

Kurt Heyns, Wolf-Dieter Soldat und Peter Köll

Über selektive katalytische Oxydationen, XXVIII¹⁾

Katalytische Oxydation der 1.6-Anhydro- α -D-galaktofuranose. Darstellung der 1.6-Anhydro- β -L-altrofuranose

Aus dem Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg
(Eingegangen am 15. März 1971)



1.6-Anhydro- β -D-glucufuranose (**1**) und 1.6-Anhydro- α -D-galaktofuranose (**3**) wurden den Bedingungen der katalytischen Oxydation unterworfen, wobei nur **3** an der äquatorialen 5-Hydroxylgruppe zur 1.6-Anhydro- β -L-*arabino*-hexofuranos-5-ulose (**4**) oxydiert wurde. Die Ketose **4** konnte stereoselektiv mit Pd-C/H₂ zur 1.6-Anhydro- β -L-altrofuranose (**2**) reduziert werden. Die Anhydroverbindung **2** wurde zu 1.6% im sauren Medium im Gleichgewicht der Altrose nachgewiesen. Die optische Drehung von **2** steht in Übereinstimmung mit einem berechneten Wert.

Selective Catalytic Oxidations, XXVIII¹⁾

Catalytic Oxidation of 1.6-Anhydro- α -D-galactofuranose.

Preparation of 1.6-Anhydro- β -L-altrofuranose

1,6-Anhydro- β -D-glucufuranose (**1**) and 1,6-anhydro- α -D-galactofuranose (**3**) were subjected to conditions of catalytic oxidation. Only compound **3** was oxidized at the equatorial 5-hydroxyl group to 1,6-anhydro- β -L-*arabino*-hexofuranos-5-ulose (**4**). The ketosugar **4** was reduced stereoselectively with Pd-C/H₂ to 1,6-anhydro- β -L-altrofuranose (**2**). 1.6% of compound **2** was detected in acidic medium in the equilibrium of altrose. The optical rotation of **2** is in good agreement with a calculated value.



1.6-Anhydrozucker, in denen die leicht zu oxydierenden Halbacetalgruppen am C-1 sowie die primären endständigen Hydroxylgruppen am C-6 durch intramolekulare Glykosidbildung blockiert sind, stellen besonders geeignete Systeme zur Untersuchung der selektiven katalytischen Oxydation sekundärer Hydroxylgruppen dar. Dies wurde bereits bei der katalytischen Oxydation der acht isomeren 1.6-Anhydro- β -D-aldohexopyranosen gezeigt²⁾.

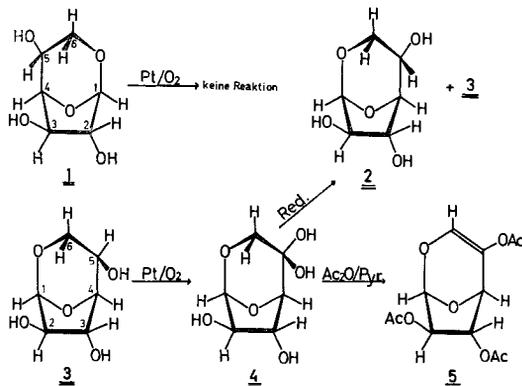
Ähnlich günstige Voraussetzungen liegen bei den 1.6-Anhydro-aldohexofuranosen vor, die jedoch ein 2.8-Dioxa-bicyclo[3.2.1]octan-System enthalten, bei dem ein 1,3-Dioxanring mit einer Hydroxylgruppe und ein Tetrahydrofuranring mit zwei Hydroxylgruppen kondensiert sind. Allerdings sind alle bisher bekannten 1.6-Anhydro-

¹⁾ XXVI. Mitteil.: K. Heyns, E. Alpers und J. Weyer, Chem. Ber. **101**, 4209 (1968); XXVII. Mitteil.: K. Heyns, H. Paulsen, G. Rüdiger und J. Weyer, Fortschr. chem. Forsch. **11**, 285 (1969).

