

Kurt Heyns, Peter Köll und Hans Paulsen

## Darstellung, Strukturaufklärung und Reaktionen der Dimeren der 1.6-Anhydro- $\beta$ -D-hexopyranos-3-ulosen

Aus dem Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg

(Eingegangen am 20. April 1971)

1.6-Anhydro- $\beta$ -D-*xylo*-hexopyranos-3-ulose (**2**) kristallisiert als symmetrisch 2.3-*cis*-verknüpftes dimeres Halbacetal **5a**, in dem die axiale Hydroxylgruppe an C-2 jeweils mit der 3-Ketogruppe eines zweiten Moleküls verbunden ist. Kristallisierte 1.6-Anhydro- $\beta$ -D-*arabino*-hexopyranos-3-ulose (**3**) stellt ein Dimeres **6a** mit symmetrischer 3.4-*cis*-Verknüpfung der axialen Hydroxylgruppe am C-4 mit der 3-Ketogruppe des anderen Moleküls dar. 1.6-Anhydro- $\beta$ -D-*ribo*-hexopyranos-3-ulose (**1**) mit axialer Hydroxylgruppe an C-2 und C-4 kristallisiert als 1:1-Gemisch von zwei Dimeren **15** und **16**, von denen das eine 2.3-*cis*-, das andere 3.4-*cis*-verknüpft ist.

### Preparation, Structure Determination and Reactions of the Dimeric 1.6-Anhydro- $\beta$ -D-hexopyranos-3-uloses

1.6-Anhydro- $\beta$ -D-*xylo*-hexopyranos-3-ulose (**2**) crystallizes as a symmetrical 2.3-*cis*-linked dimeric hemiacetal **5a**, in which each axial 2-hydroxy group is connected with the corresponding 3-keto group of a second molecule. Crystalline 1.6-anhydro- $\beta$ -D-*arabino*-hexopyranos-3-ulose (**3**) proved to be a dimer **6a** with a symmetrical 3.4-*cis* linkage between the 4-hydroxy group and the 3-keto group of the other molecule. 1.6-Anhydro- $\beta$ -D-*ribo*-hexopyranos-3-ulose (**1**) with axial hydroxy groups at C-2 and C-4 crystallizes as 1:1 mixture of two dimers **15** and **16**, one of which is 2.3-*cis*, the other 3.4-*cis* linked.

Die selektive katalytische Oxydation der isomeren 1.6-Anhydro- $\beta$ -D-aldohexopyranosen („Glykosane“) mit axialer Hydroxylgruppe in 3-Stellung liefert, wie wir fanden<sup>1,2)</sup>, in guter Ausbeute die entsprechenden kristallinen 1.6-Anhydro- $\beta$ -D-hexopyranos-3-ulosen („3-Keto-glykosane“). Man erhält aus 1.6-Anhydro- $\beta$ -D-glucopyranose die 1.6-Anhydro- $\beta$ -D-*ribo*-hexopyranos-3-ulose (**1**), aus 1.6-Anhydro- $\beta$ -D-galaktopyranose die 1.6-Anhydro- $\beta$ -D-*xylo*-hexopyranos-3-ulose (**2**), aus 1.6-Anhydro- $\beta$ -D-mannopyranose die 1.6-Anhydro- $\beta$ -D-*arabino*-hexopyranos-3-ulose (**3**) und aus der 1.6-Anhydro- $\beta$ -D-talopyranose die 1.6-Anhydro- $\beta$ -D-*lyxo*-hexopyranos-3-ulose (**4**). Die 3-Keto-glykosane sind auch durch Oxydation mit Brom in wäßriger Lösung darstellbar<sup>3)</sup>.

Bemerkenswerterweise zeigen die Verbindungen **1**, **2** und **3**, die axiale Hydroxylgruppen besitzen, in kristalliner Form im Infrarot-Spektrum keine Carbonyl-Absorption, während bei **4** eine starke Carbonylbande gefunden wird. Eine Hydratisierung der Carbonylgruppe kann ausgeschlossen werden, da die Ketone **2** und **3** nach der

<sup>1)</sup> K. Heyns, J. Weyer und H. Paulsen, Chem. Ber. **98**, 327 (1965).

<sup>2)</sup> K. Heyns, J. Weyer und H. Paulsen, Chem. Ber. **100**, 2317 (1967).

<sup>3)</sup> L. T. Crews, J. P. Hart und M. R. Everett, J. Amer. chem. Soc. **62**, 491 (1940).

Elementaranalyse kein Wasser enthalten und in der Verbindung **1** nur ein halbes Mol Wasser gefunden wird. Die kristallinen Substanzen **1**, **2** und **3** zeichnen sich weiterhin durch extreme Schwerlöslichkeit auch in kaltem Wasser aus. In heißem Wasser lösen sie sich und weisen die erwarteten Eigenschaften monomerer 3-Keto-glykosane mit freier Carbonylgruppe auf. Dies ergibt sich aus einem intensiven Studium der UV-, ORD- und CD-Spektren<sup>1,2)</sup> sowie der NMR-Spektren in wäßriger Lösung<sup>2)</sup>. Diese Befunde ließen vermuten, daß die Verbindungen **1**, **2** und **3** in kristallisierter Form als dimere Halbacetale vorliegen, die durch intermolekulare Reaktion zweier Ketose-Moleküle entstehen könnten. Ein Beispiel, bei dem in der Kohlenhydratchemie eine derartige Dimerisierung beobachtet worden ist, stellt die dimere Dehydroascorbinsäure dar<sup>4)</sup>.

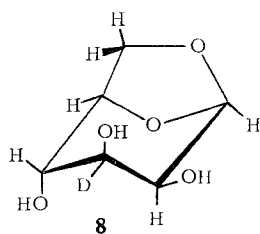
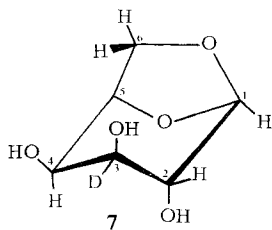
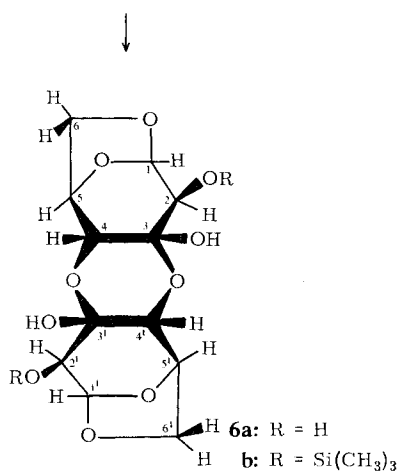
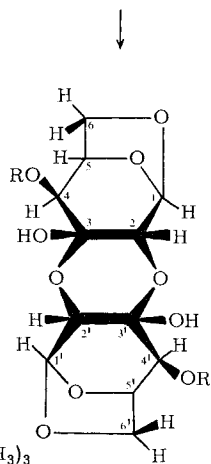
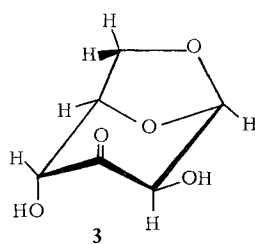
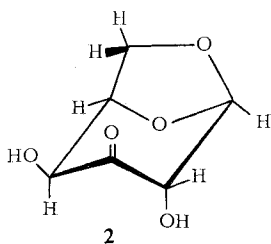
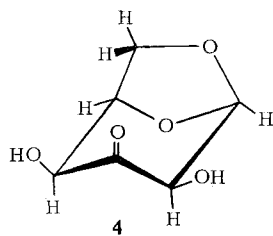
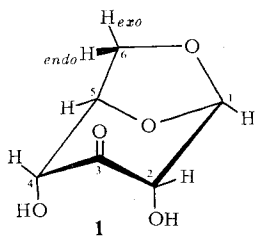
### **xylo-3-Ulose- und arabino-3-Ulose-Verbindungen**

Um eine Untersuchung der Struktur der kristallinen 3-Keto-glykosane **1**, **2** und **3** durchzuführen, war es notwendig, ein geeignetes Lösungsmittel zu finden, in dem keine Dissoziation eines evtl. vorhandenen Dimeren eintritt. Geeignet erschien Pyridin, in dem nach eigenen Untersuchungen das kristalline dimere Halbacetal des Acetoinis stabil ist. In frisch bereiteten Pyridin-Lösungen ergab die dampfdruckosmometrische Molekulargewichtsbestimmung (bei 45°) für **1**, **2** und **3** ein Molekulargewicht, das auf eine dimere Struktur der Verbindungen hinwies. Beim Aufbewahren der gelösten Proben nahm jedoch das Molekulargewicht schnell ab, und nach 45 Minuten wurde bereits ein Wert gefunden, der einer monomeren Formel entsprach. Die NMR-Spektren von Pyridin-d<sub>5</sub>-Lösungen von **1**, **2** und **3** waren entsprechend kompliziert und nicht deutbar. Als ein ausgezeichnetes Lösungsmittel, in dem offenbar keine Dissoziation der Dimeren eintritt, erwies sich Dimethylsulfoxid. Lösungen von **2** und **3** in DMSO-d<sub>6</sub> lieferten gut analysierbare NMR-Spektren, die auch bei tagelangem Aufbewahren der Lösungen kaum Veränderungen aufwiesen.

