

292. Hellmut Bredereck und Walter Protzer: Die Konstitution der Trityl-tetraacetyl-fructose und der Tetraacetyl-fructose (Untersuchungen über Fructose-acetate, V. Mitteil. *)

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

(Eingegangen am 8. Oktober 1954)

Durch eine Reihe chemischer Umsetzungen wird bewiesen, daß die Trityl-tetraacetyl-fructose von Helferich und Bredereck die Struktur einer 1-Trityl-3.4.5.6-Tetraacetyl-keto-fructose und die daraus erhältliche Tetraacetyl-fructose die einer 3.4.5.6-Tetraacetyl-keto-fructose besitzt.

Von D. H. Brauns¹⁾ wurde aus Fructose durch Umsetzung mit Acetyl-bromid erstmals eine Tetraacetyl-fructose erhalten, die später als β -1.3.4.5-Tetraacetyl-fructopyranose erkannt wurde²⁾. 1928 stellten B. Helferich und H. Bredereck³⁾ ein weiteres Fructose-tetraacetat her: Tritylierung und anschließende Acetylierung der Fructose lieferten eine Trityl-tetraacetyl-fructose, die Abspaltung der Tritylgruppe mit Bromwasserstoff in Eisessig eine Tetraacetyl-fructose.

Bei der Darstellung dieser Verbindungen konnten wir durch Änderung von Temperatur und Konzentration die Ausbeuten an Trityl-tetraacetyl-fructose etwas erhöhen; indem wir die anschließende Trityl-Abspaltung mit 80-proz. Essigsäure durchführten, gelang es, die Ausbeute an Tetraacetyl-fructose mehr als zu verdoppeln (von 30% auf 76% d.Th.).

Der neuen Tetraacetyl-fructose wurde von Helferich und Bredereck zunächst die Konstitution einer 2.3.4.5-Tetraacetyl-fructopyranose zugeschrieben. Dabei gingen sie davon aus, daß die Fructose in Pyridin als β -Fructopyranose vorliegt, und die Tritylierung bevorzugt an der primären Oxygruppe in 1-Stellung erfolgt. Die Acetylierung der neuen Tetraacetyl-fructose mit Acetanhydrid/Pyridin lieferte das zu dieser Zeit als α -Pentaacetyl-fructopyranose angesehene Pentaacetat.

Nachdem durch die Untersuchungen von Pacsu⁴⁾ das Pentaacetat als 1.3.4.5.6-Pentaacetyl-keto-fructose erkannt worden war, wurde vermutet⁵⁾, daß auch das Tetraacetat Ketostruktur besitzt. Diese Schlußfolgerung ist nicht ohne weiteres zulässig. Aus der oben genannten β -Tetraacetyl-fructopyranose entsteht mit Acetanhydrid/Zinkchlorid Keto-pentaacetyl-fructose²⁾. Man kann also nicht aus der Ring- bzw. Ketostruktur eines Pentaacetats auf die gleiche Struktur eines Tetraacetats schließen.

Die 1-Stellung der Tritylgruppe war bei der bevorzugten Reaktionsfähigkeit der primären Oxygruppe wahrscheinlich, solange man annahm, daß die

*) IV. Mitteil.: H. Bredereck, G. Höschele u. T. Heinkel, Chem. Ber. 87, 531 [1954].

¹⁾ Proc. Roy. Acad. Amsterdam, Sect. Science 10 (2), 563 [1908]; C. A. 1909, 318.

²⁾ C. S. Hudson u. D. H. Brauns, J. Amer. chem. Soc. 37, 2738 [1915]; E. St. Steele, J. chem. Soc. [London] 1918, 261; W. N. Haworth, J. chem. Soc. [London] 1926, 1861.

³⁾ Liebigs Ann. Chem. 465, 166 [1928].

⁴⁾ E. Pacsu u. F. V. Rich, J. Amer. chem. Soc. 54, 1897 [1932]; 55, 3018 [1933].

⁵⁾ P. Brigl u. R. Schinle, Ber. dtsh. chem. Ges. 66, 325 [1933].

