

1,5-Anhydrofuranosen, 2¹⁾

Darstellung der 1,5-Anhydropentofuranosen durch Vakuumpyrolyse der vier isomeren Pentosen

Peter Köll*, Sharoch Deyhim und Kurt Heyns

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

Eingegangen am 20. Juli 1973

Durch Vakuumpyrolyse von Xylose, Ribose, Lyxose und Arabinose lassen sich in Ausbeuten von 2–5 % die entsprechenden 1,5-Anhydropentofuranosen (≡ 1,4-Anhydropentopyranosen) **1a–4a** kristallin gewinnen. Die NMR-Spektren der Acetate **1b–4b** werden diskutiert. Nur in den in sauren wäßrigen Lösungen von Arabinose und Xylose vorliegenden Gleichgewichtsmischungen konnten geringste Mengen (0.03 %) der Anhydrozucker nachgewiesen werden.

1,5-Anhydrofuranoses, 2¹⁾

Preparation of 1,5-Anhydropentofuranoses by Vacuum Pyrolysis of the Four Isomeric Pentoses

By vacuum pyrolysis of xylose, ribose, lyxose and arabinose it is possible to obtain the corresponding crystalline 1,5-anhydropentofuranoses (≡ 1,4-anhydropentopyranoses) **1a–4a** in yields of 2–5 %. The n.m.r. spectra of the acetates **1b–4b** are discussed. Only in the equilibrium of arabinose and xylose in acidic medium very small amounts (0.03 %) of the anhydrosugars were detectable.

Die 1,5-Anhydro- β -pentofuranosen (≡ 1,4-Anhydro- α -pentopyranosen) sind die einzigen theoretisch denkbaren nichtreduzierenden Anhydroderivate der Pentosen, von denen eine gewisse Stabilität gegenüber verschiedensten thermischen und chemischen Einflüssen erwartet werden kann. Darüber hinaus repräsentieren sie das Grundsystem aller 2,7-Dioxabicyclo[2.2.1]heptane in der Kohlenhydratchemie. Sowohl die 1,5-Anhydroaldofuranosen als auch die 2,6-Anhydroketofuranosen längerkettiger Kohlenhydrate leiten sich von ihnen lediglich durch Substitution an C-5 oder C-1 durch eine Hydroxymethyl- oder Polyhydroxyalkyl-Gruppe ab. Es erschien daher aus verschiedensten Gründen interessant, alle Vertreter dieser Verbindungsklasse darzustellen und ihre Eigenschaften zu untersuchen.

Abgesehen von der intramolekularen nucleophilen Substitution, die bereits häufiger mit Erfolg zur Darstellung einzelner 1,5-Anhydropentofuranosen eingesetzt werden konnte^{2–6)}, jedoch die aufwendige Darstellung speziell substituierter Derivate erfordert, bot es sich an, zur Darstellung die auch im Falle der 1,6-Anhydrohexopyranosen⁷⁾

¹⁾ I. Mitteil.: P. Köll, Chem. Ber. 106, 3559 (1973), vorstehend.

²⁾ E. Vis und H. G. Fletcher jr., J. Amer. Chem. Soc. 79, 1182 (1957).

³⁾ J. Kops und C. Schuerch, J. Org. Chem. 30, 3951 (1965).

⁴⁾ J. S. Brinacombe, F. Hunedy und L. C. N. Tucker, J. Chem. Soc. C 1968, 1381.

⁵⁾ J. S. Brinacombe und F. Hunedy, J. Chem. Soc. C 1968, 2702.

⁶⁾ T. B. Grindley und W. A. Szarek, Carbohyd. Res. 25, 187 (1972).

