

KRISTALL- UND MOLEKÜLSTRUKTUR DES MONO-*O*-ISOPROPYLIDENDERIVATES DER DIMEREN 1,6-ANHYDRO- β -D-*arabino*-HEXOPYRANOS-3-ULOSE*†

PETER KÖLL§

Fachbereich 4 (Naturwissenschaften) der Universität Oldenburg, Ammerländer Heerstr. 67–99, D-2900 Oldenburg (Bundesrepublik Deutschland)

UND JÜRGEN KOPF

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13 (Bundesrepublik Deutschland)

(Eingegangen am 16. Januar 1978; angenommen in revidierter Form am 2. Juni 1978)

ABSTRACT

Acetonation of dimeric 1,6-anhydro- β -D-*arabino*-hexopyranos-3-ulose yields, besides a monomeric di-*O*-isopropylidene compound, the dimer **2**, which crystallizes in space group $P2_12_12_1$ with $a = 1.3680$ (9), $b = 1.0686$ (7), and $c = 1.0319$ (7) nm, $Z = 4$. The crystal and molecular structure of **2** have been determined by X-ray analysis with direct methods and was refined to a final R_w of 5.55% for 2468 reflections. Compound **2** has not the same dimeric structure as the parent compound with a central 1,4-dioxane ring, but contains instead a central 1,3-dioxolane ring. The pyranose ring bearing the isopropylidene group adopts an almost ideal sofa conformation, with a nearly planar arrangement of C-1, C-2, C-3, C-4, and C-5. By analogy, it was concluded that the dimeric mono-*O*-isopropylidene derivative **7** of 1,6-anhydro- β -D-*xylo*-hexopyranos-3-ulose has the same asymmetric structure. The 360-MHz ^1H -n.m.r. spectra of both compounds are in full agreement with the proposed structures.

ZUSAMMENFASSUNG

Umsetzung der dimeren 1,6-Anhydro- β -D-*arabino*-hexopyranos-3-ulose mit Aceton liefert neben einer monomeren Di-*O*-isopropylidenverbindung das Dimere **2**, das in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ kristallisiert mit $a = 1,3680$ (9), $b = 1,0686$ (7) und $c = 1,0319$ (7) nm, $Z = 4$. Die Kristall- und Molekülstruktur von **2** wurde röntgenographisch mittels direkter Methoden bestimmt und bis zu einem endgültigen R_w -Wert von 5,55 % für 2468 Reflexe verfeinert. Verbindung **2** besitzt nicht die gleiche symmetrische dimere Struktur wie die Ausgangsverbindung mit zentralem 1,4-Dioxanring, sondern enthält stattdessen einen zentralen 1,3-Dioxolanring. Der

*Herrn Professor Dr. K. Heyns zum 70. Geburtstag gewidmet.

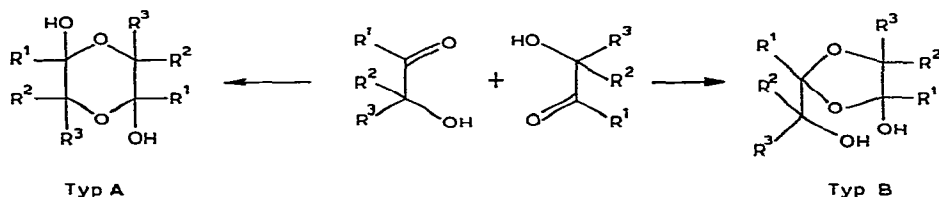
†Dimere Halbacetale von 1,6-Anhydrohexosulosen. Teil V. IV. Mitteil. siehe Zitat 10.

§Korrespondenzautor.

Pyranosering, der die Isopropylidengruppe trägt, liegt in einer nahezu idealen Sofa-Konformation vor, wobei C-1, C-2, C-3, C-4 und C-5 annähernd in einer Ebene liegen. Es wird angenommen, daß analog hierzu die dimere Mono-*O*-isopropylidenverbindung der 1,6-Anhydro- β -D-*xyl*o-hexopyranos-3-ulose ebenfalls eine entsprechende unsymmetrische Struktur besitzt. Die 360-MHz- $^1\text{H-N.m.r.}$ -Spektren beider Verbindungen stehen in vollem Einklang mit den vorgeschlagenen Strukturen.

EINLEITUNG

α -Hydroxycarbonylverbindungen liegen häufig als dimere Halbketale vor. Dies gilt insbesondere für die kristallinen Verbindungen sowie für Lösungen dieser Substanzen in aprotischen Lösungsmitteln wie z.B. Dimethylsulfoxid. Die bekanntesten Beispiele aus der Kohlenhydratchemie im weiteren Sinne sind die Dimeren des Glykolaldehyds¹, des Glycerinaldehyds², des Lactaldehyds³, des Dihydroxyacetons⁴, des Acetoins⁵ und der Dehydroascorbinsäure⁶. Allgemein werden zwei Hauptgruppen dimerer Strukturen beobachtet. Einmal sind beide Hydroxylgruppen an der Verknüpfung des Monomeren beteiligt, was zur Ausbildung eines zentralen



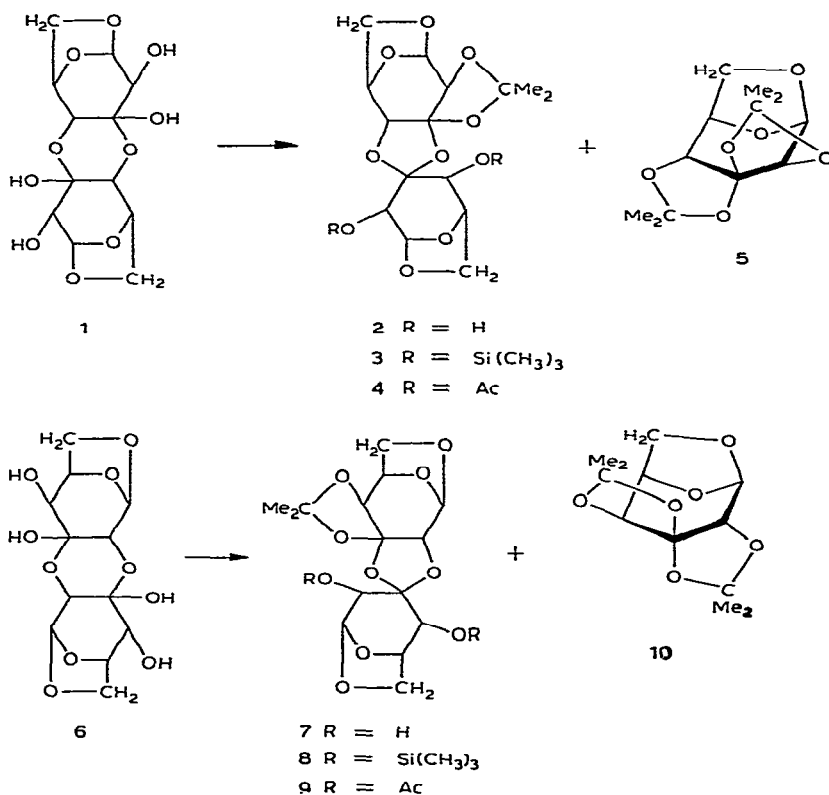
1,4-Dioxanringes führt (Typ A) und zum anderen kann auch nur eine Hydroxylgruppe die Verknüpfung unter Ausbildung eines zentralen 1,3-Dioxolanringes bewirken (Typ B). Im ersten Fall resultieren symmetrische Strukturen mit entsprechend einfachen N.m.r.-Spektren, während im zweiten Fall unsymmetrische Dimere entstehen.

In einer Reihe von Untersuchungen im Arbeitskreis von Heyns⁷⁻¹⁰ konnten wir nachweisen, daß auch die isomeren 1,6-Anhydrohexosulosen sowohl im Kristall als auch in geeigneten Lösungsmitteln als Dimere vorliegen. Dies allerdings nur, wenn eine axiale Hydroxylgruppe in α -Stellung zur Carbonylgruppe vorhanden ist, wobei die Verknüpfung der Monomeren über diese Hydroxylgruppe erfolgt. Es wurden beide vorgenannten Verknüpfungsarten beobachtet, wobei bisher keine Gesetzmäßigkeiten in Bezug auf den vorgefundenen Verknüpfungstyp feststellbar waren. Diese Dimeren können in Pyridin unzersetzt in die Trimethylsilylether überführt werden, die aufgrund ihrer Flüchtigkeit und guten Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln für Strukturuntersuchungen wertvoll sind. Acetylierung mit Acetanhydrid in Pyridin liefert hingegen nur in Ausnahmefällen die Acetate der Dimeren (zumindest bei längeren Reaktionszeiten)¹⁰, während sonst vorwiegend die sich von den Monomeren ableitenden Endiol- bzw. Enolonacetate gebildet werden^{11,12}.