Fructose in Pyridin in der Pyranoseform mit Tritylchlorid in Reaktion tritt. Bei der Acetylierung der Fructose in Pyridin mit Acetanhydrid erhielten jedoch Hudson und Brauns²⁾ als einziges kristallisiertes Acetat Keto-pentaacetyl-fructose in einer Ausbeute von nur 5%. Der Hauptanteil besteht, wie wir mittels UV-Spektren feststellten, aus Fructofuranose-Acetaten. Das bedeutet, daß die ebenfalls in Pyridin durchgeführte Tritylierung unabhängig davon, ob die Keto- oder die Furanoseform in Reaktion tritt, bevorzugt in 1- oder in 6- oder gleichzeitig in 1- und 6-Stellung erfolgen kann. Hinzu kommt, daß man bei Vorliegen einer Ringform auch mit einer Tritylierung am Lactolhydroxyl rechnen muß⁶⁾. Die geringe Ausbeute an kristallisierter Monotritylfructose bei Anwendung von 1 Mol. Tritylchlorid und die leichte Bildung von 1.6-Ditritylfructose bei Verwendung von 2 Moll. Tritylchlorid zeigen, daß in der Monotritylverbindung die Tritylgruppe in 1- oder in 6-Stellung angenommen werden kann.

Die Strukturaufklärung der Trityl-tetraacetyl-fructose bzw. der Tetraacetyl-fructose muß also die Stellung der Trityl- bzw. der freien Oxygruppe klären sowie die Frage beantworten, ob Keto- oder Ringstruktur (Pyranose- bzw. Furanosestruktur) vorliegt.

Pacsu⁴⁾ konnte die Ketostruktur der Keto-pentaacetyl-fructose dadurch beweisen, daß er die Verbindung durch Hydrierung und anschließende Acetylierung in Hexaacetyl-sorbit und Hexaacetyl-mannit überführte. Durch Hydrierung und Acetylierung ließ sich auch die Tetraacetyl-fructose (I) in Hexaacetyl-sorbit (II) und Hexaacetyl-mannit (III) überführen und damit ihre Ketostruktur beweisen. Unter den gleichen Bedingungen blieb β -Tetraacetylfructopyranose als ringförmiges Acetat unverändert.

Einen weiteren Beweis für die Ketostruktur der Tetraacetyl-fructose liefert ihre Überführung in das Hexaacetyl-fructose-oxim (IV), das wir früher⁵⁾ aus Keto-pentaacetyl-fructose (V) durch Umsetzung mit Hydroxylamin und anschließende Acetylierung erhalten hatten. Schließlich zeigte auch das UV-Spektrum der Tetraacetyl-fructose das für eine CO-Gruppe charakteristische Maximum bei 280 μ .⁷⁾

Die 1-Stellung der Tritylgruppe in der Trityl-tetraacetyl-fructose (VI) bzw. der Oxygruppe in der Tetraacetyl-fructose (I) bewiesen wir durch die folgenden Umsetzungen:

Bei der Umsetzung von VI mit Phosphorpentachlorid in Chloroform erhielten wir durch Austausch von Trityl gegen Chlor eine Chlor-tetraacetylfructose (VII), die sich als identisch erwies mit der von Wolfrom⁸⁾ auf übersichtlichem Wege dargestellten 1-Chlor-3.4.5.6-tetraacetyl-keto-fructose (VII).

Aus der in 1-Stellung nicht substituierten β -Diaceton-fructose entsteht durch Benzoylierung die 1-Benzoyl-diaceton-fructose (VIII)⁹⁾. Daraus erhielten wir durch Hydrolyse mit wäßr. Oxalsäurelösung die kristallisierte

⁶⁾ K. Zeile u. W. Kruckenberg, Ber. dtsh. chem. Ges. 75, 1127 [1942].

