

Über selektive katalytische Oxidationen, XXXIV<sup>1)</sup>

## Katalytische Oxidation der 2,7-Anhydro- $\beta$ -D-*altro*-heptulopyranose („Sedoheptulosan“). Darstellung der 2,7-Anhydro- $\beta$ -D-*talo*-heptulopyranose

Kurt Heyns\*, Wolf-Dieter Soldat und Peter Köll

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität, D-2000 Hamburg 13, Papendamm 6

Eingegangen am 23. Oktober 1972

Die katalytische Oxidation von Sedoheptulosan **3** mit Platin und Sauerstoff liefert sowohl in neutraler als auch schwach alkalischer wäßriger Lösung neben nicht identifizierten sauren Produkten die 2,5-Diulose **6**, die sich spontan in die kristallisierende 2,7-Anhydro- $\beta$ -D-*lyxo*-2,4-heptodiulopyranose (**5a**) umlagert. Stereoselektive Reduktion von **5a** gibt die bisher nicht bekannte 2,7-Anhydro- $\beta$ -D-*talo*-heptulopyranose (**4a**), deren optische Drehung gute Übereinstimmung mit einem berechneten Wert zeigt. Die verminderte Reaktivität der primären Hydroxylgruppe von **3** bei der katalytischen Oxidation wird in Zusammenhang mit Ergebnissen von nucleophilen Substitutionsreaktionen diskutiert.

### Selective Catalytic Oxidations, XXXIV<sup>1)</sup>

#### Catalytic Oxidation of 2,7-Anhydro- $\beta$ -D-*altro*-heptulopyranose („Sedoheptulosan“).

#### Preparation of 2,7-Anhydro- $\beta$ -D-*talo*-heptulopyranose

Catalytic oxidation of sedoheptulosan **3** with platinum and oxygen in neutral or slightly alkaline aqueous solution yields besides not identified acidic products the 2,5-diulose **6**, which rearranges spontaneously to give the crystalline 2,7-anhydro- $\beta$ -D-*lyxo*-2,4-heptodiulopyranose (**5a**). Stereoselective reduction of **5a** yields the hitherto unknown 2,7-anhydro- $\beta$ -D-*talo*-heptulopyranose (**4a**), which shows an optical rotation in good agreement with a calculated value. The reduced reactivity of the primary hydroxy group of **3** under the conditions of catalytic oxidation is discussed in connection with results of nucleophilic displacement reactions.

Bei der katalytischen Oxidation von Polyhydroxyverbindungen mit Sauerstoff am Platinkontakt werden allgemein primäre Hydroxylgruppen bevorzugt vor sekundären angegriffen<sup>2)</sup>. Dies wurde bisher auch für den Verlauf der Oxidation bei unge-schützten bzw. nur partiell geschützten Ketosen festgestellt. So liefert die Oxidation

<sup>1)</sup> XXXIII. Mitteil.: K. Heyns und P. Köll, Methods Carbohydrate Chem. **6**, 342 (1972); XXXII. Mitteil.: K. Heyns, G. Rüdiger und H. Paulsen, Chem. Ber. **105**, 1028 (1972).

<sup>2)</sup> K. Heyns und H. Paulsen, Angew. Chem. **69**, 600 (1957); Neuere Methoden d. präp. organ. Chemie **2**, S. 208, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1960; K. Heyns, H. Paulsen, G. Rüdiger und J. Weyer, Fortschr. chem. Forsch. **11**, 285 (1969).

<sup>3)</sup> J. C. Jochims, G. Taigel, A. Seeliger, P. Lutz und H. E. Driesen, Tetrahedron Letters [London] **1967**, 4363; J. Listowsky, S. England und G. Avigad, Carbohydrate Res. [Amsterdam] **2**, 261 (1966).

von L-Sorbose, die in Lösung vorwiegend als  $\alpha$ -Pyranose **1** in der  ${}^2C_5(L)$ -Konformation\*) vorliegt<sup>3)</sup>, in sehr guter Ausbeute die L-xylo-Hexulosonsäure („2-Keto-L-gulonsäure“)<sup>4-6)</sup>. Entsprechend reagieren Alkyl- $\alpha$ -L-sorbose<sup>7)</sup>. Auch aus D-Fructose, von der man annimmt, daß sie in wäßriger Lösung vorwiegend als  $\beta$ -Pyranose **2** in der  ${}^2C_5(D)$ -Konformation\*) anzutreffen ist<sup>8)</sup>, wird unter selektivem Angriff auf die primäre Hydroxylgruppe an C-1 die Ketoaldonsäure erhalten<sup>5)</sup>. Dies ist insofern etwas überraschend, als die Fructose **2** eine im allgemeinen relativ leicht oxidierbare axiale sekundäre Hydroxylgruppe in 5-Stellung enthält (im Gegensatz zur Sorbose **1**, die nur schwer angreifbare äquatoriale sekundäre Hydroxylgruppen trägt). Weiterhin haben Untersuchungen an der 2,3-O-Isopropyliden- $\alpha$ -L-sorbofuranose gezeigt<sup>9)</sup>, daß die der Carbonylgruppe benachbarte Hydroxylgruppe in 1-Stellung überraschend resistent und wesentlich reaktionsträger ist als eine zweite im Molekül vorhandene primäre Hydroxylgruppe an C-6. Es erschien daher interessant, die Selektivität der katalytischen Oxidation bei Ketosen, die primäre neben axialen sekundären Hydroxylgruppen enthalten, erneut gezielt im Hinblick auf das Auftreten von Ketoverbindungen zu untersuchen. Als Modellsubstanz wurde die 2,7-Anhydro- $\beta$ -D-*altro*-heptulopyranose (**3**) („Sedoheptulosan“) gewählt, die strukturell der D-Fructose (**2**) ähnlich ist, jedoch im Gegensatz zu dieser nicht mutarotieren kann, als konformativ einheitliche Verbindung in wäßriger Lösung vorliegt und somit eindeutige Interpretation der Versuchsergebnisse zuläßt.

