

Äthanol werden 2 g β -Galaktobiose amorph erhalten. Schmp. 108°C , $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$: +20.0 (H_2O). Die so isolierte β -Galaktobiose zeigt nach Willstätter und Schudel keinen Reduktionswert.

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ (342.3) Ber. C 42.10 H 6.42 Gef. C 41.71 H 6.46

Darstellung von Isosaccharose-oktaacetat

Die eingesetzte 1.3.4.6-Tetraacetyl-fructofuranose¹⁶⁾ wurde durch Hochvakuum-Destillation¹⁾ gereinigt.

2-Chlor-1.2.4.6-tetraacetyl-fructofuranose wurde nach Irvine, Oldham und Skinner¹⁶⁾ hergestellt.

Umsetzungen erfolgten nach der von uns modifizierten Vorschrift von McCloskey, Pyle und Coleman¹⁵⁾.

a) Kondensation der α -Acetobromglucose mit 1.3.4.6-Tetraacetyl-fructofuranose: 75 g α -Acetobromglucose werden unter den bereits angegebenen Bedingungen mit 50 g Tetraacetyl-fructofuranose umgesetzt. Nach Abdestillieren des Benzols im Wasserstrahlvakuum wird der verbliebene Rückstand im Hochvakuum fraktioniert und die Monosaccharid-tetraacetate abgetrennt. Die Disaccharid-Fraktion geht bei 190°C (10^{-3} Torr, Metallbad 245°C) über und kristallisiert spontan aus Äthanol. Ausb. 2.5 g (2% d.Th.); Schmp. 129.5°C , $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$: +30.2 (CHCl_3).

b) Kondensation der 2-Chlor-1.3.4.6-Tetraacetyl-fructofuranose mit 2.3.4.6-Tetraacetyl- β -*D*-glucose: Unter denselben Bedingungen, wie zuletzt angegeben, werden 75 g Acetochlorfructofuranose¹⁶⁾ mit 50 g Tetraacetyl-glucose¹⁸⁾ umgesetzt. Es werden 4.5 g Oktaacetyl-isosaccharose erhalten. Ausb. 4% d.Th.; Schmp. 130°C , $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$: +29.8 (CHCl_3).

Die bei den Kondensationen erhaltenen Isosaccharose-oktaacetate zeigen beim Misch-Schmelzpunkt mit der nach Irvine, Oldham und Skinner¹⁶⁾ dargestellten Oktaacetyl-isosaccharose keine Erniedrigung.

211. Hellmut Bredereck und Günther Hörschele: Chlorzinkreaktionen in der Kohlenhydratreihe

[Aus dem Institut für Organische Chemie und organisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule Stuttgart]

(Eingegangen am 23. Juli 1953)

Es wurde die Einwirkung von Zinkchlorid auf acetylierte Zucker in der Schmelze untersucht. Dabei wurden neben der schon beschriebenen Kondensation drei weitere Wirkungsweisen — Umlagerung, Anhydridbildung, Acetylwanderung — aufgefunden.

Obwohl Zinkchlorid in der Kohlenhydratchemie schon früh als Katalysator verwandt wurde, liegen nur sehr wenig Untersuchungen über die direkte Einwirkung auf Zuckerderivate in geschmolzenem Zustand vor. Im Zusammenhang mit Arbeiten über die thermische Kondensation von Tetraacetylmonosen mit freier, reduzierender Oxygruppe zu nichtreduzierenden Disacchariden¹⁾ haben wir auch andere acetylierte Zuckerderivate in der Schmelze mit Zinkchlorid umgesetzt und dabei die nachfolgend aufgeführten Reaktionstypen gefunden (Tafel I):

¹⁾ H. Bredereck, G. Hörschele u. K. Ruck, s. vorstehende Abhandlung.

Tafel 1. Einwirkung von Zinkchlorid auf acetylierte Zucker

Reaktionstyp	Ausgangssubstanz	Reaktionsprodukt
Kondensation ¹⁾	Tetraacetyl-monosen mit freiem Lactolhydroxyl →	Oktaacetyl-disaccharide vom Trehaloseotypus
Umlagerung	β-Pentaacetyl-aldosen → Pentaacetyl-ketosen mit Ringstruktur →	α-Pentaacetyl-aldosen Pentaacetyl-ketosen mit Ketostruktur
Anhydridbildung	Tetraacetyl-monosen mit freier 6-Stellung } → 6-Triacetyl-tetraacetyl-monosen }	1.6-Anhydro-2.3.4-triacetyl-monosen
Acetylwanderung	2.3.4-Triacetyl-α-methylglucosid → 1.2.3.4-Tetraacetyl-β-d-glucose (in Aceton) →	2.3.6-Triacetyl-α-methylglucosid 1.2.3.6-Tetraacetyl-β-d-glucose

