

Kurt Heyns und Peter Köll

Dimere Halbacetale von 1.6-Anhydrohexosulosen, II¹⁾

Darstellung und Strukturaufklärung dimerer Halbacetale von 1.6-Anhydro- β -D-*lyxo*-hexopyranosulosen

Aus dem Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg

(Eingegangen am 30. August 1971)

Die 1.6-Anhydro- β -D-*lyxo*-hexopyranosulosen **1** und **3** mit zur Carbonylgruppe benachbarten axialen Hydroxylgruppen können unter geeigneten Bedingungen als dimere Halbacetale **4a** bzw. **5a** isoliert werden. Das Dimere **4a** ist unter Bildung eines zentralen 1.4-Dioxanringes symmetrisch 3.4-*cis*-verknüpft. Demgegenüber sind in Verbindung **5a** zwei Monomere unsymmetrisch über einen 1.3-Dioxolanring verbunden. Die Verknüpfung erfolgt 2'.3'-*cis* nach C-2. Die *lyxo*-Ulose **2** mit zwei zur Carbonylgruppe benachbarten äquatorialen Hydroxylgruppen bildet keine dimeren Halbacetale.

Dimeric Hemiacetals of 1.6-Anhydrohexosuloses, II¹⁾

Preparation and Structure Determination of Dimeric Hemiacetals of 1.6-Anhydro- β -D-*lyxo*-hexopyranosuloses

The 1.6-anhydro- β -D-*lyxo*-hexopyranosuloses **1** and **3** with to the carbonyl group vicinal axial hydroxyl groups can be isolated under appropriate conditions as dimeric hemiacetals **4a** and **5a**, resp. The dimer **4a** is symmetrically 3.4-*cis* linked, thus establishing a central 1.4-dioxane ring. On the other hand in **5a** two monomers are connected unsymmetrically by an 1.3-dioxolane ring. The linkage is 2'.3'-*cis* to C-2. The *lyxo*-ulose **2** with two vicinal equatorial hydroxyl groups adjacent to CO yields no dimeric hemiacetals.

Bei der katalytischen Oxydation der 1.6-Anhydro- β -D-hexopyranosen Glucosan, Mannosan, Galaktosan und Talosan werden unter selektivem Angriff auf die axialen Hydroxylgruppen in 3-Stellung die entsprechenden 1.6-Anhydro- β -D-hexopyranos-3-ulosen erhalten^{2,3)}. Von diesen Ketoverbindungen liegen diejenigen, die eine zur Carbonylgruppe benachbarte axiale Hydroxylgruppe enthalten, in kristallinem und unzersetzt gelöstem Zustand als symmetrisch *cis*-verknüpfte dimere Halbacetale vor⁴⁾.

Die beiden 1.6-Anhydro- β -D-*lyxo*-hexopyranosulosen **1** und **3**, die die genannten möglichen Strukturvoraussetzungen zur Bildung dimerer Halbacetale ebenfalls erfüllen, wurden bisher als nicht kristallisierende Verbindungen mit freier Carbonylgruppe beschrieben³⁾. Werden diese Substanzen jedoch einige Tage in konzentrierter wäßriger Lösung im Kühlschrank bzw. in noch stärker konzentrierten Lösungen bei Raumtemperatur aufbewahrt, so kristallisieren sie ebenfalls. Die gewonnenen Kristalle der

¹⁾ Als I. Mitteil. soll l. c.⁴⁾ gelten.

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

³⁾ K. Heyns, J. Weyer und H. Paulsen, Chem. Ber. **100**, 2317 (1967).

⁴⁾ K. Heyns, P. Köll und H. Paulsen, Chem. Ber. **104**, 2553 (1971).

ersten Fraktionen zeigen im Infrarot-Spektrum keine Carbonyl-Absorption. Sie enthalten nach der Elementaranalyse bis zu 1 Mol Wasser, so daß entweder einfache Hydrate oder dimere Halbacetale mit Kristallwasser vorliegen sollten. Silylierung der Substanzen in Pyridin liefert jedoch kristalline Verbindungen, deren Molekulargewichte in CHCl_3 (dampfdruckosmometrisch bestimmt) eindeutig eine dimere Struktur beweisen.

