

Kurt Heyns, Peter Köll und Hans Paulsen

Darstellung von 1.6-Anhydro- β -D-mannofuranose und 1.6-Anhydro- α -L-gulofuranose

Aus dem Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg

(Eingegangen am 3. Dezember 1970)

Durch Vakuumpyrolyse von D-Mannose ist neben 1.6-Anhydro- β -D-mannopyranose die 1.6-Anhydro- β -D-mannofuranose (**1a**) direkt in 3.3proz. Ausb. kristallisiert gewinnbar. RuO₄-Oxydation der 2.3-Isopropyliden-Verbindung von **1a** ergibt 1.6-Anhydro-2.3-O-isopropyliden- β -D-lyxo-hexofuranos-5-ulose (**3**), die mit LiAlH₄ selektiv zum 1.6-Anhydro- α -L-gulofuranose-Derivat **4** hydriert wird.

Preparation of 1.6-Anhydro- β -D-mannofuranose and 1.6-Anhydro- α -L-gulofuranose

Vacuum pyrolysis of D-mannose yields 1.6-anhydro- β -D-mannopyranose besides 1.6-anhydro- β -D-mannofuranose (**1a**), which can be obtained in an overall yield of 3.3% by direct crystallisation. RuO₄-Oxidation of the 2.3-O-isopropylidene derivative of **1a** leads to the formation of 1.6-anhydro-2.3-O-isopropylidene- β -D-lyxo-hexofuranos-5-ulose (**3**), which is reduced with LiAlH₄ stereoselectively to the corresponding 1.6-anhydro- α -L-gulofuranose derivative **4**.



Im Gegensatz zu den 1.6-Anhydro- β -D-aldohexopyranosen sind die 1.6-Anhydro- α -D-aldohexofuranosen wegen ihrer äußerst schwierigen Zugänglichkeit relativ wenig untersucht. Es wurden bisher drei der acht möglichen Isomeren dargestellt, die der *gluco*-¹⁾, *galacto*-²⁾ und *talo*-Konfiguration³⁾. 1.6-Anhydro- β -D-gulofuranose und 1.6-Anhydro- α -D-galaktofuranose sind durch Vakuumpyrolyse von Glucose bzw. Galaktose zu erhalten.

*Gardiner*⁴⁾, der die Produkte der Pyrolyse der D-Mannose gaschromatographisch untersuchte, sprach die Vermutung aus, daß es sich bei einem noch nicht identifizierbaren Peak um 1.6-Anhydro- β -D-mannofuranose handeln könnte.

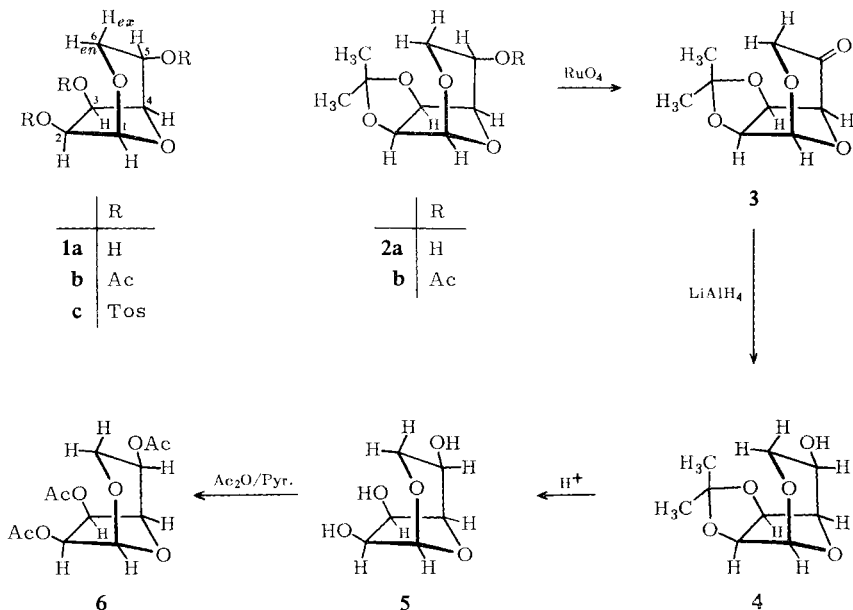
Wir untersuchten erneut die Vakuumpyrolyse von Mannose und es war uns möglich, aus dem Pyrolysat durch direkte Kristallisation eine Substanz in einer Ausbeute von maximal 3.3% zu gewinnen, deren Eigenschaften in jeder Beziehung mit der Struktur einer 1.6-Anhydro- β -D-mannofuranose (**1a**) übereinstimmen.

