

Formose-Reaktion, IV  
 Strukturaufklärung einiger Zwischen – und Endprodukte  
 Formose Reaction, IV  
 Structure Determination of Some Intermediate and End products

GÜNTHER HARSCH, MONIKA HARSCH, HERMANN BAUER UND WOLFGANG VOELTER

*Intitut für Organische Chemie der Universität, D-7400 Tübingen,  
 Auf der Morgenstelle 18.(West Germany)*

(Received 27th December 1978)

**Summary:** The molecular structures of some intermediate and end products of the formose reaction are determined by means of coupled gas chromatography/mass spectrometry and by PFT  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy. It is shown that glycolaldehyde, glyceraldehyde and dihydroxyacetone, which are intermediate products, are not single compounds but mixtures of monomers: hydroxycarbonyl compounds, epoxides, hydrates and dimers: half acetals and full acetals. The structure of KUSIN's product, which is a key substance in LANGENBECK's theory of autocatalysis is confirmed to be hydroxymethylbenzoine. Only a minor tendency of a fission into benzoine and "active formaldehyde" but decomposition of the catalyst by fission into benzoic acid is observed. The structure of UTKIN's product is confirmed to be a branched chain ketohexose called dendroketoze. Using heterogenous calciumhydroxide as a catalyst UTKIN's yields of dendroketoze are doubled.

### Einleitung

Die Umsetzung von Formaldehyd zu Zuckern in Gegenwart geeigneter Katalysatoren<sup>1-6</sup> wird als Formose-Reaktion<sup>7</sup> bezeichnet. Es darf heute als gesichert angesehen werden<sup>8-12</sup>, dass sich der Aufbau höherer Zucker in einem Netzwerk definierter Einzelschritte vollzieht, in dessen Rahmen den niederen Zuckern Glykolaldehyd, Glycerinaldehyd und Dihydroxyaceton als Zwischenprodukten besondere Bedeutung zukommt. Üblicherweise werden diese Zwischenprodukte als monomere Hydroxialdehyde bzw. -ketone formuliert, obwohl es eine Fülle von Hinweisen gibt, dass dies eine grobe Vereinfachung ist. So ist bekannt dass Glykoaldehyd<sup>13-14</sup>, Glycerinaldehyd<sup>15</sup> und Dihydroxyaceton<sup>16</sup> im festen Zustand als Dimere vorliegen. Aus den kolligativen Eigenschaften<sup>15</sup> ihrer wässrigen Lösungen ist zu schliessen, dass die Dimeren im Laufe der Zeit hydrolysiert werden, sodass sich ein Gleichgewicht zwischen monomeren und dimeren Formen einstellt. Über die genauen Strukturen sowie über die Gleichgewichtsverteilungen ist relativ wenig bekannt. Nur für Glykolaldehyd wurden  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch acetalartige dimere Formen in Lösung nachgewiesen<sup>17,18</sup>. Für Glycerinaldehydacetate und für Acetol, das dem Dihydroxyaceton analog ist, wurden Epoxidstrukturen postuliert<sup>5,19,20</sup>. Wir sind an einer Konkretisierung dieser Vorstellungen interessiert, weil wir uns davon ein besseres Verständnis der Reaktivität und der katalytischen Aktivität dieser Formosezwischenprodukte versprechen.

Zu diesem Problemkreis gehört auch die endgültige Strukturaufklärung des UTKIN-Produkts<sup>21,22</sup> und des KUSIN-Produkts<sup>23-25</sup>. Das UTKIN-Produkt entsteht bei der Umsetzung von Dihydroxyaceton in Alkali. UTKIN schrieb ihm aufgrund eines mehrstufigen Abbaus zu Apionsäurephenylhydrazid die verzweigte Struktur der Dendroketoze zu; ein direkter Strukturbeweis zur Sicherung dieser Vorstellung erscheint uns wünschenswert, weil aus der Struktur der Dendroketoze Hinweise über den Mechanismus der Zuckeraufbaureaktionen und über die Reaktivität des Dihydroxyacetons entnommen werden können. Das KUSIN-Produkt schliesslich hat Bedeutung für das Verständnis des Autokatalysenmechanismus<sup>2,12,26</sup> der Formose-Reaktion. Es lässt sich aus Formoseansätzen, denen Benzoin als Cokatalysator beigelegt wurde, in geringen Mengen isolieren<sup>24</sup>. LANGENBECK<sup>27</sup> schrieb dem KUSIN-Produkt aufgrund einer mehrstufigen Abbaureaktion die verzweigte Struktur des Hydroxymethylbenzoin's zu, musste dazu jedoch eine besondere Form der BECKMANN'schen Umlagerung mit sekundärer Spaltung postulieren. Weitere denkbare Strukturen wie z.B. Dioxolane oder methylenverbrückte Endiolate wurden nicht in Betracht gezogen. Es wurde auch nicht geklärt, in welchem Umfang das KUSIN-Produkt in der Lage ist, unter Formose-Bedingungen "aktiven Formaldehyd"<sup>4,27</sup> abzuspalten und wie alkalistabil das Produkt ist.