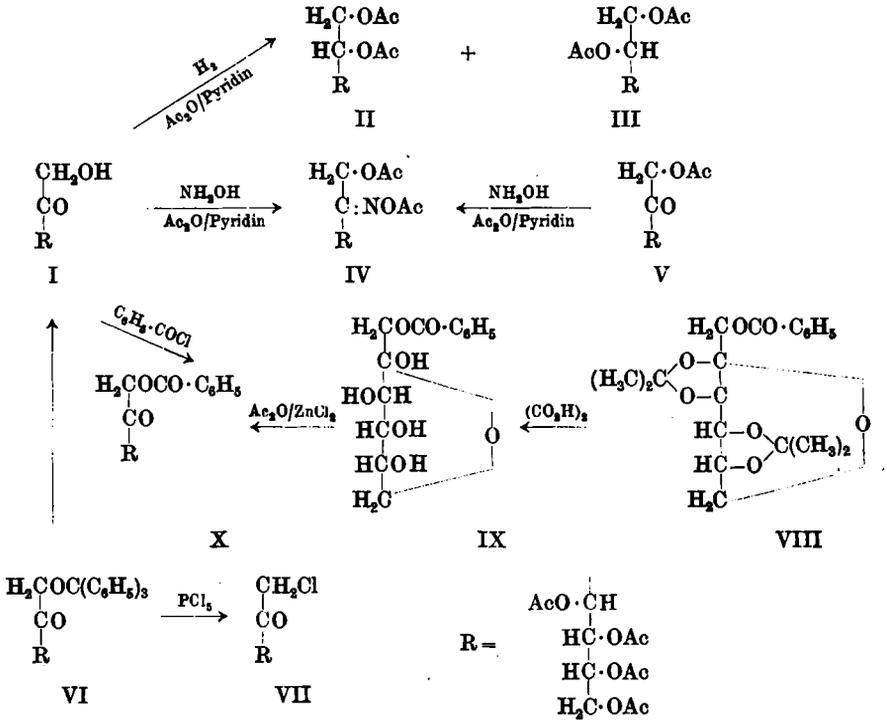
⁷⁾ H. Bredereck, G. Höschele u. W. Huber, Chem. Ber. 86, 1271 [1953].

⁸⁾ M. L. Wolfrom, S. W. Waisbrot u. R. L. Brown, J. Amer. chem. Soc. 64, 1701 [1942].

⁹⁾ T. N. Montgomery, J. Amer. chem. Soc. 56, 419 [1934].

1-Benzoyl-fructopyranose (IX). Die Acetylierung mit Acetanhydrid/Zinkchlorid führte zur 1-Benzoyl-3.4.5.6-tetraacetyl-keto-fructose (X), die wir andererseits durch Benzoylierung unserer Tetraacetyl-fructose erhielten.

Mit der Struktur der Tetraacetyl-fructose als der 3.4.5.6-Tetraacetyl-keto-fructose stimmt überein, daß sie als α -Ketol-Verbindung bei Einwirkung von Perjodsäure in verdünnter Essigsäure 1 Mol. Perjodsäure auf 1 Mol. Tetraacetat verbraucht. Unter den gleichen Bedingungen zeigen Keto-pentaacetyl-fructose und β -Tetraacetyl-fructopyranose keinen Verbrauch von Perjodsäure.



Beschreibung der Versuche

1-Trityl-fructose: 50 g feingepulverte, wasserfreie Fructose werden durch Schütteln bei Zimmertemperatur in 250 ccm wasserfreiem Pyridin gelöst. In dieser Lösung werden 70 g reines Tritylchlorid in 3 Portionen innerhalb von 3 Stdn. gelöst. Nach 24stdg. Stehenlassen bei Raumtemperatur wird unter kräftigem Rühren in etwa 20 l Eiswasser eintropfen gelassen und danach noch 2 Stdn. weitergerührt. Das Wasser wird so oft erneuert, bis der Niederschlag filtrierbar geworden ist. Sodann wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Das Rohprodukt löst man in etwa der doppelten Menge Chloroform in der Wärme. Eine sich abscheidende Wasserschicht wird abgetrennt. Die noch heiße Lösung wird mit der halben Menge Petroläther versetzt. Nach dreitägigem Stehenlassen, erst bei Raumtemperatur, dann im Eisschrank, wird abgesaugt, mit einem Gemisch von Chloroform und Petroläther gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausb. 28 g 1-Trityl-fructose (24% d.Th.) vom Schmp. 162–165°. Schmp. nach mehrmaligem Umkristallisieren aus siedendem Chloroform 170°; $[\alpha]_D^{25}$: -26° (Pyridin). Die Verbindung zeigt Mutarotation. Lit.³): Schmp. 170°; $[\alpha]_D^{25}$: -26.2° (Pyridin).

