

## Die Kristall- und Molekülstrukturen von drei thermodynamisch benachteiligten 2,6-Anhydronitroalditolen (“Glycopyranosylnitromethanen”)

Jürgen Kopf\*,

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

Martina Morf, Bärbel Zimmer, Otto Jarchow,

*Mineralogisch-Petrografisches Institut der Universität Hamburg, Grindelallee 48, D-2000 Hamburg 13 (Bundesrepublik Deutschland)*

Heinz Brandenburg und Peter Köll\*

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

(Eingegangen am 23. Januar 1990; angenommen am 3. März 1990)

### ABSTRACT

In extension of previous work, the crystal structures of three thermodynamically less favoured anhydronitroalditols, two of them as acetylated compounds, *i.e.*, 2,6-anhydro-7-deoxy-7-nitro-D-*glycero*-L-*gulo*-heptitol (“ $\alpha$ -D-glucopyranosylnitromethane”), 1,3,4,5-tetra-O-acetyl-2,6-anhydro-7-deoxy-7-nitro-D-*glycero*-D-*manno*-heptitol (“ $\alpha$ -D-mannopyranosylnitromethane tetraacetate”), and 3,4,5-tri-O-acetyl-2,6-anhydro-1-deoxy-1-nitro-D-*ido*-hexitol (“ $\alpha$ -D-xylopyranosylnitromethane triacetate”), were determined by X-ray diffraction using direct methods. This allowed a comparison of the bond lengths and angles at the anomeric centre of “glycopyranosylnitromethanes” with axial *vs.* equatorial orientation of the nitromethyl group, which gave evidence for an “anomeric effect” of the nitromethyl group.

### ZUSAMMENFASSUNG

In Fortsetzung früherer Arbeiten wurden die Kristallstrukturen von drei thermodynamisch benachteiligten Anhydronitroalditolen (zwei davon als acetylierte Verbindungen) durch Röntgenstrukturanalyse mittels direkter Methoden bestimmt. Es handelt sich hierbei um 2,6-Anhydro-7-desoxy-7-nitro-D-*glycero*-L-*gulo*-heptitol (“ $\alpha$ -D-Glucopyranosylnitromethan”), 1,3,4,5-Tetra-O-acetyl-2,6-anhydro-7-desoxy-7-D-*glycero*-D-*manno*-heptitol (“ $\alpha$ -D-Mannopyranosylnitromethantetraacetat”) und 3,4,5-Tri-O-acetyl-2,6-anhydro-1-desoxy-1-nitro-D-*ido*-hexitol (“ $\alpha$ -D-Xylopyranosylnitromethantriacetat”). Hiermit wurde ein Vergleich der Bindungslängen am anomeren Zentrum von “Glycopyranosylnitromethanen” mit axialer bzw. equatorialer Orientierung der Nitromethylgruppe möglich, wobei Hinweise auf einen “Anomeren Effekt” der Nitromethylgruppe erhalten werden.

\* Korrespondenzautoren.

## EINLEITUNG

Durch basenkatalysierte Addition von Nitromethan an eine Aldose im Sinne einer Henry-Reaktion<sup>1</sup> wird ein Gemisch zweier diastereomerer Nitroalditole erhalten ("Fischer-Sowden-Reaktion")<sup>2</sup>. Nachfolgende Cyclodehydratisierung, die z.B. bewirkt werden kann durch einfaches Erhitzen der Reaktionsprodukte in Wasser, liefert prinzipiell ein Gemisch von vier im Gleichgewicht stehenden isomeren 2,5- und 2,6-Anhydronitroalditolen ("Glycofuranosyl- bzw. Glycopyranosylnitromethanen")<sup>3-7</sup>, in dem bei langen Reaktionszeiten häufig eines, nämlich das thermodynamisch stabilste, weit überwiegt<sup>8,9</sup>.

Eine in Oldenburg seit geraumer Zeit laufende, als Edukte für vorgenannte Reaktionen *alle* Aldosen mit zwei bis sechs Kohlenstoffatomen im Gerüst umfassende generelle Untersuchung<sup>10</sup>, die u.a. zu einer neuen Synthese für Glycosylcyanide führte<sup>11,12</sup>, lieferte auch eine Fülle von Material für konformative Untersuchungen. So konnten kooperativ in Hamburg nicht nur die Kristall- und Molekülstrukturen von bisher insgesamt neun Nitroalditolen<sup>13,14</sup>, sondern auch die Geometrie zehn abgeleiteter Anhydroverbindungen bestimmt werden<sup>12,15</sup>. Aus diesen Untersuchungen in Verbindung mit (wiederum in Oldenburg durchgeführten) parallelen <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-N.m.r.-Messungen<sup>10,11</sup> konnten eindeutige Aussagen über die grundsätzlich eingenommene Orientierung einer Nitrogruppe in derartigen Verbindungen sowohl im Kristall als auch in Lösung abgeleitet werden.

In Fortsetzung der Arbeiten über die Strukturen von 2,6-Anhydronitroalditolen ("Glycopyranosylnitromethanen")<sup>15</sup> berichten wir nun nachfolgend über die Strukturen dreier derartiger Verbindungen (zwei davon als Acetate), die in der Bildung thermodynamisch benachteiligt<sup>7,9,11</sup> und dementsprechend synthetisch schwerer zugänglich sind. Zwei von ihnen weisen eine bisher nicht gefundene *axiale* Orientierung der Nitromethylgruppe zum Oxan("Pyranose")-Ring auf. Die früher von uns kristallographisch untersuchten Glycopyranosylnitromethane<sup>15</sup> waren hingegen thermodynamisch begünstigte Epimere mit *equatorialer* Orientierung der Nitromethylgruppe\*.

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Aus dem durch Nitromethanaddition aus D-Glucose erhältlichen Nitroalditolgemisch<sup>4,16</sup> wurde durch mehrstündiges Erhitzen einer 10%igen wässrigen Lösung ein Gemisch erhalten, das überwiegend 2,6-Anhydro-1-desoxy-1-nitro-D-*glycero*-D-*gulo*-heptitol ("β-D-Glucopyranosylnitromethan") enthielt neben geringen Mengen des 2,6-Anhydro-7-desoxy-7-nitro-D-*glycero*-L-*gulo*-heptitols (1) ("α-D-Glucopyranosylnitromethan")<sup>4,7</sup>. Aus diesem wurde 1 durch H.p.l.c. an einer RP-18-Phase mit Wasser als

\* Abgesehen von Verbindung 7 der genannten Veröffentlichung (l.c. Zit. 15). In diesem Fall ist das alternative "β-D-Ribopyranosylnitromethan" gegenüber der Stammverbindung von 7 ("α-D-Ribopyranosylnitromethan") thermodynamisch leicht bevorzugt. Gleichwohl liegt auch 7 in thermodynamisch günstiger Konformation mit equatorialer Nitromethylgruppe vor (vergl. auch entsprechende Diskussion bzgl. der Verbindung 3 dieser Publikation).