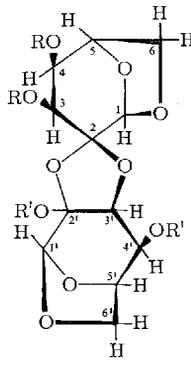
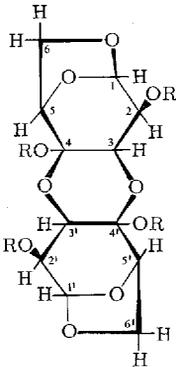
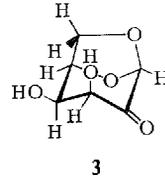
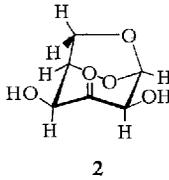
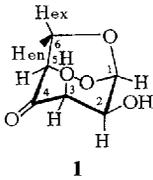
Die Strukturaufklärung der dimeren 1.6-Anhydro- β -D-*lyxo*-hexopyranos-4-ulose **4a** mit Hilfe der NMR-Spektroskopie gestaltete sich ähnlich einfach wie im Falle der 1.6-Anhydro- β -D-*xyl*o-hexopyranos-3-ulose und der 1.6-Anhydro- β -D-*arab*ino-hexopyranos-3-ulose⁴⁾. Das NMR-Spektrum von **4a** in DMSO-d_6 zeigt einen einfachen Satz von Zuckerring-Protonen, was auf eine symmetrische Verknüpfung im Dimeren hinweist. Es werden zwei mit D_2O austauschbare Hydroxylsignale gefunden, nämlich ein Singulett bei τ 3.56 und ein Dublett bei τ 5.66, das mit dem Signal des Protons an C-2 koppelt. Ein Dublett-Signal für eine Hydroxylgruppe in 3-Stellung wird nicht gefunden. Die Verknüpfung der Monomeren erfolgt somit über 3-OH. Die Signale der Ringprotonen konnten durch Doppelresonanzversuche vollständig zugeordnet werden. Da die gefundenen Kopplungskonstanten nur mit einer Sesselkonformation in Einklang stehen, wie auch ein Vergleich mit den NMR-Spektren des Mannosans und des Talosans⁵⁾ zeigt, muß weiterhin angenommen werden, daß die Verknüpfung 3,4-*cis* erfolgt. Eine *trans*-Verknüpfung wäre demgegenüber nur in der Wannenform der Pyranoseringe möglich.

Das NMR-Spektrum des Tetrakis-*O*-trimethylsilyläthers **4b** in CDCl_3 entspricht im wesentlichen dem der freien Verbindung **4a**. Die Einführung der Silylgruppen bewirkt keine wesentlichen konformativen Änderungen. Die räumliche Struktur der Dimeren **4** ist in der Abbildung oben wiedergegeben.