Das NMR-Spektrum der *xylo*-3-Ulose **2** in DMSO-d<sub>6</sub> ist überraschend einfach und kann leicht interpretiert werden. Es zeigt nur einen einfachen Satz von Zuckerring-Protonen und keine Verdoppelung der Signale. Hiermit ist bewiesen, daß eine symmetrische Verknüpfung zweier Monomerenhälften in dem Dimeren vorliegen muß. Die chemischen Verschiebungen der Protonen zeigen keine Ähnlichkeit mit denen, die sich aus dem Spektrum der monomeren Ketose **2** in D<sub>2</sub>O<sup>2)</sup> ergeben. Eine sehr gute Übereinstimmung (s. Tab. 1) besteht jedoch zwischen dem Dimeren-Spektrum und dem Spektrum der 1,6-Anhydro- $\beta$ -D-galaktopyranose-3-d (**7**) in D<sub>2</sub>O<sup>5)</sup>, wenn man die generelle Verschiebung der Signale zu höherem Feld in DMSO-d<sub>6</sub> gegenüber D<sub>2</sub>O außer Betracht läßt. Diese Übereinstimmung ist dann zu erwarten, wenn im Dimeren am C-3 eine Acetalgruppierung vorliegt, bei der die Wirkung der magnetischen Anisotropieeffekte der freien Carbonylgruppe, wie sie in **2** vorhanden sind, entfallen.

<sup>4)</sup> H. Albers und E. Müller, *Naturwissenschaften* **46**, 75 (1959); H. Albers, E. Müller und H. Dietz, *Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem.* **334**, 234 (1964); W. Müller-Mulot, ebenda **351**, 56 (1970); H. Dietz, *Liebigs Ann. Chem.* **738**, 206 (1970); J. Hvostlef, *Acta chem. scand.* **24**, 2238 (1970).

<sup>5)</sup> K. Heyns und J. Weyer, *Liebigs Ann. Chem.* **718**, 224 (1968).



Im Dimerenspektrum sind zwei Signale für austauschbare Hydroxylprotonen zu erkennen: ein Singulett bei  $\tau$  4.50 und ein Dublett bei  $\tau$  4.06. Das Singulett sollte tertiären Hydroxylgruppen zukommen, bei denen es sich nur um die zwei Halb-acetal-Hydroxylgruppen am C-3 bzw. C-3' handeln kann. Das Dublettsignal der sekundären Hydroxylgruppen weist eine Kopplung auf, die in einem Quartett-Protonensignal wieder erscheint, das durch wechselseitige Doppelresonanzexperimente den Protonen 4-H bzw. 4'-H zugeordnet werden kann. Damit ist bewiesen, daß die 4-OH-Gruppe im Dimeren unsubstituiert ist. Die Verknüpfung der Monomereinheiten muß demnach über die 2-OH-Gruppen erfolgen. Es ergibt sich damit eine Dimerenstruktur, bei der jeweils die axiale 2-OH-Gruppe beider Monomereinheiten halb-acetalisch mit der C-3-Ketogruppe der anderen Einheit verknüpft ist. Eine Strukturformel, die allen angegebenen Befunden gerecht wird, ist in **5a** wiedergegeben.

Eine die Struktur **5a** bestätigende *trans*-diaxiale Fernkopplung<sup>6)</sup> zwischen 4-H und 3-OH konnte nicht beobachtet werden. Diese ist jedoch in der Regel klein und häufig nicht aufgelöst. Ferner ist zu bedenken, daß diese Kopplung nur bei einer bestimmten Stellung des Wasserstoffes der Hydroxylgruppe einen Maximalwert besitzt. Auf Grund von Wasserstoffbrückenbindungen kann die für eine derartige Fernkopplung notwendige sterische Anordnung der koppelnden Atome nicht vorliegen. Betrachtungen am Molekülmodell des Dimeren **5a** zeigen, daß eine hinreichend spannungsfreie Verknüpfung nur bei einer 2.3-*cis*-Verknüpfung möglich ist. Die Pyranoseringe der beiden Monomereinheiten liegen dann in einer durch den anti-Reflex-Effekt<sup>7)</sup> leicht eingeebneten Sesselkonformation vor. Der zentrale Dioxanring wird in eine leicht verzerrte Bootkonformation gedrängt. Eine räumliche Zeichnung der sich ergebenden Struktur von **5a** ist auf der Abbildung (oben) angegeben. Bei einer 2.3-*trans*-Verknüpfung ist, wie das Molekülmodell zeigt, ein Umklappen der beiden Pyranoseringe in eine spannungsreichere Bootkonformation unbedingt erforderlich. Die bei **5a** gefundenen Kopplungskonstanten stimmen weitgehend mit denen der 1.6-Anhydro- $\beta$ -D-galaktopyranose-3-d (**7**)<sup>5)</sup> überein (Tab. 1), für die die Sesselkonformation gesichert ist. Die experimentell ermittelten Kopplungskonstanten sind somit ebenfalls mit einer 2.3-*trans*-Verknüpfung unvereinbar.

Das NMR-Spektrum der *arabino*-3-Ulose **3** in DMSO- $d_6$  ist ebenfalls relativ einfach und daher gut deutbar. Das Spektrum zeigt keine Signalverdopplung, was für ein symmetrisch verknüpftes Dimeres spricht. Die relativen chemischen Verschiebungen der Protonen sind sehr ähnlich denen von 1.6-Anhydro- $\beta$ -D-mannopyranose-3-d (**8**)<sup>5)</sup> (s. Tab. 1) und weichen stark von denen der monomeren Ketose **3** in  $D_2O$ <sup>2)</sup> ab. Die austauschbaren Hydroxylprotonen liefern ein Dublett bei  $\tau$  4.14 und ein Singulett bei  $\tau$  4.64. Das Singulett-Signal der tertiären Hydroxylgruppen ist wiederum den Halb-acetal-Hydroxylgruppen am C-3 bzw. C-3' zuzuordnen. Die Protonen der sekundären Hydroxylgruppen (Dublettsignal) koppeln, wie durch Doppelresonanzversuche gezeigt werden kann, jetzt mit 2-H bzw. 2'-H. Demnach sind die 2-OH-Gruppen unsubstituiert und die Dimerenverknüpfung muß über

<sup>6)</sup> J. C. Jochims, G. Taigel, A. Seeliger, P. Lutz und H. E. Driesen, Tetrahedron Letters [London] **1967**, 4363; J. C. Jochims, W. Otting, A. Seeliger und G. Taigel, Chem. Ber. **102**, 255 (1969).

<sup>7)</sup> B. Waegell und C. W. Jefford, Bull. Soc. chim. France **1964**, 844.

4-OH erfolgen. Es ergibt sich somit für das Dimere aus **3** die Struktur **6a**, bei der jeweils die 4-OH-Gruppe beider Monomeren mit der C-3-Ketogruppe des zweiten Moleküls halbacetalisch verknüpft ist. Eine *trans*-diaxiale Fernkopplung zwischen 2-H und 3-OH ist auch hier nicht beobachtbar.