Wir möchten im folgenden Beitrag zeigen dass mit Hilfe der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie und der gekoppelten Gaschromatographie/Massenspektrometrie ein Teil dieser

Probleme gelöst werden kann.

## Ergebnisse

### Glykolaldehyd

Die Ergebnisse der gekoppelten Gaschromatographie/Massenspektrometrie beweisen, dass trifluoracetylierter Glykolaldehyd (TFA-Glykolaldehyd) keine einheitliche Substanz ist, sondern eine Mischung von vier verschiedenen Spezies darstellt (Abb.1). Die Peaks Nr. 1 und 2 werden massenspektrometrisch als konstitutionsisomere monomere Formen, die Peaks Nr. 3 und 4 als konstitutionsisomere dimere Formen von TFA-Glykolaldehyd identifiziert (Tabelle 1). Das Massenspektrum von Peak Nr. 1 ist wegen der starken Störung durch das Lösungsmittelgemisch schwierig auszuwerten; das Fragmentierungsmuster ist am ehesten mit einer Epoxidstruktur in Einklang zu bringen. Peak Nr. 2 lässt sich eindeutig der monomeren offenkettigen Aldehydstruktur, Peak Nr. 3 der dimeren symmetrischen Bishalbacetalstruktur und Peak Nr. 4 der dimeren unsymmetrischen Halbacetal-Vollacetalstruktur zuordnen (Tabelle 1).

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum lässt sich erkennen, dass underivatisierter Glykolaldehyd in wässriger Lösung ungefähr zu 50 % als monomeres Hydrat vorliegt. Ausser den beiden Signalen des Hydrats (Tabelle 2) treten im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum noch eine Reihe weiterer Signale im Bereich 70-100 ppm auf, die vermutlich den beiden dimeren Formen zuzuordnen sind. Im Absorptionsbereich des Carbonylkohlenstoffatoms wird kein Signal gefunden.

### Glycerinaldehyd

Im Gaschromatogramm von TFA-Glycerinaldehyd werden zwei Monomerenpeaks aber keine Dimerenpeaks gefunden. Peak Nr. 1 lässt sich massenspektrometrisch als Epoxidstruktur, Peak Nr. 2 als offenkettige Aldehydstruktur identifizieren (Tabelle 3). Wie aus dem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum hervorgeht (Abb. 2) liegt der underivatisierte Glycerinaldehyd in Dimethylsulfoxid praktisch vollkommen als dimeres symmetrisches Bishalbacetal vor; in  $\text{D}_2\text{O}$  dagegen zu über 90 % in der monomeren Hydratform (Tabelle 2). Im Bereich des Carbonylkohlenstoffatoms wird kein Signal gefunden.

### Dihydroxiaceton

Im Gaschromatogramm von TFA-Dihydroxiaceton wird im wesentlichen nur ein einziger Peak gefunden, der massenspektrometrisch als monomeres Dihydroxiaceton mit freier Carbonylgruppe erkannt wird (Tabelle 4). Interessanterweise bleibt die freie Carbonylgruppe auch bei underivatisiertem Dihydroxiaceton in wässriger Lösung erhalten, denn im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum treten ausschliesslich die beiden Signale der Ketoform auf (Tabelle 2). Derivatisiert man kristallines dimeres Dihydroxiaceton mit Trifluoressigsäureanhydrid in Methylencchlorid, ohne es vorher in Wasser gelöst zu haben, dann wird im Gaschromatogramm wiederum nur der Monomerenpeak erhalten — ein Zeichen dass dimeres Dihydroxiaceton nicht sehr stabil ist. In den Chromatogrammen von TFA-Dihydroxiaceton lassen sich gelegentlich Spuren von TFA-Glycerinaldehyd nachweisen.