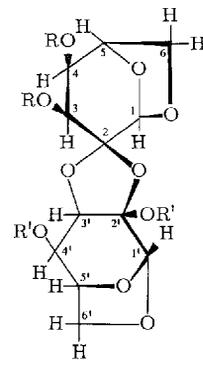
Erheblich schwieriger gestaltete sich die NMR-spektroskopische Strukturaufklärung der dimeren 1.6-Anhydro- β -D-*lyxo*-hexopyranos-2-ulose **5a**. Es wird im Gegensatz zu den bisher beschriebenen dimeren Halbacetalen kein einfacher Satz von Zucker-Protonen gefunden, sondern es wird ein Spektrum erhalten, das nur unter der Annahme einer unsymmetrischen Verknüpfung zweier Monomere interpretiert werden kann. Ausgehend von den leicht zuzuordnenden anomeren Protonen 1-H und 1'-H war es jedoch auch hier mit Hilfe von Doppelresonanzversuchen möglich, das erhaltene Spektrum weitgehend zu analysieren. Beide Protonen zeigen eine Fernkopplung mit 3-H bzw. 3'-H, die wiederum jeweils mit 4-H und 5-H bzw. 4'-H und 5'-H koppeln. Die Kopplungskonstanten $J_{1,3}$ und $J_{1',3'}$, $J_{3,4}$ und $J_{3',4'}$ sowie $J_{4,5}$ und $J_{4',5'}$ unterscheiden sich signifikant in ihren Beträgen, und zwar in der Weise, daß $J_{3',4'}$ und $J_{4',5'}$ jeweils größer sind als $J_{3,4}$ bzw. $J_{4,5}$ und die Kopplung $J_{1',3'}$ etwas kleiner ist als $J_{1,3}$. Dies ist ein Hinweis darauf, daß der eine Pyranosering über die durch den anti-Reflex-Effekt⁶⁾ bedingte normale Deformation hinausgehend in Richtung auf eine Halbsesselkonformation abgeflacht ist. Ähnliche, allerdings größere Änderungen in den

⁵⁾ K. Heyns und J. Weyer, Liebigs Ann. Chem. **718**, 224 (1968).

⁶⁾ B. Waegell und C. W. Jefford, Bull. Soc. chim. France **1964**, 844; A. J. Baretta, C. W. Jefford und B. Waegell, ebenda **1970**, 3899; A. Baretta, J. Fournier und B. Waegell, Helv. chim. Acta **53**, 1180 (1970).



oder



4	R
a	H
b	Si(CH ₃) ₃

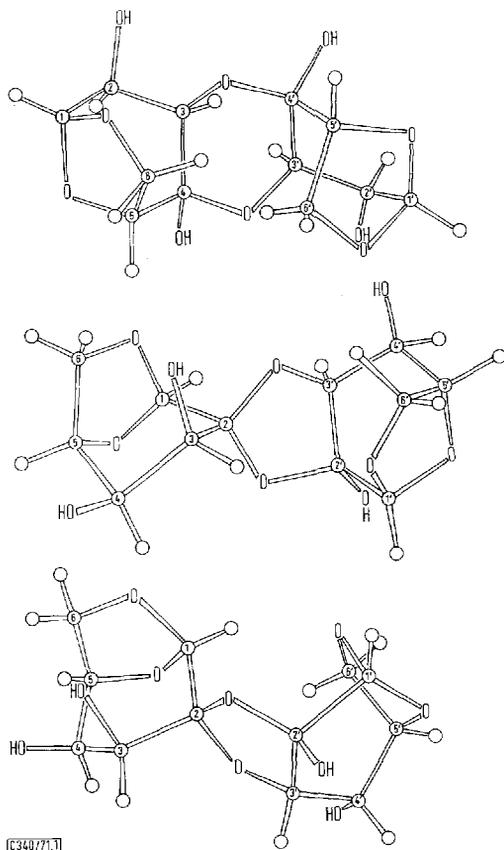
5	R	R'
a	H	H
b	Si(CH ₃) ₃	Si(CH ₃) ₃
c	>C(CH ₃) ₂	H

