

HANS RUCKERT¹⁾, EMANUEL PFEIL und GERHARD SCHARF²⁾

Über die Formaldehydkondensation, III³⁾

Der sterische Verlauf der Zuckerbildung

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg (Lahn)

(Eingegangen am 17. Juli 1964) *)

Die bei der Kondensation des Formaldehyds primär gebildeten Zucker werden papierchromatographisch weitgehend aufgeklärt.

In der vorausgehenden Mitteilung^{3b)} hatten wir gezeigt, daß die Bildung der Zucker im Verlauf der Formaldehydkondensation (FK) durch Alkalien mit der Synthese von Glykolaldehyd⁴⁾ aus zwei Molekülen Formaldehyd beginnt. Durch weitere Addition von Formaldehyd entsteht daraus Glycerinaldehyd, der rasch in Dihydroxyaceton übergeht. Zwei Moleküle Glykolaldehyd können zu Aldotetrosen zusammentreten, welche ihrerseits mit Ketotetrose im Gleichgewicht stehen.

Der Aufbau höherer Zucker geht von den genannten Bausteinen aus, indem diese untereinander oder mit Formaldehyd kondensieren. Soweit jetzt zu erkennen ist, wirkt dabei Formaldehyd stets als Carbonylkomponente, er vermag also nur mit solchen Partnern zu kondensieren, welche eine reaktionsfähige C-H-Gruppe in α -Stellung zu einer Carbonylgruppe besitzen.

Der Mechanismus der Zuckerbildung durch Metallhydroxyde setzt die Bildung eines Hydroxy-Oxo-Komplexes mit Metallzentralatom voraus^{3b)}, daher werden nur Verbindungen mit freier Aldehydgruppe umgesetzt.

Von den Pentosen ab hemmt die rasch eintretende Schließung des Furan- oder Pyran-Rings eine weitere Umwandlung der Zucker nach dem Typus der Aldolkondensation. Die Bildung von Saccharatkomplexen bleibt jedoch möglich, sie fördert die Epimerisation dieser Verbindungen⁵⁾. Zweckmäßig trennt man diese Folgereaktionen begrifflich von der FK ab, unter der also lediglich der Aufbau von Zuckern, evtl. auch ihr nach dem Grundschema der Aldolkondensation erfolgreicher Abbau, verstanden werden soll.

Im allgemeinen gilt in der Literatur die FK als autokatalytisch verlaufende Reaktion⁶⁾. Diese Bezeichnung ist nach dem jetzigen Stand unserer Erfahrung nur noch bedingt richtig. Wenn auch ein wesentlicher Teil des schnell zunehmenden Aldehydverbrauches durch die katalysierte Bildung des Glykolaldehyds bewirkt wird, so ver-

*) Die endgültige Fassung des Manuskripts ging der Redaktion am 15. März 1965 zu.

1) Dissertat. Univ. Marburg 1962.

2) Staatsexamensarbeit Univ. Marburg 1962.

3) a) Als 1. Mitteil. soll gelten: E. PFEIL und G. SCHROTH, Chem. Ber. **85**, 293 [1952]; b) als II. Mitteil. soll gelten: E. PFEIL und H. RUCKERT, Liebigs Ann. Chem. **641**, 121 [1961].

4) Im folgenden werden die Gruppen der Zucker durch Abkürzungen bezeichnet, welche jeweils die Zahl der C-Atome und den Typ (K = Ketose, A = Aldose) angeben.

5) Dissertat. W. MORITZ, Univ. Marburg 1961.

6) H. EULER und A. EULER, Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 39 [1906].

braucht auch die direkte Bindung an Zwischenstufen beträchtliche Formaldehydmengen, eine Reaktion also, die nicht unter den Begriff „Autokatalyse“ fällt.

