. fast 60% d.Theorie. Die Verbindung ist in Alkohol löslich; sie reduziert Fehlingsche Lösung erst nach — kurzer — saurer Hydrolyse.  $[\alpha]_D^{18}$ :  $-1.80 \times 5/0.3846 \times 1 = -23.4^\circ$  (in Methanol).

$(C_{13}H_{14}O_6)_3 \cdot 2CaCl_2$  (1020.7) Ber. Ca 7.85 Gef. Ca 7.72

Wasser löst aus der Substanz das Calciumchlorid heraus und läßt den freien Ortho-benzoessäureester der Fructose (XI) zurück, der nach kurzer Zeit kristallisiert.

2) Dibenzoyl-orthobenzoyl-fructose (XIb). 1.2 g (entspr. 1 Mol.) der  $CaCl_2$ -Verbindung XIa werden nach dem sorgfältigen Trocknen über Diphosphorperoxyd i. Vak. in 5 ccm absol. Pyridin aufgeschlämmt und unter Kühlung mit Eis-Kochsalz tropfenweise unter Schütteln mit einer kalten Mischung von 1.5 ccm (entspr. 3.25 Moll.) Benzoylchlorid, 0.3 ccm absol. Pyridin und 5 ccm absol. Chloroform versetzt. Nach der Zugabe wird die Mischung 1 Stde. bei  $-15^\circ$  geschüttelt, dann noch weitere 22 Stdn. bei  $0^\circ$  aufbewahrt. Zunächst wird dann (unter Kühlung) 1 ccm Wasser zugesetzt, nach 3 Min. in Eiswasser eingerührt, die Chloroform-Schicht 3mal mit Wasser, mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und wieder zweimal mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet, mit Kohle geklärt und i. Vak. bei höchstens  $35^\circ$  Badtemperatur zur Trockne verdampft. Der zurückbleibende Sirup kristallisiert beim Anreiben mit Methanol. Die Ausbeute an Rohprodukt (Schmp. 133–136°) beträgt 1.6 g (über 90% d.Th.). Durch Umkristallisieren aus Methanol steigt der Schmelzpunkt auf 136–137°. Die Verbindung reduziert Fehlingsche Lösung erst nach saurer Hydrolyse. Sie ist leicht löslich in Benzol und Chloroform, mäßig in Dioxan, schwerer in Methanol und Äthanol. Die kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmung in thiophenfreiem Benzol ergab 481 statt ber. 475.5.  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-3.10 \times 5/0.2951 \times 1 = -52.6^\circ$  (in Chloroform).

$C_{27}H_{22}O_8$  (474.5) Ber. C 68.35 H 4.67

Gef. C 68.82 H 4.80 Mol.-Gew. 481 (kryosk. i. thiophenfreiem Bzl.)

3) Eine Lösung von 1 g der Dibenzoyl-orthobenzoyl-fructose (XIb) in 3 ccm absol. Chloroform wird unter Eis-Kochsalz-Kühlung mit 3 ccm einer frischen Natriummethylat-Lösung (2.4 g Natrium mit 100 ccm absol. Methanol) 4 Stdn. in der Kältemischung aufbewahrt, mit Eisstückchen versetzt und mit  $0.05n H_2SO_4$  unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator neutralisiert. Die wäBr. Schicht wird abgetrennt und nach einmaligem Ausschütteln mit Chloroform i. Vak. bei niedriger Badtemperatur auf etwa 4 ccm eingeeengt; die dabei abgeschiedenen Kristalle werden abgesaugt; Ausb. 0.35 g (70% d.Th.). Nach einmaligem Umkristallisieren aus 30 Vol.-Tln. Benzol liegt der Schmelzpunkt bei 113–114°. Die Verbindung, Prismen, ist leicht löslich in Methanol und Äthanol, mäßig in kaltem Benzol und kaltem Wasser. Fehlingsche Lösung wird erst

nach kurzer — saurer — Hydrolyse reduziert.  $[\alpha]_D^{18}$ :  $-0.44^{\circ} \times 5/0.0657 \times 1 = -33.7^{\circ}$  (in Wasser).