[Acetylierung des Dimeren-Gemisches der 1,6-Anhydro- β -D-*ribo*-hexopyranos-3-ulose („3-Ketoglucosan“) liefert eine Reihe dimerer Acetate, deren Struktur bisher nicht aufgeklärt wurde; vergl. Zitat 11.] Auch *O*-Isopropylidenderivate der dimeren 1,6-Anhydrohexosulosen konnten dargestellt werden^{7,8}. An einem dieser *O*-Isopropylidenderivate wurde jetzt eine Röntgenstrukturanalyse vorgenommen, um Unsicherheiten in Bezug auf die Struktur, die mit anderen Methoden nicht sicher entscheidbar waren, zu beseitigen. Hierbei zeigte sich, daß die bisher vorgeschlagene Struktur⁷ insgesamt revidiert werden muß.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Werden die dimere 1,6-Anhydro- β -D-*arabino*-hexopyranos-3-ulose [Di(1,6-anhydro- β -D-*arabino*-hexopyranos-3-ulose)-*cis,cis*-3,4':4,3'-dihalbacetal] (1) und die dimere 1,6-Anhydro- β -D-*xylo*-hexopyranos-3-ulose [Di(1,6-anhydro- β -D-*xylo*-hexopyranos-3-ulose)-*cis,cis*-2,3':3,2'-dihalbacetal] (6) in Gegenwart von Perchlorsäure mit Aceton umgesetzt, so entstehen jeweils zwei leicht trennbare Verbindungen. Zwei dieser Verbindungen wurden als die jeweiligen Di-*O*-isopropylidenverbindungen (5 und 10, resp.) der Hydrate der Monomeren erkannt⁷. Bei den beiden anderen



Substanzen handelte es sich um die Mono-*O*-isopropylidenverbindungen **2** und **7** mit dimerer Struktur. Weitere Umsetzung mit Hexamethyldisilazan-Chlortrimethylsilan in Pyridin führte zu den bis(*O*-trimethylsilyl)ethern **3** und **8**. Zum Zeitpunkt der ursprünglichen Untersuchung⁷ bestand kein Anlaß daran zu zweifeln, daß sich diese *O*-Isopropylidenverbindungen von den symmetrischen dimeren Ausgangsverbindungen ableiteten, deren Struktur durch N.m.r.-Spektroskopie, Derivatisierung und Molmassenbestimmung eindeutig bewiesen werden konnte. Allerdings war nicht ganz verständlich, warum sich nur Mono-, und keine dimeren Di-*O*-isopropylidenverbindungen bildeten. Die späteren Untersuchungen⁸⁻¹⁰ ergaben auch die Existenz unsymmetrischer Dimerer des Typs **B** in der Reihe der 1,6-Anhydrohexosulosen. Im Falle einer derartigen Verknüpfung auch in den *O*-Isopropylidenderivaten **2** und **7** wäre die Bildung von Mono-*O*-isopropylidenderivaten verständlicher. Da mit den üblichen Methoden der Strukturaufklärung bei den Dimeren des Typs **B** in den vorliegenden Fällen zwischen zwei vergleichsweise gleich wahrscheinlichen Stereoisomeren nicht unterschieden werden kann, wurde von **2** eine Kristallstrukturanalyse angefertigt.

Röntgenstrukturanalyse von 2. — Verbindung **2** kristallisiert aus Aceton-Petrolether in Form von farblosen Quadern, Schmp. 209°. Die mittels üblicher Methoden gefundenen kristallographischen Daten sind in der Tabelle I angegeben. Zur Sammlung der integrierten Intensitäten wurde ein Kristall der Größe 0,7 × 0,4 ×

TABELLE I

KRISTALLOGRAPHISCHE UND RÖNTGENOGRAPHISCHE DATEN FÜR **2**

Molformel	C ₁₅ H ₂₀ O ₁₀	Molmasse	360,32
Orthorhombisch, Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (D ₂ ⁴ , No. 19), Z = 4		
Gitterkonstanten (nm)			
	<i>a</i> = 1,3680 (9)		
	<i>b</i> = 1,0686 (7)		
	<i>c</i> = 1,0319 (7)		
	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$		
Zellvolumen (nm ³)	1,50848		
Dichte (<i>D_x</i> , g·cm ⁻³)	1,59; F(0, 0, 0) = 760		
Philips-Diffraktometer	PW 1100		
MoK α -Strahlung, λ	= 71,073 pm, μ	= 1,46 cm ⁻¹	

0,2 mm auf einem automatischen Vierkreis-Diffraktometer bis zu einem maximalen Beugungswinkel von θ 30° nach der $\theta/2\theta$ -Scan-Technik vermessen. Insgesamt wurden die Intensitäten von 2499 symmetrieunabhängigen Reflexen bestimmt. Die üblichen Korrekturen der Intensitäten und die Datenreduktion besorgte ein in Anlehnung an Hornstra und Stubbe¹³ geschriebenes Programm. Auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet. Die Strukturbestimmung und Verfeinerung geschah wie folgt:

Nachdem das Phasenproblem mit Hilfe der Direktmethode unter Benutzung des Programmsystems¹⁴ MULTAN 74 gelöst werden konnte, wurden zur Struktur-

TABELLE II

ATOMPARAMETER ($\times 10^4$) DER C- UND O-ATOME DES DIMEREN 2 MIT ANISOTROPEN TEMPERATURFAKTOREN ($\times 10^4$)^a

Atome	x	y	z	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C-1	9760 (1)	7476 (2)	9007 (2)	209 (8)	281 (9)	294 (9)	-6 (8)	-31 (7)	9 (7)
C-2	8673 (1)	7820 (2)	9100 (2)	215 (8)	233 (8)	236 (8)	-23 (7)	-16 (7)	-22 (7)
C-3	8083 (1)	7546 (2)	7850 (2)	195 (7)	229 (8)	227 (8)	-32 (7)	-5 (7)	-17 (7)
C-4	8633 (1)	7016 (2)	6675 (2)	231 (8)	299 (9)	267 (9)	-39 (8)	12 (7)	-36 (7)
C-5	9715 (2)	6848 (2)	6956 (2)	219 (8)	331 (10)	304 (10)	-52 (9)	34 (8)	-30 (8)
C-6	10237 (2)	8123 (3)	7009 (2)	280 (10)	408 (11)	344 (11)	-6 (10)	24 (9)	-109 (9)
C-7	7661 (1)	9466 (2)	8705 (2)	235 (8)	238 (9)	298 (9)	-37 (8)	-7 (8)	-5 (7)
C-8	6800 (2)	9154 (3)	9575 (3)	285 (10)	425 (13)	440 (13)	-19 (12)	57 (10)	70 (10)
C-9	7690 (2)	10812 (2)	8292 (3)	478 (13)	223 (9)	469 (13)	-32 (10)	-32 (12)	-4 (9)
O-1	10330 (1)	8382 (2)	8365 (2)	270 (7)	398 (8)	333 (8)	-55 (7)	22 (6)	-115 (6)
O-2	8558 (1)	9126 (1)	9304 (2)	234 (6)	269 (7)	385 (8)	-108 (6)	-61 (6)	7 (6)
O-3	7651 (1)	8704 (1)	7549 (1)	297 (7)	220 (6)	276 (7)	-7 (6)	-52 (6)	12 (6)
O-4	8203 (1)	5835 (2)	6424 (2)	266 (6)	338 (8)	391 (8)	-163 (7)	77 (7)	-64 (6)
O-5	9834 (1)	6377 (2)	8252 (2)	282 (7)	283 (7)	371 (8)	-11 (7)	-3 (7)	46 (6)
C-1'	5465 (2)	5636 (2)	6617 (2)	254 (9)	373 (11)	361 (11)	38 (9)	-82 (8)	-31 (8)
C-2'	6442 (2)	6124 (2)	6125 (2)	317 (9)	294 (9)	230 (8)	6 (7)	-53 (8)	-31 (8)
C-3'	7282 (1)	5779 (2)	7053 (2)	212 (7)	256 (8)	252 (8)	-55 (7)	-8 (7)	-23 (7)
C-4'	7150 (2)	4436 (2)	7587 (2)	284 (9)	266 (9)	296 (9)	-30 (8)	-54 (8)	6 (8)
C-5'	6076 (2)	4158 (2)	7864 (2)	327 (9)	278 (9)	344 (10)	43 (9)	-19 (9)	-56 (8)
C-6'	5587 (2)	5112 (2)	8760 (3)	400 (12)	417 (12)	380 (12)	45 (11)	84 (10)	7 (10)
O-1'	5250 (1)	6069 (2)	7879 (2)	351 (8)	383 (8)	479 (10)	25 (8)	82 (8)	45 (7)
O-2'	6395 (2)	7416 (2)	5828 (2)	552 (10)	346 (8)	373 (9)	128 (7)	-169 (9)	-93 (8)
O-3'	7357 (1)	6620 (1)	8116 (1)	239 (6)	242 (6)	256 (6)	-53 (5)	-2 (5)	-47 (5)
O-4'	7485 (1)	3546 (2)	6690 (2)	348 (8)	286 (7)	517 (11)	-126 (7)	-55 (8)	18 (6)
O-5'	5525 (1)	4315 (2)	6690 (2)	314 (7)	332 (8)	442 (9)	-17 (7)	-97 (7)	-88 (6)

