

Carboxoniumverbindungen in der Kohlenhydratchemie, XX<sup>1, 2)</sup>

## Nachbargruppenreaktion von 1,6-Anhydro- $\alpha$ -D-galactofuranose zu 1,6-Anhydro- $\alpha$ -D-talofuranose und Ringkontraktion zu 1,5-Anhydro- $\alpha$ -D-talofuranose bei Einwirkung von Trifluormethansulfonsäure

Philippe L. Durette, Peter Köll, Holger Meyborg und Hans Paulsen\*

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

Eingegangen am 5. April 1973

Einwirkung von Trifluormethansulfonsäure auf Tri-*O*-acetyl-1,6-anhydro- $\alpha$ -D-galactofuranose (**2**) führt über die Acetoxoniumverbindungen **1** und **6** nach Hydrolyse, Acetylierung und Entblockierung zur 1,6-Anhydro- $\alpha$ -D-talofuranose (**10**) und 1,5-Anhydro- $\alpha$ -D-talofuranose (1,4-Anhydro- $\beta$ -D-talopyranose) (**12**). Die Struktur von **12** wurde durch Überführung in das bekannte 6-Desoxyderivat **15** bewiesen.

### Carboxonium Compounds in Carbohydrate Chemistry, XX<sup>1, 2)</sup>

Neighbouring-group Reaction of 1,6-Anhydro- $\alpha$ -D-galactofuranose to 1,6-Anhydro- $\alpha$ -D-talofuranose and Ring Contraction to 1,5-Anhydro- $\alpha$ -D-talofuranose by the Action of Trifluormethanesulfonic Acid

Treatment of tri-*O*-acetyl-1,6-anhydro- $\alpha$ -D-galactofuranose with trifluormethanesulfonic acid produces the acetoxonium compounds **1** and **6** and leads to the formation of 1,6-anhydro- $\alpha$ -D-talofuranose (**10**) and 1,5-anhydro- $\alpha$ -D-talofuranose (1,4-anhydro- $\beta$ -D-talopyranose) (**12**), respectively, after hydrolysis, acetylation, and deesterification. The structure of **12** was confirmed by its conversion to the known 6-deoxy derivative **15**.

Kürzlich konnten wir zeigen, daß Trifluormethansulfonsäure (TFMS) ein Reagenz darstellt, das geeignet ist, sowohl *eis*- als auch *trans*-1,2- oder -1,3-Diolester in die entsprechenden cyclischen Acyloxonium-Ionen zu überführen<sup>3)</sup>. Es übertrifft damit in seiner Anwendungsbreite sowohl wasserfreies flüssiges HF als auch Antimonpentachlorid. Es erschien daher von Interesse, dieses Reagenz in der Kohlenhydratchemie einzusetzen. Als Substrat wurde die 2,3,5-Tri-*O*-acetyl-1,6-anhydro- $\alpha$ -D-galactofuranose (**2**) gewählt, die über eine Vakuumpyrolyse von D-Galactose zugänglich ist<sup>4)</sup>.

Die Umsetzung von **2** mit TFMS wurde in trockenem Nitromethan bei Raumtemperatur durchgeführt. Es waren zwei Äquivalente Säure notwendig, um gleichzeitig eine Protonierung der abgespaltenen Essigsäure zu ermöglichen und so eine hinreichende Reaktionsgeschwindigkeit zu gewährleisten<sup>3)</sup>. NMR-Spektroskopisch war