Durch zahlreiche Arbeiten⁷⁾ war bereits nachgewiesen worden, daß bei der Formaldehydkondensation Glykolaldehyd, Glycerinaldehyd sowie eine Reihe von Aldo- und Ketopentosen neben Hexosen gebildet werden. Auch Heptosen wurden im Kondensationssirup vermutet⁸⁾. Mit wenigen Ausnahmen wurde das Produkt der Kondensation erst nach Beendigung der Reaktion untersucht. Da bei Zuckern in alkalischer Lösung Umlagerungen die Regel sind, war unter diesen Umständen nicht erwiesen, ob es sich bei den gefundenen Zuckern um wirkliche Produkte der FK oder aber um das Ergebnis sekundärer Reaktionen handelte. Es erschien angebracht, die FK erneut unter dem Gesichtspunkt zu untersuchen, welche Stoffe als wirkliche Primärprodukte angesehen werden dürfen, und auf welchem Wege sie aus den oben genannten Zwischenprodukten entstehen. Wir bedienten uns dabei der Methode der Reaktions-trennung, indem wir auf alle Zwischenstufen der FK für sich allein und in Mischung mit Formaldehyd $\text{Ca}(\text{OH})_2$ einwirken ließen. Tab. 1 informiert über die untersuchten möglichen Zweierkombinationen der reaktiven Zwischenprodukte und des Formaldehyds. Die zu erwartenden Reaktionsprodukte stehen jeweils am Schnittpunkt der Kolumnen zweier Ausgangsstoffe. So bildet z. B. $\text{C}_{2\text{A}}$ (zweite Reihe von oben) mit $\text{C}_{3\text{K}}$ (vierte Spalte von links) Ketopentosen $\text{C}_{5\text{K}}$. In der Aufstellung sind die Reaktionsprodukte mit verzweigten Ketten (s. w. u.) durch V gekennzeichnet.

Tab. 1. Kombinationsmöglichkeiten der Zwischenprodukte in der FK.
Erklärung der Abkürzungen im Text

$\text{C}_{6\text{KD}}$ = Dendroketose, $\text{C}_{6-3\text{K}}$ = 3-Keto-hexosen, $\text{C}_{8-4\text{K}}$ = 4-Keto-octosen

	C_1	$\text{C}_{2\text{A}}$	$\text{C}_{3\text{A}}$	$\text{C}_{3\text{K}}$	$\text{C}_{4\text{A}}$	$\text{C}_{4\text{K}}$
C_1		$\text{C}_{2\text{A}}$	$\text{C}_{3\text{A}}$	V	$\text{C}_{4\text{K}}$	V
$\text{C}_{2\text{A}}$			$\text{C}_{4\text{A}}$	$\text{C}_{5\text{A}}$	$\text{C}_{5\text{K}}$	$\text{C}_{6\text{A}}$
$\text{C}_{3\text{A}}$					$\text{C}_{6\text{K}}$	V
$\text{C}_{3\text{K}}$					$\text{C}_{6\text{KD}}$	$\text{C}_{7\text{K}}$
$\text{C}_{4\text{A}}$						$\text{C}_{8-4\text{K}}$

Wir verfolgten den Verlauf der Umsetzungen dabei von Anfang an, um das Auftreten der Reaktionsprodukte rechtzeitig erkennen zu können. Über den Anteil der

⁷⁾ Ausführliche Zusammenstellung s. R. MAYER und L. JÄSCHKE, Z. Chem. 3, 134 [1963], sowie bei l. c. ¹⁾ und ²⁾; außerdem G. C. AKERLOF, J. Spacecraft 1, 303 [1964].

⁸⁾ P. KARRER und E. v. KRAUSS, Helv. chim. Acta 14, 820 [1931]; G. SCHROTH, Dissertat. Univ. Marburg 1952.

Teilreaktionen am Gesamtgeschehen herrscht bereits mehr oder weniger Klarheit, so daß durch Anwendung der Reaktionstrennung kein falscher Eindruck über die Bedeutung der einzelnen Reaktionen entstehen konnte.