Kopplungskonstanten werden bei den Isopropyliden-Derivaten der 1.6-Anhydro- β -D-mannopyranose, der 1.6-Anhydro- β -D-galaktopyranose⁴⁾ und der 1.6-Anhydro- β -D-talopyranose⁷⁾ gefunden. In diesen Derivaten liegt der Pyranosering auf Grund des ankondensierten Dioxolanringes in einer Konformation zwischen Sessel- und Bootform vor. Die Ursache für die unterschiedlichen Konformationen der beiden Sechsringe im Dimeren **5a** wird nach der Analyse der Hydroxylprotonen im NMR-Spektrum ersichtlich. Es werden vier Signale für mit D₂O austauschbare Protonen gefunden. Drei dieser Signale erscheinen als Dubletts, eines als Singulett. Die Dublett-Signale koppeln mit Konstanten von 2.0, 7.5 und 9.2 Hz mit den Atomen 3-H, 4-H und 4'-H. Das Singulett bei τ 3.08 muß einer halbacetalischen Hydroxylgruppe an einem C-2-Atom zugeordnet werden. Die Verknüpfung im Dimeren kann also nur über eine sekundäre Hydroxylgruppe an C-3' erfolgen. Außerdem muß, da nur eine halbacetalische Hydroxylgruppe gefunden wird, eine der beiden Ketogruppen als Vollacetal vorliegen. Diesen experimentellen Befunden wird nur eine Struktur gerecht, in der ein Monomeres über 3'-OH mit der Ketogruppe an C-2 des zweiten Monomeren verknüpft ist; die dabei entstehende freie Halbacetalhydroxylgruppe reagiert unter Bildung eines Dioxolanringes mit der Ketogruppe an C-2'. Die Verknüpfung muß dabei 2'.3'-*cis* erfolgen, da eine *trans*-Verknüpfung nur in der Bootkonformation des zweiten Ringes möglich wäre. Die gefundenen Kopplungskonstanten lassen zwar eine

⁷⁾ D. Horton, J. S. Jewell, E. K. Just und J. D. Wander, Carbohydrate Res. **18**, 49 (1971).

Deformation des einen Pyranosringes auf Grund des Dioxolanringes vermuten, schließen aber eine reine Bootkonformation eindeutig aus. Die durch die Verknüpfung gebildete freie Halbacetalhydroxylgruppe steht axial.

Eine Unterscheidung, ob die Verknüpfung 2-OH_{ax} nach $3'\text{-OH}$ und $2\text{-OH}_{äq}$ nach $2'\text{-OH}_{äq}$ oder 2-OH_{ax} nach $2'\text{-OH}_{äq}$ und $2\text{-OH}_{äq}$ nach $3'\text{-OH}$ erfolgt, ist allerdings auf Grund der vorliegenden Daten nicht ohne weiteres möglich, so daß zunächst die im Formelschema gezeigten zwei Strukturen für das Dimere **5a** angegeben werden müssen. Die unterschiedliche räumliche Struktur beider möglichen Isomeren ist in der Abbildung unten wiedergegeben.



Räumliche Struktur des dimeren Halbacetals **4a** (oben) und der beiden möglichen Isomeren des Dimeren **5a** (unten)

Das NMR-Spektrum des Silyläthers **5b** entspricht im wesentlichen dem der unsubstituierten Ausgangsverbindung **5a**, wenn auch gewisse Verschiebungen der Signale zu beobachten sind.

Wie aus der Abbildung ersichtlich, besitzt das Dimere **5a** ein Paar *cis*-ständiger vicinaler Hydroxylgruppen (3-OH und 4-OH). Entsprechend führt die Umsetzung mit

Aceton in Gegenwart von 70proz. Perchlorsäure strukturbeweisend zur Mono-*O*-isopropyliden-Verbindung **5c**. Durch den weiteren ankondensierten Dioxolanring wird auch der zweite Pyranosering in Richtung auf eine Bootkonformation deformiert, wie man insbesondere am Rückgang der Fernkopplung $J_{1,3}$ von 1.5 Hz in **5a** auf 0.7 Hz in **5c** ablesen kann.

Allen bisher beschriebenen Dimeren ist gemeinsam, daß sie in α -Stellung zur acetalisierten Carbonylgruppe mindestens eine axiale Hydroxylgruppe tragen. Die 1.6-Anhydro- β -D-*lyxo*-hexopyranos-3-ulose **2**³⁾ dagegen mit zwei α -ständigen äquatorialen Hydroxylgruppen dimerisiert nicht, sondern kristallisiert als freie Ketoverbindung. Das NMR-Spektrum von **2** in DMSO- d_6 unterscheidet sich daher, abgesehen von etwas abweichenden chemischen Verschiebungen, nicht von dem der Substanz in D_2O ³⁾ und zeigt zusätzlich, wie für das Monomere zu erwarten, zwei Hydroxylprotonen als Dubletts, die mit 2-H und 4-H koppeln.