Umlagerung

Schon im Jahre 1889 haben E. Erwig und W. Königs²⁾ die umlagernde Wirkung von Zinkchlorid in Essigsäureanhydrid auf β-Pentaacetyl-monosen erkannt. Hudson und Mitarbb.³⁾ haben sich dieser Methode bedient und zahlreiche α-Acetate von Zuckern erstmalig dargestellt. In der Literatur finden sich jedoch keine Angaben über die Einwirkung von Zinkchlorid auf voll acetylierte Zucker in der Schmelze.

a) Pentaacetyl-aldosen

Bei der Einwirkung von Chlorzink auf β-Pentaacetyl-aldosen bei 140° erfolgt innerhalb weniger Minuten Umlagerung zum α-Pentaacetylzucker. Tafel 2 zeigt die Versuchsergebnisse.

Tafel 2. Umlagerung von β-Pentaacetyl-aldosen durch Schmelzen mit ZnCl₂

Eingesetztes Zuckerderivat (5 g)	$[\alpha]_D^{20}$	Menge ZnCl ₂	Reaktionsdauer	$[\alpha]_D^{20}$ Gleichgew.	Menge an krist. Umlagerungsprod.
β-Pentaacetyl-glucose	+4°	2 g	2 Min.	+71.8°	2.8 g $[\alpha]_D^{20}$: +96°
β-Pentaacetyl-glucose	—	3 g	2 Min.	+75.1°	3.0 g „ +94.5°
β-Pentaacetyl-glucose	—	3 g	4 Min.	+78.7°	2.5 g „ +98.7°
α-Pentaacetyl-glucose	+10°	3 g	2 Min.	+93.4°	3.1 g „ +99.2°
α-Pentaacetyl-glucose	—	3 g	4 Min.	+92.4°	2.7 g „ +98.7°
β-Pentaacetyl-galaktose	+25°	3 g	2 Min.	+87.5°	2.7 g „ +103.0°

Präparativ bietet diese Methode keine Vorteile gegenüber den bekannten Umlagerungen in Lösung. Wie aus den Versuchswerten hervorgeht, konnte trotz Variation der Menge Zinkchlorid und der Reaktionsdauer das Gleichgewicht von der β-Seite aus nicht erreicht werden. Dies rührt z.Tl. davon

²⁾ Ber. dtsoh. chem. Ges., 22, 1464, 2207 [1889].

³⁾ C. S. Hudson u. J. M. Johnson, J. Amer. chem. Soc. 37, 1270, 2748 [1915]; C. S. Hudson u. J. K. Dale, ebenda 37, 1280 [1915]; C. S. Hudson u. H. O. Parker, ebenda 37, 1589 [1915].

her, daß eine vollkommene Durchmischung der zähflüssigen Schmelze mit Zinkchlorid nicht möglich ist und damit β -Pentaacetyl-aldose der Umlagerung entzogen wird. Wir sind der Ansicht, daß auch bei Umlagerungen in der Schmelze wie bei Umlagerungen mit Zinkchlorid in Essigsäureanhydrid⁴⁾ 9 Tle. α -Form und 1 Tl. β -Form im Gleichgewicht vorliegen, denn α -Methyl-glucosid-tetraacetat scheint gegenüber Zinkchlorid weitgehend stabil zu sein, während β -Methyl-glucosid-tetraacetat in der Schmelze nur teilweise umgelagert werden kann.

b) Pentaacetyl-ketosen mit Ringstruktur

Anders liegen die Verhältnisse bei ringförmigen Pentaacetyl-ketosen, deren bekanntester Vertreter β -Pentaacetyl-fructopyranose ist. F. B. Cramer und E. Pacsu⁵⁾ fanden, daß β -Pentaacetyl-fructose durch Zinkchlorid/Essigsäureanhydrid nur eine geringe Umlagerung erfährt und das Gleichgewicht ganz auf der Seite des β -Acetates liegt. Wir übertrugen nun die Methode der Zinkchloridumlagerung in der Schmelze auf β -Pentaacetyl-fructose und erhielten nach Aufarbeitung durch Destillation im Hochvakuum reine Pentaacetyl-*ke*-fructose mit 20% Ausbeute. Eine direkte Überführung von Ring- in Ketoform bei vollacetylierten Zuckern war bisher nicht bekannt. Es ist bemerkenswert, daß unter diesen extremen Bedingungen, die zu teilweiser Zersetzung führen, eine Umlagerung von Ring- in Ketostruktur stattfindet.