Zur Untersuchung der Zucker hat sich die Papierchromatographie mit Cyclohexanol/Pyridin/Wasser (40 : 23 : 19.5 Vol.) gut bewährt. Damit gelingt die Trennung der Aldopentosen, der Keto- und Aldohexosen sowie der Ketoheptosen untereinander. Da sich die einzelnen Gruppen überlagern, müssen Keto- und Aldozucker durch die ketosen-spezifische Farbreaktion mit Orcin/Trichloressigsäure unterschieden werden. Dieses Reagenz erlaubt auch, verzweigte Ketoheptosen, normale Ketoheptosen und höhere Ketosen nebeneinander zu erkennen.

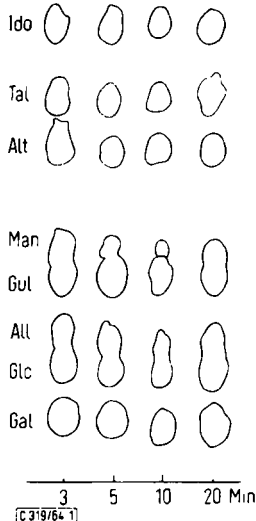
1. UMSETZUNGEN DES FORMALDEHYDS

Formaldehyd bildet im Primärschritt der Reaktion zunächst Glykolaldehyd. Diese Umsetzung ist als einzige innerhalb des Gesamtgeschehens keine Aldolkondensation. Weiterhin baut Formaldehyd C_{2A} zu C_{3A} auf, das damit als zweites Reaktionsprodukt erscheint. Mit C_{3K} liefert er die Ketotetrose Erythrose, der später infolge von weiteren Umsetzungen auch höhere Zucker folgen. Läßt man Formaldehyd auf C_{4A} einwirken, so erhält man in nicht ganz durchsichtiger Reaktion Ketopentosen.

Aldopentosen und Hexosen bieten dem Formaldehyd mangels freier CO-Gruppen keine Reaktionsmöglichkeiten mehr. Sie beschleunigen lediglich die Dimerisation zu C_{2A} und damit die normale FK.

2. UMSETZUNGEN DES GLYKOLALDEHYDS

Behandelt man Glykolaldehyd mit wäßrigen Laugen, so tritt schnell Kondensation zu Erythrose und Threose ein. Durch weiteren Anbau von Glykolaldehyd entstehen alle acht möglichen Aldohexosen in etwa gleichen Mengen.



Papierchromatographische
Trennung der Aldohexosen
aus der Kondensation
von C_{2A} .
Entwicklung auf Aldosen
mit Anilinphtalat

Glykolaldehyd kondensiert mit Glycerinaldehyd zu unverzweigten Aldopentosen. Wir fanden Arabinose, Ribose, Xylose und Lyxose etwa zu gleichen Teilen. Die

alternative Umsetzung zu verzweigten Aldopentosen wurde nicht beobachtet; sie scheint aus sterischen Gründen so weit verlangsamt, daß sie gegenüber der wesentlich rascher verlaufenden Bildung unverzweigter Zucker nicht zum Zuge kommt. Verzweigte Zucker treten nur auf, wenn keine schnelleren Konkurrenzreaktionen möglich sind, wie z. B. im Falle des Dihydroxyacetons (s. w. u.). Mit Dihydroxyaceton liefert Glykolaldehyd Ketopentosen. Das Papierchromatogramm ließ gleichviel Ribulose und Xylulose erkennen. R. MAYER⁷⁾ berichtet, daß Ribulose überwiegt, wahrscheinlich geht der Unterschied auf etwas verschiedene Reaktionsführung zurück, da R. MAYER aktives CaCO₃ als Kondensationsmittel verwendet.

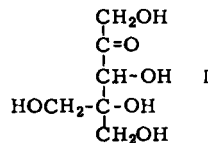
3. UMSETZUNG DES GLYCERINALDEHYDS

Die Kondensation des C_{3A} mit sich selbst müßte zu einer verzweigten Aldose führen. In den Papierchromatogrammen konnten keine Anzeichen für diese Reaktion gefunden werden.

