

Über selektive katalytische Oxidationen, XXXV^{1,2)}

Katalytische Oxidation der 2,7-Anhydro- β -D-*altro*-2-heptulopyranose („Sedoheptulosan“).

Nachweis der 2,7-Anhydro- β -D-*arabino*-2,5-heptodiulopyranose

Kurt Heyns*, Wolf-Dieter Soldat und Peter Köll

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

Eingegangen am 14. April 1975

Bei der katalytischen Oxidation der 2,7-Anhydro- β -D-*altro*-2-heptulopyranose (**1**) in wäßriger Lösung mit Sauerstoff am Platinkontakt wird unter Angriff auf die axiale Hydroxylgruppe an C-5 das Keton **2** gebildet, das sich leicht, auch bereits teilweise während der Oxidation, in die thermodynamisch stabilere Verbindung **3** umlagert. Eine chromatographische Trennung von **2** und **3** gelang nicht. Allerdings konnte nach Acetylierung des Gemisches (**2** und **3** 9 : 1) ein kristallines Hexaacetat erhalten werden, das als das dimere Halbacetal **4** des Ketons **2** erkannt wurde. Die Strukturauflklärung von **4** gelang durch Analyse des 270-MHz-¹H-NMR-Spektrums und durch stereoselektive Reduktion mit NaBH₄, die neben etwas **1** vorwiegend die in C-5 epimere 2,7-Anhydro- β -D-*ido*-2-heptulopyranose (**5a**) lieferte.

Selective Catalytic Oxidations, XXXV^{1,2)}

Catalytic Oxidation of 2,7-Anhydro- β -D-*altro*-2-heptulopyranose (“Sedoheptulosan”). Detection of 2,7-Anhydro- β -D-*arabino*-2,5-heptodiulopyranose

Catalytic oxidation of 2,7-anhydro- β -D-*altro*-2-heptulopyranose (**1**) with platinum and oxygen in aqueous solution yields the ketone **2**, the axial hydroxyl group on C-5 being preferentially attacked. **2** easily rearranges, partially even during the oxidation, to the thermodynamically more stable compound **3**. Chromatographic separation of **2** and **3** could not be achieved, but it was possible to obtain after acetylation of the mixture (**2** and **3** 9 : 1) a crystalline hexaacetate. This was identified as the dimeric hemiacetal **4** derived from the ketone **2**. Structure elucidation of **4** was possible by analysis of the 270 MHz ¹H n.m.r. spectrum and by stereoselective reduction with NaBH₄, which gave, besides a small portion of **1**, mainly the 2,7-anhydro- β -D-*ido*-2-heptulopyranose (**5a**), epimeric at C-5.

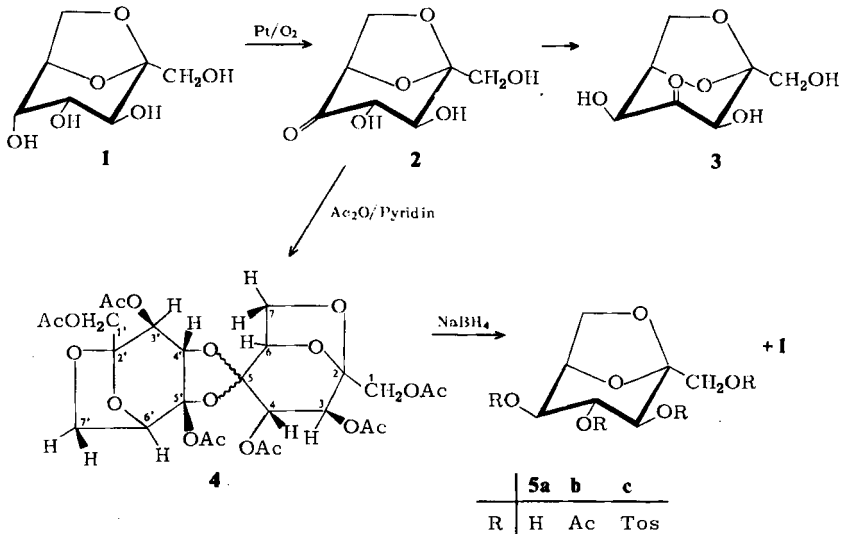
Im Rahmen unserer Untersuchungen zur katalytischen Oxidation von Polyhydroxyverbindungen³⁾ war beobachtet worden, daß Sedoheptulosan (**1**) entgegen den Erwar-

¹⁾ XXXIV. Mitteil.: K. Heyns, W.-D. Soldat und P. Köll, Chem. Ber. 106, 623 (1973).