Es wurde bei dünnsschichtchromatographischer Verfolgung der Reaktion von **3** mit Sauerstoff in Gegenwart von Adams-Katalysator<sup>10)</sup> beobachtet, daß neben den erwarteten und nicht näher untersuchten sauren Produkten, die durch Oxidation der primären Hydroxylgruppe sowie durch unkontrollierten Abbau der Substanz entstehen können, in erheblichem Maße auch eine Ketoverbindung gebildet wurde. Durchführung der Reaktion in präparativem Maßstab erfolgte sowohl in schwach alkalischem Medium [laufende Zugabe von  $Ca(OH)_2$ -Lösung während der Reaktion zur Aufrechterhaltung eines pH-Wertes zwischen 7.5–8] als auch in neutralem bis schwach saurem Bereich (keine Zugabe von Alkali, so daß die Reaktionslösung infolge der gebildeten Carbonsäuren langsam sauer wurde). In beiden Fällen konnte nach Abtrennung der Säuren, entweder als schwerlösliche Calciumsalze oder durch Behandlung mit basischem Ionenaustauscher, in einer relativ guten Ausbeute von 8–15% eine kristalline Carbonylverbindung gewonnen werden. Zunächst über-

\*) Nomenklatur entsprechend den Vorschlägen des Carbohydrate Nomenclature Committee der ACS (1972).

4) K. Heyns und O. Dalmer, Kanad. Pat. 381 575 (1939), C. A. **33**, 5416 (1939); O. Dalmer und K. Heyns, Kanad. Pat. 387 438 (1940), C. A. **34**, 3883 (1940); Dtsch. Reichs-Pat. 692 897 (1940), C. A. **35**, 4396 (1941); US Pat. 2 190 377 (1940), C. A. **34**, 4080 (1940); US Pat. 2 189 778 (1940), C. A. **34**, 4236 (1940).

5) K. Heyns, Liebigs Ann. Chem. **558**, 177 (1947).

6) Z. Tamas, Olaj. Szappan. Kozmet **19**, 21 (1970), C. A. **74**, 112 353 b (1971).

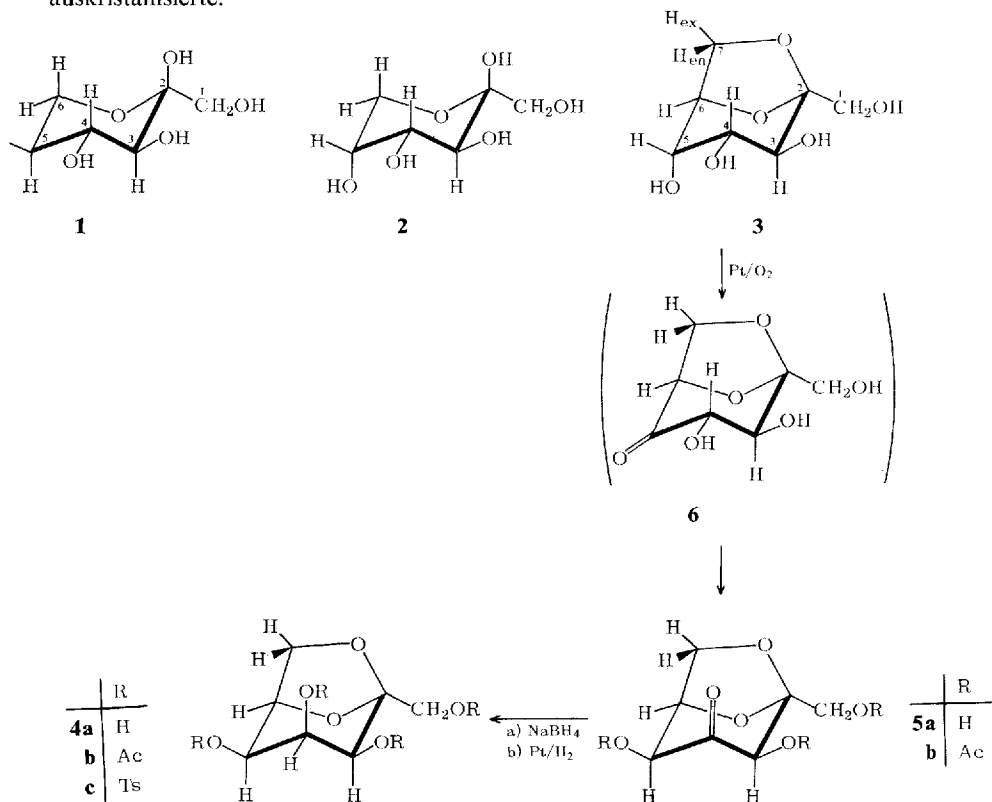
7) D. F. Hinkley und A. M. Alexander, DOS 1813 757, C. A. **72**, 32 177 r (1970).