⁷⁾ M. Černý und J. Staněk, Fortschr. Chem. Forsch. 14, 526 (1970).

gängigen Methoden in Erwägung zu ziehen. Dies sind insbesondere die Einwirkung von Basen auf Glycoside, die Isolierung aus den Gleichgewichtsgemischen, die sich bei Einwirkung verdünnter Säuren auf freie Zucker einstellen, sowie die Vakuumpyrolyse von Kohlenhydraten. Die beiden erstgenannten Methoden schienen jedoch weniger Erfolg versprechend, da die Baseneinwirkung auf Glycoside von Pentosen häufiger untersucht worden ist, in den meisten Fällen⁸⁾ jedoch, abgesehen von zwei Ausnahmen^{9, 10)}, keine Anhydrozucker gefunden wurden. Auch gaben die gaschromatographisch bestimmten Anteile von 1,5-Anhydrohexofuranosen an den Gleichgewichtsformen von Hexosen in saurer Lösung¹⁾ keinen Anlaß, nennenswerte Mengen der gewünschten Anhydride bei den Pentosen zu erwarten. Demgegenüber gab es vereinzelt Hinweise in der Literatur, daß bei der Vakuumpyrolyse von Pentosen 1,5-Anhydrozucker gebildet werden^{11, 12)}, wenn auch keine Versuche unternommen wurden, dies präparativ zu nutzen. Zwar sind bei Pyroreaktionen keine besonders guten Ausbeuten zu erwarten, doch gestaltet sich die Isolierung der nichtreduzierenden Anhydrozucker äußerst einfach, und auch die Beschaffung des benötigten Ausgangsmaterials stellt im allgemeinen kein Problem dar. Es wurden daher D-Xylose, D-Ribose, D-Lyxose und L-Arabinose in üblicher Weise im Wasserstrahlvakuum pyrolysiert. Die erhaltenen Destillate wurden sofort mit stark basischem Ionenaustauscher oder Bariumhydroxid bei höherer Temperatur in wäßriger Lösung behandelt. In allen Fällen war dünnenschichtchromatographisch nach einigen Stunden nur das Verbleiben einer einzigen Substanz feststellbar, die nach Abfiltrieren des Ionenaustauschers bzw. nach Abtrennung der Bariumsalze in Ausbeuten von 2–5% leicht gewonnen werden konnte. Die Kristallisation gelang aus Isopropylalkohol oder auch durch Sublimation im Hochvakuum. Kristallisation aus absolutem Aceton ist ebenfalls möglich, doch wurde häufiger beobachtet, daß spontane Polymerisation unter völligem Verlust monomerer Substanz auftrat, mutmaßlich auf Grund der in absolutem Aceton vorhandenen geringen Säurespuren. Die Stabilität gegenüber Basen sowie die analytischen Daten standen in Übereinstimmung mit der Formulierung der erhaltenen Verbindungen als 1,5-Anhydro- β -pentofuranosen **1a**–**4a**. Bestätigt wurde dies durch Vergleich mit den physikalischen Eigenschaften der von anderen Autoren bereits beschriebenen Verbindungen **1a** und **2a**^{10, 2)}. Zum weiteren Strukturbeweis wurden **2a** und **3a** durch Umsetzung mit Aceton in Gegenwart von wasserfreiem Kupfersulfat in die bekannten Isopropylidenderivate **5a**^{2, 13)} und **6a**^{4, 5)} übergeführt. Weiterhin

⁸⁾ E. M. Montgomery, N. K. Richtmyer und C. S. Hudson, J. Amer. Chem. Soc. **65**, 3 (1943); E. Dryselius, B. Lindberg und O. Theander, Acta Chem. Scand. **12**, 340 (1958); J. Janson und B. Lindberg, ebenda **13**, 138 (1959); **14**, 2051 (1960); L. H. Koehler und C. S. Hudson, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 981 (1950).

⁹⁾ E. Vis und H. G. Flechter jr., J. Amer. Chem. Soc. **80**, 1393 (1958).