Aus Molekülmodellbetrachtungen ergibt sich wie bei **5a**, daß auch bei **6a** nur die 3.4-*cis*-Verknüpfung eine spannungsfreie Konformation ermöglicht, da eine 3.4-*trans*-Verknüpfung die Umwandlung der Pyranoseringe in eine Bootkonformation erfordert. Bei der 3.4-*cis*-Verknüpfung von **6a** liegen die Pyranoseringe weitgehend in der Sesselkonformation, der Dioxanring in einer leicht verdrehten Bootform vor.

Tab. 1. Chemische Verschiebungen ( $\tau$ -Werte) und Kopplungskonstanten (Hz) aus den NMR-Spektren der Dimeren und Vergleichssubstanzen. Innerer Standard TMS, in Wasser Natrium-3-trimethylsilyl-propansulfonat

Sub- stanz	2-OH	3-OH	4-OH	1-H	2-H	4-H	5-H	6 <sub>en</sub> -H	6 <sub>ex</sub> -H	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si	Lösungs- mittel
5a	—	4.50 s	4.06 d	4.78 d	6.53 d	6.26 q	5.74 m	5.99 d	6.61 q	—	DMSO-d <sub>6</sub>
5b	—	4.62 s	—	4.81 d	6.51 d	6.17 d	5.77 m	5.99 d	6.59 q	9.85 s	DMSO-d <sub>6</sub>
7 <sup>5)</sup>	—	—	—	4.70 d	6.31 d	6.06 d	5.59 t	5.79 d	6.45 q	—	D <sub>2</sub> O
6a	4.14 d	4.64 s	—	4.87 d	6.52 q	6.34 d	5.51 d	6.14 d	6.44 q	—	DMSO-d <sub>6</sub>
6b	—	4.81 s	—	4.89 d	6.41 d	6.33 d	5.55 m	6.12 d	6.42 q	9.83 s	DMSO-d <sub>6</sub>
8 <sup>5)</sup>	—	—	—	4.69 d	6.32 m	6.15 d	5.49 m	5.86 q	6.35 m	—	D <sub>2</sub> O
15	—	3.55 s	5.46 d	4.71 d	6.54 d	6.64 q	5.58 q	6.10 d	6.58 q	—	DMSO-d <sub>6</sub>
16	5.40 d	3.60 s	—	4.80 d	6.69 q	6.44 d	5.54 m	6.08 d	6.51 q	—	DMSO-d <sub>6</sub>
*1 <sup>5)</sup>	—	—	—	4.64 d	6.57 m	6.41 m	5.45 m	6.00 q	6.35 m	—	D <sub>2</sub> O
		<i>J</i> <sub>1,2</sub>	<i>J</i> <sub>4,5</sub>	<i>J</i> <sub>5,6en</sub>	<i>J</i> <sub>5,6ex</sub>	<i>J</i> <sub>6en, 6ex</sub>		<i>J</i> <sub>2,2-OH</sub>	<i>J</i> <sub>4,4-OH</sub>		Lösungs- mittel
5a		1.5	4.5	0.5	5.6	6.8		—	5.0		DMSO-d <sub>6</sub>
5b		1.5	4.5	0.5	5.6	7.0		—	—		DMSO-d <sub>6</sub>
7 <sup>5)</sup>		1.7	4.0	1.0	5.8	7.5		—	—		D <sub>2</sub> O
6a		2.2	1.5	<1	6.0	7.0		7.0	—		DMSO-d <sub>6</sub>
6b		2.4	1.5	<1	6.0	7.0		—	—		DMSO-d <sub>6</sub>
8 <sup>5)</sup>		1.7	1.8	1.2	6.0	7.5		—	—		D <sub>2</sub> O
15		2.0	2.0	0.8	5.8	7.2		—	5.0		DMSO-d <sub>6</sub>
16		2.1	2.0	0.9	6.5	6.9		5.9	—		DMSO-d <sub>6</sub>
*1 <sup>5)</sup>		1.7	2.2	1.0	5.7	7.5		—	—		D <sub>2</sub> O

\*<sup>1)</sup> 1.6-Anhydro- $\beta$ -D-glucopyranose-3-d

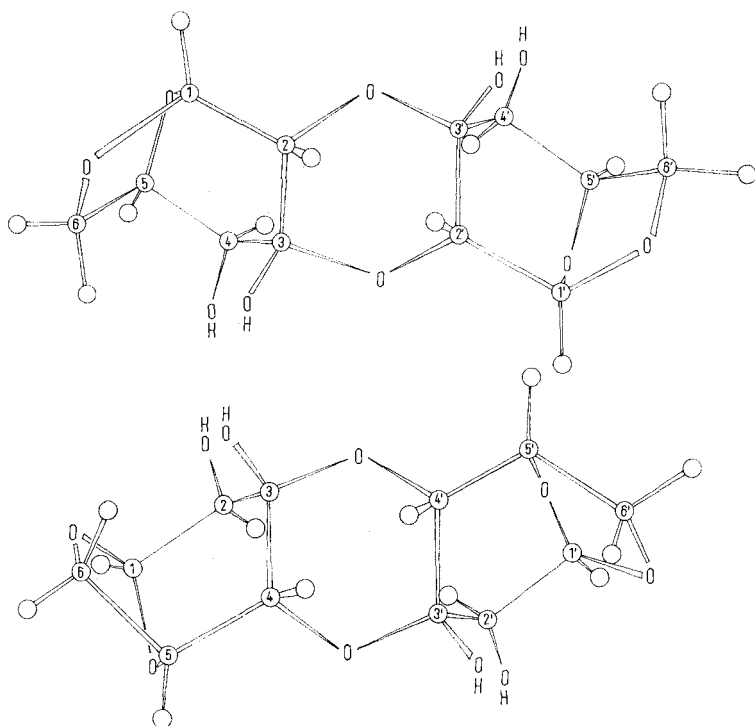
Dies steht gleichfalls mit den gefundenen Kopplungskonstanten von **6a** und dem Vergleich mit **8** in guter Übereinstimmung. Eine räumliche Zeichnung dieser Struktur ist auf der Abbildung (unten) wiedergegeben.

Die kristallinen Dimeren **5a** und **6a** lassen sich mit Hexamethyldisilazan/Chlor-trimethylsilan in Pyridin jeweils in die Bis-trimethylsilyläther **5b** und **6b** überführen. Es werden hierbei nur die sekundären Hydroxylgruppen, nicht dagegen die Halb-acetal-Hydroxylgruppen am C-3 silyliert. Eine erhöhte Reaktionsträgheit der Halb-acetal-Hydroxylgruppen wurde auch bei der Silylierung anderer Ketosen beobachtet<sup>8)</sup>. Die Struktur von **5b** und **6b** ergibt sich aus den NMR-Spektren. Die austauschbaren Hydroxylprotonen liefern jeweils ein Singulett bei  $\tau$  4.62 für **5b** und  $\tau$  4.81 für **6b**. Hieraus folgt, daß die Hydroxylgruppen an C-3 bzw. C-3' unsubstituiert sind. Beide

<sup>8)</sup> T. Okuda und K. Konishi, J. chem. Soc. [London] D **1969**, 796.

NMR-Spektren sind denen von **5a** und **6a** sehr ähnlich (Tab. 1), woraus folgt, daß keine wesentlichen Konformationsänderungen in den Silylierungsprodukten auftreten. Die Trimethylsilyläther **5b** und **6b** kristallisieren ausgezeichnet; sie sind relativ stabil und eignen sich daher viel besser zur Molekulargewichtsbestimmung als **5a** und **6a**. Dampfdruckosmotrische (Chloroform) und massenspektroskopische Molekulargewichtsbestimmungen stimmen mit den dimeren Formulierungen **5b** und **6b** überein, so daß an der dimeren Struktur von **5** und **6** kein Zweifel bestehen kann. Mit Methanol/Salzsäure sind die Trimethylsilyläther **5b** und **6b** augenblicklich spaltbar, wobei **5a** und **6a** quantitativ zurückerhalten werden.

An den Molekülmodellen von **5a** und **6a** (Abbild.) ist zu erkennen, daß jeweils zwei Paare von Hydroxylgruppen die topologischen Voraussetzungen für die Bildung von Isopropylidenverbindungen besitzen. Eine Reaktion von **5a** und **6a** mit Aceton gelingt ohne tiefgreifende Zersetzungsreaktionen, wenn Perchlorsäure als Katalysator gewählt wird<sup>9)</sup>. Hierbei werden aus **5a** und **6a** (bzw. auch aus **5b** und **6b**) jeweils zwei Substanzen erhalten, die auf Grund ihres stark unterschiedlichen chromatographischen Verhaltens leicht durch Säulenchromatographie in die reinen Komponenten aufgetrennt werden können.



