

DER EINFLUSS DES ANOMEREN EFFEKTES AUF FURANOSEKONFORMATIONEN. RÖNTGENSTRUKTURANALYSE FÜNF ISOMERER METHYL-3,6-ANHYDROHEXOFURANOSIDE

JURGEN KOPF

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

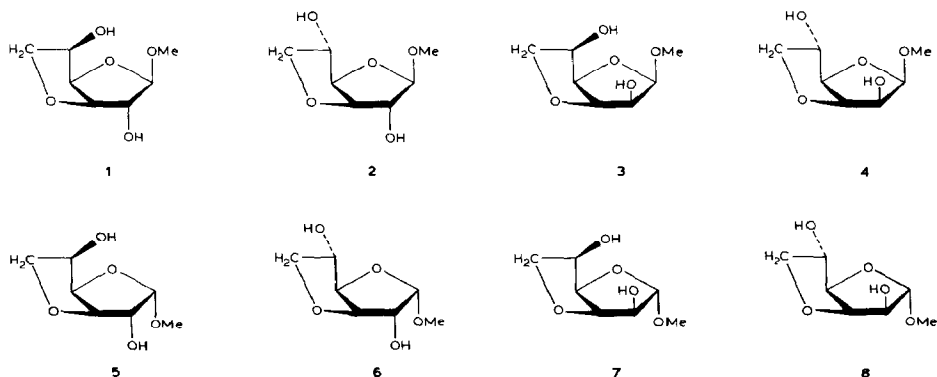
UND PETER KÖLL

Fachbereich Chemie der Universität Oldenburg, Organische Chemie I, Postfach 2503, D-2900 Oldenburg (Bundesrepublik Deutschland)

(Eingegangen am 20. Februar 1984; angenommen am 26. April 1984)

ABSTRACT

X-Ray crystallographic analysis of five isomeric methyl 3,6-anhydrohexofuranosides, methyl 3,6-anhydro- β -D-glucofuranoside (**1**), methyl 3,6-anhydro- α -L-idofuranoside (**2**), methyl 3,6-anhydro- β -D-mannofuranoside (**3**), methyl 3,6-anhydro- α -D-glucofuranoside (**5**), and methyl 3,6-anhydro- α -D-mannofuranoside (**7**), showed that the anomeric effect determines the conformation of the furanoid ring, which resulted in the quasi-axial orientation of the aglycon in all cases. Thus, **2** adopts an almost ideal E_2 conformation, whereas **1** and **3** having the same *R* configuration at the anomeric center showed conformations of the furanoid ring intermediate between E_2 and 1T_2 . Of the anomers **5** and **7** having an *S* configuration at C-1, **7** showed a related but opposite geometry, intermediate between 2E and 2T_1 , and **5** had a 0T_1 conformation, slightly distorted into 0E . The anhydring of all compounds showed a C-6 *endo* orientation, with the exception of **7**, in which C-6 is *exo* oriented. These results from compounds in the solid state were compared with the conformations of the same compounds in solution, as deduced by ^1H -n.m.r. spectroscopy.



ZUSAMMENFASSUNG

Es wurden Röntgenstrukturanalysen an folgenden fünf isomeren Methyl-3,6-anhydrohexofuranosiden vorgenommen: Methyl-3,6-anhydro- β -D-glucofuranosid (**1**), Methyl-3,6-anhydro- α -L-idofuranosid (**2**), Methyl-3,6-anhydro- β -D-mannofuranosid (**3**), Methyl-3,6-anhydro- α -D-glucofuranosid (**5**) und Methyl-3,6-anhydro- α -D-mannofuranosid (**7**). Die Ergebnisse zeigten, daß die Konformation der Furanoseringe in allen Fällen durch den Anomeren Effekt in der Weise bestimmt wird, daß das Aglykon eine quasi-axiale Stellung einnimmt. So wird in **2** eine nahezu ideale E_2 -Konformation gefunden, während in **1** und **3**, die die gleiche *R*-Konfiguration am anomeren Zentrum besitzen, die Furanose-Ringe Konformationen zwischen E_2 und 1T_2 besetzen. Von den Anomeren **5** und **7** mit *S*-Konfiguration an C-1 weist **7** vergleichbare, aber entgegengesetzte Geometrie zwischen 2E und 2T_1 auf. **5** wird sogar in 0T_1 -Konformation gefunden, die leicht in Richtung 0E verzerrt ist. Die Anhydroringe in allen Verbindungen zeigen Konformationen, in denen C-6 *endo* orientiert ist, mit Ausnahme von **7**, wo C-6 nach außen weist. Diese Ergebnisse an Verbindungen im kristallinen Zustand werden mit Aussagen zur Konformation in Lösung verglichen, die aus der Analyse von ${}^1\text{H-N.m.r.}$ -Spektren abgeleitet wurden.

EINLEITUNG

Im Rahmen unserer Untersuchungen über fixierte furanoide Systeme¹ haben wir auch die Klasse der 3,6-Anhydrohexofuranosen intensiver bearbeitet²⁻⁴. Derartige Anhydride leiten sich lediglich von der Glucose, Mannose, Idose und Gulose ab. So haben wir u.a. auch die acht isomeren Methyl-3,6-anhydrohexofuranoside **1-8** z.T. erstmalig synthetisiert und aus den ${}^1\text{H-N.m.r.}$ -Spektren allgemeine Aussagen zur Konformation in Lösung abgeleitet². Diese Untersuchungen legten in allen Fällen die Annahme von Konformationen des furanoiden Ringes nahe, die eine quasi-axiale Orientierung des Aglykons erlauben. Dies sollte eine Auswirkung des Anomeren Effektes⁵ sein, der bisher relativ wenig in bezug auf Furanose-Konformationen diskutiert wurde. Weiterhin wurde festgestellt, daß der Anhydroring in allen Verbindungen eine Konformation bevorzugt, bei der C-6 *endo* orientiert ist. Wir können diese Ergebnisse jetzt zusätzlich durch fünf Röntgenstrukturanalysen absichern, die im wesentlichen mit den vorgenannten Aussagen im Einklang stehen. Von den acht Isomeren **1-8** wurden in der Reihe der Anomeren mit *R*-Konfiguration an C-1 die Methyl-3,6-anhydrohexofuranoside **1** (Zit. 2, 6, 7), **2** (Zit. 2) und **3** (Zit. 2) mit β -D-*gluco*-, α -L-*ido*- und β -D-*manno*-Konfiguration untersucht. In der Reihe der Verbindungen mit *S*-Konfiguration am Anomeren Zentrum waren dies die Verbindungen **5** (Zit. 2, 7) und **7** (Zit. 2, 8) mit α -D-*gluco*- bzw. α -D-*manno*-Konfiguration.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Kristall- und Molekülstrukturen der Verbindungen **1**, **2**, **3**, **5** und **7** wurden in üblicher Weise mittels direkter Methoden unter Verwendung der Programme MULTAN⁹ und SHELX¹⁰ bestimmt (vergl. Tabelle I). Mit Ausnahme der Verbindung **3** konnte die Endverfeinerung zu guten bis sehr guten R-Werten geführt werden. Die Struktur von **3** hingegen konnte lediglich bis zu R-Werten von 0.10 bzw. gewichtet 0.07 verfeinert werden. Gleichwohl wurden auch diese Ergebnisse in die Betrachtung aufgenommen, da an den grundlegenden Aussagen, die auch aus dieser Strukturbestimmung abgeleitet werden können, nicht gezweifelt werden kann. In den Tabellen II–IV sind die Atomparameter der C- und O-Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} sowie der H-Atome mit isotropen Temperaturfaktoren U angegeben. Die Tabellen VII und VIII schließlich enthalten die Bindungslängen bzw. Bindungswinkel, sowie Tabelle IX die beobachteten Tor-

