

KONFORMATIONEN VON 1,2,3,4-TETRA-*O*-BENZOYL- β -D-XYLOPYRANOSE, 1,5-ANHYDRO-2,3,4-TRI-*O*-BENZOYLXYLITOL UND 1,5-ANHYDRO-2,3,4-TRI-*O*-BENZOYLRIBITOL*,†

PETER LUGER, GABRIELE KOTHE, KRISTINA VANGEHR,

Institut für Kristallographie der Freien Universität Berlin (Bundesrepublik Deutschland)

HANS PAULSEN UND FRED R. HEIKER

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg (Bundesrepublik Deutschland)

(Eingegangen am 1. Februar 1978; angenommen in revidierter Form am 10. August 1978)

ABSTRACT

1,2,3,4-Tetra-*O*-benzoyl- β -D-xylopyranose (**1**) has been shown to exist, in acetone-*d*₆ at room temperature, as a 1:1 mixture of the ¹*C*₄ and ⁴*C*₁ conformers, but it crystallizes in the all-axial ¹*C*₄ form with two molecules in the asymmetric unit (monoclinic, P₂₁). 1,5-Anhydro-2,3,4-tri-*O*-benzoylxylyitol, which compared to **1** lacks the anomeric effect, shows in solution a ratio of the ⁴*C*₁ to ¹*C*₄ conformers of about 81:19 and crystallizes in the all-equatorial ⁴*C*₁ conformation (triclinic, P₁). 1,5-Anhydro-2,3,4-tri-*O*-benzoylribitol adopts in solution the ⁴*C*₁ form to the extent of about 54% and also crystallizes in this conformation with two equatorial benzyloxy groups (monoclinic, P₂_{1/c}).

ZUSAMMENFASSUNG

1,2,3,4-Tetra-*O*-benzoyl- β -D-xylopyranose (**1**), die in Aceton-*d*₆ in einem Gleichgewicht ⁴*C*₁-Form zu ¹*C*₄-Form von 1:1 vorliegt, kristallisiert in der tetraaxialen ¹*C*₄-Konformation (monoklin P₂₁) mit zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit, 1,5-Anhydro-2,3,4-tri-*O*-benzoylxylyitol, bei dem in Vergleich zu **1** der anomere Effekt fehlt, zeigt in Lösung ein Verhältnis von ⁴*C*₁-Form zu ¹*C*₄-Form wie 81:19 und kristallisiert in der triäquatorialen ⁴*C*₁-Konformation (triklin P₁). 1,5-Anhydro-2,3,4-tri-*O*-benzoylribitol zeigt in Lösung wiederum eine Verteilung ⁴*C*₁-Form zu ¹*C*₄-Form wie 27:23 und kristallisiert in der ⁴*C*₁-Form (monoklin P₂_{1/c}) mit zwei äquatorialen Benzoyloxygruppen.

EINLEITUNG

Die 2,3,4-Tri-*O*-benzoyl- und 2,3,4-Tri-*O*-acetyl- β -D-xylopyranosylhalogenide^{1–6} liegen in Lösung stark bevorzugt in der tetraaxialen ¹*C*₄-Konformation vor.

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

†XIX. Mitteilung der Serie „Konformationsanalyse“. XVIII. Mitteil., siehe Zit. 1.

Bei den Acetylverbindungen ist der Anteil etwa bei 80–90 %, während er bei den Benzoylverbindungen auf über 90 % ansteigt. Als Hauptursache für diese ungewöhnliche Konformerenverteilung wird der starke anomere Effekt des Halogensubstituenten und die relativ geringe 1,3-diaxiale Wechselwirkung der *O*-Acyl-Substituenten angeführt⁵. Hierbei erscheint es, daß die 1,3-diaxiale Wechselwirkung zweier *O*-Benzoyl-Gruppen noch geringer ist als die zweier *O*-Acetyl-Gruppen, obgleich ein Grund hierfür nicht unmittelbar erkennbar ist.

Im Kristall zeigen das 2,3,4-Tri-*O*-benzoyl- β -D-xylopyranosyl-bromid⁵ und -fluorid⁷ gleichfalls die tetraaxiale 1C_4 -Konformation. Das 2,3,4-Tri-*O*-benzoyl- β -D-xylopyranosylchlorid⁸ weist dagegen eine „twist boat“-Konformation 2S_0 auf, die in monocyclischen Verbindungen sonst selten zu beobachten ist. Das 2,3,4-Tri-*O*-acetyl- β -D-xylopyranosyl-chlorid⁹ und -fluorid⁷ kristallisieren dagegen in der normalen tetraäquatorialen 4C_1 -Konformation, obwohl der Anteil dieser Konformation in Lösung nur etwa 10–20 % beträgt.

Es ist von Interesse, angesichts dieser Ergebnisse weitere Untersuchungen an Verbindungen insbesondere in der Benzoyl-Reihe durchzuführen, bei denen der anomere Effekt herabgesetzt ist. Dieses müßte eine Zunahme der 4C_1 -Konformation zur Folge haben. Es ließe sich prüfen, ob die Tendenz der Benzoate, in der axialen Konformation zu kristallisieren, aufrecht erhalten bleibt und von einer besonders günstigen Anordnungsmöglichkeit der Phenylringe in axialer Lage herröhrt. Es wurden daher die Konformationsverhältnisse von 1,2,3,4-Tetra-*O*-benzoyl- β -D-xylopyranose¹⁰ (**1**), 1,5-Anhydro-2,3,4-tri-*O*-benzoylxylitol¹⁰ (**2**) und 1,5-Anhydro-2,3,4-tri-*O*-benzoylribitol¹¹ (**3**) in Lösung und im Kristall untersucht (siehe Formelschema auf S. 216).

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die 1,2,3,4-Tetra-*O*-benzoyl- β -D-xylopyranose (**1**) liegt nach Untersuchungen von Durette und Horton¹² in Acetonlösung im Konformerenverhältnis 4C_1 -Form zu 1C_4 -Form wie 1:1 vor. Es ist dies also eine interessante Verbindung, bei der die Frage, welche der beiden Formen im Festkörper ausgebildet wird, offen ist. Bei der 1,2,3,4-Tetra-*O*-acetyl- β -D-xylopyranose beträgt das Verhältnis¹² 4C_1 -Form zu 1C_4 -Form 18:7. Die erhebliche Zunahme des Anteils der 4C_1 -Form wird von uns primär auf die größere 1,3-diaxiale Wechselwirkung der *O*-Acetylgruppen gegenüber den *O*-Benzoylgruppen zurückgeführt¹³.

Die Abnahme des anomeren Effekts einer *O*-Acetyl-Gruppe gegenüber einer *O*-Benzoyl-Gruppe ist nur gering und kann keineswegs für den so starken Unterschied in der Konformerenverteilung verantwortlich gemacht werden. Dieses zeigen Befunde an gemischt substituierten Verbindungen. So beträgt das Konformerenverhältnis von 4C_1 zu 1C_4 -Form bei der 1-*O*-Acetyl-2,3,4-tri-*O*-benzoyl- β -D-xylopyranose 53:47 und weicht damit nur unwesentlich von dem Gleichgewicht von **1** ab¹⁴. Die 2,3,4-Tri-*O*-acetyl-1-*O*-benzoyl- β -D-xylopyranose zeigt eine entsprechende Konformerenverteilung¹⁴ von 61:39. Wenn hier die Abweichung gegenüber dem

Tetraacetat etwas größer ist, so dürfte dies, wenn man die Fehlergrenze berücksichtigt, die Betrachtungen kaum beeinflussen. Ein sorgfältig von uns durchgeführter Vergleich aller acetylierter und benzoylierter Verbindungen der D-Pentopyranose- und 1,5-Anhydropentitol-Reihe führte zu dem Ergebnis, daß die 1,3-diaxiale Wechselwirkung zweier *O*-Benzoyl-Gruppen um etwa 4,2–6,3 kJ/mol kleiner als die für zwei *O*-Acetyl-Gruppen sein sollte¹³. Dies würde mit der angegebenen Konformerverteilung übereinstimmen.

