

## 1,5-Anhydrofuranosen, I

## Darstellung der 1,5-Anhydro- $\alpha$ -D-galactofuranose durch Vakuumpyrolyse von D-Galactose

Peter Köll

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

Eingegangen am 20. Juli 1973

Bei der Vakuumpyrolyse von D-Galactose entsteht neben der 1,6-Anhydro- $\beta$ -D-galactopyranose (**1**) und der 1,6-Anhydro- $\alpha$ -D-galactofuranose (**2**) in annähernd gleicher Menge die 1,5-Anhydro- $\alpha$ -D-galactofuranose (= 1,4-Anhydro- $\beta$ -D-galactopyranose) (**3a**), die entweder säulenchromatographisch als Acetat **3b** oder durch fraktionierte Kristallisation als Tosylat **3c** aus dem Pyrolysat abgetrennt werden kann. **3a** liegt zu 0.1% in den Gleichgewichtsformen der D-Galactose in saurer Lösung vor.

### 1,5-Anhydrofuranosen, I

#### Preparation of 1,5-Anhydro- $\alpha$ -D-galactofuranose by Vacuum Pyrolysis of D-Galactose

Vacuum pyrolysis of D-galactose yields besides 1,6-anhydro- $\beta$ -D-galactopyranose (**1**) and 1,6-anhydro- $\alpha$ -D-galactofuranose (**2**) in approximately equal amounts 1,5-anhydro- $\alpha$ -D-galactofuranose (= 1,4-anhydro- $\beta$ -D-galactopyranose) (**3a**), which can be isolated from the pyrolysis mixture either as acetate **3b** by column chromatography or as tosylate **3c** by fractional crystallisation. **3a** is present in the equilibrium of D-galactose in acidic medium (0.1%).

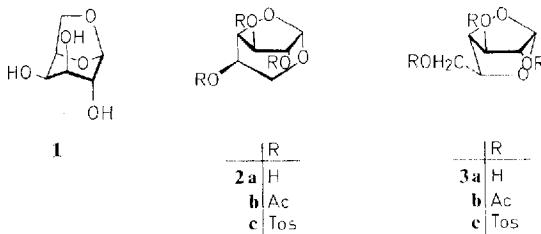
Anhydrozucker, insbesondere nichtreduzierende, nehmen in der Kohlenhydratchemie eine wichtige Stellung als Ausgangsverbindungen für Mono-, Di- und Polysaccharidsynthesen ein. Der Vorteil dieser Substanzen besteht darin, daß es sich um Derivate mit partiell geschützten Gruppen handelt, die auf Grund ihres bicyclischen Gerüstes eine hohe Stereoselektivität der an ihnen vorgenommenen chemischen Reaktionen erwarten lassen. Während jedoch die 1,6-Anhydro- $\beta$ -D-hexopyranosen<sup>1)</sup> eingehend untersucht wurden, sind die Kenntnisse über die 1,6-Anhydrohexofuranosen<sup>2)</sup> und insbesondere die 1,5-Anhydrohexofuranosen (= 1,4-Anhydrohexopyranosen) vergleichsweise gering. Zwar sind bereits viele Bemühungen unternommen worden, Vertreter der letztgenannten Verbindungsklasse darzustellen, wobei insbesondere das Interesse an einer möglichen Polymerisation zu 1,4-verknüpften Polysacchariden im Vordergrund stand<sup>3)</sup>, doch können heute nur einzelne Derivate

<sup>1)</sup> M. Černý und J. Staněk, Fortschr. Chem. Forsch. **14**, 526 (1970).

<sup>2)</sup> K. Heyns und P. Köll, Chem. Ber. **105**, 2228 (1972).

<sup>3)</sup> J. Kops und C. Schuerch, J. Polym. Sci., Part C **11**, 119 (1965).