Elutionsmittel abgetrennt und aus Ethanol kristallisiert. Entsprechend wurden aus den Cyclisierungsgemischen<sup>3,6,8,9</sup> der aus den von D-Mannose<sup>17,18</sup> und D-Xylose<sup>3,19</sup> abgeleiteten Nitroalditole das in geringen Mengen vorhandene 2,6-Anhydro-7-desoxy-7-nitro-D-glycero-D-manno-heptitol ("α-D-Mannopyranosylnitromethan") und das ebenso nur als Nebenprodukt vorgefundene 2,6-Anhydro-1-desoxy-1-nitro-D-ido-hexitol ("α-D-Xylopyranosylnitromethan") isoliert. Diese lieferten nach Acetylierung das Tetra- bzw. das Triacetat **2** bzw. **3**, die aus Diethylether die zur nachfolgend beschriebenen Untersuchung gelangten Kristalle lieferten<sup>20</sup>. Die Verbindungen **2** und **3** werden erstmals beschrieben. Experimentelle Details werden an anderer Stelle veröffentlicht.

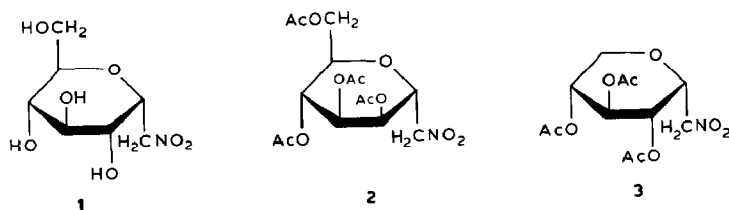


TABELLE I

Kristallographische Daten für Verbindungen **1**, **2** und **3**<sup>a</sup>

| Daten                                                                                             | 1                                              | 2                                                | 3                                               |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|--------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| Summenformel                                                                                      | C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>7</sub> | C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>11</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>9</sub> |
| Molekülmasse                                                                                      | 223.18                                         | 391.33                                           | 319.27                                          |
| Schmp. (Grad)                                                                                     | 162–164                                        | 106                                              | 157                                             |
| Kristallgröße (mm)                                                                                | 0.4 × 0.3 × 0.2                                | 0.5 × 0.4 × 0.4                                  | 0.5 × 0.4 × 0.4                                 |
| 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> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>   |
| Elementarzelleninhalt (Z)                                                                         | 4                                              | 4                                                | 4                                               |
| Gitterkonstanten (pm)                                                                             |                                                |                                                  |                                                 |
| a                                                                                                 | 611.1(1)                                       | 959.0(1)                                         | 765.9(2)                                        |
| b                                                                                                 | 1053.3(1)                                      | 982.3(1)                                         | 1369.7(1)                                       |
| c                                                                                                 | 1458.5(1)                                      | 2042.3(1)                                        | 1431.7(2)                                       |
| Zellvolumen (V) (pm <sup>3</sup> × 10 <sup>6</sup> )                                              | 938.8(2)                                       | 1923.9(3)                                        | 1501.9(5)                                       |
| F(000)                                                                                            | 472                                            | 824                                              | 672                                             |
| Dichte D <sub>x</sub> (g × cm <sup>-3</sup> )                                                     | 1.579                                          | 1.351                                            | 1.412                                           |
| Absorptionskoeffizient μ (cm <sup>-1</sup> )                                                      | 12.0                                           | 9.7                                              | 10.2                                            |
| Wellenlänge λ(pm) der verwendeten Strahlung (Cu)                                                  | 154.051                                        | 154.051                                          | 154.051                                         |
| Gesamtzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe im vermessenen 2θ-Bereich (2θ <sub>max</sub> = 153°) | 1168                                           | 2012                                             | 1781                                            |
| Signifikant hiervon                                                                               | 1136                                           | 1800                                             | 1686                                            |
| Zahl der verfeinerten Parameter                                                                   | 189                                            | 329                                              | 268                                             |
| R-Wert der Endverfeinerung                                                                        |                                                |                                                  |                                                 |
| R                                                                                                 | 0.030                                          | 0.052                                            | 0.039                                           |
| R <sub>w</sub>                                                                                    | 0.033                                          | 0.043                                            | 0.036                                           |
| Diffraktometer                                                                                    | Enraf-Nonius (CAD 4)                           | Enraf-Nonius (CAD 4)                             | Enraf-Nonius (CAD 4)                            |

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

Die kristallographischen Daten für **1**, **2** und **3** können der Tabelle I entnommen werden. Die Lösung der Strukturen erfolgte in üblicher Weise mittels direkter Methode unter Verwendung des Programmsystems SHELXS-86<sup>21</sup> für das Phasenproblem und SHELX-76<sup>22</sup> (Fullmatrix) für die Verfeinerungsrechnungen. In diese Rechnungen wurden auch alle H-Atome einbezogen, wobei das Verhältnis der gewerteten Reflexe zu verfeinerten Parametern in allen Fällen deutlich größer 5 gehalten werden konnte. Die Verfeinerungsrechnungen konvergierten bei *R*-Werten, die gerade auch für die Acetate **2** und **3** als gut angesehen werden können.

Die Atomparameter der C-, O-, N- und H-Atome in den Verbindungen **1**, **2** und **3** sind in den Tabellen II–IV niedergelegt. Die beobachteten Bindungsabstände und -winkel (ohne H-Atome) finden sich in den Tabellen V und VI. Die räumliche Struktur der Verbindungen **1**, **2** und **3** kann aus den Abb. 1–3 entnommen werden, aus denen auch die Bezifferung der Atome hervorgeht. Hierbei handelt es sich um Zeichnungen, die mit dem SCHAKAL-Programm<sup>23</sup> erstellt wurden. Im übrigen wurden die Listen der beobachteten und berechneten Strukturamplituden sowie ergänzende Angaben zur Tab. I (z.B. Wichtungsfunktionen) ebenso wie die anisotropen Temperaturfaktoren für die C-, O- und N-Atome deponiert\*.