Da anzunehmen war, daß diese Umlagerung allgemeine Gültigkeit besitzt, setzten wir Pentaacetyl-fructofuranose unter denselben Bedingungen mit Zinkchlorid um und konnten auch hier Pentaacetyl-*ke*-fructose mit 25% Ausbeute isolieren. Ebenso ließ sich α -Pentaacetyl-*l*-sorbopyranose⁶⁾ in das betreffende Ketopentaacetat überführen.

Pentaacetyl-fructofuranose ist in der Literatur nicht beschrieben. Wir stellten dieses Pentaacetat einmal durch Acetylierung von 1.3.4.6-Tetraacetyl-fructofuranose, außerdem durch Spaltung von Triacetyl-inulin unter acetylierenden Bedingungen dar. Wie alle acetylierten Fructofuranosen konnte auch das Pentaacetat nur als Sirup isoliert werden, die Reindarstellung erfolgte durch Hochvakuum-Destillation. Es ist bemerkenswert, daß sich Tetraacetyl-fructofuranose mittels Essigsäureanhydrids/Zinkchlorids zu Pentaacetyl-fructofuranose acetylieren läßt, während das Tetraacetat der Fructopyranose unter denselben Acetylierungsbedingungen in Pentaacetyl-*ke*-fructose übergeführt wird. Wir konnten diesen Befund durch das UV-Spektrum der entstandenen Pentaacetyl-fructofuranose (Fehlen des für *ke*-Fructosen spezifischen Absorptionsmaximums bei 280 μ)⁷⁾ sicherstellen.

Maßgeblich für die Umlagerung scheint die Stabilität der Ketoform zu sein, die selbst während der Chlorzinkschmelze keine Veränderung erleidet. Im Gegensatz zur Umlagerung der β -Pentaacetyl-aldosen findet also eine irreversible Umwandlung statt.

Keine Umlagerung dieser Art zeigten die Tetraacetate von Ketosen mit freiem Lactolhydroxyl. Es fand teilweise Kondensation zu Oktaacetyl-disacchariden statt, teilweise konnte das unveränderte Ausgangsmaterial zurückgewonnen werden.

⁴⁾ C. L. Jungius, Z. physik. Chem. **52**, 101 [1905].

⁵⁾ J. Amer. chem. Soc. **59**, 711 [1937].

⁶⁾ H. H. Schlubach, G. Graefe, Liebigs Ann. Chem. **532**, 211 [1937].

⁷⁾ H. Bredereck, G. Höschele u. W. Huber, Chem. Ber. **86**, 1272 [1953].

Anhydridbildung (mitbearbeitet von H. Waldmann)

Während bei der Einwirkung von Zinkchlorid auf partiell acetylierte Zucker mit freier, reduzierender Oxygruppe die Bildung von Disacchariden vom Trehalosetypus unter intermolekularer Wasserabspaltung erfolgt¹⁾, findet bei den acetylierten Zuckern mit freier alkoholischer Oxygruppe eine andere Reaktion statt. Wird 1.2.3.4-Tetraacetyl- β -*D*-glucose mit Zinkchlorid zusammengesmolzen, so erhält man mit 35–40 % Ausbeute Triacetyl-laevoglucosan. Es findet also eine innermolekulare Kondensation unter Abspaltung von Essigsäure und Ausbildung eines spannungsfreien fünfgliedrigen Anhydridringes statt. In präparativer Hinsicht ist es bedeutungsvoll, daß an Stelle acetylierter Monosaccharide mit freier 6-Stellung deren präparative Vorstufe, die entsprechenden acetylierten 6-Trityl-äther verwandt werden können. Auch auf diesem Wege gelingt es, Triacetyl-laevoglucosan mit 35 % Ausbeute zu isolieren. Aus 6-Trityl-tetraacetyl- β -galaktose erhielten wir entsprechend Triacetyl-galaktosan.

Wir haben auch 5-Trityl-triacetyl-ribose⁸⁾ mit Zinkchlorid in der Schmelze umgesetzt, in der Erwartung, 1.5-Anhydro-diacetyl-ribofuranose zu erhalten. Jedoch bildete sich 1.5'–5.1'-Tetraacetyl-diribofuranose-anhydrid, das nach G. R. Barker und M. V. Lock⁹⁾ auch bei der Umsetzung von 5-Trityl-triacetyl-ribose mit Bromwasserstoff/Eisessig entsteht.

Bisher waren 1.6-Anhydro-hexosen nach verschiedenen Methoden zugänglich: Durch Einwirkung von Barytlauge auf β -Glucoside¹⁰⁾, durch Pyrolyse von Kohlenhydraten¹¹⁾, durch Cyclisierung von 1-Ammoniumbasen¹²⁾ und in neuerer Zeit durch alkalische Verseifung von 1-Fluor-glucose¹³⁾. Die Vorteile unserer Methode gegenüber den seither beschriebenen Verfahren liegen in der leichten Zugänglichkeit des Ausgangsmaterials und der direkten Isolierung des acetylierten Zuckeranhydrids.