¹⁾ R. J. Dimler, H. A. Davis und G. E. Hilbert, J. Amer. chem. Soc. **68**, 1377 (1946).

²⁾ R. M. Hann und C. S. Hudson, J. Amer. chem. Soc. **63**, 2241 (1941); B. H. Alexander, R. J. Dimler und C. L. Mehlreiter, ebenda **73**, 4658 (1951).

³⁾ S. J. Angyal und K. Dawes, Austral. J. Chem. **21**, 2747 (1968).

⁴⁾ D. Gardiner, J. chem. Soc. [London] C **1966**, 1473.



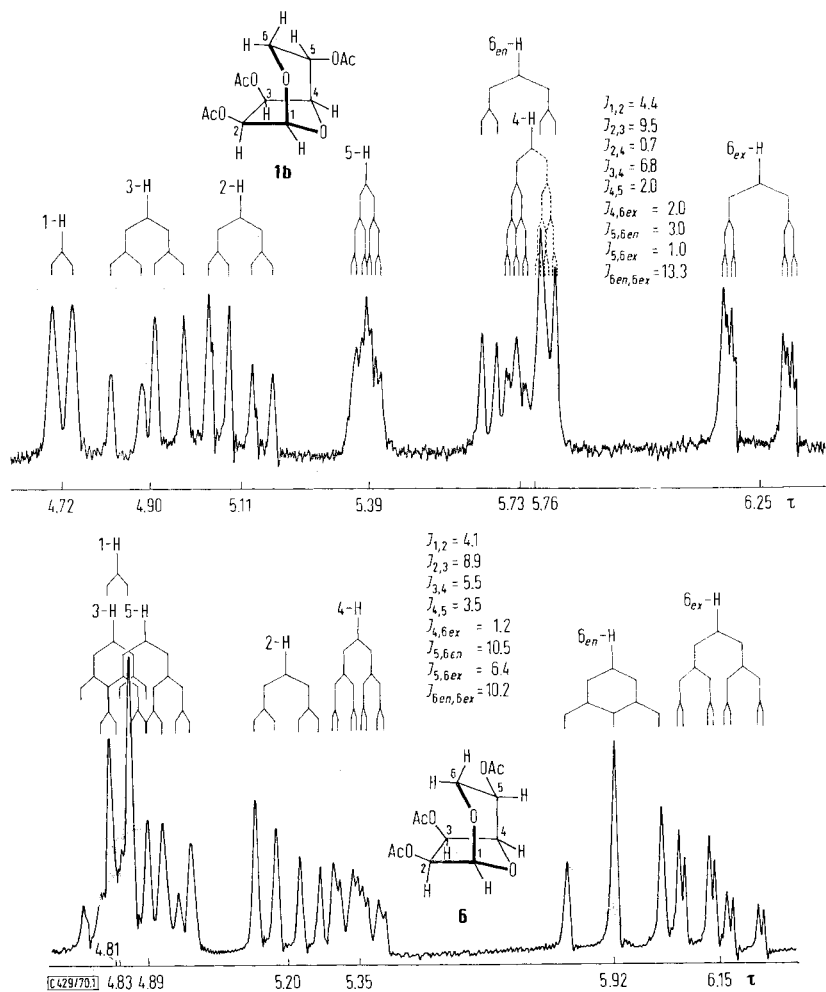
Substanz **1a** zeigt keinerlei reduzierende Eigenschaften und liefert bei der Hydrolyse Mannose. Perjodat-Oxydation erfolgt extrem schnell, was für eine vicinale *cis*-Diolgruppierung spricht.