Das Tetrabenzoat **1** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2₁ mit zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Beide Moleküle liegen in der tetraaxialen ¹C₄-Form vor. Eines der beiden Moleküle ist auf Abb. 1 wiedergegeben. Die Ver-

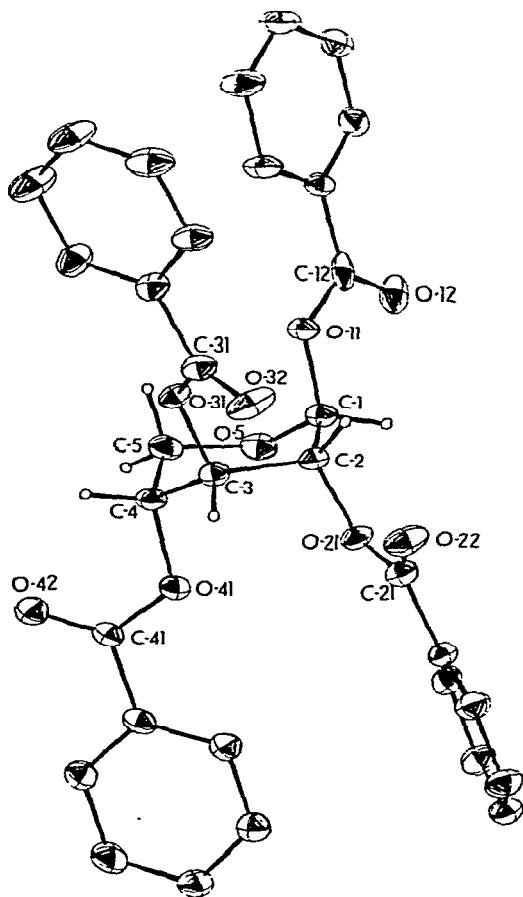


Abb. 1. Molekülmodell der 1,2,3,4-Tetra-*O*-benzoyl- β -D-xylopyranose (**1**). Die Atomnumerierung an den Phenylringen ist aus den Torsionswinkeln in Tabelle I ersichtlich.

bindung zeigt somit trotz des abgeschwächten anomeren Effektes ein entsprechendes Verhalten wie die 2,3,4-Tri-*O*-benzoyl- β -D-xylopyranosylhalogenide.

Die Bindungsabstände und Bindungswinkel am Pyranosering der beiden unabhängigen Moleküle stimmen innerhalb der Fehlergrenzen überein. Daher werden in Abb. 2 die Mittelwerte von beiden Molekülen angegeben. Die Differenz der Bindungs-

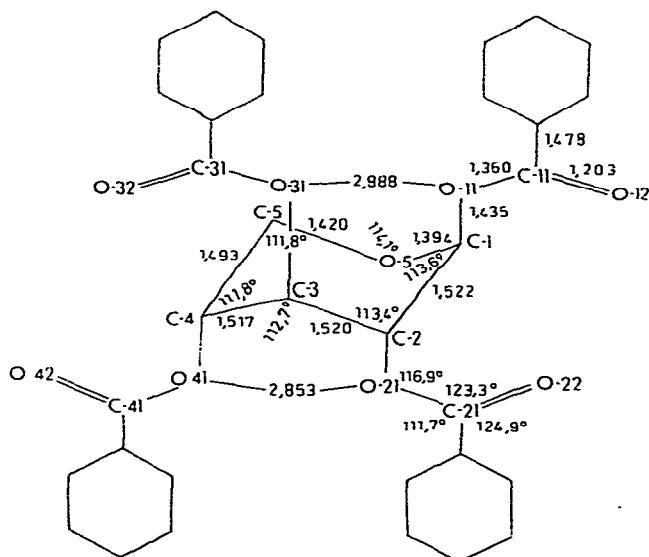


Abb. 2. Bindungslängen und Bindungswinkel bei der 1,2,3,4-Tetra-*O*-benzoyl- β -D-xylopyranose (**1**). Die angegebenen Werte stellen Mittelwerte der beiden unabhängigen Moleküle I und II dar. An den Phenylringen wurden vom Standard nicht abweichende Resultate erhalten.

abstände C-5–O-5 1,420 Å, C-1–O-5 1,394 Å und C-1–O-1 1,435 Å ist relativ gering. Dieses entspricht dem geringen Anteil an „back-donation“-Effekt bei gleichartigen Oxygenesubstituenten am C-1, wenn die anomere Gruppe eine axiale Stellung einnimmt. Die interatomaren Abstände zwischen O-1 und O-3 mit 2,888 Å und O-2 und O-4 mit 2,853 Å sind relativ kurz und kommen dem doppelten van der Waals-Radius des Oxygenatoms nahe. Bei diesen Abständen tritt eine Abflachung des Pyranosylringes von **1** ein, da bei einer idealen Sesselform geometrisch nur ein 1,3-diaxialer Abstand von etwa 2,5 Å zu erwarten ist. Die Ringverzerrung ist auch deutlich an dem Torsionswinkel der Ringsubstituenten erkennbar. Bei **2** und **3**, wo keine Paare diaxialer Oxygenatome vorliegen, sind normale unverzerrte Sesselformen bei den Pyranosylringen zu beobachten. Zusammen mit der Abflachung des Rings findet eine Aufweitung der Bindungswinkel statt, wodurch zusätzlich ein größerer synaxialer Abstand erreicht wird. Der Innenwinkel von **1** am C-2 mit 113,4° ist um fast 2°, der am C-3 mit 113,3° um 4,8° größer als die entsprechenden Winkel in **2** und **3**. Dieser Effekt ist auch bei den tetraaxialen 2,3,4-Tri-O-benzoyl- β -D-xylopyranosylhalogeniden zu beobachten. In der Bromverbindung betragen die Winkel C-1–C-2–C-3 112,7° und C-2–C-3–C-4 113,6°, in der Fluorverbindung⁷ 113,3° (114,4°) und 113,9° (113,4°), wobei beide Pyranosesessel im Bereich der Substituenten eine Ringverzerrung auf-

weisen. Die Chlorbenzoylverbindung dagegen besitzt wie **2** und **3** normale Innenwinkel, da die Benzoylgruppen in der 2S_0 -Form eine quasi äquatoriale Lage einnehmen und keine 1,3-diaxialen Kontakte vorliegen.

Die allgemein gefundene Anordnung der *O*-Benzoylgruppen, bei der die C=O(Carbonyl)-Bindung etwa *syn*-parallel mit der entsprechenden C–H-Bindung des Pyranoseringes steht, wird auch hier eingenommen. Die Abweichungen von dieser Stellung bewegen sich um 30–40° und sind aus den Torsionswinkeln C-n1–O-n1–C-n–H-n in Abb. 3 ersichtlich. Auf Abb. 3 sind die Torsionswinkel von **1** in einer Newman-

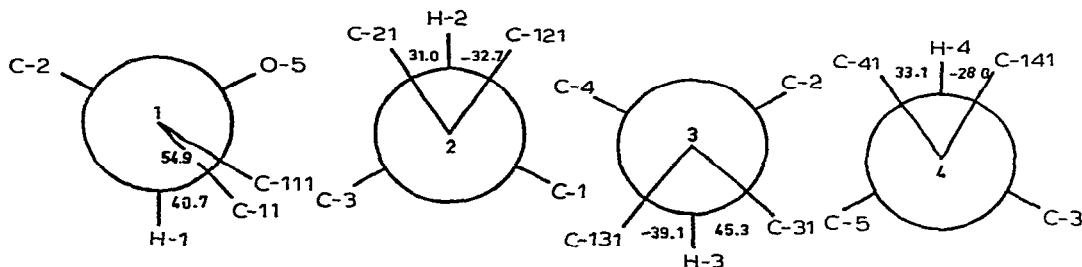


Abb. 3. Stellung der *O*-Benzoylgruppen zum Pyranosering bei **1**. Newman-Projektion der Bindungen C-n-O-n1 bzw. C-10n-O-1n1 an den Atomen C-1, C-2, C-3 und C-4.