8) H. Ohle, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 1168 (1927); C. P. Barry und J. Honeyman, Adv. Carbohydrate Chem. **7**, 53 (1952).

9) N. R. Trenner, US Pat. 2 428 438 (1947), C. A. **42**, 924 (1948); US Pat. 2 483 251 (1949), C. A. **44**, 3521 (1950).

10) R. Adams, V. Voorhees und R. L. Shriner, Org. Syntheses, Coll. Vol. **1**, 463 (1941).

raschend wurde festgestellt, daß aus alkalisch oxidierten Ansätzen das Keton schneller auskristallisierte.

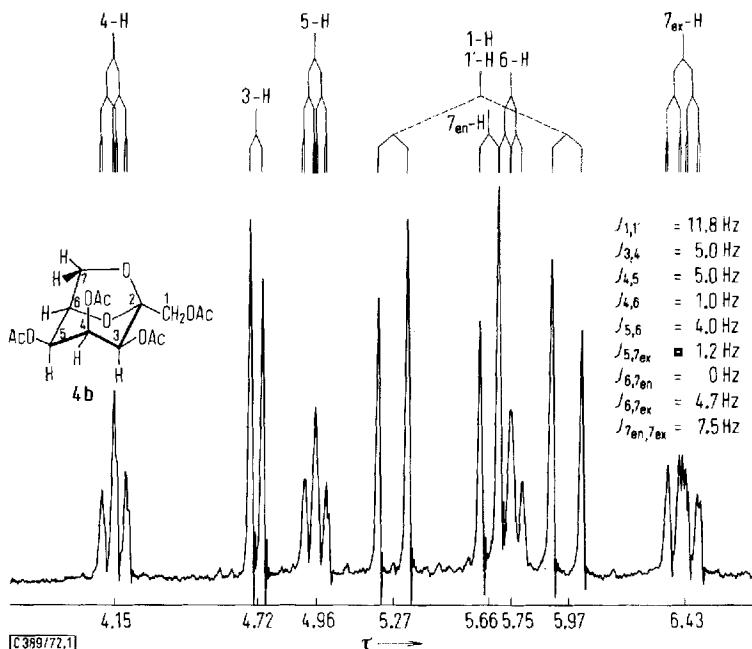


Das NMR-Spektrum der Verbindung in  $\text{DMSO-d}_6$  war nicht interpretierbar und lieferte keine Hinweise auf die Position der Carbonylgruppe. Zur Strukturaufklärung wurde daher die Reduktion herangezogen, die sich bereits in der Reihe der das gleiche Grundgerüst enthaltenden 1,6-Anhydro- $\beta$ -D-hexopyranosen bewährt hat<sup>11)</sup>. Es wurde sowohl bei der Reduktion mit Natriumboranat als auch mit Platin und Wasserstoff eine kristalline 2,7-Anhydro- $\beta$ -D-heptulopyranose gewonnen, deren Eigenschaften weder mit denen der Ausgangsverbindung noch mit denen der in C-5 epimeren bekannten *ido*-Verbindung übereinstimmten. Auch war diese Verbindung nicht identisch mit den übrigen fünf bekannten Isomeren dieser Reihe, so daß angenommen werden mußte, daß das bisher unbekannte achte Isomere **4a** mit *talo*-Konfiguration vorlag. Diese Verbindung ist zwar bereits früher im sauren Gleichgewicht der *talo*-Heptulopyranose vermutet worden<sup>12)</sup>, konnte jedoch nicht isoliert und charakterisiert werden<sup>13)</sup>. Bestätigt wurde diese Annahme durch Analyse des NMR-Spektrums des aus **4a** erhaltenen Tetraacetates **4b** (vgl. Abb.). Es ist dem der 2,3,4-

<sup>11)</sup> K. Heyns, J. Weyer und H. Paulsen, Chem. Ber. **100**, 2317 (1967).

<sup>12)</sup> J. W. Pratt und N. K. Richtmyer, Abstracts of Papers, New York Meeting ACS 1954, S. 22 D; Cincinnati Meeting ACS 1955, S. 4 D.

<sup>13)</sup> N. K. Richtmyer und E. Zissis, persönl. Mitteil.