Acetylierung von **1a** liefert das Triacetat **1b**. Behandlung von **1a** mit *p*-Toluolsulfochlorid in Pyridin führt zum kristallinen Tris-*O-p*-toluolsulfonat **1c**. Umsetzung von **1a** mit Aceton in Gegenwart von wasserfreiem CuSO_4 liefert die Mono-*O*-isopropyliden-Verbindung **2a**, die eine freie Hydroxylgruppe enthält und aus der durch Acetylierung das Monoacetat **2b** erhältlich ist.

Im sauren Gleichgewicht der *D*-Mannose ist **1a** auch enthalten. *D*-Mannose, 1.6-Anhydro- β -*D*-mannopyranose oder 1.6-Anhydro- β -*D*-mannofuranose (**1a**) wurden jeweils 120 Std. bei 90° in $0.5n$ H_2SO_4 äquilibriert. Das jeweils erhaltene Reaktionsgemisch wurde acetyliert und gaschromatographisch untersucht. Hierbei wurde in allen drei Fällen neben 1.0% 1.6-Anhydro- β -*D*-mannopyranose³⁾ etwa 0.04% 1.6-Anhydro- β -*D*-mannofuranose (**1a**) gefunden.

Die NMR-Spektren der Derivate **1b**, **2a** und **2b** in CDCl_3 konnten mit Hilfe von Doppelresonanzversuchen vollständig interpretiert werden. Abbild. oben zeigt das NMR-Spektrum von **1b** in C_6D_6 und die sich aus den Kopplungskonstanten ergebende Konformation. Die kleinen Kopplungen $J_{4,5}$ und $J_{5,6ex}$ in **1b**, **2a** und **2b** lassen eine geringe Verdrehung des 1.3-Dioxanringes des Dioxabicyclo[3.2.1]octan-Gerüsts in dem Sinne vermuten, daß 6_{en} -H stärker in den Entschirmungsbereich der Gruppen an C-2 oder C-3 gerät. Die Fernkopplung $J_{4,6ex}$ bleibt erhalten. Das NMR-Spektrum des Acetates **1b** weicht daher in seiner Strukturierung von denen der Triacetate der 1.6-Anhydro- α -*D*-galaktofuranose⁵⁾ und 1.6-Anhydro- α -*D*-talofuranose³⁾ ab.

⁵⁾ R. U. Lemieux und R. Nagarajan, *Canad. J. Chem.* **42**, 1270 (1964) (vgl. l. c.³⁾, Fußnote S. 2754).



NMR-Spektren. Oben: 2,3,5-Tri-*O*-acetyl-1,6-anhydro- β -D-mannofuranose (**1b**). Unten: 2,3,5-Tri-*O*-acetyl-1,6-anhydro- α -L-gulofuranose (**6**). (Beides 100 MHz in C_6D_6 mit TMS als innerem Standard.)

Ausgehend von der 1,6-Anhydro- β -D-mannofuranose (**1a**) ist es uns gelungen, durch Inversion der Konfiguration an C-5 das erste Isomere der L-Reihe, die 1,6-Anhydro- α -L-gulofuranose (**5**) darzustellen. Das Acetal **2a** läßt sich in guter Ausbeute durch Oxydation der freien Hydroxylgruppe mit Rutheniumtetroxid⁶⁾ in die 1,6-Anhydro-2,3-*O*-isopropyliden- β -D-*lyxo*-hexofuranos-5-ulose (**3**) überführen. Die Reduktion von **3** mit $LiAlH_4$ liefert die *L-gulo*-Verbindung **4**, aus der durch schonende Abspaltung der *O*-Isopropylidengruppe die gut kristallisierende 1,6-Anhydro- α -L-

⁶⁾ P. J. Beynon, P. M. Collins, P. T. Doganges und W. G. Overend, J. ch m. Soc. [London] C 1966, 1131; Proc. chem. Soc. [London] 1964, 342.

gulofuranose (**5**) gewonnen werden kann. Der Angriff des Reduktionsmittels erfolgt selektiv von der am wenigsten gehinderten Seite. Dies steht in Übereinstimmung mit Beobachtungen in der 1.6-Anhydro-hexopyranose-Reihe^{7,8}). Acetylierung von **5** liefert das Triacetat **6**.