Projektion wiedergegeben, wobei man jeweils auf die Bindung O-n1–C-n (Molekül I), O-1n1–C-10n (Molekül II) schaut. Es ist zu erkennen, daß die Auslenkung der *O*-Benzoylgruppe aus der Normalstellung in beiden Molekülen annähernd gleich groß ist. Allerdings findet man für das Molekül I am C-2, C-3 und C-4 positive, für das Molekül II dagegen negative Torsionswinkel, was eine Ausrichtung der Benzoylreste in entgegengesetzter Richtung zur Folge hat. Es ist zunächst nicht einzusehen, warum beim Molekül II nicht auch die Gruppe am C-1 einen negativen Torsionswinkel aufweist. Die Ursache hierfür dürfte im *exo*-anomeren Effekt¹⁵ zu suchen sein, der eine Bevorzugung der gauche Stellung der C-11–O-11 Bindung in Bezug auf die polare C-1–O-5 Bindung bewirkt. Eine andere Möglichkeit für eine gauche Anordnung wäre bei einem Torsionswinkel (C-11–O-11–C-1–H-1) von 180° gegeben, doch würde die Carbonylgruppe des *O*-Benzoylrestes dann nicht mehr *syn*-parallel zu der C-1–H-1 Bindung stehen. Bei einem negativen Torsionswinkel würde das Atom O-5 die ungünstige Position zwischen den freien Elektronenorbitalen des O-11 einnehmen, so daß diese Konformation auch aus energetischen Gründen ungünstig ist.

Bestimmend für die bei den *O*-Benzoylgruppen gefundenen Abweichungen von der Normalstellung dürfte die Anordnung der Phenylgruppen der *O*-Benzoylgruppen sein, die daher von größtem Interesse ist. Auf Abb. 4 wird versucht, die Stellung der Phenylgruppen zueinander für die beiden unabhängigen Moleküle wiederzugeben (links Molekül I, rechts Molekül II). Es wurde jeweils eine Ebene durch den Pyranosering gelegt und die jetzt nahezu senkrecht stehenden Phenylringe auf diese Ebene projiziert. Die senkrechten Phenylringe sind schraffiert eingezeichnet. Es ist zu beach-

ten, daß jeweils die Phenylringe von OBz-1 und OBz-3 oberhalb der Ringebene und die Phenylringe von OBz-2 und OBz-4 unterhalb der Ringebene sich gegenüber stehen. Die Anordnung von OBz-1 wird, wie bereits erörtert, durch den *exo*-anomeren Effekt kompliziert. Nahezu unbeeinflußt kann sich aber jeweils das Paar OBz-2 und OBz-4 einstellen. Es sei daher eingehend die Anordnung dieser Phenylringe diskutiert.

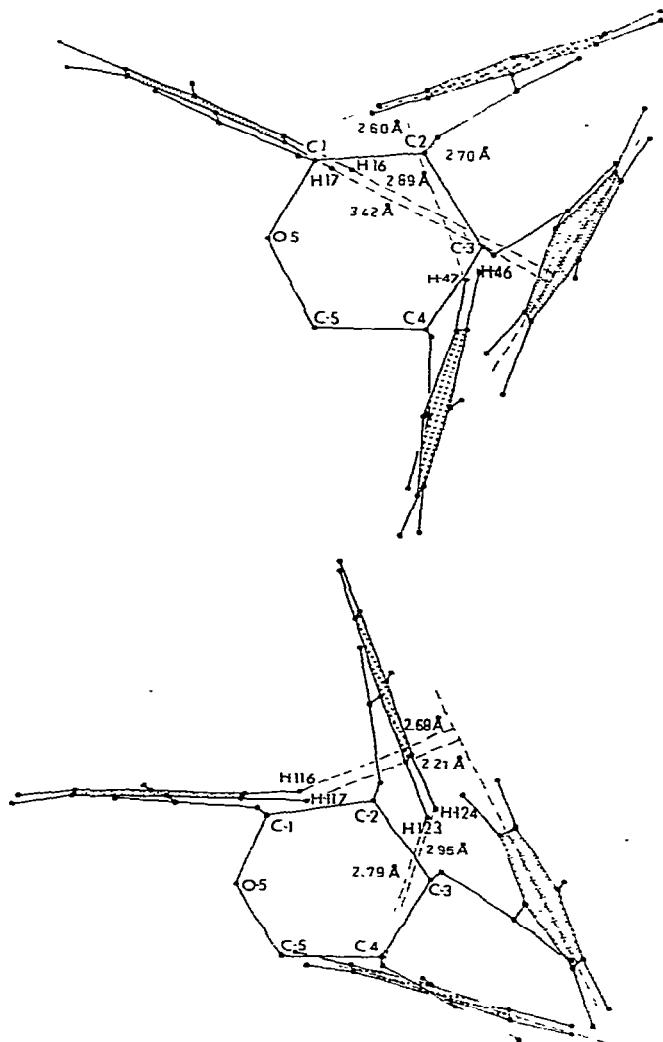


Abb. 4. Stellung der 1,3-ständigen Phenylringe zueinander, oben Molekül I, unten Molekül II.

Aus Abb. 4 ist erkennbar, daß die beiden Phenylringe an OBz-2 und OBz-4 (unter dem Ring) gegenüber Ebenen, die senkrecht zum Pyranosering durch dessen gegenüberliegende Ecken gelegt sind, gleichsinnig verdreht werden. Im Molekül I sind beide Phenylringe nach rechts, im Molekül II nach links gedreht. Diese gleich

wahrscheinlichen Anordnungen sind in den beiden unabhängigen Molekülen im Verhältnis 1:1 verwirklicht. Bei der einen Stellung (Molekül I) weist der Vektor C-46 → H-46 des Phenylringes von OBz-4 auf den mittleren Teil des Phenylringes von OBz-2, während im anderen Molekül II alternativ der Vektor C-123 → H-123 des Phenylringes von OBz-2 auf den Mittelteil des Phenylringes von OBz-4 weist. Eine derartige Anordnung der Phenylringe scheint eine besonderes bevorzugte Stellung zu sein. Wir haben ähnliche Verhältnisse beim 2,3,4-Tri-*O*-benzoyl- β -D-xylopyranosylfluorid gefunden⁷. Auch hier liegen zwei unabhängige Moleküle in der Zelle vor, bei denen gleichfalls eine entgegengesetzte Anordnung der *O*-Benzoylgruppen auftritt. Die OBz-2 und OBz-4 können sich entsprechend frei einstellen und sind analog mit gegenläufiger Rechts- und Linksdrehung angeordnet. Es liegen ferner Hinweise aus N.m.r.-Daten vor, daß diese beiden Konformationen auch in Lösung bevorzugt auftreten¹⁶.

Von Interesse sind jetzt die Abstände der nach innen gerichteten *ortho*- und *meta*-Hydrogenatome des einen Phenylringes von der Ringebene des gegenüberstehenden Phenylringes, die in Abb. 4 angegeben sind. Beim Molekül I werden für H-46, 2,70 und H-47 2,60 Å, beim Molekül II für H-123 2,79 und H-124 2,96 Å gefunden. Besonders die ersten Werte sind recht kurz. Nimmt man die Dicke des Benzolringes mit 3,7 Å an, so ergibt sich aus dem halben Betrag dieses Wertes (1,85 Å) und dem van der Waals-Radius des Hydrogenatoms mit 1,2 Å eine Summe von 3,05 Å. Die oben gefundenen Abstände liegen also schon im Bereich enger Kontakte, wobei allerdings die Problematik des Benzolmoleküls zu bedenken ist. Ob die Begünstigung der gefundenen Anordnung einen Beitrag zur Verringerung der 1,3-diaxialen Wechselwirkung zweier *O*-Benzolgruppen im Vergleich mit zwei *O*-Acetylgruppen liefert, ist noch eine offene Frage.

Die bisher nicht diskutierten Gruppen OBz-1 und OBz-3 verhalten sich prinzipiell auch ähnlich. Es ist nur zu berücksichtigen, daß die Stellung von OBz-1 offensichtlich vorfixiert ist, denn diese Gruppe nimmt im Molekül I und II nahezu die gleiche Anordnung ein. Damit bleibt für OBz-3 nur eine freie Einstellung des Phenylringes möglich. Mit hinreichender Übereinstimmung erfolgt auch hier eine Einstellung, bei der die *ortho*- und *meta*-Hydrogenatome des Phenylringes von OBz-1 auf die Mitte des gegenüberliegenden Phenylringes von OBz-3 weisen.

