

## 126. Ingeborg Hennig: Über die Bildung von 1.3.4.5-Tetraacetyl- $\beta$ -*d*-fructopyranose aus Keto-ditrityl-triacetyl-fructose mittels Acetyl-bromids bzw. Perchlorsäure in Essigsäureanhydrid (Untersuchungen über Fructose-acetate, II. Mitteilung\*).

[Aus dem Institut für Organische Chemie und Organisch-Chemische Technologie der Technischen Hochschule Stuttgart]

(Eingegangen am 17. März 1953)

Bei der Umsetzung von Keto-ditrityl-triacetyl-fructose mit Acetyl-bromid in Essigsäureanhydrid oder Chloroform entsteht in der Kälte 1.3.4.5-Tetraacetyl- $\beta$ -*d*-fructopyranose über Acetobromfructose als Zwischenstufe. In der Wärme findet einfacher Austausch von Trityl-gegen Acetyl-Gruppen zu Keto-pentaacetyl-fructose statt. Entsprechend Acetylbromid reagieren Essigsäureanhydrid + Perchlorsäure.

In früheren Untersuchungen<sup>1)</sup> hatten wir festgestellt, daß man *O*- und *N*-Trityl-Gruppen mit Acetylbromid in Essigsäureanhydrid gegen Acetyl-Reste austauschen kann. Dabei werden u. U. vorliegende freie Oxy-Gruppen gleichzeitig acetyliert. Ganz besonderes Interesse hatte diese Umsetzung für die von uns aufgefundenen Ditrityl-triacetyl-fructosen<sup>2)</sup>, als wir diese noch für anomere Fructofuranose-Derivate hielten. Wir hofften auf diesem Wege zu sterisch einheitlichen, u. U. kristallinen Pentaacetyl-fructofuranosen zu gelangen. Nachdem wir den Beweis erbracht hatten, daß es sich bei den beiden in der vorangegangenen Mitteilung<sup>3)</sup> beschriebenen Ditrityl-triacetyl-fructosen einmal um Keto-ditrityl-triacetyl-fructose handelte und daß die andere Verbindung ein in seiner sterischen Konfiguration noch ungeklärtes Fructofuranose-Derivat sein mußte, war dieses Ziel allerdings hinfällig geworden.

Bei der Umsetzung von Keto-ditrityl-triacetyl-fructose (I) mit 2 Moll. Acetylbromid in Essigsäureanhydrid bei etwa 70° fand tatsächlich der erwartete Austausch der Trityl-Gruppen statt; wir erhielten etwa 50% d. Th. an Keto-pentaacetyl-fructose (III). Bei Raumtemperatur führte dagegen die gleiche Reaktion zu 30–40% d. Th. an 1.3.4.5-Tetraacetyl-fructopyranose (II) neben 50% der zu erwartenden Menge Tritylbromid.

Zur Klärung dieser zunächst überraschend erscheinenden Reaktion – trotz des acetylierenden Mediums liegt in II eine freie Oxy-Gruppe vor – haben wir die Umsetzung verschiedener Fructose-acetate mit Acetylbromid in Essigsäureanhydrid sowie in anderen Lösungsmitteln untersucht.