Die Hexulose **3** weist nach ORD-Spektrum und Circular dichroismus einen starken positiven Cotton-Effekt auf ($[\Theta]_{305}^{\circ}$: +3104° in Dioxan). Rein formal stimmt das Vorzeichen mit der Oktantenregel überein. Diese ist jedoch auf Kohlenhydratderivate nur in einer stark modifizierten Form anwendbar, die z. Zt. noch an einem umfangreichen Versuchsmaterial geprüft wird⁹).

Das NMR-Spektrum der Hexulose **3** in CDCl_3 ist relativ leicht zu interpretieren, da die Kopplungen zu 5-H entfallen und außerdem beide 6-H-Atome ähnliche chemische Verschiebung aufweisen. Die beobachteten Kopplungen sind vergleichbar mit denen der 1.6-Anhydro- β -D-mannofuranose-Derivate. Das 60 MHz-NMR-Spektrum der Substanz **4** ist nicht vollständig zu deuten, da 4-H, 5-H, 6_{en} -H und 6_{ex} -H als wenig aufgelöstes Multiplett erscheinen.

Das NMR-Spektrum des Triacetates **6** in C_6D_6 ähnelt den Spektren der Triacetate der 1.6-Anhydro- α -D-galaktofuranose und der 1.6-Anhydro- α -D-talofuranose^{3,5}) (Abbild.). Die Kopplungen für $J_{1,2}$, $J_{2,3}$ und $J_{3,4}$ entsprechen dem Furanosering. Die Kopplungen $J_{4,5}$, $J_{5,6_{en}}$, $J_{5,6_{ex}}$ und die Fernkopplung $J_{4,6_{ex}}$ lassen Aussagen über die Konformation des Sechsrings des Dioxabicyclo[3.2.1]octan-Gerüsts zu. Wie bei den *galakto*- und *talo*-Derivaten muß man annehmen, daß der 1.3-Dioxanring in der angegebenen Sesselkonformation vorliegt. Es sei darauf hingewiesen, daß eine 1.3-Diaxial-Wechselwirkung zwischen zwei OAc-Gruppen nach neuesten Untersuchungen von *Lemieux*¹⁰) erheblich geringer ist, als man bisher annahm. Die Stellung von 5-OAc und 3-OAc in **6** ist mit einer entsprechenden Anordnung vergleichbar. Durch die Gegenüberstellung der beiden NMR-Spektren von **1b** und **6** (Abbild.) kommen die charakteristischen Unterschiede zwischen beiden Substanztypen zum Ausdruck:

Herrn *R. W. Rennecke* danken wir für die Mitwirkung an der Untersuchung.

Beschreibung der Versuche

Die angegebenen Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. Drehwerte wurden in einer 10-cm-Küvette in einem Perkin-Elmer Polarimeter Mod. 141 gemessen. IR-Spektren wurden auf einem Perkin-Elmer Gitter-Spektrographen Mod. 257 aufgenommen. Circular dichroogramm auf Dichrograph Roussel-Jouan. Rotationsdispersionsaufnahme auf Spectropolarimeter Cary 60. NMR-Spektren wurden in CDCl_3 bzw. C_6D_6 stets mit TMS als internem Standard auf Varian T 60 bzw. auf Varian HA-100 Geräten gemessen. Doppelresonanzversuche wurden an beiden Geräten nach der frequency-sweep-Methode durchgeführt. Dünnschichtchromatographie erfolgte an Kieselgel G (Merck). Als Laufmittel dienten Aceton (A) und Benzol/Aceton (4:3) (B). Zur Anfärbung wurde Diphenylamin/Anilin/Phosphorsäure verwendet.