TABELLE I

KRISTALLOGRAPHISCHE DATEN FÜR **1**, **2**, **3**, **5**, UND **7**

Daten	1	2	3	5	7
Summenformel	C ₆ H ₈ O ₄	C ₆ H ₈ O ₄	C ₆ H ₈ O ₄	C ₆ H ₈ O ₄	C ₆ H ₈ O ₄
Molmasse	176.17	176.17	176.17	176.17	176.17
Schmp. (Grad)	97–98 (aus Ethylacetat)	75–76 (aus Ether)	95–96 (aus Ether)	66–67 (aus Ethylacetat)	84–85 (aus Ether)
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P3 ₁	P2 ₁
Elementarzelleninhalt (Z)	4	4	4	3	2
Gitterkonstanten (pm bzw. Grad)					
<i>a</i>	682.9(3)	663.9(5)	747.5(4)	1297.4(10)	705.4(3)
<i>b</i>	1027.7(8)	1018.4(9)	1024.5(8)	1297.4(10)	689.3(2)
<i>c</i>	1162.9(5)	1170.0(9)	1097.6(8)	472.4(5)	859.0(3)
<i>α</i>	90	90	90	90	90
<i>β</i>	90	90	90	90	107.23(3)
<i>γ</i>	90	90	90	120	90
Zellvolumen (V) (pm ³ × 10 ⁶)	816.14	791.06	840.56	688.63	398.93
F(000)	376	376	376	282	188
Dichte (g · cm ⁻³) D _x	1.43	1.48	1.39	1.27	1.47
Absorptionskoeffizient μ (cm ⁻¹) (Mo-K α -Strahlung λ 70.9261 pm)	0.79	0.82	0.77	0.71	0.81
Gesamtzahl der Reflexe im vermessenen 2 θ -Bereich (2 θ min 3°)	1716	2014	856	1513	1257
2 θ max (Grad)	65	70	50	60	60
Beobachtet hiervon [F > 3 σ (F)]	1421	1787	572	1312	1176
R-Wert der Endverfeinerung					
R	0.043	0.038	0.100	0.051	0.029
R _w	0.029	0.032	0.068	0.039	0.026
Diffraktometer	Syntex P2 ₁	Syntex P2 ₁	Hilger und Watts Y290	Syntex P2 ₁	Syntex P2 ₁

TABELLE II

ATOMPARAMETER DER C- UND O-ATOME MIT ANISOTROPEN TEMPERATURFAKTOREN ($\times 10^4$) SOWIE DER H-ATOME MIT ISOTROPEN TEMPERATURFAKTOREN ($\times 10^3$) IN METHYL-3,6-ANHYDRO- β -D-GLUCOFURANOSID (I)^a

Atom	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C-1	9244(3)	1568(2)	7737(2)	439(10)	459(10)	498(11)	56(8)	-22(9)	42(8)
C-2	8706(3)	1008(2)	6580(2)	445(9)	382(8)	488(10)	26(8)	37(9)	21(8)
C-3	7414(3)	2058(2)	6059(2)	420(9)	437(9)	412(9)	17(8)	17(8)	12(8)
C-4	8109(2)	3311(2)	6626(2)	393(8)	364(8)	521(11)	86(8)	37(8)	-36(7)
C-5	6225(3)	3994(2)	7012(2)	431(9)	373(9)	603(11)	16(9)	-24(9)	32(8)
C-6	4773(3)	2898(2)	7155(2)	368(9)	514(10)	637(13)	-87(10)	22(9)	-22(9)
C-7	8147(6)	1654(4)	9666(2)	968(22)	1094(26)	475(14)	89(15)	45(14)	66(21)
O-1	7789(2)	1201(1)	8523(1)	634(8)	685(9)	452(7)	107(7)	36(7)	-17(7)
O-2	10357(2)	874(2)	5852(1)	546(8)	684(9)	579(8)	72(7)	91(7)	221(8)
O-3	5377(2)	1895(1)	6372(1)	388(6)	426(6)	582(7)	-31(6)	-15(6)	-47(6)
O-4	9334(2)	2937(1)	7582(1)	405(6)	431(6)	618(8)	-37(6)	-76(6)	-11(6)
O-5	6531(2)	4688(1)	8053(2)	509(8)	503(8)	905(11)	-241(8)	-47(8)	82(7)
H-1	1055(2)	136(2)	802(1)	37(4)					
H-2	795(2)	18(2)	666(1)	42(5)					
H-3	754(2)	204(2)	520(2)	53(5)					
H-4	892(3)	387(2)	618(2)	54(5)					
H-5	580(3)	458(2)	644(2)	61(6)					
H-61	345(3)	316(2)	694(2)	58(6)					
H-62	486(3)	257(2)	800(2)	54(5)					
H-71	701(4)	129(3)	1007(2)	99(9)					
H-72	822(4)	262(3)	967(2)	94(10)					
H-73	947(4)	137(3)	993(2)	93(9)					
H-02	1118(3)	44(2)	616(2)	58(8)					
H-05	579(4)	521(3)	813(3)	84(12)					

^aStandardabweichungen in Klammern.

TABELLE III

ATOMPARAMETER DER C- UND O-ATOME MIT ANISOTROPEN TEMPERATURFAKTOREN ($\times 10^4$) SOWIE DER H-ATOME MIT ISOTROPEN TEMPERATURFAKTOREN ($\times 10^3$) IN METHYL-3,6-ANHYDRO- α -L-IDOFURANOSID (2)^a

Atom	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C-1	5441(2)	1639(1)	7115(1)	316(7)	289(6)	331(7)	-15(5)	-39(6)	27(6)
C-2	5872(2)	1092(1)	8299(1)	333(7)	292(6)	318(6)	8(6)	14(6)	7(6)
C-3	7303(2)	2109(1)	8819(1)	319(7)	323(6)	308(6)	15(6)	-17(6)	-18(6)
C-4	6719(2)	3388(1)	8219(1)	309(6)	281(6)	349(6)	-32(6)	-13(6)	16(6)
C-5	8734(2)	4016(1)	7906(1)	354(7)	329(7)	323(6)	15(6)	-9(6)	-42(6)
C-6	10117(2)	2846(2)	7781(2)	327(7)	399(8)	444(9)	11(8)	45(7)	-19(6)
C-7	6408(4)	1514(3)	5169(2)	689(15)	738(15)	317(8)	32(9)	-30(9)	147(12)
O-1	6866(2)	1133(1)	6328(1)	448(6)	467(6)	290(5)	-15(5)	-10(5)	118(6)
O-2	3984(2)	1082(1)	8874(1)	353(6)	530(7)	398(6)	19(6)	53(5)	-55(6)
O-3	9369(2)	1853(1)	8542(1)	292(5)	405(6)	625(8)	161(5)	-8(6)	35(6)
O-4	5593(2)	3022(1)	7208(1)	433(6)	270(5)	424(6)	6(4)	-134(5)	28(6)
O-5	9305(2)	4847(1)	8848(1)	444(7)	399(6)	415(6)	-39(5)	-16(6)	-122(6)
H-1	414(3)	150(1)	688(1)	26(4)					
H-2	650(2)	19(1)	824(1)	28(4)					
H-3	711(3)	220(2)	969(1)	33(4)					
H-4	591(3)	397(2)	863(1)	36(4)					
H-5	859(3)	454(2)	722(1)	51(5)					
H-61	1142(3)	314(2)	801(2)	52(6)					
H-62	1001(3)	256(2)	699(1)	39(5)					
H-71	774(4)	134(2)	476(2)	82(8)					
H-72	628(4)	253(3)	507(2)	66(6)					
H-73	504(4)	108(2)	493(2)	67(7)					
H-02	408(4)	78(2)	950(2)	68(7)					
H-05	1046(3)	522(2)	870(2)	70(7)					

^aStandardabweichungen in Klammern.