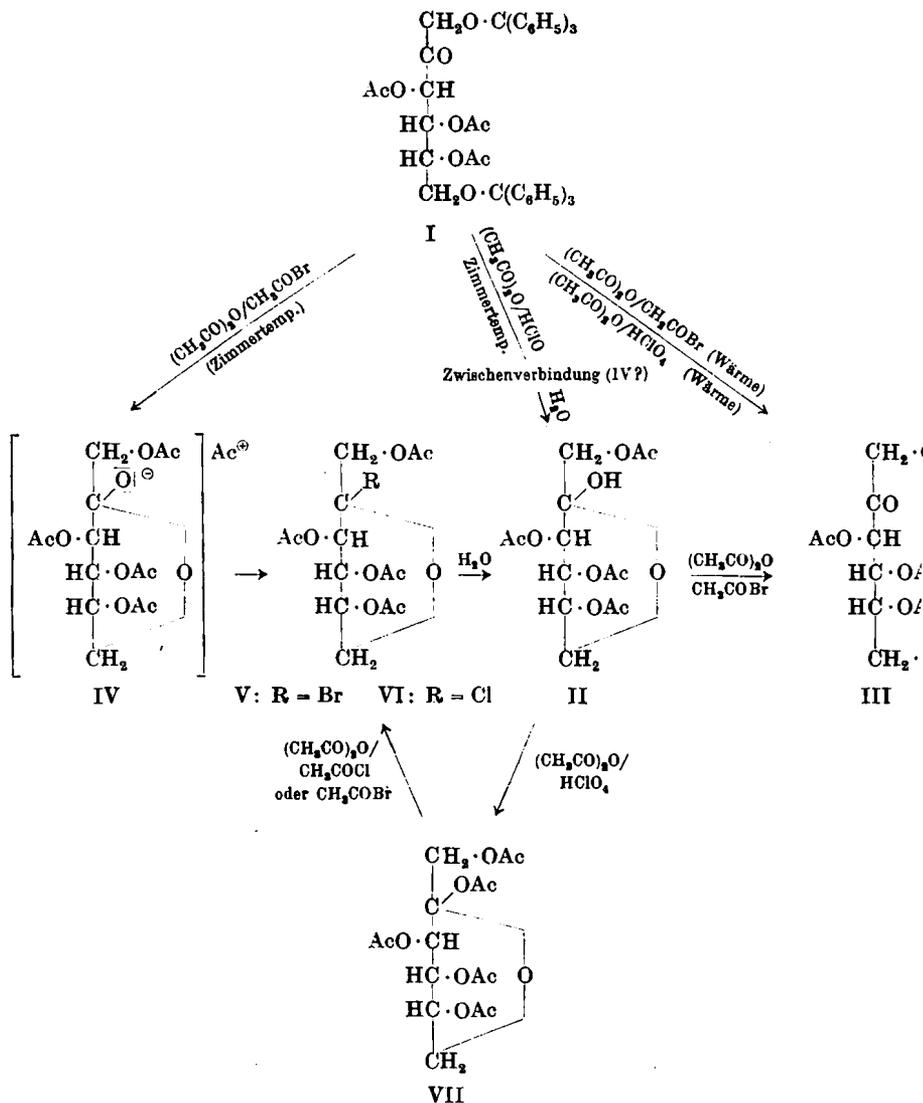
Keto-pentaacetyl-fructose (III) kann nach Einwirkung von Acetylbromid in Essigsäureanhydrid völlig unverändert wiedergewonnen werden. Die Umsetzung von  $\beta$ -Tetraacetyl-fructose (II) mit Acetylbromid in Essigsäureanhydrid führt dagegen zu Keto-pentaacetyl-fructose (III). Die naheliegende Vermutung, daß Tetraacetyl-fructose (II) lediglich das isolierte Zwischenprodukt der Reaktion von Keto-ditrityl-triacetyl-fructose (I) zu Keto-pentaacetyl-fructose (III) darstellt, trifft, wie aus dem Folgenden ersichtlich ist, jedoch nicht zu.

Bekanntlich entstehen bei der Einwirkung von Acetylbromid auf freie Glucose deren Acetobrom-Derivate<sup>2)</sup>. Im Gegensatz hierzu bildet sich bei derselben Umsetzung mit Fructose  $\beta$ -Tetraacetyl-fructose<sup>3)</sup>. In beiden Fällen erfolgt die Aufarbeitung des Reak-

\* I. Mittel.: H. Bredereck, I. Hennig u. H. Zinner, Chem. Ber. 86, 476 [1953].

<sup>1)</sup> H. Bredereck u. E. Höpfner, Chem. Ber. 81, 51 [1948].

tionsgemisches durch Einrühren in Wasser. Dabei hydrolysieren die labilen Fructosehalogenosen im Gegensatz zu Acetobromglucose so rasch, daß als einziges Reaktionsprodukt Tetraacetyl-fructose(II) isoliert wird.



Die Einwirkung von Acetylbromid in Essigsäureanhydrid auf β-Pentaacetylfructopyranose (VII) führt bei Aufarbeitung durch Eingießen des Reaktionsgemisches in Wasser glatt zu β-Tetraacetylfructose (II).

<sup>2)</sup> W. Koenigs u. E. Knorr, Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 962 [1901].

<sup>3)</sup> C. S. Hudson u. D. H. Brauns, J. Amer. chem. Soc. **37**, 2736 [1915].