1-Trityl-3.4.5.6-tetraacetyl-keto-fructose (VI): Zu einer auf 0–5° abgekühlten Mischung von 30 ccm reinem Pyridin und 30 ccm Acetanhydrid gibt man unter Rühren und Eiskühlung innerhalb 15 Min. 15 g 1-Trityl-fructose. Sobald alles in Lösung gegangen ist, wird 24 Stdn. im Eisschrank (+2°) aufbewahrt und sodann unter Rühren in etwa 5 l Eiswasser eintropfen gelassen. Nach etwa 4 Stdn. wird abgesaugt, mehrmals mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Das Rohprodukt wird aus der dreifachen Menge heißen Äthanol umkristallisiert. Ausb. 7.2 g (35% d.Th.) vom Schmp. 146°. Schmp. nach mehrmaligem Umkristallisieren 148–149°; $[\alpha]_D^{20}$: +43° (Chlf.). Lit.³): Schmp. 146°; $[\alpha]_D^{20}$: +42.4° (Chlf.).

3.4.5.6-Tetraacetyl-keto-fructose (I): 7.2 g Trityl-tetraacetyl-keto-fructose (VI) werden in der Wärme in 20 ccm Eisessig gelöst. Hierzu gibt man 5 ccm Wasser so langsam hinzu, daß sich beim Umschütteln der ausgefallene Zucker sofort wieder auflöst. Die Lösung wird noch 20 Min. auf dem Wasserbad erhitzt und dann mit 60 ccm Wasser versetzt. Nach Abkühlung wird von dem ausgefallenen Tritylcarbinol abgesaugt und mit verd. Essigsäure nachgewaschen. Das mit Natriumhydrogencarbonat neutralisierte Filtrat wird mehrmals mit Chloroform extrahiert, die Chloroformlösung nach dem Trocknen eingedampft (i. Vak. bei 40°) und der Rückstand aus wenig Alkohol umkristallisiert. Ausb. 3.2 g (76% d.Th.) vom Schmp. 110°. Nach nochmaligem Umkristallisieren Schmp. 112°; $[\alpha]_D^{20}$: +52° (Chlf.). Lit.³): Schmp. 112°; $[\alpha]_D^{20}$: +51.0° (Chlf.).

Tritylierung: 1.15 g Tetraacetyl-keto-fructose werden in 4 ccm wasserfreiem Pyridin mit 1.03 g Tritylchlorid (1.1 Moll.) bis zur völligen Lösung geschüttelt. Nach 24stdg. Stehenlassen bei Raumtemperatur läßt man die Lösung unter Rühren in 100 ccm Eiswasser eintropfen, saugt den Niederschlag ab, wäscht mehrmals mit Wasser und trocknet an der Luft. Das Rohprodukt wird zweimal aus Alkohol umkristallisiert. Schmp. 146–147°; $[\alpha]_D^{20}$: +42° (Chlf.). 1-Trityl-3.4.5.6-tetraacetyl-keto-fructose³): Schmp. 146°; $[\alpha]_D^{20}$: +42.4° (Chlf.).