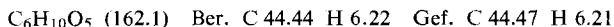
⁷) *D. Horton* und *J. S. Jewell*, Carbohydrate Res. **2**, 251 (1966).

⁸) *K. Heyns*, *J. Weyer* und *H. Paulsen*, Chem. Ber. **100**, 2317 (1967).

⁹) *G. Snatzke*, Bonn, persönliche Mittel.

¹⁰) *R. U. Lemieux* und *A. A. Pavia*, Canad. J. Chem. **47**, 4441 (1969).

1.6-Anhydro- β -D-mannofuranose (1a): 100 g Mannose wurden in einer Pyrex-Glasapparatur vergleichbar derjenigen von Knauf et al.¹¹⁾, nur mit einer 3 cm weiten Schliffverbindung zwischen Pyrolysekolben und Vorlage, innerhalb von 20 Min. bei einer Maximaltemp. von ca. 350° i. Vak. vollständig pyrolysiert. Als Rückstand verblieben etwa 24 g eines kohleartigen Rückstandes. Das Destillat wurde in 400 ccm Wasser aufgenommen, mit 40 g Aktivkohle behandelt und lieferte nach Einengen 36 g eines fast farblosen Sirups, der insbesondere 1.4;3.6-Dianhydro-mannose (a), 1.6-Anhydro-mannofuranose (1a) (b) und 1.6-Anhydro-mannopyranose (c) enthielt (R_F -Werte: Laufmittel A: (a) 0.86, (b) 0.71, (c) 0.65). Der Sirup wurde mit 80 ccm Aceton vorsichtig, ohne daß eine Trübung der Lösung eintrat, verdünnt und mit einigen Kristallen von 1a angeimpft. (Erste Kristalle von 1a wurden durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Laufmittel A erhalten.) In drei Tagen schieden sich 1.8 g Kristalle von 1a ab. Die Mutterlauge wurde eingeengt und mit 50 g CuSO₄ (wasserfrei) in 200 ccm absol. Aceton 2 Tage gerührt. Nach Filtration, Abziehen des Acetons und Aufnehmen in 30 ccm Isopropylalkohol konnten 12 g 1.6-Anhydro-2.3-O-isopropyliden- β -D-mannopyranose gewonnen werden. Die Mutterlauge wurde anschließend 12 Stdn. mit 200 ccm *n*/10 HCl behandelt, mit Dowex 2 X-8 (OH⁻-Form) neutralisiert, 2 mal mit 200 ccm Chloroform ausgeschüttelt, eingeengt und in 40 ccm Aceton aufgenommen. Nach Animpfen konnte eine weitere Fraktion 1a (0.85 g) gewonnen werden. Wiederholung der vorgenannten Operationen lieferte weitere 4.6 g Isopropylidenmannosan und 0.35 g 1.6-Anhydro-mannofuranose 1a. Ausb. an 1a insgesamt 3.0 g (3.3%, bez. auf eingesetzte Mannose). Dies steht in Übereinstimmung mit einem von Gardiner⁴⁾ gaschromatographisch gefundenen Peak von 4.1%, der vermutlich 1.6-Anhydro-mannofuranose sein könnte. 1a läßt sich aus Isopropylalkohol umkristallisieren. Schmp. 192–193°. $[\alpha]_D^{20}$: 0° (c = 1 in Wasser). IR (KBr): 3340 bis 3460/cm (OH).



Hydrolyse von 1a: Eine Lösung von 20 mg 1a in 2 ccm 3proz. Salzsäure wurde 4 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Der Drehwert betrug (umgerechnet auf eine Hexose) $[\alpha]_D^{20}$: +13.2°; für *D*-Mannose wird $[\alpha]_D^{20}$: +14.2° gefunden. Die hydrolysierte Lösung wurde entionisiert, mit Phenylhydrazin behandelt und lieferte ein Phenylhydrazon, das in Schmp. und Misch-Schmp. mit Mannose-phenylhydrazon identisch war.