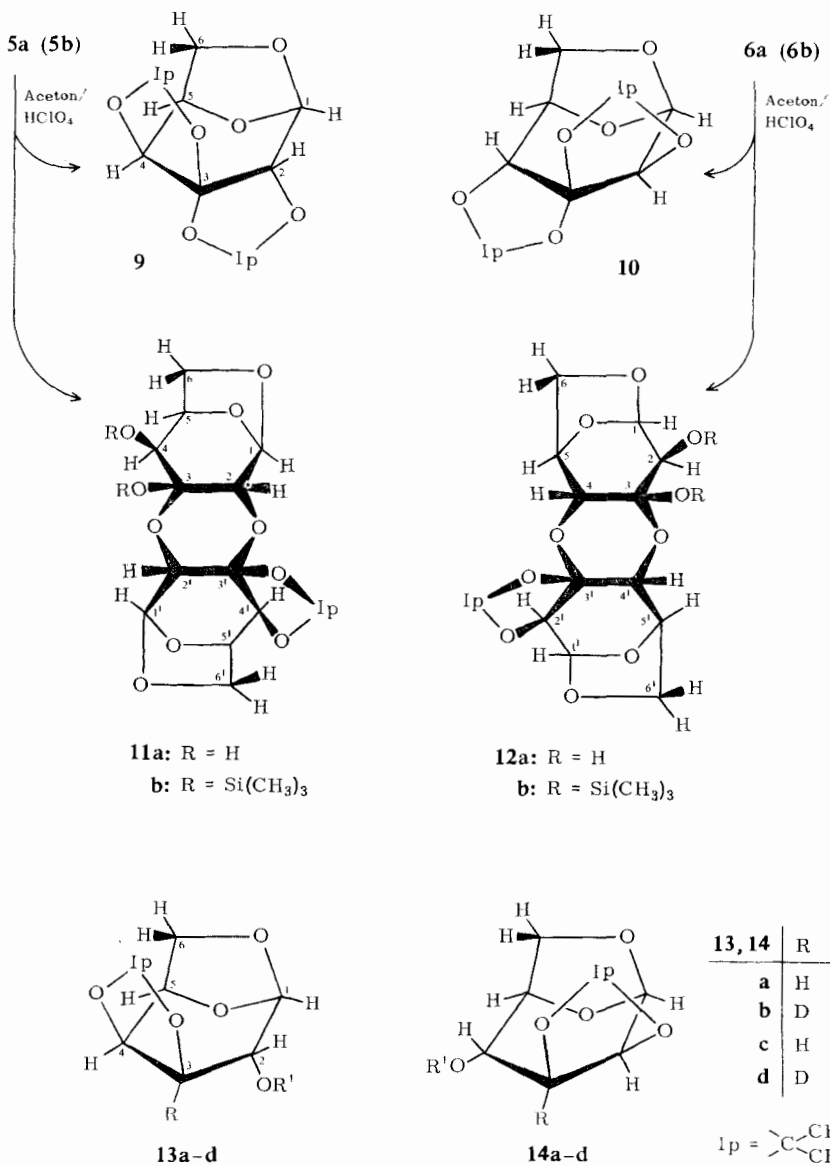
[C 154/71.1]

Räumliche Struktur des Dimeren **5a** (oben) und des Dimeren **6a** (unten)

<sup>9)</sup> A. Roy, W. D. Slaunwhite und S. Roy, J. org. Chemistry **34**, 1455 (1969).

Aus **5a** werden unter den angegebenen Bedingungen mit Aceton das Spiroacetal **9** und die Monoisopropylidenverbindung **11a** des Dimeren **5a** gebildet. Das Dimere **6a** liefert bei entsprechender Reaktion das Spiroacetal **10** und das dimere Acetal **12a**. In beiden Fällen tritt also bei der Reaktion eine teilweise Spaltung der Dimeren ein.

In den NMR-Spektren der Spiroacetale **9** und **10** sind die Signale der Isopropyl-Methyl-Gruppen leicht erkennbar. Der Pyranosering wird in beiden Verbindungen, offenbar durch die beiden ankondensierten Dioxolanringe, in eine Bootform gezwun-



gen. In **9** wird für  $J_{1,2} \approx 0$  Hz und  $J_{4,5}$  6.9 Hz gefunden, was einem Diederwinkel von etwa  $90^\circ$  bzw.  $<10^\circ$  entspricht. Beide Werte weisen auf die Bootform in **9** hin. Im Spektrum von **10** findet man umgekehrt für  $J_{1,2}$  3.4 Hz und  $J_{4,5} \approx 0$  Hz, woraus sich Diederwinkel von  $\approx 10^\circ$  bzw.  $90^\circ$  ergeben, die ebenfalls mit einer Bootform des Pyranoseringes in **10** übereinstimmen.

Die Spiroacetale **9** und **10** sind äußerst wenig hydrolysenempfindlich. Bei Behandlung mit  $n/10$  HCl unter Bedingungen, unter denen die Acetale **13a** oder **14a** leicht gespalten werden, sind **9** und **10** völlig stabil. Auch in  $2n$  HCl bei Raumtemperatur tritt kaum eine Spaltung ein. In  $2n$  HCl in der Hitze erfolgt Hydrolyse unter erheblicher Zersetzung. Die ausgezeichnet kristallisierenden Spiroacetale sind also zur Abtrennung der Ulosen **2** oder **3** aus Reaktionsgemischen kaum geeignet, da eine Regeneration der Ketosen verlustreich ist.

Die NMR-Spektren der dimeren Produkte **11a** und **12a** zeigen, daß nur eine Isopropylidengruppe eingeführt wurde und noch zwei freie Hydroxylgruppen im Molekül vorhanden sind. Die freien Hydroxylgruppen lassen sich leicht silylieren, wobei die Bis-trimethylsilyläther **11b** und **12b** gewonnen werden. Hier läßt sich demnach auch die Halbacetal-Hydroxylgruppe in einen Trimethylsilyläther überführen. Bei den Verbindungen **5a** und **6a** reagierte diese Gruppe nicht.

Eine genaue Analyse der NMR-Spektren von **11a** und **12a** bereitet erhebliche Schwierigkeiten, da **11a** und **12a** unsymmetrische Dimere darstellen, bei denen die Protonen der jeweiligen Monomerteile unterschiedliche, sich überschneidende Spektren liefern. Da auch durch Doppelresonanzexperimente eine sichere Zuordnung der Zusammengehörigkeit der Signale zu den Protonen der beiden Pyranoseringe nicht möglich war, wurden die Spektren der Modellsubstanzen **13** und **14** zum Vergleich herangezogen. Das Spektrum von **14a** ist bereits veröffentlicht worden<sup>10)</sup>, jedoch hegen wir Zweifel an der dort angegebenen Zuordnung der 2-H- und 5-H-Signale. Wir haben daher die deuterierten Verbindungen **14b**, **14d** und **13b**, **13d** dargestellt, deren NMR-Spektren sich gut analysieren lassen (Tab. 2). Bei Kenntnis dieser Spektren sind die Zuordnungen in den Spektren von **13a** und **14a** sicher zu treffen. Die Ergebnisse, einschließlich der korrigierten Werte, sind in Tab. 2 zusammengefaßt. Aus den ermittelten Kopplungskonstanten von  $J_{1,2}$  und  $J_{4,5}$  ergibt sich, daß in allen Derivaten von **13** und **14** wie bei **9** und **10** der Pyranosering weitgehend in der Bootkonformation vorliegt bzw. in einer Konformation, die sich der Bootform annähert.

Mit Hilfe der NMR-Daten von **13** und **14** war es möglich, auch die Spektren der Dimeren **11a** und **12a** vollständig zu analysieren und eine Zuordnung zu beiden Ringen zu treffen (s. Exp. Teil). Eine Diskussion der gefundenen Kopplungskonstanten führt sowohl für **11a** wie für **12a** zu folgendem Ergebnis: der untere Pyranosering, der die Isopropylidengruppe enthält, liegt wie bei **13** und **14** in einer Bootkonformation vor. Dies hat zur Folge, daß der zentrale Dioxanring eine Sesselkonformation einnehmen sollte. Der obere Pyranosering bevorzugt weitgehend die normale Sesselkonformation wie sie in **5a** und **6a** vorliegt. Diese Anordnung dürfte auch der Grund

<sup>10)</sup> D. Horton und J. S. Jewell, Carbohydrate Res. **2**, 251 (1966).



