

Die Kristall- und Molekülstrukturen von einem Nitropentitol und von vier Nitrohexitolen

Jürgen Kopf*,

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

Heinz Brandenburg, Willy Seelhorst und Peter Köll*

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

(Eingegangen am 10. Juni 1989; angenommen am 20. August 1989)

ABSTRACT

The crystal structures of 1-deoxy-1-nitro-D-*arabino*-pentitol, and 1-deoxy-1-nitro-D-*galacto*-, 1-deoxy-1-nitro-L-*manno*-, 1-deoxy-1-nitro-L-*gluco*-, and 1-deoxy-1-nitro-D-*ido*-hexitol were resolved by X-ray diffraction using direct methods. In all compounds, the oxygen atoms of the nitro group show a preference in their orientations to H-1 and H-2, one being in a position synclinal to H-12 and the other 1,3-synclinal to H-2. All molecules adopt the extended, planar, *zig-zag* conformation which is remarkable for the L-*gluco* and D-*ido* isomers, as both thus tolerate parallel 1,3-interactions (O//O) that are avoided in the parent hexitols by a bending into a sickle conformation.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Kristallstrukturen von 1-Desoxy-1-nitro-D-*arabino*-pentitol, 1-Desoxy-1-nitro-D-*galacto*-, 1-Desoxy-1-nitro-L-*manno*-, 1-Desoxy-1-nitro-L-*gluco*- und 1-Desoxy-1-nitro-D-*ido*-hexitol wurden durch Röntgenstrukturanalyse unter Verwendung direkter Methoden bestimmt. In allen Verbindungen bevorzugen die Sauerstoffatome der Nitrogruppe Lagen, bei denen sich eines dieser Atome in synclinaler Position zu H-12 und das andere in entsprechender synclinaler 1,3-Position zu H-2 befindet. Alle Moleküle nehmen die gestreckte planare "Zick-Zack"-Konformation ein, was im Falle der L-*gluco*- und D-*ido*-Isomeren bemerkenswert ist, da so 1,3-parallele Wechselwirkungen zwischen Sauerstoffatomen (O//O) toleriert werden. Diesen wird demgegenüber in den Stammverbindungen durch Abknicken in Sichelkonformationen ausgewichen.

EINLEITUNG

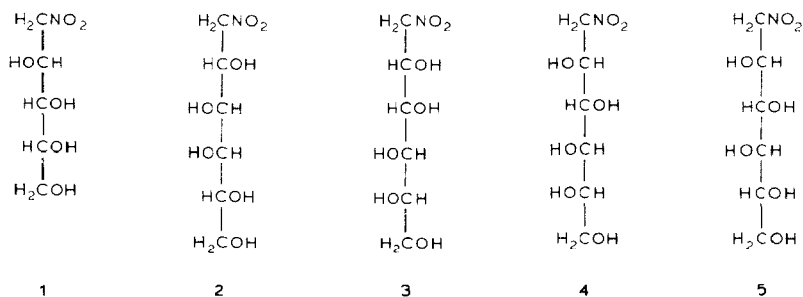
In Zusammenhang mit einer neuen Synthese von Glycosylcyaniden ausgehend von 2,5- bzw. 2,6-Anhydro-1-desoxy-1-nitroalditolen^{1,2}, die durch Cyclodehydratisie-

*Korrespondenzautoren.