²⁾ K. Heyns, J. Weyer und H. Paulsen, Chem. Ber. **98**, 327 (1965); **100**, 2317 (1967).

furanosen relativ schwer zugänglich, so daß für die vorliegende Untersuchung nur die 1.6-Anhydro- β -D-glucofuranose (**1**)³⁾ und die 1.6-Anhydro- α -D-galaktofuranose (**3**)⁴⁾ in ausreichender Menge zur Verfügung standen.

1 wurde bei 45° in 1proz. wäßriger Lösung mit Adams-Katalysator⁵⁾ bei einem Substrat/Katalysator-Verhältnis von 1:1 unter Sauerstoff geschüttelt. Es konnte keine Reaktion festgestellt werden. Temperaturerhöhung führte zu unspezifischem Abbau der Verbindung. Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit Beobachtungen an anderen Systemen, die einen disubstituierten Tetrahydrofuranring enthalten⁶⁾. Dort war ebenfalls festgestellt worden, daß *trans*-ständige Hydroxylgruppen in Tetrahydrofuranringen resistent gegenüber den üblichen Bedingungen der katalytischen Oxydation sind. Bemerkenswert aber ist, daß auch die axiale Hydroxylgruppe am C-5 nicht oxydiert wird, denn allgemein gilt, daß in Sechsringen axiale Hydroxylgruppen relativ leicht oxydiert werden⁷⁾. Der abweichende Befund bei der Verbindung **1** läßt sich damit erklären, daß allein die Zugänglichkeit des bei der Oxydation abzulösenden, geminal zur Hydroxylgruppe stehenden Wasserstoffatoms entscheidend für die Oxydationsgeschwindigkeit ist^{1,8)}. Im speziellen Fall der 1.6-Anhydro-hexofuranosen ist es so, daß, im Gegensatz zu normalen Sechsringsystemen, das zur axialen Hydroxylgruppe am C-5 geminale H-Atom *endo* in Bezug auf den zweiten Ring des bicyclischen Systems steht und daher schwerer zugänglich ist als das zur äquatorialen OH-Gruppe geminale *exo*-ständige H-Atom.



Aus 1.6-Anhydro- α -D-galaktofuranose (**3**) wurde unter den gleichen Bedingungen ein Ketoprodukt kristallin als Hydrat isoliert. Auf Grund der bekannten Oxydationsresistenz *trans*-ständiger Hydroxylgruppen in Tetrahydrofuranringen war anzunehmen, daß durch Oxydation am C-5 das 1.6-Anhydro- β -L-*arabino*-hexofuranos-5-ulose-hy-

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

4) 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).

5) R. Adams, V. Vorhees und R. L. Shriner, Org. Syntheses, Coll. Vol. **1**, 463 (1941).

6) K. Heyns, E. Alpers und J. Weyer, Chem. Ber. **101**, 4199 (1968).

7) K. Heyns und H. Paulsen, Angew. Chem. **69**, 600 (1957); Neuere Methoden d. präp. organ. Chemie **2**, S. 208, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1960; Advances Carbohydrate Chem. **17**, 169 (1962), sowie XXVII. Mitteil. ¹⁾

8) K. Heyns, W.-P. Trautwein und H. Paulsen, Chem. Ber. **96**, 3195 (1963).

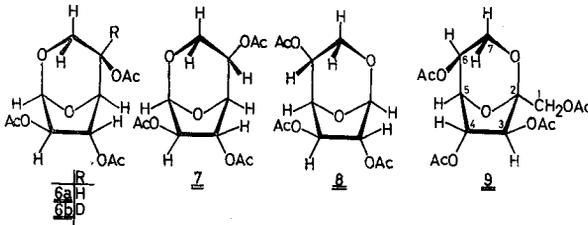
drat (**4**) gebildet worden war. Obwohl sich die Hydroxylgruppe am C-5 in äquatorialer Stellung am Sechsring befindet, kann auf Grund der *exo*-Stellung des geminalen Wasserstoffatoms eine Oxydation stattfinden.