$C_{13}H_{14}O_6$  (266.2) Ber. C 58.64 H 5.30 Gef. C 58.30 H 5.49

Die zwei freien Oxygruppen lassen sich durch Acetylieren in Pyridin mit Essigsäureanhydrid nachweisen. Die dabei entstehende Diacetyl-orthobenzoyle-fructose (XIc) kristallisiert beim Anreiben mit Äther; Ausb. 0.9 g (90% d. Th.). Die Verbindung, lange, seidige Nadeln, beginnt stark bei 73—76° zu sintern und ist bei etwa 84° klar geschmolzen.

$C_{17}H_{18}O_8$  (350.3) Ber. C 58.28 H 5.18 Gef. C 57.90 H 5.33

$[\alpha]_D^{20}$ :  $-0.97^{\circ} \times 5/0.1273 \times 1 = -38.2^{\circ}$  (in Chloroform).

Die Acetyl-Bestimmung ergab beim Verseifen mit wäBr.  $n$ NaOH (4.0 ccm) in Äthanol (50 ccm) und Rücktitration mit 0.1  $n$ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Phenolphthalein) die Abspaltung von zwei Acetyl-Gruppen: Ber. 12.37 ccm 0.1  $n$ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, gef. 12.55 ccm 0.1  $n$ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> für 0.2168 g Stbst.

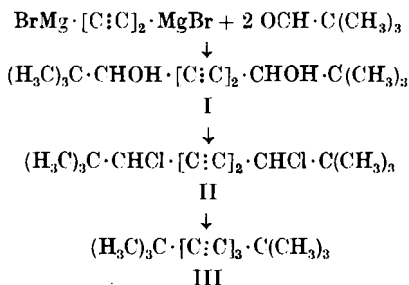
## 105. Ferdinand Bohlmann: Polyacetylene, IV. Mitteil.\*): Darstellung von Di-*tert.*-butyl-polyacetylenen

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig]  
(Eingegangen am 25. Februar 1953)

Es wird die Darstellung von Di-*tert.*-butyl-acetylenen mit 2 bis 7 konjugierten Dreifachbindungen beschrieben. Gegenüber den bisher untersuchten Polyinen zeigt diese Reihe eine erheblich größere Beständigkeit. Es konnte daher erstmals auch eine Heptaacetylen-Verbindung dargestellt werden.

Während die bekannten Polyacetylen-Verbindungen<sup>1)</sup> allgemein sehr empfindlich sind, konnte in der III. Mitteil.\*) gezeigt werden, daß durch Einführung des *tert.* Butyl-Restes die Polyin-Kette wesentlich stabilisiert wird. Es wurde daher untersucht, ob es gelingen würde, mit diesem Substituenten auch noch höhere Polyine aufzubauen. Um unmittelbare Vergleichsmöglichkeiten zu haben, wurden auch die Anfangsglieder dieser Reihe dargestellt. Da es keine Methode gibt, den *tert.* Butyl-Rest nachträglich einzuführen, mußten als Ausgangsmaterialien für die Synthese der Di-*tert.*-butyl-acetylene Stoffe herangezogen werden, die bereits einen solchen Rest enthielten.

Das Di-*tert.*-butyl-diacetylen war bereits bekannt<sup>2)</sup>. Die entsprechende Triacetylen-Verbindung wurde auf folgendem Wege dargestellt:



\*) I. Mitteil.: F. Bohlmann, Angew. Chem. 63, 218 [1951]; II. Mitteil.: Chem. Ber. 84, 785 [1951]; III. Mitteil.: Chem. Ber. 85, 63 [1953].

<sup>1)</sup> E. H. R. Jones u. Mitarb., J. chem. Soc. [London] 1952, 2010, 2014, 2886; H. Schlubach u. V. Franzen, Liebigs Ann. Chem. 572, 116, 573, 105 [1951]; F. Bohlmann, Chem. Ber. 84, 785 [1951]. <sup>2)</sup> A. Faworsky u. Morew, C. 1923 III, 998.