

## DIE MOLEKÜLSTRUKTUREN DER 1,6-ANHYDROHEXOFURANOSEN\*

PETER KÖLL<sup>†</sup>, WOLFGANG SAAK UND SIGFRIED POHL

*Fachbereich Chemie, Universität Oldenburg, Carl-von-Ossietzky-Str. 9–11, D-2900 Oldenburg (Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen am 25. Juni 1987; angenommen am 30. Juli 1987)

### ABSTRACT

The crystal structures of 1,6-anhydro- $\beta$ -D-glucofuranose, 1,6-anhydro- $\alpha$ -L-idofuranose, 1,6-anhydro- $\beta$ -D-allofuranose, 1,6-anhydro- $\alpha$ -D-talofuranose, 1,6-anhydro- $\beta$ -L-altrofuranose, and 1,6-anhydro- $\alpha$ -D-galactofuranose were determined by X-ray diffraction using direct methods. These analyses, together with those of 1,6-anhydro- $\beta$ -D-mannofuranose and 1,6-anhydro- $\alpha$ -L-gulofuranose, which have been published, complete the structural study of the topology of this whole class of simple anhydroaldohexoses in the crystalline state. In all eight crystal structures, the furanoid rings have conformations close to  $E_O$  or  $^OE$ , while the bridging 1,3-dioxane rings have distorted chair conformations. These results are consistent with the conformations of the molecules in solution deduced from  $^1\text{H}$ -n.m.r. measurements.

### ZUSAMMENFASSUNG

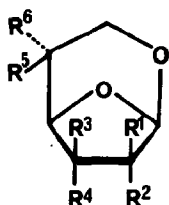
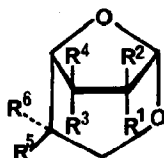
Die Kristallstrukturen von 1,6-Anhydro- $\beta$ -D-glucofuranose, 1,6-Anhydro- $\alpha$ -L-idofuranose, 1,6-Anhydro- $\beta$ -D-allofuranose, 1,6-Anhydro- $\alpha$ -D-talofuranose, 1,6-Anhydro- $\beta$ -L-altrofuranose und 1,6-Anhydro- $\alpha$ -D-galactofuranose wurden durch Röntgenstrukturanalyse unter Verwendung direkter Methoden bestimmt. Unter Berücksichtigung entsprechender bereits publizierter Untersuchungen an 1,6-Anhydro- $\beta$ -D-mannofuranose und 1,6-Anhydro- $\alpha$ -L-gulofuranose ist somit die Topologie dieser Klasse einfacher Aldohexoseabkömmlinge im Kristall vollständig bekannt. In allen Fällen wird der Furanosering in einer Konformation nahe bei  $E_O$  bzw.  $^OE$  gefunden und der verbrückende 1,3-Dioxanring nimmt eine etwas gestörte Sesselkonformation ein, was auch bereits aus früheren  $^1\text{H}$ -N.m.r.-Experimenten an Derivaten in Lösung abgeleitet wurde.

\*Prof. Dr. Hans Paulsen zum 65. Geburtstag gewidmet. 1,6-Anhydrohexofuranosen XVIII. XVII. Mitteil, s. Zit. 1.

<sup>†</sup>Korrespondenzautor.

## EINLEITUNG

Alle acht Aldohexosen können innere Glycoside des 1,6-Anhydrohexofuranose-Types bilden, wobei sich diejenigen mit *D-manno*-, *D-gluco*-, *D-allo*- und *D-altro*-Konfiguration von der  $\beta$ -Furanose-Reihe ableiten, während hingegen die entsprechenden *D-gulo*-, *D-ido*-, *D-talo*- und *D-galacto*-Isomeren  $\alpha$ -konfiguriert sind. Dies macht eine Berücksichtigung aller sechzehn möglichen Isomeren notwendig, wenn es um die Betrachtung des jeweilig zugrundeliegenden chiralen 2,8-Dioxabicyclo[3.2.1]octan-Skeletts geht. Diese Beziehungen zeigt auch das folgende Formelschema.

 $\beta$ -D/ $\alpha$ -L $\alpha$ -D/ $\beta$ -L

Verbindung/	Konfigu- ration	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	Konfigu- ration	/Verbindung
1	<i>D-manno</i>	OH	H	OH	H	H	OH	<i>L-manno</i>	
2	<i>L-gulo</i>	OH	H	OH	H	OH	H	<i>D-gulo</i>	
3	<i>D-gluco</i>	H	OH	OH	H	H	OH	<i>L-gluco</i>	
4	<i>L-ido</i>	H	OH	OH	H	OH	H	<i>D-ido</i>	
5	<i>D-allo</i>	H	OH	H	OH	H	OH	<i>L-allo</i>	
	<i>L-talo</i>	H	OH	H	OH	OH	H	<i>D-talo</i>	6
	<i>D-altro</i>	OH	H	H	OH	H	OH	<i>L-altro</i>	7
	<i>L-galacto</i>	OH	H	H	OH	OH	H	<i>D-galacto</i>	8

Unter Berücksichtigung der kürzlich von uns beschriebenen Synthese der 1,6-Anhydro- $\alpha$ -L-idofuranose<sup>2</sup> (4) ist zumindest jeweils ein Enantiomeres der acht diastereomeren Enantiomerenpaare dieser Verbindungsklasse beschrieben. In Zusammenhang mit dieser Synthese haben wir auch eine Zusammenstellung wichtiger physikalischer Grunddaten dieser Substanzen publiziert<sup>2</sup>. Offen geblieben ist bisher insbesondere eine umfassende Beschreibung und Interpretation der <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-N.m.r.-Spektren der freien 1,6-Anhydrohexofuranosen, über die wir an anderer Stelle berichten werden<sup>3</sup>, sowie eine vollständige Beschreibung der Geometrie dieser Substanzen im Kristall.