Dagegen reagiert Glycerinaldehyd rasch mit Dihydroxyaceton hauptsächlich zu Sorbose und Fructose, wie dies schon H. O. L. FISCHER⁹⁾ bei dieser Reaktion entdeckt hatte. Allerdings treten daneben im Papierchromatogramm die Flecken der Psicose und Tagatose deutlich auf. Da die Isomerisation von C_{3A} → C_{3K} in alkalischer Lösung sehr schnell verläuft, fanden wir die Ketohexosen auch wenn reiner Glycerinaldehyd mit Laugen behandelt wurde.

4. UMSETZUNG DES DIHYDROXYACETONS

Mit sich selbst liefert Dihydroxyaceton bevorzugt Dendroketo¹⁰⁾ (I), daneben



zeigt das Papierchromatogramm geringe Mengen zweier weiterer Zucker, welche sich wie Dendroketo anfärben lassen, aber schneller laufen als diese.

5. UMSETZUNGEN DER ALDO- UND KETO-TETROSEN

Auch die Aldotetrosen sind reaktionsfähig genug, um mit einer CH₂-Gruppe des Dihydroxyacetons zu kondensieren. Anstatt der zu erwartenden 8 isomeren 2-Ketohexosen entstanden im wesentlichen nur 4.

In den Chromatogrammen von Umsetzungen der Tetrosen fanden sich stets Flecke, welche langsamer liefen als die 2-Keto-hexosen und 2-Keto-heptosen; Orcin/Trichloroessigsäure entwickelte sie mit violetter Farbe. Es ist zu vermuten, daß hier 3-Ketooctosen vorliegen, deren eindeutiger Nachweis aus Mangel an Vergleichsmaterial nicht möglich war.

6. DIE UMKEHRUNG DER ALDOLKONDENSATION (RÜCKSPALTUNG)

Erfahrungsgemäß werden nur solche Zucker schnell genug unter Umkehrung der Aldolkondensation gespalten, welche noch eine freie Carbonylgruppe besitzen. Es

⁹⁾ H. O. L. FISCHER, *Helv. chim. Acta* **19**, 519 [1936].

¹⁰⁾ L. M. UTKIN, *Ber. Akad. Wiss. [UdSSR]* **67**, 301 [1949], *C. A.* **44**, 3910 [1950].

wurde schon früher vermutet, daß „Rückspaltungen“ der Kondensationsprodukte von Bedeutung für die FK sein könnten¹¹⁾. Auch zwei zur Erklärung der „Autokatalyse“ vorgeschlagene Reaktionsmechanismen¹²⁾ enthalten Schritte, die einer Umkehrung der Aldolkondensation entsprechen.

Angesichts der hohen Reaktionsfreudigkeit niederer Zucker gelingt es natürlich nicht, Spaltprodukte in Substanz nachzuweisen. Man muß sich darauf beschränken, ihre Umsetzungsprodukte aufzufinden und daraus den Verlauf der Spaltung zu rekonstruieren.

Glycerinaldehyd liefert in alkalischer Lösung neben den Produkten der direkten Umsetzungen in sehr geringem Umfange Pentosen, die aus einer Rückspaltung des Moleküls in C_{2A} und Formaldehyd stammen können. Ersterer reagiert in gewohnter Weise mit überschüssigem C_{3A} . Dihydroxyaceton zeigt keine Anzeichen einer Rückzerlegung in C_{2A} und Formaldehyd. Nach dem weiter oben Gesagten war schon die Bildung des Dihydroxyacetons aus den beiden Bruchstücken nicht wahrscheinlich. Aus Tetrosen erhält man wegen des Gleichgewichtes $C_{4A} \rightleftharpoons 2C_{2A}$ praktisch die gleichen Zucker wie bei der Kondensation von Glykolaldehyd mit sich selbst. Da jedoch bei der Rückspaltung der Tetrosen die Konzentration an C_{2A} kleiner ist als bei der Selbst-Kondensation von Glykolaldehyd, tritt die sonst dominierende Bildung der Aldoheptosen zurück. Dafür erscheinen die Ketoheptosen mit der gewohnten Bevorzugung von Fructose und Sorbose, die Dendroketoze (I), vier Ketoheptosen und die Flecken, welche wir als Octosen angesprochen hatten. Alle diese Verbindungen verdanken ihre Bildung der Rückspaltung der Tetrose, ihr Aufbau aus C_{3A} , C_{3K} und C_{4A} ist ohne weiteres klar.