D. H. Brauns<sup>4)</sup> hatte durch Einwirkung von Eisessig + Bromwasserstoff auf  $\beta$ -Pentaacetyl-fructose Acetobromfructose erhalten, wenn er das Reaktionsgemisch unter ganz bestimmten Vorsichtsmaßnahmen aufarbeitete. Wenn wir nach der Umsetzung das Essigsäureanhydrid im Vakuum abdestillierten und den Rückstand nach Brauns aufarbeiteten, erhielten wir einen Sirup, der auf Grund der Drehung im wesentlichen Acetobromfructose darstellen dürfte. Führt man die Umsetzung mit Acetylbromid in Chloroform oder Kohlenstofftetrachlorid anstelle von Essigsäureanhydrid durch, so konnten wir die äußerst labile Acetobromfructose kristallin erhalten. Mit Acetylchlorid in Chloroform erhielten wir entsprechend Acetochlorfructose<sup>5)</sup>. Daraus ergibt sich, daß mit Acetylbromid aus  $\beta$ -Pentaacetyl-fructose (VII) Tetraacetyl-fructose (II) über die Stufe der Acetobromfructose (V) durch anschließende Hydrolyse entsteht.

Durch Ausschluß jeglicher Luftfeuchtigkeit sowie durch Vergrößerung der Ansätze konnten wir sicherstellen, daß bei unseren Versuchen tatsächlich Acetylbromid und nicht etwa durch Feuchtigkeitsspuren entstandener Bromwasserstoff bromierend gewirkt hatte<sup>6)</sup>.

Nach diesen Ergebnissen sind für die Umsetzung von Keto-ditryl-triacetyl-fructose (I) mit Essigsäureanhydrid + Acetylbromid zu  $\beta$ -Tetraacetyl-fructo-pyranose (II) zwei Zwischenstufen anzunehmen: 1.)  $\beta$ -Pentaacetyl-fructose (VII) und 2.) Acetobromfructose (V).

Versuche, diese beiden Verbindungen zu isolieren, mißlingen. Im Falle der Acetobromfructose ist der Mißerfolg auf die Anwesenheit von Trityl-Verbindungen zurückzuführen, die eine Aufarbeitung ohne Wasserzugabe nicht möglich machen. Auch bei der Umsetzung von  $\beta$ -Pentaacetyl-fructose (VII) mit Acetylbromid in Gegenwart von zugesetztem Tritylbromid konnte keine Acetobromfructose mehr isoliert werden. Versuche einer andersartigen Abtrennung schlugen fehl.

Auch unsere Versuche,  $\beta$ -Pentaacetyl-fructose (VII) als Zwischenprodukt abzufangen, führten in keinem Fall zum Erfolg. Bei verminderter Reaktionszeit sank lediglich die Ausbeute an Tetraacetat, gleichzeitig wurde jedoch ein größerer Teil nicht umgesetzter Keto-ditryl-triacetyl-fructose zurückgewonnen.

Als wir dagegen bei einer Umsetzung von Keto-ditryl-triacetyl-fructose mit Acetylbromid etwas  $\beta$ -Pentaacetyl-fructose zufügten, konnten wir zumindest einen Teil an  $\beta$ -Pentaacetyl-fructose unverändert wiedergewinnen. Die Ausbeute an Tetraacetyl-fructose war erwartungsgemäß etwas höher.

Auf Grund der vorstehenden Versuche nehmen wir an, daß  $\beta$ -Acetobromfructose als Zwischenverbindung durchaus denkbar ist, wenn sie auch nicht in Substanz isoliert werden konnte. Dagegen scheint es nicht sicher, daß  $\beta$ -Pentaacetyl-fructose als definiertes Zwischenprodukt auftritt. Wir halten eine komplexartige Zwischenverbindung entsprechend der Formel IV für durchaus möglich.

Über den Reaktionsverlauf der Einwirkung von Acetylbromid auf Keto-ditryl-triacetyl-fructose unter Bildung von Tetraacetyl-fructose machen wir uns folgende Vorstellungen:

<sup>4)</sup> J. Amer. chem. Soc. 45, 2388 [1923].

<sup>5)</sup> D. H. Brauns, J. Amer. chem. Soc. 42, 1846 [1920].

<sup>6)</sup> Vergl. W. W. Binkley u. M. L. Wolfrom, J. Amer. chem. Soc. 68, 2171 [1946].

Bei den Trityläther-Gruppen kann man durch den elektrophilen Charakter des Sauerstoffatoms eine Verminderung der Elektronendichte am tertiären C-Atom der Trityl-Gruppe annehmen. Dies bildet den Angriffspunkt für das Acetylbromid: die Trityl-Gruppen werden als Kation abgespalten und bilden Tritylbromid; zurück bleibt ein „Zucker-Anion“ mit negativem Sauerstoff am C-Atom C<sup>1</sup> und C<sup>6</sup> und, vom Acetylbromid herrührend, „Acetylium-Ionen“. Während am C<sup>1</sup> nur eine Stabilisierung durch Acetat-Bildung möglich ist, laufen am C<sup>6</sup> zwei Konkurrenzreaktionen nebeneinander ab:

- a) Stabilisierung durch Pyranose-Ringschluß
- b) Stabilisierung durch Acetatbildung.