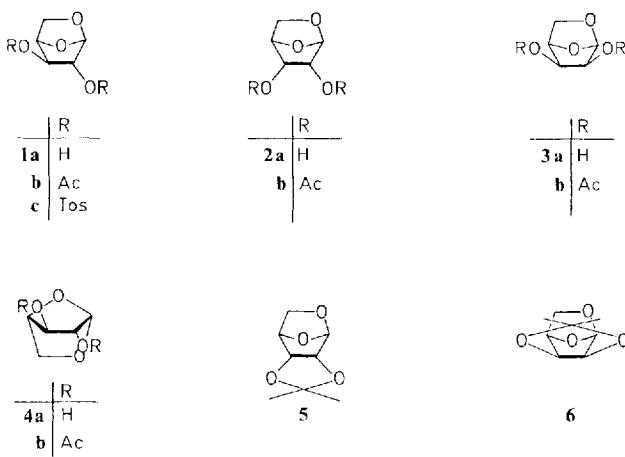
¹⁰⁾ A. F. Bochkov, I. V. Obruchnikov und N. K. Kochetkov, Zh. Obshch. Khim. **42**, 2766 (1972) [C. A. **78**, 111635r (1973)].

¹¹⁾ D. Gardiner, J. Chem. Soc. C **1966**, 1473.

¹²⁾ A. N. Kislytsyn, E. V. Ishcherikov und E. I. Il'ina, Zh. Prikl. Khim. (Leningrad) **43**, 1872 (1970) [C. A. **74**, 77543 q (1971)]; G. Domburgs und V. N. Sergeeva, Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis **1960**, 109 [C. A. **55**, 8374 i (1961)].

¹³⁾ P. A. Levene und E. T. Stiller, J. Biol. Chem. **102**, 187 (1933); P. A. Levene und R. S. Tipson, J. Biol. Chem. **115**, 731 (1936); G. R. Barker und J. W. Spoors, J. Chem. Soc. **1956**, 1192; N. A. Hughes und P. R. H. Speakman, Carbohyd. Res. **1**, 171 (1965).

wurden die Acetate **1b**–**4b** dargestellt, die mit Ausnahme von **1b** alle kristallisierten und von denen bisher keines bekannt war. Zur Charakterisierung von **1a** durch ein weiteres kristallines Derivat wurde das Ditosylat **1c** bereitet.



Die NMR-Spektren der Acetate **1b**–**4b** waren vollständig interpretierbar (vgl. Tabellen 1 und 2) und lassen in Vergleich mit den bekannten Spektren anderer Kohlenhydrate, die das 2,7-Dioxabicyclo[2.2.1]heptan-System enthalten^{1,6,14–17}, die Angabe allgemein gültiger Werte für die Kopplungskonstanten in diesen Systemen zu.

Tab. 1. Chemische Verschiebungen aus den NMR-Spektren der Acetate **1b**–**4b** in C₆D₆ (τ-Werte, TMS innerer Standard)

Verbin- dung	1-H	2-H	3-H	4-H	5 _{en} -H	5 _{ex} -H	OAc
1b	4.56 s (b)	5.18 d	5.08 m	5.39 q	6.31 d	6.81 m	8.36 s 8.39 s
2b	4.62 s	5.22 d	5.08 q	5.77 d (b)	7.13 d	6.98 o	8.34 s 8.37 s
3b	4.38 d	5.38 o	5.17 m	5.67 m	6.14 d	6.73 o	8.32 s
4b	4.26 d	5.23 m	5.36 d	5.71 m		6.80 d	8.35 s

Tab. 2. Kopplungskonstanten (in Hz) aus den NMR-Spektren der Acetate **1b**–**4b** in C₆D₆

Verbin- dung	J _{1,2}	J _{1,3}	J _{2,3}	J _{2,4}	J _{3,4}	J _{3,5ex}	J _{4,5en}	J _{4,5ex}	J _{5en,5ex}	J _{1,5ex}
1b	0	1.2	1.9	—	5.0	1.3	0	3.2	7.2	0.4
2b	0	—	5.9	—	0.4	—	0.4	3.6	7.4	0
3b	2.4	0.5	8.6	1.0	4.6	1.6	0	3.7	7.2	0
4b	2.5	—	1.4	1.6	0	—	—	2.5	?	0

¹⁴⁾ C. Bullock, L. Hough und A. C. Richardson, J. C. S. Chem. Commun. **1971**, 1276.