rung der Produkte der Addition von Nitromethan an Aldosen (Fischer-Sowden-Reaktion) gewonnen werden können³, haben wir uns auch mit der Topologie derartiger Nitroalditole im Kristall beschäftigt. So konnten wir bereits die Strukturen von sieben 2,6-Anhydro-1-desoxy-1-nitroalditolen⁴ sowie von drei entsprechenden 2,5-Anhydriden² veröffentlichen. Wir fanden, daß in diesen Verbindungen die Nitromethylgruppe immer *gauche* zum Ringsauerstoffatom steht und die Sauerstoffatome der Nitrogruppe Vorzugslagen einnehmen, derart, daß das eine O-Atom 1,3-synclinal zu H-2 und das andere 1,2-synclinal zu H-12 angeordnet wird. Diese Orientierung ist auch die Vorzugskonformation in Lösung, wie eindeutig aus den entsprechenden ¹H-N.m.r.-Spektren hervorgeht^{2,3}. Vor diesem Hintergrund haben wir begonnen, auch die Konformationen offenkettiger Alditole mit terminaler Nitrogruppe zu untersuchen. Nachfolgend wird über erste Ergebnisse aus den Reihen der entsprechenden Pentitole und Hexitole berichtet.

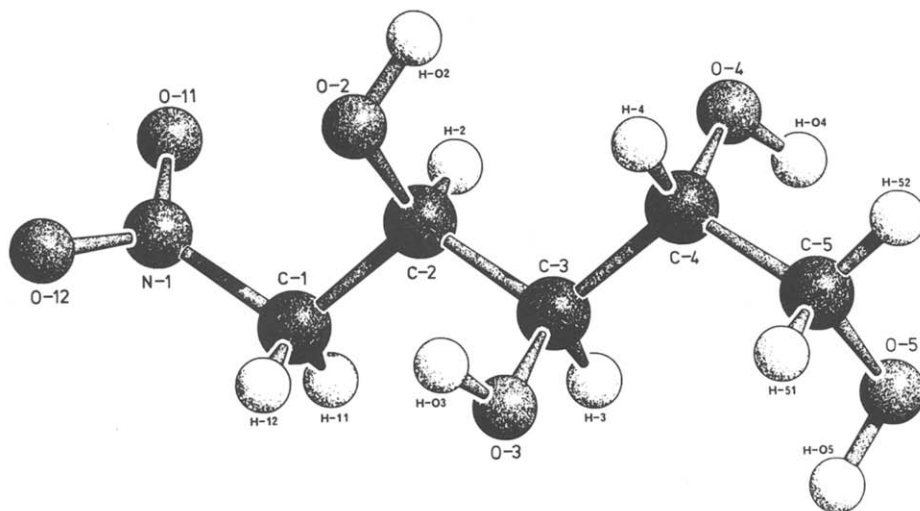
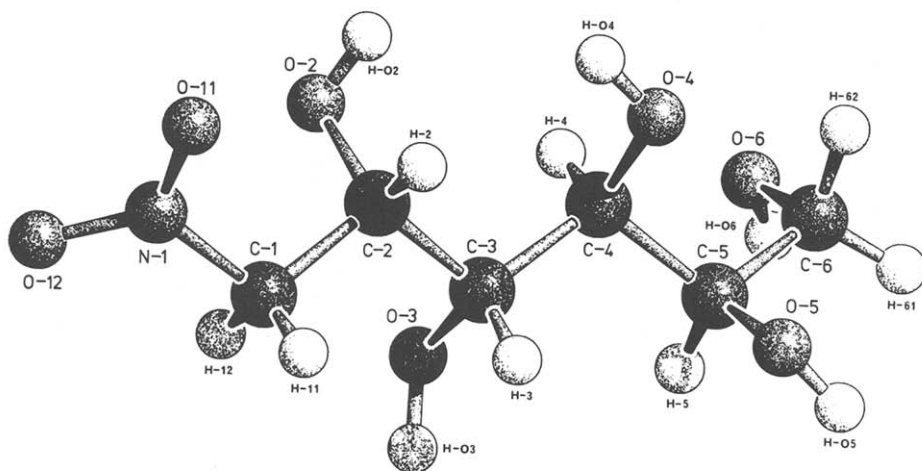
ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Durch Addition von Nitromethan an D-Erythrose erhält man u.a. 1-Desoxy-1-nitro-D-arabinitol^{5,6} (**1**). Aus D-Lyxose erhält man entsprechend u.a. 1-Desoxy-1-nitro-D-galactitol⁷ (**2**). L-Arabinose liefert^{6,8} das gut trennbare Gemisch von 1-Desoxy-1-nitro-L-mannitol (**3**) und 1-Desoxy-1-nitro-L-glucitol (**4**). Aus dem Gemisch der Nitromethanadditionsprodukte an D-Xylose^{9,10} wurde von uns erstmals das 1-Desoxy-1-nitro-D-iditol (**5**) als Halbhydrat kristallisiert¹¹.