mit *galacto*-<sup>4,5)</sup>, *gluco*-<sup>6-9)</sup>, *talo*-<sup>10,11)</sup>, *ido*-<sup>12)</sup> und *manno*-Konfiguration<sup>10,13)</sup> als gesichert gelten. Sie wurden fast ausschließlich durch intramolekulare nucleophile Substitution dargestellt. Demgegenüber finden sich kaum Hinweise auf einen Zugang zu dieser Verbindungsklasse auf den bei den anderen Anhydrozuckern üblichen Wege, nämlich durch Pyrolyse von Hexosen oder durch Isolierung aus den sich in sauren wäßrigen Lösungen einstellenden Gleichgewichtsgemischen der Hexosen. Nur *Richtmyer*<sup>14)</sup> gibt an, daß unter den Gleichgewichtsformen der  $\alpha$ -Galactose in saurer Lösung möglicherweise geringe Mengen einer 1,5-Anhydro- $\alpha$ -D-galactofuranose (**3a**) enthalten sein könnten. Weiterhin war es möglich, durch Vakuumpyrolyse aus 2,3,6-Tri-*O*-methylglucopyranose die 1,5-Anhydro-2,3,6-tri-*O*-methylglucofuranose, wenn auch verunreinigt, zu gewinnen<sup>7,9)</sup>. Obwohl die Pyroreaktionen von Kohlenhydraten Gegenstand umfangreicher Forschung waren, gibt es in der Literatur jedoch keine weiteren Anhaltspunkte für die Bildung von 1,5-Anhydrohexofuranosiden bei der Vakuumdestillation von Hexosen, es sei denn, die Bildung der beiden 1,5;3,6-Dianhydrofuranosiden mit *gluco*- und *manno*-Konfiguration<sup>15)</sup> bei der Pyrolyse von Glucose und Mannose wird als ein derartiger Hinweis angesehen.



Es war daher überraschend, daß im Vakuumpyrolysat von  $\alpha$ -Galactose, aus dem üblicherweise die 1,6-Anhydro- $\beta$ -D-galactopyranose (**1**) und die 1,6-Anhydro- $\alpha$ -D-galactofuranose (**2a**) gewonnen werden<sup>16)</sup>, dünnenschichtchromatographisch stets größere Mengen einer dritten Substanz festgestellt wurden, deren Verhalten, insbesondere in der Resistenz gegenüber heißer Bariumhydroxid-Lösung, dem entsprach, was von einer 1,5-Anhydro- $\alpha$ -D-galactofuranose (**3a**) erwartet werden konnte.

- 4) K. Hess und F. Neumann, Ber. Deut. Chem. Ges. **68**, 1360 (1935); J. Kops und C. Schuerch, J. Org. Chem. **30**, 3951 (1965).
- 5) C. Bullock, L. Hough und A. C. Richardson, J. C. S. Chem. Commun. **1971**, 1276.
- 6) F. Micheel und U. Kreutzer, Tetrahedron Lett. **1969**, 1459; Liebigs Ann. Chem. **722**, 228 (1969).
- 7) E. Husenmann und J. Klar, Makromol. Chem. **53**, 223 (1962).
- 8) K. Freudenberg und E. Braun, Liebigs Ann. Chem. **460**, 288 (1928).
- 9) A. M. Pakhomov, O. P. Golova und I. J. Nikolaeva, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk **1957**, 521 [C. A. **51**, 14259 h (1957)].
- 10) J. S. Brimacombe, J. Minshall und L. C. N. Tucker, J. C. S. Chem. Commun. **1973**, 142; J. S. Brimacombe und L. C. N. Tucker, Carbohyd. Res. **5**, 36 (1967).
- 11) P. L. Durette, P. Köll, H. Meyborg und H. Paulsen, Chem. Ber. **106**, 2333 (1973).
- 12) K. Hess und K. E. Heumann, Ber. Deut. Chem. Ges. **72**, 137 (1939).
- 13) J. S. Brimacombe, F. Hunedy und A. K. Al-Radhi, Carbohyd. Res. **11**, 331 (1969).
- 14) N. K. Richtmyer, Arch. Biochem. Biophys. **78**, 376 (1958).
- 15) D. Tishchenko und N. Nosova, Zh. Obshch. Khim. **18**, 1193 (1948) [C. A. **43**, 1726e (1949)]; G. R. Bedford und D. Gardiner, J. C. S. Chem. Commun. **1965**, 287; D. Gardiner, J. Chem. Soc. C **1966**, 1473.
- 16) R. M. Hann und C. S. Hudson, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 2241 (1941); B. H. Alexander, R. J. Dimler und C. L. Mehlretter, ebenda **73**, 4658 (1951).