### KUSIN-Produkt

Das aus einem Formose-Ansatz durch Modifizierung der Vorschrift von KUSIN<sup>25</sup> isolierte Zwischenprodukt

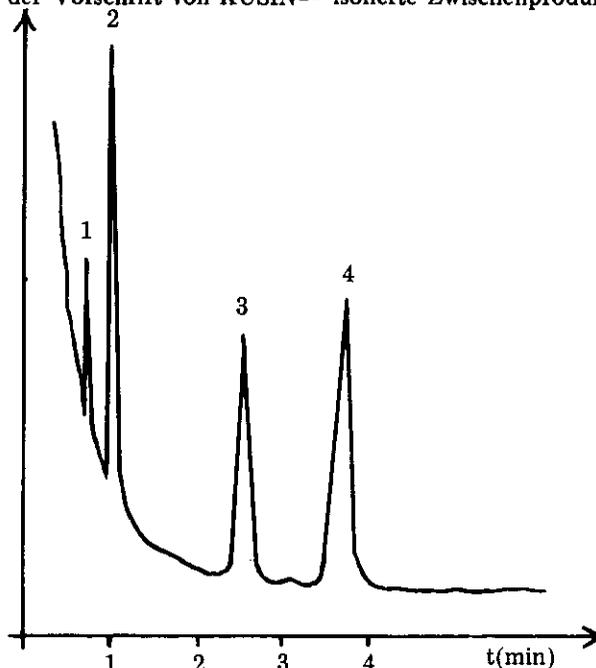
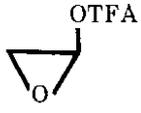
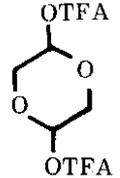
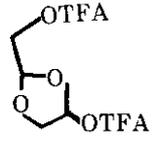


Abb.1. Gaschromatogramm von TFA-Glykolaldehyd, Säule 3% OV 17 auf Chromosorb WAW, Trägergasgeschwindigkeit 20ml Stickstoff pro Minute, Einlasstemperatur  $150^{\circ}\text{C}$  Temperaturprogramm  $60^{\circ}\text{C}$  bis  $100^{\circ}\text{C}$ ,  $5^{\circ}\text{C}$  pro Minute.

Tabelle 1: Interpretation der wichtigsten Fragmentionen von TFA-Glykolaldehyd, Die Massenspektren wurden bei 70 eV Ionisierungsenergie, 250° Ionenquellentemperatur und 3,5 kV Beschleunigungsspannung aufgenommen.

Peak-Nr.	m/e	rel. Int. in% des Basispeaks	Fragmention	Struktur von M
1	156	2	M	
	139	14	M-OH	
	59	5	M-TFA	
	45	28	M-TFAOCH <sub>2</sub>	
	43	79	M-TFAO	
	42	11	M-TFAOH	
2	156	1	M	
	127	21	M-CHO	
	59	28	M-TFA	
	43	59	M-TFAO	
	42	58	M-TFAOH	
	29	60	M-TFAOCH <sub>2</sub>	
3	243	10	M-CF <sub>3</sub>	
	199	75	M-TFAO	
	198	56	M-TFAOH	
	185	29	M-TFAOCH <sub>2</sub>	
	156	48	M-M/2	
	85	33	M-(TFAO+TFAOH)	
71	47	M-(TFAOH+TFAOCH <sub>2</sub> )		
4	243	3	M-CF <sub>3</sub>	
	199	9	M-TFAO	
	198	5	M-TFAOH	
	185	21	M-TFAOCH <sub>2</sub>	
	170	2	M-TFAOCHO	
	156	38	M-TFAOCH <sub>2</sub> CHO	
	140	8	M-TFAOCH <sub>2</sub> CHO <sub>2</sub>	
	85	26	M-(TFAO+TFAOH)	
	71	25	M-(TFAOH+TFAOCH <sub>2</sub> )	
	43	92	M-(TFAO+TFAOCH <sub>2</sub> CHO)	