^aStandardabweichungen in Klammern.

bestimmung die 250 höchsten E -Werte verwendet ($E > 1,56$). Aus dem nach den bekannten Kriterien bestimmten besten Vorschlag wurde eine Elektronendichteverteilung mit den normalisierten Strukturamplituden als Fourierkoeffizienten berechnet. Diese E -Synthese zeigte die Positionen aller 25 Nicht-Wasserstoffatome. Während der anschließenden Verfeinerung ließen sich auch die Positionen aller 20 Wasserstoffatome sicher lokalisieren.

Die Struktur, in der die C- und O-Atome mit anisotropen und die H-Atome mit isotropen Temperaturfaktoren versehen waren, wurde nach der Methode der kleinsten Quadrate mit Hilfe des Programmsystems¹⁵ SHEL-X verfeinert. Unter Einbeziehung von 2468 Strukturamplituden (ohne 24 zu 0 gefundene sowie 7 Sekundärextinktion zeigende Reflexe) konvergierte die Verfeinerungsrechnung bei einem R 0,055, wobei R wie folgt definiert ist:

$$R = [\sum_{hkl} w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum_{hkl} w|F_o|^2]^{0,5}.$$

Die im letzten LSQ-Zyklus berechneten Parameteränderungen betrugen im Mittel weniger als 1/3 der Standardabweichung. Die endgültigen Atomparameter sind in den Tabellen II und III angegeben.

Die Abbildung 1 zeigt eine ORTEP-Darstellung¹⁶ der Molekülstruktur von **2**, aus der auch die Bezifferung der Atome hervorgeht. Aus der Abbildung ist klar

TABELLE III

ATOMPARAMETER ($\times 10^3$) UND ISOTROPE TEMPERATURFAKTOREN ($\times 10^3$) DER HYDROGENATOME IM DIMEREN **2**^a

Atome	x	y	z	U
H-1	1003 (2)	735 (3)	980 (3)	36 (8)
H-2	837 (2)	730 (2)	982 (2)	8 (5)
H-4	847 (2)	756 (3)	594 (3)	18 (6)
H-5	1002 (2)	624 (3)	644 (3)	34 (8)
H-61	980 (3)	878 (3)	662 (3)	44 (9)
H-62	1088 (3)	809 (3)	658 (3)	52 (9)
H-81	688 (3)	828 (3)	989 (3)	52 (9)
H-82	680 (3)	977 (3)	1034 (3)	46 (9)
H-83	626 (3)	927 (3)	905 (3)	48 (9)
H-91	771 (3)	1136 (4)	896 (4)	75 (14)
H-92	820 (3)	1097 (3)	768 (4)	50 (9)
H-93	706 (4)	1103 (4)	786 (5)	90 (15)
H-1'	496 (3)	583 (4)	614 (3)	62 (11)
H-2'	662 (2)	572 (2)	530 (3)	28 (6)
H-4'	751 (2)	443 (3)	843 (3)	31 (7)
H-5'	599 (2)	332 (3)	813 (3)	39 (8)
H-61'	602 (2)	551 (3)	938 (3)	35 (7)
H-62'	504 (3)	473 (3)	923 (3)	41 (9)
H-O2'	651 (3)	780 (4)	649 (4)	57 (11)
H-O4'	814 (3)	360 (3)	656 (3)	59 (11)

^aStandardabweichungen in Klammern.

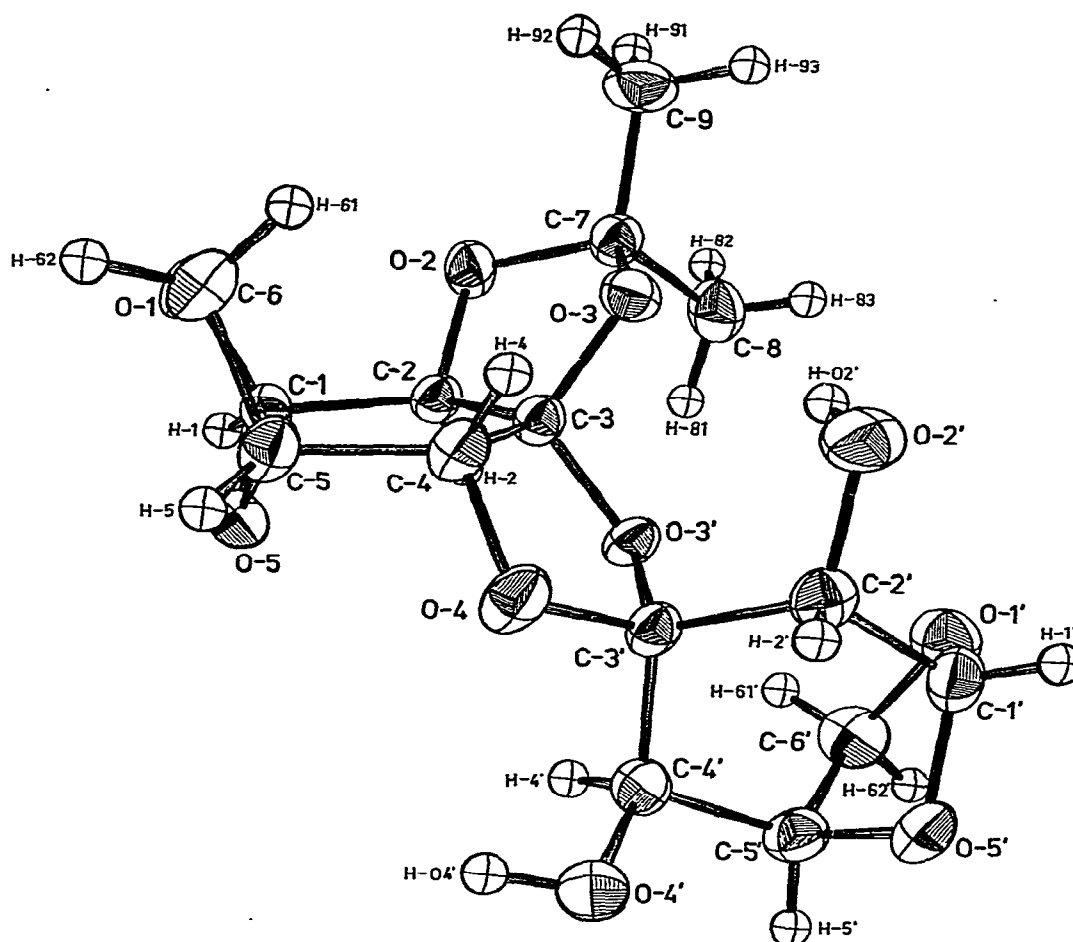


Abb. 1. Bezifferung der Atome und ORTEP-Darstellung¹⁶ von 2.