Als zweite Verbindung wurde 1,5-Anhydro-2,3,4-tri-*O*-benzoylxylitol (**2**) untersucht, bei dem der Substituent am C-1 fehlt und damit der anomere Effekt wegfällt. Das 270 MHz-N.m.r.-Spektrum der Acetonlösung von **2** ließ sich vollständig interpretieren. Unter Benutzung von Standardkopplungskonstanten für eine Konformere, die sich vom 1,5-Anhydro-2,3,4-tri-*O*-benzoyl-D-arabinitol gewinnen lassen¹³, konnte die Konformerenverteilung ermittelt werden. Das Verhältnis ⁴C₁-Form zu ¹C₄-Form beträgt etwa 81:19. Die Zunahme an ⁴C₁-Form ist bei Fehlen des anomeren Effektes zu erwarten. Das Gleichgewicht liegt aber nicht vollständig auf dieser Seite. Der 1,3-diaxialen Wechselwirkung der zwei *O*-Benzoylgruppen in der ¹C₄-Form, die hier etwa 3,3 kJ/mol abgeschätzt wurden, stehen in der ⁴C₁-Form die „gauche“-Wechselwirkungen mit etwa 0,8–1,2 kJ/mol gegenüber¹³.

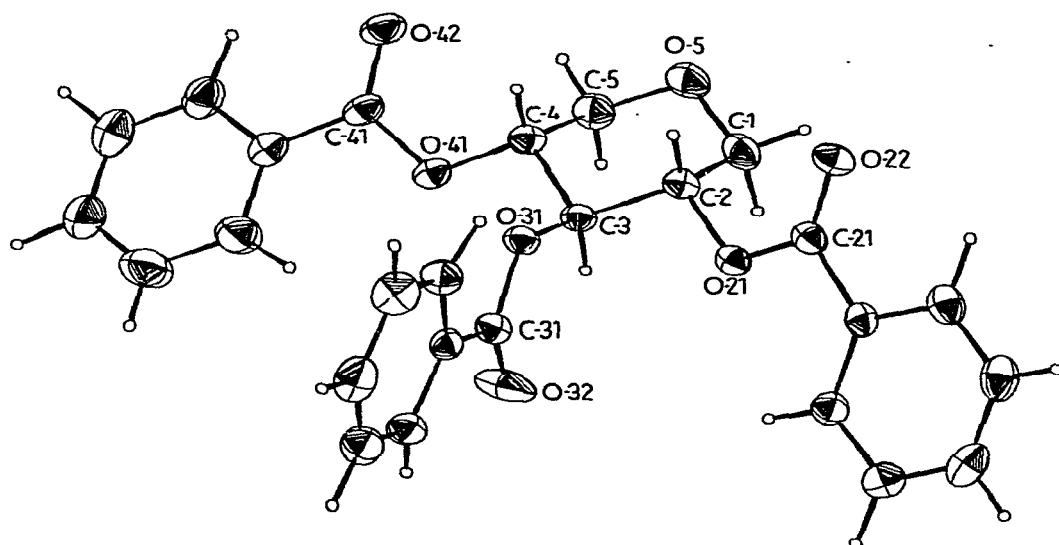


Abb. 5. Molekülmodell von 1,5-Anhydro-2,3,4-tri-O-benzoylxyitol (2). Die Atomnumerierung an den Phenylringen ist aus den Torsionswinkeln in Tabelle I ersichtlich.

TABELLE I
TORSIONSWINKEL ($^{\circ}$) IN DEN PYRANOSERINGEN UND AN DEN RINGSUBSTITUENTEN VON 1, 2 UND 3

Bindungen	Verbindungen		
	1	2	3
	Molek. I	Molek. II	
C-1-C-2-C-3-C-4	40,6	39,3	-56,3
C-2-C-3-C-4-C-5	-46,1	-43,8	56,2
C-3-C-4-C-5-O-5	55,0	53,4	-60,3
C-4-C-5-O-5-C-1	-59,7	-60,7	63,9
C-5-O-5-C-1-C-2	53,2	56,4	-63,1
O-5-C-1-C-2-C-3	-43,3	-45,5	59,8
O-11-C-1-C-2-O-21	-164,0	-166,0	
O-21-C-2-C-3-O-31	170,7	163,9	65,5
O-31-C-3-C-4-O-41	-67,1	-172,8	-65,2
O-11-C-11-C-12-C-13	-177,9	-174,0	
O-21-C-21-C-22-C-23	-166,1	-9,5	-4,0
O-31-C-31-C-32-C-33	20,7	-30,0	-5,0
O-41-C-41-C-42-C-43	-174,8	163,8	-161,0
			25,0

Die Verbindung 2 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P $\bar{1}$. Das Molekül ist auf Abb. 5 wiedergegeben. Die wichtigsten Bindungsabstände und Bindungswinkel

enthält die Abb. 6. Die interessierenden Torsionswinkel sind in der Tabelle I enthalten. Aus Abb. 5 geht hervor, daß 2 in der triäquatorialen 4C_1 -Form kristallisiert. Damit ist gezeigt, daß bei Benzoaten keineswegs eine besondere Neigung zur Kristallisation mit axialen Benzoyloxygruppen besteht. Die in Lösung vorhandene Konformerenverteilung, die durch die intramolekularen sterischen Wechselwirkungen und polaren Kräfte, wie z.B. den anomeren Effekt bestimmt wird, dürfte somit im Rahmen einer Bandbreite auch für die Anordnung im Kristall maßgebend sein, vorausgesetzt, daß keine zusätzlichen Kräfte wie z.B. Hydrogenbrückenbindungen im Kristall vorhanden sind.

Von besonderem Interesse ist in diesem Zusammenhang die Kristallstruktur des 1,5-Anhydro-2,3,4-tri-*O*-benzoylribitols (3). In Acetonlösung ist hier, wie die Analyse des 270 MHz-N.m.r.-Spektrums zeigt, eine ausgewogene Konformerenverteilung von 4C_1 -Form zu 1C_4 -Form wie 27:23 zu beobachten. Damit ist offen, welche Konformation hier auskristallisiert. Es ist zu bemerken, daß im Gegensatz

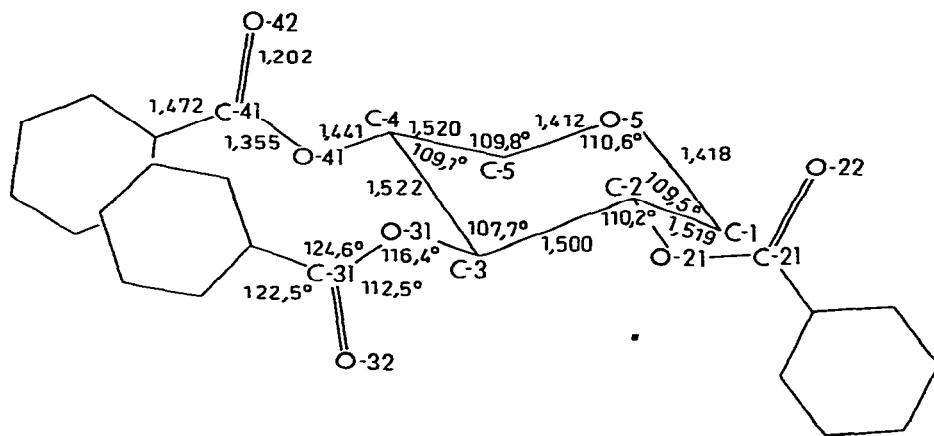


Abb. 6. Bindungslängen und Bindungswinkel von 1,5-Anhydro-2,3,4-tri-*O*-benzoylxylitol (2). Die an jeweils einer *O*-Benzoylgruppe angegebenen Bindungslängen und Bindungswinkel sind über alle drei Gruppen gemittelt. An den Phenylringen wurden vom Standard nicht abweichende Werte erhalten.

dazu bei dem 2,3,4-Tri-*O*-acetyl-1,5-anhydroribitol das Konformerenverhältnis 4C_1 -Form zu 1C_4 -Form wie 19:6 gefunden wird. Dieses entspricht den gleichfalls unterschiedlichen Konformerenverteilungen beim Tetrabenzoat 1 und dem entsprechenden Tetraacetat. Der Befund spricht gleichfalls für die Aussage, daß die 1,3-diaxiale Wechselwirkung zweier *O*-Benzoyl-Gruppen kleiner als zweier *O*-Acetyl-Gruppen sein muß.