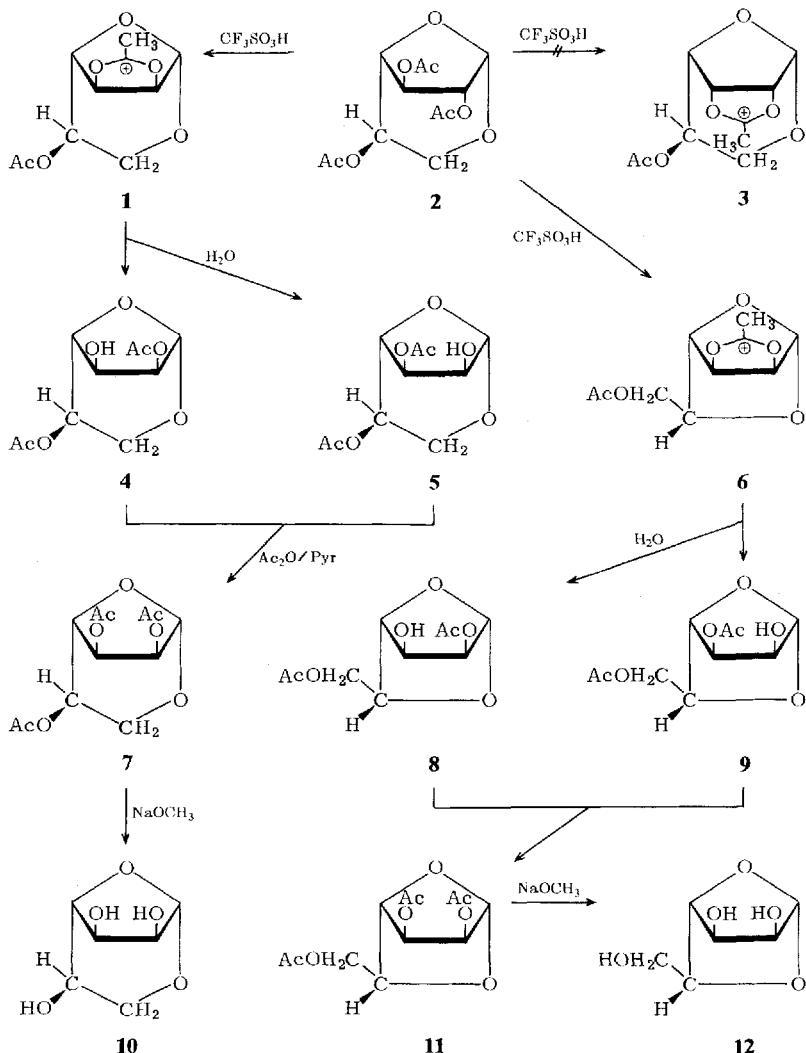
<sup>1)</sup> XIX. Mitteil.: H. Paulsen und R. Dammeyer, Chem. Ber. **106**, 2324 (1973), vorstehend.

<sup>2)</sup> Gleichzeitig IV. Mittel. über 1,6-Anhydrofuranosen, vgl. III. Mitteil.: K. Heyns und P. Köll, Chem. Ber. **105**, 2228 (1972).

<sup>3)</sup> H. Paulsen und H. Meyborg, Tetrahedron Lett. **1972**, 3973.

<sup>4)</sup> R. M. Hann und C. S. Hudson, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 2241 (1941); B. H. Alexander, R. J. Dimler und C. L. Mehltretter, ebenda **73**, 4658 (1951).

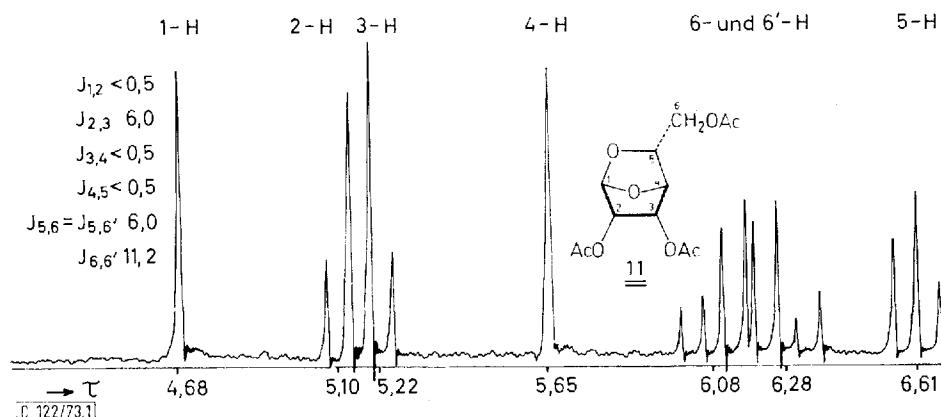
einwandfrei die Bildung von Acetoxonium-Ionen nachzuweisen. Nach 2 h war das Acetat **2** weitgehend (70–80%) umgesetzt: Im NMR-Spektrum sind dann zwei starke Acetoxonium-Methyl-Signale ( $\tau$  6.95 und 6.99) und zwei Acetyl-Methyl-Signale ( $\tau$  7.84 und 7.91), beide mit dem Intensitätsverhältnis von etwa 1:1, zu erkennen, was für das Vorliegen zweier Acetoxonium-Ionen spricht. Bei  $\tau$  7.69 erscheint das Signal der abgespaltenen protonierten Essigsäure. Nach Hydrolyse der Reaktionslösung mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung wies das Chromatogramm zwei schnellaufende Hauptprodukte und am Startfleck verbleibendes Material auf. Durch Säulenchromatographic konnten die beiden Hauptprodukte in 7- bzw. 18 proz. Ausbeute isoliert werden. Beide Produkte kristallisierten zwar durch, sie erwiesen sich aber als nicht einheitlich. Die Nach-acetylierung lieferte jedoch von jedem Produkt ein reines kristallines Triacetat.