²⁾ Gleichzeitig IV. Mitteil. über Dimere Halbacetale von 1,6-Anhydrohexosulosen; III. Mitteil.: K. Heyns und P. Köll, Chem. Ber. 106, 611 (1973).

³⁾ K. Heyns und H. Paulsen, Angew. Chem. 69, 600 (1957); Neuere Methoden d. präp. organ. Chemie, Bd. 2, S. 208, Verlag Chemie, Weinheim 1960; K. Heyns, H. Paulsen, G. Rüdiger und J. Weyer, Fortschr. Chem. Forsch. 11, 285 (1969).

tungen nicht bevorzugt an der primären Hydroxylgruppe an C-1 angegriffen wird, sondern an der axialen sekundären Hydroxylgruppe an C-5¹⁾. Das Keton allerdings, das nach Aufarbeitung kristallin isoliert wurde, war nicht **2**, sondern das umgelagerte Produkt **3**. Aus **3** konnte durch stereoselektive Reduktion die bis dahin nicht beschriebene 2,7-Anhydro- β -D-*talo*-2-heptulopyranose dargestellt werden.



Bei einer späteren Wiederholung der Oxidation mit einer anderen Katalysator-Charge konnte jedoch kein kristallines Keton **3** mehr erhalten werden. Stattdessen wurde dünn-schichtchromatographisch ein anderes Keton mit niedrigerem R_F -Wert als **3** nachgewiesen. Sowohl in schwach alkalischem als auch neutralem, auf Grund der entstehenden Spaltsäuren später sauer werdendem Medium wurde schnell das neue Keton gebildet und erst langsam und in geringem Maße das bereits bekannte Keton **3**. Es lag daher nahe anzunehmen, daß es sich bei der neuen Verbindung um das bereits postulierte Zwischenprodukt **2** handelte.

Nach Aufarbeitung der Reaktionsmischung¹⁾ wurde ein Sirup erhalten, der nach Zugabe von Wasser nicht wie vorher zur Kristallisation gebracht werden konnte. Stehenlassen der konzentrierten wäßrigen Lösung der Ketone **2** und **3** zeigte, daß der Anteil an **3** in der Lösung langsam zunahm, bis **3** im Laufe von vier Monaten bei -5°C nach Animpfen aus der Lösung auskristallisierte. Gleich nach der Aufarbeitung des Oxidationsansatzes wurde dünn-schichtchromatographisch ein ungefähres Verhältnis von **2** : **3** wie 9 : 1 abgeschätzt, nach Gleichgewichtseinstellung etwa wie 1 : 3. Die Umlagerung konnte zwar mit 0.05 N NaOH wesentlich beschleunigt werden, führte aber wegen zunehmender Zersetzung nicht zu kristallinem **3**. Bei dem Versuch, **2** mittels Säulenchromatographie zu gewinnen, wurde es quantitativ zu **3** umgelagert, das dabei in guter Ausbeute anfiel, ohne die lange Gleichgewichtseinstellungszeit in Kauf nehmen zu müssen.

Wurde das sofort nach der Oxidation von **1** anfallende Ketongemisch mit Acetanhydrid in Pyridin acetyliert, konnte ein kristallines Acetat gewonnen werden, das nicht mit dem

bekanntes Acetat von **3**¹⁾ identisch war. Die Strukturaufklärung dieses Acetates erfolgte insbesondere durch Reduktion und NMR-Spektroskopie. Seine Entacetylierung führte nicht zu **2**, so daß die freie 2,7-Anhydro- β -D-*arabino*-2,5-heptodiulopyranose (**2**) bisher nicht in reiner Form isoliert werden konnte.