ersichtlich, daß in 2 ein Dimeres mit zentralem 1,3-Dioxolanring vorliegt*. Dies bedeutet, daß bei der Reaktion des Ausgangsdimeren mit Aceton eine Umlagerung des Gerüsts stattgefunden hat. Die Struktur enthält zwar noch zwei freie Hydroxylgruppen, diese sind jedoch so angeordnet, daß keine weitere Reaktion mit Aceton möglich ist. Somit ist auch das Fehlen einer zweiten Isopropylidengruppe im Molekül erklärt, was beim ursprünglichen Strukturvorschlag nicht der Fall war⁷. Weiterhin ist die Art der Verknüpfung um C-3' eindeutig bestimmt: Von den beiden Möglichkeiten findet sich in 2 diejenige, bei der C-3 mit C-3' über das axiale O-3' verbunden ist und C-4 mit C-3' über das äquatoriale (in Bezug auf C-3') O-4. Grundsätzlich wäre auch der umgekehrte Fall denkbar, wobei keine größeren energetischen Unter-

*Ein Dimeres des Typs B wurde durch Röntgenstrukturanalyse auch in der kristallinen D-*threo*-Hexo-2,5-diulose vorgefunden¹⁷.

schiede zwischen den alternativen Strukturen erkennbar sind. Allerdings leitet sich die vorgefundene Art der Verknüpfung direkter von derjenigen der Ausgangsverbindung ab. Sie kann durch Lösen nur einer Bindung des Ausgangsproduktes entstehen, während anderenfalls die völlige Spaltung in die monomeren Einheiten Voraussetzung wäre. Entsprechend unseren Nomenklaturvorschlägen (vergl. Fußnoten der Zit. 8 und 9) wäre **2** als 2,3-*O*-Isopropylidenderivat des Di(1,6-anhydro- β -D-*arabino*-hexopyranos-3-ulose)-3 α ,3' β :3' α ,4-halbacetal-anhydrids zu bezeichnen, wobei die Präfixe α und β zusätzlich Verwendung finden, um die Konfigurationen an C-3 und C-3' (zusätzlichen anomeren Zentren) eindeutig festzulegen.

Mit dieser Arbeit wird die röntgenographisch bestimmte Struktur eines weiteren Anhydrozuckers vorgelegt, der das 6,8-Dioxabicyclo[3.2.1]octan-System enthält (dies sogar zweimal). Bekannt wurden bisher entsprechende Untersuchungen an der 1,6-Anhydro- β -D-glucopyranose¹⁸ sowie dessen Triacetat¹⁹, der 2,7-Anhydro- β -D-*altro*-heptulopyranose („Sedoheptulosan“)²⁰, der 1,6:2,3-Dianhydro- β -D-gulopyranose²¹, der 1,6-Anhydro-3,4-*O*-isopropyliden- β -D-talopyranose²², der 2,3-Di-*O*-acetyl-1,6-anhydro- β -D-galactopyranose²³ sowie der 3-Amino-1,6-anhydro-3-desoxy- β -D-glucopyranose²⁴ und dessen Hydrochlorid²⁵. Ein ausführlicher Vergleich der in den Tabellen IV und V für **2** gefundenen Bindungsabstände und Bindungswinkel mit den Werten der anderen Verbindungen würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen. Grundsätzlich werden jedoch, abgesehen von gewissen Besonderheiten um C-3 und C-3', keine herausragenden Differenzen zu den übrigen vorgenannten Verbindungen beobachtet.

Interessanter ist ein Vergleich der Ringgeometrien. Alle bisher bekannten Röntgenstrukturanalysen zeigen eine Abflachung des Pyranoseringes an C-3. Her-

TABELLE IV

BINDUNGSABSTÄNDE (IN nm) ZWISCHEN C- UND O-ATOMEN IM DIMEREN **2**^a

C-1-O-1	0,1409	C-1'-O-1'	0,1413
C-1-O-5	0,1413	C-1'-O-5'	0,1416
C-2-O-2	0,1421	C-2'-O-2'	0,1415
C-3-O-3	0,1406	C-3'-O-3'	0,1422
C-4-O-4	0,1416	C-4'-O-4'	0,1403
C-5-O-5	0,1438	C-5'-O-5'	0,1436
C-6-O-1	0,1432	C-6'-O-1'	0,1444
C-7-O-2	0,1422		
C-7-O-3	0,1444		
C-3-O-3'	0,1428	C-3'-O-4	0,1418
C-1-C-2	0,1535	C-1'-C-2'	0,1522
C-2-C-3	0,1549	C-2'-C-3'	0,1541
C-3-C-4	0,1535	C-3'-C-4'	0,1548
C-4-C-5	0,1519	C-4'-C-5'	0,1527
C-5-C-6	0,1539	C-5'-C-6'	0,1530
C-7-C-8	0,1518		
C-7-C-9	0,1501		

^aStandardabweichungen maximal 0,3 pm.

TABELLE V

BINDUNGSWINKEL (IN GRAD) ZWISCHEN C- UND O-ATOMEN IM DIMEREN 2^a

O-1-C-1-O-5	105,8	O-1'-C-1'-O-5'	106,8
C-2-C-1-O-1	113,7	C-2'-C-1'-O-1'	112,3
C-2-C-1-O-5	107,6	C-2'-C-1'-O-5'	108,0
C-1-C-2-O-2	110,6	C-1'-C-2'-O-2'	111,5
C-3-C-2-O-2	104,6	C-3'-C-2'-O-2'	113,7
C-3-C-2-C-1	114,1	C-3'-C-2'-C-1'	111,4
C-2-C-3-O-3	103,7	C-2'-C-3'-O-3'	112,4
C-4-C-3-O-3	110,8	C-4'-C-3'-O-3'	108,6
C-4-C-3-C-2	118,2	C-4'-C-3'-C-2'	110,9
O-3'-C-3-O-3	111,1	O-4-C-3'-O-3'	105,2
O-3'-C-3-C-2	109,5	O-4-C-3'-C-2'	111,6
O-3'-C-3-C-4	103,7	O-4-C-3'-C-4'	107,8
C-3-C-4-O-4	105,6	C-3'-C-4'-O-4'	110,8
C-5-C-4-O-4	109,5	C-5'-C-4'-O-4'	107,8
C-5-C-4-C-3	111,7	C-5'-C-4'-C-3'	111,1
C-4-C-5-O-5	109,3	C-4'-C-5'-O-5'	108,9
C-6-C-5-O-5	102,9	C-6'-C-5'-O-5'	101,6
C-6-C-5-C-4	110,8	C-6'-C-5'-C-4'	113,9
C-5-C-6-O-1	104,3	C-5'-C-6'-O-1'	103,4
O-3-C-7-O-2	102,9		
C-8-C-7-O-2	110,9		
C-8-C-7-O-3	111,0		
C-9-C-7-O-2	110,2		
C-9-C-7-O-3	107,8		
C-9-C-7-C-8	113,5		
C-6-O-1-C-1	106,1	C-6'-O-1'-C-1'	106,4
C-7-O-2-C-2	106,3		
C-7-O-3-C-3	108,1	C-3'-O-3'-C-3	109,9
C-3'-O-4-C-4	108,8		
C-5-O-5-C-1	102,3	C-5'-O-5'-C-1'	101,1

^aStandardabweichungen maximal 0,2°.

vorgerufen wird diese Deformation durch die Anhydrobrücke („anti-Reflex-Effekt“²⁶) sowie durch 1,3-diaxiale Wechselwirkung zwischen C-6 und dessen *endo*-H-Atom und axialen Substituenten an C-3. Ankondensierte Ringsysteme können diese Erscheinung verstärken. Der unterschiedliche Grad der Einebnung kann an Hand der Ring-Torsionswinkel am besten erkannt werden. Tabelle VI enthält die entsprechenden Werte aller bisher beschriebenen Substanzen in Gegenüberstellung zu den Werten für die beiden Ringsysteme des Dimeren 2. Hieraus geht hervor (insbesondere aus den Torsionswinkeln um C-2-C-3 und C-3-C-4), daß die Abflachung des Pyranoseringes I von 2, der die Isopropylidengruppe trägt, unter allen Verbindungen am größten ist. Sie übertrifft sogar etwas diejenige der 1,6:2,3-Dianhydro- β -D-gulopyranose²¹, deren Deformation bisher als am größten gelten konnte* und

*Für das Dihydrochlorid der 2,4-Diamino-1,6-anhydro-2,4-didesoxy- β -D-glucopyranose wird allerdings sogar die Bootkonformation aufgrund von N.m.r.-Messungen in Deuteriumoxyd für wahrscheinlich gehalten²⁷.