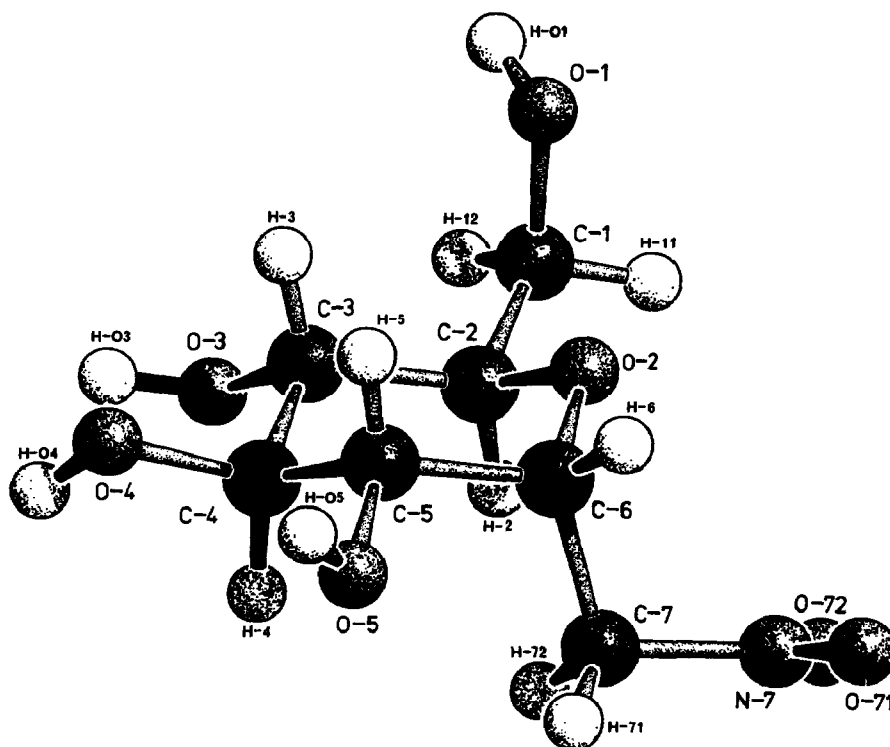


Abb. 1. SCHAKAL-Darstellung<sup>23</sup> und Bezifferung der Atome von 2,6-Anhydro-7-desoxy-7-nitro-D-glycero-L-gulo-heptitol (**1**).

\* Die hinterlegten Listen zur Kristallstrukturanalyse der Verbindungen **1**, **2** und **3** (39 Seiten) 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/443/*Carbohydr. Res.*, 208 (1990) 1–13.

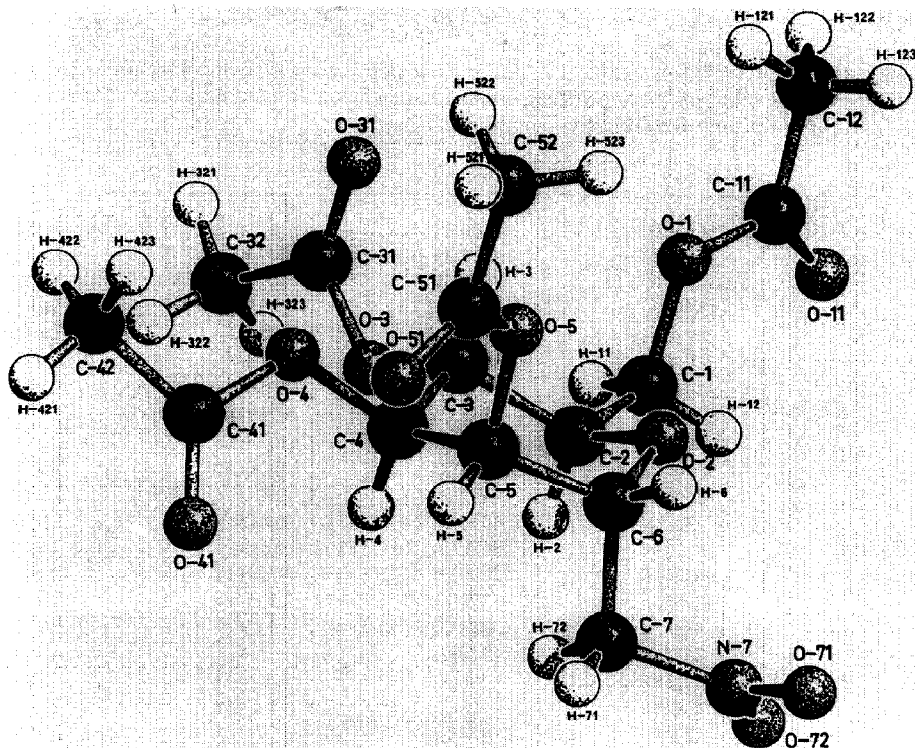


Abb. 2. SCHAKAL-Darstellung<sup>23</sup> und Bezeichnung der Atome von 1,3,4,5-Tetra-O-acetyl-2,6-anhydro-7-desoxy-7-nitro-D-glycero-D-manno-heptitol (2).

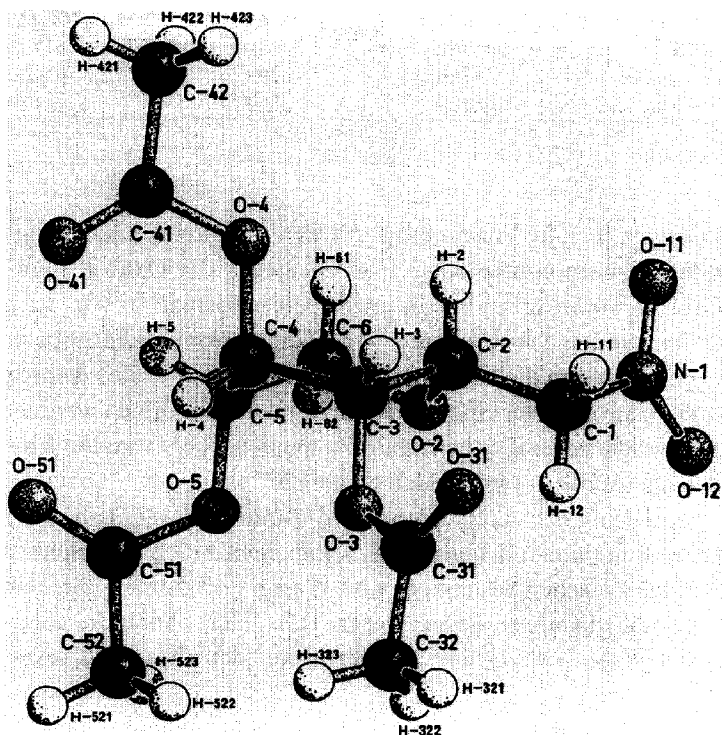


Abb. 3. SCHAKAL-Darstellung<sup>23</sup> und Bezeichnung der Atome von 3,4,5-Tri-O-acetyl-2,6-anhydro-1-desoxy-1-nitro-D-ido-hexitol (3).