Sieht man von den Kristallstrukturanalysen einiger abgeleiteter Dianhydride ab, wurden bisher lediglich drei entsprechende Untersuchungen in der Reihe der 1,6-Anhydrohexofuranosen bekannt, nämlich diejenige an 2,3,5-Tri-*O*-acetyl-1,6-anhydro- $\alpha$ -D-galactofuranose<sup>4</sup>, sowie an der freien 1,6-Anhydro- $\beta$ -D-manno-

furanose<sup>5</sup> (1) und der 1,6-Anhydro- $\alpha$ -L-gulofuranose<sup>6</sup> (2), die in bezug auf 1 das 5-Epimere darstellt. Die beiden letztgenannten Verbindungen waren erstmals noch in Zusammenarbeit u.a. mit Prof. Paulsen von uns beschrieben worden<sup>7</sup>. Die weitere Beschäftigung mit dieser Substanzklasse<sup>1</sup> erlaubte uns jetzt die Komplettierung der Röntgenstrukturanalysen freier 1,6-Anhydrohexofuranosen. Hierüber berichten wir nachfolgend.

#### ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Alle acht 1,6-Anhydrohexofuranosen kristallisieren ausgezeichnet, wenn man sich darum bemüht. So haben 1,6-Anhydro- $\beta$ -D-mannofuranose<sup>7</sup> (1) und 1,6-Anhydro- $\alpha$ -L-gulofuranose<sup>7</sup> (2) Schmelzpunkte um 190 bzw. 230° (Zit. 2). Von diesen beiden Isomeren liegen bereits Kristallstrukturanalysen vor<sup>5,6</sup>. Wie aus Tabelle I hervorgeht, die auch übrige kristallographische Daten enthält, zeigt allerdings lediglich noch 1,6-Anhydro- $\alpha$ -D-galactofuranose<sup>8</sup> (8) einen vergleichbar hohen Schmelzpunkt. Sieht man von der 1,6-Anhydro- $\alpha$ -L-altrofuranose<sup>10</sup> (7) ab, die um 145° schmilzt, liegen die Schmelzpunkte der übrigen Isomeren, nämlich 1,6-Anhydro- $\beta$ -D-glucufuranose<sup>11</sup> (3), 1,6-Anhydro- $\alpha$ -L-idofuranose<sup>2</sup> (4), 1,6-Anhydro- $\beta$ -D-allofuranose<sup>1,2,9,12</sup> (5) und 1,6-Anhydro- $\alpha$ -D-talofuranose<sup>9,13,14</sup> (6) alle bei 110°. Alle jetzt untersuchten Isomeren 3–8 kristallisieren, ebenso wie auch 1 und 2, in der Raumgruppe  $P2_12_12_1$  mit  $Z$  4 mit Ausnahme von 5, das die Raumgruppe  $P2_1$  mit  $Z$  2 zeigt. Die Dichten  $D_x$  der untersuchten Kristalle liegen alle um 1.5–1.6 g·cm<sup>-3</sup>, was vergleichsweise hoch ist (vergl. Tabelle I).

Die Lösung der Strukturen der Verbindungen 3–8 erfolgte in üblicher Weise mittels direkter Methoden unter Verwendung der Programmsysteme SHELXS-84 (Zit. 15) für das Phasenproblem und SHELX-76 (Zit. 16) (Fullmatrix) für die Verfeinerungsrechnungen. In allen Verbindungen wurden neben den C- und O-Atomen auch die H-Atome der Hydroxylgruppen mitverfeinert. Bei 5, 7 und 8 wurden auch alle übrigen H-Atome in diese Rechnungen einbezogen. Bei 3, 4 und 6 wurden die Positionen dieser H-Atome lediglich in einer späten Phase der Verfeinerung berechnet und dann fixiert, um eine Überstimmung der Strukturen zu vermeiden. In allen untersuchten Fällen konvergierten die Verfeinerungsrechnungen bei niedrigen  $R$ -Werten, wobei das Verhältnis zwischen gewerteten Reflexen und verfeinerten Parametern jeweils deutlich über 5 lag (vergl. Tabelle I).

Die Atomparameter der C-, O- und H-Atome in den Verbindungen 3–8 wurden in der Tabelle II niedergelegt. Die Listen der zugehörigen Temperaturfaktoren wurden zusammen mit den Listen der beobachteten und berechneten Strukturamplituden für 3–8 deponiert. [Da die Strukturamplituden von 2 (Zit. 6) bisher nicht hinterlegt wurden, sind diese ebenfalls beigelegt]\*. Die in den Verbin-

\*Die hinterlegten Listen zur Kristallstrukturanalyse der Verbindungen 2–8 können erhalten werden von Elsevier Science Publishers B.V., BBA Data Deposition, P.O. Box 1527, Amsterdam, Niederlande. Hierbei sollte Bezug genommen werden auf No. BBA/DD/389/Carbohydr. Res., 174 (1988) 9–22.

TABELLE I

KRISTALLOGRAPHISCHE DATEN FÜR VERBINDUNGEN 3, 4, 5, 6, 7 UND 8<sup>a</sup>

Daten	3	4	5	6	7	8
Summenformel	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>
Molekülmasse	162.14	162.14	162.14	162.14	162.14	162.14
Schmp. (Grad)	111–112	111–112	106–108	109–111	144–145	183–184 (subl.)
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	P2 <sub>1</sub>	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
Elementarzelleinhalt Z	4	4	2	4	4	4
Kristallgröße (nm)	0.55 × 0.25 × 0.25 0.35 × 0.25 × 0.25 0.40 × 0.20 × 0.20 0.40 × 0.30 × 0.30 0.50 × 0.30 × 0.20 0.40 × 0.30 × 0.10					
Gitterkonstanten (pm bzw. Grad)						
a	578.0(1)	707.8(1)	563.5(1)	547.6(1)	704.5(1)	604.3(1)
b	1030.2(1)	989.9(1)	1021.2(1)	641.1(1)	838.7(1)	935.9(1)
c	1127.3(1)	1011.6(1)	607.6(1)	1933.5(1)	1122.2(1)	1211.9(1)
β			100.86(1)			
Zellvolumen V (pm <sup>3</sup> × 10 <sup>6</sup> )	671.26(1)	708.76(1)	343.35(1)	678.78(1)	663.07(1)	685.33(1)
F(000)	344	344	172	344	344	344
Dichte D <sub>x</sub> (g × cm <sup>-3</sup> )	1.60	1.52	1.57	1.59	1.62	1.57
Absorptionskoeffizient μ (cm <sup>-1</sup> )	0.93	0.88	0.91	0.92	0.94	0.91
(Mo-K <sub>α</sub> -Strahlung, λ 71.069 pm)						
2 θ <sub>min</sub> –2 θ <sub>max</sub> (Grad)	3–50	3–50	3–52	4–52	3–54	3–52
Gesamtzahl der Reflexe im vermessenen 2 θ-Bereich	680	730	722	815	852	812
Beobachtet hiervon						
[F > 3σ(F)]	617	671	679	683	794	738
Zahl der verfeinerten Parameter	112	112	129	119	130	130
R-Wert der Endverfeinerung	0.036	0.034	0.025	0.038	0.030	0.034
R <sub>w</sub>	0.036	0.035	0.026	0.037	0.030	0.032

<sup>a</sup>Standardabweichungen in Klammern.