Zum Strukturbeweis wurde **4** mit Acetanhydrid/Pyridin zu einem Enolacetat umgesetzt, dessen NMR-Spektrum sowie die analytischen Daten nur mit der Struktur der 2.3.5-Tri-*O*-acetyl-1.6-anhydro- β -*L*-arabino-hex-5-enofuranose (**5**) zu erklären waren.

Zum weiteren Strukturbeweis wurde die Ketose **4** mit verschiedenen Reduktionsmitteln behandelt. NaBH₄ lieferte vorwiegend die Ausgangsverbindung **3**. Deuterierung mit NaBD₄ in D₂O führte zur selektiv in 5-Stellung deuterierten Verbindung, deren Struktur durch Vergleich der NMR-Spektren der Acetate **6a**¹⁰⁾ und **6b** sichergestellt wurde. Bei der katalytischen Hydrierung mit Pt wurde ebenfalls vorwiegend **3** erhalten. Demgegenüber lieferte die Hydrierung an Palladium/Kohle bemerkenswerterweise vorwiegend die an C-5 epimere, bisher unbekannte 1.6-Anhydro- β -*L*-altrofuranose (**2**). Die Ergebnisse der an den acetylierten Reaktionsansätzen unternommenen gaschromatographischen Untersuchung der Stereoselektivität der verschiedenen Reduktionsmittel sind im folgenden zusammengestellt:

	3	2
NaBH ₄	94.7 %	5.3 %
Pt/H ₂	85.6 %	14.4 %
Pd-C/H ₂	19.7 %	80.3 %

Ein Vergleich der NMR-Spektren der Acetate von 1.6-Anhydro- β -*L*-altrofuranose **7**, 1.6-Anhydro- β -*D*-glucofuranose **8**³⁾ und 2.7-Anhydro-sedoheptulofuranose **9** mit den bekannten Spektren der Acetate der 1.6-Anhydro- β -*D*-mannofuranose⁹⁾, der 1.6-Anhydro- α -*D*-galaktofuranose **6a**¹⁰⁾, der 1.6-Anhydro- α -*D*-talofuranose¹¹⁾ und der 1.6-



Anhydro- α -*L*-gulofuranose⁹⁾ zeigt, daß die Kopplungskonstanten in den 1.6-Anhydro-aldohexofuranoseacetaten bei gleicher Anordnung vicinaler H-Atome innerhalb enger Grenzen übereinstimmen. Im einzelnen lassen sich die in der Tabelle angeführten Richtwerte angeben, die Schlüsse auf die NMR-Spektren der bisher noch nicht dargestellten Isomeren der *ido*- und *allo*-Konfiguration zulassen.

Es sei besonders darauf hingewiesen, daß in allen sechs bisher bekannten Acetaten der 1.6-Anhydro-furanosen auf Grund der NMR-Analyse der Sechsring des Systems in der Sesselkonformation vorliegt.

⁹⁾ K. Heyns, P. Köll und H. Paulsen, Chem. Ber. **104**, 830 (1971).

¹⁰⁾ R. U. Lemieux und R. Nagarajan, Canad. J. Chem. **42**, 1270 (1964).

¹¹⁾ S. J. Angyal und K. Dawes, Austral. J. Chem. **21**, 2747 (1968).

Kopplungskonstanten in 1.6-Anhydro-hexofuranosetriacetaten (in Klammern: bisher noch nicht dargestellte Isomere)