TABELLE II

Atomparameter der C-, N- und O-Atome ( $\times 10^4$ ) mit equivalenten isotropen Temperaturfaktoren  $U_{eq}$  ( $\times 10^3$ ) sowie der H-Atome ( $\times 10^3$ ) mit isotropen Temperaturfaktoren  $U_B$  ( $\times 10^3$ ) in 2,6-Anhydro-7-desoxy-7-nitro-D-glycero-L-gulo-heptitol ("α-D-Glucopyranosylnitromethan") (1)<sup>a</sup>

| Atom | x        | y       | z       | $U_{eq}/U_B$ |
|------|----------|---------|---------|--------------|
| O-1  | 5665(3)  | 4266(2) | 623(1)  | 31(1)        |
| O-2  | 4613(2)  | 4331(1) | 2433(1) | 25(1)        |
| O-3  | −154(3)  | 3629(1) | 1032(1) | 31(1)        |
| O-4  | −1570(3) | 5865(1) | 2133(1) | 34(1)        |
| O-5  | 673(3)   | 6060(1) | 3844(1) | 34(1)        |
| O-71 | 6323(5)  | 3684(2) | 4753(2) | 85(1)        |
| O-72 | 5691(4)  | 2132(2) | 3850(2) | 69(1)        |
| N-7  | 5201(4)  | 3132(2) | 4201(1) | 41(1)        |
| C-1  | 4563(4)  | 3214(2) | 1030(1) | 28(1)        |
| C-2  | 3184(3)  | 3633(2) | 1836(1) | 22(1)        |
| C-3  | 1235(3)  | 4442(2) | 1561(1) | 22(1)        |
| C-4  | 36(3)    | 4957(2) | 2400(1) | 24(1)        |
| C-5  | 1652(3)  | 5638(2) | 3015(1) | 24(1)        |
| C-6  | 3634(4)  | 4799(2) | 3251(1) | 26(1)        |
| C-7  | 3095(4)  | 3728(2) | 3925(1) | 32(1)        |
| H-11 | 585(5)   | 265(2)  | 125(2)  | 34(7)        |
| H-12 | 365(4)   | 278(2)  | 56(2)   | 36(7)        |
| H-2  | 272(5)   | 286(3)  | 216(2)  | 36(8)        |
| H-3  | 166(4)   | 518(2)  | 117(2)  | 22(6)        |
| H-4  | −77(4)   | 424(2)  | 275(2)  | 29(6)        |
| H-5  | 219(4)   | 638(2)  | 268(1)  | 22(6)        |
| H-6  | 474(5)   | 535(2)  | 353(2)  | 40(7)        |
| H-71 | 236(6)   | 406(3)  | 447(2)  | 63(10)       |
| H-72 | 204(5)   | 308(3)  | 368(2)  | 51(8)        |
| H-O1 | 550(5)   | 426(3)  | 5(2)    | 50(8)        |
| H-O3 | −133(6)  | 403(3)  | 81(2)   | 61(10)       |
| H-O4 | −273(6)  | 547(3)  | 203(3)  | 85(12)       |
| H-O5 | 42(6)    | 684(3)  | 384(2)  | 63(10)       |

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

Wie aus den Abbildungen 1–3 in Verbindung mit den entsprechenden Ring-Torsionswinkeln in Tabelle VII entnommen werden kann, liegen die Oxan-(“Pyranose-“)Ringe aller drei untersuchten Verbindungen in Sesselkonformation vor. In **1** und **2** dirigiert der Einfluß der übrigen Substituenten hierbei die Nitromethylgruppe in axiale Position. In **3** hingegen findet sich die Nitromethylgruppe in equatorialer Anordnung, wobei gleichzeitig drei axiale Acetoxy-Substituenten in Kauf genommen werden. Dies ist allerdings nicht überraschend und entspricht dem Wissen über sterische Einflüsse auf Konformerengleichgewichte in pyranoiden Systemen<sup>24</sup>.

Auch die Vorzugsorientierung der Acetylgruppen in **2** und **3** (vergl. Tab. VII) wurde bereits häufig beobachtet und auch in eigenen Arbeiten ausführlich diskutiert<sup>25</sup>. Hierbei kommt es zu Abständen zwischen Sauerstoff- und Wasserstoffatomen, die weit unter den van-der-Waals-Kontaktdistanzen liegen (vergl. Tab. VIII). Auch die generelle Vorzugsorientierung der Nitromethylgruppe in bezug auf den Oxanring sowie

TABELLE III

Atomparameter der C-, N-, und O-Atome ( $\times 10^4$ ) mit äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren  $U_{eq}$  ( $\times 10^3$ ) sowie der H-Atome ( $\times 10^3$ ) mit isotropen Temperaturfaktoren  $U_B$  ( $\times 10^3$ ) in 1,3,4,5-Tetra-O-acetyl-2,6-anhydro-7-desoxy-7-nitro-D-glycero-D-manno-heptitol ("α-D-Mannopyranosylnitromethanacetat") (2)<sup>a</sup>

| Atom  | x       | y        | z        | $U_{eq}/U_B$ |
|-------|---------|----------|----------|--------------|
| O-1   | 7367(3) | -65(3)   | 7390(1)  | 72(1)        |
| O-2   | 6755(2) | -510(2)  | 8719(1)  | 52(1)        |
| O-3   | 3892(3) | -1234(2) | 7587(1)  | 55(1)        |
| O-4   | 2563(2) | 354(2)   | 8551(1)  | 50(1)        |
| O-5   | 4763(3) | 1575(2)  | 9164(1)  | 52(1)        |
| O-71  | 8104(3) | -1758(3) | 10196(2) | 84(1)        |
| O-72  | 7921(3) | -3264(4) | 9434(2)  | 100(1)       |
| O-11  | 9146(5) | -918(4)  | 6939(3)  | 223(1)       |
| O-31  | 3722(5) | 538(3)   | 6929(2)  | 126(1)       |
| O-41  | 1330(1) | -877(3)  | 9262(1)  | 84(1)        |
| O-51  | 3147(5) | 2044(3)  | 9920(2)  | 146(1)       |
| N-7   | 7457(4) | -2336(3) | 9757(2)  | 62(1)        |
| C-1   | 7006(4) | -1378(4) | 7645(2)  | 71(1)        |
| C-2   | 6013(4) | -1220(4) | 8210(2)  | 52(1)        |
| C-3   | 4656(4) | -462(3)  | 8068(2)  | 46(1)        |
| C-4   | 3793(3) | -444(4)  | 8686(2)  | 45(1)        |
| C-5   | 4572(4) | 135(4)   | 9265(2)  | 49(1)        |
| C-6   | 6034(4) | -481(4)  | 9323(2)  | 54(1)        |
| C-7   | 5997(4) | -1881(4) | 9645(2)  | 60(1)        |
| C-11  | 8476(5) | 37(5)    | 7045(2)  | 80(1)        |
| C-12  | 8771(6) | 1392(5)  | 6785(2)  | 96(1)        |
| C-31  | 3445(4) | -608(4)  | 7046(2)  | 65(1)        |
| C-32  | 2543(5) | -1503(5) | 6638(2)  | 81(1)        |
| C-41  | 1395(4) | 29(4)    | 8871(2)  | 55(1)        |
| C-42  | 228(4)  | 952(5)   | 8689(2)  | 88(1)        |
| C-51  | 4023(6) | 2423(5)  | 9543(2)  | 93(1)        |
| C-52  | 4342(6) | 3853(5)  | 9400(3)  | 113(1)       |
| H-11  | 654(2)  | -189(2)  | 731(1)   | 81(2)        |
| H-12  | 785(1)  | -185(1)  | 776(1)   | 30(2)        |
| H-2   | 577(1)  | -211(1)  | 836(1)   | 41(2)        |
| H-3   | 483(1)  | 45(1)    | 787(1)   | 33(2)        |
| H-4   | 357(1)  | -136(1)  | 879(1)   | 49(2)        |
| H-5   | 407(1)  | -3(1)    | 963(1)   | 41(2)        |
| H-6   | 657(1)  | 14(1)    | 961(1)   | 53(1)        |
| H-71  | 552(1)  | -184(1)  | 1005(1)  | 30(2)        |
| H-72  | 552(1)  | -250(1)  | 936(1)   | 77(2)        |
| H-121 | 803(2)  | 204(2)   | 688(1)   | 243(2)       |
| H-122 | 892(2)  | 140(2)   | 635(1)   | 125(2)       |
| H-123 | 959(2)  | 169(2)   | 701(1)   | 138(2)       |
| H-321 | 236(2)  | -110(2)  | 621(1)   | 192(2)       |
| H-322 | 170(2)  | -173(2)  | 685(1)   | 137(2)       |
| H-323 | 310(2)  | -231(2)  | 657(1)   | 139(2)       |
| H-421 | -53(2)  | 64(2)    | 894(1)   | 150(2)       |
| H-422 | -5(1)   | 101(2)   | 826(1)   | 68(2)        |
| H-423 | 47(2)   | 184(2)   | 888(1)   | 163(2)       |
| H-521 | 390(2)  | 433(2)   | 974(1)   | 119(2)       |
| H-522 | 407(2)  | 417(2)   | 897(1)   | 137(2)       |
| H-523 | 538(2)  | 406(2)   | 943(1)   | 93(1)        |