Bei näherer Untersuchung zeigte sich, daß Triacetyl-laevoglucosan unter den vorliegenden Bedingungen gegenüber Zinkchlorid nicht indifferent ist. Es konnten nach 2 Min. Reaktionszeit nur noch 55 % unverändertes Ausgangsmaterial zurückerhalten werden. Daher muß die Einwirkungsdauer von $ZnCl_2$ auf die 6-Trityl-1.2.3.4-tetraacetyl- β -*D*-glucose auf ein Mindestmaß beschränkt werden.

Ein weiterer, die Ausbeute bestimmender Faktor ist der Wassergehalt des verwendeten Zinkchlorids (Abbild. S. 1290).

⁸⁾ H. Bredereck, M. Köthnig u. E. Berger, Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 956 [1940].

⁹⁾ J. chem. Soc. [London] **1950**, 23.

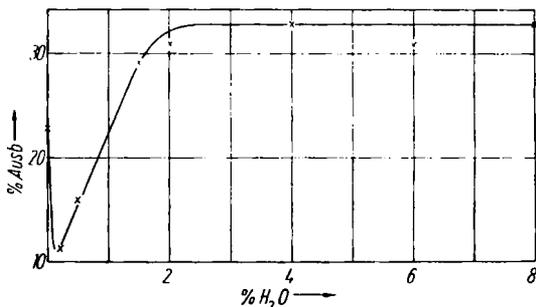
¹⁰⁾ C. Tanret, C. R. heb. Séances Acad. Sci. **119**, 185 [1894]; E. Montgomery, N. K. Richtmyer u. C. S. Hudson, J. Amer. chem. Soc. **65**, 1848 [1943], **64**, 1483 [1942], **65**, 3 [1943].

¹¹⁾ Z. B. A. Pictet u. I. Sarasin, Helv. chim. Acta **1**, 87 [1918]; A. Pictet u. M. Cramer, ebenda **3**, 640 [1920]; G. Zemplén u. A. Gerecs, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 1545 [1931].

¹²⁾ P. Karrer u. A. P. Smirnoff, Helv. chim. Acta **4**, 817 [1921].

¹³⁾ F. Micheel u. K. O. Hagel, Chem. Ber. **85**, 1087 [1952].

Das Vorliegen eines Ausbeuteminimums bei einem Wassergehalt von 0.2% spricht dafür, daß die Anhydridbildung nach 2 verschiedenen Reaktionsmechanismen erfolgt. In beiden Fällen nehmen wir primär die Bildung eines Zinkchloridkomplexes (II) an. Bei absolut wasserfreiem Arbeiten ist der Metallkomplex beständig, und Triacetyl-laevoglucosan und Tritylcarbinol entstehen erst während der Aufarbeitung. Wird wasserhaltiges Zinkchlorid verwendet, so erfolgt primär Tritylabsplattung als Tritylcarbinol, und Triacetyl-laevoglucosan entsteht durch anschließende Kondensation, was an der Verfärbung der Schmelze und dem auftretenden Essigsäuregeruch erkannt wird.



Abbild. Abhängigkeit der Ausbeute an Triacetyl-laevoglucosan (Ordinate) bei der Umsetzung seiner Trityl-Verbindung vom Wassergehalt des Zinkchlorids (Abszisse)

Im Laevoglucosan ist der Anhydridring β -glucosidisch festgelegt. Eine Modellbetrachtung läßt erkennen, daß Anhydridbildung aus 6-freier Tetraacetyl-glucose bzw. deren Trityläther nur bei β -ständiger Acetylgruppe am Kohlenstoffatom C¹ erfolgen kann. Experimentell ließ sich diese Annahme bestätigen. Wird 6-Trityl-tetraacetyl- α -*D*-glucose der Einwirkung von Zinkchlorid unterworfen, so findet praktisch keine Anhydridbildung statt.

In diesem Zusammenhang war noch die Frage zu klären, ob durch gleichzeitig stattfindende Umlagerung von 6-Trityl-tetraacetyl- β -glucose in die α -Form die Ausbeute erniedrigt wird. Wir glauben, diese Frage verneinen zu können, da eine Umlagerung von 6-Trityl-tetraacetyl- β -glucose durch Zinkchlorid in Essigsäureanhydrid nicht erfolgt, solange die Tritylgruppe sich in 6-Stellung befindet¹⁴⁾. Durch Hochvakuum-Destillation ließ sich das nicht umgesetzte Ausgangsmaterial wiedergewinnen. Es zeigte keine Änderung des Drehwertes.