TABELLE IV

ATOMPARAMETER DER C- UND O-ATOME MIT ANISOTROPEN TEMPERATURFAKTOREN ($\times 10^3$) SOWIE DER H-ATOME MIT ISOTROPEN TEMPERATURFAKTOREN ($\times 10^3$) IN METHYL-3,6-ANHYDRO- β -D-MANNOFURANOSID (3)^a

Atom	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C-1	5686(13)	201(10)	9451(9)	351(24)	465(24)	657(25)	-161(24)	-250(24)	60(24)
C-2	5977(15)	966(10)	8231(8)	995(25)	558(24)	317(23)	-70(24)	422(24)	-312(25)
C-3	4075(14)	1475(9)	7913(9)	565(25)	422(24)	363(24)	137(24)	-105(24)	62(24)
C-4	3263(14)	1642(9)	9148(9)	780(25)	352(23)	330(23)	16(24)	-80(25)	-78(25)
C-5	1324(13)	1053(10)	8989(9)	689(25)	571(24)	375(24)	57(24)	183(24)	242(25)
C-6	1643(13)	2(10)	8018(9)	541(25)	543(24)	495(24)	94(24)	17(24)	-166(25)
C-7	5095(14)	-1880(9)	10239(9)	664(25)	623(25)	403(24)	126(24)	48(25)	80(25)
O-1	5211(10)	-1074(6)	9157(6)	796(24)	480(22)	401(21)	-76(22)	-96(23)	41(23)
O-2	6840(10)	249(8)	7297(7)	684(24)	118(24)	506(23)	-157(23)	127(23)	-161(24)
O-3	3052(9)	512(6)	7283(6)	486(23)	578(23)	337(21)	-54(22)	-56(22)	-96(23)
O-4	4271(9)	918(6)	10002(6)	661(23)	390(22)	325(21)	-13(22)	10(22)	115(23)
O-5	576(9)	602(7)	10103(6)	791(24)	677(23)	433(22)	255(22)	120(23)	-12(24)
H-1	676(3)	12(3)	992(3)	54(3)					
H-2	695(3)	167(3)	842(3)	42(3)					
H-3	417(3)	223(3)	732(2)	50(3)					
H-4	328(3)	250(3)	948(2)	60(3)					
H-5	44(3)	172(3)	863(3)	58(3)					
H-61	54(3)	-26(3)	751(3)	79(3)					
H-62	212(3)	-80(3)	845(3)	67(3)					
H-71	449(3)	-278(3)	997(3)	81(3)					
H-72	447(3)	-151(3)	1101(3)	76(3)					
H-73	646(3)	-199(3)	1050(3)	89(3)					
H-02	609(3)	-11(3)	669(3)	57(3)					
H-05	102(3)	7(3)	1077(3)	55(3)					

^aStandardabweichungen in Klammern.

TABELLE V

ATOMPARAMETER DER C- UND O-ATOME MIT ANISOTROPEN TEMPERATURFAKTOREN ($\times 10^4$) SOWIE DER H-ATOME MIT ISOTROPEN TEMPERATURFAKTOREN ($\times 10^3$) IN METHYL-3,6-ANHYDRO- α -D-GLUCOFURANOSID (**5**)^a

Atom	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C-1	745(2)	5002(3)	583(8)	388(14)	531(16)	440(15)	-46(12)	-27(11)	227(13)
C-2	1284(2)	6295(3)	1499(8)	339(12)	495(15)	375(12)	41(12)	-46(11)	139(12)
C-3	296(3)	6286(3)	3318(9)	415(15)	569(17)	557(19)	-113(14)	-59(13)	207(13)
C-4	-786(2)	5065(3)	2853(8)	382(13)	518(16)	329(13)	44(12)	16(11)	180(12)
C-5	-1764(3)	5332(3)	2074(8)	399(15)	631(19)	496(16)	-44(14)	50(13)	258(14)
C-6	-1080(3)	6539(4)	738(10)	607(20)	635(22)	878(24)	26(18)	56(18)	417(19)
C-7	606(5)	3185(4)	1964(17)	752(34)	549(24)	1560(54)	-88(28)	-430(35)	330(24)
O-1	1018(2)	4399(2)	2685(0)	472(11)	495(12)	830(15)	-25(11)	-182(10)	249(10)
O-2	2367(2)	6751(2)	3056(6)	355(10)	535(12)	554(11)	56(10)	-59(9)	120(9)
O-3	-12(2)	7159(2)	2499(9)	593(15)	518(13)	1296(23)	-155(14)	-38(14)	276(12)
O-4	-488(2)	4591(2)	439(6)	380(10)	453(10)	531(10)	-91(8)	-71(8)	212(9)
O-5	-2643(2)	4498(2)	265(7)	389(11)	711(14)	587(12)	-73(11)	-20(10)	265(11)
H-1	98(2)	490(3)	-107(6)	28(6)					
H-2	138(2)	674(3)	-1(6)	30(7)					
H-3	46(4)	646(4)	506(12)	106(14)					
H-4	-100(3)	465(3)	432(6)	58(10)					
H-5	-207(3)	536(3)	388(7)	47(8)					
H-61	-142(4)	703(4)	86(7)	78(11)					
H-62	-84(3)	641(3)	-135(6)	50(8)					
H-71	92(3)	288(3)	354(7)	64(10)					
H-72	103(5)	325(5)	16(11)	91(18)					
H-73	-23(5)	281(4)	220(9)	93(14)					
H-02	306(3)	726(4)	156(8)	85(11)					
H-05	-318(3)	422(3)	133(7)	41(9)					

^aStandardabweichungen in Klammern.

TABELLE VI

ATOMPARAMETER DER C- UND O-ATOME MIT ANISOTROPEN TEMPERATURFAKTOREN ($\times 10^4$) SOWIE DER H-ATOME MIT ISOTROPEN TEMPERATURFAKTOREN ($\times 10^3$) IN METHYL-3,6-ANHYDRO- α -D-MANNOFURANOSID (7)^a

Atom	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{21}	U_{13}	U_{12}
C-1	3463(2)	3772(3)	6793(2)	314(7)	444(9)	356(8)	-9(7)	86(6)	0(7)
C-2	5411(2)	4870(3)	7070(2)	363(8)	374(8)	326(8)	16(7)	85(6)	-21(7)
C-3	6799(2)	3173(3)	6974(2)	348(7)	414(9)	354(7)	-13(8)	131(6)	-16(7)
C-4	5906(3)	1444(3)	7657(2)	378(8)	365(9)	416(9)	-5(7)	115(7)	-20(7)
C-5	7398(3)	1149(4)	9354(2)	416(8)	380(9)	482(9)	77(8)	95(6)	18(7)
C-6	9300(3)	1709(4)	9007(3)	383(9)	484(10)	570(11)	61(9)	124(8)	81(8)
C-7	938(3)	2303(5)	4638(3)	437(10)	655(15)	574(12)	-182(12)	68(9)	-109(11)
O-1	2735(2)	3426(0)	5107(1)	391(6)	589(8)	357(6)	-39(6)	70(4)	-73(6)
O-2	5976(2)	5821(3)	8610(2)	417(6)	394(6)	404(6)	-64(6)	81(5)	-16(6)
O-3	8795(2)	3410(3)	7989(1)	309(5)	509(7)	512(7)	56(7)	123(5)	-12(5)
O-4	3972(2)	2026(3)	7698(1)	332(5)	485(8)	489(7)	92(6)	131(5)	-46(5)
O-5	7085(2)	2511(3)	10502(1)	433(6)	515(9)	394(6)	44(6)	114(5)	-26(6)
H-1	251(2)	445(3)	724(2)	29(4)					
H-2	537(2)	578(3)	627(2)	36(4)					
H-3	670(2)	299(3)	577(2)	33(4)					
H-4	579(2)	24(3)	702(2)	34(5)					
H-5	749(3)	-21(3)	971(2)	44(5)					
H-61	963(3)	69(4)	840(3)	65(7)					
H-62	1036(3)	205(4)	1000(3)	53(6)					
H-71	62(4)	213(5)	358(4)	110(10)					
H-72	-12(5)	299(6)	491(4)	114(10)					
H-73	136(4)	94(6)	511(4)	107(10)					
H-02	638(3)	498(4)	930(3)	72(8)					
H-05	609(3)	227(5)	1075(3)	74(8)					

^aStandardabweichungen in Klammern.