Das bisher vorliegende Material läßt die Annahme zu, daß dimere Halbacetale zumindest immer dann zu erwarten sind, wenn entweder zwei elektronegative axiale Substituenten oder ein äquatorialer und ein axialer elektronegativer Substituent sich in den α -Stellungen zur Carbonylgruppe befinden, nicht aber bei zwei benachbarten äquatorialen elektronegativen Substituenten. Dies kann durch die sterischen Wechselwirkungen zwischen den Sauerstoffatomen einer acetalisierten Ketogruppe und den benachbarten Substituenten im Sechsring erklärt werden, die bei axialer Anordnung des Substituenten geringer ist als bei äquatorialer Anordnung. Ein äquatorialer Substituent führt zu ähnlich ungünstigen sterischen Wechselwirkungen wie sie durch den sogenannten Δ_2 -Effekt beschrieben werden⁸⁾. Im Falle zweier äquatorialer Substituenten (wie in **2**) sind die Verhältnisse so ungünstig, daß keine ausreichenden Konzentrationen an dimerem Halbacetal erreicht werden und eine Kristallisation des möglicherweise in geringem Maße im Gleichgewicht vorhandenen Dimeren nicht erfolgen kann.

Die Bildung von dimeren Halbacetalen entspricht somit der unterschiedlichen Tendenz zur Bildung von Äthyl-Halbacetalen in äthanolischer Lösung, wie sie von Černý u. a. bei den vier isomeren 1.6-Anhydro-2.4-di-*O*-tosyl- β -D-hexopyranos-3-ulosen festgestellt wurde⁹⁾. Im Falle der *ribo*-Verbindung mit zwei benachbarten axialen Hydroxylgruppen wird die höchste Konzentration an Halbacetal (ca. 75%) im Gleichgewicht mit dem freien Keton gefunden, während das *lyxo*-Keton mit zwei äquatorialen Hydroxylgruppen die geringste Konzentration an Halbacetal aufweist (ca. 5%). Die *arabino*- und *xylo*-Ketone mit jeweils einer axialen und einer äquatorialen Hydroxylgruppe nehmen eine Mittelstellung ein (45 bzw. 25% Halbacetal).

Die angeführten sterischen Voraussetzungen lassen vermuten, daß eine ganze Reihe weiterer Ketozucker mit benachbarten freien Hydroxylgruppen unter geeigneten Bedingungen als dimere Halbacetale unterschiedlicher Struktur isoliert werden können. Während freie Ketozucker im allgemeinen nur begrenzt haltbar sind und zur Zersetzung neigen, zeichnen sich die dimeren Halbacetale durch große Unempfindlichkeit

⁸⁾ R. B. Kelly, *Canad. J. Chem.* **35**, 149 (1957).

⁹⁾ M. Černý, J. Pacák und J. Staněk, *Carbohydrate Res.* **15**, 379 (1970).

gegenüber thermischen und oxydativen Einflüssen aus und sind infolgedessen lange unzersetzt haltbar. Die monomeren Ulosen können im allgemeinen leicht aus ihnen durch Erwärmen in Wasser zurückgewonnen werden.

Herrn Dr. M. Černý (Prag) danken wir für wertvolle Anregungen während seines Aufenthaltes am hiesigen Institut, die uns den präparativen Einstieg in dieses Gebiet ermöglichten.

Beschreibung der Versuche

Optische Drehungen wurden in 10-cm-Küvetten mit dem Perkin-Elmer-Polarimeter Mod. 141 bestimmt. IR-Spektren wurden auf einem Perkin-Elmer-Gitter-Spektrographen Mod. 257 aufgenommen. Für die NMR-Spektren standen die Varian Geräte T-60 und HA-100 zur Verfügung. Die Spin-Entkopplungsversuche erfolgten nach der frequency-sweep-Methode. Soweit nicht anders angegeben, wurde TMS als innerer Standard verwendet.