Bei Zimmertemperatur hat die Ringbildung den Vorrang, bei höherer Temperatur jedoch die Acetatbildung.

Man kann die Frage stellen, warum sich der Komplex IV nicht zu  $\beta$ -Pentaacetylfructopyranose (VII) stabilisiert. Falls eine „Vorstufe“ von  $\beta$ -Pentaacetylfructose wirklich auftritt — wir konnten sie, wie oben dargelegt, nie isolieren —, dann kann die Antwort nur die sein, daß vor der Stabilisierung zur Pentaacetylfructopyranose (VII) bereits die Bromierung zur Acetobromfructose eintritt.

Wenn unsere Überlegungen, daß Acetobromfructose als Zwischenprodukt der Tetraacetat-Bildung auftritt, richtig sind, so müssen für die Umsetzung der Keto-ditryl-triacetyl-fructose drei Moll. Acetylbromid eingesetzt werden: zwei zur Bildung von Tritylbromid, ein Mol. zur Bildung von Acetobromfructose; der Versuch bestätigte diese Annahme.

Wir erhielten in einem 10-g-Ansatz mit genau 2 Moll. Acetylbromid nur etwa 50% d. Th. an Tritylbromid und etwa 40% d. Th. an Tetraacetylfructose. Gleichzeitig fanden wir 5 g (50% d. Th.) nicht umgesetztes Ausgangsmaterial wieder. Als wir mindestens 3 Moll. Acetylbromid anwendeten, konnten wir fast die theoretisch zu erwartende Menge Tritylbromid sowie 60—70% d. Th. an Tetraacetat isolieren. Die Menge an Tetraacetylfructose entspricht etwa den Ausbeuten bei der Umsetzung von  $\beta$ -Pentaacetylfructose mit Acetylbromid in Essigsäureanhydrid zu Tetraacetylfructose. Die Tatsache, daß bei der Umsetzung mit 2 Moll. Acetylbromid nur 50% Tritylbromid entsteht, spricht für die große Bildungsneigung der Acetobromfructose.

Der von uns angenommene Reaktionsweg zeigt eine gewisse Ähnlichkeit mit der von B. Lindberg<sup>7)</sup> gegebenen Deutung der Umlagerung von  $\beta$ -Glucosiden in  $\alpha$ -Glucoside mittels Essigsäureanhydrids + Schwefelsäure bzw. + Perchlorsäure, bei der ein Acetylium-Kation für die Aufspaltung bzw. Bildung des Pyranringes verantwortlich gemacht wird. Ebenso erklären H. Burton und P. Prall<sup>8)</sup> mit dem Auftreten von Acetylium-Ionen bzw.  $\text{Ac}_2\text{OH}^+$ -Ionen die katalytische Beschleunigung der Acetylierung mit Perchlorsäure oder Bortrifluorid.

Wir haben deshalb zum Vergleich die acetylierende Trityl-Spaltung von Keto-ditryl-triacetyl-fructose (I) auch mit Essigsäureanhydrid + Perchlorsäure durchgeführt und konnten feststellen, daß in Analogie zur Acetylbromid-Spal-

<sup>7)</sup> Acta chem. scand. 3, 1153 [1949].

<sup>8)</sup> J. chem. Soc. [London] 1950, 1203.

<sup>9)</sup> G. Hagelloch, unveröffentlichte Arbeiten.

tung in der Kälte Tetraacetyl-fructose (II), bei kurzem Erwärmen auf 70° Keto-pentaacetyl-fructose (III) entsteht.

Im hiesigen Institut<sup>9)</sup> wurde die Acetylierung von Fructose mit Essigsäureanhydrid + Perchlorsäure durchgeführt. Wie bei der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid + Schwefelsäure nach Hudson und Brauns<sup>10)</sup> entstand hier  $\beta$ -Pentaacetyl-fructopyranose (VII). Wir führten die Acetylierung der Tetraacetyl-fructose (II) mit Essigsäureanhydrid + Perchlorsäure durch und kamen ebenfalls zu  $\beta$ -Pentaacetyl-fructose (VII). Es unterscheiden sich demnach hier bemerkenswerterweise die Endstufen der Essigsäureanhydrid + Perchlorsäure-Umsetzung von Tetraacetyl-fructose (II) und Keto-ditryl-triacetyl-fructose (I): aus ersterer (II) bildet sich  $\beta$ -Pentaacetyl-fructose (VII), aus I dagegen entsteht Keto-pentaacetyl-fructose (III). In diesem Fall ist es durch die Verschiedenheit der Endprodukte eindeutig erwiesen, daß beim Übergang von Keto-ditryl-triacetyl-fructose (I) in die Keto-pentaacetyl-Verbindung (III) nicht Tetraacetyl-fructose (II) als Zwischenprodukt auftreten kann, woraus sicher hervorgeht, daß die Umsetzung in der Wärme – unmittelbarer Austausch von Trityl gegen Acetyl – einen andern Verlauf nimmt als in der Kälte.