TABELLE VII

BINDUNGSABSTÄNDE IN DEN VERBINDUNGEN **1**, **2**, **3**, **5**, UND **7**^a

<i>Bindung</i>	1	2	3	5	7
C-1-C-2	150.9(3)	151.9(2)	156.7(13)	152.2(4)	152.5(2)
C-2-C-3	152.0(2)	153.2(2)	155.4(13)	153.9(4)	154.3(2)
C-3-C-4	152.3(2)	152.9(2)	149.5(12)	151.8(4)	154.2(2)
C-4-C-5	153.2(2)	152.7(2)	158.0(13)	151.8(4)	153.8(2)
C-5-C-6	151.0(3)	151.1(2)	153.4(12)	149.9(5)	150.8(3)
C-1-O-1	140.1(2)	141.7(2)	139.1(10)	141.4(3)	140.6(2)
C-1-O-4	142.0(2)	141.7(2)	142.3(10)	141.3(3)	142.0(2)
C-2-O-2	141.7(2)	142.3(2)	141.7(11)	142.6(3)	142.3(2)
C-3-O-3	144.7(2)	143.3(2)	142.7(10)	142.9(4)	142.9(2)
C-4-O-4	144.3(2)	144.8(2)	141.2(10)	143.7(3)	143.3(2)
C-5-O-5	142.0(2)	144.0(2)	142.2(10)	140.3(4)	142.6(2)
C-6-O-3	143.6(2)	143.6(2)	142.6(10)	146.4(5)	144.3(2)
C-7-O-1	142.9(3)	144.2(2)	144.9(10)	142.9(5)	143.8(2)
C-1-H-1	97.3(16)	92.0(17)	95.8(22)	87.1(27)	98.7(17)
C-2-H-2	100.3(17)	101.5(14)	105.1(23)	88.3(29)	92.0(20)
C-3-H-3	101.1(17)	102.6(14)	101.6(26)	85.0(54)	102.8(16)
C-4-H-4	94.9(19)	93.2(17)	95.1(26)	83.8(32)	98.3(20)
C-5-H-5	94.6(19)	97.0(16)	103.2(24)	94.9(30)	98.2(21)
C-6-H-61	97.6(21)	95.1(21)	103.1(23)	93.4(43)	94.1(26)
C-6-H-62	104.0(18)	97.6(15)	101.1(25)	107.5(29)	98.0(20)
C-7-H-71	98.3(28)	102.0(25)	106.7(25)	102.0(35)	88.0(33)
C-7-H-72	99.1(28)	104.0(25)	103.5(26)	99.8(45)	96.3(40)
C-7-H-73	99.9(29)	105.1(23)	106.7(21)	94.6(53)	103.4(39)
O-2-H-02	80.5(23)	79.1(20)	94.6(24)	106.8(39)	81.8(27)
O-5-H-05	74.1(29)	87.1(22)	96.5(25)	78.9(35)	80.3(24)

^aIn pm; Standardabweichungen in Klammern.

sionswinkel in **1**, **2**, **3**, **5** und **7**. Die Abbildungen 1–5 zeigen jeweils Moleküle der untersuchten Verbindungen in SCHAKAL-Darstellung¹¹. Aus diesen Abbildungen geht auch die Bezifferung der Atome hervor.

Die Betrachtung der Bindungslängen in Tabelle VII zeigt, daß die C-1–O-1-Abstände, wie für Glykoside zu erwarten¹², verkürzt sind. Nicht ganz so deutlich ist dies für die Abstände C-1–O-4, die sonst ebenfalls kleiner sind. Wir haben aber bereits in einem anderen Fall, beim Methyl-2,6-anhydro- α -D-mannofuranosid, sogar eine deutliche Aufweitung gefunden¹³.

Die Bindungswinkel (vergl. Tabelle VIII) weichen im Furanoseteil, abgesehen von C-1–O-4–C-4, deutlich vom idealen Tetraederwinkel ab und weisen mit ihrer generellen Stauchung auf ein gewisses Maß an Torsions- und Ringspannung hin. Am deutlichsten wird dies in **7** mit dem Winkel C-1–C-2–C-3 von lediglich 99.9°. Auch der Anhydroring ist in allen Verbindungen entsprechend gespannt.

Die jeweiligen Ringkonformationen lassen sich aus den Torsionswinkeln (vergl. Tabelle IX) ablesen. Eine genauere Beschreibung ergibt sich jedoch aus der Berechnung der "Puckering-Parameter" nach Cremer und Pople¹⁴. Hiernach wer-

TABELLE VIII

BINDUNGSWINKEL IN DEN VERBINDUNGEN **1, 2, 3, 5, UND 7**^a

<i>Bindung</i>	1	2	3	5	7
C-1-O-1-C-7	113.4(2)	111.9(1)	111.1(7)	112.6(3)	113.8(1)
C-2-O-2-H-02	110.2(16)	111.7(20)	116.3(16)	105.2(19)	106.8(18)
C-3-O-3-C-6	110.7(1)	110.0(1)	112.0(7)	106.3(2)	107.4(1)
C-4-O-4-C-1	109.7(1)	110.8(1)	112.7(7)	107.2(2)	108.2(1)
C-5-O-5-H-05	111.8(22)	109.9(14)	134.0(15)	99.1(23)	111.7(20)
O-1-C-1-O-4	112.3(1)	111.3(1)	113.2(8)	112.0(2)	112.1(1)
O-1-C-1-C-2	107.8(1)	109.5(1)	107.9(8)	107.8(2)	106.4(1)
O-4-C-1-C-2	106.0(1)	106.3(1)	102.0(8)	103.8(2)	105.4(1)
O-1-C-1-H-1	111.9(10)	112.3(9)	104.6(18)	110.0(17)	113.4(9)
O-4-C-1-H-1	102.6(10)	104.0(9)	116.2(17)	108.3(16)	106.2(9)
C-2-C-1-H-1	116.1(10)	113.1(9)	112.9(18)	114.9(16)	113.2(10)
O-2-C-2-C-1	112.1(2)	105.5(1)	115.0(8)	114.7(2)	111.4(1)
O-2-C-2-C-3	107.0(1)	111.3(1)	115.4(9)	111.1(2)	113.0(1)
C-1-C-2-C-3	103.1(1)	103.4(1)	103.5(8)	103.2(2)	99.9(1)
O-2-C-2-H-2	112.6(10)	113.0(9)	100.6(15)	110.7(17)	108.4(12)
C-1-C-2-H-2	111.3(9)	110.3(9)	105.8(17)	109.0(17)	113.0(10)
C-3-C-2-H-2	110.2(10)	112.7(9)	116.7(15)	107.6(18)	111.0(11)
O-3-C-3-C-2	112.0(1)	112.4(1)	111.5(7)	113.9(3)	114.0(1)
O-3-C-3-C-4	106.8(1)	107.1(1)	107.5(8)	108.0(2)	107.2(1)
C-2-C-3-C-4	104.3(1)	103.7(1)	101.9(8)	105.0(2)	103.2(1)
O-3-C-3-H-3	109.5(10)	110.9(9)	104.7(16)	100.8(28)	113.2(8)
C-2-C-3-H-3	109.6(10)	112.1(9)	109.7(14)	116.1(29)	107.0(10)
C-4-C-3-H-3	114.7(10)	110.4(9)	121.6(16)	113.1(30)	111.9(10)
O-4-C-4-C-3	106.8(1)	106.7(1)	109.0(8)	104.8(2)	107.0(1)
O-4-C-4-C-5	112.5(1)	111.3(1)	111.2(7)	109.8(2)	113.8(1)
C-3-C-4-C-5	104.6(1)	104.2(1)	103.2(8)	103.8(3)	102.8(1)
O-4-C-4-H-4	104.0(11)	106.3(11)	102.8(18)	117.0(22)	109.1(10)
C-3-C-4-H-4	117.3(11)	117.0(9)	116.9(18)	113.1(23)	114.6(10)
C-5-C-4-H-4	111.8(11)	111.3(10)	113.8(15)	107.5(22)	109.6(10)
O-5-C-5-C-4	110.9(2)	107.0(1)	112.9(8)	115.0(2)	111.4(1)
O-5-C-5-C-6	112.2(2)	112.2(1)	115.5(8)	112.2(3)	107.3(2)
C-4-C-5-C-6	104.0(1)	103.0(1)	101.6(7)	102.4(2)	100.2(2)
O-5-C-5-H-5	108.9(11)	110.0(10)	106.9(16)	112.6(17)	115.1(12)
C-4-C-5-H-5	110.2(12)	109.9(12)	112.2(15)	101.7(19)	112.5(11)
C-6-C-5-H-5	110.7(12)	114.2(11)	107.7(17)	112.2(18)	109.0(12)
O-3-C-6-C-5	106.1(1)	106.6(1)	104.5(7)	103.8(3)	104.7(1)
O-3-C-6-H-61	107.2(12)	111.3(12)	112.3(16)	103.2(25)	109.0(15)
C-5-C-6-H-61	112.2(12)	106.2(12)	115.9(16)	116.8(26)	107.4(13)
O-3-C-6-H-62	110.4(10)	110.9(10)	107.5(15)	109.7(15)	108.4(14)
C-5-C-6-H-62	108.1(10)	106.5(10)	107.6(17)	106.7(16)	112.7(12)
H-61-C-6-H-62	112.6(14)	114.9(15)	108.7(21)	115.8(29)	114.2(18)
O-1-C-7-H-71	100.8(15)	102.2(13)	106.9(16)	104.8(19)	107.2(20)
O-1-C-7-H-72	109.5(14)	113.1(12)	119.3(17)	103.3(31)	110.3(21)
H-71-C-7-H-72	114.8(21)	100.9(18)	110.5(21)	110.1(38)	109.7(27)
O-1-C-7-H-73	109.8(15)	108.6(11)	103.1(16)	104.1(30)	104.6(15)
H-71-C-7-H-73	117.2(18)	123.3(15)	112.7(20)	106.7(32)	103.7(26)
H-72-C-7-H-73	104.7(22)	108.6(17)	104.3(20)	125.9(44)	120.4(26)