TABELLE II

ATOMPARAMETER ( $\times 10^4$ ) DER C-, O- UND H-ATOME IN DEN VERBINDUNGEN 3, 4, 5, 6, 7 UND 8<sup>a</sup>

Atom	3 <sup>b</sup>			4 <sup>b</sup>			5		
	x	y	z	x	y	z	x	y	z
O-1	634(4)	-6673(2)	-9773(2)	1412(3)	6055(2)	4351(2)	1317(3)	2277(2)	1712(2)
O-2	1671(5)	-3505(3)	-8476(2)	-1100(3)	6325(2)	1256(2)	6469(3)	2904(3)	6103(3)
O-3	2242(5)	-3643(3)	-11500(2)	3189(3)	7942(2)	1286(2)	7422(3)	5000(0)	3923(3)
O-4	-2201(4)	-5087(2)	-9722(2)	2040(2)	4674(2)	2546(2)	2083(3)	4266(2)	3537(2)
O-5	-2759(4)	-6571(2)	-11883(2)	6034(3)	6978(3)	2946(2)	-356(3)	4656(2)	-955(3)
C-1	-68(5)	-5495(3)	-9228(3)	711(4)	5564(2)	3140(2)	2625(4)	2909(3)	3639(3)
C-2	1587(5)	-4364(3)	-9455(3)	431(3)	6671(3)	2107(2)	5370(4)	2865(3)	3819(3)
C-3	569(6)	-3722(3)	-10574(3)	2288(3)	6651(3)	1329(2)	5885(4)	4124(3)	2514(4)
C-4	-1502(5)	-4598(3)	-10880(3)	3459(4)	5584(2)	2060(2)	3382(4)	4728(3)	1844(3)
C-5	-798(5)	-5763(3)	-11638(3)	4495(4)	6114(3)	3279(3)	2069(4)	4216(3)	-429(3)
C-6	1117(6)	-6521(3)	-11026(3)	3116(4)	6825(3)	4208(2)	1995(4)	2730(3)	-335(3)
H-1	-143	-5705	-8291	-616	5090	3389	2045(45)	2526(28)	4891(41)
H-2	3362	-4663	-9576	113	7646	2532	5747(54)	2022(29)	3100(42)
H-3	47	-2726	-10442	2098	6410	296	6509(47)	3891(29)	1266(41)
H-4	-2810	-4077	-11372	4523	5178	1407	3390(46)	5673(29)	1871(41)
H-5	-142	-5416	-12478	5094	5252	3782	2889(47)	4452(29)	-1604(39)
H-61	2732	-6007	-11131	2776	7807	3810	3475(47)	2378(29)	-504(41)
H-62	1255	-7469	-11429	3771	6942	5166	789(50)	2395(29)	-1556(38)
H-O2	313(77)	-3396(39)	-8172(35)	-2161(59)	6583(51)	1791(45)	7169(52)	3573(34)	6290(43)
H-O3	2092(82)	-2895(54)	-11968(43)	3528(62)	8128(39)	547(38)	8755(50)	4874(32)	3840(39)
H-O5	-3068(73)	-6930(41)	-11268(37)	5588(46)	7668(35)	2607(37)	-471(52)	5404(32)	-1396(40)

Atom	6 <sup>a</sup>			7			8		
	x	y	z	x	y	z	x	y	z
O-1	481(5)	4312(3)	3018(1)	6096(2)	3977(2)	-170(1)	-2648(3)	763(2)	4297(2)
O-2	5260(5)	8158(4)	3310(1)	2791(3)	5841(2)	-578(1)	-2423(3)	-2003(2)	3684(2)
O-3	6108(4)	6367(4)	4531(1)	1938(2)	6129(2)	2362(1)	3140(3)	-1653(2)	3085(1)
O-4	836(3)	6137(3)	4044(1)	4791(2)	3367(2)	1684(1)	678(3)	1167(2)	3388(1)
O-5	2984(5)	802(3)	4322(1)	8432(2)	4355(2)	2065(2)	1961(4)	-7(2)	6174(1)
C-1	1513(6)	6095(5)	3327(1)	4430(3)	3597(2)	450(2)	-1390(4)	458(3)	3352(2)
C-2	4312(6)	6111(5)	3347(2)	2928(3)	4925(2)	475(2)	-718(4)	-1123(2)	3260(2)
C-3	4903(6)	5024(5)	4057(1)	3504(3)	5949(2)	1554(2)	1519(4)	-1186(2)	3865(2)
C-4	2365(5)	4541(4)	4341(1)	5129(3)	4988(2)	2094(2)	1885(4)	366(3)	4214(2)
C-5	1427(5)	2437(4)	4085(1)	7058(3)	5469(2)	1611(2)	854(5)	741(3)	5319(2)
C-6	1442(8)	2394(5)	3295(2)	6981(3)	5411(3)	257(2)	-1590(5)	350(3)	5308(2)
H-1	862	7383	3018	3938(37)	2628(33)	148(23)	-2252(49)	831(29)	2761(22)
H-2	5137	5322	2913	1664(39)	4414(28)	665(22)	-397(48)	-1316(29)	2472(26)
H-3	6095	3698	3988	3907(41)	6967(28)	1313(19)	1445(49)	-1848(30)	4521(23)
H-4	2376	4498	4899	5174(36)	4991(27)	2934(23)	3379(53)	675(29)	4145(24)
H-5	-403	2218	4281	7273(37)	6536(29)	1852(20)	892(48)	1740(32)	5416(21)
H-61	3295	2191	3116	6279(37)	6340(27)	-85(21)	-1702(52)	-664(29)	5425(22)
H-62	335	1107	3117	8258(37)	5425(28)	-57(22)	-2386(49)	835(30)	5915(24)
H-O2	4764(67)	8762(50)	3688(15)	2893(48)	5203(34)	-1192(24)	-2242(56)	-2776(33)	3548(24)
H-O3	7587(65)	6679(51)	4374(15)	1917(43)	7115(32)	2608(25)	4318(56)	-1587(35)	3337(24)
H-O5	2277(67)	38(51)	4652(15)	9395(45)	4822(34)	2252(30)	1836(54)	480(34)	6727(24)