Daneben finden sich auch alle vier Aldopentosen, welche aus C_{2A} und C_{3A} entstanden sind. Es ist verständlich, daß bei der Kondensation von C_{2A} mit sich selbst (auf dem Weg über die Tetrose) Pentosen gebildet werden¹³⁾.

Von deutlichem Umfang ist die Umkehrung der Aldolkondensation auch bei den Ketopentosen. Sie gehen in Aldopentosen und Hexosen über. Soweit ersichtlich, sind die 2-Keto-heptosen und die von uns als 3-Keto-octosen angesprochenen Verbindungen gegenüber Alkalien nicht instabiler als die Hexosen. Es ist daher kaum anzunehmen, daß der Rückspaltung der höheren Zucker eine erhebliche Bedeutung für den Ablauf der FK zukommen kann.

SCHLUSSFOLGERUNGEN

Aus den experimentellen Befunden lassen sich für den Verlauf der Formaldehydkondensation folgende Schlüsse ziehen:

1. Bis auf den Anfangsschritt, die Bildung des Glykolaldehyds, sind alle Reaktionsschritte der FK Aldolkondensationen.
2. Die Kondensationen sind umkehrbar.

¹¹⁾ R. BRESLOW, Tetrahedron Letters [London] 21, 22 [1959].

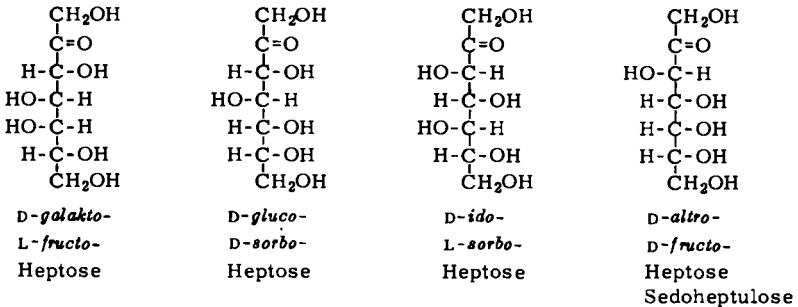
¹²⁾ A. KUSIN, Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 619, 1494, 2169 [1935]; 69, 1041 [1936]; W. LANGENBECK, Naturwissenschaften 30, 30 [1942]; Angew. Chem. 62, 186 [1949].

¹³⁾ C. NEUBERG, Biochem. Z. 12, 337 [1908].

3. Reaktionen, die zu geraden Ketten führen, verlaufen bevorzugt vor solchen, die verzweigte Ketten liefern. Alle unter dieser Voraussetzung denkbaren Kombinationen von C_1 , C_{2A} , C_{3A} , C_{3K} , C_{4A} und C_{4K} treten als Primärprodukte der Reaktionen auf.

4. Bei der Umsetzung von Dihydroxyaceton werden nicht alle möglichen Isomeren in gleichen Mengen gebildet. Die auffallende Begünstigung bestimmter stereoisomerer Formen kann erklärt werden, wenn man annimmt, daß die Reaktionspartner während der Umsetzung an ein Metallion komplex gebunden vorliegen. Offenbar ist die Konformation in diesem Zwischenkomplex bereits für die Struktur der zwei neu gebildeten asymmetrischen Zentren entscheidend. Das Beispiel der Ketoheptosen zeigt, daß dabei von den möglichen Kombinationen D-L- und L-D-Konfigurationen bevorzugt sind.