^aStandardabweichungen in Klammern.

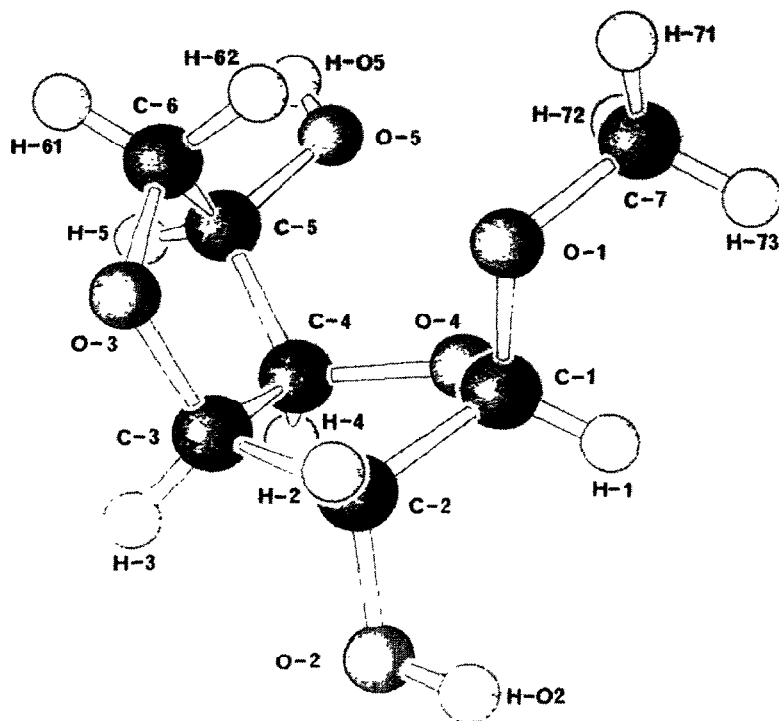
TABELLE IX

TORSIONSWINKEL IN DEN VERBINDUNGEN 1, 2, 3, 5, UND 7^a

<i>Bindung</i>	1	2	3	5	7
C-7-O-1-C-1-O-4	-64.7	-68.6	-73.7	69.5	62.2
C-7-O-1-C-1-C-2	178.9	174.1	174.2	-176.9	176.9
C-7-O-1-C-1-H-1	50.1	47.6	53.8	-51.0	-58.0
C-1-O-1-C-7-H-71	-178.9	163.2	169.5	175.3	-178.2
C-1-O-1-C-7-H-72	59.9	55.6	43.4	60.0	62.5
C-1-O-1-C-7-H-73	-54.6	-65.1	-71.5	-72.8	-68.4
H-02-O-2-C-2-C-1	56.3	177.8	100.2	100.7	74.5
H-02-O-2-C-2-C-3	168.7	-70.8	-20.2	-142.7	-37.1
H-02-O-2-C-2-H-2	-70.1	57.2	-146.7	-23.2	-160.6
C-6-O-3-C-3-C-2	109.6	111.2	109.5	98.5	125.7
C-6-O-3-C-3-C-4	-3.9	-2.0	-1.4	-17.7	12.2
C-6-O-3-C-3-H-3	-128.6	-122.5	-132.0	-136.5	-111.6
C-3-O-3-C-6-C-5	20.4	20.3	21.9	36.0	-34.9
C-3-O-3-C-6-H-61	140.5	135.6	148.3	158.3	79.8
C-3-O-3-C-6-H-62	-96.5	-95.2	-92.3	-77.8	-155.3
C-4-O-4-C-1-O-1	-92.3	-100.0	-93.4	74.5	81.5
C-4-O-4-C-1-C-2	25.2	19.2	22.2	-41.5	-33.8
C-4-O-4-C-1-H-1	147.4	138.9	145.4	-164.0	-154.2
C-1-O-4-C-4-C-3	-7.5	0.0	-2.8	34.8	12.0
C-1-O-4-C-4-C-5	106.8	112.4	110.3	145.8	124.8
C-1-O-4-C-4-H-4	-132.1	-126.3	-127.6	91.3	-112.5
H-05-O-5-C-5-C-4	158.4	180.0	-46.5	111.7	72.0
H-05-O-5-C-5-C-6	-85.8	67.4	69.9	-131.9	-179.2
H-05-O-5-C-5-H-5	37.0	-61.0	-170.3	-4.2	-57.6
O-1-C-1-C-2-O-2	-157.1	-152.2	-39.3	32.7	161.8
O-1-C-1-C-2-C-3	88.1	90.8	87.4	-88.2	-78.5
O-1-C-1-C-2-H-2	-30.0	-30.0	-149.4	157.5	39.5
O-4-C-1-C-2-O-2	82.4	87.4	-158.7	151.7	-79.1
O-4-C-1-C-2-C-3	-32.3	-29.6	-32.0	30.7	40.6
O-4-C-1-C-2-H-2	-150.5	-150.3	91.2	-83.5	158.7
H-1-C-1-C-2-O-2	-30.7	-26.2	75.8	-90.3	36.6
H-1-C-1-C-2-C-3	-145.4	-143.2	-157.5	148.8	156.3
H-1-C-1-C-2-H-2	96.4	96.1	-34.3	34.5	-85.7
O-2-C-2-C-3-O-3	153.6	160.2	42.3	108.7	-29.3
O-2-C-2-C-3-C-4	-91.3	-84.6	156.7	-133.4	86.6
O-2-C-2-C-3-H-3	31.9	34.5	-73.2	-7.7	-155.3
C-1-C-2-C-3-O-3	-88.0	-87.0	-84.2	-127.9	-147.8
C-1-C-2-C-3-C-4	27.1	28.3	30.2	-10.0	-31.9
C-1-C-2-C-3-H-3	150.3	147.3	160.3	115.7	86.3
H-2-C-2-C-3-O-3	30.9	32.1	160.1	-12.7	92.7
H-2-C-2-C-3-C-4	146.0	147.3	-85.5	105.3	-151.4
H-2-C-2-C-3-H-3	-90.8	-93.7	44.7	-129.1	-33.2
O-3-C-3-C-4-O-4	105.8	101.2	99.3	108.1	134.5
O-3-C-3-C-4-C-5	-13.8	-16.6	-19.0	-7.1	14.4
O-3-C-3-C-4-H-4	-138.2	-139.9	-144.7	-123.3	-104.5
C-2-C-3-C-4-O-4	-13.0	-17.8	-18.0	-13.7	13.8
C-2-C-3-C-4-C-5	-132.5	-135.6	-136.3	-128.9	-106.3
C-2-C-3-C-4-H-4	103.1	101.1	97.9	114.8	134.9
H-3-C-3-C-4-O-4	-132.8	-138.0	-140.3	-141.3	-100.9
H-3-C-3-C-4-C-5	107.7	104.2	101.4	103.5	139.0
H-3-C-3-C-4-H-4	-16.8	-19.1	-24.4	-12.7	20.2