<sup>a</sup>Standardabweichungen in Klammern. <sup>b</sup>Positionen der Atome H-1-H-6 wurden lediglich berechnet und nicht verfeinert.

dungen 3–8 beobachteten Bindungslängen und Bindungswinkel finden sich in den Tabellen III und IV, wobei auch die entsprechenden Werte der Isomeren 1 (Zit. 5) und 2 (Zit. 6) einbezogen wurden.

TABELLE III

BINDUNGSLÄNGEN<sup>a</sup> IN DEN 1,6-ANHYDROHEXOFURANOSEN 1–8<sup>b</sup>

Bindung	1 <sup>c</sup>	2 <sup>d</sup>	3	4	5	6	7	8
C-1–C-2	153.8(4)	152.4(4)	152.9(4)	152.6(4)	153.1(3)	153.8(3)	153.7(3)	153.5(5)
C-2–C-3	154.4(4)	156.3(4)	154.1(4)	153.2(3)	156.6(3)	153.9(3)	153.9(3)	157.2(4)
C-3–C-4	153.6(4)	154.0(4)	153.9(4)	153.2(3)	152.3(3)	152.9(3)	152.6(3)	152.6(4)
C-4–C-5	149.9(4)	153.3(4)	152.8(4)	152.7(3)	153.0(3)	151.8(3)	151.8(3)	152.6(4)
C-5–C-6	153.7(4)	153.2(4)	152.1(4)	152.7(4)	151.9(3)	152.2(4)	152.1(3)	152.8(4)
C-6–O-1	143.0(4)	143.4(4)	144.8(3)	143.4(3)	144.4(3)	143.5(3)	143.7(3)	144.1(4)
C-1–O-1	142.1(4)	140.6(4)	141.9(4)	140.8(3)	141.6(2)	140.4(3)	140.1(3)	140.8(4)
C-1–O-4	142.1(4)	142.6(4)	141.7(4)	142.2(3)	141.8(3)	141.6(3)	142.0(3)	143.5(3)
C-2–O-2	140.9(4)	141.7(4)	141.6(4)	142.6(3)	140.9(3)	141.6(3)	141.3(3)	141.3(4)
C-3–O-3	141.9(4)	140.7(3)	142.5(4)	142.9(3)	141.6(3)	143.0(3)	143.6(2)	142.1(4)
C-4–O-4	146.6(4)	146.4(3)	145.7(4)	143.6(3)	144.9(2)	144.7(3)	145.5(2)	144.1(3)
C-5–O-5	143.6(4)	141.6(4)	143.3(4)	142.6(3)	141.6(3)	141.7(3)	143.9(3)	142.6(3)
O-2–H-O2	97(4)	69(4)	86(4)	96(5)	79(3)	75(3)	88(3)	87(3)
O-3–H-O3	83(4)	94(4)	94(5)	81(4)	77(3)	78(3)	87(3)	89(4)
O-5–H-O5	81(4)	90(5)	81(4)	83(2)	81(3)	82(3)	81(3)	89(3)

<sup>a</sup>In pm. <sup>b</sup>Standardabweichungen in Klammern. <sup>c</sup>Zit. 5. <sup>d</sup>Zit. 6.

TABELLE IV

BINDUNGSWINKEL<sup>a</sup> IN DEN 1,6-ANHYDROHEXOFURANOSEN 1–8<sup>b</sup> ZWISCHEN DEN SCHWERATOMEN

Winkel	1 <sup>c</sup>	2 <sup>d</sup>	3	4	5	6	7	8
O-1–C-1–O-4	109.3(2)	110.7(3)	109.4(2)	110.4(2)	109.6(2)	108.7(3)	111.4(2)	110.9(2)
O-1–C-1–C-2	115.0(3)	114.6(3)	113.6(2)	113.2(2)	114.0(2)	114.7(3)	114.9(2)	113.5(2)
O-4–C-1–C-2	102.7(2)	102.9(2)	104.7(2)	104.0(2)	103.8(2)	103.5(2)	101.8(2)	102.7(2)
C-1–C-2–O-2	115.4(3)	110.7(2)	111.5(2)	109.8(2)	108.7(2)	111.8(3)	115.2(2)	109.9(2)
C-1–C-2–C-3	103.5(2)	104.0(2)	103.0(2)	103.3(2)	102.8(2)	103.0(2)	103.7(2)	103.6(2)
O-2–C-2–C-3	111.1(2)	116.0(2)	112.5(3)	109.8(2)	112.7(2)	112.4(3)	111.9(2)	116.3(2)
C-2–C-3–O-3	114.8(2)	111.6(2)	111.4(3)	112.7(2)	111.3(2)	113.0(3)	110.7(2)	107.4(2)
C-2–C-3–C-4	103.6(2)	102.2(2)	103.2(2)	103.0(2)	102.6(2)	102.5(2)	102.5(2)	102.8(2)
O-3–C-3–C-4	110.8(2)	114.8(3)	113.4(3)	112.9(2)	109.6(2)	108.2(2)	112.4(2)	112.0(2)
C-3–C-4–O-4	101.8(2)	102.1(2)	102.6(2)	102.7(2)	104.1(2)	104.0(2)	104.2(2)	103.2(2)
C-3–C-4–C-5	114.5(2)	116.0(2)	112.3(3)	114.4(2)	111.6(2)	111.7(2)	112.9(2)	113.9(2)
O-4–C-4–C-5	106.8(2)	105.9(2)	107.7(2)	106.0(2)	107.8(2)	107.7(2)	106.4(2)	106.5(2)
C-4–C-5–O-5	106.7(2)	112.7(2)	110.7(2)	112.5(2)	112.1(2)	110.2(2)	107.7(1)	109.7(2)
C-4–C-5–C-6	110.8(3)	108.3(2)	110.1(2)	110.4(2)	108.6(2)	109.8(3)	108.5(2)	109.5(2)
O-5–C-5–C-6	111.4(3)	111.3(3)	111.4(2)	110.9(2)	107.1(2)	107.7(2)	110.9(2)	110.2(2)
C-5–C-6–O-1	112.3(3)	112.2(3)	111.0(3)	110.8(2)	111.5(2)	110.7(3)	112.0(2)	112.0(2)
C-1–O-1–C-6	114.1(2)	112.3(2)	112.6(2)	113.1(2)	112.7(2)	112.9(2)	112.9(2)	113.6(2)
C-4–O-4–C-1	103.3(2)	102.7(2)	102.3(2)	102.6(2)	102.5(12)	102.8(2)	102.2(1)	102.9(2)