Acetylwanderung (mitbearbeitet von U. Kleeberg)

Wir versuchten nun, die Möglichkeit einer Anhydridbildung durch Blockierung der 1-Stellung auszuschließen, und ließen auf 2.3.4-Triacetyl- α -methylglucosid Zinkchlorid einwirken. Überraschenderweise trat nun Acetylwanderung ein, der Zucker ließ sich nach der Chlorzinkschmelze nicht mehr tritylieren, und wir konnten nach Destillation im Hochvakuum 2.3.6-Triacetyl- α -methylglucosid als Sirup rein erhalten.

2.3.6-Triacetyl- α -methylglucosid ist nicht in kristalliner Form bekannt. Helferich und Mitarbb.¹⁵⁾ haben festgestellt, daß 6-freies Triacetyl- α -methylglucosid unter dem Einfluß von Spuren Alkali Acetylwanderung zeigt, jedoch liegen keine Angaben über das

¹⁴⁾ K. Ruck, Dissertat. Stuttgart, 1953.

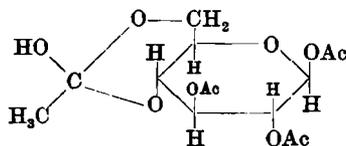
¹⁵⁾ B. Helferich, H. Bredereck u. A. Schneidmüller, Liebigs Ann. Chem. 458, 111 [1927].

isolierte Umlagerungsprodukt vor. A. Nowakowski und Z. Mroczkowski¹⁶⁾ haben aus 2.3-Diacetyl-4.6-benzyliden- α -methyl-glucosid 2.3.6-Triacetyl- α -methyl-glucosid dargestellt und gaben einen Drehwert von $[\alpha]_D^{20}$: $+110^\circ$ (CHCl_3) an. Alle unsere Bemühungen, ein nach der Acetylwanderungsmethode von Helferich oder nach unserer Zinkchloridumlagerung dargestelltes Präparat zur Kristallisation zu bringen, scheiterten. Der Drehwert betrug in beiden Fällen $[\alpha]_D^{20}$: $+115^\circ$ (CHCl_3). Auch nach Tosylierung konnte kein kristalliner Zucker isoliert werden.

Vorteilhafter läßt sich die Acetylwanderung mittels Zinkchlorids und anderer Komplexbildner wie Berylliumchlorid und Eisen(III)-chlorid in Aceton unter milden Bedingungen durchführen. So kann mit 35% Ausbeute aus 6-freier Tetraacetyl-glucose 1.2.3.6-Tetraacetyl- β -*d*-glucose dargestellt werden.

Nachdem wir festgestellt hatten, daß sich Trityläther mittels Zinkchlorids in Essigsäureanhydrid spalten lassen – aus 6-Trityl-tetraacetyl- β -glucose erhält man unter diesen Bedingungen α -Pentaacetyl-glucose¹⁴⁾ – war es naheliegend, vom acetylierten 6-Trityl-Zucker auszugehen und Tritylabspaltung und Acetylwanderung in einer Operation durchzuführen. In siedendem Aceton findet jedoch keine Tritylabspaltung statt, in höher siedenden Lösungsmitteln, wie Äthylglykol, wird wohl der Tritylrest abgespalten, aber es konnte kein einheitliches Reaktionsprodukt gefaßt werden. Bei der Durchführung der Reaktion in Aceton im Bombenrohr bei 100°C entstand Triacetyl-laevoglucosan. Es ist also lediglich eine Frage der Reaktionstemperatur, ob Anhydridbildung oder Acetylwanderung erfolgt, wenn man primär eine Spaltung des Trityläthers annimmt.

Bisher wurde als Charakteristikum der Acetylwanderung angesehen, daß diese Umlagerung unter dem Einfluß von Spuren Alkali erfolgt und intermediär über Orthoacetate^{17,18)} (I) erfolgt.