¹⁵⁾ J. S. Brimacombe und L. C. N. Tucker, J. Chem. Soc. C **1968**, 562.

¹⁶⁾ J. S. Brimacombe, F. Hunedy und A. K. Al-Radhi, Carbohydr. Res. **11**, 331 (1969).

¹⁷⁾ J. S. Brimacombe und L. C. N. Tucker, Carbohydr. Res. **5**, 36 (1967).

Es sind die folgenden Werte zu erwarten: $J_{1,2-cis}$ ca. 2.5, $J_{1,2-trans}$ 0, $J_{2,3-cis_{exo}}$ 5.5–6.0, $J_{2,3-cis_{endo}}$ 6.0–8.6, $J_{2,3-trans}$ ca. 1.5, $J_{3,4-cis}$ 4.5–5.0 und $J_{3,4-trans}$ 0 Hz. $J_{4,5}$ dürfte im allgemeinen die Werte 0 ($4,5-endo$) oder 3.4–4.0 Hz ($4,5-exo$) annehmen. Insgesamt sind diese Werte alle kleiner, als diejenigen, die im Furanoseteil des 2,8-Dioxabicyclo[3.2.1]octan-Systems der 1,6-Anhydrohexofuranosen gefunden werden¹⁸⁾. Auf Grund der Kopplungskonstanten, die nur relativ grobe Rückschlüsse auf die Konformation eines Moleküls zulassen, ist es nicht notwendig, twist-Konformationen (1T_0 oder 4T_0) oder die envelope-Konformationen 1E oder 4E , die durch Pseudorotation miteinander im Gleichgewicht stehen würden, für den Furanose-Teil anzunehmen⁶⁾. Wegen der Starrheit des gesamten Systems könnte durchaus die E_0 -Konformation, bei der C-1, C-2, C-3 und C-4 in einer Ebene liegen, die einzig bestimmende sein. Tatsächlich wurde diese Konformation röntgenographisch für die 2,6-Anhydro- β -D-fructofuranose gefunden¹⁹⁾, und auch die 1,6-Anhydro- β -D-mannofuranose weist im Kristall, trotz ungünstiger ekliptischer Wechselwirkungen zwischen den Hydroxylgruppen an C-2 und C-3, diese Konformation auf²⁰⁾.

Beim Vergleich des molekularen Drehvermögens aller bekannten Kohlenhydrate mit dem Grundsystem der 1,5-Anhydropentofuranosen fallen gewisse Gesetzmäßigkeiten auf, doch erscheint das zur Zeit zur Verfügung stehende experimentelle Material noch zu gering, um die Drehwerte noch nicht dargestellter Verbindungen vorhersagen zu können.

Nach Isolierung der freien Anhydroverbindungen **1a**–**4a** war es auch möglich, deren Anteil im Gleichgewicht der Pentosen in saurer Lösung zu bestimmen. Es wurden verdünnte Lösungen der freien Zucker sowie der Anhydroverbindungen **1a**–**4a** jeweils 72 h in 0.5 n H_2SO_4 auf 95°C erwärmt. Nach Neutralisation wurden die Ansätze acetyliert und gaschromatographisch untersucht. Nur im Falle der Arabinose und Xylose konnten geringste Mengen (0.03%) der Anhydrozucker nachgewiesen werden, nicht im Falle der Lyxose und Ribose. Diese Anteile sind so gering, daß sie keine präparative Bedeutung haben.