TABELLE VI

RINGTORSIONSWINKEL (IN GRAD) IN DEN PYRANOSE- UND ANHYDRORINGEN DER VERBINDUNG 2 UND VERWANDTER SYSTEME, SOWIE ABWEICHUNGEN (ΔP IN GRAD) VON IDEALEN ENVELOPE-KONFORMATIONEN IN DEN ANHYDRORINGEN

Torsionswinkel	Verbindungen ^a									
	A	2, Ring I'	B	C	D	E	F	G	H	2, Ring I
Pyranose-Ring										
C-1-C-2	-60,7	-61,1	-56,6	-57,3	-56,4	-53,7	-56,3	-50,7	-31,8; -31,9	-36,2
C-2-C-3	43,8	39,7	37,4	35,2	32,7	30,3	29,2	25,2	1,7; 0,4	-1,8
C-3-C-4	-44,6	-38,4	-40,2	-35,2	-33,4	-32,0	-26,6	-27,9	-11,0; -8,8	0,0
C-4-C-5	60,7	58,3	60,5	55,8	55,1	53,7	49,6	55,0	50,2; 48,7	40,0
C-5-O-5	-76,2	-76,9	-76,0	-75,3	-76,0	-75,4	-75,9	-79,7	-82,0; -81,6	-81,7
O-5-C-1	76,0	77,8	74,8	75,9	77,2	75,3	79,9	77,8	71,1; 71,0	77,5
Anhydro-Ring										
C-1-O-1	23,2	23,9	22,9	24,7	18,4	23,4	13,6	25,4	33,9; 33,4	33,8
O-1-C-6	3,3	4,0	5,3	3,1	9,9	4,7	13,9	2,0	-9,0; -7,9	-9,9
C-6-C-5	-28,5	-29,6	-30,4	-28,6	-33,7	-30,4	-35,9	-27,6	-17,8; -19,1	-16,3
C-5-O-5	43,2	43,6	44,8	43,8	45,1	44,6	44,4	42,3	37,9; 38,6	36,1
O-5-C-1	-42,6	-43,2	-42,9	-43,4	-40,6	-43,2	-36,8	-43,2	-45,6; -46,0	-44,3
ΔP	4,2	5,0	6,4	3,9	11,1	5,8	17,9	2,5	11,6; 10,1	12,5

^aA, 2,7-Anhydro- β -D-*allo*-heptulopyranose²⁰; B, 2,3-Di-*O*-acetyl-1,6-anhydro- β -D-galactopyranose²³; C, 1,6-Anhydro- β -D-glucopyranose¹⁸; D, 3-Amino-1,6-anhydro-3-deoxy- β -D-glucopyranose²⁴; E, 2,3,4-Tri-*O*-acetyl-1,6-anhydro- β -D-glucopyranose¹⁹; F, Hydrochlorid von D²¹; G, 1,6-Anhydro-3,4-*O*-isopropyliden- β -D-talopyranose²²; H, 1,6,2,3-Dianhydro- β -D-gulopyranose²¹ (2 Moleküle in der Elementarzelle).

wesentlich diejenige der 1,6-Anhydro-3,4-*O*-isopropyliden- β -D-talopyranose²², die sodann zusammen mit dem Hydrochlorid der 3-Amino-1,6-anhydro-3-desoxy- β -D-glucopyranose²⁵ folgt, das als am stärksten deformiertes Derivat ohne weiteren ankondensierten Ring untersucht wurde.

Die vorgefundene Konformation wird am besten als Sofa-bzw. „Halbbootkonformation“ beschrieben, in der die fünf Atome C-1 bis C-5 in einer Ebene liegen sollten. Die Abweichungen für alle 6 Ringatome von einer besten Ebene durch C-1 bis C-5 betragen im Uhrzeigersinn $-0,0015$, $+0,0016$, $-0,0005$, $-0,0009$, $+0,0013$ und $-0,0844$ nm. Dies zeigt, daß die vorgenannte Bedingung annähernd erfüllt ist. Zwar bilden die vier Atome C-2 bis C-5 eine idealere Ebene, wie der Torsionswinkel um C-3–C-4 mit $0,0^\circ$ zeigt. Dies rechtfertigt jedoch keinesfalls eine Beschreibung der Ringkonformation als Halbsesselkonformation $^1H_O(D)$, in der nur diese vier Atome in einer Ebene liegen sollten. C-1 und O-5 liegen zwar bedingungsgemäß auf entgegengesetzten Seiten dieser Ebene, haben jedoch erheblich verschiedene Abstände hierzu, wie aus den unterschiedlichen Torsionswinkeln um C-4–C-5 ($+40,0^\circ$) und um C-2–C-3 ($-1,8^\circ$) leicht abgelesen werden kann.

Der zweite Pyranosering im Dimeren **2** ist nicht annähernd so stark eingeebnet. Wie die Tabelle VI zeigt, bewegt sich die Abflachung in dem Bereich, wie sie bei der 2,3-Di-*O*-acetyl-1,6-anhydro- β -D-galactopyranose gefunden wird²³. Es liegt eine verzerrte $^1C_4(D)$ -Sesselkonformation vor. Sinnvoller wäre allerdings die Bezeichnung $^3C_0(D)$ -Konformation, da C-1', C-2', C-4' und C-5' eine wesentlich idealere Ebene bilden als C-2', C-3', C-5' und O-5'. Die Abweichungen von einer derartigen Ebene betragen, beginnend bei C-1', $+0,0008$, $-0,0007$, $+0,0517$, $+0,0007$, $-0,0008$ und $-0,0844$ nm*.

Aus der Tabelle VI können ebenfalls die Konformationen der 1,3-Dioxolanringe der Anhydrobrücke entnommen werden. Wie die Torsionswinkel um O-1–C-6 zeigen, liegen in einer Reihe von Verbindungen die Anhydroringe in Konformationen vor, die der E_{a2} -Briefumschlagkonformation nahekommen (in diesem Fall wäre der genannte Torsionswinkel gleich 0°). Eine genauere Festlegung der vorgefundenen Konformation ergibt jedoch eine Berechnung des Phasenwinkels P nach Altona und Sundaralingam²⁹, wobei hier nur die Betrachtung der Differenz von P zu den idealen Envelope-Konformationen, die bei ungeraden Vielfachen von 18° liegen, interessieren soll. In der Mehrzahl der untersuchten Fälle werden geringere Abweichungen von der idealen Envelope-Konformation in Richtung zur $^a3T_{a2}$ -Konformation beobachtet. In diese Gruppe mit Briefumschlagkonformation fällt auch der Anhydroring I' von **2** ($\Delta P = 5,0^\circ$). Bei der 3-Amino-1,6-anhydro-3-desoxy-D-glucose²⁴ und dessen Hydrochlorid²⁵ kann demgegenüber nicht mehr von Briefumschlagkonformationen gesprochen werden, sondern man muß die vorgenannte Twist-Konformation zu-

*Die Analyse der Ringkonformationen nach Cremer und Pople²⁸ führt zu analogen Ergebnissen. Die Verdrehungsparameter betragen für den Ring I $q_2 = 0,539$, $q_3 = -0,367$ und $Q = 0,652$ mit $\phi = 177,5^\circ$ und $\theta = 124,2^\circ$; θ stimmt mit einer Halbbootkonformation überein, wobei $\tan \theta = 2^{0.5}$ gelten sollte. Für Ring I' lauten die entsprechenden Werte: $q_2 = 0,248$, $q_3 = -0,589$, $Q = 0,639$ mit $\phi = 183,0^\circ$ und $\theta = 157,2^\circ$.

grunde legen, die im Hydrochlorid²⁵ sogar annähernd ideal verwirklicht ist. Auch der Anhydroring **1** ($\Delta P = 12,5^\circ$) liegt wesentlich näher bei einer Twist- als bei einer Envelope-Konformation, allerdings in diesem Fall bei der ${}^{a1}T_{a2}$ -Konformation, die auch in der 1,6:2,3-Dianhydro- β -D-gulopyranose²¹ beobachtet wird.