NMR-Spektrum von 1,3,4,5-Tetra-*O*-acetyl-2,7-anhydro-β-D-talo-heptulopyranose (**4b**) (100 MHz in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> mit TMS als innerem Standard)

Tri-*O*-acetyl-1,6-anhydro-β-D-talo-hexopyranose<sup>14)</sup> sowohl in den relativen Verschiebungen als auch insbesondere den Kopplungskonstanten außerordentlich ähnlich. Weitere Bestätigung lieferte ein Vergleich der für die Verbindungen **4a** und **b** gefundenen Drehwerte. Entsprechend den Berechnungen von Horton und Wander<sup>15)</sup> wäre für **4a** ein Wert von  $-38.6^\circ$  zu erwarten (der in der zitierten Arbeit angegebene Wert von  $-51.6^\circ$  ist nicht korrekt und beruht auf einem Additionsfehler); gefunden wird in relativ guter Übereinstimmung der Wert  $-42.3^\circ$ . Die für das Acetat **4b** gemessene Drehung weicht mit  $-37.3^\circ$  allerdings etwas mehr vom berechenbaren Betrag von  $-28.3^\circ$  ab. Dazu muß jedoch angemerkt werden, daß die berechneten Werte der Acetate dieser Reihe auf geringerem experimentellem Material beruhen und infolgedessen eine größere Abweichung erwarten lassen; außerdem konnte das Acetat **4b** nicht kristallin erhalten und entsprechend gereinigt werden.

Diese Ergebnisse legen nahe anzunehmen, daß zwar zunächst eine Oxidation der axialen Hydroxylgruppe in 5-Stellung zur 2,7-Anhydro-β-D-arabino-2,5-heptodiulopyranose (**6**) erfolgt, jedoch in alkalischem Medium schnell, in neutralem langsamer, eine Isomerisierung zur thermodynamisch stabileren 2,7-Anhydro-β-D-lyxo-2,4-heptodiulopyranose (**5a**) stattfindet. Als Zwischenstufe wäre ein Enol zu formulieren, das in diesem Fall besonders leicht gebildet werden könnte, da das abzulösende zur Carbonylgruppe vicinale Wasserstoffatom sich in axialer Stellung

<sup>14)</sup> D. Horton und J. S. Jewell, Carbohydrate Res. [Amsterdam] **5**, 149 (1967).

<sup>15)</sup> D. Horton und J. D. Wander, Carbohydrate Res. [Amsterdam] **14**, 83 (1970).

befindet<sup>16,17)</sup>. Bei der Reduktion mit Boranat wäre eine nachträgliche Umlagerung des kristallin anfallenden Ketons zu **5a** zwar denkbar, dies kann jedoch sicher bei der Reduktion mit Platin und Wasserstoff unter neutralen Bedingungen ausgeschlossen werden, so daß die angegebene Struktur **5a** für das kristalline Keton als gesichert gelten kann. Die Stereoselektivität der Reduktion entspricht der des analogen *lyxo*-3-Ketons in der 1,6-Anhydro- $\beta$ -D-hexopyranose-Reihe<sup>11)</sup>.

**5a** gibt in Pyridin/Acetanhydrid in guter Ausbeute (72%) ein kristallines Triacetat, dem die Struktur **5b** zukommt. Nennenswerte Enolisierung zu einem Endiolacetat wird nicht beobachtet. Das gleiche Acetat wird bei direkter Behandlung des nach Abtrennung der sauren Bestandteile aus dem Oxidationsgemisch zunächst anfallenden Sirups mit Pyridin/Acetanhydrid erhalten. Diese Reaktion ist der Bildung der 2,4-Di-O-acetyl-1,6-anhydro- $\beta$ -D-*lyxo*-3-hexosulopyranose aus einem 4-Keton bei den 1,6-Anhydro- $\beta$ -D-hexopyranosen vergleichbar<sup>17)</sup>. Das NMR-Spektrum von **5b** entspricht in den Kopplungskonstanten dem dieser strukturell verwandten Verbindung.

Reduktion von **5b** mit Natriumborarat liefert stereoselektiv die *talo*-Verbindung **4a**. Überraschenderweise führt auch die Reduktion von **5b** mit Wasserstoff am Platinkontakt in Äthanol bei Normaldruck innerhalb kürzester Zeit zur freien Verbindung **4a**. Es wird also nicht nur die Carbonylgruppe reduziert, sondern es erfolgt auch in ungewöhnlicher Weise Hydrogenolyse der Acetylgruppen. Entsprechende Abspaltung der Acetylgruppen aus dem Acetat des Sedoheptulosans **3** gelingt nicht; beim Glucosantriacetat wird jedoch ebenfalls Hydrogenolyse beobachtet, allerdings sehr langsam. Palladium-Mohr ist im Gegensatz zu Platin ein schlechter Katalysator für die Reduktion von **5b**. Tosylierung von **4a** in üblicher Weise gibt das kristalline Tetratosylat **4c**.