Tab. 2. Chemische Verschiebungen ( $\tau$ -Werte) und Kopplungskonstanten (Hz) aus den NMR-Spektren der Isopropylidenverbindungen. Innerer Standard TMS

Ver- bindung	1-H	2-H	3-H	4-H	5-H	6 <sub>en</sub> -H	6 <sub>ex</sub> -H	Isopr.	Acetyl	OH	Lösungs- mittel
<b>9</b>	4.64 s	6.09 s	—	5.69 d	5.36 m	5.97 q	6.43 q	8.55 s 8.59 s	—	—	CCl <sub>4</sub>
<b>13b</b>	4.57 s	6.09 s	—	5.47	5.57 m	5.80 d	6.38 o	8.45 s 8.64 s	—	7.59 s	CDCl <sub>3</sub>
<b>13c</b>	4.60 s	5.07 s	5.81 m	—	5.50 m	5.81 d	6.38 m	8.44 s 8.64 s	7.88 s	—	CDCl <sub>3</sub>
<b>13d</b>	4.60 s	5.07 s	—	5.45	5.50 m	5.81 d	6.37 m	8.44 s 8.64 s	7.88 s	—	CDCl <sub>3</sub>
<b>10</b>	4.54 d	6.01 d	—	5.95 s	5.36 t	—	6.18 d	8.55 s	—	—	CDCl <sub>3</sub>
<b>14b</b>	4.56 d	5.85 d	—	5.98 s	5.40 d	5.88 d	6.18 q	8.44 s 8.66 s	—	7.43 s	CDCl <sub>3</sub>
<b>14c</b>	4.57 t	5.86 d	5.83 s	4.94 s	5.39 q	5.90 q	6.20 q	8.43 s 8.66 s	7.84 s	—	CDCl <sub>3</sub>
<b>14d</b>	4.56 d	5.86 d	—	4.95 s	5.39 q	5.90 q	6.20 q	8.43 s 8.66 s	7.84 s	—	CDCl <sub>3</sub>
	<i>J</i> <sub>1,2</sub>	<i>J</i> <sub>1,3</sub>	<i>J</i> <sub>2,3</sub>	<i>J</i> <sub>3,4</sub>	<i>J</i> <sub>4,5</sub>	<i>J</i> <sub>5,6en</sub>	<i>J</i> <sub>5,6ex</sub>	<i>J</i> <sub>4,6ex</sub>	<i>J</i> <sub>6en,6ex</sub>	Lösungs- mittel	
<b>9</b>	0	—	—	—	6.9	1.4	5.5	—	7.6	CCl <sub>4</sub>	
<b>13b</b>	0.5	—	—	—	—	<1	5.0	2.0	7.2	CDCl <sub>3</sub>	
<b>13c</b>	0.5	—	<1	—	—	<1	5–6	—	7.2	CDCl <sub>3</sub>	
<b>13d</b>	0.5	—	—	—	—	<1	5.0	—	7.2	CDCl <sub>3</sub>	
<b>10</b>	3.4	—	—	—	0	—	2.75	—	—	CDCl <sub>3</sub>	
<b>14b</b>	2.8	—	—	—	<1	<1	6.0	—	7.2	CDCl <sub>3</sub>	
<b>14c</b>	2.4	1.6	—	<1	<1	1.4	6.4	—	7.6	CDCl <sub>3</sub>	
<b>14d</b>	2.9	—	—	—	<1	<1	6.4	—	7.6	CDCl <sub>3</sub>	

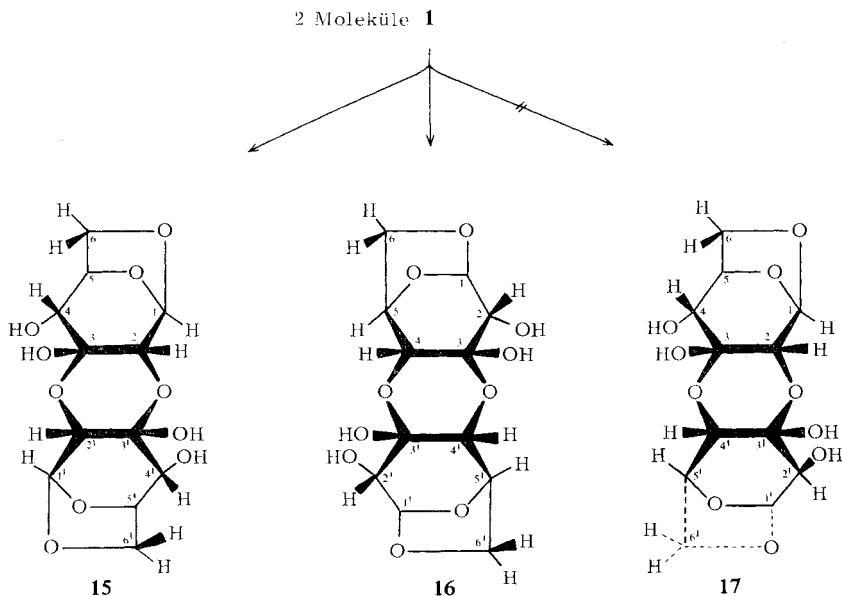
dafür sein, daß in **11a** und **12a** nur eine Isopropylidengruppe eingeführt wird. Bei Einführung einer zweiten Isopropylidengruppe müßte sowohl der Dioxanring wie der obere Pyranosering zusätzlich in eine Bootform übergehen.

### ribo-3-Ulose-Verbindungen

Wie oben gezeigt wurde, können die *xylo*-3-Ulose **2** und die *arabino*-3-Ulose **3** Dimere bilden, bei denen die Verknüpfung stets über eine axiale Hydroxylgruppe, in **2** am C-2, in **3** am C-4, erfolgt. Äquatoriale Hydroxylgruppen können offenbar eine derartige Halbacetalverknüpfung nicht herstellen, denn die *lyxo*-3-Ulose **4** mit zwei äquatorialen Hydroxylgruppen liefert kein Dimeres: Sie zeigt auch im kristallisierten Zustand im IR-Spektrum eine starke Carbonylbande. Die *ribo*-3-Ulose **1** besitzt zwei axiale Hydroxylgruppen. Eine Dimerenverknüpfung kann hier sowohl von der Hydroxylgruppe an C-2 wie an C-4 erwartet werden, wodurch erheblich kompliziertere Verhältnisse auftreten. In Analogie zur Bildung von **5a** aus **2** wäre eine Bildung von **15** aus **1** oder in Analogie zu **6a** aus **3** entsprechend von **16** aus **1** möglich. Ferner ist hier die Bildung eines unsymmetrischen Dimeren **17** aus **1** zu diskutieren.

Das NMR-Spektrum der kristallinen Substanz **1** in DMSO- $d_6$  ist im Vergleich zu dem von **5a** und **6a** äußerst komplex. Es wurden zwei Signale für anomere Protonen und vier Signale für austauschbare Hydroxylprotonen (zwei Singulets und zwei Dubletts) gefunden. Von den beiden letzteren Dubletts koppelt, wie Doppelresonanzversuche ergaben, eines mit 2-H-Protonen, das andere mit 4-H-Protonen. Diese Befunde lassen zwei Deutungen zu: entweder liegt ein einheitliches unsymmetrisch

verknüpftes Dimeres von **1** vom Typ **17** vor, oder die kristalline Substanz besteht aus einem Gemisch zweier in etwa gleichen Anteilen vorliegenden chromatographisch nicht unterscheidbaren symmetrischen Dimeren **15** und **16**. In diesem Fall sollte die Anreicherung eines der Isomeren möglich sein.