Perjodat-Oxydation von 1a: Zu 10 mg 1a in 1 ccm Wasser wurden 2 ccm 0.01 *m* wäßr. Natriummetaperjodat-Lösung hinzugefügt. Die Reaktion wurde dünnschichtchromatographisch verfolgt (Laufmittel A). Nach 3 Min. waren nur noch Spuren der Furanose 1a nachzuweisen.

Nachweis von 1a im sauren Gleichgewicht der Mannose: Jeweils 20 mg 1.6-Anhydro- β -D-mannopyranose (a), 1.6-Anhydro- β -D-mannofuranose (1a) (b) und *D*-Mannose (c) wurden in je 4 ccm 0.5 *n* H₂SO₄ 120 Stdn. auf 90° erhitzt. Die Lösungen wurden anschließend mit BaCO₃ neutralisiert und eingeengt. Die Ansätze wurden durch 18 stdg. Behandlung mit 2 ccm Acetanhydrid in 3.5 ccm Pyridin acetyliert. Das Lösungsmittel wurde weitgehend abgezogen und die Gleichgewichte auf einem Perkin-Elmer F 20 Gaschromatographen untersucht. Es wurde zur Trennung eine 2 m gepackte Säule (XE 60) verwendet. Säulentemperatur 195°, Einspritzblock 275°. Relative Retentionszeiten: (c) 1.00, (b) 0.38, (a) 0.44. Mol-% (b) und (a) im Gleichgewicht mit (c): Ausgehend von (a): 1.0% (a) und 0.035% (b); ausgehend von (b): 0.9% (a) und 0.035% (b); ausgehend von (c): 1.1% (a) und 0.045% (b).

2.3.5-Tri-O-acetyl-1.6-anhydro- β -D-mannofuranose (1b): 100 mg 1a wurden in 5 ccm absol. Pyridin gelöst und mit 2.5 ccm Acetanhydrid versetzt. Nach 24 Stdn. bei Raumtemp. wurde

¹¹⁾ A. E. Knauf, R. M. Hann und C. S. Hudson, J. Amer. chem. Soc. **63**, 1447 (1941).

das Lösungsmittel abgezogen und fünfmal mit Toluol i. Vak. nachdestilliert. Nach Behandlung mit Aktivkohle konnten 130 mg (73%) **1b** als farbloser, chromatographisch einheitlicher Sirup erhalten werden. Die Substanz kristallisierte nicht. $[\alpha]_D^{20}$: -86.8° ($c = 1$ in CHCl_3). IR (Film): 1745/cm (OAc).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_8$ (288.3) Ber. C 50.00 H 5.59 Gef. C 50.41 H 5.79

2.3.5-Tris-O-p-toluolsulfonyl-1.6-anhydro- β -D-mannofuranose (1c): Zu 88 mg **1a**, gelöst in 3 ccm Pyridin, wurden 375 mg *p*-Toluolsulfochlorid gegeben. Die Lösung wurde 8 Tage bei Raumtemp. aufbewahrt und auf 15 ccm Eiswasser gegossen. Es wurde 3 mal mit je 50 ccm Benzol extrahiert. Die vereinigten Benzolphasen wurden mit 2 *n* HCl, gesätt. NaHCO_3 -Lösung und Wasser gewaschen. Nach Trocknung über Natriumsulfat wurde das Benzol abgezogen. Kristallisation aus Äthanol in feinen Nadeln. Ausb. 240 mg (71%). Schmp. $112-113^\circ$. $[\alpha]_D^{20}$: -22.5° ($c = 1$ in CHCl_3).

$\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{O}_{11}\text{S}_3$ (624.7) Ber. C 51.90 H 4.52 S 15.40 Gef. C 51.82 H 4.49 S 15.24

1.6-Anhydro-2.3-O-isopropyliden- β -D-mannofuranose (2a): 1.0 g **1a** wurden feinpulverisiert und mit 15 g wasserfreiem CuSO_4 in 100 ccm absol. Aceton 24 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Nach Filtration und Abziehen des Acetons kristallisierte **2a** aus Äther/Petroläther ($60-70^\circ$) in langen Nadeln. Ausb. 1.15 g (91%). Schmp. $93-94^\circ$. $[\alpha]_D^{20}$: $+14.5^\circ$ ($c = 1$ in CHCl_3). IR (KBr): 2360, 2410 (OH); 1380, 1390/cm ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$). R_F -Wert: (B) 0.29.