Da die Bildung von Tetraacetyl-fructose durch Einwirkung von Acetylbromid auf Keto-ditryl-triacetyl-fructose (I) ein hydrolysierendes Medium voraussetzt, in dem die Weiteracetylierung zu Ketopentaacetat III nicht möglich ist, muß die eingangs erwähnte Bildung von Ketopentaacetyl-fructose (III) aus Keto-ditryl-triacetyl-fructose (I) mittels Acetylbromids bei erhöhter Temperatur ebenfalls auf einem direkten Austausch von Trityl gegen Acetyl beruhen.

Bei der Reaktion mit Essigsäureanhydrid und Perchlorsäure in der Kälte kann nun nicht Acetobromfructose als Vorstufe der Tetraacetyl-fructose auftreten. Ob es eine bisher unbekannte Aceto-perchlorat-fructose ist, muß dahingestellt bleiben. Wir konnten lediglich zeigen, daß Tetraacetyl-fructose nicht direkt im Acetylierungsgemisch entsteht, sondern nur ein Verseifungsprodukt bei der Aufarbeitung ist.

Für die Hilfe bei der Durchführung dieser Untersuchungen danke ich der chem.-techn. Assistentin Frln. T. Heinkel.

### Beschreibung der Versuche

#### 1.3.4.5-Tetraacetyl- $\beta$ -fructopyranose (II) aus Keto-1.6-ditryl-3.4.5-triacetyl-fructose (I)

a) mit Acetylbromid in Essigsäureanhydrid<sup>11)</sup>: Es wurde eine 10-proz. Lösung von Acetylbromid in Essigsäureanhydrid hergestellt, indem Acetylbromid nach Wegnahme eines Vorlaufs in Essigsäureanhydrid hineindestilliert wurde, um die hydrolytische Spaltung des Acetylbromids durch Luftfeuchtigkeit auszuschließen. Von dieser Lösung wurden 10 g (entspr. etwa 2 Moll. Acetylbromid auf 1 Mol. Zucker) zu 3 g Keto-ditryl-triacetyl-fructose (I) (Darstellung s. I. Mittel.\*) gegeben; es wurde bei

<sup>10)</sup> J. Amer. chem. Soc. 37, 1283 [1915].

<sup>11)</sup> Bearbeitet von H. Zinner, Dissertat., Jena 1945.

Zimmertemperatur bis zur klaren Lösung geschüttelt. Nach 2–3 stdg. Stehenlassen (nach etwa 30 Min. begann die Abscheidung von Tritylbromid) wurde 1 Stde. im Eisschrank gekühlt, vom Tritylbromid scharf abgesaugt und mit wenigen ccm Essigsäureanhydrid gewaschen; es wurden 1.25 g Tritylbromid (50% d.Th.) erhalten. Das Filtrat wurde in 200 ccm mit Natriumacetat gepuffertes Eiswasser eingetropt. Das noch im Essigsäureanhydrid gelöste restliche Tritylbromid schied sich dabei als weißer Niederschlag ab. Nach Zersetzung des Essigsäureanhydrids und Filtration wurde mit festem Natriumhydrogencarbonat neutralisiert und die Lösung 3 mal gut mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach Trocknen und Verdampfen des Chloroforms i. Vak. bei 30° im Wasserbad hinterblieb ein Sirup, der meist von allein, sonst nach Zugabe von wenigen ccm Äther kristallisierte. Es wurden 0.5 g Tetraacetyl-β-fructopyranose II (37.8% d.Th.) vom Schmp. 128–130° und  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-90^\circ$  (in Chloroform) erhalten, die mit der nach E. Pacsu und F. Rich<sup>12)</sup> dargestellten Verbindung keine Schmelzpunkts-Erniedrigung ergab.