Die genannten Verbindungen **1–5** wurden aus feuchtem Ethanol kristallisiert. Die kristallographischen Daten können der Tabelle I entnommen werden. Ungewöhnlich sind die Dimensionen der Elementarzelle von **3** mit $c = 6137.3(4)$ pm. Das Kristallwasser in **5** ist fehlgeordnet. Die rechnerischen Dichten D_x zeigen Werte zwischen 1.5–1.6, wie sie entsprechend auch in den cyclischen Analoga gefunden wurden^{2,4}.

Die Lösung der Strukturen erfolgte in üblicher Weise mittels direkter Methode unter Verwendung des Programmsystems¹² SHELXS-86 für das Phasenproblem und SHELX-76 (Fullmatrix)¹³ für die Verfeinerungsrechnungen. In diese Rechnungen wurden auch alle H-Atome einbezogen, wobei das Verhältnis der gewerteten Reflexe zu

Abb. 1. SCHAKAL-Darstellung¹⁴ und Bezeichnung der Atome von 1-Desoxy-1-nitro-D-arabino-pentitol (1).Abb. 2. SCHAKAL-Darstellung¹⁴ und Bezeichnung der Atome von 1-Desoxy-1-nitro-D-galacto-hexitol (2).

verfeinerten Parametern in allen Fällen größer als 5 gehalten werden konnte. Die Verfeinerungsrechnungen konvergierten bei *R*-Werten, die für Raumtemperaturmessungen an Kohlenhydraten als befriedigend bzw. sehr gut angesehen werden können.

Die Atomparameter der C-, O-, N- und H-Atome in den Verbindungen 1–5 sind in den Tabellen II–VI niedergelegt. Die beobachteten Bindungsabstände und Bindungswinkel (ohne H-Atome) finden sich in den Tabellen VII und VIII. Die räumliche

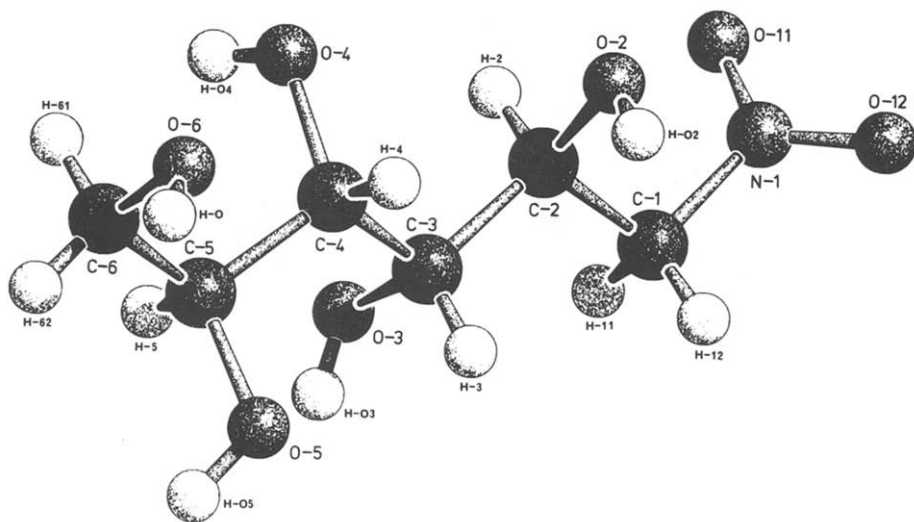


Abb. 3. SCHAKAL-Darstellung¹⁴ und Bezifferung der Atome von 1-Desoxy-1-nitro-L-manno-hexitol (3).