Strukturaufklärung des dimeren Acetates **4**

Das bei der Acetylierung des Ketongemisches erhaltene Acetat **4** gab eine Elementaranalyse, die einem Triacetat, das noch 0.5 mol Äthanol gebunden enthält, entspricht. Es wurde daher zunächst angenommen, daß es sich um das Triacetat des monomeren Ketons **2** handelte. Dem stand jedoch die dampfdruckosmometrische Bestimmung der Molekülmasse entgegen, die den doppelten Wert ergab. Somit mußte eine dimere Struktur angenommen werden. Ob **2** bereits im Oxidationsansatz, beim Einengen oder erst bei der Acetylierung dimerisiert, kann nicht gesagt werden. Gegen eine Dimerisierung im Oxidationsansatz spricht die Tatsache, daß Dimerisierungen zu cyclischen Halbacetalen von uns bisher nur bei der Kristallisation von Anhydrozuckerketonen aus konzentrierten wäßrigen Lösungen beobachtet wurden^{2,4,5)}. Es wurden bisher zwei verschiedene Typen von Dimeren gefunden, nämlich solche mit einem zentralen Dioxanring und symmetrisch verknüpft und solche mit zentralem 1,3-Dioxolanring und entsprechend unsymmetrisch. Während für die erste Gruppe, deren NMR-Spektren auf Grund der Symmetrie nur einen einfachen Satz von Zuckerprotonen-Signalen zeigen, das Vorhandensein einer α -ständigen axialen Hydroxylgruppe Voraussetzung zu sein scheint, wurden unsymmetrische Dimere mit entsprechend komplizierten NMR-Spektren bei allen Ketonen gefunden, die in α -Stellung zur Carbonylgruppe nur eine einzige, aber äquatoriale Hydroxylgruppe tragen. Wenn allerdings zwei äquatoriale Hydroxylgruppen in zwei α -Positionen sitzen, tritt keine Dimerisierung ein. So dimerisiert das Keton **3** analog der 1,6-Anhydro- β -D-*lyxo*-hexopyranos-3-ulose nicht⁵⁾. Das der Verbindung **2** entsprechende Keton in der 1,6-Anhydro- β -D-hexopyranose-Reihe mit *arabino*-Konfiguration konnte bereits dargestellt werden⁶⁾. Die erhaltenen geringen Mengen ließen jedoch die Untersuchung der Dimerisierungstendenz nicht zu. Demgegenüber ist jedoch das unsymmetrische Dimere des 4-Ketons mit *ribo*-Konfiguration, das sich nur durch die Stellung der an der Dimerisierung nicht beteiligten β -ständigen Hydroxylgruppe unterscheidet, bekannt¹⁾. Es war daher anzunehmen, daß das Acetat **4** ebenfalls das unsymmetrisch verknüpfte dimere Halbacetal des Ketons **2** sein würde. Tatsächlich wurde ein äußerst kompliziertes NMR-Spektrum erhalten, das bei 100 MHz trotz ausgiebiger Doppelresonanz- und INDOR-Versuche nicht aufgeklärt werden konnte. Erst die Analyse des 270 MHz-Spektrums (s. Abb. 1) bestätigte die vermutete Struktur.

Das Auftreten zweier Dubletts bei $\tau = 4.62$ und 4.83 mit einer Kopplung von 9 Hz ist für Sedoheptulosan (3-H und 4-H axial) charakteristisch. Demgegenüber weisen 3'-H und 4'-H eine Kopplung von 4.5 Hz auf. Eine Kopplung in dieser Größenordnung, die die Abflachung des Pyranoseringes durch den ankondensierten Dioxolanring an C-4' und C-5' wiedergibt, wurde auch beim 3,4-O-Isopropylidenaltrosan⁷⁾ und bei der 2,7-Anhydro-

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

⁵⁾ K. Heyns und P. Köll, Chem. Ber. **104**, 3835 (1971).

⁶⁾ K. Heyns, J. Weyer und H. Paulsen, Chem. Ber. **100**, 2317 (1967).

⁷⁾ K. Heyns, W.-D. Soldat und P. Köll, Chem. Ber. **106**, 1668 (1973).