Dimeres 4a der 1.6-Anhydro- β -D-lyxo-hexopyranos-4-ulose (I): 10.0 g 1.6-Anhydro-2.3-O-isopropyliden- β -D-lyxo-hexopyranos-4-ulose^{3,10*)} wurden unter Rühren in 200 ccm *n*/10 HCl gelöst. Nach 12 Stdn. wurde die Lösung mit Dowex 2X-8 (OH⁻-Form) neutralisiert und bei einer Badtemp. von 30–40° im Rotationsverdampfer zum Sirup eingengt. Die Lösung des Sirups in 3 ccm Wasser wurde zunächst 12 Stdn. bei Raumtemp. und anschließend 24 Stdn. bei 0° aufbewahrt. Die ausgefallenen Kristalle wurden sodann abfiltriert und mit wenig kaltem Wasser gewaschen. Einengen der Mutterlauge und erneute Behandlung in der beschriebenen Weise lieferte zwei weitere Kristallfraktionen, die keine CarbonylabSORption im IR-Spektrum zeigten. Ausb. insgesamt 4.55 g (50%). Schmp. 185–199°, $[\alpha]_D^{20}$: –86.4° (*c* = 1 in DMSO).

IR (KBr): 3280, 3435, 3550/cm (OH).

NMR (in DMSO-*d*₆, τ -Werte, bezogen auf DMSO = 7.48 ppm): 1-H 4.83 d, 2-H 6.36 o, 3-H 6.15 d (breit), 5-H 5.73 q, 6_{en}-H 5.82 d, 6_{ex}-H 6.42 q, 4-OH 3.56 s, 2-OH 5.66 d; *J*_{1,2} 2.0, *J*_{2,3} 6.5, *J*_{3,5} ca. 1.5, *J*_{5,6en} <0.5, *J*_{5,6ex} 5.5, *J*_{6en,6ex} 7.5, *J*_{2,2-OH} 8.8 Hz.

C₁₂H₁₆O₁₀ · 2 H₂O (356.3) Ber. C 40.45 H 5.66 Gef. C 41.63 H 5.48

Tetrakis-O-trimethylsilyläther 4b des Dimeren **4a** der 1.6-Anhydro- β -D-lyxo-hexopyranos-4-ulose (I): Zu 1.0 g **4a** in 10 ccm absol. Pyridin wurden unter Rühren 5 ccm Hexamethyldisilazan und 2.5 ccm Chlortrimethylsilan hinzugefügt. Nach 1 Stde. wurden Lösungsmittel und überschüss. Reagenz i. Vak. abgezogen, der Ansatz in 30 ccm Benzol aufgenommen und unlösliche Bestandteile durch Zentrifugieren abgetrennt. Die Benzolphase wurde i. Vak. zum Sirup eingengt, Reste von Pyridin wurden durch fünfmalige Nachdestillation i. Vak. mit Toluol entfernt. Kristallisation aus Petroläther (30–60°), Ausb. 1.2 g (70%). Schmp. 123–126°, $[\alpha]_D^{20}$: –95.5° (*c* = 1 in CHCl₃).

*) *Anm. b. d. Korr.* (2. 11. 1971): In Anlehnung an die gültigen IUPAC-Regeln zur Nomenklatur von intermolekularen Zuckeranhydriden (Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] **244**, 223 (1971)) und unter Berücksichtigung der IUPAC-Vorschriften zur Beschreibung der Verknüpfungen in polycyclischen Verbindungen (Section E. Fundamental Stereochemistry: J. org. Chemistry **35**, 2849 (1970); Europ. J. Biochem. **18**, 151 (1971)) schlagen wir folgende Bezeichnungen für die dimeren intermolekularen Halbacetale vor:

4a: Di-1.6-anhydro- β -D-lyxo-4-hexopyranosulose-*cis.cis*-3.4'; 4.3'-dihalbacetal

5a: Di-1.6-anhydro- β -D-lyxo-2-hexopyranosulose-*cis*-2.2'; 3.2'-halbacetalacetal.