<sup>a</sup>In Grad. <sup>b</sup>Standardabweichungen in Klammern. <sup>c</sup>Zit. 5. <sup>d</sup>Zit. 6.

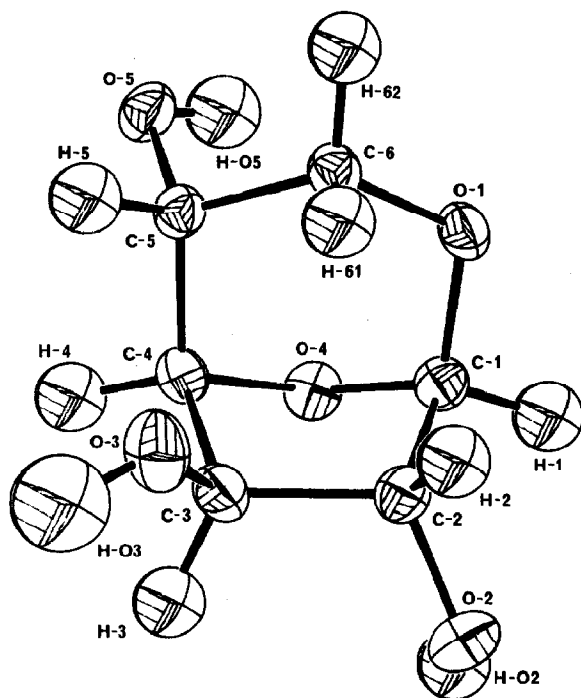


Abb. 1. ORTEP-Darstellung<sup>17</sup> und Bezifferung der Atome von 1,6-Anhydro-β-D-glucofuranose (3).

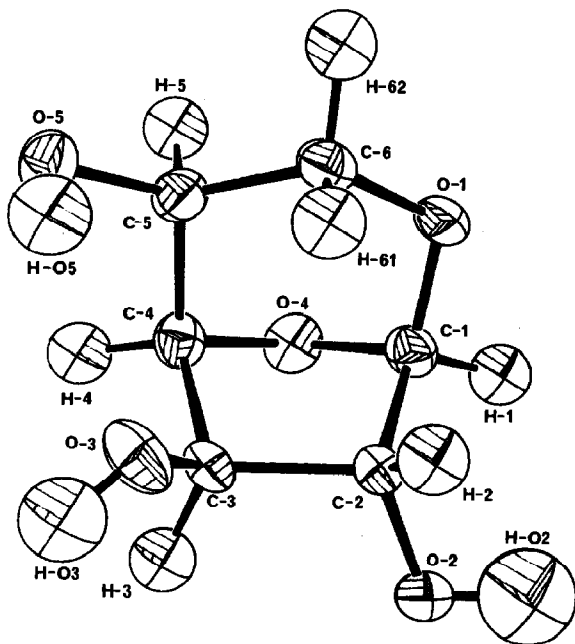
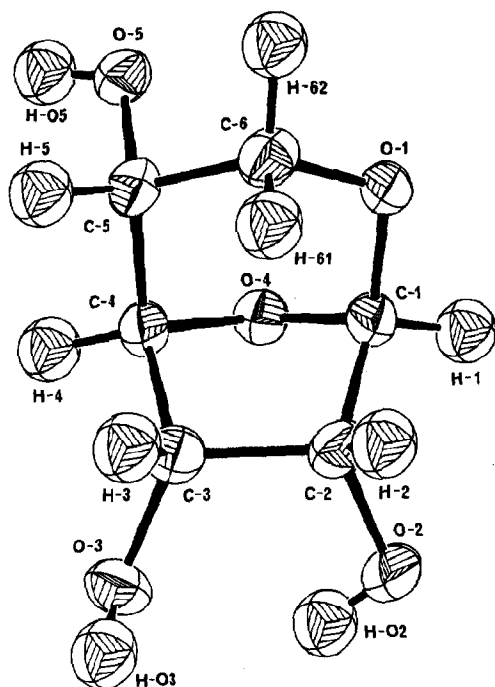
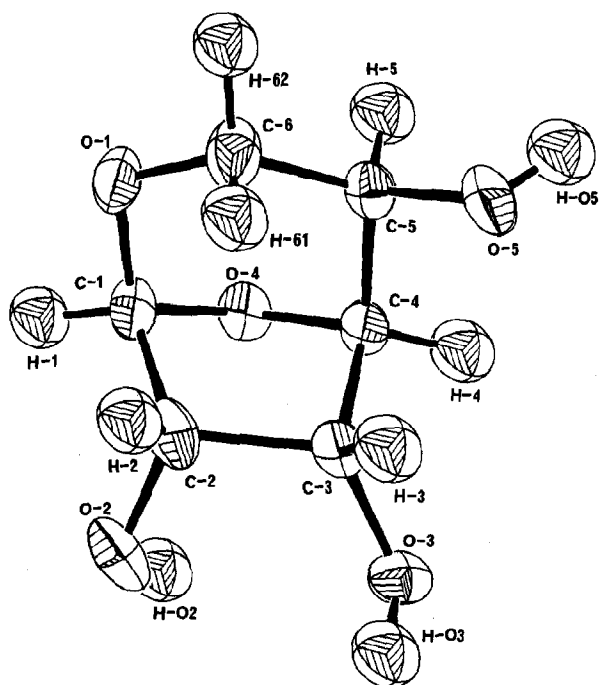


Abb. 2. ORTEP-Darstellung<sup>17</sup> und Bezifferung der Atome von 1,6-Anhydro-α-L-idofuranose (4).