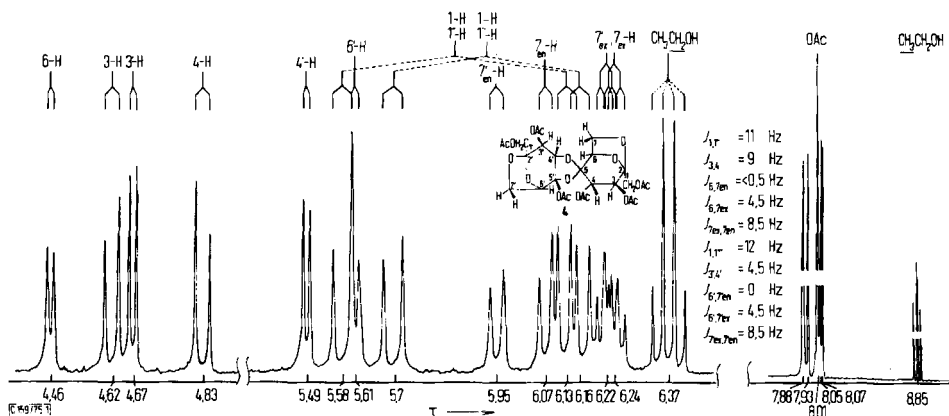


Abb. 1. ^1H -NMR-Spektrum des 1,1',3,3',4,5'-Hexa-*O*-acetyl-bis(2,7-anhydro- β -D-*arabino*-2,5-heptodiulopyranose)-*cis*-5,5'-halbacetal-4',5'-anhydrids (**4**) (270 MHz in CDCl_3 mit TMS als innerem Standard)

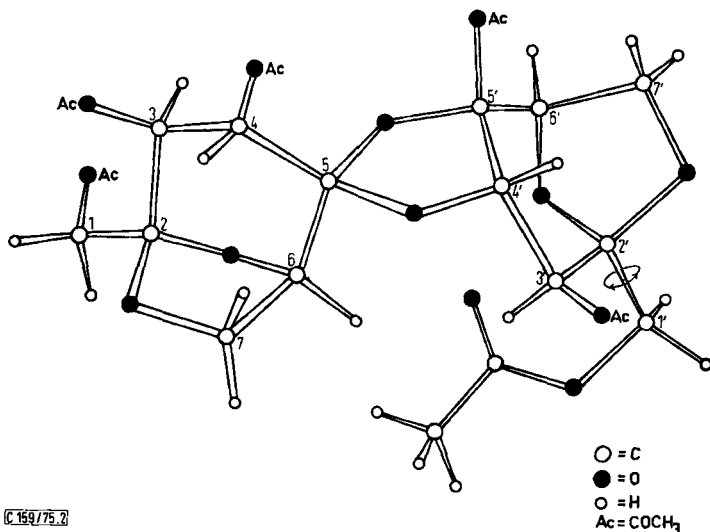


Abb. 2. Räumliche Darstellung eines der beiden möglichen Isomeren des Hexaacetates **4** (nur die Acetylgruppe an C-1' ist vollständig eingezeichnet)

4,5-*O*-isopropyliden- β -D-*altro*-2-heptulopyranose gefunden¹⁾. Darüber hinaus ist das Signal von 4'-H deutlich zu höherem Feld gegenüber 4-H verschoben, da die Hydroxylgruppe an C-4' im Dioxolanring veräthert, und nicht acyliert, vorliegt. Die Signale der Protonen an den C-Atomen 1 und 7 liegen in dem sonst üblichen Bereich und zeigen die erwarteten Kopplungen. Erstaunlich ist allerdings die starke Verschiebung des 6-H-Signals ($\tau = 4.46$) gegenüber 6'-H ($\tau = 5.61$) zu tieferem Feld. Diese Verschiebung läßt sich möglicherweise durch den Einfluß der Acetylgruppe an C-1' erklären, da 6-H im Einflußbereich dieser Gruppe liegt (vgl. Darstellung der räumlichen Struktur in Abb. 2).

Dies allerdings nur bei einem der beiden möglichen Isomeren, die sich in der Verknüpfung an C-5 unterscheiden. Eine Unterscheidung zwischen diesen Isomeren dürfte endgültig nur durch eine Röntgenstrukturanalyse möglich sein. Ausgeschlossen werden können aber sicherlich die beiden Strukturen mit *trans*-Anknüpfung des Dioxolanringes, so daß **4** entsprechend der vorgeschlagenen Nomenklatur für Dimere ^{4, 5)} als 1,1',3,3',4,5'-Hexa-*O*-acetyl-bis(2,7-anhydro- β -*D*-*arabino*-2,5-heptodiopyranose)-*cis*-5,5'-halbacetal-4',5-anhydrid zu bezeichnen wäre.