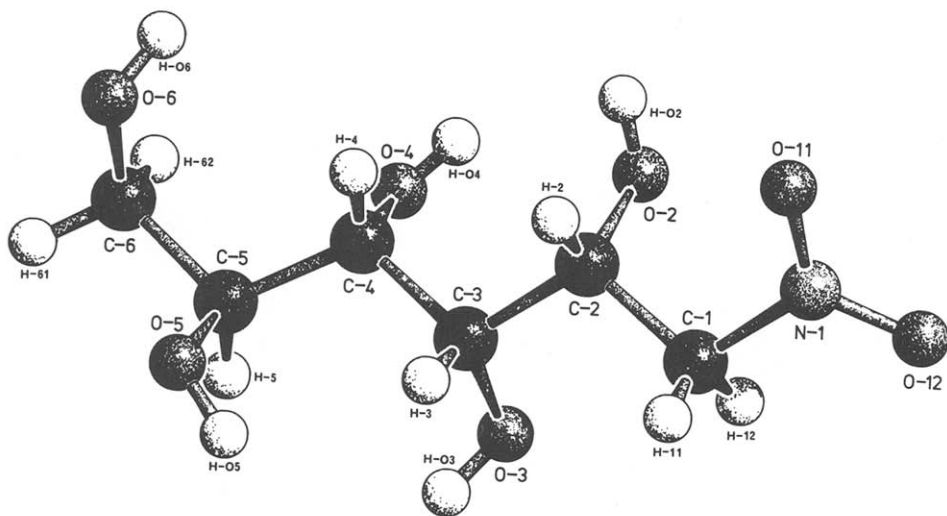


Abb. 4. SCHAKAL-Darstellung¹⁴ und Bezifferung der Atome von 1-Desoxy-1-nitro-L-gluco-hexitol (4).

Struktur der Verbindungen 1–5 kann aus den Abb. 1–5 entnommen werden, aus denen auch die Bezifferung der Atome hervorgeht. Hierbei handelt es sich um Zeichnungen, die mit dem SCHAKAL-Programm¹⁴ erstellt wurden. Im übrigen wurden die Listen der beobachteten und berechneten Strukturamplituden sowie ergänzende Angaben zur

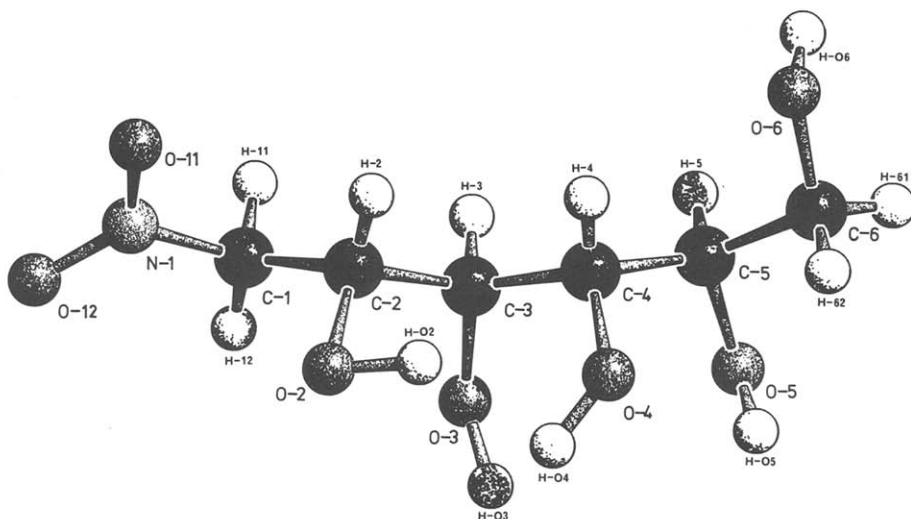


Abb. 5. SCHAKAL-Darstellung¹⁴ und Bezifferung der Atome von 1-Desoxy-1-nitro-D-ido-hexitol (5).