Abb. 3. ORTEP-Darstellung<sup>17</sup> und Bezifferung der Atome von 1,6-Anhydro- $\beta$ -D-allofuranose (5).Abb. 4. ORTEP-Darstellung<sup>17</sup> und Bezifferung der Atome von 1,6-Anhydro- $\alpha$ -D-talofuranose (6).

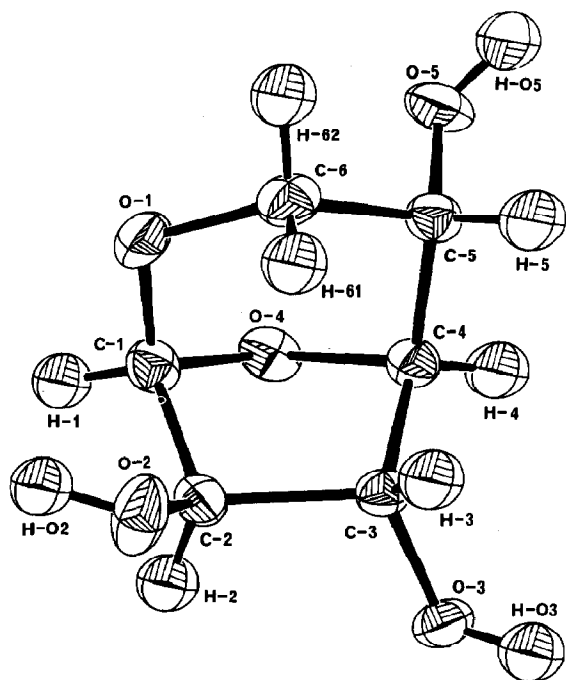


Abb. 5. ORTEP-Darstellung<sup>17</sup> und Bezifferung der Atome von 1,6-Anhydro- $\beta$ -L-altrofuranose (7).

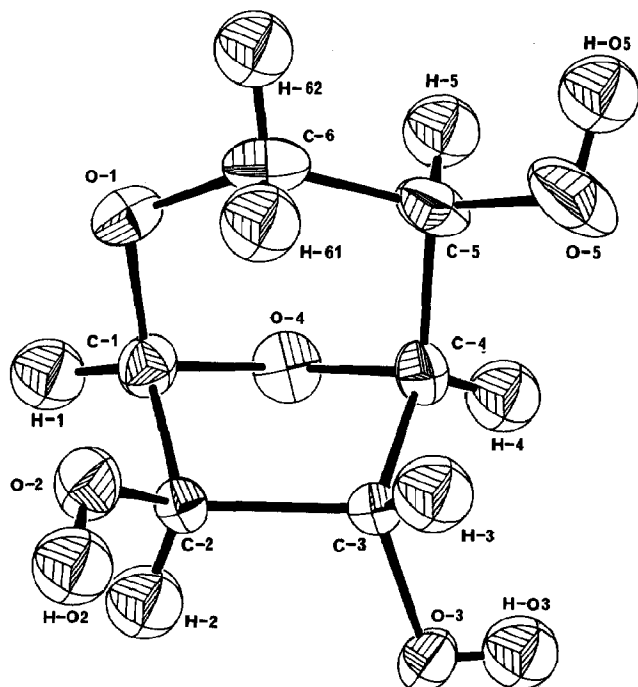


Abb. 6. ORTEP-Darstellung<sup>17</sup> und Bezifferung der Atome von 1,6-Anhydro- $\alpha$ -D-galactofuranose (8).

Die räumliche Struktur der Verbindungen 3–8 kann aus den Abb. 1–6 entnommen werden, aus denen auch die Bezifferung der Atome hervorgeht. Hierbei handelt es sich um Zeichnungen, die mit dem ORTEP-Programm<sup>17</sup> erstellt wurden. Ausgewählte Torsionswinkel finden sich in der Tabelle V. Aus den Werten dieser Tabelle kann entnommen werden, daß der Furanosering in allen Fällen in einer Konformation nahe bei  $E_O$  bzw.  $^OE$  vorliegt und der verbrückende 1,3-Dioxanring eine um C-6 abgeflachte Sesselkonformation einnimmt. Sauerstoffatome in 2- und 3-Position in *cis*-Stellung sind nahezu synclinal angeordnet.

Genauere Aussagen zur Ringkonformation erlauben die "Puckering-Para-

TABELLE V

AUSGEWÄHLTE TORSIONSWINKEL<sup>a</sup> IN DEN 1,6-ANHYDROHEXOFURANOSEN 1–8

Winkel	1 <sup>b</sup>	2 <sup>c</sup>	3	4	5	6	7	8
<i>1,3-Dioxanring</i>								
C-6-O-1-C-1-O-4	60.2	61.6	64.5	61.8	63.5	–64.7	–59.9	–59.2
O-1-C-1-O-4-C-4	–73.9	–73.7	–74.8	–74.7	–73.7	74.6	72.8	72.7
C-1-O-4-C-4-C-5	71.8	71.9	70.6	71.6	71.3	–70.5	–72.4	–72.0
O-4-C-4-C-5-C-6	–56.1	–60.0	–57.0	–59.0	–58.5	57.3	61.0	59.2
C-4-C-5-C-6-O-1	40.8	46.7	43.6	44.1	45.1	–44.2	–46.0	–43.6
C-5-C-6-O-1-C-1	–42.1	–46.9	–46.9	–44.9	–47.8	48.2	45.0	43.1
<i>Furanosering</i>								
O-4-C-1-C-2-C-3	–29.1	–28.6	–27.2	–26.1	–30.1	28.4	34.2	30.1
C-1-C-2-C-3-C-4	0.1	–1.3	–2.1	–3.0	1.8	0.0	–5.9	–1.4
C-2-C-3-C-4-O-4	28.2	29.8	29.6	30.8	26.4	–28.3	–23.7	–27.0
C-3-C-4-O-4-C-1	–48.6	–50.0	–48.0	–48.7	–47.2	48.0	47.1	47.9
C-4-O-4-C-1-C-2	48.7	49.2	47.3	46.9	48.3	–47.7	–50.1	–48.6
(O-2-C-2-C-3-O-3)	3.4	–2.7	115.7	117.7	2.1	4.3	109.4	119.9

<sup>a</sup>In Grad. <sup>b</sup>Zit. 5. <sup>c</sup>Zit. 6.