Reduktion des dimeren Acetates **4**

Die Reduktion von Ketonen konnte bereits in einer Reihe von Fällen zum Strukturbeis von Oxidationsprodukten der katalytischen Oxidation eingesetzt werden ²⁾, da häufig neben dem eingesetzten Produkt die an der angegriffenen Stelle epimeren Verbindungen erhalten werden. So lieferte die Reduktion von **4** mit NaBH₄ in wäßrigem Äthanol nach Acetylierung neben sirupöser Tetra-*O*-acetyl-2,7-anhydro- β -*D*-*altro*-2-heptulopyranose ⁸⁾ ein kristallines Tetraacetat, dessen Eigenschaften mit denen der übrigen bisher beschriebenen Acetate dieser Reihe mit *allo*-^{7, 9)}, *gluco*-¹⁰⁾ und *talo*-Konfiguration ¹⁾ nicht übereinstimmten. Unter der Voraussetzung, daß tatsächlich das Dimere **4** mit *arabino*-Konfiguration vorlag, war zu erwarten, daß die *ido*-Verbindung **5b** mit äquatorialer Hydroxylgruppe an C-5 erhalten worden war. Das Verhältnis von Tetraacetylseidoheptulosan und **5b** wurde gaschromatographisch zu 1 : 3 bestimmt. Die bevorzugte Bildung des Isomeren mit äquatorialer Hydroxylgruppe ist zu erwarten, wenn man annimmt, daß der Angriff des Boranats von der sterisch günstigeren Seite erfolgt und zudem dann noch den thermodynamisch stabileren äquatorialen Alkohol liefert. Dies wurde bereits bei den 1,6-Anhydro- β -*D*-hexopyranos-3- bzw. -2-ulosen gezeigt ⁶⁾. Ebenso verläuft die stereoselektive Reduktion mit NaBH₄ am 6,8-Dioxabicyclo[3.2.1]octan-Grundsystem. So liefern 1,6-Anhydro-2,3-didesoxy- β -*D*-*glycero*-hexopyranos-4-ulose wie auch 1,6-Anhydro-3,4-didesoxy- β -*D*-*glycero*-hexopyranos-2-ulose ebenfalls fast ausschließlich die Epimeren mit äquatorialer Hydroxylgruppe ¹¹⁾. Bei Vorhandensein *exo*-ständiger Isopropylidengruppen kehren sich die Verhältnisse allerdings um ⁷⁾.

Der Drehwert des erhaltenen Acetates weicht mit -14.3° von einem für die *ido*-Verbindung **5b** berechneten Wert ¹²⁾ von -33° ziemlich ab. Allerdings beruhen die berechneten Werte der Acetate dieser Reihe auf relativ geringem empirischen Material.

Ein 270-MHz-Spektrum des Acetates, das ohne Schwierigkeiten nach 1. Ordnung analysiert werden konnte, bewies jedoch eindeutig die *ido*-Struktur **5b** (vgl. Tab. 1 und 2). Die Kopplung $J_{3,4}$ mit 8.25 Hz und $J_{4,5}$ mit 8.60 Hz geben eine diaxiale Anordnung der Protonen wieder, wie sie auch im Sedoheptulosan-tetraacetat zwischen 3-H und 4-H mit 9.0 Hz gefunden wird. $J_{5,6}$ mit 4.5 Hz beweist das Vorhandensein einer *e,a*-Kopplung und somit die Konfiguration an C-5. Für das freie Idosan wurde $J_{4,5} = 4.3$ Hz gefunden ¹³⁾.

⁸⁾ N. K. Richtmyer und J. W. Pratt, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 4717 (1956).

⁹⁾ N. K. Richtmyer und J. W. Pratt, Abstracts of Papers, New York Meeting der ACS 1954, S. 22 D.

¹⁰⁾ L. C. Stewart, E. Zissis und N. K. Richtmyer, Chem. Ber. **89**, 535 (1956).

¹¹⁾ J. Pecka, J. Staněk jr. und M. Černý, Collect. Czech. Chem. Commun. **39**, 1192 (1974).

¹²⁾ D. Horton und J. D. Wander, Carbohydr. Res. **14**, 83 (1970).

¹³⁾ K. Heyns und J. Weyer, Liebigs Ann. Chem. **718**, 224 (1968).

Ebenso wie bei dem Taloheptulosanacetat¹⁾ tritt auch hier eine Fernkopplung $J_{5,7ex}$ mit 1.07 Hz auf. Diese Fernkopplung ist ein weiterer Beweis für die äquatoriale Lage der Hydroxylgruppe an C-5 in **5b**, da nur dann eine W-Anordnung, die zu dieser Fernkopplung führt¹⁴⁾, möglich ist. Eine Bestätigung hierfür findet sich im Spektrum der Tri-*O*-acetyl-1,6-anhydro- β -D-idopyranose, das ebenfalls eine Fernkopplung $J_{4,6ex}$ mit 1.2 Hz aufweist und dessen übrige Kopplungen gut mit denen von **5b** übereinstimmen¹⁵⁾ (s. Tabellen).