I

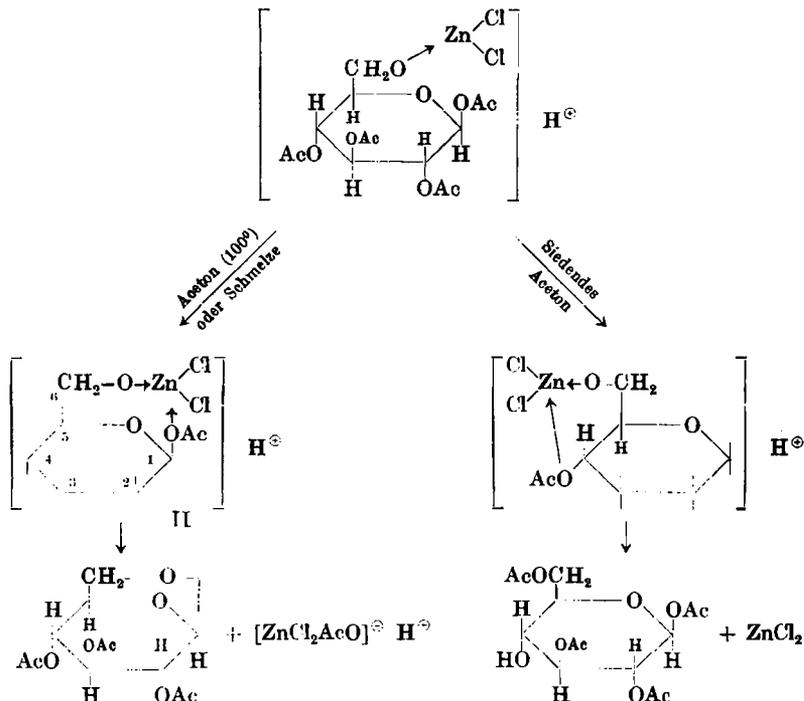
In unserem Fall wird die Umlagerung ohne Zweifel über einen Zinkchlorid-Zwischenkomplex verlaufen. Wir möchten den Reaktionsmechanismus der Anhydridbildung und der Acetylwanderung in Anlehnung an die Vorstellungen von H. Meerwein¹⁹⁾ wie folgt formulieren:

¹⁶⁾ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 218, 357 [1944].

¹⁷⁾ E. Fischer, Ber. dtsch. chem. Ges. 53, 1621, 1634 [1920].

¹⁸⁾ B. Helferich u. A. Müller, Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 2142 [1930].

¹⁹⁾ Liebigs Ann. Chem. 455, 227 [1927].



Für geschickte Mithilfe bei der Durchführung dieser Arbeit danken wir Herrn stud. chem. G. Morlock. Weiterhin danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie der Vereinigung von Freunden der Techn. Hochschule Stuttgart für finanzielle Unterstützung der Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Umlagerung

a) von β -Pentaacetyl-aldosen in α -Pentaacetyl-aldosen: Jeweils 5 g Zucker werden bei 140–145° C in einem starkwandigen Reagensglas mit Zinkchlorid behandelt, das Reaktionsgemisch gut durchgerührt und die heiße Schmelze nach 2 Min. in wenig Chloroform aufgenommen. Der Chloroformauszug wird mit wenig Wasser und zuletzt mit Bicarbonatlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Destillationsrückstand im Hochvakuum fraktioniert destilliert²⁰⁾, um geringe Anteile gebildeten Disaccharids abzutrennen. Der Drehwert der Monosaccharidfraktion wurde als Gleichgewichtsdrehwert angesehen.

b) von Pentaacetyl-ketosen (mit Ringstruktur) in Keto-pentaacetate: 5 g β -Pentaacetyl-fructopyranose²¹⁾ werden bei 130° C mit 1.5 g Zinkchlorid (Merck) versetzt (ohne vorherige Trocknung). Die Schmelze färbt sich sofort dunkel und wird auffallend dünnflüssig; es kann ein deutlicher Essigsäuregeruch wahrgenommen werden. Nach 40 Sek. wird die Schmelze in 40 ccm Chloroform gegossen, mit wenig Eiswasser gewaschen und durch Schütteln mit einer gesättigten Bicarbonatlösung neutralisiert. Der Chloroformauszug ist nach Stehenlassen über Natriumsulfat und etwas Aktivkohle noch stark gefärbt. Nach Abfiltrieren wird das Filtrat i. Vak. bei Zimmertemperatur eingengt.

²⁰⁾ H. Bredereck u. G. Höschele, Chem. Ber. 86, 47 [1953].

²¹⁾ C. S. Hudson u. D. H. Brauns, J. Amer. chem. Soc. 37, 1283 [1915].

Bei der Destillation geht bei $110^{\circ}\text{C}/10^{-4}$ Torr ein fast wasserklarer Sirup über, der sofort aus Alkohol kristallisiert; Schmp. 67° , $[\alpha]_D^{25}$: $+35.6^{\circ}$ (CHCl_3). Misch-Schmp. mit Pentaacetyl-*ke*-fructose²²⁾ ergab keine Erniedrigung; Ausb. 0.95 g (20% d.Th.).