Während im Falle der 1,6-Anhydrohexofuranosen der Anteil derjenigen Furanoseform des freien Zuckers in einer mutarotierten Lösung²¹⁾, aus der durch intramolekulare Glycosidbildung der Anhydrozucker entstehen kann, bereits nur bedingt Rückschlüsse auf den Anteil dieser Verbindungen im sauren Gleichgewicht zu läßt^{1,18,22)}, scheint dies bei den 1,5-Anhydrofuranosen noch weniger möglich zu sein. Andernfalls hätte die 1,5-Anhydro- β -D-ribofuranose (**2a**) im sauren Gleichgewicht gefunden werden müssen, da die Ribose den weitaus größten Anteil aller Pentosen an β -Furanose-Form in wäßr. Lösung aufweist²¹⁾. Dies könnte ein weiterer Hinweis darauf sein, daß durch das bicyclische System die Pseudorotation zugunsten einer E_0 -Konformation unterdrückt wird und somit kein Ausweichen *cis*-ständiger Substitu-

¹⁸⁾ K. Heyns, W.-D. Soldat und P. Köll, Chem. Ber. **104**, 2063 (1971).

¹⁹⁾ W. Dreissig und P. Luger, Carbohyd. Res. **23**, 447 (1972).

²⁰⁾ J. Lechat und G. A. Jeffrey, Acta Crystallogr. B **28**, 3410 (1972).

²¹⁾ S. J. Angyal und V. A. Pickles, Aust. J. Chem. **25**, 1695 (1972).

²²⁾ K. Heyns, P. Köll und H. Paulsen, Chem. Ber. **104**, 830 (1971); K. Heyns und P. Köll, ebenda **105**, 2228 (1972).

enten in 2,3-Stellung in energetisch günstige Lagen möglich ist. Damit würde dieses Strukturmerkmal im wesentlichen die thermodynamische Stabilität der 1,5-Anhydrofuranosen bestimmen.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden dünnsschichtchromatographisch auf kieselgel-beschichteten Merck-Alufolien verfolgt. Laufmittel: Aceton für die freien Zucker bzw. Äther für die substituierten Verbindungen. Anfärbung: Diphenylamin/Anilin in äthanol. Phosphorsäure. Für die NMR-Spektren standen die Varian Geräte T-60 und HA-100 zur Verfügung. Optische Drehungen wurden mit dem Perkin-Elmer-Polarimeter Mod. 141 in 10-cm-Küvetten bestimmt. Gas-chromatographische Untersuchungen wurden an dem F 20-Gerät von Perkin-Elmer an gepackten 2m-Säulen durchgeführt. Die quantitative Auswertung erfolgte mit Hilfe des Integrators CRS-204 der Fa. Infotronics.

Pyrolyse von Pentosen

Jeweils 30—50 g der Pentose wurden in einem 250-ml-Quarzkolben, der über ein Quarzrohr mit einer mit Rückflußkühler versehenen Vorlage verbunden war, während ca. 30 min am Wasserstrahlvak. mit offener Flamme auf maximal 300—350°C erhitzt. Das Destillat wurde in 250 ml Wasser aufgenommen und mit Aktivkohle behandelt. Die Neutralisation und Zerstörung unerwünschter Begleitprodukte erfolgte entweder mit Bariumhydroxid (a) oder basischem Ionenaustauscher (b):

a) Die filtrierte Lösung wurde mit 10 g $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ versetzt und 6 h im V2A-Becher auf 90°C erhitzt. Nach Neutralisation mit CO_2 und Filtration wurde die Lösung i. Vak. zur Trockne eingeengt und fünfmal mit je 100 ml heißem Äthanol extrahiert. Der nach Einengen der vereinigten Extrakte i. Vak. erhaltene Sirup wurde bei 90°C/0.1 Torr sublimiert.

b) Die filtrierte Lösung wurde mit 50 g Amberlite IRA 400 (OH^- -Form) 10 h bei 60°C gerührt. Nach Filtration und mehrmaligem Auswaschen des Ionenaustauschers wurde die Lösung i. Vak. eingeengt und der Anhydrozucker aus Isopropylalkohol kristallisiert. Impfkristalle wurden durch Sublimation gewonnen.