Das in geringerer Menge isolierte Triacetat erwies sich als 2,3,5-Tri-*O*-acetyl-1,6-anhydro- $\alpha$ -D-talofuranose (**7**). *Angyal* und *Dawes*<sup>5)</sup> haben festgestellt, daß in dem durch Säurebehandlung von D-Talose erhältlichen Gemisch neben 1,6-Anhydro- $\beta$ -D-talopyranose in kleiner Menge auch 1,6-Anhydro- $\alpha$ -D-talofuranose im Gleichgewicht vorliegt. Ein auf diesem Wege gewonnenes Vergleichspräparat<sup>6)</sup> war im NMR-Spektrum mit **7** identisch. Die Entacetylierung von **7** lieferte kristalline 1,6-Anhydro- $\alpha$ -D-talofuranose (**10**), deren optische Drehung  $[\alpha]_D^{20} = +18.1^\circ$  noch besser mit dem von uns vorausberechneten Wert<sup>7)</sup> übereinstimmt als der einer früheren Messung<sup>2,5)</sup>.

Für die Bildung der *talo*-Verbindung aus der *galacto*-Verbindung **2** läßt sich der folgende Mechanismus angeben. Durch Einwirkung von TFMS wird, gemäß den Ergebnissen am *trans*-Cyclopentandiol-diacetat<sup>3)</sup>, ein protonierter Acetatrest unter Nachbargruppenreaktion als Essigsäure abgespalten, wobei das Acetoxonium-Ion **1** entsteht. Die Abspaltung des Acetatrestes von **2** erfolgt stark bevorzugt an C-2. Die gleichfalls mögliche Abspaltung an C-3 zur *gulo*-Verbindung **3** wird nicht beobachtet. Die Hydrolyse des Ions **1** erfolgt nicht regioselektiv. Man erhält ein Gemisch der Diacetate **4** + **5**. Aus dem NMR-Spektrum läßt sich aus dem verdoppelten Triplett-Signal von  $6_{en}$ -H ein Verhältnis von **4**:**5** wie 1:1 ablesen. Die Acetylierung von **4** + **5** führt zu **7**.

Das in größerer Menge isolierte zweite Triacetat zeigte ein ungewöhnliches NMR-Spektrum, das von denen der 1,6-Anhydro-hexofuranosen und 1,6-Anhydro-hexopyranosen abwich. Es war nicht identisch mit dem Spektrum einer 1,6-Anhydro-gulofuranose-Verbindung<sup>8)</sup>, die evtl. aus **3** gebildet werden könnte. Da mehrere Kopplungen nahezu den Wert Null annahmen, bereiteten die Zuordnungen im Spektrum durch Doppelresonanzversuche erhebliche Schwierigkeiten. Erst durch



NMR-Spektrum der 2,3,6-Tri-*O*-acetyl-1,5-anhydro- $\alpha$ -D-talofuranose (**11**).  
100 MHz in  $C_6D_6$  mit TMS als innerem Standard

<sup>5)</sup> *S. J. Angyal* und *K. Dawes*, Austral. J. Chem. **21**, 2747 (1968).