In einem typischen Pyrolyseversuch wurden aus 1 kg  $\alpha$ -Galactose nach Behandlung des Destillats mit Aktivkohle und Entfernung leichtflüchtiger Bestandteile im Vakuum 357 g eines Rohpyrolysates in Form eines schwach gelben Sirups erhalten. Die gaschromatographische Untersuchung eines acetylierten Anteiles dieses Sirups ergab die Anwesenheit der dritten Substanz, die nachfolgend als **3a** identifiziert werden konnte, in einer Menge von 29%, neben 37% **1** und 34% **2a**. Weitere Kohlenhydrate, insbesondere auch freie Galactose, konnten nicht festgestellt werden. Bezogen auf eingesetzte Galactose betrugen die Rohausbeuten an **1** 14.7%, an **2a** 13.5% und an **3a** 11.5%.

Durch zweimaliges Behandeln des Sirups mit wasserfreiem Kupfersulfat in Aceton wurde die 1,6-Anhydropyranose **1** in ihre Isopropylidenverbindung übergeführt und durch Extraktion entfernt. Aus dem verbleibenden Gemisch von **2a** und **3a** konnte die 1,6-Anhydrofuranose **2a** zum größeren Teil kristallisiert werden. Die Mutterlauge enthielt, wie gaschromatographisch bestimmt wurde, 36% **2a** und 63% **3a** neben weniger als 1% **1**. Eine Isolierung der Substanz **3a** aus diesem Gemisch durch Säulenchromatographie an Kieselgel war jedoch nicht möglich, da sie sich auf der Säule zersetzte. Dies entspricht der auch an anderen 1,5-Anhydrofuranosen beobachteten extremen Säurelabilität dieser Systeme<sup>17)</sup>. Nach Überführung in die Acetate gelang jedoch die Trennung an Kieselgel. Das erhaltene Acetat **3b** konnte nicht kristallisiert werden, obwohl der gaschromatographisch bestimmte Anteil an Verunreinigungen unter 1% lag. Das NMR-Spektrum von **3b** entsprach der Erwartung und beweist in Verbindung mit den anderen beobachteten Eigenschaften (keine vicinalen *cis*-ständigen Hydroxylgruppen, nicht-reduzierender Anhydrozucker) die Struktur von **3a**. Für die Protonen 5-H, 6-H und 6'-H wird das typische ABX-System mit  $J_{5,6} = J_{5,6'} = 5.6$  und  $J_{4,5} = 0$  Hz gefunden, das auch bei der entsprechenden *talo*-Verbindung beobachtet wurde<sup>11)</sup>. Im Furanose-Teil fallen die gegenüber den Werten bei der Tri-*O*-acetyl-1,6-anhydro- $\alpha$ -D-galactofuranose (**2b**)<sup>18a,b)</sup> deutlich kleineren Kopplungskonstanten  $J_{1,2}$  und  $J_{2,3}$  auf. Diese Werte, sowie die übrigen, stimmen jedoch mit den an anderen 1,5-Anhydrogalactofuranose-Derivaten gemessenen<sup>5)</sup> überein. Auch entsprechen die Werte im bicyclischen Teil denen, die bei der Di-*O*-acetyl-1,5-anhydro- $\beta$ -L-arabinofuranose<sup>17)</sup> gefunden wurden.

Verseifung des Acetates **3b** lieferte die reine unsubstituierte Verbindung **3a**, die, in Übereinstimmung mit Beobachtungen anderer Autoren<sup>5,14)</sup>, ebenfalls nicht kristallisiert werden konnte. Das Tritosylat **3c** jedoch, erhältlich durch Umsetzung von **3a** mit Tosylchlorid in Pyridin, kristallisiert ausgezeichnet und kann zur Charakterisierung von **3a** dienen. Allerdings entspricht der Schmelzpunkt von **3c** annähernd dem der 1,6-Anhydro-tris-*O*-(*p*-toluolsulfonyl)- $\alpha$ -D-galactofuranose (**2c**) (**2c**: 143 bis 144°C<sup>14)</sup>; **3c**: 145–146°C), jedoch gibt es charakteristische Unterschiede in den NMR-Spektren und den Drehwerten (**2c**: +36.2°<sup>14)</sup>; **3c**: +54.7°).

Mit **3c** liegt ferner ein Derivat vor, das es unter Umgehung der aufwendigen chromatographischen Trennung erlaubt, die im Pyrolyse-Restsirup vorhandene

<sup>17)</sup> P. Köll, S. Deyhim und K. Heyns, Chem. Ber. **106**, 3565 (1973), nachstehend.