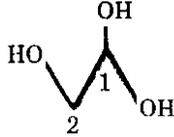
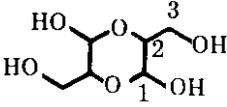
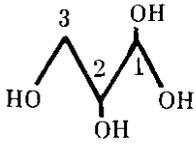
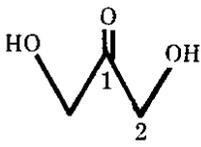
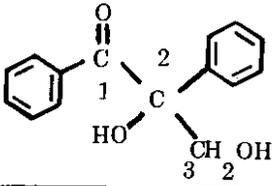
wird <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopisch als Hydroximethylbenzoin identifiziert (Tabelle 2). Besonders beweiskräftig ist das "off-resonance"-Spektrum, in dem das Kohlenstoffatom Nr. 2 als Singulett erscheint, während das Kohlenstoffatom Nr. 3 zu einem Triplett aufspaltet. Diese Struktur wird auch durch das Massenspektrum voll bestätigt. Neben den in Tabelle 5 angegebenen Fragmentionen sind zwei metastabile Peaks bei m/e = 103 und m/e = 77,5, die auf die Zerfallsreihe 242 → 137

→ 119 schließen lassen, besonders beweiskräftig. Die Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit dem Strukturvorschlag von LANGENBECK<sup>27</sup>.

#### UTIKIN-Produkt

Bei der Umsetzung von Dihydroxiaceton mit Calciumhydroxid werden im Gaschromatogramm des

Tabelle 2: Zuordnung der identifizierten Signale in den PFT- $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von Glykoaldehyd, Glycerinaldehyde, Dihydroxiaceton und vom LANGENBECK Product.

Substanz	C-1	C-2	C-3	Lösungsmittel
	89,9	64,5		$\text{D}_2\text{O}$
	92,6	79,1	60,7	Hexadeutero – Dimethylsulfoxid
	89,9	74,0	62,0	$\text{D}_2\text{O}$
	211,9	64,8		$\text{H}_2\text{O}$
	200,9	83,8	68,7	Hexadeutero – Dimethylsulfoxid

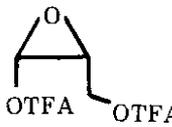
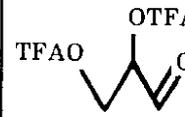
trifluoracetylierten Reaktionsgemisches zwei Hauptpeaks und mehrere Nebenpeaks gefunden. Die Nebenpeaks werden massenspektrometrisch als TFA-Glycerinaldehyd und als unverzweigte TFA-Ketohexosen identifiziert, einer der beiden Hauptpeaks erweist sich als monomeres TFA-Dihydroxiaceton. Der zweite Hauptpeak ist der Dendroketoze zuzuordnen. Strukturbeweisend für die Dendroketoze ist die Tatsache, dass sich alle wichtigen Fragment-Ionen durch sukzessive Abspaltung von Teilen der TFA-Gruppen aus einem Molekulum  $M'$  mit  $m/e = 432$  erklären lassen (Tabelle 6).  $M'$  entsteht aus dem eigentlichen Molekulum mit  $m/e = 660$  durch zweimalige Abspaltung von Trifluoressigsäure unter Bildung eines Furanderivats. Diese Eliminierung geht der durch eigentlichen – durch Ionisation bedingten – Fragmentierung voraus. Die massenspektrometrischen Ergebnisse beweisen eindeutig, dass Dendroketoze eine verzweigte Struktur hat. Verzweigungsstelle ist das

Kohlenstoffatom Nr. 4. Die Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit UTKINS Strukturvorschlag<sup>21</sup>. Durch Verwendung von Calciumhydroxid anstatt Natriumhydroxid lässt sich die Dendroketozeausbeute gegenüber UTKINS Ausbeuten verdoppeln.

#### Diskussion

Die niedermolekularen Intermediärprodukte der Formose-Reaktion-Glykolaldehyd, Glycerinaldehyd und Dihydroxiaceton sind keine einheitlichen Substanzen, sondern jeweils Gemische verschiedener monomerer und dimerer Formen, die miteinander im Gleichgewicht stehen. Die Existenz verschiedener Molekülformen ist in der Bifunktionalität dieser Moleküle begründet, die die intra- und intermolekulare Bildung verschiedener Halbacetal-, Vollacetal- und anderer Strukturen (Tabellen 1-4) ermöglicht. Die genauen Anteile der

Tabelle 3: Interpretation der wichtigsten Fragmentationen von TFA-glycerinaldehyd. Trennungen siehe Abb. 1, Messbindungen siehe Tabelle 1.