TABELLE VI

"PUCKERING"-PARAMETER<sup>a</sup> DER 1,6-ANHYDROHEXOFURANOSEN 1–8

Verbindung (Konfiguration)	Furanosering (O-4-C-1-C-2-C-3-C-4)		1,3-Dioxanring (O-1-C-1-O-4-C-4-C-5-C-6)		
	Q (pm)	φ (Grad)	Q (pm)	φ (Grad)	θ (Grad)
1 <sup>b</sup> (D-manno)	46.4	179.9	61.0	303.3	158.7
2 <sup>c</sup> (L-gulo)	47.2	178.2	62.9	312.3	162.8
3 (D-gluco)	45.4	177.3	62.1	298.3	162.3
4 (L-ido)	45.3	176.1	61.9	306.8	161.4
5 (D-allo)	44.9	182.4	62.9	307.8	164.6
6 (D-ialo)	45.3	0.0	62.2	117.3	17.1
7 (L-altro)	46.8	7.4	62.2	135.4	18.3
8 (D-galacto)	45.7	1.3	61.1	131.4	19.6

<sup>a</sup>Zit. 18. <sup>b</sup>Zit. 5. <sup>c</sup>Zit. 6.

meter" nach Cremer und Pople<sup>18</sup>, die in Tabelle VI für die Verbindungen 1–8 aufgeführt sind. Soweit es die Gesamtdeformation des Furanoseringes angeht, für die der Parameter  $Q$  ein Maß ist, werden in allen Fällen Werte um 45–47 pm gefunden. Der Zentrumsinkel  $\phi$  gibt den Platz auf dem Pseudorotationscyclus und sollte für eine ideale  ${}^{\circ}E$ -Konformation  $0^{\circ}$  und für eine  $E_O$ -Konformation  $180^{\circ}$  betragen. Diese Werte werden exakt bei 1 und 6 gefunden und auch bei 2, 3, 5 und 8 sind die Abweichungen von den genannten idealen Werten gering. Lediglich bei 4 und 7 ist die Abweichung mit 3.9 bzw.  $7.4^{\circ}$  größer. Während im ersten Fall die Konformationsbezeichnung  ${}^{\circ}E$  aber noch angemessen ist, muß die Konformation des Furanoseringes in 7 als zwischen  ${}^{\circ}E$  und  ${}^{\circ}T_1$  (idealer Wert für  $\phi$ ,  $18^{\circ}$ ) liegend beschrieben werden. Eine entsprechend große Abweichung wurde auch bereits in der 2,3,5-Tri-*O*-acetyl-1,6-anhydro- $\alpha$ -D-galactofuranose beobachtet<sup>4</sup>, die aber in der Stammverbindung 8 nicht gefunden wird. Grundsätzlich liegen die Furanoseringe der 1,6-Anhydrohexofuranosen aber in ungewöhnlichen Envelope-Konformationen vor mit dem Ringsauerstoffatom außerhalb der Ebene der übrigen Ringatome. Üblicherweise bevorzugen Furanosen demgegenüber Konformationen um  ${}^2T_3$  bzw.  ${}^3T_2$ . In den Methyl-3,6-anhydrohexofuranosiden, die flexibler sind als die hier untersuchten 1,6-Anhydrohexofuranosen, aber deutlich starrer als nicht verbrückte Furanosen, werden im Kristall demgegenüber Konformationen gefunden, die zwischen diesen Extremen liegen<sup>19</sup>.

Aus den "Puckering-Parametern"<sup>18</sup> für den verbrückenden 1,3-Dioxanring in den 1,6-Anhydrohexofuranosen (vergl. Tabelle VI) kann eine einheitliche Gesamtdeformation  $Q$  des Sechsrings von 61–63 pm entnommen werden. Die Werte für  $\theta$  zeigen eine deutliche Abweichung von einer idealen Sesselkonformation ( $\theta 0$  bzw.  $180^{\circ}$ ) in Richtung auf Halbsessel(*H*)- bzw. Halbboot(*E*)-Konformationen ( $\theta 45$  bzw.  $135^{\circ}$ ). Der Winkel  $\phi$  zeigt für die Verbindungen 1–8 dann, daß die Deformation in einer Abflachung an C-6 besteht und eine Sessel-Konformation eingenommen wird, die sich einer Halbboot(Envelope)-Konformation nähert ( $\phi 120$  bzw.  $300^{\circ}$ ). Diese Befunde stehen im Einklang mit  ${}^1\text{H-N.m.r.}$  Untersuchungen an den Triacetaten der 1,6-Anhydrohexofuranosen in Lösung<sup>10</sup>.

Die Moleküle der freien 1,6-Anhydrohexofuranosen werden im Kristall durch ein Netz von Wasserstoffbrücken zusammengehalten. In Tabelle VII sind die geometrischen Daten derartiger Wechselwirkungen festgehalten. Teilweise werden auch intramolekulare Wasserstoffbrücken festgestellt, so in 2, 4, 5 und 6. Allerdings beschränkt sich die Aufstellung in Tabelle VII nur auf besonders starke Wechselwirkungen mit limitierendem H–OX...OY-Abstand von 250 pm und maximalem O–O-Abstand von 300 pm. Wird aber z.B. der erste Wert auf 315 pm heraufgesetzt, einen Abstand, den Jeffrey und Takagi<sup>20</sup> noch für relevant halten, erhöht sich die Zahl der zu beobachtenden Wasserstoffbrücken erheblich. Insbesondere wird dann auch das gegebenenfalls jeweils zu beobachtende Gabelungsmuster<sup>20</sup> sehr viel komplexer. Aus Gründen der Übersichtlichkeit dieser Arbeit haben wir aber auf die Angabe dieser Beziehungen verzichtet und verzichten auch auf eine Diskussion der beobachteten Beziehungen im einzelnen.