b) mit Acetylbromid in Chloroform: In 10 ccm über Diphosphorpentoxyd getrocknetes Chloroform wurden 4 g Acetylbromid (entspr. 8.57 Moll.) hineindestilliert. Bei Zugabe von 3 g Keto-ditrityl-triacetyl-fructose (I) trat sofort unter leichter Erwärmung Gelbfärbung und klare Lösung ein. Nach 2–3 Min. Stehenlassen wurde sofort i. Vak. bei Zimmertemperatur eingeeengt. Der Rückstand wurde mit wenig Aceton in etwa 200 ccm Wasser gegossen. Es schieden sich etwa 2 g Tritylcarbinol ab. Das Filtrat wurde mit Chloroform ausgeschüttelt und der Chloroform-Rückstand wie unter a) aufgearbeitet. Ausb. etwa 1.1 g Tetraacetyl-β-fructopyranose II (83.3% d.Th.) vom Schmp. 132° und  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-92.3^\circ$  (in Chloroform). Der Misch-Schmelzpunkt mit der nach Pacsu und Rich<sup>12)</sup> dargestellten Verbindung zeigte keine Erniedrigung.

c) mit Perchlorsäure in Essigsäureanhydrid: 3 g Keto-ditrityl-triacetyl-fructose (I) wurden in 30 ccm Essigsäureanhydrid aufgeschlämmt und dazu 0.06 ccm 70-proz. Perchlorsäure gegeben. Nach 18 stdg. Stehenlassen bei 0° wurde in mit Natriumacetat versetztes Eiswasser gegossen, neutralisiert und wie unter a) aufgearbeitet. Es wurden 0.3–0.5 g Tetraacetyl-fructose II vom Schmp. 124° erhalten, die nach einmaligem Umkristallisieren den Schmp. 129–130° und  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-90^\circ$  (in Chloroform) zeigten. Der Misch-Schmelzpunkt mit der nach Pacsu und Rich<sup>12)</sup> dargestellten Verbindung zeigte keine Erniedrigung.

#### 1.3.4.5-Tetraacetyl-β-fructopyranose (II) aus Pentaacetyl-β-fructopyranose (VII)

a) mit Acetylbromid in Essigsäureanhydrid: In 18 ccm Essigsäureanhydrid, in welches 9 g Acetylbromid hineindestilliert waren, wurden 3 g β-Pentaacetyl-fructose (VII) (dargestellt nach C. S. Hudson und D. H. Brauns<sup>19)</sup>) gelöst. Nach 1 stdg. Erwärmen auf 70° wurde in Eiswasser gegossen und zur Zersetzung überschüss. Essigsäureanhydrids und Acetylbromids einige Zeit gerührt. Nach Neutralisation mit festem Natriumhydrogencarbonat wurde mehrfach mit Chloroform ausgezogen; die weitere Aufarbeitung erfolgte wie in dem vorstehenden Abschnitt unter a) beschrieben. Es wurden 2 g β-Tetraacetyl-fructose (II) vom Schmp. 126–128° erhalten. Der Misch-Schmelzpunkt mit der nach Pacsu und Rich<sup>12)</sup> dargestellten Verbindung zeigte keine Erniedrigung.

b) mit Acetylbromid in Chloroform oder Kohlenstofftetrachlorid: 1.5 g β-Pentaacetyl-fructose wurden mit 10 ccm Chloroform oder Kohlenstofftetrachlorid nach Hineindestillieren von 2.5 g Acetylbromid 1 Stde. bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Dann wurde i. Vak. bei Zimmertemperatur eingeeengt, der Rückstand mit Aceton aus dem Kolben gespült, in Wasser gegossen und wie oben aufgearbeitet. Es wurden 1.1 g Tetraacetyl-fructose II vom Schmp. 126–128° erhalten. Der Misch-Schmelzpunkt mit der nach Pacsu und Rich<sup>12)</sup> dargestellten Verbindung zeigte keine Erniedrigung.

<sup>12)</sup> J. Amer. chem. Soc. 55, 3022 [1933].

Keto-pentaacetyl-fructose (III) aus Keto-ditryl-  
triacetyl-fructose (I)

a) mit Acetyl bromid in Essigsäureanhydrid bei 70°. In 20 ccm Essigsäureanhydrid, in welches 14 g Acetyl bromid hineindestilliert waren, wurden 3 g Keto-ditryl-triacetyl-fructose (I) gelöst und 2 Stdn. auf 70° erwärmt; die Lösung färbte sich dunkelbraun. Nach 1stdg. Stehenlassen im Eisschrank wurde vom abgeschiedenen Tryl bromid (4.2 g = 85.5% d. Th.) abgesaugt, mit wenig Acetanhydrid gewaschen und das Filtrat in 200 ccm Wasser (Natriumacetat-Zusatz) gegossen. Die weitere Verarbeitung erfolgte wie im vorstehenden Abschnitt unter a) beschrieben. Der Chloroform-Rückstand wurde mit etwas Äther versetzt; es kristallisierten insgesamt 1.22 g Rohprodukt aus ( $[\alpha]_D^{20}$ : +26°, in Chloroform). Nach Umkristallisieren aus Äthanol wurden 0.8 g reines Keto-fructose-pentäacetat III (Schmp. 67°,  $[\alpha]_D^{20}$ : +34.5° in Chloroform) erhalten; nach Aufarbeiten der Mutterlauge Gesamtausb. 1.05 g (50% d. Th.). Der Misch-Schmelzpunkt mit der nach F. B. Cramer und E. Pacsu<sup>13)</sup> dargestellten Verbindung zeigte keine Erniedrigung.