Tab. I (z.B. Wichtungsfunktionen) deponiert*.

Die in der Tabelle VII enthaltenen Daten geben Hinweise auf eine generelle Verkürzung der Bindung C-1-C-2, was auf elektronische Wechselwirkungen zurückgeführt werden kann und bereits auch vorher schon beobachtet wurde^{2,4}. Die Geometrie an der Nitromethylgruppe entspricht im übrigen sowohl was die Bindungsabstände und -winkel (vergl. Tab. VIII) anbetrifft in allen hier untersuchten Verbindungen derjenigen, die bereits früher an anderen einschlägigen Verbindungen gefunden wurde^{2,4}. Dieser Aspekt wurde dementsprechend bereits ausführlich diskutiert⁴. Dies gilt ebenso für die Orientierung der Nitrogruppe in bezug auf benachbarte H-Atome (vergl. Einleitung). Auch die Verbindungen 1-5 orientieren die Nitrogruppe derart, daß die Sauerstoffatome synclinal zu H-12 bzw. H-2 stehen. Hierbei werden dann extrem kurze Abstände, die weit unter den van-der-Waals-Abständen liegen, zwischen O- und H-Atomen beobachtet (vergl. Tab. IX). Aufgrund dieser Befunde und unter Berücksichtigung früherer Ergebnisse^{2,4} kann daher wohl als gesichert gelten, daß Nitromethylgruppen generell die beschriebene Geometrie im Kristall zeigen und diese Geometrie auch in Lösung hoch bevorzugt ist^{2,3,15}.

Neben diesen Aspekten ist jedoch die Gesamtgeometrie der untersuchten Verbindungen von Interesse, da bisher vergleichsweise wenige Röntgenstrukturuntersuchungen von Alditolen, bzw. Alditolderivaten vorliegen. Die Kristallstrukturen der den Nitroverbindungen 1-5 zugrundeliegenden Stammverbindungen sind jedoch bekannt

*Die hinterlegten Listen zur Kristallstrukturanalyse der Verbindungen 1-5 (48 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/432/Carbohydr. Res., 200 (1990) 339-354.

TABELLE I

Kristallographische Daten für Verbindungen 1, 2, 3, 4 und 5^a

Daten	1	2	3	4	5
Summenformel	C ₆ H ₁₁ NO ₆	C ₆ H ₁₃ NO ₇	C ₆ H ₁₃ NO ₇	C ₆ H ₁₃ NO ₇	C ₆ H ₁₃ NO ₇ ·0,5 H ₂ O
Molekülmasse	181,15	211,17	211,17	211,17	211,17 (+18/2)
Schmp. (Grad)	145–146 ^b	143 ^c	133–134 ^d	107–108 ^d	88 ^e
Kristallgröße (mm)	0,6 × 0,4 × 0,3	0,7 × 0,2 × 0,1	0,4 × 0,2 × 0,2	0,7 × 0,3 × 0,3	0,8 × 0,2 × 0,2
Raumgruppe	P2 ₁	P2 ₁	P6 ₁	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P3 ₁
Elementarzelleninhalt (Z)	2	2	6	4	3
Gitterkonstanten (pm bzw. Grad)					
<i>a</i>	485,8(1)	839,8(1)	502,2(1)	599,8(5)	1297,7(7)
<i>b</i>	1350,0(1)	538,2(1)	= <i>a</i>	853,2(5)	= <i>a</i>
<i>c</i>	607,7(1)	1020,6(1)	6137,3(4)	1782,9(6)	488,2(5)
β	91,73(1)	97,04(1)	(γ = 120)		(γ = 120)
Zellvolumen (V) (pm ³ × 10 ⁶)	398,37(11)	456,95(11)	1340,5(4)	912,4(10)	712,0(9)
<i>F</i> (000)	192	224	672	448	356
Dichte <i>D_s</i> (g × cm ⁻³)	1,510	1,532	1,569	1,537	1,561
Absorptionskoeffizient μ (cm ⁻¹)	11,8	11,9	12,2	12,0	11,5
Wellenlänge λ (pm) der verwendeten Strahlung					
(Cu)	154,051	154,051	154,051	154,051	154,051
$2\theta_{\text{min}}$ (Grad) (θ_{min} 4,5°)	153	153	153	153	153
Gesamtzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe im vermessenen 2θ -Bereich	869	1062	944	1140	1113
Signifikant hiervon [$F > 3\sigma(F)$]	863	1052	931	1133	1098
Zahl der verfeinerten Parameter	153	178	179	180	196
<i>R</i> -Wert der Endverfeinerung					
<i>R</i>	0,029	0,043	0,029	0,031	0,038
<i>R_w</i>	0,034	0,052	0,030	0,042	0,044
Diffraktometer	Enraf-Nonius (CAD 4)	Enraf-Nonius (CAD 4)	Enraf-Nonius (CAD 4)	Enraf-Nonius (CAD 4)	Enraf-Nonius (CAD 4)