Hydrierung der Tetraacetyl-keto-fructose: 25 g feuchtes Raney-Nickel werden in einer Schüttelbirne in 50 ccm 96-proz. Alkohol suspendiert und bei Raumtemperatur bis zur Sättigung mit Wasserstoff geschüttelt (etwa 45 Min.). Sodann wird eine Lösung von 2.5 g Tetraacetyl-keto-fructose in 100 ccm 96-proz. Alkohol zugegeben und weiter mit Wasserstoff geschüttelt. Nach etwa 2 Stdn. ist die theoret. Menge Wasserstoff aufgenommen, nach weiteren 2 Stdn. wird vom Raney-Nickel abfiltriert, mehrmals mit Alkohol nachgewaschen und die vereinigten Alkoholfiltrate i. Vak. bei 40° eingedampft. Der verbleibende Sirup wird in 10 ccm wasserfreiem Pyridin aufgenommen, 10 ccm Acetanhydrid zugegeben und 24 Stdn. bei Raumtemperatur aufbewahrt. Beim Einrühren in 100 ccm Eiswasser scheidet sich ein Sirup ab, der nach wenigen Stunden fest wird. Das Produkt wird abgesaugt, mehrmals mit Wasser gewaschen, über Schwefelsäure getrocknet und aus Alkohol (Tierkohle) fraktioniert umkristallisiert. Die Erstkristallisation besteht aus Hexaacetyl-sorbit (II) vom Schmp. 97–99°; $[\alpha]_D^{20}$: +10° (Chlf.). Aus der Mutterlauge wird noch eine geringe Menge Hexaacetyl-mannit (III) gewonnen. Schmp. 120°; $[\alpha]_D^{20}$: +21° (Chlf.). Lit.⁴): Hexaacetyl-sorbit: Schmp. 99°, $[\alpha]_D^{20}$: +9.9° (Chlf.); Hexaacetyl-mannit: Schmp. 122°, $[\alpha]_D^{20}$: +25° (Chlf.).

Hexaacetyl-fructose-oxim (IV): 11.5 g Hydroxylamin-hydrochlorid werden in 5.2 ccm heißem Wasser gelöst und tropfenweise mit der noch warmen Lösung von 3.7 g Natrium in 60 ccm absol. Alkohol versetzt. Nach Erkalten wird mit Phenolphthaleinpapier auf Neutralität geprüft, vom ausgeschiedenen Natriumchlorid abgesaugt und mit 30 ccm absol. Alkohol nachgewaschen. In 20 ccm dieser Hydroxylaminlösung werden 3 g Tetraacetyl-keto-fructose (I) durch Schütteln bei 37° aufgelöst und bei dieser Temperatur 3 Tage aufbewahrt. Nach Eindampfen i. Vak. (40°) wird der schwach gelb gefärbte Sirup mehrmals mit warmem Wasser digeriert, sodann in Chloroform aufgenommen, mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der Sirup wird in 20 ccm wasserfreiem Pyridin gelöst, mit 20 ccm Acetanhydrid versetzt und nach 24stdg. Stehenlassen bei Raumtemperatur unter Rühren in 500 ccm Eiswasser eintropfen gelassen. Der abgeschiedene Sirup wird in Chloroform aufgenommen ebenso die wäßr. Lösung noch

dreimal mit Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinten Chloroformlösungen werden mehrmals mit Kaliumhydrogensulfatlösung geschüttelt, dann mit Wasser und anschließend noch mit Natriumhydrogencarbonatlösung. Nach Trocknen über Natriumsulfat wird das Chloroform i. Vak. abdestilliert und der verbleibende Sirup in Äther aufgenommen. Beim Aufbewahren im Eisschrank scheidet sich nach wenigen Tagen Hexaacetyl-fructose-oxim kristallin ab. Schmp. nach Umkristallisieren aus Alkohol 100–101°; $[\alpha]_D^{25}$: +76° (Chlf.). Lit.⁷⁾: Schmp. 101°; $[\alpha]_D^{25}$: +78,6° (Chlf.).

1-Chlor-3.4.5.6-tetraacetyl-keto-fructose (VII) aus 1-Trityl-3.4.5.6-tetraacetyl-fructose (VI): 5 g von Verbindung VI in 10 cm wasserfreiem Chloroform werden auf 0° abgekühlt und unter Kühlung mit 1,7 g Phosphorpentachlorid versetzt. Nach Beendigung der Reaktion (30 Min.) wird Lösungsmittel und entstandenes Phosphoroxychlorid i. Vak. (40°) abdestilliert, der Rückstand nochmals in Chloroform aufgenommen, erneut i. Vak. abgedampft und mit 10 cm absol. Alkohol versetzt, wobei sich die Lösung erwärmt. Nach einiger Zeit engt man bei möglichst tiefer Temperatur ein und stellt zur Kristallisation in den Eisschrank. Der abgeschiedene Äthyläther des Triphenylcarbinols (Schmp. 82–83°) wird abgesaugt, das Filtrat i. Vak. eingedampft und der zurückbleibende Sirup in 5 cm wasserfreiem Äther aufgenommen. Nach Zusatz der gleichen Menge Petroläther bilden sich nach einiger Zeit Kristalle von 1-Chlor-3.4.5.6-tetraacetyl-keto-fructose. Schmp. 74–76°; $[\alpha]_D^{25}$: +66° (Chlf.). Reinigung durch Umkristallisieren aus Äther-Petroläther. Ausb. 26% d. Theorie.