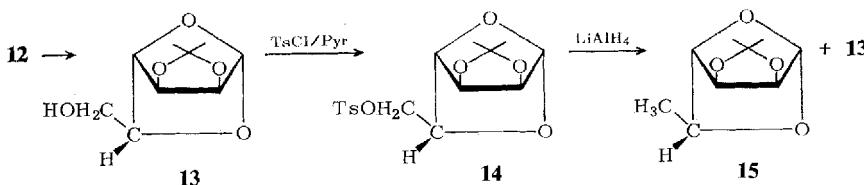
<sup>6)</sup> Prof. Dr. *S. J. Angyal*, Kensington, NSW, Australien, danken wir sehr für die Überlassung einer Vergleichspräparat.

<sup>7)</sup> *K. Heyns*, *W.-D. Soldat* und *P. Köll*, Chem. Ber. **104**, 2063 (1971).

<sup>8)</sup> *K. Heyns*, *P. Köll* und *H. Paulsen*, Chem. Ber. **104**, 830 (1971).

sorgfältigste homo-INDOR-Experimente war eine Zuordnung möglich. Danach ist im Vergleich zu **7** in erheblichem Maße das 6-H zu tieferem, das 5-H dagegen zu höherem Feld verschoben. Dies kann man dahin deuten, daß jetzt keine 1,6-Anhydro-, sondern eine 1,5-Anhydro-Brücke vorliegt. Die stark entschirmende Wirkung einer Acetylgruppe würde dann umgekehrt zu **7** am 6-H und nicht am 5-H wirksam sein, was dem obigen Befund entspricht. Eine  $5 \rightarrow 3$ -Nachbargruppenreaktion des Ions **1** zum entsprechenden 1,6-Anhydro- $\alpha$ -D-idofuranose-Ion kann somit ausgeschlossen werden.

Die Verbindung ist gegenüber heißer wäßriger  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung stabil und sollte daher ein nichtreduzierender Anhydrozucker sein. Aus dem NMR-Spektrum ist die Konfiguration nicht zu ermitteln. Die große Kopplung  $J_{2,3} = 6.0$  Hz zeigt nur, daß 2-H und 3-H in *cis*-Stellung stehen müssen. Die kleinen Kopplungen  $J_{1,2} < 0.5$ ,  $J_{3,4} < 0.5$  und  $J_{4,5} < 0.5$  Hz könnten mit einer *talo*-, aber auch evtl. mit einer *gulo*-, *manno*- oder *allo*-Konfiguration übereinstimmen. Die Substanz wurde daher entacetyliert und mit 1 N HCl hydrolysiert. Hierbei ließ sich kristalline freie D-Talose isolieren und durch Vergleich mit authentischer Substanz charakterisieren. Damit sollte das zweite Triacetat eine 2,3,6-Tri-O-acetyl-1,5-anhydro- $\alpha$ -D-talofuranose (**11**) sein.



Um letzte Zweifel an der Struktur auszuschließen, wurde **11** entacetyliert zu **12** und dieses mit Aceton in die Isopropyliden-Verbindung **13** übergeführt. Durch Umsetzung mit Tosylchlorid wurde ein Monotosylat **14** erhalten, das sich mit Lithium-aluminiumhydrid reduzieren ließ. Nach chromatographischer Reinigung wurde als Reduktionsprodukt die 6-Desoxyverbindung **15** isoliert. Diese lieferte ein NMR-Spektrum, das mit dem von Brimacombe und Tucker<sup>9)</sup> veröffentlichten Spektrum von 1,5-Anhydro-6-desoxy-2,3-O-isopropyliden- $\alpha$ -L-talofuranose vollständig übereinstimmte. Die für **15** gefundene optische Drehung betrug  $[\alpha]_D^{20} = +48.4^\circ$ . Für die L-Form wird  $[\alpha]_D^{20} = -51^\circ$  angegeben<sup>9)</sup>. Mit **12** ist ein neues Isomeres einer Substanzklasse erhalten worden, über die zum Teil kontroverse Ergebnisse<sup>10)</sup> vorliegen. Entsprechende 1,5-Anhydro-hexofuranose-Derivate mit *gluco*<sup>11)</sup>, *galacto*<sup>12)</sup> und *ido*<sup>13)</sup> Konfiguration sind aber recht genau bekannt. Die Substanzklasse eignet sich zur Polymerisation zu synthetischen Polysacchariden<sup>14)</sup>.