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

TABELLE IV

Atomparameter der C-, N- und O-Atome ( $\times 10^4$ ) mit equivalenten isotropen Temperaturfaktoren  $U_{eq}$  ( $\times 10^3$ ) sowie der H-Atome ( $\times 10^3$ ) mit isotropen Temperaturfaktoren  $U_B$  ( $\times 10^3$ ) in 3,4,5-Tri-*O*-acetyl-2,6-anhydro-1-desoxy-1-nitro-D-*ido*-hexitol ("α-D-Xylopyranosylnitromethan-acetat") (3)<sup>a</sup>

| Atom  | x        | y        | z        | $U_{eq}/U_B$ |
|-------|----------|----------|----------|--------------|
| O-11  | −5438(4) | 6075(2)  | 6482(2)  | 84(1)        |
| O-12  | −6674(3) | 6166(2)  | 7813(2)  | 86(1)        |
| O-2   | −3613(2) | 7792(1)  | 7591(1)  | 40(1)        |
| O-3   | −975(3)  | 7087(1)  | 8913(1)  | 41(1)        |
| O-4   | 565(3)   | 7824(1)  | 6655(1)  | 43(1)        |
| O-5   | −1520(3) | 9129(1)  | 8589(1)  | 47(1)        |
| O-31  | −322(4)  | 5501(2)  | 9061(2)  | 67(1)        |
| O-41  | 2929(3)  | 8782(2)  | 6815(2)  | 56(1)        |
| O-51  | 740(3)   | 10159(2) | 8652(2)  | 68(1)        |
| N-1   | −5390(3) | 6115(2)  | 7313(2)  | 53(1)        |
| C-1   | −3642(4) | 6099(2)  | 7794(2)  | 43(1)        |
| C-2   | −2587(3) | 6947(2)  | 7441(2)  | 32(1)        |
| C-3   | −802(3)  | 7036(2)  | 7918(2)  | 33(1)        |
| C-4   | 82(4)    | 7985(2)  | 7614(2)  | 37(1)        |
| C-5   | −1118(4) | 8871(2)  | 7640(2)  | 40(1)        |
| C-6   | −2856(4) | 8632(2)  | 7188(2)  | 45(1)        |
| C-31  | −648(4)  | 6268(2)  | 9416(2)  | 45(1)        |
| C-32  | −771(6)  | 6462(3)  | 10427(2) | 72(2)        |
| C-41  | 2032(4)  | 8278(2)  | 6335(2)  | 43(1)        |
| C-42  | 2303(5)  | 8061(3)  | 5329(3)  | 72(1)        |
| C-51  | −502(4)  | 9792(2)  | 9013(2)  | 44(1)        |
| C-52  | −1132(5) | 9999(3)  | 9969(3)  | 67(1)        |
| H-11  | −315(4)  | 543(2)   | 764(2)   | 75(10)       |
| H-12  | −377(3)  | 617(2)   | 848(2)   | 33(7)        |
| H-2   | −237(3)  | 685(2)   | 675(1)   | 23(6)        |
| H-3   | −10(3)   | 648(1)   | 777(1)   | 21(6)        |
| H-4   | 98(4)    | 810(2)   | 800(2)   | 56(8)        |
| H-5   | −59(3)   | 941(2)   | 734(2)   | 34(7)        |
| H-61  | −268(3)  | 855(2)   | 648(2)   | 34(7)        |
| H-62  | −372(4)  | 918(2)   | 729(2)   | 54(9)        |
| H-321 | −89(6)   | 586(3)   | 1076(3)  | 158(15)      |
| H-322 | −159(6)  | 684(3)   | 1061(3)  | 152(15)      |
| H-323 | 11(6)    | 680(3)   | 1063(3)  | 170(15)      |
| H-421 | 334(6)   | 835(3)   | 509(3)   | 175(15)      |
| H-422 | 147(6)   | 840(4)   | 497(3)   | 216(17)      |
| H-423 | 213(6)   | 740(3)   | 516(3)   | 174(15)      |
| H-521 | −30(6)   | 1043(3)  | 1033(3)  | 123(15)      |
| H-522 | −122(5)  | 942(3)   | 1030(2)  | 97(11)       |
| H-523 | −203(5)  | 1028(3)  | 991(2)   | 125(13)      |

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

Abstände der Atome in dieser Region (vergl. Tab. VII und VIII) sind nach unseren Untersuchungen<sup>12–15</sup> nicht mehr überraschend.

Der Vollständigkeit halber ist in Tabelle IX das Wasserstoffbrückenbindungsmuster in **1** angegeben. Es sollte vermerkt werden, daß wie auch in allen vorher untersuchten Fällen<sup>12–15</sup> die Sauerstoffatome der Nitrogruppe nicht, bzw. gelegentlich



allenfalls schwach als Akzeptoren für derartige Brücken fungieren, ansonsten aber alle Sauerstoffatome an einem komplexen, nicht kovalenten Bindungsmuster beteiligt sind.