1.2.3.4.6-Pentaacetyl-fructofuranose

a) aus 1.3.4.6-Tetraacetyl-fructofuranose²³⁾: 6.5 g Tetraacetyl-fructofuranose werden in 20 ccm frisch destilliertem Essigsäureanhydrid gelöst und zu einem auf -15° gekühlten Acetylierungsgemisch aus 20 ccm Essigsäureanhydrid und 1.6 ccm konz. Schwefelsäure unter starkem Rühren innerhalb von 20 Min. zugetropft. Nach weiteren 30 Min. Rühren werden 100 ccm Eiswasser zugegeben und 2 Stdn. gerührt. Nach Neutralisieren mit Natriumhydrogencarbonat und Absaugen vom ausgeschiedenen Natriumacetat wird Filtrat und Filtrückstand mit insgesamt 200 ccm Chloroform extrahiert. Nach Trocknen der Chloroformauszüge über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Der erhaltene Sirup wird einer Hochvakuum-Destillation bei 10^{-3} Torr unterworfen; Sdp. 110° , $[\alpha]_D^{25}$: $+34.4^{\circ}$ (CHCl_3). Ausb. 4.5 g (62% d.Th.).

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ (390.3) Ber. C 49.23 H 5.68 CH_3CO 55.13 Gef. C 49.19 H 5.78 CH_3CO 55.7

Eine Acetylierung zu Pentaacetyl-fructofuranose kann auch mittels Essigsäureanhydrids/Zinkchlorids erreicht werden unter den Bedingungen der Acetylierung von Tetraacetyl-fructo-pyranose zu Ketopentaacetat²⁴⁾.

b) aus Inulin-triacetat²⁵⁾ (bearbeitet von K. Ruck¹⁴⁾): 5 g Inulin-triacetat werden in 50 ccm Essigsäureanhydrid gelöst, auf 0° abgekühlt und mit 3 Tropfen Perchlorsäure versetzt. Es wird 24 Stdn. bei 0° gerührt, dann das Reaktionsgemisch in 500 ccm Eiswasser (mit Natriumacetat gepuffert) eingerührt und die wäßrige Lösung mit Bicarbonat neutralisiert. Vom nicht umgesetzten Inulin-triacetat, das sich als schwammiger, dunkler Sirup abscheidet, wird dekantiert und die wäßrige Lösung 5mal mit je 50 ccm Chloroform extrahiert, die vereinigten Auszüge durch sorgfältiges Ausschütteln mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung von allen Säurespuren befreit und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abfiltrieren vom Trockenmittel wird das Chloroform i. Vak. abdestilliert und der zurückgebliebene Sirup wie oben im Hochvakuum destilliert. Ausb. 2 g (28% d.Th.); $[\alpha]_D^{25}$: 38.6° (CHCl_3).

Ber. CH_3CO 55.13 Gef. CH_3CO 55.2, 55.0²⁶⁾

Anhydridbildung

Triacetyl-laevoglucosan aus 6-Trityl-tetraacetyl- β -*d*-glucose: 5 g 6-Trityl-tetraacetyl-glucose²⁷⁾ werden in einem Porzellantiegel geschmolzen und bei 150° bis 160° mit 3 g Zinkchlorid (Wassergehalt siehe oben) gut vermischt. Nach 2 Min. Kondensationsdauer wird die dunkelbraune Schmelze in 20 ccm Chloroform gegossen und die Kondensation mit weiteren 5 g Zucker wiederholt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird der verbliebene Sirup in 25 ccm Eiswasser eingerührt, vom Niederschlag abgesaugt und das Filtrat 5mal mit je 15 ccm Chloroform extrahiert. Nach Neutralisieren des Chloroformauszuges mit Bicarbonat und Trocknen über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und der schwach gelb gefärbte Sirup in 10 ccm heißem Äthanol aufgenommen. Nach Erkalten kristallisiert Triacetyl-laevoglucosan in schönen Nadeln. Schmp. 110° , $[\alpha]_D^{25}$: -61.3° (CHCl_3); Ausb. 1.6 g (35% d.Th.).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_8$ (288.2) Ber. C 50.0 H 5.6 CH_3CO 44.8 Gef. C 49.71 H 5.71 CH_3CO 43.9

²²⁾ F. Pacsu u. F. B. Cramer, J. Amer. chem. Soc. **59**, 1148 [1937].

²³⁾ W. W. Binkley u. M. Wolfrom, J. Amer. chem. Soc. **68**, 2171 [1946].

²⁴⁾ C. S. Hudson u. D. H. Brauns, J. Amer. chem. Soc. **37**, 2736 [1915].

²⁵⁾ W. N. Haworth u. H. R. L. Streight, Helv. chim. Acta **15**, 609 [1932].

²⁶⁾ Nach J. F. Alicino, Analytic. Chem. **1948**, 590.

²⁷⁾ D. Reynolds u. L. Evans, Org. Syntheses **22**, 53 [1942].

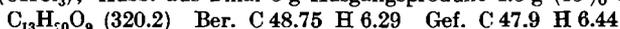
Acetylwanderung

2.3.4-Triacetyl- α -methyl-glucosid

a) Acetylwanderung durch verdünntes Alkali: Die Darstellung wurde analog den Angaben von Helferich²⁶⁾ für die Darstellung von 2.3.6-Triacetyl- β -methyl-glucosid durchgeführt.