Der Isopropylidenring liegt in einer E_{b4} -Konformation vor ($\Delta P = 5,9^\circ$), bei der C-7 außerhalb der Ringebene der übrigen Atome liegt. Diese entspricht allgemeinen Erfahrungen, denen zufolge Isopropylidengruppen von *cis*-Diolen aus der Zuckerreihe in Briefumschlagkonformationen vorliegen^{22,30}. Auch der zentrale 1,3-Dioxolanring kommt einer *E*-Konformation sehr nahe ($\Delta P = 5,1^\circ$), wobei in diesem Falle C-3' das außerhalb der Ringebene angeordnete Atom darstellt.

Wie alle Kohlenhydrate, die freie Hydroxylgruppen enthalten, wird **2** im Kristall durch Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten. Wie die Tabelle VII zeigt, wird jedoch nur eine intermolekulare Brücke ausgebildet, nämlich von H-O4' zum O-1 eines Nachbarmoleküls. Hierbei kommt diese Hydroxylgruppe auch dem O-4 des gleichen Moleküls sehr nahe. Zwischen zwei Sauerstoffatomen, allerdings des gleichen Moleküls, liegt auch die Hydroxylgruppe an C-2'. Von einer echten intramolekularen Wasserstoffbrücke wird man jedoch wohl nur zu O-3 sprechen können, wobei diese, wie der Bindungswinkel O-H...O mit nur 145° zeigt, nicht in idealer Geometrie vorliegt.

TABELLE VII
WASSERSTOFFBRÜCKEN IN **2**

Wasserstoffbrücken	Abstände (nm)			Winkel (Grad)
	O-H	H ... O	O ... O	O-H ... O
C-2'-O2'-HO2' ... O3	0,086 (3)	0,208 (4)	0,2827 (4)	145 (3)
(C2'-O2'-HO2' ... O3')	0,086 (3)	0,236 (4)	0,2833 (4)	115 (3)
C4'-O4'-HO4' ... O1a ^a	0,095 (3)	0,207 (4)	0,2993 (4)	163 (3)
(C4'-O4'-HO4' ... O4)	0,095 (3)	0,236 (4)	0,2650 (4)	97 (3)

^aSymmetrie-Operation: a $\begin{matrix} x & y & z \\ 1-x & -1/2+y & 3/2-z \end{matrix}$

N.m.r.-Spektroskopische Untersuchung von 2 und 7. — In der ursprünglichen Untersuchung⁷ wurde das ${}^1\text{H}$ -N.m.r.-Spektrum von **2** bei 100 MHz in Chloroform-*d* aufgenommen und durch intensive Doppelresonanzversuche und Vergleich mit anderen *O*-Isopropylidenderivaten (auch spezifisch in 3-Stellung deuterierten) der 1,6-Anhydro-D-mannose aufgeklärt, obwohl erhebliche Signalüberlappungen zu verzeichnen waren. Es wurde jetzt ein 360-MHz-N.m.r.-Spektrum im gleichen Lösungsmittel angefertigt, das in der Abbildung 2 wiedergegeben ist. Abgesehen von geringen Abweichungen in den bestimmten Kopplungskonstanten besteht völlige Übereinstimmung mit der ursprünglichen Interpretation. Allerdings sind im Spektrum der Abbildung 2 die Hydroxylprotonen aufgespalten, was im ursprünglichen Spektrum nicht der Fall war. Wären diese Aufspaltungen früher beobachtet worden, hätte

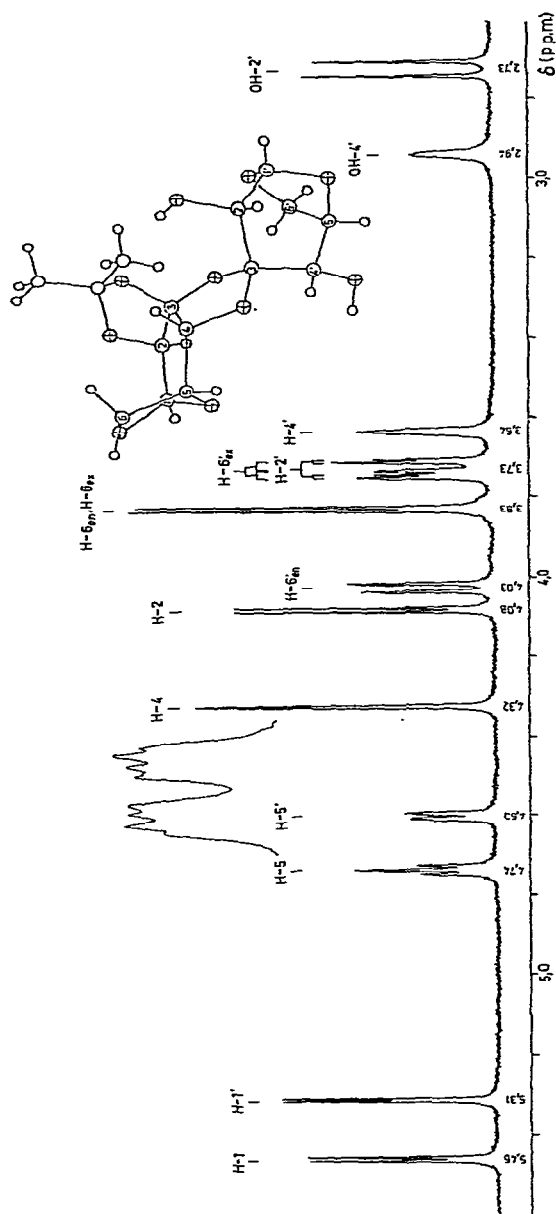


Abb. 2. 360-MHz- ^1H -N.m.r.-Spektrum von 2 in Chloroform- d_6 : $J_{1,2}$ 3,2, $J_{4,5}$ 0,6, $J_{5,6_{\text{ex}}} + J_{5,6_{\text{ax}}}$ 7,4, $J_{6_{\text{ex}},6_{\text{ax}}}$ 0,0, $J_{1',2'}$ 2,1, $J_{4',5'}$ 2,0, $J_{5',6'_{\text{ex}}}$ 0,9, $J_{5',6'_{\text{ax}}}$ 5,8, $J_{6'_{\text{ex}},6'_{\text{ax}}}$ 7,5, $J_{2',3'}$ 13,0 Hz, $J_{4',5'}$ tauscht aus; Isopropyliden-H, δ 1,52 und 1,54.