Die *ribo*-Verbindung 3 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Das Molekülmodell im Kristall ist in Abb. 7 dargestellt. Hieraus ist zu ersehen, daß die Verbindung in der 4C_1 -Form mit zwei äquatorialen und einer axialen *O*-Benzoylgruppe vorliegt. Auch dieses Beispiel zeigt, daß durchaus eine Kristallisation mit

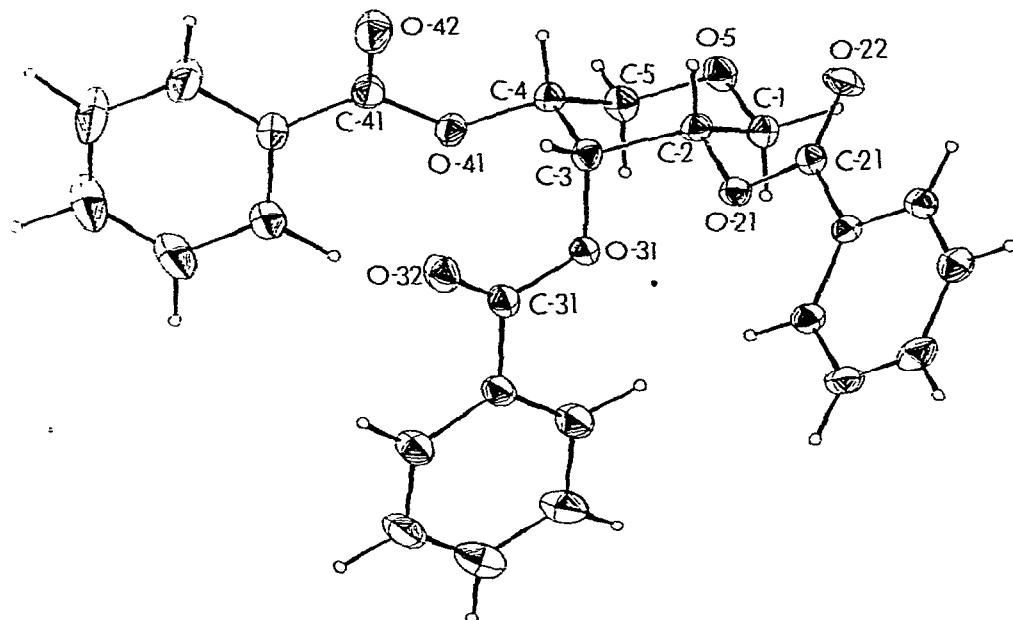
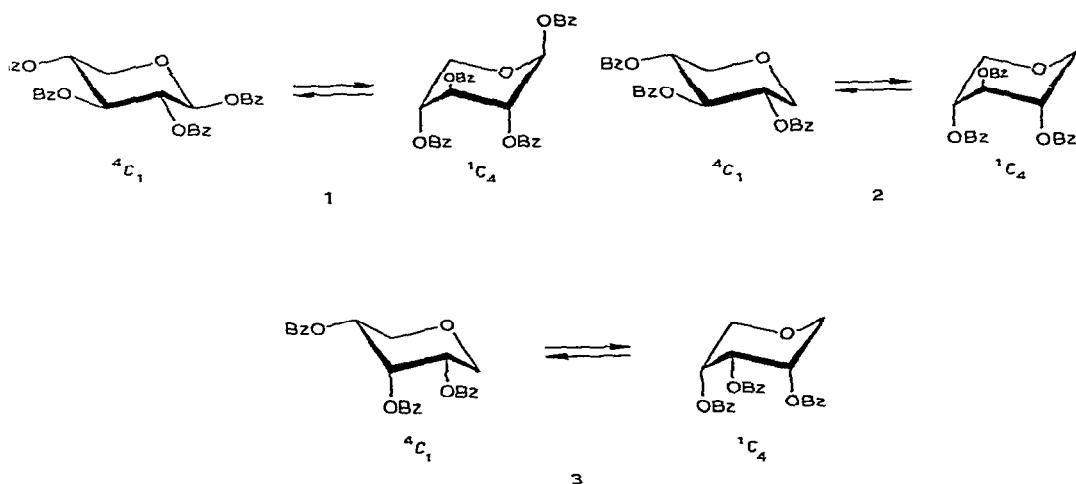


Abb. 7. Molekülmodell von 1,5-Anhydro-2,3,4-tri-O-benzoylribitol (3). Die Atomnumerierung an den Phenylringen ist aus den Torsionswinkeln in Tabelle I ersichtlich.



bevorzugt äquatorialen Benzoylgruppen gegeben ist. Die wichtigsten Bindungsabstände und Bindungswinkel von 3 sind in Abb. 8 zusammengefaßt. Wie bereits erwähnt, zeigen die Torsionswinkel am Pyranosering von 2 und 3, daß hier weitgehend unveränderte Sesselformen vorliegen. Von Interesse ist ferner die Anordnung der Benzoylgruppen in 2 und 3. Diese Stellung ist aus den Newman-Projektionen der

Abb. 9 zu ersehen. Die Newman-Projektionen beziehen sich wie bei Abb. 3 auf das Element H-n-C-n-O-n-C-n1. Es werden hier maximale Abweichungen von der Normallage bis zu 40° gefunden. Eine Systematik in Richtung und Ausmaß der Abweichungen ist schwer zu erkennen.

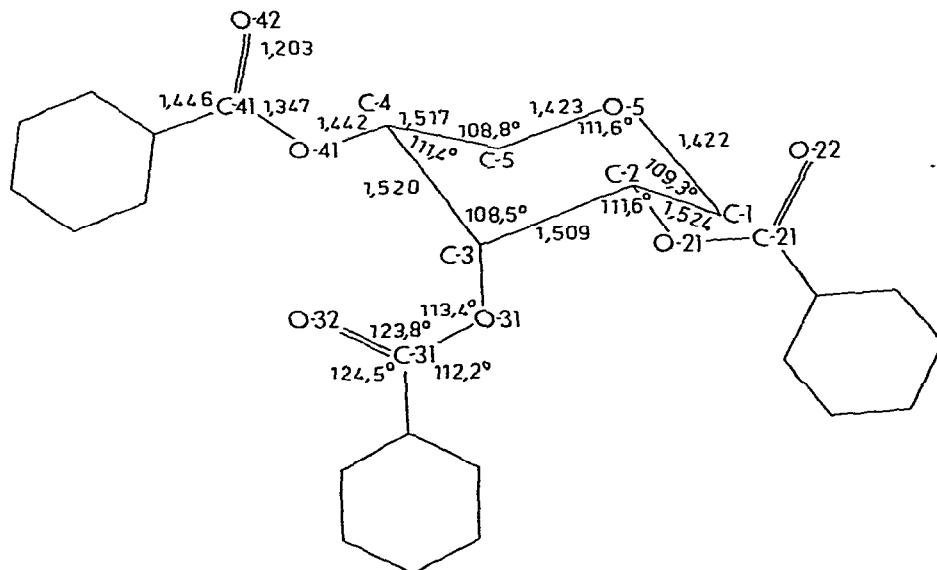


Abb. 8. Bindungslängen und Bindungswinkel von 1,5-Anhydro-2,3,4-tri-O-benzoylribitol (3). Die an jeweils einer *O*-Benzoylgruppe angegebenen Bindungslängen und Bindungswinkel sind über alle drei Gruppen gemittelt. An den Phenylringen wurden vom Standard nicht abweichende Werte erhalten.

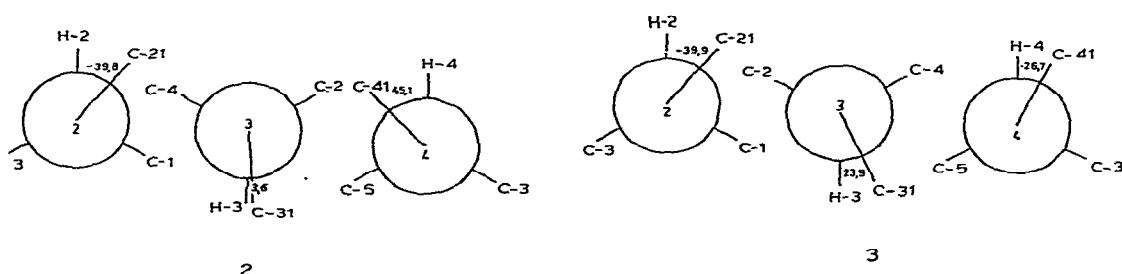


Abb. 9. Stellung der *O*-Benzoylgruppen zum Pyranosering bei 2 (links) und 3 (rechts). Newman-Projektion der Bindungen C-n-O-n1 an den Atomen C-2, C-3 und C-4.