1,5-Anhydro- β -D-xylofuranose (1a): 50 g D-Xylose wurden entsprechend der allgemeinen Vorschrift pyrolysiert und nach Methode b) aufgearbeitet. Ausb. 2.2 g **1a** (5.0%). Schmp. 92—93°C. $[\alpha]_D^{20} = -4.2^\circ$ ($c = 1$ in H_2O). Lit.¹⁰: Schmp. 95—97°C; $[\alpha]_D^{20} = -12.7^\circ$ ($c = 1$ in ÄtOH).

$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$ (132.1) Ber. C 45.46 H 6.11

1a: Gef. C 45.35 H 6.05 **3a:** Gef. C 45.48 H 6.29

2a: Gef. C 45.26 H 6.40 **4a:** Gef. C 45.61 H 6.43

1,5-Anhydro- β -D-ribofuranose (2a): 40 g D-Ribose wurden wie beschrieben pyrolysiert und nach Methode a) weiterverarbeitet. Ausb. 0.8 g **2a** (2.3%). Schmp. 99—101°C. $[\alpha]_D^{20} = -74.4^\circ$ ($c = 1$ in H_2O). Lit.²¹: Schmp. 109—110°C; $[\alpha]_D^{20} = -78.8^\circ$ ($c = 0.83$ in H_2O).

1,5-Anhydro- β -D-lyxofuranose (3a): 30 g D-Lyxose wurden entsprechend der allgemeinen Vorschrift pyrolysiert und nach b) aufgearbeitet. Ausb. 1.1 g (4.2%). Schmp. 101—103°C (im zugeschmolzenen Röhrchen). $[\alpha]_D^{20} = -113.4^\circ$ ($c = 0.5$ in H_2O).

1,5-Anhydro- β -L-arabinofuranose (4a): 40 g L-Arabinose wurden in der angegebenen Weise pyrolysiert und nach a) weiterverarbeitet. Nach der Sublimation wurden 0.8 g **4a** erhalten (2.3%). Schmp. 76—78°C. $[\alpha]_D^{20} = +152^\circ$ ($c = 1$ in H_2O).

Acetylierungen

Die Anhydroverbindungen **1a**–**4a** (je 300 mg) wurden in 25 ml Pyridin mit 15 ml Acetanhydrid versetzt. Nach 18 h bei Raumtemp. wurde die Acylierungsmischung i. Vak. abgezogen und fünfmal mit Toluol i. Vak. nachdestilliert. Dann wurde in etwas Äther aufgenommen und mit Aktivkohle behandelt. Kristallisation erfolgte bei -25°C .

2,3-Di-O-acetyl-1,5-anhydro- β -D-xylofuranose (1b): Ausb. 72% **1b** als Sirup. $[\alpha]_D^{20} = +12.3^{\circ}$ ($c = 1$ in CHCl_3).

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_6$ (216.2) Ber. C 50.00 H 5.60

1b: Gef. C 49.81 H 5.63 **3b:** Gef. C 50.53 H 5.59

2b: Gef. C 50.53 H 5.66 **4b:** Gef. C 50.23 H 5.70

2,3-Di-O-acetyl-1,5-anhydro- β -D-ribofuranose (2b): Ausb. 71% **2b** mit Schmp. $68-70^{\circ}\text{C}$. $[\alpha]_D^{20} = -107.2^{\circ}$ ($c = 1$ in CHCl_3).

2,3-Di-O-acetyl-1,5-anhydro- β -D-lyxofuranose (3b): Ausb. 80% **3b** mit Schmp. $72-73^{\circ}\text{C}$. $[\alpha]_D^{20} = -127.0^{\circ}$ ($c = 0.5$ in CHCl_3).

2,3-Di-O-acetyl-1,5-anhydro- β -L-arabinofuranose (4b): Ausb. 70% **4b** mit Schmp. 33 bis 35°C . $[\alpha]_D^{20} = +204.5^{\circ}$ ($c = 1$ in CHCl_3).