Peak-Nr.	m/e	rel. Int. in % des Basispeaks	Fragmentation	Struktur von M
1	185	3	M-TFA	
	169	5	M-TFAO	
	155	1	M-TFAOCH <sub>2</sub>	
	140	10	M-TFAOCH <sub>2</sub> O	
	99	5	M-TFAOH+CF <sub>3</sub>	
	86	5	M-(TFAOCH <sub>2</sub> +CF <sub>3</sub> )	
	45	41	M-(TFAOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +TFA)	
2	282	1	M	
	253	4	M-CHO	
	169	5	M-TFAO	
	150	4	M-(TFAO+F)	
	140	42	M-TFAOH+CO	
	99	14	M-(TFAOH+CF <sub>3</sub> )	
	54	37	M-2TFAO	
	45	32	M-(TFAOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +TFA)	
	42	16	M-(TFAOCH <sub>2</sub> +TFAO)	

einzelnen Formen im Gleichgewicht hängen sehr stark vom Lösungsmittel ab. In Wasser überwiegen bei weitem die monomeren, in Dimethylsulfoxid dagegen die dimeren Formen. Quantitative Angaben sind zur Zeit noch nicht möglich. Aus den Peakflächen in den Gaschromatogrammen der trifluoracetylierten Substanzen kann nicht auf die Gleichgewichtszusammensetzung der freien Spezies im entsprechenden Lösungsmittel geschlossen werden. Die Pyridin-Methode<sup>28</sup> kann nicht zur Fixierung der Gleichgewichtslage verwendet werden, da niedere Zucker in Anwesenheit von Pyridin teilweise Aldolreaktionen eingehen<sup>29,30</sup>. Ausserdem stört Pyridintrifluoracetat als breiter Peak mit relativ niedrigem Rf-Wert die Detektion der Glykolaldehyd- und Triosen-Trifluoracetate im Gaschromatogramm erheblich.

Bei der <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie treten diese Schwierigkeiten nicht auf, da die Gleichgewichtsmische direkt im jeweiligen Lösungsmittel gemessen werden können. Dafür ergeben sich jedoch im allgemeinen bei der Signalzuordnung Probleme, die bei komplizierteren Gemischen nur mit Hilfe von (zur Zeit noch nicht verfügbar) Vergleichssubstanzen zu lösen sind. In den Fällen jedoch, in denen eine Substanz sehr stark dominiert, ist eine eindeutige Signalzuordnung möglich (Tabelle 2).

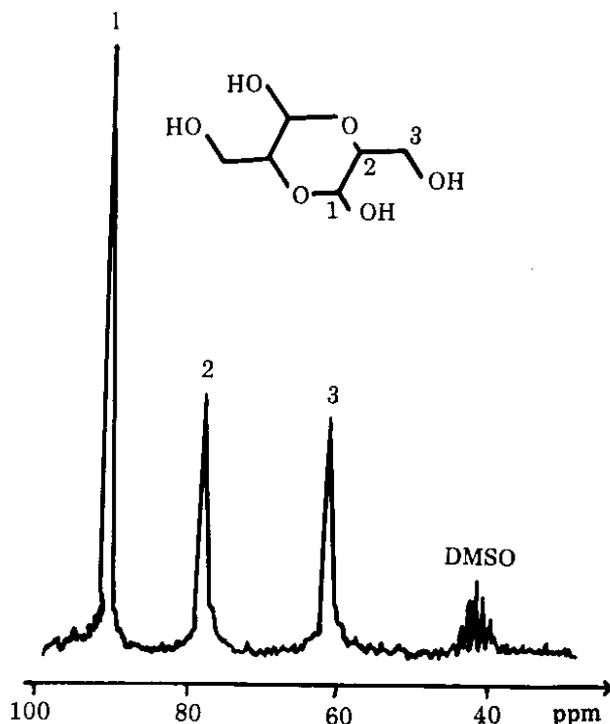


Abb.2. PFT-<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von glycerinaldehyd in Dimethylsulfoxid-d<sub>6</sub> bei 30°C. nach 10 Minuten. Akkumulation 872 Scans, pulsweite 5 s, Plusintervall 0.8s; 2500 Hz.

Tabelle 4: Interpretation der wichtigsten Fragmentionen von TFA-Dihydroxiaceton. Trennbedingungen siehe Abb. 1, Messbedingungen siehe Tabelle 1.