<sup>18a)</sup> R. U. Lemieux und R. Nagarajan, Can. J. Chem. **42**, 1270 (1964). <sup>18b)</sup> K. Heyns, W.-D. Soldat und P. Köll, Chem. Ber. **104**, 2063 (1971).

1,5-Anhydro- $\alpha$ -D-galactofuranose (**3a**) als Tosylat **3c** durch fraktionierte Kristallisation direkt abzutrennen. Dies sollte einen breiteren Zugang zur Chemie dieser Verbindungsklasse eröffnen.

Darüber hinaus erschien es nun interessant, den Anteil der 1,5-Anhydrohexofuranosen in den Gleichgewichtsgemischen zu bestimmen, die sich einstellen, wenn freie Zucker in verdünnter wäßriger Lösung mit geringen Mengen Säure behandelt werden. Während der Anteil der 1,6-Anhydrohexopyranosen in diesen Lösungen z.T. erheblich ist und sich auf der Grundlage empirischer energetischer Parameter sogar theoretisch abschätzen ließ<sup>19)</sup>, ist der Anteil der 1,6-Anhydrohexofuranosen, mit Ausnahme der *galacto*- und *talo*-Isomeren, wesentlich geringer<sup>2, 14, 18b, 19, 20)</sup>. Auch ist eine Berechnung der Anteile, wie bei allen furanoiden Systemen, nicht leicht möglich<sup>21)</sup>. Wegen der erheblich höheren Spannung des 1,5-Anhydroringes gegenüber der des 1,6-Anhydroringes am furanoiden System, sollte man einen noch geringeren Anteil der 1,5-Anhydrohexofuranosen erwarten.

Sowohl Galactose, 1,6-Anhydro- $\beta$ -D-galactopyranose (**1**) als auch Talose und 1,6-Anhydro- $\beta$ -D-talopyranose wurden jeweils 72 h in 0.5 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf 95°C erwärmt. Nach Neutralisation und Acetylierung wurden die Verhältnisse von Anhydrozuckern zu freien Zuckern gaschromatographisch bestimmt (s. Tabelle).

Anteile der Anhydrozucker im Gleichgewicht der Galactose und Talose in saurer Lösung  
(in %)

Ausgangsverbindung	1,6-Anhydro-pyranose	1,6-Anhydro-furanose	1,5-Anhydro-furanose
Galactose	0.75	0.95	0.09
Galactosan ( <b>1</b> )	0.75	1.0	0.1
Talose	0.7	1.3	0.04
Talosan	0.7	1.3	0.04

Während die bei Galactose und Galactosan (**1**) bestimmten Werte für **1** und **2a** mit den Literaturangaben übereinstimmen<sup>14, 19)</sup>, weichen die für Talosan und 1,6-Anhydro- $\alpha$ -talofuranose gefundenen erheblich von denen der anderen Autoren<sup>14, 19)</sup> ab. Der 1,5-Anhydrofuranose-Anteil ist in beiden Fällen gering und liegt erheblich unter dem der anderen Anhydrozucker. Da der 1,6-Anhydrofuranose-Anteil in beiden Fällen jedoch vergleichsweise erheblich ist und zudem die Hydroxymethylgruppe in den 1,5-Anhydrofuranosen *exo*-ständig ist, somit also auch für die 1,5-Anhydrofuranose-Bildung relativ günstige Voraussetzungen gegeben sein sollten, ist auch nicht zu erwarten, daß in den Gleichgewichtsgemischen der anderen Hexosen in saurer Lösung präparativ interessante Anteile an 1,5-Anhydrofuranosen gefunden werden können.

Fräulein U. Rüttimann danke ich für technische Assistenz und Herrn H. Rose für die Aufnahme der NMR-Spektren.

<sup>19)</sup> S. J. Angyal und K. Dawes, Aust. J. Chem. **21**, 2747 (1968).

<sup>20)</sup> S. Peat, W. J. Whelan, T. E. Edwards und O. Owen, J. Chem. Soc. **1958**, 586.

<sup>21)</sup> S. J. Angyal und V. A. Pickles, Aust. J. Chem. **25**, 1711 (1972).