Kopplung	Betrag (in Hz)	Verbindungen
$J_{1,2}$ <i>cis</i> <i>trans</i>	3.5—4.5 0	<i>manno, gulo, galakto, altro</i> <i>gluco, talo, (ido), (allo)</i>
$J_{2,3}$ <i>cis</i> <i>trans</i>	8—10 1.5—2.5	<i>manno, gulo, talo, (allo)</i> <i>gluco, galakto, altro, (ido)</i>
$J_{3,4}$ <i>cis</i> <i>trans</i>	5.5—7 0	<i>gluco, manno, gulo, (ido)</i> <i>galakto, talo, altro, (allo)</i>
$J_{4,5}$ e,e e,a	2 3.5—4.5	<i>gluco, manno, altro, (allo)</i> <i>galakto, gulo, talo, (ido)</i>
$J_{5,6en}$ e,a a,a	2.5—3.5 10.5—11.5	<i>gluco, manno, altro, (allo)</i> <i>galakto, gulo, talo, (ido)</i>
$J_{5,6ex}$ e,e a,e	1.0—1.5 6—7	<i>gluco, manno, altro, (allo)</i> <i>galakto, gulo, talo, (ido)</i>
$J_{6en,6ex}$	10—14	

Durch die Darstellung der 1.6-Anhydro- β -L-altrofuranose (**2**) war es möglich, das Gleichgewicht der Altrose im sauren Medium erneut gezielt im Hinblick auf die Anwesenheit von **2** zu untersuchen, zumal *Richtmyer*¹²⁾ gezeigt hatte, daß im Gleichgewicht der Sedoheptulose (= D-Altroheptulose) die entsprechende Anhydrofuranose in präparativ zugänglichem Umfang vorliegt (ca. 2.1—2.5%¹¹⁾). Zu diesem Zweck wurden 10—30 mg D-Altrose, 1.6-Anhydro- β -D-altropyranose und 1.6-Anhydro- β -L-altrofuranose (**2**) jeweils 120 Stdn. mit 0.5 *n* H₂SO₄ auf 95° erhitzt und die Gleichgewichtsgemische nach Acetylierung gaschromatographisch untersucht. Es wurden folgende Werte erhalten:

	Gleichgewichtszusammensetzung (in %)		
	Altrose	1.6-Anhydro- β -altropyranose	1.6-Anhydro- β -altrofuranose
D-Altrose	41.5	57.0	1.5
1.6-Anhydro- β -D-altropyranose	33.0	65.4	1.6
1.6-Anhydro- β -L-altrofuranose (2)	33.5	64.7	1.8

Die Daten bei der Altrose deuten darauf hin, daß in diesem Fall das Gleichgewicht noch nicht ganz eingestellt war, während die Werte der beiden anderen Gleichgewichte gut mit dem von *Angyal*¹¹⁾ für die 1.6-Anhydro- β -D-altropyranose gefundenen Wert von 65.5% übereinstimmen. Die Tatsache, daß die Furanose **2** immerhin zu ca. 1.6% im Gleichgewicht vorliegt, sollte die präparative Gewinnung der 1.6-Anhydro- β -D-altrofuranose ermöglichen.

Bevor die 1.6-Anhydro- β -L-altrofuranose (**2**) dargestellt werden konnte, waren die Drehwerte von vier der acht Isomeren bekannt (der Drehwert der *talo*-Verbindung¹¹⁾ wurde nicht angegeben). Diese Werte erlauben es, die optische Drehung der vier übrigen Isomeren nach einer halbempirischen Methode, wie sie bereits von *Černý*¹³⁾ mit Erfolg zur Berechnung der 1.6-Anhydro-hexopyranosen angewendet worden ist,

¹²⁾ N. K. *Richtmyer* und J. W. *Pratt*, J. Amer. chem. Soc. **78**, 4717 (1956).

¹³⁾ M. *Černý*, J. *Pacák* und J. *Staněk*, Chem. and Ind. **1966**, 1559.