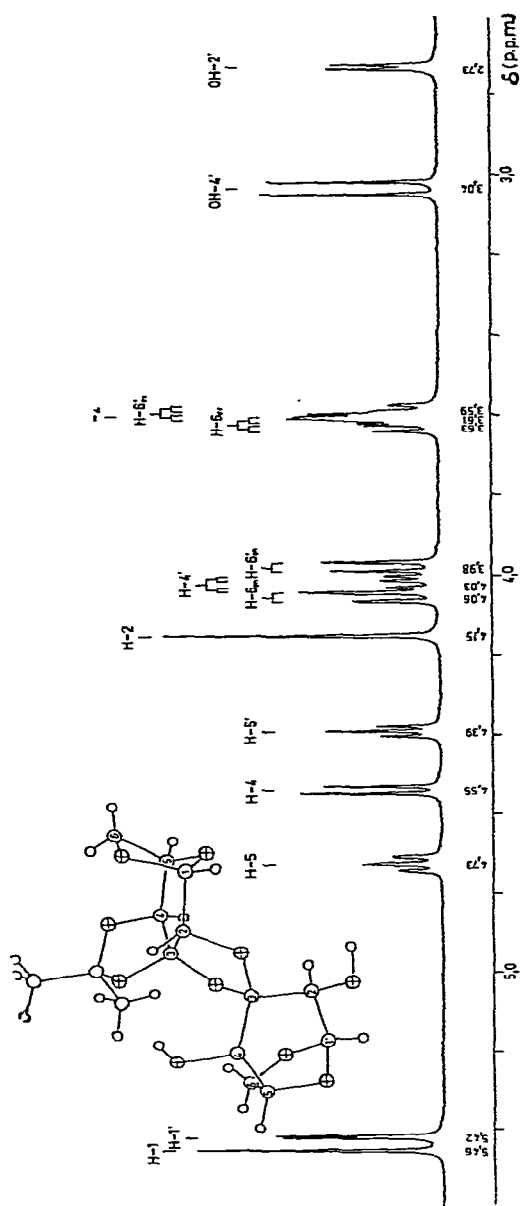


Abb. 3. 360-MHz- ^1H -N.m.r.-Spektrum von **7** in Chloroform- d_6 : $J_{1,2}$ 0, $J_{4,5}$ 6,7, $J_{5,6\text{en}}$ 1,0, $J_{5,6\text{ex}}$ 5,6, $J_{6\text{en},6\text{ex}}$ 8,0, $J_{1',2}$ 2,0, $J_{4',5'}$ 4,4, $J_{5',6'\text{en}}$ 0, $J_{5',6'\text{ex}}$ 4,8, $J_{6'\text{en},6'\text{ex}}$ 7,6, $J_{2',\text{OH}-2'}$ 3,5, $J_{4',\text{OH}-4'}$ 11,2 Hz; Isopropyliden-H, δ 1,52 und 1,59.

dies bereits damals zum richtigen Strukturvorschlag führen müssen. Die Kopplungskonstanten $J_{1,2}$ bzw. $J_{1',2'}$ spiegeln die Konformation der Pyranoseringe wieder. Mit 3,2 Hz in Ring I liegt $J_{1,2}$ etwas unter derjenigen von 3,4 Hz des Di-*O*-isopropyliden-derivates des Hydrates 5 der 1,6-Anhydro- β -D-*arabino*-hexopyranos-3-ulose, für die daher eine noch etwas stärkere Abflachung an C-3 angenommen werden muß. Sie liegt aber deutlich über derjenigen der 1,6-Anhydro-2,3-*O*-isopropyliden- β -D-mannopyranose, für die ein Wert von 2,7 Hz gefunden wurde (vergl. Versuchsteil und Zitat 7). Im entsprechenden *O*-Isopropylidenderivat mit *tal**o*-Konfiguration beträgt die Kopplung³¹ 3,1 Hz; $J_{1',2'}$ in 2 ist hingegen mit 2,1 Hz deutlich kleiner und nähert sich dem Wert, wie er für die freie 1,6-Anhydro- β -D-mannopyranose³² (1,7 Hz) sowie für dessen Triacetat³³ (1,9 Hz) bestimmt wurde. Es ist daher sicher nicht falsch, für normale Derivate der 1,6-Anhydro- β -D-mannopyranose mit 2,3-*O*-Isopropylidengruppierung eine Abflachung des Pyranoseringes in der Größenordnung anzunehmen, wie sie durch Röntgenstrukturanalyse in der 1,6-Anhydro-3,4-*O*-isopropyliden- β -D-talopyranose gefunden wurde²² (vergl. Tabelle VI). Hier beträgt $J_{1,2}$ 2,9 Hz.

Wie bereits erwähnt, lassen sich die beiden Hydroxylgruppen in 2 zu 3 trimethylsilylieren⁷. Auch die Überführung in das Diacetat 4 ist möglich. Erwartungsgemäß wandern hierbei im N.m.r.-Spektrum die Signale für H-2' und H-4' zu niedrigerem Feld.

Auch von der dimeren Mono-*O*-isopropylidenverbindung 7 der 1,6-Anhydro- β -D-*xyl**o*-hexopyranos-3-ulose⁷ wurde ein 360-MHz-N.m.r.-Spektrum aufgenommen (Abbildung 3). Abgesehen von einer allgemeinen Differenz der bestimmten chemischen Verschiebungen von 0,025 p.p.m. besteht völlige Übereinstimmung in der Zuordnung der Signale im Vergleich zum ursprünglichen 100-MHz-Spektrum⁷. Allerdings sind auch hier Korrekturen der Kopplungskonstanten vorzunehmen und zusätzlich wird eine Aufspaltung der Hydroxylsignale beobachtet, die beweisend für eine zu 2 analoge Struktur ist. Als Maß für den unterschiedlichen Grad der Ringdeformation können hier die Kopplungskonstanten $J_{4,5}$ und $J_{4',5'}$ gelten; $J_{4,5}$ mit 6,7 Hz liegt geringfügig unter derjenigen des Di-*O*-isopropylidenderivates 10 des Hydrates der 1,6-Anhydro- β -D-*xyl**o*-hexopyranos-3-ulose⁷ (6,9 Hz), aber deutlich über derjenigen der 1,6-Anhydro-2,3-*O*-isopropyliden- β -D-galactopyranose, die zu 6,0 Hz angenommen werden muß (bestimmt aus den 90 MHz-Spektren des in 3-Stellung deuterierten Derivates⁷). Diese Kopplungskonstante liegt etwas über der entsprechenden der 1,6-Anhydro-2,3-*O*-isopropyliden- β -D-talopyranose³¹ (5,4 Hz). Hingegen liegt $J_{4',5'}$ mit 4,4 Hz in der noch niedrigeren Größenordnung der 1,6-Anhydro- β -D-galactopyranose³² (4,0 Hz) bzw. dessen 2,3-Diacetat³⁴ (4,5 Hz). Somit ergibt sich auch hier ein klares Bild der unterschiedlichen Abflachung der Pyranoseringe, wobei zwei zusätzliche Röntgenstrukturanalysen^{22,23} die Ergebnisse absichern.

Acetylierung von 7 liefert das Diacetat 9, dessen N.m.r.-Spektrum mit der vorgeschlagenen, revidierten Struktur (vergl. Abbildung 3) ebenfalls in Einklang steht.

EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeine Methoden. — Sämtliche kristallographischen Rechnungen wurden an der Rechenanlage TR 440 der Universität Hamburg durchgeführt. Die N.m.r.-Spektren wurden mit Perkin-Elmer R 32 (90 MHz), Bruker WH-270 (270 MHz) und Bruker WH-360 (360 MHz) Apparaten und die optischen Drehungen mit dem Perkin-Elmer Polarimeter MC 241 in 10 cm Küvetten bestimmt. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Di(2,4-di-O-acetyl-1,6-anhydro-2,3-O-isopropyliden-β-D-arabino-hexopyranos-3-ulose)-3α,3'β:3'α,4-halbacetal-anhydrid (4). — Verbindung⁷ 2 wurde in 30 ml Pyridin gelöst und nach Zusatz von 15 ml Acetanhydrid 24 h bei Raumtemp. belassen. Nach Abziehen des Acylierungsgemisches i. Vak. und fünffaligem Nachdestillieren mit Toluol i. Vak. wurde aus Ether-Petrolether kristallisiert (Ausbeute 0,48 g, 77,8%), Schmp. 218°, $[\alpha]_D^{20} -83,9^\circ$ (c 0,6, Chloroform); N.m.r. (90 MHz, CDCl₃): δ 5,48 (1 d, $J_{1,2}$ 3,4 Hz, H-1), 5,44 (1 d, $J_{1',2'}$ 2,0 Hz, H-1'), 4,93 (1 d, H-2') 4,88 (1 d, $J_{4',5'}$ 2,2 Hz, H-4'), 4,62 (1 m, $J_{5',6'_{en}}$ 1,0 Hz, H-5'), 4,60 (1 m, H-5), 4,24 (1 m, H-6'_{en}), 4,15 (1 d, H-2), 3,91 (1 s, $J_{4,5}$ 0 Hz, H-4), 3,80 (2 m, H-6'_{en} und H-6'_{ex}), ~3,80 (1 m, H-6'_{ex}), 2,19 (6 s, OAc), 1,57 (3 s, Isoprop.) und 1,52 (3 s, Isoprop.).

Anal. Ber. für C₁₉H₂₄O₁₂: C, 51,35; H, 5,44. Gef.: C, 51,21; H, 5,56.