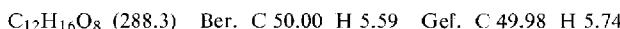
## Experimenteller Teil

Optische Drehungen wurden in 10-cm-Küvetten mit dem Perkin-Elmer-Polarimeter Mod. 141 bestimmt. Die NMR-Spektren wurden mit den Varian-Geräten T-60 und HA-100 aufgenommen (TMS innerer Standard). Alle Reaktionen wurden dünnenschichtchromatographisch auf mit Kieselgel beschichteten Merck-Alufolien verfolgt. Laufmittel Äther, bzw. Aceton für die freien Zucker ( $R_F$ -Werte 1 0.65, 2a 0.71 und 3a 0.50). Anfärbung: Diphenylamin/Anilin in äthanol. Phosphorsäure. Gaschromatographische Untersuchungen wurden an dem F 20-Gerät von Perkin-Elmer an gepackten 2-m-Säulen durchgeführt. Die quantitative Auswertung erfolgte mit Hilfe des Integrators CRS-204 der Fa. Infotronics.

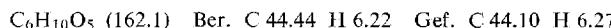
**Pyrolyse von  $\alpha$ -Galactose:** 1 kg  $\alpha$ -Galactose wurde in einer Destillationsapparatur aus V2A-Stahl, die nach Angaben von M. Černy (Prag) entwickelt wurde, innerhalb von 40 min auf maximal ca. 400°C aufgeheizt. Das angelegte Vakuum wurde während dieser Zeit zwischen 20 und 60 Torr gehalten. Das so erhaltene Destillat wurde mit der dreifachen Menge Wasser verdünnt, mit 200 g Aktivkohle gerührt und filtriert. Das Filtrat wurde wiederholte Male durch die Aktivkohleschicht filtriert, bis eine nur noch schwach gelbe Lösung erhalten wurde. Diese Lösung wurde i. Vak. eingeengt, in Aceton aufgenommen und erneut i. Vak. eingeengt. Der erhaltene Sirup (357 g) wurde in 4 Liter trockenem Aceton mit 400 g wasserfreiem CuSO<sub>4</sub> 3 d geschüttelt. Nach Filtration wurde das Aceton abgezogen und der verbliebene Kristallbrei in 500 ml Wasser aufgenommen und dreimal mit je 250 ml CHCl<sub>3</sub> ausgeschüttelt. Die währ. Phase wurde eingeengt und erneut mit CuSO<sub>4</sub> in Aceton in der beschriebenen Weise behandelt. Aus den vereinigten CHCl<sub>3</sub>-Extrakten wurden 86 g (9.5 %) kristalliner 1,6-Anhydro-3,4-O-isopropyliden- $\beta$ -D-galactopyranose<sup>16)</sup> gewonnen. Die währ. Lösung wurde eingeengt und der verbliebene Sirup in 100 ml Isopropylalkohol aufgenommen. Im Verlaufe mehrerer Tage bei Raumtemp. und anschließend im Kühlschrank kristallisierte die 1,6-Anhydro- $\alpha$ -D-galactofuranose (2a) nach Animpfen aus (65 g, 7.2 %). Die Mutterlauge wurde zum Sirup eingeengt. Dieser Sirup war das Ausgangsmaterial zur Gewinnung der Derivate 3b und 3c.

**2,3,6-Tri-O-acetyl-1,5-anhydro- $\alpha$ -D-galactofuranose (3b):** 0.5 g des Restsirups der Pyrolyse wurden 24 h mit 10 ml Acetanhydrid in 20 ml Pyridin behandelt. Nach Entfernung des Acylierungsgemisches i. Vak. und fünfmaliger Nachdestillation mit Toluol i. Vak. wurde das Acetatgemisch mit etwas Aktivkohle in Äther behandelt und an einer Säule (60 × 20 cm) mit Kieselgel n. Hermann aufgetrennt (Elutionsmittel Äther/Petroläther 4:1) ( $R_F$ -Werte in Äther: 2b 0.8, 3b 0.75). Es wurden 0.3 g 3b als gaschromatographisch einheitlicher Sirup erhalten.  $[\alpha]_D^{20} = +141^\circ$  ( $c = 1$  in CHCl<sub>3</sub>).

NMR (in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 1-H  $\tau$  4.31 d, 2-H 5.27 m, 3-H 5.34 d, 4-H 5.62 d, 5-H 6.30 t, 6-H 6.00 q, 6'-H 6.18 q und OAc 8.36 s (9 H); J<sub>1,2</sub> 2.4, J<sub>2,3</sub> 1.4, J<sub>2,4</sub> 1.4, J<sub>3,4</sub> 0, J<sub>4,5</sub> 0, J<sub>5,6'</sub> 5.6 und J<sub>6,6'</sub> 10.3 Hz.