^a Standardabweichungen in Klammern. ^b Zit. 5. ^c Zit. 6. ^d Zit. 7 und 8. ^e Zit. 11.

TABELLE II

Atomparameter der C-, N- und O-Atome ($\times 10^3$) mit anisotropen Temperaturfaktoren U_{eq} ($\times 10^3$) bzw. U_{ij} ($\times 10^4$) sowie der H-Atome ($\times 10^3$) mit isotropen Temperaturfaktoren U_b ($\times 10^3$) in 1-Desoxy-1-nitro-D-arabinitol (1^a)

Atom	X	Y	Z	U_{eq}/U_b	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
O-2	4986(3)	4862(0)	5109(2)	32(1)	261(6)	453(8)	239(6)	-22(5)	27(5)	-49(6)
O-3	-134(3)	5609(2)	6613(2)	32(1)	238(6)	463(8)	252(6)	12(5)	5(5)	2(6)
O-4	5514(3)	5308(1)	10699(2)	34(1)	275(6)	510(8)	244(6)	20(6)	-14(5)	-23(6)
O-5	417(3)	6145(2)	12256(2)	43(1)	286(7)	743(11)	251(6)	-58(7)	18(5)	-9(7)
O-11	5225(6)	2522(2)	4810(4)	75(1)	929(16)	656(13)	651(12)	-181(11)	-187(12)	388(13)
O-12	2917(5)	3088(2)	2037(3)	61(1)	818(14)	608(11)	406(9)	-98(8)	-33(9)	6(11)
N-1	3368(5)	3027(2)	3995(3)	43(1)	532(10)	344(9)	422(9)	-86(8)	-27(8)	-31(9)
C-1	1650(5)	3614(2)	5515(4)	43(1)	390(10)	405(11)	492(12)	-113(10)	58(10)	-93(10)
C-2	3481(4)	4356(2)	6734(3)	29(1)	287(9)	333(9)	258(9)	2(6)	10(7)	-9(7)
C-3	1756(3)	5090(2)	8034(3)	27(1)	253(8)	344(9)	215(7)	7(6)	15(6)	-27(7)
C-4	3596(4)	5831(2)	9296(3)	28(1)	261(9)	362(9)	219(7)	15(7)	22(6)	-35(7)
C-5	1982(5)	6586(2)	10570(3)	37(1)	401(10)	399(10)	310(9)	-65(8)	27(8)	-9(9)
H-11	86(7)	320(3)	657(5)	87(10)						
H-12	48(9)	395(9)	460(6)	58(11)						
H-2	461(6)	402(3)	771(5)	35(8)						
H-3	69(6)	473(2)	909(4)	29(7)						
H-4	459(5)	619(2)	821(3)	29(5)						
H-51	76(7)	693(2)	958(5)	48(8)						
H-52	328(6)	705(2)	1136(4)	39(6)						
H-O2	659(7)	506(3)	588(5)	79(9)						
H-O3	50(7)	581(3)	536(5)	67(10)						
H-O4	476(7)	519(3)	1195(5)	40(10)						
H-O5	-125(8)	591(3)	1161(5)	68(10)						

^a Standardabweichungen in Klammern.