Unter der Voraussetzung, daß diese Auswahlregeln auch für die Kondensation der Aldotetrosen mit Dihydroxyaceton gelten, sollte man folgende Strukturen für die bevorzugten 2-Keto-heptosen erwarten*):



A. v. BAYER¹⁴⁾ hatte vermutet, daß die FK bei der Assimilation des CO_2 Bedeutung haben könnte. Diese Annahme ist inzwischen widerlegt worden; trotzdem bleiben zwischen den Produkten der FK und den biologisch bedeutsamen Zuckern einige Parallelen, die zu weitgehend sind, um auf bloßem Zufall zu beruhen. So überwiegen in beiden Fällen die geradkettigen Verbindungen, Aldo- und 2-Ketozucker stellen das Hauptkontingent. Unter den Ketoheptosen sind Fructose- und Sorbose-Struktur bevorzugt; Tagatose kommt selten in der Natur vor¹⁵⁾ und ist auch im Kondensat nur in sehr geringen Mengen enthalten. D-Ribulose, die sogar aus dem Formaldehyd-Kondensat gewonnen werden könnte⁷⁾, ist ein wichtiges Zwischenprodukt des Kohlenhydratstoffwechsels, ebenso wie die Sedoheptulose, die sich möglicherweise unter den vier nachgewiesenen Ketoheptosen befindet. Der einzige verzweigte Zucker, der in merklichen Mengen im Kondensat vorkommt, die Dendroketose (I), hat die gleiche Kohlenstoffkette wie die natürlich vorkommende D-Apiose. Schließlich folgt der Abbau der Fructose im biologischen Geschehen dem Aldolschema.

*1) *Anm. bei der Korrektur:* Diese Vermutung wurde kurz nach Einsendung der Arbeit experimentell bestätigt (s. R. SCHAFFER, J. org. Chemistry 29, 1471 [1964]). Wir selbst konnten inzwischen aus Erythrose und C_{3K} Sedoheptulose und D-gluco-D-sorbo-Heptose darstellen.

14) A. v. BAYER, Ber. dtsh. chem. Ges. 3, 63 [1870].

15) E. L. HIRST, L. HOUGH und J. K. N. JONES, Nature [London] 163, 177 [1949].

MILLER hatte nachgewiesen¹⁶⁾, daß durch elektrische Entladung in einer „Uratmosphäre“ aus Wasserdampf, Methan und Ammoniak Aminosäuren gebildet werden. Er beobachtete daneben Formaldehyd und nicht identifizierte Polyolverbindungen. Da in den MILLERSchen Versuchen nur das aus den Glasgefäßen ausgelaugte Alkali als Katalysator für die FK zur Verfügung stand, ist die Ausbeute an Kondensationsprodukten gering geblieben. Unter den von der UREY-OPPARINSchen Hypothese angenommenen Umweltbedingungen in einem Ur-Meer waren die Voraussetzungen für das Zustandekommen der FK sicherlich weit günstiger. Wenn dort Formaldehyd wirklich vorhanden war, so dürfte ein Teil davon in Kondensationsprodukte übergegangen sein. Das sich entwickelnde Leben hätte also nicht nur auf einen Vorrat von Aminosäuren, sondern auch auf fertige Zucker zurückgreifen können. Wenn auch die heutigen Lebewesen ihre Zucker nicht mehr nach dem „altertümlichen“ Verfahren aus Formaldehyd aufbauen, so sind vielleicht doch bei der Entwicklung des Lebens die Produkte der FK „Leitbilder“ der biologischen Zuckerchemie gewesen.

Es ist wichtig, daß von den acht im Kondensat vorkommenden Aldohexosen nur Glucose, Mannose und Galaktose biologisch bedeutsam sind. Möglicherweise machen sich hier Unterschiede in der Stabilität der Aldohexosen bemerkbar. So ist z. B. die Glucose die thermodynamisch stabilste der Hexosen. Andererseits wird gerade Fructose unter den Reaktionsbedingungen der FK relativ schnell verändert¹⁷⁾, sie dürfte also kaum biologisch bedeutsam sein, wenn allein das Kriterium „stabil“ entschieden hätte. Wahrscheinlich waren auf die „Auswahl“ der biologisch wichtigen Zucker noch eine Reihe weiterer unbekannter Faktoren von Einfluß.

Dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT danken wir für die Unterstützung der Arbeit. Professor Dr. KUHN, Heidelberg, und Professor Dr. REICHSTEIN, Basel, sind wir für freundlicherweise überlassene seltene Zucker zu großem Dank verbunden.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Kondensationen nahmen wir nach dem schon früher angegebenen Verfahren^{3b)} vor.

Zur chromatographischen Trennung arbeiteten wir nach der absteigenden Durchlaufmethode; bei der Auftrennung der Aldohexosen mit Papieren von 45 cm Lauflänge und Papier Ederol 202, Hersteller Binzer Hatzfeld/Eder. Je nach Raumtemperatur laufen die Chromatogramme bis zu 14 Tagen. Es empfiehlt sich, zwei gleichartige Chromatogramme in derselben Kammer anzusetzen und eines der beiden vor Erreichung der maximalen Lauflänge, also nach 8–10 Tagen zu entwickeln. An Hand der hier gefundenen Werte läßt sich leicht abschätzen, wie lange das Hauptchromatogramm noch in der Kammer zu verbleiben hat, um günstige Ergebnisse zu erzielen. Da bei Durchlaufchromatogrammen keine R_F -Werte angegeben werden können, bringen wir statt ihrer die auf Galaktose (Aldohexosen) bzw. auf Sorbose (Ketosen) bezogenen R_G - und R_S -Werte (Tab. 2).

Infolge der langen Laufzeit sind die R_G - und R_S -Werte schlecht reproduzierbar. Wir arbeiteten daher stets mit Vergleichssubstanzen zur Identifizierung der Flecken. Arbeitstemperatur am besten unter 18°.

Die Entwicklung der Aldosen erfolgte mit Anilin-phthalat¹⁸⁾, die der Ketosen mittels Orcin/Trichloressigsäure¹⁹⁾.

16) ST. L. MILLER, J. Amer. chem. Soc. 77, 2351 [1955].

17) I. KENNER und G. N. RICHARDS, J. chem. Soc. [London] 1957, 3019.

18) S. M. PARTRIDGE, Nature [London] 164, 443 [1949].

19) R. KLEVSTRAND und A. NORDAL, Acta chem. scand. 4, 1320 [1950].

Tab. 2. R_F -, R_G - und R_S -Werte der gefundenen Zucker.
 Fließmittel: Cyclohexanol/Pyridin/Wasser (40:23:19.5). R_F -Werte gelten *nur* aufsteigend.
 R_G - und R_S -Werte sind stark abhängig von äußeren Faktoren

		R_F	R_G	R_S
C_{3A}	Glycerinaldehyd	0.44	2.44	2.00
C_{3K}	Dihydroxyaceton	0.50	2.77	2.27
C_{4A}	Threose	0.54	3.00	2.45
	Erythrose	0.48	2.66	2.18
C_{5K}	Xylulose	0.40	2.22	1.82
	Ribulose	0.38	2.11	1.73
C_{5A}	Arabinose	0.25	1.38	1.14
	Xylose	0.29	1.61	1.32
	Lyxose	0.31	1.72	1.55
	Ribose	0.35	1.94	1.59
C_{6K}	Sorbose	0.22	1.22	1.00
	Fructose	0.25	1.39	1.14
	Tagatose	0.29	1.61	1.32
	Psicose	0.35	1.94	1.59
	Dendroketoase	0.34	1.88	1.55
C_{6A}	Galaktose	0.18	1.00	0.82
	Glucose	0.21	1.16	0.95
	Allose	0.23	1.27	1.04
	Gulose	0.26	1.44	1.18
	Mannose	0.27	1.50	1.23
	Altrose	0.32	1.77	1.45
	Talose	0.34	1.88	1.55
	Idose	0.37	2.05	1.68
C_{7K}	2-Keto-heptose A	—	—	0.61
	2-Keto-heptose B	—	—	0.93
	2-Keto-heptose C	—	—	1.11
	2-Keto-heptose D	—	—	1.27