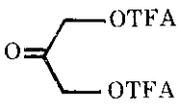
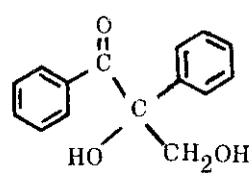
m/e	relative Intensität in % des Basispeaks	Fragmentation	Struktur von M
282	1	M	
169	7	M-TFAO	
155	30	M-TFAOCH <sub>2</sub>	
127	60	TFAOCH <sub>2</sub>	
99	55	M-(TFAOH+CF <sub>3</sub> )	

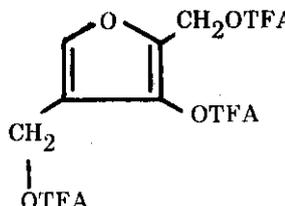
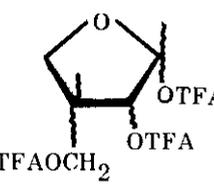
Tabelle 5: Interpretation der wichtigsten Fragmentionen des trifluoracetylierten KUSIN-Produkts. Messbedingungen (Direkteinlass) siehe Tabelle 1.

m/e	Intensität in % des Basispeaks	Fragment-Ion	Struktur von M
242	1	M	
212	2	M-CH <sub>2</sub> O	
137	66	M-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO	
119	54	137-H <sub>2</sub> O	
107	31	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CHOH	
105	100	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CO	
77	78	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	

Die vorliegenden Ergebnisse machen deutlich, dass die in den Reaktionsschemata<sup>8-11</sup> der Formose-Reaktion üblichen Formulierungen der niederen Zwischenprodukte als monomere Aldehyde beziehungsweise Ketone nur grobe Näherungen darstellen. Im allgemeinen reichen diese Näherungsformeln zwar aus, da sich die Gleichgewichte relativ rasch einstellen. Feinere Effekte wie zum Beispiel die ausgeprägte Carbonylaktivität von Dihydroxiaceton im Vergleich zu Glykolaldehyd und Glycerinaldehyd bei Aldoladditionen in wässriger Lösung lassen sich jedoch nur verstehen, wenn man berücksichtigt, dass Dihydroxiaceton weitgehend als freies Keton, Glykol- und Glycerinaldehyd dagegen als Hydrate vorliegen (Tabelle 2). Damit kann auch die erstaunlich leichte Bildung der Dendroketoose durch Selbstaddition

im Rahmen der Formose-Reaktion erklärt werden, denn die Nichthydratisierung der Carbonylgruppe des Dihydroxiacetons wirkt sich nicht nur auf die Carbonylaktivität, sondern auch auf die des  $\alpha$ -ständigen Kohlenstoffatoms und damit auf die Reaktivität als Methylenelemente günstig aus. Die endgültigen Beweise der verzweigten Dendroketoose-Struktur des UTKIN-Produkts (Tabelle 6) und der Hydroximethylbenzoin-Struktur des KUSIN-Produkts (Tabelle 2 und 5) sind in Übereinstimmung mit den Strukturen, die man für einen Aldolmechanismus erwarten muss. Wir sehen darin eine wesentliche Stütze unserer Vermutung, dass die Zuckeraufbaureaktionen im Rahmen der Formose-Reaktion generell vom Aldoltyp sind und halten dementsprechend andere vorgeschlagene Reaktionstypen wie Acyloin-

Tabelle 6: Interpretation der wichtigsten Fragmentationen des trifluoracetylierten UTKIN-Produkts. Trennbedingungen siehe Abb. 1, Messbedingungen siehe Tabelle 1.

m/e	Fragment - Ion	rel. Int.in%	Strukturen von M' und M
432	M'=M-2TFAOH	1	<p>M' =</p>  <p>M =</p> 
363	M'-CF <sub>3</sub>	1	
319	M'-TFAO	1	
238	M'-2TFA	3	
222	M'-(TFAO+TFA)	15	
221	M'-(TFAOH+TFA)	100	
205	M'-(TFAO+TFAOH)	3	
192	M'-(TFAOH+TFA+HCO)	28	
191	M'-(TFAOH+TFA+CH <sub>2</sub> O)	14	
164	M'-(TFAO+TFAOH <sub>2</sub> +CO)	15	
137	M'-(2TFAO+CF <sub>3</sub> )	10	
125	M'-(TFAO+2TFA)	27	
109	M'-(TFA+2TFAO)	100	
108	M'-(TFA+TFAO+TFAOH)	80	
79	M'-(2TFAO+TFAOCH <sub>2</sub> )	58	