9) J. S. Brimacombe und L. C. N. Tucker, Carbohyd. Res. **5**, 36 (1967).

10) F. Micheel und H. Micheel, Ber. Deut. Chem. Ges. **63**, 2862 (1930); J. S. Brimacombe, F. Hunedy und A. K. Al-Radhi, Carbohyd. Res. **11**, 331 (1969); J. S. Brimacombe, J. Minshall und L. C. N. Tucker, J. C. S. Chem. Commun. **1973**, 142.

11) F. Micheel und U. Kreutzer, Tetrahedron Lett. **1969**, 1459; Liebigs Ann. Chem. **722**, 228 (1969); E. Husemann und J. Klar, Makromol. Chem. **53**, 223 (1962).

12) K. Hess und F. Neumann, Ber. Deut. Chem. Ges. **68**, 1360 (1935); N. K. Richtmyer, Arch. Biochem. Biophys. **78**, 376 (1958); J. Kops und C. Schuerch, J. Org. Chem. **30**, 3951 (1965); C. Bullock, L. Hough und A. C. Richardson, Chem. Commun. **1971**, 1276.

13) K. Hess und K. E. Heumann, Ber. Deut. Chem. Ges. **72**, 137 (1939).

14) J. Kops und C. Schuerch, J. Polym. Sci., Part C **11**, 119 (1965).

Völlig unklar ist z. Zt. noch der Mechanismus der Ringverengungsreaktion. Nach der Einwirkung von TFMS auf **2** liegt in der Reaktionslösung sicher das kontrahierte Acetoxonium-Ion **6** vor, denn bei der Hydrolyse erhält man das Diacetat-Gemisch **8** + **9**, dessen Acetylierung **11** liefert. Unklar ist ferner, ob die Ringkontraktion zum Ion **6** direkt von **2** oder über das Ion **1** oder über weitere im Gleichgewicht vorhandene Carboxonium-Ionen stattfindet. Eine gut vorstellbare „Sauerstoff-Participation“ des 1,6-Anhydronsauerstoffs nach C-5 müßte immer unter Inversion an C-5 ablaufen und die L-*allo*-Konfiguration liefern. Die Retention an C-5 ist schwierig zu verstehen.

P. L. Durette dankt der *Alexander von-Humboldt-Stiftung* für ein Forschungsstipendium. Herrn H. Rose sei für die NMR-Messungen gedankt.

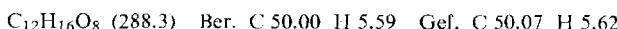
## Experimenteller Teil

Optische Drehungen wurden in 10-cm-Küvetten mit dem Perkin-Elmer-Polarimeter Mod. 141 bestimmt. Für die NMR-Spektren (TMS innerer Standard) standen die Varian-Geräte T 60 und HA-100 zur Verfügung. Alle Reaktionen wurden dünnenschichtchromatographisch auf mit Kieselgel beschichteten Merck-Alufolien verfolgt. Laufmittel Äther bzw. Aceton für die freien Zucker. Anfärbung: Diphenylamin/Anilin in äthanol. Phosphorsäure.

*Reaktion von 2,3,5-Tri-O-acetyl-1,6-anhydro- $\alpha$ -D-galactofuranose (2) mit Trifluormethansulfonsäure (TFMS):* Zu der auf 0°C gekühlten Lösung von 10 g **2** in 100 ml trockenem Nitromethan wurden langsam unter Röhren 7.5 ml TFMS in 20 ml Nitromethan getropft. Nach beendeter Zugabe wurde die Lösung auf Raumtemp. erwärmt und 2 h gerührt. Anschließend wurde sie unter heftigem Röhren in 500 ml gesättigte wäßr. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung getropft. Diese Lösung wurde dreimal mit je 150 ml CHCl<sub>3</sub> extrahiert. Die organischen Phasen wurden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und eingeengt. Es wurden 9.5 g Sirup erhalten, der an einer Säule (5 × 80 cm) mit Kieselgel nach Hermann chromatographiert wurde, Laufmittel Äther/Petroläther (4:1). Zunächst wurden 0.78 g **2** zurückgewonnen, danach wurden 0.55 g Gemisch **4** + **5** und 1.42 g Gemisch **8** + **9** eluiert (7 bzw. 18% unter Berücksichtigung des zurückgewonnenen **2**).