Die vorliegenden Versuchsergebnisse zeigen, daß die primäre Hydroxylgruppe an C-1 in Ketosen möglicherweise nicht die früher angenommene und bei Alditen und anderen Systemen<sup>2)</sup> allgemein anzutreffende hohe Reaktivität bei der katalytischen Oxidation hat, sondern daß geeignete sekundäre axiale Hydroxylgruppen mit nahezu vergleichbarer Geschwindigkeit angegriffen werden können. Dies legt einen Vergleich der Selektivität der katalytischen Oxidation mit der der nucleophilen Substitution durch anionische Nucleophile in der Kohlenhydratchemie<sup>18)</sup> nahe. Auch bei nucleophilen Substitutionsreaktionen gilt, daß sie allgemein leicht bei primären Alkoholderivaten gelingen, wesentlich schwerer bei sekundären. Eine Ausnahme bilden jedoch auch hier 1-substituierte Derivate der Ketosen. Beispielsweise ist eine Substitution von 1-Sulfonaten der Fructose oder Sorbose mit Jodid erheblich erschwert<sup>19)</sup>. Entsprechendes gilt von Derivaten des Sedoheptulosans **3** und anderer 2,7-Anhydroheptulopyranosen<sup>20)</sup>. 1,6-Disulfonate von Ketosen lassen sich selektiv in 6-Stellung

<sup>16)</sup> E. J. Corey und R. A. Sneed, J. Amer. chem. Soc. **78**, 6269 (1956).

<sup>17)</sup> K. Heyns, P. Köll und H. Paulsen, Chm. Ber. **104**, 3096 (1971).

<sup>18)</sup> D. H. Ball und F. W. Parrish, Adv. Carbohydrate Chem. **24**, 139 (1969).

<sup>19)</sup> R. S. Tipson, Adv. Carbohydrate Chem. **8**, 107 (1953).

<sup>20)</sup> <sup>20a)</sup> L. C. Stewart, E. Zissis und N. K. Richtmyer, J. org. Chemistry **28**, 1842 (1963). — <sup>20b)</sup> N. K. Richtmyer und J. W. Pratt, J. Amer. chem. Soc. **78**, 4717 (1956). — <sup>20c)</sup> W. T. Haskins, R. M. Hann und C. S. Hudson, ebenda **74**, 2198 (1952). — <sup>20d)</sup> J. W. Pratt, N. K. Richtmyer und C. S. Hudson, ebenda **74**, 2200 (1952), **73**, 1876 (1951), **74**, 2211 (1952).

substituieren<sup>21, 22)</sup>, entsprechend der beobachteten wesentlich höheren Reaktivität der 6-Stellung auch bei der katalytischen Oxidation<sup>9)</sup>.

Dies sind jedoch nicht die einzigen Parallelen. So läßt sich z. B. die 1,2;5,6-Di-*O*-isopropylidenglucose weder katalytisch oxidieren<sup>23)</sup> noch lassen sich im allgemeinen geeignete Derivate dieser Verbindung nucleophil mit anionischen Reagenzien substituieren<sup>24)</sup>. Demgegenüber gelingt sowohl die katalytische Oxidation<sup>23)</sup> als auch die nucleophile Substitution<sup>25)</sup> bei den entsprechenden Substanzen mit *allo*-Konfiguration leicht. Ferner wird bei der katalytischen Oxidation festgestellt, daß die primäre Hydroxylgruppe in 6-Stellung bei Aldosen mit *galacto*-Konfiguration weniger reaktiv als normal ist, wie am Auftreten größerer Mengen 4-Ketoprodukt bei der Oxidation von Methyl- $\alpha$ -D-galactopyranosid<sup>26)</sup> abgelesen werden kann. Diese mangelnde Reaktivität wird auch bei der nucleophilen Substitution beobachtet<sup>18, 19)</sup>. Die nucleophile Substitution von 2-Sulfonaten von Pyranosiden gelingt im allgemeinen nicht<sup>18, 19)</sup>, wenn auch Ausnahmen bekannt sind<sup>27)</sup>. Bei der katalytischen Oxidation wird ebenfalls eine gegenüber den anderen Hydroxylgruppen verminderte Reaktivität der 2-Stellung gefunden, so z. B. in der Reihe der 1,6-Anhydro- $\beta$ -D-hexopyranosen<sup>11)</sup> oder beim Benzyl- $\alpha$ -D-*lyxo*-pentopyranosid<sup>28)</sup>. In bicyclischen Systemen werden *endo*-Sulfonate gegenüber den *exo*-Isomeren wesentlich schneller substituiert<sup>18)</sup>. Die gleiche Selektivität gilt für die Oxidation von bicyclischen Alkoholen<sup>2)</sup>.