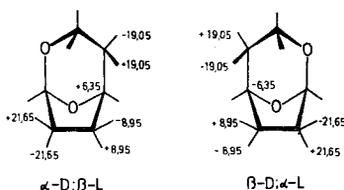
abzuschätzen. Unter Zugrundelegung der bekannten Drehwerte für die *gluco*-³⁾, *galakto*-⁴⁾, *manno*-⁹⁾ und *gulo*-Verbindungen⁹⁾ ergeben sich aus den Gleichungen (1)–(4) die in den Formeln angegebenen Partialbeiträge der Substituenten:

$$2\text{-OH: } \frac{D\text{-gluco} - D\text{-manno}}{2} = \frac{+43.3 - 0}{2} = 21.65 \quad (1)$$

$$3\text{-OH: } \frac{D\text{-galakto} - D\text{-gulo}}{2} = \frac{+56 - 38.1}{2} = 8.95 \quad (2)$$

$$5\text{-OH: } \frac{D\text{-manno} - L\text{-gulo}}{2} = \frac{0 + 38.1}{2} = 19.05 \quad (3)$$

$$\text{Gerüst: } \frac{D\text{-gluco} + L\text{-galakto}}{2} = \frac{43.3 - 56}{2} = 6.35 \quad (4)$$



Durch Addition der Beiträge der Substituenten in den verschiedenen Positionen werden die folgenden Werte berechnet: *L-altro* (2): +17.9°; *D-allo*: +25.4°; *D-talo*: +12.7°; *D-ido*: -5.1°. Für die *L-altro*-Verbindung 2 stimmen der berechnete und der gefundene Wert von +19° relativ gut überein.

Anwendung des wesentlich allgemeineren Ansatzes von *Whiffen*¹⁴⁾ und *Brewster*¹⁵⁾ und seiner Weiterentwicklung durch *Lemieux*¹⁶⁾ führte demgegenüber zu weniger befriedigenden Ergebnissen.

Beschreibung der Versuche

Die Reaktionen wurden dünn-schichtchromatographisch auf Kieselgel G (Merck) verfolgt. Laufmittel A: Aceton; B: Benzol/Aceton (4 : 3). Anfärbung: Diphenylamin/Anilin in äthanolischer Phosphorsäure. IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Gitter-Spektrographen Mod. 257, UV-Spektren mit einem Perkin-Elmer-Gerät 137 UV aufgenommen. Optische Drehungen wurden mit dem Perkin-Elmer-Polarimeter 141 in 10-cm-Küvetten bestimmt. Für NMR-Spektren (TMS innerer Standard) standen das T-60 und das HA 100-Gerät von Varian zur Verfügung. Entkopplungsversuche wurden nach der Frequency-sweep-Methode ausgeführt. Gaschromatographische Untersuchungen wurden auf dem F 20-Gerät von Perkin-Elmer an gepackten 2-m-Säulen durchgeführt.

¹⁴⁾ D. H. Whiffen, Chem. and Ind. 1956, 964.

¹⁵⁾ J. H. Brewster, J. Amer. chem. Soc. 81, 5475, 5483 (1959).

¹⁶⁾ R. U. Lemieux und J. C. Martin, Carbohydrate Res. [Amsterdam] 13, 139 (1970); R. U. Lemieux, Internat. Symposion über Kohlenhydratchemie, Paris, August 1970.

Die als Ausgangssubstanz verwendete 1.6-Anhydro- β -D-glucofuranose (**1**) wurde durch Pyrolyse von D-Glucose dargestellt³), 1.6-Anhydro- α -D-galaktofuranose (**3**) durch Pyrolyse von D-Galaktose⁴). Sedoheptulosan wurde in größerer Menge aus *Sedum maximum* („Fett-henne“) gewonnen¹⁷).