Die in der vorangehenden Veröffentlichung beschriebenen Dimeren⁴⁾ wären entsprechend zu bezeichnen, z. B. das Dimere **5a**⁴⁾ als Di-1.6-anhydro- β -D-xylo-3-hexopyranosulose-*cis.cis*-2.3'; 3.2'-dihalbacetal. Die dimere Dehydroascorbinsäure (Lit. vgl. I. c.⁴⁾) müßte analog Di-1.-threo-2.3-hexodiulofuranosono-(3.6)-1.4-lacton-*cis.cis*-2.3'; 3.2'-dihalbacetal genannt werden.

¹⁰⁾ D. Horton und J. S. Jewell, Carbohydrate Res. **2**, 251 (1966).

NMR (in CDCl_3 , τ -Werte): 1-H 4.79 m, 2-H 6.10 q, 3-H 6.20 m, 5-H 5.66 q, 6_{en} -H 5.57 d, 6_{ex} -H 6.31 q, $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ 9.76 s und 9.84 s; $J_{1,2}$ 1.9, $J_{2,3}$ 6.5, $J_{3,5}$ 1.3, $J_{5,6\text{en}}$ 0, $J_{5,6\text{ex}}$ 5.5, $J_{6\text{en},6\text{ex}}$ 8.0 Hz.

$\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{O}_{10}\text{Si}_4$ (609.0) Ber. C 47.33 H 7.94 Gef. C 46.99 H 7.92

Mol.-Gew. 600 (dampfdruckosmometr. in CHCl_3)

Dimeres 5a der 1,6-Anhydro- β -D-lyxo-hexopyranos-2-ulose (3): 8.5 g 1,6-Anhydro-3,4-O-isopropyliden- β -D-lyxo-hexopyranos-2-ulose^{3,11)} wurden unter Rühren in 170 ccm $n/10$ HCl gelöst. Nach 12 Stdn. bei Raumtemp. wurde die Lösung mit Dowex 2X-8 (OH^- -Form) neutralisiert. Die weitere Aufarbeitung erfolgte wie beim Dimeren **4a**. Insgesamt wurden 2.35 g Kristalle, die keine Carbonyl-Absorption zeigten, in 4 Fraktionen erhalten (33%). Schmp. 218–239° (niedrigere Schmp. deuten auf geringe Verunreinigungen mit Monomeren hin). $[\alpha]_D^{20}$: -105.5° ($c = 1$ in DMSO).

IR (KBr): 3280, 3450, 3510/cm (OH).

NMR (in DMSO- d_6 , τ -Werte, bezogen auf DMSO = 7.48 ppm): 1-H 4.89 d, 1'-H 5.10 d, 3-H 6.03 m, 3'-H 5.92 d (breit), 4-H 6.38 m, 4'-H 6.12 m, 5-H und 5'-H 5.66–5.85 nicht aufgelöstes Multipllett, 6_{en} -H und $6'_{\text{en}}$ -H 5.74 d, 6_{ex} -H und $6'_{\text{ex}}$ -H 6.57 m, 3-OH 5.49 d, 4-OH 5.30 d, 2'-OH 3.08 s, 4'-OH 4.97 d; $J_{1,3}$ 1.5, $J_{1',3'}$ 1.4, $J_{3,4}$ 4.8, $J_{3',4'}$ 5.7, $J_{3,5}$ ca. 1, $J_{3',5'}$ ca. 1, $J_{4,5}$ 4.5, $J_{4',5'}$ 5.5, $J_{5,6\text{en}}$ < 1, $J_{5',6'_{\text{en}}}$ < 1, $J_{5,6\text{ex}}$ ca. 5, $J_{5',6'_{\text{ex}}}$ ca. 5, $J_{6\text{en},6\text{ex}}$ ca. 6, $J_{6'_{\text{en}},6'_{\text{ex}}}$ ca. 6, $J_{3,3\text{-OH}}$ 2.0, $J_{4,4\text{-OH}}$ 7.5, $J_{4',4'\text{-OH}}$ 9.2 Hz (die Werte der Kopplungskonstanten wurden teilweise aus dem NMR-Spektrum der mit D_2O ausgetauschten Substanz entnommen).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_{10} \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ (329.3) Ber. C 43.76 H 5.21 Gef. C 43.88 H 5.21