*2,3,5-Tri-O-acetyl-1,6-anhydro- $\alpha$ -D-talofuranose (7):* 0.5 g des Gemisches der Diacetate **4** + **5** wurden in 10 ml Pyridin mit 5 ml Acetanhydrid versetzt. Nach 18 h bei Raumtemp. wurde die Acylierungsmischung i. Vak. abgezogen und fünfmal mit Toluol i. Vak. nachdestilliert. Anschließend wurde in Äther aufgenommen, mit etwas Aktivkohle behandelt und bei 0°C kristallisiert. Ausb. 0.46 g (79%). Schmp. 120–121°C. [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +92.2° (c = 1 in CHCl<sub>3</sub>).

NMR (in CDCl<sub>3</sub>; zum Vergleich Literaturwerte<sup>5)</sup> in Klammern): 1-H τ 4.72 s (4.68 s), 2-H und 3-H 4.62 q (4.57 s), 4-H 5.46 q (5.43 d), 5-H 5.01 o (4.98 o), 6<sub>ex</sub>-H 5.92 o (5.87 o), 6<sub>en</sub>-H 6.59 t (6.55 t), OAc 7.93 s (3 H) und 7.95 s (6 H) (7.89 s); J<sub>1,2</sub> < 0.5 (klein), J<sub>2,3</sub> 6.3 (–), J<sub>3,4</sub> 0.8 (0), J<sub>4,5</sub> 4.5 (4.2), J<sub>4,6ex</sub> 1.2 (1.5), J<sub>5,6ex</sub> 6.6 (6.4), J<sub>5,6en</sub> 11.0 (11.3) und J<sub>6en,6ex</sub> 11.5 Hz (11.3). — (In C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 1-H τ 4.70 s, 2-H und 3-H 4.62 q, 4-H 5.39 d, 5-H 5.05 o, 6<sub>en</sub>-H 7.02 t, 6<sub>ex</sub>-H 6.23 o, OAc 8.32 s, 8.35 s und 8.45 s.



*1,6-Anhydro- $\alpha$ -D-talofuranose (10):* 0.3 g Triacetat **7** in 10 ml absol. Methanol wurden mit ca. 10 mg Natrium versetzt. Nach 2 h wurde CO<sub>2</sub> eingeleitet und i. Vak. zum Sirup eingeengt. Der Rückstand wurde nach Behandlung mit etwas Aktivkohle aus Essigester kristallisiert. Ausb. 0.11 g (59%). Schmp. 107°C. [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +18.1° (c = 1 in H<sub>2</sub>O).



**2,3,6-Tri-O-acetyl-1,5-anhydro- $\alpha$ -D-talofuranose (11):** 1.2 g Gemisch der Diester **8 + 9** in 30 ml Pyridin wurden mit 15 ml Acetanhydrid versetzt. Nach 18 h bei Raumtemp. wurde das Acylierungsgemisch i. Vak. abgezogen, fünfmal mit Toluol i. Vak. nachdestilliert und der Rückstand in Äther aufgenommen. Nach Behandlung mit Aktivkohle kristallisierte **11** bei 0°C in langen Nadeln aus. Schmp. 73°C. Ausb. 0.95 g (68%).  $[\alpha]_D^{20} = +70.3^\circ$  ( $c = 1$  in  $\text{CHCl}_3$ ).

NMR (in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): OAc  $\tau$  8.35 s, 8.36 s und 8.39 s; übrige Werte siehe Abb.

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_8$  (288.3) Ber. C 50.00 H 5.59 Gef. C 50.02 H 5.59

**1,5-Anhydro- $\alpha$ -D-talofuranose (12):** 0.5 g Triacetat **11** in 20 ml absol. Methanol wurden mit ca. 0.02 g Natrium versetzt. Nach 5 h bei Raumtemp. wurde mit  $\text{CO}_2$  neutralisiert und i. Vak. zum Sirup eingeengt. Die Substanz wurde in etwas Äther aufgenommen und mit Aktivkohle behandelt. Es gelang nicht, **12** zu kristallisieren. Ausb. 0.26 g (93%).  $[\alpha]_D^{20} = -30^\circ$  ( $c = 1$  in  $\text{H}_2\text{O}$ ).