Es ist in der Tat gelungen, durch fraktionierte Kristallisation aus einer sehr verdünnten Lösung eine Substanz vom Schmp. 221—223,5° zu gewinnen, deren NMR-Spektrum in DMSO- $d_6$  auf eine symmetrische dimere Struktur schließen läßt. Durch Doppelresonanzversuche konnte zweifelsfrei gezeigt werden, daß es sich um das Dimere **15** handelt, bei dem die Verknüpfung über die axialen Hydroxylgruppen am C-2 zur 3-Ketogruppe des zweiten Moleküls erfolgt. Es wurde wie erwartet eine weitgehende Übereinstimmung mit dem NMR-Spektrum von 1,6-Anhydro- $\beta$ -D-glucopyranose-3-d<sup>5</sup> gefunden (s. Tab. 1). Die Struktur von **15** entspricht der auf der Abbild. (oben) wiedergegebenen räumlichen Formel, wenn jeweils am C-4 und C-4' OH und H gegeneinander vertauscht werden.

Durch weitere fraktionierte Kristallisation war es möglich, aus der Mutterlauge von **15** eine zweite Substanz vom Schmp. 165—178° zu isolieren. Das NMR-Spektrum in DMSO- $d_6$  weist hierfür ebenfalls eine symmetrische Struktur eines Dimeren aus, bei dem jetzt die Verknüpfungen über die axialen Hydroxylgruppen an C-4 erfolgen. Die Substanz besitzt somit die Struktur **16**, die mit der räumlichen Formel der Abbild. (unten) übereinstimmt, wenn OH und H jeweils am C-2 und C-2' gegeneinander vertauscht werden.

Die NMR-Spektren von **15** und **16** (Tab. 1) stimmen mit dem Spektrum der bei normaler Aufarbeitung erhaltenen kristallinen *ribo*-3-Ulose **1** völlig überein, wenn man annimmt, daß das bei normaler Aufarbeitung der Oxydationslösung erhaltene kristal-

line Produkt ein 1:1-Gemisch der beiden symmetrisch verknüpften dimeren Halb-acetale **15** und **16** darstellt. Ein Anteil an unsymmetrisch verknüpftem Produkt **17** läßt sich nicht nachweisen.

Unter Berücksichtigung der Komplexität dieser Verhältnisse müssen frühere NMR-Angaben über Spektren von **1** in D<sub>2</sub>O<sup>2)</sup> mit Vorbehalt betrachtet werden. Die angegebene Kopplung  $J_{1,2}$  mit 8.0 Hz, die weder mit einer Sessel- noch einer Bootkonformation des Sechsrings in Einklang zu bringen ist, erscheint revisionsbedürftig. Es kann angenommen werden, daß auch in wäßriger Lösung neben der monomeren 1.6-Anhydro- $\beta$ -D-*ribo*-hexopyranos-3-ulose (**1**) die Dimeren **15** und **16** vorliegen, und daher die beobachtete Aufspaltung keine Kopplung, sondern den Abstand zweier Signale verschiedener isomerer Verbindungen darstellt. Die an den Dimeren **15** und **16** gemessenen  $J_{1,2}$ -Kopplungen von 2.0 bzw. 2.1 Hz stimmen mit einer Sesselkonformation gut überein und entsprechen den Werten, wie sie bei 1.6-Anhydro- $\beta$ -D-glucopyranose-3-d<sup>5)</sup> gefunden werden. Die Rolle des nach den Analysen, auch im reinen Dimeren **15** und **16**, vorhandenen einen Mols Wasser pro dimeres Molekül bleibt bisher ungeklärt. Es dürfte sich um Kristallwasser handeln, obwohl es durch Trocknung bei 150° i. Vak. nicht zu entfernen ist. Im NMR-Spektrum in DMSO-d<sub>6</sub> liefert dieses Wasser Signale an der Stelle, an der auch das Wasser-signal von feuchtem DMSO-d<sub>6</sub> erscheint, während die C-gebundenen OH-Gruppen davon getrennte Signale verursachen.

## Beschreibung der Versuche

Die Schmp. sind nicht korrigiert. Drehwerte wurden in einer 10-cm-Küvette in einem Perkin-Elmer Polarimeter Mod. 141 gemessen. Molekulargewichte: Dampfdruckosmometer Mechrolab; Massenspektrometer Varian MAT CH-4 und SM-1.

Infrarot-Spektren wurden auf einem Perkin-Elmer Gitter-Spektrographen Mod. 257 aufgenommen. NMR-Spektren wurden in CDCl<sub>3</sub>, CCl<sub>4</sub> bzw. DMSO-d<sub>6</sub> stets mit TMS als internem Standard auf Varian T-60- bzw. Varian HA-100-Geräten gemessen. Doppelresonanzversuche wurden an beiden Geräten nach der frequency-sweep-Methode durchgeführt. Dünnschichtchromatographie erfolgte an Kieselgel G (Merck). Als Laufmittel dienten Aceton (A), Benzol/Aceton (4:3) (B), Benzol/Äther (9:1) (C) und Benzol/Äthanol (4:1) (D). Zur Anfärbung wurde Diphenylamin/Anilin in äthanolischer Phosphorsäure verwendet.

Glucosan, Mannosan und Galaktosan wurden durch Vakuumpyrolyse von Stärke<sup>11)</sup>, Steinnußmehl<sup>12)</sup> bzw. Galaktose<sup>13)</sup> gewonnen. Isopropylidengalaktosan **13a**<sup>14)</sup> und Isopropylidenmannosan **14a**<sup>12)</sup> wurden direkt aus den Pyrolysaten dargestellt. Durch Acetylierung in bekannter Weise waren die Acetate **13c**<sup>12)</sup> und **14c**<sup>15)</sup> erhältlich.

*Dimeren-Gemisch der 1.6-Anhydro- $\beta$ -D-ribo-hexopyranos-3-ulose (1): 1* (Dimeren-Gemisch) wurde durch katalytische Oxydation von Glucosan dargestellt<sup>2)</sup>. Daneben war es möglich, **1** durch Brom-Oxydation zu gewinnen<sup>3)</sup>: 1.0 g Glucosan wurden in 100 ccm Wasser mit 3.5 ccm

<sup>11)</sup> A. Pictet und S. Sarasin, *Helv. chim. Acta* **1**, 87 (1918); R. B. Ward, *Methods in Carbohydrate Chemistry*, Vol. I, S. 394, Academic Press, New York 1962.

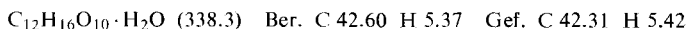
<sup>12)</sup> G. Zemplén, A. Gerecs und T. Valatin, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **73**, 575 (1940); A. E. Knauf, R. M. Hann und C. S. Hudson, *J. Amer. chem. Soc.* **63**, 1447 (1941).

<sup>13)</sup> R. M. Hann und C. S. Hudson, *J. Amer. chem. Soc.* **63**, 2241 (1941).

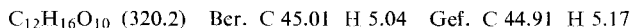
<sup>14)</sup> R. M. Hann und C. S. Hudson, *J. Amer. chem. Soc.* **63**, 1484 (1941).

<sup>15)</sup> R. M. Hann und C. S. Hudson, *J. Amer. chem. Soc.* **64**, 2435 (1942).

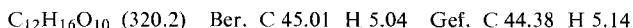
*Brom* versetzt. Die Lösung wurde 8 Wochen bei Raumtemp. belassen. Anschließend wurde überschüssiges *Brom* durch Hindurchleiten von Luft entfernt und die farblose Lösung mit Dowex 2X-8 ( $\text{OH}^\ominus$ -Form) neutralisiert. Nach Einengen i. Vak. auf ca. 2 ccm und 24stdg. Stehenlassen im Kühlschrank konnten 0.16 g **1** gewonnen werden (15%). Schmp. 201–202°,  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-76.4^\circ$  ( $c = 1$  in DMSO). — IR (KBr): 3320, 3530/cm (OH).



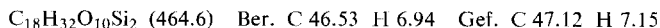
*Dimeres 5a der 1.6-Anhydro-β-D-xylo-hexopyranos-3-ulose (2)*: Die Darstellung gelingt sowohl durch katalytische Oxydation<sup>1)</sup> als auch durch Bromoxydation von Galaktosan: 1.0 g *Galaktosan* in 100 ccm Wasser wurden mit 3.5 ccm *Brom* wie vorstehend oxydiert und anschließend entsprechend aufgearbeitet. Ausb. 0.75 g (75%). Schmp. im Bereich 168–180°.  $R_F$  (A) 0.9.  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-77.6^\circ$  ( $c = 1$  in DMSO). — IR (KBr): 3465, 3415, 3325 und 3285/cm (OH).