Lit.⁹⁾: Schmp. 77,5–78°; $[\alpha]_D^{25}$: +68° (Chlf.).

1-Benzoyl- β -diaceton-fructose (VIII): 10 g β -Diaceton-fructose⁹⁾, gelöst in 60 cm wasserfreiem Pyridin, werden unter Kühlung (Eiswasser) innerhalb 15 Min. mit 4,5 cm frisch dest. Benzoylchlorid tropfenweise unter Rühren versetzt. Nach 20stdg. Aufbewahren bei Raumtemperatur werden einige Tropfen Wasser zugegeben und nach 1 Stde. unter Rühren in 500 cm Eiswasser eingegossen. Die wäbr. Lösung wird 5mal mit Chloroform extrahiert, die vereinigten Chloroformauszüge zur Entfernung des Pyridins mehrmals mit Kaliumhydrogensulfatlösung, sodann mit Natriumhydrogencarbonatlösung geschüttelt und nach Trocknen mit Natriumsulfat i. Vak. (40°) eingedampft. Der Sirup kristallisiert beim Anreiben mit Alkohol. Schmp. nach Umkristallisieren aus Alkohol 82–83°; $[\alpha]_D^{25}$: –22° (Alkohol); Ausb. 8 g (58% d. Th.).

$C_{19}H_{24}O_7$ (364,4) Ber. C 62,62 H 6,64 Gef. C 62,48 H 6,74

1-Benzoyl-fructopyranose (IX): 8 g 1-Benzoyl- β -diaceton-fructose (VIII) werden in 160 cm Alkohol/Wasser (1:1) gelöst und nach Zugabe von 4,6 g Oxalsäure-dihydrat 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Danach gibt man die Lösung von 3 g Oxalsäure-dihydrat in 110 cm Wasser hinzu und kocht weitere 7 Stunden. Nun neutralisiert man mit Calciumcarbonat, dampft i. Vak. (40°) ein und löst in wenig heißem Methanol. Beim langsamen Abkühlen scheidet sich die 1-Benzoyl-fructopyranose kristallin ab. Nochmals umkristallisiert, Schmp. 123–125°; $[\alpha]_D^{25}$: –43° (Wasser). Ausb. 51% d. Theorie.

$C_{13}H_{16}O_7$ (284,3) Ber. C 54,93 H 5,67 Gef. C 54,70 H 5,51

1-Benzoyl-3.4.5.6-tetraacetyl-keto-fructose (X): a) durch Acetylierung der 1-Benzoyl-fructose: Zu der Lösung von 1 g Zinkchlorid in 20 cm Acetanhydrid gibt man unter Eiskühlung 2 g 1-Benzoyl-fructopyranose. Nach 5stdg. Rühren bei 0° und 10stdg. Aufbewahren bei Raumtemperatur wird auf 0° abgekühlt und mit 25 cm Eiswasser versetzt. Nach 3stdg. Rühren ist die Zersetzung des Acetanhydrids beendet. Man verdünnt mit Wasser, neutralisiert mit Natriumhydrogencarbonat und schüttelt 5mal mit Chloroform aus. Die vereinigten Chloroformlösungen werden getrocknet, i. Vak. (40°) eingedampft und der Sirup in warmem Äther gelöst. Nach mehrstdg. Stehenlassen bei 0° beginnt die Kristallisation der 1-Benzoyl-3.4.5.6-tetraacetyl-fructose. Nach Umkristallisieren aus Äthanol Schmp. 112–113°; $[\alpha]_D^{25}$: +53° (Chlf.). Ausb. 75% d. Theorie.