Sollte diese Analogie, für die sich eine ganze Reihe weiterer Beispiele anführen lassen, nur auf sterischen Ursachen beruhen, die sicher im letzteren Fall und auch bei den genannten Diisopropylidenhexosen eine ausschlaggebende Rolle spielen, so ließen sich keine Rückschlüsse auf den Mechanismus des eigentlichen Oxidations-schrittes ziehen. Es ist einleuchtend, daß sich sowohl der Platinkatalysator dem abzulösenden Wasserstoffatom, als auch das angreifende Nucleophil dem Molekül nur von einer sterisch nicht gehinderten Seite nähern kann. Ist dies nicht möglich, so kann natürlich keine Oxidation bzw. Substitution stattfinden oder wird bei etwas geringerer Hinderung stark erschwert. Die anderen genannten sich entsprechenden Befunde sind jedoch mit sterischen Effekten allein nicht interpretierbar. Es liegt daher nahe anzunehmen, daß der katalytischen Oxidation ein der nucleophilen Substitution vergleichbarer Mechanismus zu Grunde liegt. Denkbar wäre ein Dehydrierungsmechanismus<sup>2)</sup>, bei dem der Wasserstoff des Substrates unter Ausbildung eines polaren Übergangszustandes bei gleichzeitiger Substitution durch eine Hydroxylgruppe als Hydrid-Ion abgelöst wird. Unter dieser Annahme, für die es allerdings

<sup>21)</sup> M. S. Feather und R. L. Whistler, J. org. Chemistry **28**, 1567 (1963).

<sup>22)</sup> H. Paulsen, J. Sangster und K. Heyns, Chem. Ber. **100**, 802 (1967).

<sup>23)</sup> O. Theander, Acta chem. Scand. **18**, 2209 (1964).

<sup>24)</sup> Eine Ausnahme findet sich bei U. G. Nayak und R. L. Whistler, Chem. Commun. **1969**, 434.

<sup>25)</sup> D. T. Williams und J. K. N. Jones, Canad. J. Chem. **45**, 7 (1967); J. S. Brimacombe, J. G. H. Bryan, A. Husain, M. Stacey und M. S. Tolley, Carbohydrate Res. [Amsterdam] **3**, 318 (1967); A. B. Foster, R. Hems und J. M. Webber, ebenda **5**, 292 (1967).

<sup>26)</sup> O. Gabriel, Carbohydrate Res. [Amsterdam] **6**, 111 (1968).

<sup>27)</sup> M. Nakajima, H. Shibata, K. Kitahara, S. Takahashi und A. Hasegawa, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 2271.

<sup>28)</sup> K. Heyns, J. Lenz und H. Paulsen, Chem. Ber. **95**, 2964 (1962).

bisher, mit Ausnahme der Beobachtung eines kinetischen Isotopeneffektes<sup>29)</sup>, der jedoch auch mit einer homolytischen Ablösung des Wasserstoffes vereinbar wäre, keine umfassenden experimentellen Beweise gibt, sind neben den sterischen auch die gleichen polaren Effekte zu erwarten, wie sie bei der nucleophilen Substitution beobachtet werden und wie sie z. B. von *Richardson*<sup>30)</sup> auch gerade im Hinblick auf die obigen Beispiele umfassend diskutiert worden sind. Diese Kenntnis sollte, bei aller gebotenen Vorsicht, die Möglichkeiten, die Ergebnisse von katalytischen Oxidationen vorherzusagen und zu interpretieren, wesentlich vergrößern.

## Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden dünnsschichtchromatographisch auf Kieselgel G (Merck) verfolgt. Laufmittel A: Aceton; B: Benzol/Aceton (4 : 3). Anfärbung: Naphthoresorcin in äthanolischer Schwefelsäure<sup>31)</sup>. Für IR-Spektren standen ein Perkin-Elmer-Gitter-Spektrograph Mod. 257, für NMR-Spektren ein HA 100 Gerät von Varian zur Verfügung (TMS als innerer Standard). Spin-Entkopplungsversuche wurden nach der frequency-sweep-Methode ausgeführt. Optische Drehungen wurden mit dem Perkin-Elmer Polarimeter Mod. 141 in 10-cm-Küvetten bestimmt.

Die als Ausgangsmaterial verwendete 2,7-Anhydro- $\beta$ -D-*altro*-heptulopyranose (**3**) wurde in größerer Menge aus *Sedum maximum* („Fetthenne“) gewonnen<sup>32)</sup>.

### 2,7-Anhydro- $\beta$ -D-*lyxo*-2,4-heptodiulopyranose (**5a**)

a) *Katalytische Oxidation von 3 in schwach alkalischem Medium*: Eine Lösung von 5 g **3** in 150 ml Wasser wurde mit 2.5 g vorhydriertem Platin nach *Adams*<sup>10)</sup> unter kräftigem Rühren mit Luft oxidiert. Der pH Wert wurde durch Zugabe von gesättigter  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung ständig bei 7.5–8 gehalten. Nach Beendigung der Reaktion (18 h) wurde vom Katalysator abfiltriert, die Lösung i. Vak. auf 150 ml eingeeengt und nach Zufügen von 300 ml Äthanol der gebildete Niederschlag entfernt. Durch zweimaliges Einengen i. Vak. auf 100 bzw. anschließend 50 ml und Zugabe von Äthanol wurden die restlichen Calciumsalze ausgefällt und abfiltriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der verbleibende dicke Sirup in 2.5 ml heißem Wasser aufgenommen. Aus dieser Lösung kristallisierte **5a** über Nacht bei Raumtemp. mit einem Molekül Kristallwasser aus. Ausb. 0.42 g (8.4%), Schmp. 90–92°,  $[\alpha]_D^{20}$ : –77.3° ( $c = 1$  in  $\text{H}_2\text{O}$ ). – IR (KBr): 3520, 3350, 3138 (OH); 1729  $\text{cm}^{-1}$  (Carbonyl). – Relat.  $R_F$ -Wert 3.32, bezogen auf **3** = 1 (Laufmittel A).