Entacylierung von **5b** nach Zemplén¹⁶⁾ führte zur kristallinen 2,7-Anhydro- β -D-ido-2-heptulopyranose (**5a**). Sowohl Schmelzpunkt als auch Drehwert stimmten mit den Literaturwerten^{17, 18)} überein. Tosylierung von **5a** lieferte das Tetratosylat **5c**, dessen physikalische Daten ebenfalls mit denen der Literatur^{17, 18)} übereinstimmten.

Tab. 1. Kopplungskonstanten (in Hz) aus den NMR-Spektren der 1,6-Anhydro- β -D-idopyranose (A), der Tri-*O*-acetyl-1,6-anhydro- β -D-idopyranose (B), der Tetra-*O*-acetyl-2,7-anhydro- β -D-ido-2-heptulopyranose (**5b**) und der Tetra-*O*-acetyl-2,7-anhydro- β -D-*altro*-2-heptulopyranose (C)

1,6-Anhydro- β -D-hexopyranosen		$J_{2,3}$	$J_{3,4}$	$J_{4,5}$	$J_{4,6ex}$	$J_{5,6en}$	$J_{5,6ex}$	$J_{6en,ex}$
2,7-Anhydro- β -D-2-heptulopyranosen	$J_{1,1'}$	$J_{3,4}$	$J_{4,5}$	$J_{5,6}$	$J_{5,7ex}$	$J_{6,7en}$	$J_{6,7ex}$	$J_{7en,ex}$
A ¹³⁾				4.3		1.0	5.3	8.0
B ¹⁵⁾		8.6	8.8	4.5	1.2	0.8	5.1	8.0
5b (270 MHz in C ₆ D ₆)	12.06	8.25	8.60	4.52	1.07	0.64	4.80	8.10
C (100 MHz in C ₆ D ₆)	12.0	9.0	4.7	2.2	—	0.7	4.7	8.5

Tab. 2. Chemische Verschiebungen aus den NMR-Spektren der Tetra-*O*-acetyl-2,7-anhydro- β -D-ido-2-heptulopyranose (**5b**) und der Tetra-*O*-acetyl-2,7-anhydro- β -D-*altro*-2-heptulopyranose (C) (τ -Werte, TMS innerer Standard)

Substanz	1-H	1'-H	3-H	4-H	5-H	6-H	7 _{en} -H	7 _{ex} -H	OAc
5b (270 MHz in C ₆ D ₆)	5.08	5.95	4.44	4.31	4.70	5.76	6.16	6.67	8.25, 8.26, 8.27, 8.46
C (100 MHz in C ₆ D ₆)	5.18	6.08	4.33	4.61	4.79	5.87	6.72	6.62	8.28, 8.30

Damit war bewiesen, daß die katalytische Oxidation des Sedoheptulosans (**1**) bevorzugt an C-5 erfolgt und zunächst die 2,7-Anhydro- β -D-*arabino*-2,5-heptodiulopyranose (**2**) entsteht. Diese lagerte sich dann in den ersten Ansätzen¹⁾ sehr schnell, in den weiteren nur langsam in die 2,7-Anhydro- β -D-*lyxo*-2,4-heptodiulopyranose (**3**) um. Die unterschiedliche Umlagerungsgeschwindigkeit kann nur durch den eingesetzten Katalysator beeinflusst worden sein. Wie gezeigt wurde, wird **2** unter basischen Bedingungen schnell in **3** umgelagert, so daß möglicherweise wechselnde Mengen Alkali im Platin, die aus der Herstellung

¹⁴⁾ C. W. Jefford, J. M. Lehn und B. Waegell, Tetrahedron Lett. 1964, 233.

¹⁵⁾ L. D. Hall, J. F. Manville und A. Tracey, Carbohydr. Res. 4, 514 (1967); P. L. Durette und H. Paulsen, Chem. Ber. 107, 937 (1974).

¹⁶⁾ G. Zemplén, A. Gerecs und J. Hadácsy, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 69, 1827 (1936).

¹⁷⁾ J. W. Pratt, N. K. Richtmyer und C. S. Hudson, J. Amer. Chem. Soc. 74, 2210 (1952).