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$  (162.1) Ber. C 44.44 H 6.22 Gef. C 43.73 H 6.46

#### Hydrolyse der 1,5-Anhydro- $\alpha$ -D-talofuranose (12)

a) 0.02 g **12** wurden in 2 ml 1 n HCl gelöst und in eine Polarimeter-Küvette übergeführt. Nach 3 Tagen war ein Enddrehwert von  $-17.6^\circ$  erreicht. Dies entspricht einem Drehwert von  $15.9^\circ$ , bezogen auf eine Hexose. Für D-Talose wird ein Drehwert von  $+21^\circ$  angegeben<sup>15)</sup>.

b) 0.2 g **12** wurden in 20 ml 1 n HCl gelöst und 3 Tage bei Raumtemp. aufbewahrt. Nach Neutralisation mit basischem Ionenaustauscher wurde i. Vak. eingeengt und in Äthanol aufgenommen. Nach Animpfen kristallisierten 0.14 g (63%) D-Talose. Schmp. 133°C<sup>15)</sup>.

**1,5-Anhydro-2,3-O-isopropyliden- $\alpha$ -D-talofuranose (13):** 0.3 g **12** wurden 48 h in Gegenwart von 5 g wasserfreiem  $\text{CuSO}_4$  in 50 ml Aceton gerührt. Nach Filtrieren wurde eingeengt, und zurückbleibende Kristalle wurden bei 0.01 Torr und 70°C sublimiert. Ausb. 0.31 g (83%). Schmp. 75°C.  $[\alpha]_D^{20} = +33.9^\circ$  ( $c = 1$  in  $\text{CHCl}_3$ ).

NMR (in  $\text{CDCl}_3$ ): 1-H  $\tau$  4.60 s, 2-H 5.46 s, 3-H und 4-H 5.70 s, 5-H, 6-H und 6'-H 6.50 s, OH 7.88 s, Isopr. 8.57 s und 8.72 s.

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_5$  (202.2) Ber. C 53.46 H 6.98 Gef. C 53.67 H 7.05

**1,5-Anhydro-2,3-O-isopropyliden-6-O-p-toluoisulfonyl- $\alpha$ -D-talofuranose (14):** 0.25 g **13** in 10 ml Pyridin wurden mit 0.3 g p-Toluolsulfonylchlorid versetzt. Nach 24 h wurde die Lösung auf etwas Eiswasser gegossen und mit Chloroform extrahiert. Nach Trocknen über Natriumsulfat wurde eingeengt. Kristallisation aus Äther lieferte 0.32 g (73%) Kristalle vom Schmp. 91°C.  $[\alpha]_D^{20} = +17.4^\circ$  ( $c = 1$  in  $\text{CHCl}_3$ ).

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_7\text{S}$  (356.4) Ber. C 53.92 H 5.66 S 9.00 Gef. C 54.01 H 5.82 S 8.79

**1,5-Anhydro-6-desoxy-2,3-O-isopropyliden- $\alpha$ -D-talofuranose (15):** 0.25 g Tosylat **14** wurden in 50 ml Tetrahydrofuran mit 1 g  $\text{LiAlH}_4$  48 h unter Rückfluß gekocht. Nach Zerstörung überschüss. Alanats mit Aceton wurde der Äther abgezogen, der Rückstand in 50 ml Wasser aufgenommen und dreimal mit je 50 ml Chloroform extrahiert. Die Chloroformphasen wurden getrocknet und eingeengt. Der erhaltene Sirup wurde an einer kleinen Säule mit Kieselgel und Äther/Petroläther (4:1) als Elutionsmittel aufgetrennt. Neben 0.04 g **14** konnten 0.06 g **15** (46%) gewonnen werden. Schmp. 71°C.  $[\alpha]_D^{20} = +48.4^\circ$  ( $c = 1$  in MeOH). NMR: identisch mit Literaturangaben<sup>9)</sup>.

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4$  (186.2) Ber. C 58.05 H 7.59 Gef. C 57.96 H 7.62

<sup>15)</sup> J. Staněk, M. Černý, J. Kocourek und J. Pacák, Monosaccharides, S. 99, Academic Press, New York und London 1963.