NMR (τ -Werte): 1-H 4.76 d, 2-H 5.27 qu, 3-H 4.97 qu, 4-H 5.61 d, 5-H 6.26 d, 6_{en} -H 5.21 qu, 6_{ex} -H 6.22 d, OH 6.70 s, Isopr. 8.38 s und 8.57 s; $J_{1,2}$ 4.0, $J_{2,3}$ 8.0, $J_{3,4}$ 6.4, $J_{4,5} < 1$, $J_{5,6en}$ 3.2, $J_{5,6ex} < 1$, $J_{6en,6ex}$ 12.1 Hz in CDCl_3 .

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_5$ (202.2) Ber. C 53.46 H 6.98 Gef. C 53.46 H 7.06

5-O-Acetyl-1.6-anhydro-2.3-O-isopropyliden- β -D-mannofuranose (2b): 150 mg **2a** wurden in 5 ccm absol. Pyridin und 2 ccm Acetanhydrid gelöst. Nach 24 Stdn. bei Raumtemp. wurde das Lösungsmittel abgezogen und mit Toluol i. Vak. nachdestilliert. Nach Behandlung mit Aktivkohle in Benzol wurde aus Petroläther ($60-70^\circ$) kristallisiert. Ausb. an **2b** 145 mg (81%). Schmp. $102-103^\circ$. $[\alpha]_D^{20}$: -18.1° ($c = 1$ in CHCl_3). IR (KBr): 1735 (OAc); 1385, 1395/cm ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$). R_F -Wert (B): 0.52.

NMR (τ -Werte): 1-H 4.70 d, 2-H 5.23 qu, 3-H 4.98 qu, 4-H 5.56 d, 5-H 5.08 s, 6_{en} -H 5.19 d, 6_{ex} -H 6.19 d, OAc 7.83 s, Isopr. 8.34 s und 8.57 s; $J_{1,2}$ 4.2, $J_{2,3}$ 8.0, $J_{3,4}$ 6.4, $J_{4,5} < 1$, $J_{5,6en}$ 0, $J_{5,6ex} < 1$, $J_{6en,6ex}$ 12.5 Hz in CDCl_3 .

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_6$ (244.2) Ber. C 54.09 H 6.60 Gef. C 54.10 H 6.61

1.6-Anhydro-2.3-O-isopropyliden- β -D-lyxo-hexofuranos-5-ulose (3): 0.5 g **2a** wurden in 50 ccm CCl_4 suspendiert, auf 0° abgekühlt und eine aus 0.8 g RuO_2 bereitete Lösung von RuO_4 in 150 ccm CCl_4 hinzugefügt⁷⁾. Nach 2 Stdn. Rühren bei 0° wurde die Lösung 2 Stdn. bei Raumtemp. belassen. Überschüss. RuO_4 wurde durch Zugabe von Isopropylalkohol zerstört, das ausgefallene Rutheniumdioxid abfiltriert und die Lösung eingengt. Die *Ketose 3* kristallisierte spontan. Ausb. 470 mg (95%). Schmp. $114-116.5^\circ$. $[\alpha]_D^{20}$: -49.6° ($c = 1$ in CHCl_3). R_F -Wert (B) 0.80. IR (KBr): 1750 (CO); 1385, 1395/cm ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$).

NMR (τ -Werte): 1-H 4.38 d, 2-H 5.16 qu, 3-H 4.84 qu, 5-H 5.36 d, 6_{en} -H und 6_{ex} -H 5.56 s, Isopr. 8.46 s und 8.59 s; $J_{1,2}$ 3.6, $J_{2,3}$ 7.6, $J_{3,4}$ 6.6 Hz in CDCl_3 .