mechanismen<sup>31</sup> und Hydridübertragungen<sup>32</sup> für unwahrscheinlich. Auch dem von LANGENBECK<sup>27</sup> vorgeschlagenen Autokatalysemechanismus, in dem das KUSIN-Produkt eine zentrale Rolle spielt, messen wir höchstens eine untergeordnete Bedeutung zu. Das KUSIN-Produkt hat zwar die von LANGENBECK vorgeschlagene Struktur, zeigt aber bei längerer Einwirkung von Alkali keine ausgeprägte Tendenz, "aktiven Formaldehyd" abzuspalten. Vielmehr wird es unter den Bedingungen der Formose-Reaktion nach 25 Stunden zu etwa 50 % zu Benzoesäure (elementaranalytisch, massenspektrometrisch) zersetzt. Schliesslich mochten wir noch darauf hinweisen, dass die beobachtete Bevorzugung der dimeren Formen in Dimethylsulfoxid (Abb. 2) für die gezielte Synthese niederer Zucker durch Formose-Reaktion in entsprechenden Lösungsmitteln bedeutsam werden konnte. Trotz zahlreicher Versuche<sup>4,33</sup> ist eine grösstenteils befriedigende Anreicherung dieser Formose-Zwischenprodukte, die vor allem für die Synthese von Glykol und Glycerin interessant waren, bisher nicht gelungen.

### Experimentelles

#### Derivatisierung:

Ein geeigneter Volumanteil des Reaktionsgemisches, der etwa 300  $\mu$ g Gelöstes enthält, wird eine Stunde lang im Ölvakuum über Diphosphorpentoxid im Ölpumpenvakuum getrocknet und anschliessend mit 200  $\mu$ l einer Mischung aus Methylenchlorid und Trifluoressigsäureanhydrid (Volumverhältnis 2:1) in einem Schraubdeckelglas mit Teflonscheibe drei Stunden lang bei Zimmertemperatur stehengelassen. 0,1 - 1,0  $\mu$ l des Derivats werden direkt in den Gaschromatographen eingespritzt.

#### Gaschromatographie/Massenspektrometrie :

Für die gekoppelte Gaschromatographie/Massenspektrometrie wird ein LKB 9000 Kombinationsgerät benutzt. Die Trennung erfolgt auf einer drei Meter langen Glassäule mit 3% OV 17 auf Chromosorb WAW.

Trägergasgeschwindigkeit: 20 ml Stickstoff pro Minute.  
Einlasstemperatur: 150°C. Säulentemperatur: 60 bis 100°C. Temperaturprogramm: 5°C pro Minute. Die Massenspektren werden bei 70eV Ionisierungsenergie, 250° Ionenquellentemperatur und 3,5 kV Beschleunigungsspannung aufgenommen.

#### PFT-<sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie :

Die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren werden mit einem HFX-90-Multikernspektrometer (22,63 MHz) der Fa. Bruker aufgenommen. Die Spektrenakkumulation erfolgt mit einem Fabritek - 1074-Rechner. Die Fourier-Analyse wird mit einem PDP-8-P-Computer der Fa. Digital durchgeführt. Die chemischen Verschiebungen sind auf Tetramethylsilan bezogen.

#### KUSIN-Produkt :

In eine Mischung aus 60 ml Wasser, 40 ml Methanol, 20 ml Ethanol und 20 ml 35%igem wässrigem Formalin werden 2,0 g Calciumhydroxid und 2,12 g Benzoin eingetragen. Das Reaktionsgemisch wird 85 Minuten lang bei 40°C thermostatisiert, dann auf 0°C abgekühlt, mit 100 ml 1 N Salzsäure angesäuert und mit 250 ml Wasser verdünnt. Dann wird dreimal mit je 200 ml Ether extrahiert und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des Ethers hinterbleiben 2,2 g eines gelben Sirups, der nach mehreren Monaten im Exsikkator grosstenteils kristallisiert. Rohausbeute: (als Hydroxymethylbenzoin): 91 % d.Th.

Für die spektroskopischen Analysen wird das Produkt mehrfach mit heissem Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert.  $F_p = 85^\circ\text{C}$ .

Elementaranalyse für  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3$  (242,29):

Ber. : C 74,35      H 5,84

Gef. : C 74,29      H 5,89.