Neu, und von eventueller grundsätzlicher Bedeutung, ist die Möglichkeit der Betrachtung der Bindungsabstände und -winkel um das "anomere Zentrum" in den Verbindungen 1 und 2 mit axialer Orientierung der Nitromethylgruppe in Vergleich zu denjenigen mit equatorialer Orientierung (vergl. Tab. V und VI). Der Durchschnittswert des Abstandes zwischen dem C-Atom der Nitromethylgruppe und demjenigen des Ringes beträgt bei equatorialer Anordnung 150.5 pm (Verbindungen 1–7 ausser 5 des Zit. 15 sowie Verbindung 3 dieser Arbeit). Demgegenüber steht ein mittlerer Wert für 1 und 2 von 152.9 pm. Der durchschnittliche vergleichbare C–C-Abstand in den neun offenkettigen Nitroalditolen, die von uns vermessen wurden<sup>13,14</sup> beträgt 151.6 pm. Hieraus kann man ableiten, daß der Abstand in 2,6-Anhydrosedesoxynitroalditolen mit equatorialer Lage ("β"-Konfiguration) der Nitromethylgruppe zwischen den C-Atomen dieser Gruppe und des Ringes im Vergleich zu offenkettigen Analoga deutlich

TABELLE V

Bindungsabstände<sup>a</sup> zwischen C-, N- und O-Atomen in den Verbindungen 1, 2 und 3<sup>b</sup>

| Abstand   | 1        | 2        | Abstand   | 3        |
|-----------|----------|----------|-----------|----------|
| N-7-O-71  | 120.8(3) | 122.9(5) | N-1-O11   | 119.2(4) |
| N-7-O-72  | 120.8(3) | 121.0(5) | N-1-O-12  | 121.9(4) |
| N-7-C-7   | 148.8(3) | 148.8(5) | N-1-C-1   | 150.6(4) |
| C-6-O-2   | 142.3(2) | 141.5(4) | C-2-O-2   | 141.5(3) |
| C-5-O-5   | 142.0(2) | 144.1(4) | C-3-O-3   | 143.2(3) |
| C-4-O-4   | 142.4(3) | 144.3(4) | C-4-O-4   | 143.9(3) |
| C-3-O-3   | 143.2(2) | 144.1(4) | C-5-O-5   | 143.7(3) |
| C-2-O-2   | 143.5(2) | 144.0(4) | C-6-O-2   | 141.2(3) |
| C-1-O-1   | 142.6(3) | 143.4(5) |           |          |
| C-6-C-7   | 153.3(3) | 152.5(5) | C-1-C-2   | 150.1(4) |
| C-5-C-6   | 153.8(3) | 153.2(5) | C-2-C-3   | 153.3(3) |
| C-4-C-5   | 151.6(3) | 151.0(5) | C-3-C-4   | 152.9(4) |
| C-3-C-4   | 152.5(3) | 151.0(5) | C-4-C-5   | 152.3(4) |
| C-2-C-3   | 151.9(3) | 152.7(5) | C-5-C-6   | 151.6(4) |
| C-1-C-2   | 151.2(3) | 150.4(6) |           |          |
| C-51-O-5  |          | 134.0(6) | C-31-O-3  | 135.6(3) |
| C-51-O-51 |          | 119.9(7) | C-31-O-31 | 119.3(4) |
| C-51-C-52 |          | 146.7(7) | C-31-C-32 | 147.5(4) |
| C-41-O-4  |          | 133.6(4) | C-41-O-4  | 136.3(4) |
| C-41-O-41 |          | 119.7(5) | C-41-O-41 | 119.2(4) |
| C-41-C-42 |          | 148.7(6) | C-41-C-42 | 148.5(5) |
| C-31-O-3  |          | 133.4(5) | C-51-O-5  | 134.3(4) |
| C-31-O-31 |          | 118.1(5) | C-51-O-51 | 119.4(4) |
| C-31-C-32 |          | 149.0(6) | C-51-C-52 | 147.9(5) |
| C-11-O-1  |          | 127.9(5) |           |          |
| C-11-O-11 |          | 115.7(6) |           |          |
| C-11-C-12 |          | 146.2(7) |           |          |

<sup>a</sup> In pm. <sup>b</sup> Standardabweichungen in Klammern.

verkürzt, bei axialer Orientierung ("α"-Konfiguration) entsprechend verlängert ist. Dies ist ein Hinweis auf einen "Anomeren Effekt"<sup>26</sup> der Nitromethylgruppe, der sich auch in der übrigen Geometrie um das anomere Zentrum widerspiegeln sollte. Die Durchschnittswerte insgesamt im fraglichen Fragment sind in Tab. X angegeben:

TABELLE VI

Bindungswinkel<sup>a</sup> zwischen C-, N- und O-Atomen in den Verbindungen 1, 2 und 3<sup>b</sup>