b) mit Perchlorsäure in Essigsäureanhydrid bei 70°. Es wurde bei gleichen Mengenverhältnissen wie bei der im vorstehenden Abschnitt unter c) beschriebenen Umsetzung bei 0° 10 Min. auf 70° erwärmt, langsam auf Zimmertemperatur abgekühlt und weitere 18 Stdn. bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Nach Eingießen in natriumacetathaltiges Eiswasser, Neutralisieren und Filtrieren wurde, wie im vorstehenden Abschnitt beschrieben, aufgearbeitet. Ausb. 0.5 g Keto-pentäacetyl-fructose vom Schmp. 65 bis 70° und  $[\alpha]_D^{20}$ : +35.4° (in Chloroform). Der Misch-Schmelzpunkt mit der nach Cramer und Pacsu<sup>13)</sup> dargestellten Verbindung zeigte keine Erniedrigung.

β-Acetobromfructose (V) aus β-Pentaacetyl-  
fructopyranose (VII)

a) mit Acetyl bromid in Essigsäureanhydrid: 2 g β-Pentaacetyl-fructose wurden mit 5 ccm Acetanhydrid und 4 ccm Acetyl bromid 2 Stdn. bei 50° stengelassen. Durch Verdampfen i. Vak. wurde der Überschuß an Anhydrid und Acetyl bromid entfernt und der braun gefärbte Rückstand 2 mal mit wenig Chloroform erneut i. Vak. eingedampft, um Säurespuren zu entfernen. Die Hauptmenge des sirupösen Rückstandes war zwar nicht zur deutlichen Kristallisation zu bringen, es zeigte sich aber nach Vorreiben mit wenig Petroläther unter dem Mikroskop die für die Acetobromfructose typische Rosetten-Bildung<sup>14)</sup>.  $[\alpha]_D^{20}$ : -145° (in Chloroform) (Lit. 4); Schmp. 65°;  $[\alpha]_D^{20}$ : -189.1°, in Chloroform).

b) mit Acetyl bromid in Chloroform oder Kohlenstofftetrachlorid: 1.7 g β-Pentaacetyl-fructose wurden mit 5 ccm Chloroform bzw. Kohlenstofftetrachlorid und 2.6 g Acetyl bromid 12 Stdn. bei Zimmertemperatur stengelassen. Es wurde mit etwa 20 ccm Chloroform verdünnt, 1 mal mit Eiswasser, dann mit sehr verdünnter eisgekühlter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und anschließend nochmals mit Eiswasser durchgeschüttelt. Nach Trocknen mit wasserfreiem Natriumsulfat (15 Min. unter Eiskühlung) wurde das Lösungsmittel bei 30° Badtemperatur i. Vak. abdestilliert. Der hellgelbe Sirup kristallisierte teilweise in den für diese Verbindung typischen Rosetten, in einigen Fällen erst nach Animpfen mit krist. Acetobromfructose, die durch Verreiben einer kleinen Menge des Sirups mit Petroläther auf einem Objektträger erhalten wurde. Es wurden 0.5 bis 0.8 g krist. Substanz erhalten; Schmp. 50°,  $[\alpha]_D^{21}$ : -171° (in Chloroform). Nach etwa 20 Min. begann bereits Zersetzung unter Entwicklung von Bromwasserstoff-Dämpfen und Dunkelfärbung<sup>14)</sup>.

<sup>13)</sup> J. Amer. chem. Soc. 59, 1148 [1937].

<sup>14)</sup> Die bereits von D. H. Brauns<sup>4)</sup> beschriebenen Eigenschaften: Rosettenförmige Kristallform, äußerst leichte Zersetzlichkeit (innerhalb 30 Min.) unter HBr-Entwicklung und Braunfärbung, sowie die starke Linksdrehung, die wir sämtlich bei Nacharbeitung nach Brauns ebenfalls feststellten, schließen m. E. Zweifel an der Identität mit Acetobromfructose aus. Die geringe Haltbarkeit der Verbindung erlaubte keine weitere Identifizierung.