#### UTKIN-Produkt :

In eine Lösung von 10 g Dihydroxiaceton in Wasser werden zehn Minuten lang 1,0 g Calciumhydroxid eingerührt. Dann wird mit Oxalsäure neutralisiert, filtriert und das gelbe Filtrat im Wasserstrahlvakuum bei 35°C vorsichtig eingengt. Der so erhaltene Sirup wird mehrfach in absolutem Methanol aufgenommen und mit Äther wieder ausgefällt. Das weisse Produkt wird nach kurzer Zeit wieder gelb und sirupös und besteht zu 93% aus Dendroketo- und zu 7% aus Dihydroxiaceton (flüssigkeitschromatographisch bestimmt). Ausserdem werden noch Spuren von Glycerinaldehyd und unverzweigten Ketohexosen gefunden (gaschromatographisch/massenspektrometrisch bestimmt). Es ist uns bisher nicht gelungen, die Dendroketo- kristallin zu erhalten.

#### Literaturverzeichnis

1. T. Miszno und A.H. Weiss, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **29**, 173 (1974).
2. E. Pfeil und G. Schroth, *Chem. Ber.* **85**, 293 (1952).
3. K. Runge und R. Mayer, *Liebigs Ann.* **707**, 161 (1967).
4. W. Langenbeck, K.H. Kruger, K. Schwarzer und J. Welker, *J. Prakt. Chem.* **3**, 196 (1956).
5. L. Orthner und L. Gerisch, *Biochem. Z.* **259**, 30 (1933).
6. O. Loew, *Chem. Ber.* **21**, 270 (1888).
7. A. Butlerow, *Liebigs Ann.* **120**, 295 (1861).
8. E. Pfeil und H. Ruckert, *Liebigs Ann.* **641**, 121 (1961).
9. H. Ruckert, E. Pfeil und G. Scharf, *Chem. Ber.* **98**, 2558 (1965).
10. G. Harsch, W. Voelter und H. Bauer, *Z. Naturforsch.* **32**, 826 (1977).
11. G. Harsch, H. Bauer und W. Voelter, *Liebigs Ann.*, im Druck.
12. G. Harsch, M. Harsch und W. Voelter, *Z. Naturforsch.*, im Druck.
13. R. K. Summerbell und L. K. Rothen, *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 3241 (1941).
14. K.L. William und W.S.J. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 4623 (1961).
15. A. Wohl und C. Neuberg, *Chem. Ber.* **33**, 3095 (1900).
16. H.C. Herz, J. Edelman und V. Ginsburg, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 5160 (1954).
17. G.C.S. Collins und W.O. George, *J. Chem. Soc. (B)*, 1352 (1971).
18. J.C. Jochims und G. Taigel, *Tetrahedron Lett.* 5483 (1968).
19. H.O.L. Fischer, C. Taube und E. Baer, *Chem. Ber.* **60**, 479 (1927).
20. H.O.L. Fischer und L. Feldmann, *Chem. Ber.* **62**, 854 (1929).
21. L.M. Utkin, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **67**, 301 (1949) — siehe auch *C. A.* **44**, 3910 (1950).
22. L.M. Utkin, *Chem. USSR* **25**, 499 (1955) — siehe auch *C. A.* **50**, 3228 (1956).
23. A. Kusin, *Chem. Ber.* **68**, 619 (1935).
24. A. Kusin, *Chem. Ber.* **68**, 1494 (1935).
25. A. Kusin, *Chem. Ber.* **68**, 2169 (1935).
26. R. Mayer, K. Runge und H. Drechsel, *Z. Chem.* **3**, 134 (1963).
27. W. Langenbeck, *Naturwiss.* **1**, 30 (1942).
28. W.A. König, H. Bauer, W. Voelter und E. Bayer, *Chem. Ber.* **106**, 1905 (1973).
29. J.C. Speck, *Advances Carbohydr. Chem.* **13**, 63 (1958).
30. D. Gutsche, D. Redmore, R.S. Buriks, K. Nowotny, M. Grassner und C.W. Armbruster, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 1235 (1967).

31. P. Karrer und E. Krauss, *Helv. Chim. Acta* **14**, 820 (1931).
32. A.H. Weiss und T. John, *J. Catal.* **32**, 216 (1974).
33. A.H. Weiss, H. Tambawala, R.D. Partridge und J. Shapira, *Dechema Monograph.* **68**, 239 (1971).