$C_{23}H_{24}O_{11}$ (452,2) Ber. C 55,73 H 5,35 Gef. C 55,87 H 5,51

b) durch Benzoylierung der 3.4.5.6-Tetraacetyl-keto-fructose: Zu der abgekühlten Lösung von 2 g Tetraacetyl-keto-fructose in 10 cm wasserfreiem Pyridin

werden unter Kühlung in einer Eis-Kochsalz-Mischung tropfenweise 0.85 ccm frisch dest. Benzoylchlorid unter Rühren gegeben. Nach kurzer Zeit scheiden sich Kristalle von Pyridin-hydrochlorid ab. Nach 20stdg. Stehenlassen bei 0° wird das überschüss. Benzoylchlorid durch einige Tropfen Wasser zersetzt und die Lösung in etwa 200 ccm Eiswasser eingegossen. Der abgeschiedene Sirup wird in Chloroform aufgenommen und die wäbr. Lösung noch dreimal mit Chloroform geschüttelt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie unter a). Der zurückbleibende Sirup wird in wenig heißem Alkohol gelöst. Schmp. 112 bis 113° (aus Äthanol); $[\alpha]_D^{20}$: +53° (Chlf.). Ausb. 82% d. Theorie.

$C_{21}H_{24}O_{11}$ (452.2) Ber. C 55.73 H 5.35 Gef. C 55.61 H 5.45

Die Verbindung ist leicht löslich in Aceton und Chloroform, wenig löslich in Äthanol und sehr schwer löslich in Wasser.

293. Karl W. Rosenmund und Horst Herzberg: Synthesen in der Reihe der Anthelmintika, VII. Mittel.*): Die Darstellung neuer hydroaromatischer γ -Lactone der Dekalin-Reihe

[Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Kiel]

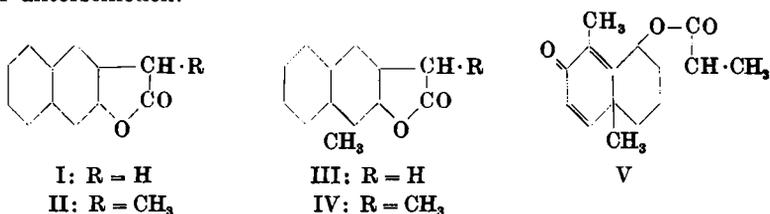
(Eingegangen am 16. Oktober 1954)

Mit Hilfe der Reformatzkischen Kondensation werden aus dem 10-Methyl-dekalin-(2) und Bromessigester sowie α -Brom-propionsäureester die entsprechenden Oxysäuren aufgebaut, die nach der Dehydratisierung mit Schwefelsäure lactonisiert werden.

In der VI. Mittel. haben wir von Versuchen zur Darstellung solcher hydroaromatischer γ -Lactone berichtet, die sich vom Dekalin ableiten und deren C-Skelett dem Eudesmol ähnelt.

Spätere Versuche, das dort angewandte Verfahren (Kondensation cyclischer 1.3-Diketone mit Bromessigester) in der Weise zu variieren, daß anstatt Bromessigester α -Brom-propionsäureester zur Kondensation herangezogen wurde, schlugen fehl. Es bildete sich ein so geringer Prozentsatz an C-substituiertem Produkt, daß eine Fortführung der Versuche nicht lohnend war.

Im Zuge unserer Untersuchungen über das Verhältnis von chemischer Konstitution und vermicer Wirkung beim Santonin (V) war es jedoch wichtig, Lactone zu prüfen, die sich in den nachstehenden Gruppen voneinander unterscheiden.



Lacton I ist das einfachste Lacton der Dekalinreihe. In bezug auf das Santonin sind die einzigen gemeinsamen Merkmale zwei linear verknüpfte Sechsringe und der Lactonring.

Lacton II leitet sich von der 3-Oxy-dekalin-[α -propionsäure]-(2) ab. Durch zusätzliche Einführung der Methylgruppe entspricht der Lactonring dem das Santonin.

*) VI. Mittel.: K. W. Rosenmund u. H. Herzberg, Chem. Ber. 87, 1581 [1954].