| Winkel         | 1        | 2        | Winkel         | 3        |
|----------------|----------|----------|----------------|----------|
| C-6-O-2-C-2    | 115.5(2) | 113.5(3) | C-2-O-2-C-6    | 112.1(2) |
| O-71-N-7-O-72  | 124.2(3) | 124.0(4) | O-11-N-1-O-12  | 124.4(3) |
| O-71-N-7-C-7   | 117.9(2) | 116.7(3) | O-11-N-1-C-1   | 118.9(3) |
| O-72-N-7-C-7   | 117.9(2) | 119.3(3) | O-12-N-1-C-1   | 116.7(3) |
| N-7-C-7-C-6    | 107.4(2) | 108.4(3) | N-1-C-1-C-2    | 108.3(2) |
| O-2-C-6-C-7    | 111.9(2) | 111.7(3) | O-2-C-2-C-1    | 106.4(2) |
| O-2-C-6-C-5    | 110.1(2) | 112.8(3) | O-2-C-2-C-3    | 111.3(2) |
| C-7-C-6-C-5    | 113.4(2) | 111.6(3) | C-1-C-2-C-3    | 113.0(2) |
| O-5-C-5-C-6    | 108.8(2) | 106.4(3) | O-3-C-3-C-2    | 111.4(2) |
| O-5-C-5-C-4    | 112.2(2) | 108.7(3) | O-3-C-3-C-4    | 106.4(2) |
| C-6-C-5-C-4    | 111.9(2) | 111.4(3) | C-2-C-3-C-4    | 109.6(2) |
| O-4-C-4-C-5    | 107.0(2) | 110.4(3) | O-4-C-4-C-3    | 104.8(2) |
| O-4-C-4-C-3    | 110.6(2) | 107.1(3) | O-4-C-4-C-5    | 107.5(2) |
| C-5-C-4-C-3    | 109.3(2) | 112.9(3) | C-3-C-4-C-5    | 113.8(2) |
| O-3-C-3-C-4    | 111.1(2) | 107.3(3) | O-5-C-5-C-4    | 110.4(2) |
| O-3-C-3-C-2    | 105.7(2) | 107.8(3) | O-5-C-5-C-6    | 105.6(2) |
| C-4-C-3-C-2    | 111.4(2) | 108.3(3) | C-4-C-5-C-6    | 110.3(2) |
| O-2-C-2-C-3    | 110.5(2) | 108.8(3) | O-2-C-6-C-5    | 111.3(2) |
| O-2-C-2-C-1    | 106.4(2) | 106.9(3) |                |          |
| C-3-C-2-C-1    | 113.3(2) | 116.4(3) |                |          |
| O-1-C-1-C-2    | 111.1(2) | 109.8(3) |                |          |
| C-5-O-5-C-51   |          | 117.4(3) | C-3-O-3-C-31   | 118.1(2) |
| O-5-C-51-O-51  |          | 123.3(4) | O-3-C-31-O-31  | 122.7(3) |
| O-5-C-51-C-52  |          | 111.7(4) | O-3-C-31-C-32  | 111.2(3) |
| O-51-C-51-C-52 |          | 124.8(5) | O-31-C-31-C-32 | 126.1(3) |
| C-4-O-4-C-41   |          | 117.5(3) | C-4-O-4-C-41   | 117.6(2) |
| O-4-C-41-O-41  |          | 123.2(4) | O-4-C-41-O-41  | 123.1(3) |
| O-4-C-41-C-42  |          | 111.3(3) | O-4-C-41-C-42  | 110.5(3) |
| O-41-C-41-C-42 |          | 125.5(4) | O-41-C-41-C-42 | 126.4(3) |
| C-3-O-3-C-31   |          | 119.0(3) | C-5-O-5-C-51   | 118.0(2) |
| O-3-C-31-O-31  |          | 122.3(4) | O-5-C-51-O-51  | 123.5(3) |
| O-3-C-31-C-32  |          | 112.2(3) | O-5-C-51-C-52  | 111.0(3) |
| O-31-C-31-C-32 |          | 125.4(4) | O-51-C-51-C-52 | 125.5(3) |
| C-1-O-1-C-11   |          | 118.1(3) |                |          |
| O-1-C-1-O-11   |          | 120.1(5) |                |          |
| O-1-C-11-C-12  |          | 115.6(4) |                |          |
| O-11-C-11-C-12 |          | 124.2(5) |                |          |

<sup>a</sup> In Grad. <sup>b</sup> Standardabweichungen in Klammern.

TABELLE VII

Ausgewählte Torsionswinkel<sup>a</sup> in den Verbindungen 1, 2 und 3<sup>b</sup>

| Winkel                               | 1         | 2         | Winkel            | 3        |
|--------------------------------------|-----------|-----------|-------------------|----------|
| <i>Exocyclische Winkel</i>           |           |           |                   |          |
| O-71-N-7-C-7-H-71                    | -43 (2)   | -48 (1)   | O-11-N-1-C-1-H-11 | -65 (2)  |
| O-72-N-7-C-7-H-72                    | 24 (2)    | 9 (1)     | O-12-N-1-C-1-H-12 | -3 (2)   |
| N-7-C-7-C-6-O-2                      | 63.5(2)   | 59.5(4)   | N-1-C-1-C-2-O-2   | 54.8(3)  |
| N-7-C-7-C-6-C-5                      | -171.3(2) | -173.2(3) | N-1-C-1-C-2-C-3   | 177.3(2) |
| H-71-C-7-C-6-H-6                     | 67 (2)    | 63 (1)    | H-11-C-1-C-2-H-2  | 52 (2)   |
| H-72-N-7-C-6-H-6                     | -176 (2)  | -177 (1)  | H-12-C-1-C-2-H-2  | 175 (2)  |
| O-2-C-2-C-1-O-1                      | -53.4(2)  | -64.3(4)  |                   |          |
| <i>Ring-Torsionswinkel</i>           |           |           |                   |          |
| C-6-C-5-C-4-C-3                      | -53.0(2)  | -47.2(4)  | C-2-C-3-C-4-C-5   | 46.0(3)  |
| C-5-C-4-C-3-C-2                      | 53.5(2)   | 54.5(3)   | C-3-C-4-C-5-C-6   | -46.5(3) |
| C-4-C-3-C-2-O-2                      | -54.8(2)  | -60.7(3)  | C-4-C-5-C-6-O-2   | 53.7(3)  |
| C-3-C-2-O-2-C-6                      | 57.6(2)   | 63.4(4)   | C-5-C-6-O-2-C-2   | -63.6(3) |
| C-2-O-2-C-6-C-5                      | -56.5(2)  | -56.1(4)  | C-6-O-2-C-2-C-3   | 63.5(3)  |
| O-2-C-6-C-5-C-4                      | 53.7(2)   | 46.5(4)   | O-2-C-2-C-3-C-4   | -53.0(3) |
| <i>Winkel zwischen Ring-H-Atomen</i> |           |           |                   |          |
| H-6-C-6-C-5-H-5                      | 50 (2)    | -77 (2)   | H-2-C-2-C-3-H-3   | -55 (2)  |
| H-5-C-5-C-4-H-4                      | -172 (2)  | -52 (1)   | H-3-C-3-C-4-H-4   | -72 (2)  |
| H-4-C-4-C-3-H-3                      | 166 (2)   | 171 (1)   | H-4-C-4-C-5-H-5   | 71 (2)   |
| H-3-C-3-C-2-H-2                      | -173 (2)  | -176 (2)  | H-5-C-5-C-6-H-6   | 53 (2)   |
|                                      |           |           | H-5-C-5-C-6-H-6   | -66 (2)  |
| H-2-C-2-C-1-H-11                     | -56 (2)   | 60 (2)    |                   |          |
| H-2-C-2-C-1-H-12                     | 69 (2)    | -60 (1)   |                   |          |
| <i>Winkel an den Acetatgruppen</i>   |           |           |                   |          |
| H-5-C-5-O-5-C-51                     |           | -10 (1)   | H-3-C-3-O-3-C-31  | -19 (1)  |
| C-5-O-5-C-51-O-51                    |           | -5.9(7)   | C-3-O-3-C-31-O-31 | -4.3(4)  |
| H-4-C-4-O-4-C-41                     |           | 33 (1)    | H-4-C-4-O-4-C-41  | -30 (2)  |
| C-4-O-4-C-41-O-41                    |           | 0.4(5)    | C-4-O-4-C-41-O-41 | 1.1(4)   |
| H-3-C-3-O-3-C-31                     |           | -7 (1)    | H-5-C-5-O-5-C-51  | -29 (2)  |
| C-3-O-3-C-31-O-31                    |           | 4.5(6)    | C-5-O-5-C-51-O-51 | -1.9(4)  |
| H-11-C-1-O-1-C-11                    |           | -82 (1)   |                   |          |
| H-12-C-1-O-1-C-11                    |           | 35 (1)    |                   |          |
| C-1-O-1-C-11-O-11                    |           | 1.1(7)    |                   |          |

<sup>a</sup> In Grad. <sup>b</sup> Standardabweichungen in Klammern.