CD ($c = 0.5$ in Dioxan): $[\Theta]_{340} 0^\circ$; $[\Theta]_{305} + 3104^\circ$; $[\Theta]_{250} 0^\circ$.

ORD ($c = 0.5$ in Dioxan): $[\Phi]_{326} + 1364^\circ$; $[\Phi]_{280} - 3180^\circ$.

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_5$ (200.2) Ber. C 54.00 H 6.04 Gef. C 54.08 H 6.10

1.6-Anhydro-2.3-O-isopropyliden- α -L-gulofuranose (4): 890 mg **3** wurden in 50 ccm absol. Äther mit 400 mg LiAlH_4 2 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung wurde mit 100 ccm Äther verdünnt und überschüss. LiAlH_4 mit 10 ccm Essigester zerstört. Die Ätherphase wurde mit $n/10$ HCl , KHCO_3 -Lösung und Wasser gewaschen. Die wäßr. Phasen wurden zweimal mit je 100 ccm Chloroform extrahiert. Die organ. Phasen wurden nach Trocknung über MgSO_4 eingengt, wobei 810 mg (90%) als Sirup erhalten wurden. $[\alpha]_D^{20}$: -18.4° ($c = 1$ in CHCl_3). R_F -Wert (B) 0.55. IR (Film): 3530 (OH); 1385/cm ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$). **4** ist sehr hydrolyseempfindlich; durch Spuren von Säuren wird die Isopropylidengruppe abgespalten.

NMR (τ -Werte): 1-H 4.80 d, 2-H 5.27 qu, 3-H 4.88 m, 4-H, 5-H, 6_{en} -H und 6_{ex} -H 5.4 bis 6.1 m, 5-OH 7.17 s, Isopr. 8.30 s und 8.60 s; $J_{1,2}$ 4.0, $J_{2,3}$ 8.6 Hz in CDCl_3 .

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_5$ (202.2) Ber. C 53.46 H 6.98 Gef. C 53.10 H 7.05

1.6-Anhydro- α -L-gulofuranose (5): 800 mg **4** wurden in 50 ccm $n/10$ HCl gelöst. Die Lösung wurde nach 18 Stdn. mit Dowex 2 X-8 (OH^- -Form) neutralisiert und eingengt. **5** kristallisierte sofort aus und wurde aus Isopropylalkohol umkristallisiert. Ausb. 505 mg (78.5%). Schmp. 225–230°. $[\alpha]_D^{20}$: -38.1° ($c = 1$ in Wasser). IR (KBr): 3430, 3530/cm (OH). R_F -Wert (A) 0.85.

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ (162.1) Ber. C 44.44 H 6.22 Gef. C 44.47 H 6.29

Hydrolyse von 5: Eine Lösung von 20 mg **5** in 2 ccm 3proz. *Salzsäure* wurde 4 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Der Drehwert betrug, bez. auf eine Hexose, $[\alpha]_D^{20}$: -11.8° . Dieser Wert entspricht annähernd dem einer α -L-Gulose-Lösung im Gleichgewicht mit ihrer 1.6-Anhydro-pyranose¹²⁾.

2.3.5-Tri-O-acetyl-1.6-anhydro- α -L-gulofuranose (6): Zur Lösung von 90 mg **5** in 5 ccm absol. *Pyridin* wurden 2.5 ccm *Acetanhydrid* hinzugefügt. Nach 24 Stdn. bei Raumtemp. wurde das Lösungsmittel abgezogen und fünfmal mit Toluol i. Vak. nachdestilliert. Der Sirup wurde aus Äthanol kristallisiert. Ausb. 145 mg Nadeln (91%). Schmp. 102.5°. $[\alpha]_D^{20}$: -7.9° ($c = 1$ in CHCl_3). IR (KBr): 1745/cm (OAc).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_8$ (288.3) Ber. C 50.00 H 5.59 Gef. C 50.00 H 5.61

¹²⁾ L. C. Stewart und N. K. Richtmyer, J. Amer. chem. Soc. **77**, 1021 (1955).