TABELLE IX (Fortsetzung)

Bindung	1	2	3	5	7
O-4-C-4-C-5-O-5	30.5	154.7	38.4	38.5	-35.6
O-4-C-4-C-5-C-6	-90.3	-86.9	-86.0	-83.5	-148.9
O-4-C-4-C-5-H-5	151.1	35.3	159.3	160.4	95.5
C-3-C-4-C-5-O-5	146.1	-90.7	155.1	150.1	79.7
C-3-C-4-C-5-C-6	25.3	27.7	30.7	28.2	-33.6
C-3-C-4-C-5-H-5	-93.3	149.9	-84.0	-87.9	-149.2
H-4-C-4-C-5-O-5	-86.1	36.3	-77.2	-89.8	-158.0
H-4-C-4-C-5-C-6	153.1	154.7	158.5	148.3	88.7
H-4-C-4-C-5-H-5	34.5	-83.2	43.7	32.1	-27.0
O-5-C-5-C-6-O-3	-148.0	85.0	-154.4	-163.2	-74.2
O-5-C-5-C-6-H-61	95.3	-33.7	81.5	84.0	170.1
O-5-C-5-C-6-H-62	-29.5	-156.6	-40.4	-47.4	43.5
C-4-C-5-C-6-O-3	-28.1	-29.7	-31.8	-39.4	42.3
C-4-C-5-C-6-H-61	-144.8	-148.5	-155.9	-152.3	-73.4
C-4-C-5-C-6-H-62	90.3	88.7	82.3	76.4	160.0
H-5-C-5-C-6-O-3	90.2	-148.9	86.2	68.9	160.6
H-5-C-5-C-6-H-61	-26.2	92.3	-37.9	-43.9	44.8
H-5-C-5-C-6-H-62	-151.4	-30.5	-159.7	-175.3	-81.8

^aIn Grad.Abb. 1. SCHAKAL-Darstellung¹¹ und Bezifferung der Atome von Methyl-3,6-anhydro- β -D-glucufuranosid (1)

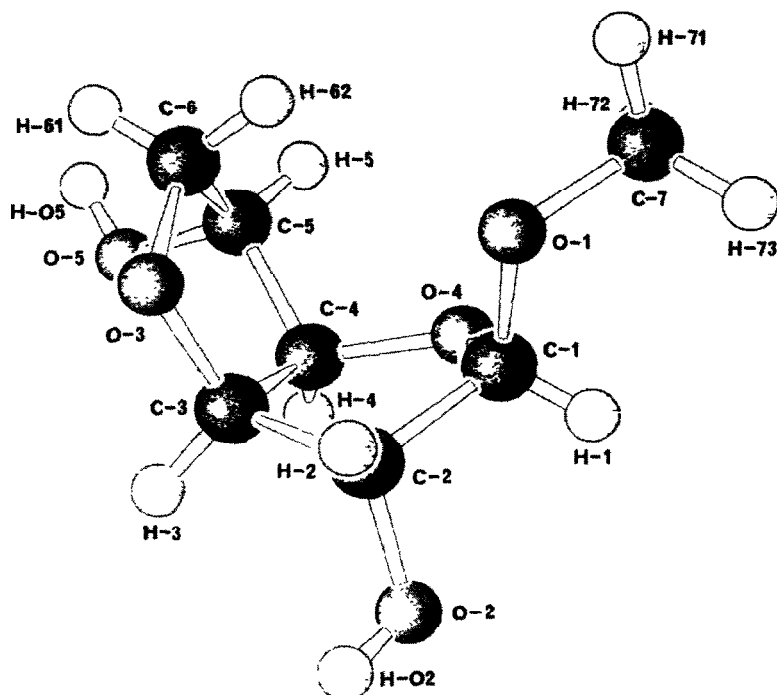


Abb. 2. SCHAKAL-Darstellung¹¹ und Bezifferung der Atome von Methyl-3,6-anhydro- α -L-idofuranosid (2).

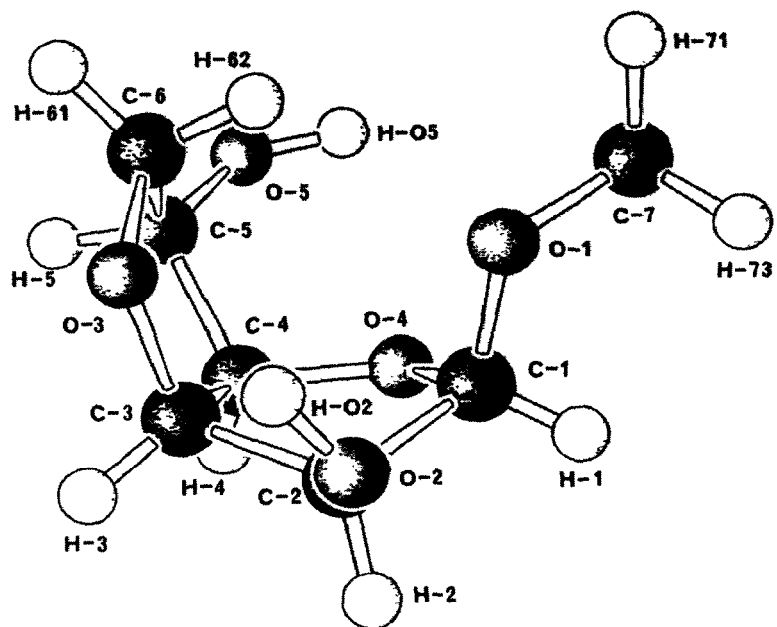


Abb. 3. SCHAKAL-Darstellung¹¹ und Bezifferung der Atome von Methyl-3,6-anhydro- β -D-mannofuranosid (3).

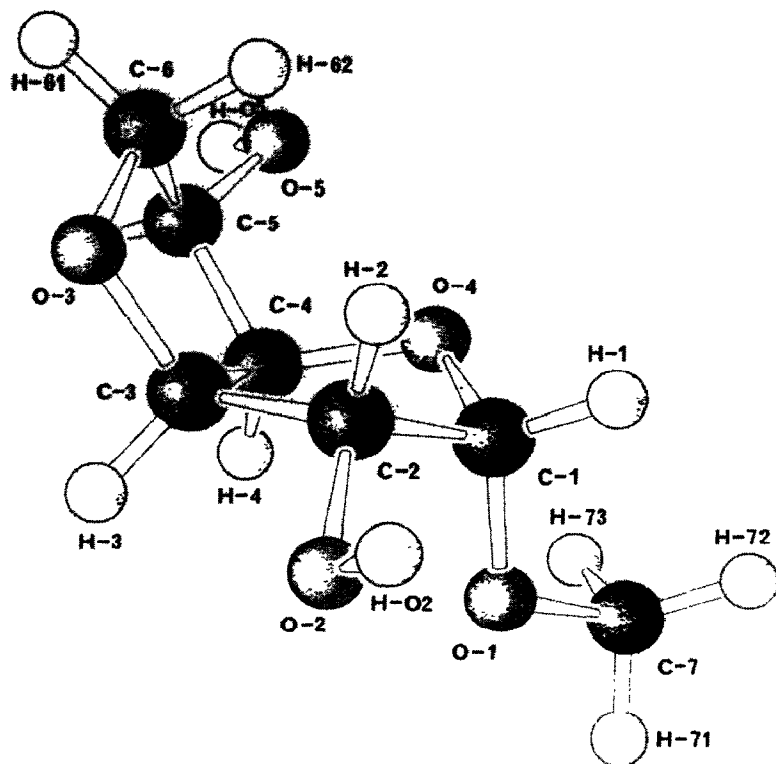


Abb. 4. SCHAKAL-Darstellung¹¹ und Bezifferung der Atome von Methyl-3,6-anhydro- α -D-glucufuranosid (5).