4.5 g 2.3.4-Triacetyl- α -methyl-glucosid¹⁵⁾ werden in einer Mischung von 55 ccm Äthanol und 1.35 ccm n_{10} NaOH gelöst. Der Drehwert ändert sich innerhalb von 6 Stdn. von 9.74° auf 9.44°. Nach Neutralisation mit Essigsäure wird das Lösungsmittel weitgehend i. Vak. verdampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen und mit etwa 50 ccm Chloroform 4 mal ausgeschüttelt. Die Chloroformlösung wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel auf dem Wasserbad bei 40° i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand wird in 20 ccm Pyridin gelöst und mit 4.5 g Tritylchlorid versetzt. Nach 24 stdg. Stehenlassen bei Zimmertemperatur wird in 200 ccm Eiswasser eingegossen und der Niederschlag abfiltriert. Das Filtrat wird 4 mal mit Chloroform extrahiert, die vereinigten Chloroformauszüge über Natriumsulfat getrocknet und das Filtrat i. Vak. eingeengt. Der zurückgebliebene Sirup wird bei etwa 10^{-3} Torr destilliert (Sdp. etwa 115°). Das wasserklare Destillat dreht bei $[\alpha]_D^{20}$: 115°; Ausb. 2.6 g (65% d.Th.).

b) Acetylwanderung durch Zinkchlorid. 1. In der Schmelze: 5 g 2.3.4-Triacetyl- α -methyl-glucosid¹⁵⁾ werden bei 145° geschmolzen und mit 3 g Zinkchlorid vermischt. Nach 3 Min. wird die heiße Schmelze in wenig Chloroform aufgenommen und nach Erkalten mit wenig Wasser ausgeschüttelt. Nach Trocknen über Natriumsulfat wird das Chloroform i. Vak. abdestilliert, der Rückstand in 25 ccm wasserfreiem Pyridin aufgenommen und mit 3.5 g Tritylchlorid versetzt; Aufarbeitung wie oben. $[\alpha]_D^{20}$: +110° (CHCl₃); Ausb. aus 2 mal 5 g Ausgangsprodukt 4.5 g (45% d.Th.).



2. In Aceton: 5 g 2.3.4-Triacetyl- α -methyl-glucosid¹⁵⁾ werden mit 3 g Zinkchlorid in 50 ccm Aceton 1 Stde. am Rückflußkühler gekocht und danach der größte Teil des Acetons verdampft. Der Rückstand wird in wenig Wasser aufgenommen und mehrfach mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformauszüge werden über Natriumsulfat getrocknet und das Filtrat i. Vak. eingeengt. Der zurückgebliebene Sirup wird in 30 ccm Pyridin aufgenommen und 24 Stdn. mit 3.5 g Tritylchlorid stehengelassen; Aufarbeitung wie oben. $[\alpha]_D^{21}$: 115.5° (CHCl₃), Ausb. 3.2 g (64% d.Th.).

1.2.3.6-Tetraacetyl- β -*d*-glucose

a) Acetylwanderung durch Zinkchlorid: 3 g 1.2.3.4-Tetraacetyl- β -*d*-glucose²⁷⁾ werden mit 0.5 g Zinkchlorid in 25 ccm Aceton 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Das Aceton wird verdampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und mehrfach mit Chloroform ausgeschüttelt; es wird wie oben aufgearbeitet. Der nach der Trennung erhaltene Sirup kristallisiert mit wenig Äther; Ausb. 1.05 g 1.2.3.6-Tetraacetyl- β -*d*-glucose (35% d.Th.). Das Produkt schmilzt bei 132° C; $[\alpha]_D^{20}$: -33° (CHCl₃). Misch-Schmp. mit einem nach Helferich¹⁸⁾ dargestellten Produkt ergab keine Erniedrigung.

b) Acetylwanderung durch Berylliumchlorid: 3 g 1.2.3.4-Tetraacetyl- β -*d*-glucose werden mit 1 g wasserfreiem Berylliumchlorid in 30 ccm Aceton 1 Stde. gekocht; Aufarbeitung wie oben. Ausb. 28% d.Th., daneben Bildung von etwas Mesityloxid und Phoron.

c) Acetylwanderung durch Eisen(III)-chlorid: 3 g 1.2.3.4-Tetraacetyl- β -*d*-glucose und 1 g FeCl₃ in 30 ccm Aceton werden 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt; Aufarbeitung wie oben. Isoliert wurden etwa 10% nicht ganz eisenfreies Umlagerungsprodukt.

²⁶⁾ B. Helferich u. H. Bredereck, Ber. dtsh. chem. Ges. 64, 2411 [1931].