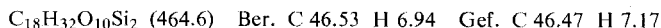
*Dimeres 6a der 1.6-Anhydro-β-D-arabino-hexopyranos-3-ulose (3)* wurde sowohl durch katalytische Oxydation<sup>2)</sup> als auch durch Bromoxydation aus Mannosan dargestellt: Nach Zusatz von 3.5 ccm *Brom* wurde die Lösung von 1.0 g *Mannosan* in 100 ccm Wasser 8 Wochen ins Dunkle gestellt. Aufarbeitung wie bei **1**. Ausb. 0.55 g **6a** (50%). Das Produkt kristallisiert mit zwei Mol Kristallwasser, die bei 80° abgegeben werden. Der Schmp. schwankt von Ansatz zu Ansatz im allgemeinen im Bereich 164–185° (Zers.).  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-114.0^\circ$  ( $c = 1$  in DMSO),  $R_F$  (A) 0.9. — IR (KBr): 3365, 3440/cm (OH).



*Bis-O-trimethylsilyläther 5b*: 1.0 g *1.6-Anhydro-β-D-xylo-hexopyranos-3-ulose-Dimeres (5a)* wurden fein pulverisiert und in 15 ccm Pyridin gelöst. Nach Zusatz von 10 ccm *Hexamethyldisilazan* und 5 ccm *Chlortrimethylsilan* wurde 10 Min. gerührt, dann nach Abziehen von Lösungsmittel und überschüss. Reagenz i. Vak. der Ansatz in 30 ccm Benzol aufgenommen. Unlösliche Bestandteile wurden durch Zentrifugieren abgetrennt. Nach Abziehen des Benzols und mehrmaligem Nachdestillieren mit Toluol wurde der zurückbleibende Sirup in Heptan aufgenommen. **5b** kristallisiert in langen Nadeln, Schmp. 134°. Ausb. 1.1 g (76%).  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-38.4^\circ$  ( $c = 1$  in  $\text{CHCl}_3$ );  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-49.8^\circ$  ( $c = 1$  in DMSO).  $R_F$  (B) 0.71. — IR (KBr): 3480, 3500/cm (OH). — MG 462 ( $\text{CHCl}_3$ ),  $m/e$  464.



*Bis-O-trimethylsilyläther 6b*: 1.0 g *1.6-Anhydro-β-D-arabino-hexopyranos-3-ulose-Dimeres (6a)* (entwässert) wurden in 10 ccm absol. Pyridin mit 10 ccm *Hexamethyldisilazan* sowie 5 ccm *Chlortrimethylsilan* versetzt. Nach 10 Min. wurde wie vorstehend aufgearbeitet. 1.18 g (81%) lange Nadeln aus Heptan, Schmp. 141–142°.  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-83.4^\circ$  ( $c = 1$  in DMSO).  $R_F$  (B) 0.72. — IR (KBr): 3480, 3500/cm (OH). — MG: 464 ( $\text{CHCl}_3$ ),  $m/e$  464.



#### *1.6-Anhydro-2,3;3,4-di-O-isopropyliden-β-D-xylo-hexopyranos-3-ulose-hydrat (9)*

a) 0.45 g *1.6-Anhydro-β-D-xylo-hexopyranos-3-ulose-Dimeres (5a)* wurden in 35 ccm trockenem *Aceton* unter Zusatz von 0.15 ccm 70proz. Perchlorsäure solange gerührt, bis sich **5a** vollständig gelöst hatte (ca. 7 Stdn.). Dann wurde auf 100 ccm  $\text{KHCO}_3$ -Lösung gegossen und der größte Teil des Acetons i. Vak. abgezogen. Die wäbrige Phase wurde zweimal mit je 100 ccm Chloroform extrahiert, die organischen Phasen wurden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und i. Vak. eingengt. Der zurückbleibende Sirup wurde in einigen ccm Benzol/Äther (9 : 1) aufgenommen und auf eine kurze Säule mit 15 g Kieselgel nach *Hermann* gegeben. **9** wurde mit 100 ccm Laufmittel C eluiert. Kristallisation aus Petroläther (60–70°). Ausb. 0.29 g (40%),

Schmp. 52–53°.  $R_F$  (C) 0.40.  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-81.0^\circ$  ( $c = 1$  in  $\text{CHCl}_3$ ). — IR (KBr): 1373/cm (Isopr.).  $m/e$  258.

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_6$  (258.3) Ber. C 55.79 H 7.03 Gef. C 55.53 H 7.11

b) 1.0 g *Bis-trimethylsilyläther* **5b** wurden in 80 ccm absol. *Aceton* unter Zusatz von 0.4 ccm 70proz. Perchlorsäure solange gerührt, bis sich alles zunächst ausgefallene **5a** wieder gelöst hatte (ca. 2.5 Stdn.). Anschließend wurde wie vorstehend aufgearbeitet. Ausb. 0.20 g **9** (18%).

*1.6-Anhydro-2,3;3,4-di-O-isopropyliden- $\beta$ -D-arabino-hexopyranos-3-ulose-hydrat (10)*

a) 1.0 g 1.6-Anhydro- $\beta$ -D-arabino-hexopyranos-3-ulose-Dimeres (**6a**) (wasserfrei) wurden in 80 ccm absol. *Aceton* unter Zusatz von 0.3 ccm 70proz. Perchlorsäure solange gerührt, bis das Halbacetal **6a** vollständig in Lösung gegangen war (ca. 4 Stdn.). Dann wurde wie bei **9** aufgearbeitet. Nach Kristallisation aus Petroläther (60–70°) Ausb. 0.65 g (40%) **10** vom Schmp. 99–100°,  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-24.8^\circ$  ( $c = 1$  in  $\text{CHCl}_3$ ). —  $m/e$  258. — IR (KBr): 1360, 1370/cm (Isopr.). —  $R_F$  (C) 0.41; (D) 0.87.

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_6$  (258.3) Ber. C 55.79 H 7.03 Gef. C 55.37 H 7.16

b) 1.0 g *Bis-trimethylsilyläther* **6b** wurden in 100 ccm *Aceton* unter Zusatz von 0.5 ccm 70proz. Perchlorsäure solange gerührt, bis alles zunächst ausgefallene **6a** wieder in Lösung gegangen war (2.5–5 Stdn.). Aufarbeitung wie unter a). Ausb. 0.26 g **10** (23%).

*Mono-3,4-O-isopropyliden-Verbindung 11a der dimeren 1.6-Anhydro- $\beta$ -D-xylo-hexopyranos-3-ulose 5a*

a) Nach Abtrennung von **9** aus der Umsetzung des Dimeren **5a** mit *Aceton*/Perchlorsäure durch Chromatographie an Kieselgel wurde die Säule mit 150 ccm *Aceton* eluiert. Durch Kristallisation aus *Aceton*/Petroläther konnten 0.16 g **11a** erhalten werden (31%), Schmp. 194–196°.  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-72.1^\circ$  ( $c = 1$  in  $\text{CHCl}_3$ ).  $R_F$  (C) 0.0; (D) 0.48. — IR (KBr): 3380, 3425 (OH); 1368, 1372/cm (Isopr.).

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$  (360.3) Ber. C 49.99 H 5.60 Gef. C 49.90 H 5.73

NMR ( $\tau$ -Werte): 1-H 4.61 d, 1'-H 4.56 s, 2-H 6.42 d, 2'-H 5.87 s, 4-H 5.99 d, 4'-H 5.48 d, 5-H 5.64 t, 5'-H 5.29 t,  $6_{\text{en}}$ -H 6.03 d,  $6'_{\text{en}}$ -H 5.95 d,  $6_{\text{ex}}$ -H u.  $6'_{\text{ex}}$ -H 6.3–6.55 m, OH 7.15 s, Isopr. 8.39 s u. 8.45 s;  $J_{1,2}$  1.7,  $J_{4,5}$  4.0,  $J_{5,6_{\text{en}}}$  < 1,  $J_{5,6_{\text{ex}}}$  5.0,  $J_{6_{\text{en}},6_{\text{ex}}}$  7.5,  $J_{1',2'}$  0,  $J_{4',5'}$  7.0,  $J_{5',6'_{\text{en}}}$  < 1,  $J_{5',6'_{\text{ex}}}$  7.0,  $J_{6'_{\text{en}},6'_{\text{ex}}}$  7.5 Hz in  $\text{CDCl}_3$ .

b) Die Säule, auf der die Substanz **9** aus der Umsetzung des *Silyläthers* **5b** mit *Aceton*/Perchlorsäure abgetrennt worden war, wurde mit 150 ccm *Aceton* gewaschen. Nach Abziehen des Acetons kristallisierten aus *Aceton*/Petroläther 0.38 g **11a** (49%).