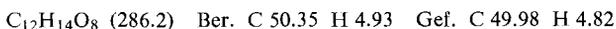
1.6-Anhydro- β -L-arabino-hexofuranos-5-ulose-hydrat (**4**): 5.0 g 1.6-Anhydro- α -D-galaktofuranose (**3**) wurden mit 5.0 g vorhydriertem Platin nach Adams⁵) in 500 ccm Wasser bei 45° 3.5 Stdn. in einer Schüttelente mit Sauerstoff oxydiert. Die filtrierte saure Lösung (pH 2.4) wurde mit Dowex 2X-8 (CO₃²⁻-Form) neutralisiert und bei einer Badtemp. von max. 20° zu einem Sirup eingengt. Dieser wurde an 100 g Kieselgel nach Hermann säulenchromatographisch aufgetrennt (Elutionsmittel: Aceton/Benzol 1:1). Die Reinfractionen von **4** wurden eingengt und die Lösung des Rückstandes in wenig Wasser mit etwas Aktivkohle behandelt. Nach Abziehen des Wassers im Rotationsverdampfer (Badtemp. unter 20°) wurden letzte Spuren Lösungsmittel an der Ölpumpe entfernt. Auf den trockenen Sirup wurde Äther gegeben und bis zur vollständigen Kristallisation des Produktes durchgearbeitet. Ausb. 1.9 g (36%), Schmp. 57°, $[\alpha]_D^{20}$: +4.7° ($c = 1.25$ in H₂O). — IR (KBr): 3348/cm (OH).



Versuch zur Oxydation von 1.6-Anhydro- β -D-glucofuranose (**1**): **1** wurde wie vorstehend behandelt, wobei keine Reaktion festgestellt werden konnte. Bei erhöhter Temperatur trat unspezifischer Abbau zu nicht identifizierten sauren Produkten ein.

2.3.5-Tri-O-acetyl-1.6-anhydro- β -L-arabino-hex-5-enofuranose (**5**): 0.14 g **4** in 5 ccm Pyridin und 2 ccm Acetanhydrid wurden 5 Tage bei Raumtemp. aufbewahrt. Nach Abziehen des Acetylierungsgemisches i. Vak. wurde viermal mit Toluol nachdestilliert. Der verbleibende Sirup wurde an einer kurzen Säule mit Kieselgel gereinigt (Elutionsmittel B). Ausb. 51 mg **5** als Sirup (23%), $[\alpha]_D^{20}$: +116.6° ($c = 1.7$ in CHCl₃), R_f (B) 0.75. — UV (CHCl₃): λ_{\max} 247 m μ .

NMR (CDCl₃): 1-H τ 4.41 d, 2-H 5.00 q, 3-H 5.55 d, 4-H 4.53 s, 6-H 3.47 s, OAc 7.93 s, 7.88 s und 7.84 s; $J_{1,2}$ 4.0, $J_{2,3}$ 2.0 und $J_{3,4}$ 0 Hz.



2.3.5-Tri-O-acetyl-1.6-anhydro- α -D-[5-²H]galaktofuranose (**6b**): 0.10 g **4** wurden mit 0.1 g NaBD₄ in 4 ccm D₂O 12 Stdn. bei Raumtemp. reduziert. Anschließend wurde überschüssiges NaBD₄ mit Aceton zerstört, die Lösung mit Amberlite IR 120 (H[®]-Form) zur Entfernung der Na⁺-Ionen behandelt und anschließend zum Sirup eingengt. Durch viermaliges Abdestillieren von jeweils 15 ccm Methanol wurde die Borsäure entfernt. Dann wurde der Sirup in 3 ccm Pyridin und 1 ccm Acetanhydrid aufgenommen und 12 Stdn. bei Raumtemp. belassen. Nach Abziehen der Acetylierungsmischung und viermaligem Nachdestillieren mit Toluol wurde die Lösung des Reaktionsprodukts in CHCl₃ mit Aktivkohle behandelt. Kristallisation aus Äthanol. Ausb. 64 mg **6b** (36%), Schmp. 78—79° (Schmp. von **6a**: 79—80°⁴).

NMR (CDCl₃): 1-H τ 4.40 d, 2-H 4.80 q, 3-H 4.60 d, 4-H 5.55 s, 6_{ex} -H und 6_{en} -H 6.02 q, OAc 7.88 s und 7.73 s; $J_{1,2}$ 4.2, $J_{2,3}$ 2.4, $J_{3,4}$ 0, $J_{6\text{en},6\text{ex}}$ 11.9 Hz.