1,5-Anhydro-2,3-bis-O-(p-tolulsulfonyl)- β -D-xylofuranose (1c): 200 mg **1a** in 10 ml Pyridin wurden mit 1.5 g p-Tolulsulfochlorid versetzt. Nach 7 d bei Raumtemp. wurde die Lösung auf Eiswasser gegossen und das ausgefallene Tosylat **1c** mit CHCl_3 extrahiert. Nach Abziehen des CHCl_3 i. Vak. wurde aus Äthanol kristallisiert. Ausb. 0.5 g **1c** (75%). Schmp. $111-113^{\circ}\text{C}$. $[\alpha]_D^{20} = -23.1^{\circ}$ ($c = 1$ in CHCl_3).

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{S}_2$ (440.5) Ber. C 51.80 H 4.58 S 14.56 Gef. C 51.86 H 4.55 S 14.52

1,5-Anhydro-2,3-O-isopropyliden- β -D-ribofuranose (5): 0.2 g **2a** in 100 ml Aceton wurden 14 d mit 8 g wasserfreiem CuSO_4 geführt. Nach Filtration wurde die Lösung zum Sirup eingeengt und aus Pentan bei -20°C kristallisiert. Ausb. 0.15 g **5** (58%). Schmp. $60-61^{\circ}\text{C}$ (Lit.²⁾: $60-61^{\circ}\text{C}$).

NMR (in CDCl_3): 1-H 4.57 s, 2-H und 3-H 5.71 t, 4-H 5.30 q, 5_{en} -H 6.71 m, 5_{ex} -H 6.55 q, Isopr. 8.59 s und 8.74 s; $J_{1,2}$ 0, $J_{2,3}$ 6.0, $J_{3,4}$ 0, $J_{4,5_{en}}$ 0.6, $J_{4,5_{ex}}$ 3.4 und $J_{5_{en},5_{ex}}$ 7.6 Hz.

1,5-Anhydro-2,3-O-isopropyliden- β -D-lyxofuranose (6): 20 mg **3a** in 5 ml absol. Aceton wurden 24 h mit 1 g wasserfreiem CuSO_4 geführt. Nach Abfiltrieren und Einengen i. Vak. wurde der Sirup bei -20°C aus Pentan kristallisiert. Ausb. 23 mg **6** (88%). Schmp. $67-69^{\circ}\text{C}$. $[\alpha]_D^{20} = -98^{\circ}$ ($c = 0.2$ in CHCl_3). Lit.³⁾: Schmp. $69-70^{\circ}\text{C}$; $[\alpha]_D^{20} = -102^{\circ}$ ($c = 0.5$ in Aceton).

GC-Untersuchung der Gleichgewichte der Pentosen in saurer Lösung: Jeweils 30 mg Xylose, Ribose, Lyxose und Arabinose sowie der Anhydroverbindungen **1a**–**4a** wurden in 4 ml 0.5 n H_2SO_4 72 h auf 95°C erhitzt. Die Lösungen wurden anschließend mit BaCO_3 neutralisiert und nach Filtration eingeengt. Die Ansätze wurden durch 18 stdg. Behandlung mit 2 ml Acetanhydrid in 4 ml Pyridin acetyliert. Nach Abziehen des Acylierungsgemisches i. Vak. und wiederholtem Nachdestillieren mit Toluol i. Vak. wurden die Ansätze in wenig Chloroform aufgenommen und gaschromatographisch an einer XE-60-Säule getrennt. Säulentemp. 175°C , Einspritzblock 265°C . Relative Retentionszeiten:

- a) Xylose 1.00, 0.87, 0.76, 0.64; **1b** 0.14.
- b) Ribose 1.00, 0.92; **2b** 0.18.
- c) Lyxose 1.00, 0.95, 0.79, 0.65; **3b** 0.11.
- d) Arabinose 1.00, 0.88, 0.82; **4b** 0.15.