*Mono-2,3-O-isopropyliden-Verbindung 12a der dimeren 1.6-Anhydro- $\beta$ -D-arabino-hexopyranos-3-ulose 6a*

a) Nach Abtrennung von **10** aus der Umsetzung von **6a** mit *Aceton*/Perchlorsäure durch Eluieren der Säule mit Laufmittel C wurde die Säule mit 150 ccm *Aceton* gewaschen. Nach Abziehen des Lösungsmittels 0.31 g **12a** (27%), aus *Aceton*/Äther Schmp. 209°.  $R_F$  (C) 0.0; (D) 0.59.  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-113.6^\circ$  ( $c = 1$  in  $\text{CHCl}_3$ ). — IR (KBr): 3480, 3500 (OH); 1368, 1380, 1390/cm (Isopr.).

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$  (360.3) Ber. C 49.99 H 5.60 Gef. C 49.49 H 5.44

NMR ( $\tau$ -Werte): 1-H 4.69 d, 1'-H 4.55 d, 2-H 6.29 d, 2'-H 5.92 d, 4-H 6.36 d, 4'-H 5.68 s, 5-H 5.41 qu, 5'-H 5.26 t,  $6_{\text{en}}$ -H 5.98 qu,  $6'_{\text{en}}$ -H u.  $6'_{\text{ex}}$ -H 6.19 d,  $6_{\text{ex}}$ -H 6.29 qu, OH 7.15 s, Isopr. 8.47 s;  $J_{1,2}$  2.0,  $J_{4,5}$  2.5,  $J_{5,6_{\text{en}}}$  1.0,  $J_{5,6_{\text{ex}}}$  5.5,  $J_{6_{\text{en}},6_{\text{ex}}}$  7.5,  $J_{1',2'}$  3.4,  $J_{4',5'}$  0,  $J_{5',6'_{\text{en}}}$  u.  $J_{5',6'_{\text{ex}}}$  3.6 Hz in  $\text{CDCl}_3$ .

b) Nach Abtrennung von **10** aus der Umsetzung von **6b** mit *Aceton*/Perchlorsäure wurde die Säule mit 150 ccm *Aceton* gespült. Ausb. 0.465 g **12a** (60%).

*Bis-O-trimethylsilyläther 11b des Mono-O-isopropyliden-Derivats 11a der dimeren 1.6-Anhydro- $\beta$ -D-xylo-hexopyranos-3-ulose (5a)*: 0.30 g **11a** wurden in 3 ccm absol. Pyridin unter Rühren mit einem Gemisch von 1.5 ccm *Hexamethyldisilazan* und 0.75 ccm *Chlortrimethylsilan* versetzt. Nach 15 Min. wurde überschüss. Reagenz und Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand in 30 ccm Benzol aufgenommen. Nach Abfiltrieren unlöslicher Bestandteile und Abdestillieren des Benzols wurde aus Petroläther kristallisiert. Ausb. 0.145 g (35%), Schmp. 38–40°.  $[\alpha]_D^{20}$ : –59.9° ( $c = 1$  in  $\text{CHCl}_3$ ). — IR (KBr): 1468, 1473/cm (Isopr.).

$\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{O}_{10}\text{Si}_2$  (504.7) Ber. C 49.97 H 7.19 Gef. C 50.40 H 7.37

*Bis-O-trimethylsilyläther 12b des Mono-O-isopropyliden-Derivats 12a der dimeren 1.6-Anhydro- $\beta$ -D-arabino-hexopyranos-3-ulose (6a)*: 0.30 g **12a** wurden in 3 ccm absol. Pyridin nach Zusatz von 1.5 ccm *Hexamethyldisilazan* und 0.75 ccm *Chlortrimethylsilan* 15 Min. gerührt und anschließend wie vorstehend aufgearbeitet. Kristallisation aus Petroläther (60–70°) in der Tiefkühltruhe. Da die Kristallisation ebenso wie bei **11b** sehr verlustreich ist, konnten nur 0.17 g **12b** erhalten werden (40%). Schmp. 106–108°,  $[\alpha]_D^{20}$ : –88.5° ( $c = 1$  in  $\text{CHCl}_3$ ). — IR (KBr): 1460, 1468/cm (Isopr.).

$\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{O}_{10}\text{Si}_2$  (504.7) Ber. C 49.97 H 7.19 Gef. C 49.72 H 7.43

*1.6-Anhydro-3.4-O-isopropyliden- $\beta$ -D-galaktopyranose-3-d (13b)*: Durch katalytische Deuterisierung an Pt in  $\text{D}_2\text{O}$  wurde aus *1.6-Anhydro- $\beta$ -D-xylo-hexopyranos-3-ulose (2)* die *1.6-Anhydro- $\beta$ -D-galaktopyranose-3-d* dargestellt<sup>5)</sup>, die anschließend mit *Aceton*/ $\text{CuSO}_4$  zu **13b** umgesetzt wurde<sup>14)</sup>.

*2-O-Acetyl-1.6-anhydro-3.4-O-isopropyliden- $\beta$ -D-galaktopyranose-3-d (13d)*: Durch Acetylierung von **13b** mit *Acetanhydrid* in Pyridin in üblicher Weise.

*1.6-Anhydro-2.3-O-isopropyliden- $\beta$ -D-mannopyranose-3-d (14b)*: Entsprechend unserer Vorschrift<sup>5)</sup> wurde *1.6-Anhydro- $\beta$ -D-arabino-hexopyranos-3-ulose (3)* katalytisch mit Pt/ $\text{D}_2$  in  $\text{D}_2\text{O}$  zur *1.6-Anhydro- $\beta$ -D-mannopyranose-3-d* deuteriert. Durch Umsetzung mit *Aceton* in Gegenwart von wasserfreiem Kupfersulfat<sup>12)</sup> konnte daraus **14b** gewonnen werden.

*4-O-Acetyl-1.6-anhydro-2.3-O-isopropyliden- $\beta$ -D-mannopyranose-3-d (14d)*: Darstellung durch Acylierung von **14b** mit *Acetanhydrid* in Pyridin<sup>12)</sup>.

*Trennung der Dimeren 15 und 16 der 1.6-Anhydro- $\beta$ -D-ribo-hexopyranos-3-ulose (1) durch fraktionierte Kristallisation*: 30 g *Glucosan* wurden katalytisch oxydiert<sup>2)</sup>. Die neutralisierte Lösung wurde auf 500 ccm eingengt und 24 Stdn. in den Kühlschrank gestellt. Dann konnten 2.7 g (8.6%) kristallines reines Dimeres **15** abfiltriert werden. Schmp. 221–223.5°,  $[\alpha]_D^{20}$ : –150.6° ( $c = 1$  in DMSO). — IR (KBr): 3310, 3460, 3530/cm (OH).

Die verbliebene Mutterlauge wurde auf 100 ccm eingengt und 3 Tage bei 2° aufbewahrt. Es konnten weitere 6.3 g Dimeren-Gemisch gewonnen werden (20%). Zur Isolierung von reinem **16** war es nötig, die Mischfraktion in 300 ccm Wasser 20 Stdn. bei Raumtemp. zu rühren, die nicht in Lösung gegangenen Anteile abzufiltrieren, die Lösung schrittweise einzuziehen und jeweils 24 Stdn. in den Kühlschrank zu stellen. Es wurden wieder Fraktionen erhalten, die wechselnde Gemische der Dimeren **15** und **16** darstellten, daneben konnte jedoch eine sehr saubere Fraktion des Dimeren **16** isoliert werden (0.36 g; 1.1%). Schmp. 165–178°.  $[\alpha]_D^{20}$ : –2.9° ( $c = 1$  in DMSO). — IR (KBr): 3340, 3450/cm (OH).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (338.3) Ber. C 42.60 H 5.37

**15** Gef. C 42.89 H 5.39

**16** Gef. C 43.49 H 5.48