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (208.2) Ber. C 40.39 H 5.82 Gef. C 40.74 H 5.88

b) *Katalytische Oxidation von 3 in neutralem bis saurem Medium*: 10 g Sedoheptulosan (**3**) wurden mit 6 g vorhydriertem Platin nach *Adams*<sup>10)</sup> in 300 ml Wasser bei 40° 90 h in einer Schüttelente mit Sauerstoff oxidiert ( $\text{O}_2$ -Aufnahme 1320 ml). Die filtrierte saure Lösung (pH 1.9) wurde mit IRA 400 ( $\text{CO}_3^{2-}$ -Form) auf pH 5.5 gebracht, über Aktivkohle filtriert, i. Vak. eingeeengt und der Rückstand in 3 ml heißem Wasser aufgenommen. Ausb. 1.41 g **5a** (14%).

*1,3,5-Tri-O-acetyl-2,7-anhydro- $\beta$ -D-*lyxo*-2,4-heptodiulopyranose (**5b**)*: 1.3 g **5a** in 150 ml absol. Pyridin und 45 ml Acetanhydrid wurden zunächst 12 h im Kühlschrank, dann 6 h bei Raumtemp. belassen. Nach Einengen i. Vak. wurde viermal mit jeweils 50 ml Toluol i. Vak.

<sup>29)</sup> W. Koebnick, unveröffentlichte Ergebnisse.

<sup>30)</sup> Y. Ali und A. C. Richardson, J. chem. Soc. [London] C **1968**, 1764; C **1969**, 320; A. C. Richardson, Carbohydrate Res. [Amsterdam] **10**, 395 (1969).

<sup>31)</sup> B. D. Modi, J. R. Patil und J. L. Bose, Indian J. Chem. **2**, 32 (1964).

<sup>32)</sup> N. K. Richtmyer, Methods Carbohydrate Chem. **1**, 168 (1962).

nachdestilliert, mit Aktivkohle behandelt und aus Äthanol kristallisiert. Ausb. 1.4 g (71%), Schmp. 114–115°,  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-47.4^\circ$  ( $c = 1$  in  $\text{CHCl}_3$ ). — IR (KBr): 1750  $\text{cm}^{-1}$  (Carbonyl). — Relat.  $R_F$ -Wert 3.04, bezogen auf **5a** = 1 (Laufmittel B). — NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\tau$ -Werte): 1-H und 1'-H 5.40 d und 5.96 d, 3-H 4.44 d, 5-H 4.68 o, 6-H 5.82 q,  $7_{\text{en}}$ -H 6.30 q,  $7_{\text{ex}}$ -H 6.68 o, OAc 8.26 s, 8.29 s und 8.33 s;  $J_{1,1'}$  12,  $J_{3,5}$  1.3,  $J_{5,6}$  5.5,  $J_{5,7_{\text{ex}}}$  1.3,  $J_{6,7_{\text{en}}}$  0.8,  $J_{6,7_{\text{ex}}}$  4.7,  $J_{7_{\text{ex}},7_{\text{en}}}$  8 Hz.

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_9$  (316.3) Ber. C 49.37 H 5.10 Gef. C 49.73 H 5.18

**2,7-Anhydro- $\beta$ -D-talo-heptulopyranose (4a)**

a) Aus **5a** durch Reduktion mit  $\text{NaBH}_4$ : 100 mg **5a** in 4 ml Wasser wurden bei Raumtemp. 12 h mit 100 mg  $\text{NaBH}_4$  behandelt. Anschließend wurde überschüss.  $\text{NaBH}_4$  mit Aceton zerstört, die Lösung über Amberlite IR 120 ( $\text{H}^\oplus$ -Form) zur Entfernung der  $\text{Na}^\oplus$ -Ionen gegeben und i. Vak. zum Sirup eingengt. Durch viermaliges Abdestillieren von jeweils 20 ml Methanol wurde die Borsäure entfernt. Nach erneutem Einengen i. Vak. wurde aus Methanol kristallisiert. Ausb. 60 mg (65%), Schmp. 129–130°,  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-42.3^\circ$  ( $c = 1.7$  in  $\text{H}_2\text{O}$ ). Relat.  $R_F$ -Wert 1.2, bezogen auf **3** = 1 (Laufmittel A).