EXPERIMENTELLER TEIL

Eine Übersicht über die ermittelten kristallographischen Daten aller drei Verbindungen gibt Tabelle II. Da bei **2** und **3** das Molekül mit seinem Spiegelbild übereinstimmt, können beide Verbindungen in zentrosymmetrischen Raumgruppen vorliegen, was auch tatsächlich der Fall ist. Bei **3** kann die nach den kristallographischen Befunden noch mögliche azentrische Raumgruppe P1 wegen der Verteilung der normierten Strukturfaktoren ausgeschlossen werden.

TABELLE II

KRISTALLOGRAPHISCHE DATEN FÜR **1**, **2** UND **3**

	<i>Verbindungen</i>		
	1	2	3
Summenformel	$C_{33}O_9H_{26}$	$C_{26}O_7H_{22}$	$C_{26}O_7H_{22}$
Molekulargewicht	566,6	446,5	446,5
Kristallsystem	Monoklin	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁	P1	P2 ₁ /c
Gitterkonstanten (Å und Grad)	$a = 15,749 (6)$ $b = 19,421 (4)$ $c = 9,421 (3)$ $\beta = 103,80 (2)$	$a = 19,155 (4)$ $b = 11,001 (2)$ $c = 5,808 (1)$ $\alpha = 81,31 (1)$ $\beta = 93,78 (3)$ $\gamma = 111,43 (2)$	$a = 18,019 (4)$ $b = 8,113 (1)$ $c = 17,258 (3)$ $\beta = 114,97 (2)$
Zellvolumen (Å ³)	2798,3	1126,1	2287,1
Röntgendifichte (g/cm ³)	1,34	1,32	1,30
Anzahl der Moleküle in der Elementarzelle	4	2	4
Linearer Absorptionskoeffizient μ (Cu-K _α) (cm ⁻¹)	8,2	8,1	7,9
θ -Bereich	$4^\circ < \theta < 70^\circ$	$4^\circ < \theta < 70^\circ$	$4^\circ < \theta < 70^\circ$
Anzahl der Reflexe ($I < 2\sigma$)	5194 464	4263 727	4169 833
R-Wert	0,044	0,053	0,045

Sämtliche Röntgenmessungen wurden auf einem Lochstreifen-gesteuerten Siemens-Vierkreis-Diffraktometer mit Ni-gefilterter Cu-K_α-Strahlung ($\lambda = 1,5418$ Å) durchgeführt. Die Reflexintensitäten wurden im $\theta - 2\theta$ -scan-Modus nach der Fünfwertmethode gemessen. Absorptionskorrekturen wurden nicht vorgenommen.

Die Strukturbestimmung verlief für alle drei Verbindungen ohne wesentliche Schwierigkeiten mit Hilfe „Direkter Methoden“ unter Benutzung des Programms MULTAN¹⁷. Selbst die Verbindung **1**, bei der mit zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit die relativ große Zahl von 84 Schweratomen zu ermitteln war, konnte mit einer geringen Anzahl von Versuchen vollständig aufgelöst werden.

Die Verfeinerungen nach der Methode der Kleinsten-Quadrate (XRAY 72-System¹⁸) erfolgte mit anisotropen Temperaturfaktoren für die schweren Atome und isotropen für die Hydrogenatome. Die nach Konvergenz aller Parameter erhaltenen Atomkoordinaten sind in Tabellen III und IV angegeben. Eine Liste der Temperaturfaktoren kann ebenso wie eine Liste der beobachteten und berechneten Strukturfaktoren auf Wunsch von den Verfassern erhalten werden.

TABELLE III

ATOMKOORDINATEN VON 1,2,3,4-TETRA-O-BENZOYL- β -D-XYLOPYRANOSE (1)^a

Atom	Molekül I			Atom	Molekül II		
	x	y	z		x	y	z
C-1	2645 (2)	-4983 (2)	-2697 (4)	C-101	-2661 (2)	-2377 (2)	-2394 (4)
C-2	2189 (2)	-4289 (2)	-2970 (4)	C-102	-2195 (2)	-3066 (2)	-2377 (4)
C-3	1802 (2)	-4057 (2)	-1718 (4)	C-103	-1562 (2)	-3226 (2)	-924 (4)
C-4	2388 (2)	-4208 (2)	-228 (4)	C-104	-1915 (2)	-3007 (2)	-376 (4)
C-5	2737 (2)	-4924 (2)	-158 (4)	C-105	-2327 (2)	-2310 (2)	179 (4)
O-5	3171 (2)	-5060 (1)	-1277 (3)	O-105	-2980 (1)	-2266 (1)	-1164 (3)
O-11	1959 (1)	-5488 (1)	-2975 (3)	O-111	-2048 (1)	-1856 (1)	-2557 (3)
O-12	2877 (2)	-6240 (1)	-3648 (3)	O-112	-3149 (2)	-1085 (2)	-3110 (3)
C-11	2170 (2)	-6110 (2)	-3447 (3)	C-111	-2379 (2)	-1211 (2)	-2885 (4)
C-12	1435 (2)	-6602 (2)	-3662 (3)	C-112	-1682 (2)	-706 (2)	-2932 (4)
C-13	1576 (3)	-7269 (2)	-4099 (4)	C-113	-1908 (2)	-17 (2)	-3118 (4)
C-14	905 (3)	-7747 (2)	-4334 (5)	C-114	-1261 (3)	467 (2)	-3133 (4)
C-15	101 (3)	-7566 (3)	-4139 (6)	C-115	-411 (3)	275 (3)	-2978 (5)
C-16	-36 (3)	-6911 (3)	-3684 (7)	C-116	-191 (3)	-416 (3)	-2819 (6)
C-17	634 (3)	-6418 (2)	-3435 (5)	C-117	-821 (3)	-904 (2)	-2775 (5)
O-21	2872 (1)	-3815 (1)	-3101 (3)	O-121	-2849 (2)	-3597 (1)	-2580 (2)
O-22	1917 (2)	-3169 (2)	-4686 (4)	O-122	-3058 (2)	-3437 (2)	-4998 (3)
C-21	2646 (2)	-3282 (2)	-4001 (4)	C-121	-3243 (2)	-3760 (2)	-3976 (4)
C-22	3406 (2)	-2832 (2)	-4018 (4)	C-122	-3925 (2)	-4295 (2)	-4050 (4)
C-23	3265 (3)	-2182 (2)	-4635 (5)	C-123	-4030 (3)	-4645 (3)	-2849 (5)
C-24	3960 (4)	-1743 (2)	-4564 (6)	C-124	-4687 (4)	-5139 (3)	-2988 (5)
C-25	4803 (3)	-1951 (3)	-3894 (6)	C-125	-5256 (3)	-5260 (3)	-4309 (5)
C-26	4942 (3)	-2587 (3)	-3343 (5)	C-126	-5140 (3)	-4919 (3)	-5508 (5)
C-27	4257 (2)	-3050 (2)	-3392 (4)	C-127	-4468 (3)	-4439 (3)	-5394 (4)
O-31	1024 (1)	-4456 (1)	-1715 (3)	O-131	-794 (1)	-2817 (1)	-950 (3)
O-32	255 (2)	-3832 (2)	-3554 (4)	O-132	21 (2)	-3486 (2)	771 (4)
C-31	288 (2)	-4290 (2)	-2708 (4)	C-131	-26 (2)	-3025 (2)	-44 (5)
C-32	-458 (2)	-4735 (2)	-2598 (4)	C-132	726 (2)	-2606 (2)	-270 (5)
C-33	-470 (3)	-5099 (3)	-1343 (5)	C-133	731 (3)	-2323 (2)	-1598 (6)
C-34	-1191 (3)	-5505 (4)	-1311 (7)	C-134	1482 (4)	-1970 (3)	-1729 (8)
C-35	-1881 (3)	-5540 (4)	-2487 (8)	C-135	2180 (3)	-1907 (3)	-568 (9)
C-36	-1867 (3)	-5187 (3)	-3744 (7)	C-136	2166 (3)	-2190 (3)	741 (8)
C-37	-1164 (3)	-4770 (2)	-3806 (5)	C-137	1440 (2)	-2556 (2)	923 (6)
O-41	3089 (1)	-3708 (1)	-18 (3)	O-141	-2610 (2)	-3471 (2)	511 (3)
O-42	3268 (2)	-3773 (2)	2399 (3)	O-142	-1681 (2)	-4166 (2)	2027 (5)
C-41	3478 (2)	-3536 (2)	1359 (4)	C-141	-2401 (3)	-4031 (2)	1357 (5)
C-42	4176 (2)	-3019 (2)	1419 (4)	C-142	-3197 (3)	-4462 (2)	1293 (4)
C-43	4686 (3)	-2830 (3)	2759 (4)	C-143	-3082 (3)	-5131 (3)	1778 (6)