TABELLE III

Atomparameter der C-, N- und O-Atome ($\times 10^3$) mit anisotropen Temperaturfaktoren U_{eq} ($\times 10^3$) bzw. U_{ij} ($\times 10^3$) sowie der H-Atome ($\times 10^3$) mit isotropen Temperaturfaktoren U_i ($\times 10^3$) in 1-Desoxy-1-nitro-D-galactitol (2)^a

Atom	X	Y	Z	$U_{eq}(U_B)$	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
O-2	7918(2)	-2737(5)	6550(2)	36(1)	403(10)	227(11)	447(9)	43(8)	31(8)	-12(8)
O-3	9436(2)	102(0)	4723(2)	37(1)	314(8)	297(10)	515(10)	34(10)	128(7)	-5(9)
O-4	5083(2)	199(5)	4482(2)	32(1)	308(8)	300(10)	369(7)	86(8)	59(6)	0(8)
O-5	5976(3)	3585(5)	2949(2)	46(1)	797(15)	179(9)	449(10)	85(9)	208(10)	130(11)
O-6	6418(3)	-2409(5)	1345(2)	51(1)	936(17)	232(10)	386(9)	-17(10)	200(10)	-18(12)
O-11	7829(4)	-97(9)	9227(2)	78(1)	899(19)	1032(29)	431(11)	15(18)	164(12)	-250(24)
O-12	10370(5)	-759(9)	9413(3)	92(1)	1096(24)	912(29)	681(15)	269(17)	-154(16)	216(24)
N-1	9107(4)	-69(7)	8804(2)	53(1)	786(18)	380(15)	387(11)	9(13)	-11(12)	-56(16)
C-1	9165(4)	934(7)	7457(3)	41(1)	496(14)	354(14)	359(11)	6(12)	-26(11)	-75(13)
C-2	7802(3)	-84(6)	6502(2)	30(1)	336(11)	222(12)	349(11)	-6(11)	28(9)	9(10)
C-3	7953(3)	875(6)	5112(2)	28(1)	297(10)	166(10)	373(11)	-13(9)	61(9)	10(9)
C-4	6642(3)	-135(5)	4075(2)	27(1)	343(11)	150(10)	316(10)	19(9)	54(8)	13(10)
C-5	6634(3)	1220(5)	2763(2)	30(1)	440(13)	154(11)	334(11)	25(9)	113(9)	47(10)
C-6	5651(4)	-139(7)	1632(2)	41(1)	603(16)	310(15)	319(11)	35(12)	22(11)	48(15)
H-11	899(4)	267(8)	749(3)	43(9)						
H-12	1015(4)	32(8)	718(3)	40(7)						
H-2	683(4)	60(7)	676(3)	35(8)						
H-3	792(3)	270(7)	514(2)	27(6)						
H-4	688(4)	-186(8)	395(3)	35(8)						
H-5	768(3)	136(5)	254(2)	18(5)						
H-61	545(5)	82(10)	79(3)	76(12)						
H-62	452(4)	-53(9)	191(3)	60(10)						
H-O2	695(5)	-313(10)	641(4)	77(12)						
H-O3	1014(5)	136(10)	464(3)	74(13)						
H-O4	498(5)	-61(19)	515(4)	80(11)						
H-O5	606(4)	451(9)	232(3)	60(11)						
H-O6	695(5)	-222(11)	73(3)	77(11)						

^a Standardabweichungen in Klammern.