TABELLE VII

ABSTÄNDE UND WINKEL IN DEN WASSERSTOFFBRÜCKEN IN DEN 1,6-ANHYDROHEXOFURANOSEN 1–8<sup>a</sup>

Verb.	Abstände (pm) im angegebenen Fragment					Abstände (pm) O...O	Winkel O-H...O (Grad)
1 <sup>b</sup>	O-2	97	H-O2	205	O-4'	281.6	135
	O-3	83	H-O3	204	O-1''	285.7	169
	O-5	81	H-O5	223	O-2'''	293.3	145
	O-5	81	H-O5	231	O-3'''	299.4	143
2 <sup>c</sup>	O-2	69.3	H-O2	219.8	O-4'	288.3	170.0
	O-3	93.6	H-O3	210.4	O-2''	287.3	138.5
	O-5	90.1	H-O5	247.9	O-3 (intramol.)	289.1	108.3
3	O-2	86.3	H-O2	207.2	O-5'	288.8	157.4
	O-3	93.8	H-O3	192.1	O-5''	282.4	163.8
	O-5	80.5	H-O5	200.3	O-1'''	276.1	156.8
4	O-2	96.1	H-O2	177.4	O-5'	273.0	172.7
	O-3	81.2	H-O3	191.7	O-2''	271.9	169.3
	O-5	83.1	H-O5	218.9	O-3 (intramol.)	279.0	129.3
5	O-2	81.2	H-O2	205.4	O-3 (intramol.)	262.6	127.2
	O-2	81.2	H-O2	224.2	O-5'	289.8	138.2
	O-3	84.3	H-O3	194.2	O-4''	278.2	174.2
	O-5	82.3	H-O5	196.6	O-1'''	275.2	159.5
6	O-2	87.1	H-O2	235.8	O-3 (intramol.)	266.8	101.2
	O-2	87.1	H-O2	204.0	O-5'	287.3	159.7
	O-3	88.8	H-O3	204.0	O-5''	281.2	144.7
	O-5	89.3	H-O5	192.7	O-3'''	281.2	170.7
7	O-2	87.5	H-O2	197.4	O-3'	284.7	175.3
	O-3	88.1	H-O3	192.1	O-5''	279.5	171.3
	O-5	81.7	H-O5	209.9	O-3'''	290.2	167.5
8	O-2	94.8	H-O2	196.9	O-5'	281.3	147.2
	O-3	76.8	H-O3	207.4	O-2''	279.6	156.7
	O-5	75.0	H-O5	204.6	O-3''	279.1	172.3

<sup>a</sup>Nur starke Wechselwirkungen (H-OX...OY-Abstände maximal 250 pm; O...O-Abstände maximal 300 pm). <sup>b</sup>Zit. 5. <sup>c</sup>Zit. 6.

## EXPERIMENTELLER TEIL

Die Verbindungen 3–8 wurden aus Ethylacetat kristallisiert (7 neigt zur Verzwillingung). Ausgewählte Kristalle von 3–8 wurden bei Raumtemperatur auf einem Diffraktometer Siemens AED 2 nach der  $\theta/2\theta$ -Scan-Technik in üblicher Weise vermessen. Rechnerische Behandlung der erhaltenen Daten erfolgte auf Computern MicroVAX 2.

## DANK

Die Autoren danken Herrn Ing. D. Haase für kristallographische Rechnungen, Herrn Dipl. Chem. K. Klenke für Berechnung der Werte der Tabelle VI und Frau D. Wess für technische Assistenz bei der Kristallbereitstellung.

## LITERATUR

- 1 P. KÖLL UND U. LENDERING, *J. Carbohydr. Chem.*, 6 (1987) 281–293.
- 2 P. KÖLL, H.-G. JOHN UND J. SCHULZ, *Justus Liebig's Ann. Chem.*, (1982) 613–625.
- 3 P. KÖLL UND S. J. ANGYAL, *Carbohydr. Res.*, eingesandt.
- 4 J. KOPF UND P. KÖLL, *J. Carbohydr. Chem.*, 5 (1986) 99–113.
- 5 J. LECHAT UND G. A. JEFFREY, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 28 (1972) 3410–3415.
- 6 P. KÖLL, J. SCHULZ UND U. BEHRENS, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 2068–2078.
- 7 K. HEYNS, P. KÖLL UND H. PAULSEN, *Chem. Ber.*, 104 (1971) 830–836.
- 8 R. M. HANN UND C. S. HUDSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 63 (1941) 2241–2242; B. H. ALEXANDER, R. J. DIMLER UND C. L. MEHLTRETTER, *ibid.*, 73 (1951) 4658–4659.
- 9 S. J. ANGYAL UND R. J. BEVERIDGE, *Aust. J. Chem.*, 31 (1978) 1151–1155.
- 10 K. HEYNS, W.-D. SOLDAT UND P. KÖLL, *Chem. Ber.*, 104 (1971) 2063–2070.
- 11 R. J. DIMLER, H. A. DAVIS UND G. E. HILBERT, *J. Am. Chem. Soc.*, 68 (1946) 1377–1380.
- 12 K. HEYNS UND P. KÖLL, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 2228–2232.
- 13 S. J. ANGYAL UND K. DAWES, *Aust. J. Chem.*, 21 (1968) 2747–2760.
- 14 P. L. DURETTE, P. KÖLL, H. MEYBORG UND H. PAULSEN, *Chem. Ber.*, 106 (1973) 2333–2338.
- 15 G. M. SHELDRICK, *SHELXS-84, Programs for Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen, Bundesrepublik Deutschland, 1984.
- 16 G. M. SHELDRICK, *SHELX-76, Programs for Crystal Structure Determination and Refinement*, Universität Cambridge, England, 1976.
- 17 C. K. JOHNSON, *ORTEP, Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-3794*, Oak Ridge, Tennessee, Vereinigte Staaten, 1965.
- 18 D. CREMER UND J. A. POPE, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 1354–1358.
- 19 J. KOPF UND P. KÖLL, *Carbohydr. Res.*, 135 (1984) 29–46.
- 20 G. A. JEFFREY UND S. TAKAGI, *Acc. Chem. Res.*, 11 (1978) 264–270.