**1,5-Anhydro- $\alpha$ -D-galactofuranose (3a):** 0.3 g 3b in 10 ml absol. Methanol wurden 30 min mit etwas Amberlite IRA 400 (OH<sup>-</sup>-Form, mit MeOH wasserfrei gewaschen) gerührt. Nach Filtration und Einengen i. Vak. wurden 0.15 g 3a als Sirup erhalten (89 %).  $[\alpha]_D^{20} = +118^\circ$  ( $c = 0.2$  in Wasser).



### 1,5-Anhydro-2,3,6-tris-O-(p-toluoxyfonyl)- $\alpha$ -D-galactofuranose (3c)

a) **Aus 3a:** 0.1 g 3a in 10 ml Pyridin wurden mit 2 g p-Toluolsulfochlorid versetzt. Nach 3 d bei Raumtemp. wurde auf Eiswasser gegossen und das ausgefallene Tritosylat 3c abfiltriert. Umkristallisation aus Äthanol gab 0.31 g 3c (80 %) mit Schmp. 145–146°C.

b) Aus Pyrolyse-Restsirup: 5 g des nach der Kristallisation von **2a** verbliebenen Sirups wurden in 100 ml Pyridin mit 30 g *p*-Toluolsulfochlorid versetzt. Nach 4 d bei Raumtemp. wurde auf Eiswasser gegossen, nach 2 d abfiltriert und nach Behandlung mit Aktivkohle aus Äthanol kristallisiert. Nach zweimaligem Umkristallisieren wurden 4.1 g (34%, bez. auf **3a** im Restsirup; 3.9%, umgerechnet auf eingesetzte Galactose) **3c** vom Schmp. 143 bis 145°C erhalten.  $[\alpha]_D^{20} = +54.7^\circ$  ( $c = 1$  in  $\text{CHCl}_3$ ).

NMR (in  $\text{CDCl}_3$ ): 1-H  $\tau$  4.53 m, 2-H, 3-H und 4-H 5.28 mc, 5-H, 6-H und 6'-H 6.09 s, aromat. H 2.29 q (12 H),  $\text{CH}_3$  7.53 s (9 H).

$\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{O}_{11}\text{S}_3$  (624.7) Ber. C 51.90 H 4.52 S 15.40 Gef. C 51.89 H 4.57 S 15.38

*GC-Untersuchung der Gleichgewichte von Galactose und Talose in saurer Lösung:* Jeweils 30 mg  $\alpha$ -Galactose und  $\beta$ -Talose<sup>22)</sup> sowie 1,6-Anhydro- $\beta$ -D-galactopyranose (**1**)<sup>16)</sup> und 1,6-Anhydro- $\beta$ -D-talopyranose<sup>22)</sup> wurden in 4 ml 0.5 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  72 h auf 95°C erhitzt. Die Lösungen wurden anschließend mit Bariumcarbonat neutralisiert und nach Filtration eingengt. Die Ansätze wurden durch 18 stdg. Behandlung mit 2 ml Acetanhydrid in 4 ml Pyridin acyliert. Das Lösungsmittel wurde weitgehend abgezogen. Nach achtmaliger Nachdestillation mit Toluol i. Vak. wurden die Gleichgewichtsgemische in wenig Chloroform aufgenommen und gaschromatographisch an einer XE-60 Säule getrennt. Säulentemp. 195°C, Einspritzblock 265°C.

Relative Retentionszeiten: a) Galactose 1.00, 0.93, 0.87, **1** 0.30, **3** 0.24, **2** 0.19; b) Talose 1.00, 0.88, 0.82, 0.69, 0.50, 1,5-Anhydro- $\alpha$ -D-talofuranose<sup>11)</sup> 0.24, 1,6-Anhydro- $\beta$ -D-talopyranose 0.20 und 1,6-Anhydro- $\alpha$ -D-talofuranose<sup>11)</sup> 0.18.

<sup>22)</sup> K. Heyns, J. Weyer und H. Paulsen, Chem. Ber. **100**, 2317 (1967); D. Horton und J. S. Jewell, Carbohydr. Res. **5**, 149 (1967).