den alle denkbaren Fünfringkonformationen durch zwei Parameter beschrieben. Dies ist einmal der Parameter Q (in pm), der ein Maß für die Abweichung von der Planarität des Fünfringes ist und somit die Gesamtdeformation ergibt, sowie den Parameter ϕ (in Grad), der den Zentrumsinkel zwischen der Konformation oE und der beobachteten Konformation auf dem Pseudorotationszyklus angibt. Die

TABELLE X

"PUCKERING-PARAMETER"¹⁴ DER OXALANRINGE IN 1, 2, 3, 5, UND 7

Verbindung	Furanosering (O-4-C-1-C-2-C-3-C-4)		Anhydroring (O-6-C-6-C-5-C-4-C-3)	
	$Q(\text{pm})$	$\phi(\text{Grad})$	$Q(\text{pm})$	$\phi(\text{Grad})$
1	0.305	240.98	0.272	245.80
2	0.295	252.36	0.293	249.71
3	0.329	248.99	0.330	251.04
5	0.366	16.05	0.377	227.37
7	0.389	57.34	0.405	57.61

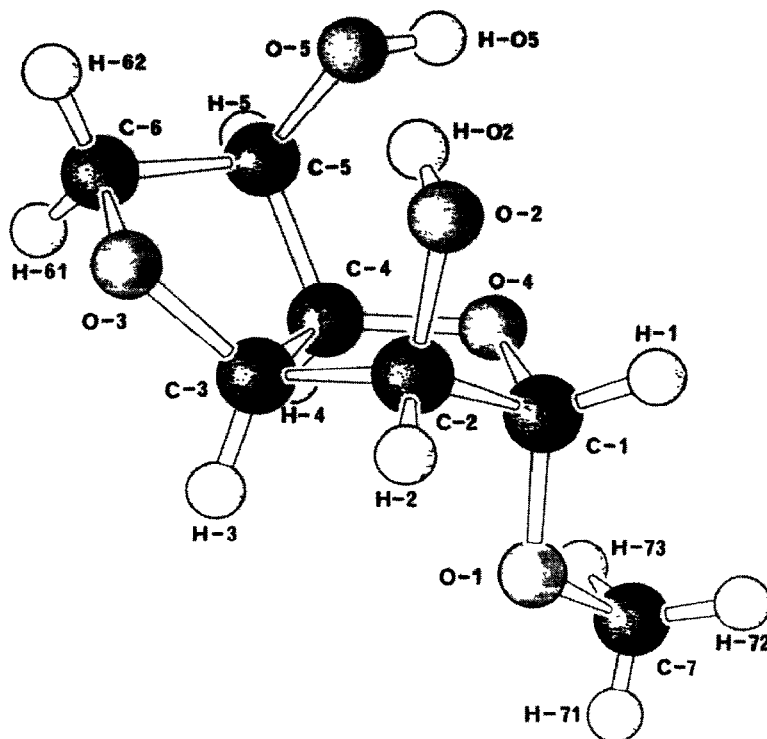


Abb. 5. SCHAKAL-Darstellung¹¹ und Bezifferung der Atome von Methyl-3,6-anhydro- α -D-mannofuranosid (7).

entsprechenden Werte finden sich in der Tabelle X. Hieraus geht hervor, daß die Gesamtdeformation der Oxalanringe, also sowohl der Furanose- als auch der Anhydroringe, vergleichsweise gering ist. Weiterhin kann beobachtet werden, daß die Verbindungen **1**, **2** und **3** mit *R*-Konfiguration an C-1 deutlich abgeflachter sind, als die Anomeren **5** und **7** mit *S*-Konfiguration an C-1. Die Abflachung verringert zwar Ringspannung erhöht aber gleichzeitig Torsionsspannung.

Die Konformationen der Furanoseringe der β -D- bzw. α -L-Anomeren **1**, **2** und **3** sind überraschend ähnlich. **2** zeigt eine nahezu ideale E_2 -Konformation mit ϕ 252.4°, während **3** mit ϕ 249° etwas und **1** mit ϕ 241° stärker in Richtung der 1T_2 -Konformation deformiert ist. In diesen Konformationen nimmt das Aglykon eine quasi-axiale Position ein, was auf den Anomeren Effekt⁵ zurückgeführt werden kann. Aus $^1\text{H-N.m.r.}$ -Untersuchungen hatten wir in Lösung eine Population des Konformationsbereiches $E_O \rightleftharpoons ^1T_O \rightleftharpoons ^1E$ für Isomere dieser Verbindungsklasse mit β -D-*gluco*-, β -D-*manno*-, α -L-*ido* und α -L-*gulo*-Konformation abgeleitet². Aufgrund der vorliegenden Untersuchung muß angenommen werden, daß möglicherweise auch in Lösung darüberhinaus der benachbarte Bereich $^1T_2 \rightleftharpoons E_2$ besetzt wird. Wegen der geringen Gesamtdeformation der Furanoseringe sind die

Unterschiede zwischen den einzelnen genannten Konformationen allerdings vergleichsweise gering.

Im Falle der Isomeren mit α -D-*gluco*-, α -D-*manno*-, β -L-*ido*- und β -L-*gulo*-Konfiguration hatten wir, sieht man vom Sonderfall der freien α -D-*manno*- und β -L-*gulo*-Verbindungen ab, aufgrund von $^1\text{H-N.m.r.}$ -Daten eine Besiedlung des alternativen Konformationsbereiches ${}^oE \rightleftharpoons {}^oT_1 \rightleftharpoons E_1$ wahrscheinlich gemacht². Tatsächlich wird in **5** eine oT_1 -Konformation, die in Richtung oE verzerrt ist, im Kristall gefunden. Der Furanosering in **7** hingegen gleicht prinzipiell denen der Isomeren **1**, **2** und **3** mit einer 2T_1 -Konformation, die etwas nach 2E abweicht. Auch hier findet sich also das Aglykon entsprechend den Auswirkungen des Anomeren Effektes⁵ in einer quasi-axialen Stellung. Weiterhin legen diese Befunde nahe, auch im Falle der Anomeren mit *S*-Konfiguration an C-1 eine etwas breitere konformative Beweglichkeit, als es aus $^1\text{H-N.m.r.}$ -Messungen geschlossen wurde², anzunehmen. Die Auswirkungen des Anomeren Effektes⁵ sind deutlich.

TABELLE XI

BINDUNGSABSTÄNDE UND BINDUNGSWINKEL IN DEN WASSERSTOFFBRÜCKEN VON **1**, **2**, **3**, **5**, UND **7**^a

Verbindung	Abstände (pm) im angegebenen Fragment	Winkel O-H · · · O (Grad)
1	O-2 $\frac{80.5}{\text{---}}$ H-02 $\frac{196.8}{\text{---}}$ O-5'	168.2
	O-5 $\frac{74.1}{\text{---}}$ H-05 $\frac{199.3}{\text{---}}$ O-3'	159.6
2	O-2 $\frac{79.1}{\text{---}}$ H-02 $\frac{204.7}{\text{---}}$ O-5'	175.2
	O-5 $\frac{87.1}{\text{---}}$ H-05 $\frac{200.5}{\text{---}}$ O-1'	170.1
3	O-2 $\frac{94.6}{\text{---}}$ H-02 $\frac{219.8}{\text{---}}$ O-5'	170.0
	O-5 $\frac{96.5}{\text{---}}$ H-05 $\frac{190.1}{\text{---}}$ O-3'	164.3
5	O-2 $\frac{106.8}{\text{---}}$ H-02 $\frac{176.7}{\text{---}}$ O-2'' (O-2' ——— H-02' ——— O-2)	153.5
	O-5 $\frac{78.9}{\text{---}}$ H-05 $\frac{204.1}{\text{---}}$ O-5'' (O-5' ——— H-05' ——— O-5)	153.6
7	O-2 $\frac{81.1}{\text{---}}$ H-02 $\frac{197.7}{\text{---}}$ O-5 (intramolekular)	165.7
	O-5 $\frac{80.3}{\text{---}}$ H-05 $\frac{198.0}{\text{---}}$ O-2'	161.1

^aNur starke Wechselwirkungen.