1.6-Anhydro- β -L-altrofuranose (**2**): 0.10 g **4** wurden mit 0.1 g 10proz. Palladium/Kohle (Merck) in 5 ccm Wasser 72 Stdn. in einer Schüttelente bei leichtem H₂-Überdruck reduziert. Im Dünnschichtchromatogramm (A) war nach dieser Zeit kein Ausgangsprodukt mehr zu erkennen. Die Abtrennung der Verbindung **2** von der ebenfalls entstandenen galakto-Ver-

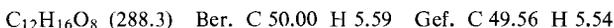
¹⁷) N. K. Richtmyer, Methods in Carbohydrate Chemistry I, 169, Academic Press, New York 1962.

bindung **3** erfolgte durch Säulenchromatographie an Kieselgel nach *Hermann* mit Elutionsmittel A. Ausb. 54 mg **2** (52%) nach Kristallisation aus Essigester, Schmp. 143–145°, $[\alpha]_D^{20}$: +19° ($c = 1$ in H₂O), R_F (A) 0.56.



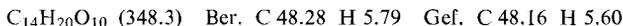
2.3.5-Tri-O-acetyl-1.6-anhydro- β -L-altrofuranose (**7**): 50 mg **2** in 5 ccm Pyridin und 2 ccm Acetanhydrid wurden 12 Stdn. bei Raumtemp. belassen. Nach Abziehen des Pyridin/Acetanhydrid-Gemisches i. Vak. wurde fünfmal mit Toluol nachdestilliert und in Toluol mit Aktivkohle behandelt. Der nach Einengen der Lösung erhaltene Sirup (68 mg; 77%) war DC-rein, kristallisierte aber nicht. $[\alpha]_D^{20}$: +83.7° ($c = 0.95$ in CHCl₃), R_F (B) 0.79.

NMR (CDCl₃): 1-H τ 4.46 d, 2-H 4.92 q, 3-H 4.85 d, 4-H 5.70 t, 5-H 5.28 q, 6_{ex}-H 6.13 o, 6_{en}-H 5.86 q, OAc 7.92 s, 7.89 s und 7.86 s; $J_{1,2}$ 3.5, $J_{2,3}$ 1.5, $J_{3,4}$ 0, $J_{4,5}$ 2.0, $J_{4,6ex}$ 2.0, $J_{5,6ex}$ 1.1, $J_{5,6en}$ 3.0, $J_{6en,6ex}$ 14.1 Hz.



1.3.4.6-Tetra-O-acetyl-2.7-anhydro- β -D-altro-heptulofuranose (**9**): Nach *Richtmyer*¹²⁾ wurden 44 g Sedoheptulosan¹⁷⁾ in 450 ccm 0.2 n H₂SO₄ 2.5 Stdn. auf 95° erhitzt. Anschließend wurde die Lösung mit Dowex 2X-8 (OH⁻-Form) neutralisiert, zum Sirup eingengt und dieser mit 100 ccm heißem Äthanol versetzt. Nach 24 Stdn. im Kühlschrank konnten 33 g Sedoheptulosan kristallin zurückgewonnen werden. In Abänderung der genannten Vorschrift¹²⁾ wurde die Mutterlauge mit 15 g Kieselgel versetzt und im Rotationsverdampfer zur Trockne eingengt. Jeweils 5 g der Kieselgel-Sirup-Mischung wurden an 100 g Kieselgel nach *Hermann* mit Elutionsmittel A aufgetrennt. Nach Kristallisation aus Methanol wurden 0.485 g 2.7-Anhydro-sedoheptulofuranose gewonnen (1.1%), Schmp. 200° (Lit.¹²⁾: 199–200°). 65 mg der Substanz wurden 12 Stdn. mit 1 ccm Acetanhydrid in 5 ccm Pyridin acetyliert. Anschließend wurde das Acylierungsgemisch i. Vak. abgezogen und die Lösung des Sirups in Toluol mit Aktivkohle behandelt. Nach mehrmaligem Nachdestillieren mit Toluol wurde ein chromatographisch reiner Sirup erhalten, der nicht kristallisiert werden konnte. Ausb. 82 mg (65%), $[\alpha]_D^{20}$: -36.6° ($c = 1.75$ in CHCl₃), R_F (B) 0.80.