Die beobachteten Verkürzungen bzw. Verlängerungen von Abständen bzw. Winkelverengungen bzw. -aufweitungen entsprechen denen, die in anomeren Zuckern mit elektronegativen Substituenten grundsätzlich beobachtet werden<sup>26</sup>. Lediglich um die C-N-Bindung kehren sich die Verhältnisse bzgl. der Geometrie von  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Anomeren um.

Wir haben daher wenig Zweifel, daß die Nitromethylgruppe einen Anomeren Effekt zeigt, der aber i. Zt. noch nicht quantifiziert werden kann.

TABELLE VIII

Nichtbindende Wechselwirkungen an der Nitromethylgruppe und den Acetylgruppen in den Verbindungen 1, 2 und 3<sup>a</sup>

| <i>Abstände (pm)</i> | 1     | 2     | <i>Abstände (pm)</i> | 3     |
|----------------------|-------|-------|----------------------|-------|
| O-71-H-6             | 267.9 | 265.6 | O-11-H-2             | 260.4 |
| O-71-H-71            | 249.0 | 249.5 | O-11-H-11            | 257.1 |
| O-72-H-72            | 245.7 | 242.9 | O-12-H-12            | 242.2 |
| O-51-H-5             |       | 230.0 | O-31-H-3             | 228.6 |
| O-41-H-4             |       | 240.8 | O-41-H-4             | 244.6 |
| O-31-H-3             |       | 220.2 | O-51-H-5             | 237.5 |
| O-11-H-11            |       | 278.4 |                      |       |
| O-11-H-12            |       | 227.3 |                      |       |

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

TABELLE IX

Bindungsabstände und Bindungswinkel in den Wasserstoffbrücken in der Verbindung 1<sup>a</sup>

| <i>Abstände (pm) im angegebenen Fragment</i>     | <i>Symmetrioperation für Akzeptoratom</i> | <i>Abstände (pm) O...O</i> | <i>Winkel O-H...O (Grad)</i> |
|--------------------------------------------------|-------------------------------------------|----------------------------|------------------------------|
| O-1 <sup>85(3)</sup> H-O1 <sup>190(3)</sup> O-5' | 1/2-x, -y+1, 1/2+z-1                      | 274.1(2)                   | 162(3)                       |
| O-3 <sup>89(3)</sup> H-O3 <sup>210(4)</sup> O-1' | x-1, y, z                                 | 270.8(3)                   | 155(3)                       |
| O-4 <sup>84(4)</sup> H-O4 <sup>187(4)</sup> O-2' | x-1, y, z                                 | 287.1(2)                   | 153(4)                       |
| O-5 <sup>84(3)</sup> H-O5 <sup>192(3)</sup> O-3' | -x, 1/2+y, 1/2-z                          | 273.0(2)                   | 172(3)                       |

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

TABELLE X

Durchschnittswerte des fraglichen Fragments

| <i>Konfiguration</i> | <i>Abstände (pm)</i> |       |       |       |
|----------------------|----------------------|-------|-------|-------|
|                      | C — O                | C — O | C — C | C — N |
| "β"                  | 142.7                | 142.1 | 150.5 | 149.5 |
| "α"                  | 143.8                | 141.9 | 152.9 | 148.8 |

| <i>Winkel (Grad)</i> |       |       |       |
|----------------------|-------|-------|-------|
|                      |       |       |       |
| "β"                  | 111.8 | 106.8 | 109.8 |
| "α"                  | 114.5 | 111.8 | 107.9 |

## DANKSAGUNG

Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Untersuchung.

## LITERATUR

- 1 L. Henry, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. C*, (1895) 1265.
- 2 J. C. Sowden und H. O. L. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.*, 66 (1944) 1312–1314.
- 3 J. C. Sowden und M. O. Oftedahl, *J. Org. Chem.*, 26 (1961) 1974–1977.
- 4 J. C. Sowden und H. O. L. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.*, 68 (1946) 1511–1513.
- 5 L. Hough und S. H. Shute, *J. Chem. Soc.*, (1962) 4633–4637.
- 6 J. C. Sowden, C. H. Bowers und K. O. Lloyd, *J. Org. Chem.*, 29 (1964) 130–132.
- 7 L. Petruš, S. Bystrický, T. Sticzak und V. Bilík, *Chem. Zvesti*, 36 (1982) 103–110.
- 8 A. Förtsch, H. Kogelberg und P. Köll, *Carbohydr. Res.*, 164 (1987) 391–402.
- 9 P. Köll und H. Brandenburg, *Abstr. Int. Carbohydr. Symp., XIVth*, (1988) 164.
- 10 P. Köll, C. Stenns, W. Seelhorst und H. Brandenburg, *Abstr. Eur. Symp. Carbohydr., Vth*, (1989), A-5.
- 11 P. Köll und A. Förtsch, *Carbohydr. Res.*, 171 (1987) 301–315.
- 12 P. Köll, J. Kopf, D. Wess und H. Brandenburg, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, (1988) 685–693.
- 13 J. Kopf, H. Brandenburg, W. Seelhorst und P. Köll, *Carbohydr. Res.*, 200 (1990) 339–354.
- 14 P. Köll, B. Malzahn und J. Kopf, *Carbohydr. Res.*, 205 (1990) 1–17.
- 15 J. Kopf, C. Topf und P. Köll, *Carbohydr. Res.*, 186 (1989) 1–28.
- 16 D. T. Williams und M. B. Perry, *Can. J. Chem.*, 47 (1969) 2763–2765.
- 17 J. C. Sowden und R. Schaffer, *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1951) 4662–4664.
- 18 J. C. Sowden und R. R. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958) 2236–2237.
- 19 J. C. Sowden und H. O. L. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.*, 69 (1947) 1048–1050.
- 20 H. Brandenburg, Dissertationsschrift, Universität Oldenburg (Bundesrepublik Deutschland), 1990.
- 21 G. M. Sheldrick, *SHELXS-86, Programs for Structure Solution*, Göttingen (Bundesrepublik Deutschland), 1986.
- 22 G. M. Sheldrick, *SHELX-76, Programs for Crystal Structure Determination*, Cambridge (UK), 1976.
- 23 E. Keller, *SCHAKAL, A Molecule Plot Program*, *Chem. Unserer Zeit*, 14 (1980) 56–60.
- 24 P. L. Durette und D. Horton, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, 26 (1971) 49–125; P. Luger, G. Kothe, K. Vangehr, H. Paulsen und F. R. Heiker, *Carbohydr. Res.*, 68 (1979) 207–223.
- 25 J. Kopf und P. Köll, *Carbohydr. Res.*, 164 (1987) 161–176; und dort zitierte Literatur.
- 26 A. J. Kirby, *The Anomeric Effect and Related Stereoelectronic Effects at Oxygen*, Springer, Berlin, 1983.