**$\beta$ -Acetochlorfructose (VI) aus Pentaacetyl- $\beta$ -fructopyranose (VII) mit Acetylchlorid in Chloroform**

1 g  $\beta$ -Pentaacetyl-fructose wurde mit 10 ccm Chloroform und 2 ccm Acetylchlorid 2 Stdn. bei Zimmertemperatur stehengelassen. Die Aufarbeitung erfolgte wie vorstehend. Es wurden 0.4 g  $\beta$ -Acetochlorfructose vom Schmp. 72–80° und  $[\alpha]_D^{20}$ : –149° in Chloroform erhalten (nach D. H. Brauns<sup>5</sup>): Schmp. 83°;  $[\alpha]_D^{20}$ : –160.9° in Chloroform). Der Misch-Schmelzpunkt mit der nach Brauns dargestellten Verbindung ergab keine Erniedrigung.

**Keto-pentaacetyl-fructose (III) aus 1.3.4.5-Tetraacetyl- $\beta$ -fructopyranose (II) durch Acetylbromid in Essigsäureanhydrid**

3 g  $\beta$ -Tetraacetyl-fructose wurden in 18 ccm Essigsäureanhydrid gelöst, in welche 7 g Acetylbromid hineindestilliert waren. Nach 75 Min. Stehenlassen bei 70° wurde in Eiswasser eingerührt und durch weiteres Rühren überschüss. Essigsäureanhydrid und Acetylbromid zersetzt. Nach Neutralisieren mit festem Natriumhydrogencarbonat wurde 3mal mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach Trocknen der Chloroform-Lösung wurde das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand kristallisierte schwer, da ein Gemisch von Tetraacetyl- und Keto-pentaacetyl-fructose vorlag. Bei Zusatz von Äther kristallisierten zunächst 0.8 g dieses Gemisches aus ( $[\alpha]_D^{20}$ : –4.2° in Chloroform; Schmp. 70–110°), das mit Äther getrennt werden konnte. Als Zweitkristallisation wurden 1.2 g Keto-pentaacetyl-fructose erhalten (Schmp. 65–67°;  $[\alpha]_D^{20}$ : +25.4° in Chloroform). Der Misch-Schmelzpunkt mit der nach Cramer und Pacsu<sup>13</sup>) dargestellten Verbindung ergab keine Erniedrigung.

**127. Karl Ernst Schulte und Kurt Philipp Reiss: Zur Kenntnis der Acetylen-carbonsäuren, I. Mitteil.: Die Darstellung der Hexin-(5)-säure**

[Aus der Deutschen Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie, München]

(Eingegangen am 4. April 1953)

Es wird die Darstellung der Hexin-(5)-säure durch Malonestersynthese aus 1-Brom-butin-(3) und durch Nitril-Synthese aus 1-Jodpentin-(4) beschrieben.

Von den Isomeren der *n*-Hexinsäure sind bisher nur die Hexin-(2)-säure und Hexin-(3)-säure dargestellt worden; erstere ist aus Pentinnatrium<sup>1-3</sup>) durch Carboxylierung oder aus dem zugehörigen Ester durch Umsetzung mit Chlorameisensäureester<sup>2</sup>) zugänglich, die letztgenannte durch Isomerisierung von Sorbinsäure mit alkohol. Alkalilauge bei 170°<sup>4</sup>).

Für die Darstellung der Hexin-(5)-säure wurde zunächst der Weg über das Butin-(3)-ol-(1) (I), das nach Angaben von A. D. Macallum<sup>5</sup>) aus Äthylenoxyd und Natriumacetylid in flüssigem Ammoniak dargestellt wurde, gewählt. Mit Phosphortribromid läßt sich dieser Alkohol in das 1-Brom-butin-(3) (II)

<sup>1</sup>) A. L. Favorsky, J. prakt. Chem. **37**, 417 [1888].

<sup>2</sup>) Ch. Moureu u. R. Delange, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **136**, 552 [1903]; Bull. Soc. chim. France [3] **29**, 648 [1903].

<sup>3</sup>) A. O. Zoss u. G. F. Hennion, J. Amer. chem. Soc. **63**, 1151 [1941].

<sup>4</sup>) T. Maruyama u. B. Suzuki, Proc. Imp. Acad. [Tokyo] **7**, 265 [1931]; C. **1931** II, 2594.

<sup>5</sup>) U.S.-Patent 2125384 [1938].