TABELLE III (Fortsetzung)

Atom	Molekül I			Atom	Molekül II		
	x	y	z		x	y	z
C-44	5347 (3)	-2343 (3)	2843 (5)	C-144	-3808 (5)	-5560 (3)	1696 (8)
C-45	5477 (3)	-2046 (3)	1607 (5)	C-145	-4629 (4)	-5316 (3)	1126 (7)
C-46	4967 (3)	-2226 (3)	271 (5)	C-146	-4755 (3)	-4635 (3)	639 (6)
C-47	4317 (3)	-2717 (3)	176 (4)	C-147	-4033 (3)	-4214 (2)	731 (5)
H-1	299 (4)	-498 (3)	-344 (6)	H-101	-312 (3)	-238 (3)	-326 (5)
H-2	175 (3)	-434 (3)	-377 (6)	H-102	-191 (3)	-310 (2)	-320 (5)
H-3	166 (3)	-356 (3)	-180 (3)	H-103	-146 (4)	-373 (3)	-84 (6)
H-4	206 (4)	-416 (3)	54 (6)	H-104	-143 (3)	-302 (2)	125 (4)
H-51	314 (3)	-497 (3)	70 (6)	H-151	-254 (3)	-219 (3)	95 (6)
H-52	227 (3)	-524 (3)	-26 (6)	H-152	-195 (4)	-203 (3)	15 (6)
H-13	222 (4)	-735 (4)	-399 (6)	H-113	-249 (3)	17 (3)	-330 (6)
H-14	95 (4)	-821 (3)	-470 (6)	H-114	-144 (4)	96 (4)	-327 (7)
H-15	-37 (3)	-787 (3)	-435 (6)	H-115	10 (4)	68 (4)	-287 (7)
H-16	-50 (4)	-680 (4)	-339 (7)	H-116	45 (4)	-55 (4)	-285 (7)
H-17	53 (4)	-596 (3)	-309 (6)	H-117	-71 (4)	-138 (4)	-265 (7)
H-23	258 (4)	-207 (3)	-514 (6)	H-123	-361 (4)	-453 (3)	-196 (6)
H-24	381 (4)	-130 (3)	-500 (6)	H-124	-465 (4)	-533 (4)	-216 (6)
H-25	525 (5)	-162 (4)	-382 (8)	H-125	-573 (3)	-563 (3)	-440 (6)
H-26	549 (4)	-269 (3)	-295 (6)	H-126	-553 (4)	-500 (4)	-639 (7)
H-27	440 (3)	-358 (3)	-302 (5)	H-127	-440 (4)	-421 (3)	-625 (7)
H-33	5 (4)	-508 (4)	-59 (7)	H-133	17 (3)	-236 (3)	-236 (6)
H-34	-119 (3)	-574 (3)	-21 (5)	H-134	142 (4)	-179 (4)	-263 (7)
H-35	-236 (4)	-584 (4)	-235 (8)	H-135	263 (4)	-167 (3)	-64 (6)
H-36	-232 (4)	-520 (4)	-448 (7)	H-136	266 (4)	-213 (3)	162 (6)
H-37	-110 (4)	-450 (3)	-467 (6)	H-137	142 (4)	-277 (3)	191 (6)
H-43	460 (3)	-307 (3)	364 (6)	H-143	-253 (3)	-530 (3)	205 (6)
H-44	566 (4)	-223 (4)	378 (7)	H-144	-366 (4)	-605 (4)	199 (7)
H-45	594 (4)	-166 (3)	165 (6)	H-145	-510 (4)	-561 (4)	114 (7)
H-46	510 (4)	-208 (3)	-57 (6)	H-146	-537 (3)	-447 (3)	27 (6)
H-47	394 (4)	-288 (4)	-73 (7)	H-147	-408 (3)	-374 (3)	40 (5)

*Die Koordinaten der Hydrogenatome sind mit 10^{-3} , die der anderen Atome mit 10^{-4} zu multiplizieren.

Alle Rechnungen wurden mit den Programmsystemen MULTAN und XRAY 72 auf einer Rechenanlage CDC Cyber 175 des Wissenschaftlichen Rechenzentrums Berlin (WRB) durchgeführt. Die Molekülmodelle wurden mit Hilfe der Plotterprogramms MOLPLOT¹⁹ gezeichnet.

*1,5-Anhydro-2,3,4-tri-O-benzoylxylytol*¹⁰ (2). — ¹H-N.m.r. (270 MHz, Aceton): δ 3,78 (q, 2 H, $J_{1,1} = J_{5,5}$, -11,3 Hz, $J_{1,2} = J_{4,5}$, 8,2 Hz, H-1, -5), 4,32 (q, 2 H, $J_{1,2} = J_{4,5}$, 4,8 Hz, H-1, -5), 5,40 (sx, 2 H, $J_{2,3} = J_{3,4}$, 8,3 Hz, H-2, -4), 5,88 (t, 1 H, H-3), 7,63-8,28 (m, 15 H, 3 C₆H₅).