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_6$  (192.2) Ber. C 43.75 H 6.29 Gef. C 44.19 H 6.36

b) Aus **5a** durch Reduktion mit  $\text{Pt}/\text{H}_2$ : 20 mg **5a** in 6 ml Äthanol wurden 12 h in einer Schüttelente mit Wasserstoff in Gegenwart von 10 mg  $\text{PtO}_2$  bei Normaldruck hydriert. Dünnschichtchromatographisch (Laufmittel A) waren außer **4a** keine weiteren Produkte erkennbar. Nach Einengen der filtrierten Lösung kristallisierte **4a**. Ausb. 7 mg (ca. 38%), Schmp. 129°.

c) Aus **5b** durch Reduktion mit  $\text{NaBH}_4$ : 0.5 g **5b** in 20 ml Äthanol wurden mit 0.5 g  $\text{NaBH}_4$  in 20 ml Wasser versetzt. Nach anfänglicher Trübung klärte sich die Lösung nach 0.5 h. Nach 12 h wurde wie unter a) aufgearbeitet und aus Methanol kristallisiert. Ausb. 0.2 g (ca. 66%), Schmp. 129–130°.

d) Aus **5b** durch Reduktion mit  $\text{Pt}/\text{H}_2$ : 0.2 g **5b** in 70 ml Äthanol wurden 12 h bei Raumtemp. in einer Schüttelente mit Wasserstoff in Gegenwart von 200 mg  $\text{PtO}_2$  reduziert. Im DC (Laufmittel A) zeigte sich nur **4a**, das nach Einengen der Lösung kristallisierte. Ausb. 84 mg (69%), Schmp. 129°.

**1,3,4,5-Tetra-O-acetyl-2,7-anhydro- $\beta$ -D-talo-heptulopyranose (4b)**: 77 mg **4a** in 4 ml absol. Pyridin und 1.5 ml Acetanhydrid wurden 10 d bei Raumtemp. belassen. Nach Einengen zum Sirup, fünfmaligem Nachdestillieren mit Toluol i. Vak. und Behandlung mit Aktivkohle wurde ein chromatographisch einheitlicher Sirup erhalten. Ausb. 102 mg (70%),  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-37.3^\circ$  ( $c = 1$  in  $\text{CHCl}_3$ ). Relat.  $R_F$ -Wert 3.55, bezogen auf 4,5-O-Isopropylidensedoheptulosan<sup>20c</sup>) = 1 (Laufmittel B). — NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\tau$ -Werte): OAc 8.24 s, 8.26 s und 8.35 s; übrige Werte vgl. Abb.

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$  (360.3) Ber. C 50.00 H 5.60 Gef. C 49.82 H 5.61

**2,7-Anhydro-1,3,4,5-tetrakis-O-(p-toluolsulfonyl)- $\beta$ -D-talo-heptulopyranose (4c)**: Zu einer Lösung von 30 mg **4a** in 3 ml absol. Pyridin wurden bei 0° 160 mg *p*-Toluolsulfonsäurechlorid in 2 ml Pyridin gegeben. Nach 2 Wochen bei Raumtemp. zeigte sich im DC (Laufmittel B) nur noch ein einheitliches Reaktionsprodukt. Die Lösung wurde auf 20 ml Eiswasser gegeben, über Nacht im Kühlschrank belassen, dekantiert und der Rückstand erneut mit Wasser behandelt. Das zurückbleibende feste Produkt wurde in Chloroform gelöst und die Lösung dreimal mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung sowie mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und i. Vak. eingengt. Ausb. 96 mg (76%), Schmp. 91°,  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-0.5^\circ$



( $c = 0.85$  in  $\text{CHCl}_3$ ). Relat.  $R_F$ -Wert 4.15, bezogen auf 4,5-*O*-Isopropylidensedoheptulosan<sup>20c</sup>) = 1 (Laufmittel B). — IR (KBr): 1605, 1370, 1185  $\text{cm}^{-1}$  (Tosyl)<sup>33</sup>.

$\text{C}_{35}\text{H}_{36}\text{O}_{14}\text{S}_4$  (808.9) Ber. C 51.97 H 4.48 S 15.86 Gef. C 52.01 H 4.45 S 15.65

*Versuche zur Hydrogenolyse von Anhydrozuckeracetaten mit Platin und Wasserstoff*

a) *Hydrogenolyse von Sedoheptulosanacetat*: 50 mg 1,3,4,5-Tetra-*O*-acetyl-2,7-anhydro- $\beta$ -*D*-altro-heptulopyranose und 50 mg  $\text{PtO}_2$  wurden in 10 ml Äthanol 1 Woche bei Raumtemp. unter Wasserstoff bei Normaldruck in einer Schüttelente geschüttelt. Nach dieser Zeit war im DC (Laufmittel B) nur Ausgangsprodukt erkennbar.

b) 0.1 g 2,3,4-Tri-*O*-acetyl-1,6-anhydro- $\beta$ -*D*-glucopyranose und 0.1 g  $\text{PtO}_2$  wurden in 20 ml Äthanol in einer Schüttelente unter Wasserstoff bei Raumtemp. und Normaldruck geschüttelt. Schon nach 4 h waren im DC (Laufmittel B) verschiedene Reaktionsprodukte vorhanden, u. a. auch freies Glucosan. Nach 2 d enthielt der Reaktionsansatz nur noch freies Glucosan, wie durch Vergleich mit einer authent. Probe gezeigt wurde.

<sup>33</sup>) R. S. Tipson, J. Amer. chem. Soc. **74**, 1354 (1952)