Die Anhydroringe in den Verbindungen **1**, **2**, **3** und **5** zeigen ähnliche Geometrie (vergl. Tabelle X). Es wird eine Konformation eingenommen, bei der C-6 nach innen zeigt. Besonders deutlich ist dies im Falle von **1**, **2** und **3**, in denen annähernde Envelope-Konformationen gefunden werden, wobei C-6 außerhalb der Ebene der übrigen Atome liegt. Bei **5** ist dies nicht ganz so ausgeprägt. Aus $^1\text{H-N.m.r.}$ Messungen an allen acht Isomeren **1–8** wurde diese Konformation generell auch in Lösung vermutet². Dies gilt auch für **7** (Zit. 2), das im Kristall jedoch abweichendes Verhalten zeigt. Hier weist C-6 nach aussen. Verantwortlich hierfür dürfte eine intramolekulare Wasserstoffbrücke (s.u.) zwischen H-02 und O-5 sein, die C-6 in **7** in die genannte abweichende Position drängt. Dieser Einfluß sollte in Lösung, wie beobachtet², jedoch nicht wirksam sein.

Die Orientierung des Aglykons entspricht auch den Erfordernissen des Exo-Anomeren-Effektes^{12,15}. Der die jeweilige *gauche*-Orientierung ausweisende Torsionswinkel C-7–O-1–C-1–O-4 hat die Werte -64.7 (in **1**), -68.6 (in **2**), -73.7 (in **3**), $+69.5$ (in **5**) und $+62.7^\circ$ (in **7**).

Wie praktisch alle Kohlenhydrate mit freien Hydroxylgruppen werden die Moleküle der untersuchten Substanzen im Kristall durch ein Netz von Wasserstoffbrücken zusammengehalten¹⁶. In Tabelle XI sind lediglich die starken Wasserstoffbrückenbindungen mit H–O-Abständen kleiner 205 pm und O–H–O-Bindungswinkeln größer 150° aufgeführt. Folgt man jedoch den Kriterien von Jeffrey und Takagi¹⁶, so sind Wechselwirkungen bis zu einem maximalen H–O-Abstand von 315 pm noch signifikant.

In **1** finden sich starke Brücken von H-02 zu O-5' und von H-05 zu O-3'. Daneben gibt es aber schwächere Wechselwirkungen von H-02 zu O-4' (Abstand 297.6 pm) und von H-04 zu O-2' (Abstand 296.1 pm). Beide Brücken sind also dem Typ "unsymmetrisch gegabelt"¹⁴ zuzuordnen (Typen IVA und IVB, wobei sich A und B dadurch unterscheiden, daß im ersten Fall der Sauerstoff auch Akzeptor einer H-Brücke ist, bei B dagegen lediglich nur Donor).

Demgegenüber finden sich in **2** nur einfache Wechselwirkungen von H-02 zu O-5' und von H-05 zu O-1'. Nach der Klassifizierung von Jeffrey und Takagi¹⁶ gehört die erste Wechselwirkung zum Typ IB und die zweite zum Typ IIA.

In **3** werden starke Wasserstoffbrücken beobachtet, wie sie so auch in **1** gefunden werden (vergl. Tabelle XI). Aber auch hier werden weitere schwächere Wechselwirkungen gefunden, nämlich von H-05 zu O-2' (Abstand 274.1 pm). Darüberhinaus fällt aber auch der intramolekulare Abstand H-05 zu O-4 mit 271.1 pm in den oben definierten Bereich von Wechselwirkungen. Dies wäre ein in der genannten Arbeit¹⁶ nicht beschriebener weiterer Typ, der als "unsymmetrisch dreigegabelt" ("unsymmetrical trifurcated") Typ VIA, zu klassifizieren wäre. Dieser sehr seltene Typ wurde erst in jüngster Zeit auch in Saccharose^{17,18} und Methyl- β -D-ribopyranosid¹⁸ identifiziert. Auch H-02 zeigt neben der starken Brücke zu O-5' schwächere intramolekulare Wechselwirkungen zu O-3. Die von H-02 ausgehende Bindung gehört somit zum Typ VB ("unsymmetrisch gegabelt").

In **5** findet sich ein Netz starker H-Brücken mit C_3 -Symmetrie von H-02 zu

O-2" (und von H-02' zu O-2) und von H-05 zu O-5" (und H-05' zu O-5). Aber auch hier gibt es weitere schwächere Wechselwirkungen von H-02 zu O-1" (Abstand 230.9 pm) und von H-05 zu O-4' (Abstand 267.3 pm). Beide Bindungen sind also ebenfalls als unsymmetrisch gegabelt zu klassifizieren¹⁶ (Typ IVA).

In 7 findet sich neben der starken intermolekularen Brücke von H-05 zu O-2', die aufgrund einer weiteren intramolekularen Wechselwirkung zu H-05 zu O-4 (Abstand 260.7 pm) dem Typ IVA zuzurechnen ist, eine starke intramolekulare Brücke von H-02 zu O-5. Diese Brücke sollte die Ursache für die abweichende C-6-*exo*-Konformation des Anhydrringes sein (s.o.). Eingehendere Betrachtung zeigt jedoch, daß H-02 darüberhinaus auch intramolekular mit O-3 (Abstand 254.5 pm) und O-4 (Abstand 274.7 pm) wechselwirkt. Auch diese Bindung wäre somit dem aussergewöhnlichen Typ VIA "unsymmetrisch dreigegabelt" zuzuordnen.

DANK

Die Autoren danken den Mitarbeitern der Rechenzentren der Universität Hamburg und Oldenburg sowie für finanzielle Unterstützung dem Fonds der Chemischen Industrie.

LITERATUR

- 1 P. KOLL, H.-G. JOHN UND J. KOPF, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, (1982) 639–650
- 2 P. KOLL, H. KOMANDER UND B. MEYER, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, (1983) 1310–1331.
- 3 P. KOLL UND H. KOMANDER, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, (1983) 1332–1344.
- 4 P. KOLL, J. O. METZGER UND B. MEYER, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, (1983) 1345–1353.
- 5 J. T. EDWARD, *Chem. Ind. (London)*, (1955) 1102–1104; R. U. LEMIEUX, *Pure Appl. Chem.*, 25 (1971) 527–548.
- 6 H. OHLE UND H. WILKE, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 71 (1938) 2316–2327.
- 7 W. N. HAWORTH, L. N. OWEN UND F. SMITH, *J. Chem. Soc.*, (1941) 88–102.
- 8 F. VALENTIN, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 6 (1934) 364–375; A. B. FOSTER, W. G. OVEREND, M. STACEY UND G. VAUGHAN, *J. Chem. Soc.*, (1954) 3367–3377; C. T. BISHOP, F. P. COOPER UND R. K. MURRAY, *Can. J. Chem.*, (1963) 2245–2250.
- 9 P. MAIN, M. M. WOOLFSON, L. LESSINGER, G. GERMAIN UND J. P. DECLERCQ, *MULTAN, A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-Ray Diffraction Data*, Universitäten York, England und Louvain, Belgien, 1974.
- 10 G. SHELDRICK, *SHELX*, Universität Cambridge, England, 1976.
- 11 E. KELLER, *Chem. Unserer Zeit*, 14 (1980) 56–60
- 12 S. PEREZ UND R. H. MARCHESSAULT, *Carbohydr. Res.*, 65 (1978) 114–120; G. A. JEFFREY, J. A. POPLÉ, J. S. BINKLEY UND S. VISHVESHWARA, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 373–379.
- 13 P. KOLL, A. FORTSCH UND J. KOPF, *J. Carbohydr. Chem.*, 2 (1983) 189–200.
- 14 D. CREMER UND J. A. POPLÉ, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 1354–1358.
- 15 R. U. LEMIEUX, A. A. PAVIA, J. C. MARTIN UND K. A. WATANABE, *Can. J. Chem.*, 47 (1969) 4427–4439; S. WOLFE, M.-H. WHANGBO UND D. J. MITCHELL, *Carbohydr. Res.*, 69 (1979) 1–26.
- 16 G. A. JEFFREY UND S. TAKAGI, *Acc. Chem. Res.*, 11 (1978) 264–270.
- 17 C. CECCARELLI, G. A. JEFFREY UND R. TAYLOR, *J. Mol. Struct.*, 70 (1981) 255–271.
- 18 G. A. JEFFREY UND J. MITRA, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 39 (1983) 469–480.