TABELLE IV

ATOMKOORDINATEN VON 1,6-ANHYDRO-2,3,4-TRI-O-BENZOYLXYLITOL (2) UND 1,6-ANHYDRO-2,3,4-TRI-O-BENZOYLRIBITOL (3)^a

Atom	Verbindung 2			Atom	Verbindung 3		
	x	y	z		x	y	z
C-1	3823 (2)	3759 (3)	5276 (5)	C-1	4515 (2)	10650 (3)	7653 (2)
C-2	3447 (1)	4720 (2)	4236 (4)	C-2	4243 (1)	10029 (3)	8326 (1)
C-3	2935 (1)	4826 (2)	5979 (4)	C-3	3327 (1)	9807 (3)	7960 (1)
C-4	2378 (1)	3445 (2)	6741 (5)	C-4	2922 (1)	11394 (3)	7513 (2)
C-5	2807 (2)	2550 (3)	7631 (5)	C-5	3245 (2)	11932 (4)	6871 (2)
O-5	3267 (1)	2500 (2)	5926 (4)	O-5	4107 (1)	12155 (2)	7305 (1)
O-21	4011 (1)	6018 (1)	3669 (3)	O-21	4615 (1)	8463 (2)	8653 (1)
C-21	4357 (1)	6239 (2)	1610 (4)	C-21	5373 (1)	8506 (3)	9292 (1)
O-22	4204 (1)	5419 (2)	309 (3)	O-22	5723 (1)	9774 (2)	9601 (1)
C-22	4947 (1)	7561 (2)	1190 (4)	C-22	5710 (1)	6839 (3)	9576 (1)
C-23	5091 (1)	8495 (3)	2688 (4)	C-23	5292 (2)	5416 (3)	9184 (2)
C-24	5662 (2)	9705 (3)	2208 (5)	C-24	5641 (2)	3893 (3)	9487 (2)
C-25	6088 (2)	9980 (3)	247 (5)	C-25	6390 (2)	3783 (4)	10180 (2)
C-26	5950 (2)	9052 (3)	-1236 (5)	C-26	6806 (2)	5191 (4)	10568 (2)
C-27	5379 (2)	7850 (3)	-784 (5)	C-27	6473 (2)	6716 (3)	10261 (2)
O-31	2543 (1)	5659 (1)	4884 (3)	O-31	3094 (1)	8518 (2)	7319 (1)
C-31	2698 (1)	6797 (2)	5733 (4)	C-31	2474 (1)	7531 (3)	7267 (2)
O-32	3029 (1)	7077 (2)	7456 (4)	O-32	2187 (1)	7531 (3)	7785 (1)
C-32	2308 (1)	7631 (2)	4272 (4)	C-32	2182 (1)	6465 (3)	6491 (2)
C-33	1949 (2)	7297 (3)	2207 (5)	C-33	2553 (2)	6463 (4)	5936 (2)
C-34	1606 (2)	8089 (3)	920 (5)	C-34	2238 (2)	5472 (4)	5210 (2)
C-35	1634 (2)	9223 (3)	1696 (7)	C-35	1554 (2)	4531 (5)	5041 (2)
C-36	2004 (2)	9581 (3)	3699 (7)	C-36	1187 (2)	4525 (5)	5594 (3)
C-37	2343 (1)	8792 (3)	5011 (5)	C-37	1502 (2)	5479 (4)	6325 (2)
O-41	1921 (1)	3539 (1)	8521 (3)	O-41	2052 (1)	11147 (2)	7052 (1)
C-41	1273 (1)	2488 (2)	9007 (5)	C-41	1583 (2)	11474 (4)	7469 (2)
O-42	1105 (1)	1515 (2)	8058 (4)	O-42	1859 (1)	11983 (4)	8188 (1)
C-42	827 (1)	2676 (3)	10776 (5)	C-42	713 (1)	11140 (4)	6943 (2)
C-43	284 (2)	1581 (3)	11934 (6)	C-43	455 (2)	10026 (4)	6279 (2)
C-44	-139 (2)	1719 (4)	13608 (7)	C-44	-371 (2)	9735 (6)	5805 (2)
C-45	-47 (2)	2898 (5)	14143 (7)	C-45	-935 (2)	10588 (7)	5988 (3)
C-46	476 (3)	3994 (4)	12966 (11)	C-46	-690 (2)	11682 (7)	6647 (3)
C-47	921 (2)	3875 (4)	11309 (9)	C-47	140 (2)	11950 (6)	7139 (2)
H-11	421 (1)	411 (3)	681 (5)	H-11	438 (1)	984 (3)	720 (1)
H-12	413 (1)	367 (2)	413 (4)	H-12	515 (1)	1090 (3)	793 (1)
H-2	316 (1)	446 (2)	281 (4)	H-2	439 (1)	1080 (3)	883 (1)
H-3	322 (1)	520 (2)	727 (3)	H-3	317 (1)	953 (3)	840 (1)
H-4	207 (1)	312 (2)	542 (4)	H-4	302 (1)	1221 (3)	794 (2)
H-51	245 (2)	162 (3)	818 (5)	H-51	300 (2)	1294 (4)	661 (2)
H-52	310 (1)	285 (3)	917 (5)	H-52	310 (2)	1106 (4)	637 (2)
H-23	478 (1)	829 (2)	407 (4)	H-23	471 (1)	555 (3)	869 (1)
H-24	572 (1)	1037 (3)	327 (5)	H-24	534 (2)	295 (4)	923 (2)
H-25	648 (2)	1079 (3)	-2 (5)	H-25	660 (2)	275 (4)	1037 (2)
H-26	625 (2)	925 (3)	-251 (5)	H-26	736 (2)	513 (4)	1104 (2)
H-27	528 (1)	712 (3)	-183 (5)	H-27	677 (2)	763 (4)	1049 (2)
H-33	200 (1)	659 (2)	155 (4)	H-33	307 (2)	707 (4)	606 (2)
H-34	137 (2)	785 (3)	-56 (5)	H-34	250 (2)	548 (4)	481 (2)

TABELLE IV (Fortsetzung)

Atom	Verbindung 2			Atom	Verbindung 3		
	x	y	z		x	y	z
H-35	138 (2)	972 (3)	84 (5)	H-35	133 (2)	387 (5)	451 (2)
H-36	201 (2)	1036 (3)	426 (5)	H-36	66 (2)	390 (4)	547 (2)
H-37	255 (1)	898 (3)	647 (5)	H-37	124 (2)	559 (4)	668 (2)
H-43	27 (2)	69 (3)	1152 (6)	H-43	89 (2)	946 (5)	614 (2)
H-44	-56 (2)	86 (4)	1451 (7)	H-44	-52 (3)	889 (6)	535 (3)
H-45	-36 (2)	308 (4)	1525 (6)	H-45	-158 (2)	1040 (5)	565 (2)
H-46	55 (3)	472 (4)	1349 (8)	H-46	-109 (2)	1241 (5)	676 (2)
H-47	132 (2)	460 (4)	1043 (7)	H-47	36 (2)	1264 (4)	766 (2)

*Die Koordinaten der Hydrogenatome sind mit 10^{-3} , die der anderen Atome mit 10^{-4} zu multiplizieren.

*1,5-Anhydro-2,3,4-tri-O-benzoylribitol*¹¹ (3). — $^1\text{H-N.m.r.}$ (270 MHz, Aceton): δ 4,11* (q, 2 H, $J_{1,5} = J_{5,5}$, -11,8 Hz, $J_{1,2} = J_{4,5}$, 3,3 Hz, H-1, -5), 4,16* (q, 2 H, $J_{1,2} = J_{4,5}$, 6,3 Hz, H-1, -5), 5,57 (sx, 2 H, $J_{2,5} = J_{3,4}$, 3,4 Hz, H-2, -4), 6,01 (t, 1 H, H-3), 7,43–8,11 (m, 15 H, 3 C₆H₅).

DANK

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Untersuchungen. Frau Helga Nürnberg sei für die Mithilfe bei den Kristallisationsversuchen, Frl. Ursula Ahlers für die Mitarbeit bei den röntgenographischen Experimenten gedankt.

LITERATUR

- 1 P. LUGER, G. KOTHE UND H. PAULSEN, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 51–52; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 52–53.
- 2 C. V. HOLLAND, D. HORTON UND J. S. JEWELL, *J. Org. Chem.*, 32 (1967) 1818–1821.
- 3 H. PAULSEN, F. GARRIDO ESPINOSA, W. P. TRAUTWEIN UND K. HEYNS, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 179–185.
- 4 L. D. HALL UND J. F. MANVILLE, *Can. J. Chem.*, 47 (1969) 19–30.
- 5 P. LUGER, P. L. DURETTE UND H. PAULSEN, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 2615–2625.
- 6 K. BOCK, C. PEDERSEN UND P. RASMUSSEN, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, (1973) 1456–1461.
- 7 P. LUGER, G. KOTHE UND H. PAULSEN, *Acta Crystallogr., Sect. B*, im Druck.
- 8 P. LUGER, G. KOTHE UND H. PAULSEN, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 1850–1855.
- 9 G. KOTHE, P. LUGER UND H. PAULSEN, *Carbohydr. Res.*, 37 (1974) 283–292.
- 10 H. G. FLETCHER, JR. UND C. S. HUDSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 69 (1947) 921–924.
- 11 R. JEANLOZ, H. G. FLETCHER, JR. UND C. S. HUDSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 70 (1948) 4052–4054.
- 12 P. L. DURETTE UND D. HORTON, *J. Org. Chem.*, 36 (1971) 2658–2669.

*Analyse nach der Methode der effektiven Lamorfrequenzen²⁰ und Überprüfung des Ergebnisses durch Simulation.

- 13 H. PAULSEN, P. LUGER UND F. R. HEIKER, in W. SZAREK (Ed.), *The Origin and Consequences of the Anomeric Effect*, Am. Chem. Soc. Symp. Ser., im Druck.
- 14 P. L. DURETTE UND D. HORTON, *Carbohydr. Res.*, 18 (1971) 389-401.
- 15 R. U. LEMIEUX, A. A. PAVIA, J. C. MARTIN UND K. A. WATANABE, *Can. J. Chem.*, 47 (1969) 4427-4439.
- 16 H. PAULSEN, W. HÖPPNER UND F. R. HEIKER, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 17 P. MAIN, M. M. WOOLFSON UND G. GERMAIN, *MULTAN, A Computer Program for the Automatic Solution of Crystal Structures*, Univ. York (England), 1975.
- 18 *X-Ray System Version of June 1972*, Tech. Rep. TR-192, Univ. Maryland, 1972.
- 19 G. HUTTNER UND S. SCHELLE, *Programm MOLPLOT*, Tech. Univ. München 1971.
- 20 H. GÜNTHER, *NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1973.