¹⁸⁾ J. K. N. Jones, J. Chem. Soc. 1954, 3643.

des PtO_2 herrühren, verantwortlich sein könnten. Allerdings wurde auch eine schnelle Umlagerung am sauren Kieselgel gefunden. Wichtig erscheint uns, daß bei der katalytischen Oxidation von **1** jedoch entgegen den Erwartungen nicht die primäre Hydroxylgruppe an C-1 angegriffen wird, sondern die axiale Hydroxylgruppe an C-5. Die im Laufe der Oxidation gebildeten Säuren sind, wie das sofortige Auftreten der Ketone und die erst nachfolgende Bildung dieser Säuren zeigt, wohl im wesentlichen auf eine Überoxidation der *cis*-Glycolgruppierung an C-4 und C-5 zurückzuführen und weniger auf eine Oxidation an C-1. Inwieweit dieses Verhalten allgemein für blockierte Ketosen gilt, ist der Gegenstand einer weiteren Untersuchung¹⁹⁾.

Fräulein B. Waller und Herrn V. Sinnwell sowie Herrn H. Rose danken wir für die Aufnahme der NMR-Spektren.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: nicht korrigiert. — Drehwerte: 10-cm-Küvette, Perkin-Elmer Polarimeter Modell 141. — Molekülmassen: Dampfdruckosmometer der Fa. Knauer in CHCl_3 . — Infrarotspektren: Perkin-Elmer Gitter-Spektrographen Modell 257. — NMR-Spektren: in CDCl_3 bzw. C_6D_6 stets mit TMS als innerem Standard, Varian T-60, Varian HA-100 bzw. Bruker WH 270. Doppelresonanzversuche wurden nach der Frequency-Sweep-Methode bzw. mit Hilfe der INDOR-Technik durchgeführt. — Gaschromatographie: Gerät F-20 von Perkin-Elmer. — Dünnschichtchromatographie: Kieselgel 60 (Merck), Laufmittel Aceton (A) und Benzol/Aceton (4:1) (B); Anfärbung mit Diphenylamin/Anilin/Phosphorsäure²⁰⁾.

2,7-Anhydro- β -D-*altro*-2-heptulopyranose (**1**) wurde in größerer Menge aus Fetthenne (*Sedum maximum*) gewonnen²¹⁾.

2,7-Anhydro- β -D-*lyxo*-2,4-heptodiulopyranose (**3**): 15 g **1**²¹⁾ wurden, wie bereits beschrieben¹⁾, mit 9 g vorhydriertem Platin nach Adams²²⁾ in 450 ml Wasser bei 40°C 90 h in einer Schüttelente mit Sauerstoff oxidiert (O_2 -Aufnahme 1.98 Liter). Die filtrierte saure Lösung wurde mit IRA 400 (CO_3^{2-} -Form) neutralisiert, über Aktivkohle filtriert und i. Vak. zum Sirup eingengt. Dieser wurde 4 Monate bei -5°C gehalten. Danach enthielt der Sirup **2** und **3** nach DC im Verhältnis von etwa 1:3. Animpfen lieferte 2.2 g **3** (14%), identisch mit authent. Verbindung¹⁾. Ein anderer Ansatz wurde demgegenüber bald nach der Oxidation zur Trennung von **2** und **3** über eine Säule mit Kieselgel nach Herrmann, Laufmittel Aceton, gegeben. Es wurde als einzige Substanz **3** eluiert, Ausb. 12%.

1,1',3,3',4,5'-Hexa-O-acetyl-bis(2,7-anhydro- β -D-arabino-2,5-heptodiulopyranose)-*cis*-5,5'-halb-acetal-4',5'-anhydrid (**4**): 15 g **1**²¹⁾ in 400 ml Wasser wurden mit 8 g vorhydriertem Platin nach Adams²²⁾ bei 40°C 91 h unter Schütteln mit Sauerstoff oxidiert. Nach Abfiltrieren des Katalysators wurden die gebildeten Säuren (pH der Oxidationslösung 1.7) mit Amberlite IR 45 (CO_3^{2-} -Form) auf pH 6 ausgerührt, die Lösung mit Aktivkohle behandelt und i. Vak. bei 40°C Badtemp. zur Trockne eingengt. Es blieben 3.3 g Sirup zurück, der sich nach DC aus **2** und **3** im Verhältnis 9:1 zusammensetzte. Relat. R_F -Werte von **2** = 2.25, bezogen auf **1** = 1 (Laufmittel A) und 0.57, bezogen auf **3** = 1 (Laufmittel A). Der erhaltene Sirup wurde dreimal mit Pyridin abgezogen, mit 100 ml Pyridin und 50 ml Acetanhydrid zunächst 16 h bei 0°C, dann 6 h bei Raumtemp. gehalten.