Tetrakis-O-trimethylsilyläther 5b des Dimeren 5a der 1,6-Anhydro- β -D-lyxo-hexopyranos-2-ulose (3): 1.0 g **5a** wurden in der bei **4b** beschriebenen Weise silyliert. Kristallisation aus Petroläther (30–60°). Ausb. 1.6 g (87%), Schmp. 103–105°, $[\alpha]_D^{20}$: -76.6° ($c = 1$ in CHCl_3).

NMR (in CDCl_3 , τ -Werte): 1-H 4.88 d, 1'-H 5.06 d, 3-H, 5-H und 5'-H 5.73–5.90 m, 3'-H 6.01 m, 4-H 6.20 m, 4'-H 5.92 m, 6_{en} -H 5.66 q, $6'_{\text{en}}$ -H 5.54 d, 6_{ex} -H und $6'_{\text{ex}}$ -H 6.43 m, $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ 9.78 s und 9.83 s; $J_{1,3}$ 1.2, $J_{1',3'}$ 1.2, $J_{3',5'}$ 1.5, $J_{3,4}$ 4.0, $J_{3',4'}$ 5.5, $J_{4,5}$ 4.0, $J_{4',5'}$ ca. 5.0, $J_{4,6\text{ex}}$ 1.0, $J_{4',6'_{\text{ex}}}$ 0, $J_{5,6\text{en}}$ und $J_{5',6'_{\text{en}}}$ < 1, $J_{5,6\text{ex}}$ und $J_{5',6'_{\text{ex}}}$ ca. 6.0, $J_{6\text{en},6\text{ex}}$ und $J_{6'_{\text{en}},6'_{\text{ex}}}$ 7.7 Hz.

$\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{O}_{10}\text{Si}_4$ (609.0) Ber. C 47.33 H 7.94 Gef. C 47.53 H 7.87

Mol.-Gew. 600 (dampfdruckosmometr. in CHCl_3)

Mono-O-isopropyliden-Verbindung 5c des Dimeren 5a der 1,6-Anhydro- β -D-lyxo-hexopyranos-2-ulose (3): 0.8 g **5a** wurden 5 Stdn. in 70 ccm Aceton unter Zusatz von 0.4 ccm 70proz. Perchlorsäure gerührt. Anschließend wurde mit festem KHCO_3 (3.5 g) neutralisiert. Nach Filtrieren wurde das Aceton i. Vak. abgezogen. Kristalle aus Aceton/Äther; aus wenig Aceton Ausb. 0.51 g (58%). Schmp. 282° (Subl.), $[\alpha]_D^{20}$: -91.5° ($c = 1$ in DMSO).

IR (KBr): 3575, 3385/cm (OH).

NMR (in DMSO- d_6 , τ -Werte, bezogen auf DMSO = 7.48 ppm): 1-H 4.76 d, 1'-H 5.05 d, 3-H, 3'-H, 4-H, 4'-H, 5-H und 5'-H 5.33–6.20 m, 6_{ex} -H und $6'_{\text{ex}}$ -H 6.52 m, 2'-OH 3.05 s, 4'-OH 4.54 d, Isoprop. 8.52 s und 8.69 s; $J_{1,3}$ ca. 0.7, $J_{1',3'}$ 1.4, $J_{4',4'\text{-OH}}$ 5.1 Hz.

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$ (360.3) Ber. C 49.99 H 5.60 Gef. C 50.18 H 5.68

¹¹⁾ D. Horton und J. S. Jewell, Carbohydrate Res. **5**, 149 (1967).