NMR (CDCl₃): 1-H und 1'-H τ ca. 5.85 d, 3-H 4.90 d, 4-H 4.64 q, 5-H 5.65 m, 6-H 5.27 o, 7_{ex}-H 6.03 o, 7_{en}-H 5.75 q, OAc 7.91 s, 7.88 s und 7.86 s; $J_{1,1'}$ nicht zu bestimmen, da nur die beiden mittleren Linien des AB-Systems zu erkennen, $J_{3,4}$ 2.5, $J_{4,5}$ 0.9, $J_{5,6}$ 2.5, $J_{5,7ex}$ 2.0, $J_{6,7ex}$ 1.5, $J_{6,7en}$ 3.0, $J_{7en,7ex}$ 12.5 Hz.



NMR-Spektrum der 2.3.5-Tri-O-acetyl-1.6-anhydro- β -D-glucufuranose (**8**)³⁾ (C₆D₆): 1-H τ 4.85 s, 2-H 4.58 d, 3-H 4.72 o, 4-H und 5-H ca. 5.6 m, 6_{ex}-H 6.18 m, 6_{en}-H 5.90 q, OAc 8.28 s und 8.20 s; $J_{1,2}$ 0, $J_{2,3}$ 2.2, $J_{3,4}$ 6.0, $J_{5,6ex}$ —, $J_{5,6en}$ 2.5, $J_{6en,6ex}$ 13.5 Hz.

Gaschromatographische Untersuchung der Reduktionen von **4** mit Pt|H₂, Pd-C|H₂ und NaBH₄

a) *Reduktion mit Pt*: 75 mg **4** wurden mit 0.1 g PtO₂ bei Raumtemp. 40 Stdn. unter Wasserstoff geschüttelt. Anschließend wurde das Platin abfiltriert, die Lösung zum Sirup eingengt und wie unten beschrieben acetyliert.

b) *Reduktion mit Palladium|Kohle*: Mit 0.10 g **4** und 0.1 g 10proz. Palladium|Kohle, wie bei der Darstellung von **2** beschrieben.

c) *Reduktion mit NaBH₄*: Analog zur Darstellung von **6b** wurden 25 mg **4** mit 25 mg NaBH₄ in 3 ccm Wasser reduziert.

Acetylierung: Nach Aufarbeitung der Lösungen zum Sirup wurde jeder Ansatz mit 5 ccm *Pyridin* und 1 ccm *Acetanhydrid* 12 Stdn. bei Raumtemp. belassen. Nach Abziehen des Acetylierungsgemisches i. Vak. und Nachdestillation mit Toluol wurde in wenig Chloroform aufgenommen und gaschromatographisch untersucht. Säule XE 60 (2 m), Säulentemperatur 185°, Einspritzblock 275°. Relat. Retentionszeiten: 7 1.00; 6a 0.52.

Gaschromatographische Untersuchung des Gleichgewichtes der Altrose im sauren Medium: 10–30 mg *D-Altrose*, *1.6-Anhydro-β-D-altropyranose* und *1.6-Anhydro-β-L-altrofuranoose* (2) wurden jeweils in 3–9 ccm 0.5 *n H₂SO₄* 120 Stdn. im geschlossenen Kolben auf 95° erhitzt. Anschließend wurde mit Dowex 2X-8 (OH[⊖]-Form) neutralisiert und zum Sirup eingeengt. Nach Acetylierung in der vorstehend beschriebenen Weise wurden die Gleichgewichte gaschromatographisch untersucht. Säule XE 60 (2 m), Säulentemp. 200°, Einspritzblock 275°. Relat. Retentionszeiten: Altrose 1.00; 1.6-Anhydro-β-D-altropyranose 0.41; 2 0.32.

[93/71]