¹⁹⁾ K. Heyns, W.-D. Soldat und P. Köll, Chem. Ber. **108**, 3619 (1975), nachstehend.

²⁰⁾ E. Stahl, Dünnschichtchromatographie, S. 840, Springer Verlag, Berlin 1967.

²¹⁾ N. K. Richtmyer, Methods Carbohydr. Chem. **1**, 168 (1962).

²²⁾ R. Adams, V. Voorhees und R. L. Shriner, Org. Synth., Coll., Vol. **1**, 463 (1941).

Nach Abdampfen i. Vak. und viermaligem Nachdestillieren mit Toluol i. Vak. kristallisierte **4** aus Äthanol. Nach erneuter Umkristallisation aus Äthanol Ausb. 2.1 g (11%). Schmp. 188°C, $[\alpha]_D^{20} = -109.9^\circ$ ($c = 0.9$ in CHCl_3). – Rel. R_F -Wert 0.67, bezogen auf Tri-*O*-acetyl-2,7-anhydro- β -*D*-lyxo-2,4-heptodiulopyranose¹⁾ = 1 (Laufmittel B).

$\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{O}_{18} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (678.6) Ber. C 49.56 H 5.64

Gef. C 49.35 H 5.54 Mol.-Masse 673

*1,3,4,5-Tetra-O-acetyl-2,7-anhydro- β -*D*-ido-2-heptulopyranose (5b)*: Zu 1.2 g **4** in 20 ml Äthanol wurden 1.2 g NaBH_4 und 10 ml Wasser gegeben. Nach 30 h bei Raumtemp. wurde überschüss. NaBH_4 mit Aceton zerstört, zur Trockne eingedampft, mit Wasser aufgenommen und erneut zur Trockne eingedampft. Nach dreimaligem Abziehen mit Toluol wurde der kristalline Rückstand in 10 ml Pyridin aufgenommen und mit 5 ml Acetanhydrid 26 h bei 25°C belassen. Nach Einengen i. Vak. und dreimaligem Nachdestillieren mit Toluol i. Vak. wurde der Rückstand mit CHCl_3 ausgezogen, woraus nach Einengen **5b** kristallin anfiel. Es wurde einmal aus CHCl_3 /Petroläther umkristallisiert. Ausb. 0.7 g (55%), Schmp. 143–145°C, $[\alpha]_D^{20} = -14.3^\circ$ ($c = 0.8$ in CHCl_3).

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$ (360.3) Ber. C 50.00 H 5.60 Gef. C 49.79 H 5.61

*2,7-Anhydro- β -*D*-ido-2-heptulopyranose (5a)*: 0.6 g **5b** in 20 ml trockenem Methanol wurden mit einer katalytischen Menge Natriummethylat 20 h bei Raumtemp. belassen. Nach Einengen zur Trockne, Entfernen der Kationen mit Amberlite IR 120 (H^\oplus -Form) und erneutem Einengen i. Vak. wurde aus Äthanol/Wasser (4:1) kristallisiert. Ausb. 0.25 g (78%), Schmp. 170–172°C (Lit.¹⁷⁾ 172–173°C), $[\alpha]_D^{20} = -40.9^\circ$ ($c = 0.7$ in Wasser) (Lit.¹⁷⁾ -41.7° .

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_6$ (192.2) Ber. C 43.75 H 6.29 Gef. C 43.68 H 6.25

*2,7-Anhydro-1,3,4,5-tetra-O-*p*-toluolsulfonyl- β -*D*-ido-2-heptulopyranose (5c)*: 0.15 g **5a** wurden, wie beschrieben¹⁷⁾, tosyliert. Ausb. 0.11 g (19%), Schmp. 96–98°C (Lit.¹⁷⁾ 96–100°C), $[\alpha]_D^{20} = -25^\circ$ ($c = 0.8$ in CHCl_3) (Lit.¹⁷⁾ -24.5° .

$\text{C}_{35}\text{H}_{36}\text{O}_{14}\text{S}_4$ (808.9) Ber. C 51.97 H 4.48 S 15.86 Gef. C 51.45 H 4.50 S 15.70

[159/75]