Di(2,4-O-acetyl-1,6-anhydro-3,4-O-isopropyliden-β-D-xylo-hexopyranos-3-ulose)-3α,3'β:3'α,2-halbacetal-anhydrid (9). — Entsprechend der Vorschrift für 2 wurde 7 (Zit. 7, 0,5 g) acetyliert (Ausbeute 0,46 g, 74,6%), Schmp. 192° (aus Ether-Petrolether), $[\alpha]_D^{20} -86,7^\circ$ (c 0,4, Chloroform); N.m.r. (90 MHz, chloroform-d): δ 5,40 (1 d, $J_{1',2'}$ 2,0 Hz, H-1'), 5,29 (1 s, $J_{1,2}$ 0 Hz, H-1), 5,15 (1 d, $J_{4',5'}$ 4,0 Hz, H-4'), 4,87 (1 d, H-2'), 4,76 (1 t, $J_{5,6_{en}}$ 1,0 Hz, $J_{5,6_{ex}}$ 5,5 Hz, H-5), 4,58 (1 d, $J_{4,5}$ 6,5 Hz, H-4), 4,50 (1 t, $J_{5',6'_{en}}$ 0 Hz, $J_{5',6'_{ex}}$ 4,5 Hz, H-5'), 4,30 (1 d, $J_{6'_{en},6'_{ex}}$ 7,2 Hz, H-6'_{en}), 4,05 (1 d, $J_{6_{en},6_{ex}}$ 8,0 Hz, H-6_{en}), 3,84 (1 s, H-2), 3,66 (1 m, H-6'_{ex}), 3,62 (1 m, H-6_{ex}), 2,15 (6 s, OAc), 1,59 (3 s, Isoprop.) und 1,52 (3 s, Isoprop.).

Anal. Ber. für C₁₉H₂₄O₁₂: C, 51,35; H, 5,44. Gef.: C, 51,32; H, 5,50.

*1,6-Anhydro-2,3-O-isopropyliden-β-D-mannopyranose*³⁵. — N.m.r. (270 MHz, chloroform-d): δ 5,38 (1 d, $J_{1,2}$ 2,7 Hz, H-1), 4,55 (1 o, $J_{5,6_{en}}$ 1,1 Hz, $J_{5,6_{ex}}$ 5,7 Hz, H-5), 4,24 (1 o, $J_{3,4}$ 1,3 Hz, $J_{3,5}$ 2,4 Hz, H-3), 4,11 (1 q, $J_{2,3}$ 5,7 Hz, H-2), 4,05 (1 q, $J_{6_{en},6_{ex}}$ 6,8 Hz, H-6_{en}), 3,99 [1 s(b), $J_{4,5}$ 1 Hz, H-4], 2,92 [1 s(b), Hydroxyl-H], 1,56 (3 s, Isoprop.) und 1,34 (3 s, Isoprop.).

DANK

Wir danken Herrn Dr. Keulen und Mitarbeitern von der Fa. Philips, Almelo, Holland, für die sorgfältige Vermessung von 1a auf ihrem PW 1100 Einkristalldiffraktometer, Herrn Dr. Hull in Fa. Bruker Physik AG, Karlsruhe, für die Aufnahme der WH-360 Spektren und Herren Dr. J. Hornstra und Dr. B. Stubbe für die Überlassung einer Vorlage ihres Auswerteprogrammes.

LITERATUR

- 1 H. J. H. FENTON UND H. JACKSON, *J. Chem. Soc.*, 75 (1899) 575–579; E. SPÄTH UND L. RASCHIK, *Monatsh. Chem.*, 76 (1947) 65–76; C. I. STASSINOPOULOU AND C. ZIOUDROU, *Tetrahedron*, 28 (1972) 1257–1263.
- 2 E. F. H. BRITTAİN, W. O. GEORGE UND C. G. S. COLLINS, *J. Chem. Soc., B*, (1971) 2414–2416.
- 3 H. O. L. FISCHER, C. TRAUBE UND E. BAER, *Ber.*, 60 (1927) 479–485.
- 4 D. TOLLENAAR, *Z. Anorg. Chem.*, 229 (1936) 418–422.
- 5 J. C. JOCHIMS UND G. TAIGEL, *Tetrahedron Lett.*, (1968) 5483–5488.
- 6 J. HVOSLEF, *Acta Crystallogr. Sect., B*, 28 (1972) 916–923.
- 7 K. HEYNS, P. KÖLL UND H. PAULSEN, *Chem. Ber.*, 104 (1971) 2553–2566.
- 8 K. HEYNS UND P. KÖLL, *Chem. Ber.*, 104 (1971) 3835–3841.
- 9 K. HEYNS UND P. KÖLL, *Chem. Ber.*, 106 (1973) 611–622.
- 10 K. HEYNS, W.-D. SOLDAT UND P. KÖLL, *Chem. Ber.*, 108 (1975) 3611–3618.
- 11 K. HEYNS, P. KÖLL UND H. PAULSEN, *Chem. Ber.*, 104 (1971) 3096–3100.
- 12 P. KÖLL, T. SCHULTEK UND R.-W. RENNECKE, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 337–344.
- 13 J. HORNSTRA UND B. STUBBE, unveröffentlicht.
- 14 P. MAIN, M. M. WOOLFSON, L. LESSINGER, G. GERMAIN UND J. P. DECLERQ, *MULTAN*, Universitäten von York (England) und Louvain (Belgien), Version 1974.
- 15 G. SHELDRICK, *SHEL-X. Program for Crystal Structure Determination*, 1972, 4. edn., Version 1976.
- 16 C. K. JOHNSON, *ORTEP, Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-3794*, 1965, Oak Ridge, Tennessee, U. S. A.
- 17 L. K. HANSEN, A. HORDVIK UND R. HOVE, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1976) 572–573.
- 18 Y. J. PARK, H. S. KIM UND G. A. JEFFREY, *Acta Crystallogr. Sect. B*, 27 (1971) 220–227; K. B. LINDBERG, *Acta Chem. Scand., Ser. A*, 28 (1974) 1181–1182.
- 19 F. LEUNG UND R. H. MARCHESSAULT, *Can. J. Chem.*, 52 (1974) 2516–2521.
- 20 G. M. BROWN UND W. E. THIESSEN, *Acta Crystallogr. Sect. A*, 25 (1969) S 195.
- 21 B. BERKING UND N. C. SEEMAN, *Acta Crystallogr. Sect. B*, 27 (1971) 1752–1760.
- 22 N. C. PANAGIOTOPOULOS, *Acta Crystallogr. Sect. B*, 30 (1974) 1402–1407.
- 23 C. FOCES-FOCES, F. H. CANO UND S. GARCIA-BLANCO, *Acta Crystallogr. Sect. B*, 32 (1976) 427–431.
- 24 J. H. NOORDIK UND G. A. JEFFREY, *Acta Crystallogr. Sect. B*, 33 (1977) 403–408.
- 25 H. MALUSZYNSKA, S. TAKAGI UND G. A. JEFFREY, *Acta Crystallogr. Sect. B*, 33 (1977) 1792–1796.
- 26 B. WAEGELL UND C. W. JEFFORD, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1964) 844–854; A. J. BARETTA, C. W. JEFFORD UND B. WAEGELL, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1970) 3899–3908; C. W. JEFFORD, A. BARETTA, J. FOURNIER UND B. WAEGELL, *Helv. Chim. Acta*, 53 (1970) 1180–1184.
- 27 H. PAULSEN UND H. KOEBERNICK, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 104–111.
- 28 D. CREMER UND J. A. POPLÉ, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 1354–1358.
- 29 C. ALTONA UND M. SUNDARALINGAM, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 8205–8212.
- 30 S. TAKAGI, R. SHIONO UND R. D. ROSENSTEIN, *Acta Crystallogr. Sect. B*, 29 (1973) 1177–1186.
- 31 D. HORTON, J. S. JEWELL, E. K. JUST UND J. D. WANDER, *Carbohydr. Res.*, 18 (1971) 49–56.
- 32 K. HEYNS UND J. WEYER, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 718 (1968) 224–237.
- 33 P. L. DURETTE UND H. PAULSEN, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 951–965.
- 34 M. E. CHACON-FUERTE UND M. MARTIN-LOMAS, *Anal. Quim.*, 72 (1976) 964–968.
- 35 G. ZEMPLÉN, A. GERECS UND T. VALATIN, *Ber.*, 73 (1940) 575–580; A. E. KNAUF, R. M. HANN UND C. S. HUDSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 63 (1941) 1447–1451.