TABELLE IV

Atomparameter der C-, N- und O-Atome ($\times 10^4$) mit anisotropen Temperaturfaktoren U_{eq} ($\times 10^3$) bzw. U_{ij} ($\times 10^4$) sowie der H-Atome ($\times 10^3$) mit isotropen Temperaturfaktoren U_B ($\times 10^3$) in 1-Desoxy-1-nitro-L-mannitol (**3**)^a

Atom	X	Y	Z	U_{eq}/U_B	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
O-2	6542(4)	9529(5)	1070(0)	35(2)	313(10)	349(11)	379(10)	114(9)	28(9)	208(9)
O-3	13172(4)	13105(5)	891(1)	31(2)	268(10)	271(10)	402(9)	111(8)	72(8)	166(8)
O-4	2444(4)	7898(4)	672(1)	29(2)	292(10)	211(10)	378(8)	49(8)	-82(8)	82(8)
O-5	6991(5)	15710(4)	466(1)	33(2)	300(11)	254(11)	446(10)	131(8)	-76(8)	81(9)
O-6	6805(6)	10359(6)	242(1)	49(2)	559(15)	513(15)	382(11)	199(10)	192(10)	375(13)
O-11	2396(6)	8490(7)	1514(1)	64(3)	578(18)	800(21)	554(15)	350(15)	52(13)	99(16)
O-12	7130(7)	11338(7)	1583(1)	68(3)	701(19)	703(19)	627(16)	206(13)	-311(14)	161(15)
N-1	4883(7)	10692(6)	1476(1)	41(3)	559(17)	413(16)	264(10)	36(11)	-61(12)	215(15)
C-1	5178(8)	12701(7)	1286(1)	38(3)	563(20)	308(16)	276(12)	33(11)	-58(13)	221(16)
C-2	4587(6)	10779(6)	1080(1)	24(2)	221(12)	238(12)	258(11)	71(10)	16(10)	102(10)
C-3	4778(6)	12686(6)	879(1)	23(2)	179(11)	242(13)	259(9)	73(10)	19(9)	109(10)
C-4	4764(6)	11056(6)	669(1)	22(2)	202(12)	212(12)	255(10)	53(10)	5(10)	86(10)
C-5	4435(6)	12657(6)	465(1)	25(2)	217(13)	246(13)	293(12)	80(10)	-5(10)	99(11)
C-6	4320(7)	10982(8)	257(1)	35(3)	380(16)	403(17)	271(11)	75(12)	2(11)	221(14)
H-11	370(10)	1335(9)	130(1)	68(14)						
H-12	702(11)	1439(10)	129(1)	63(14)						
H-2	246(6)	900(7)	109(1)	31(7)						
H-3	664(8)	1458(8)	89(1)	49(10)						
H-4	672(8)	1110(8)	66(1)	26(11)						
H-5	236(7)	1268(7)	48(1)	23(9)						
H-61	231(8)	897(8)	25(1)	43(10)						
H-62	440(6)	1224(6)	14(1)	22(6)						
H-O2	815(7)	1071(7)	104(1)	62(9)						
H-O3	265(8)	1481(8)	85(1)	84(9)						
H-O4	98(8)	768(7)	64(1)	54(9)						
H-O5	667(7)	1691(8)	40(1)	62(9)						
H-O6	796(8)	1130(8)	14(1)	75(9)						

^a Standardabweichungen in Klammern.

TABELLE V

Atomparameter der C-, N- und O-Atome ($\times 10^4$) mit anisotropen Temperaturfaktoren U_{eq} ($\times 10^3$) bzw. U_{ij} ($\times 10^4$) sowie der H-Atome ($\times 10^3$) mit isotropen Temperaturfaktoren U_e ($\times 10^3$) in 1-Desoxy-1-nitro-L-glucitol (**4**)^a

Atom	X	Y	Z	U_{eq}/U_B	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
O-2	4686(2)	6909(2)	840(1)	29(1)	266(7)	220(6)	393(6)	-10(4)	25(6)	33(5)
O-3	1344(2)	9493(2)	592(1)	29(1)	205(6)	221(5)	429(6)	10(5)	-6(5)	14(5)
O-4	4128(2)	8421(2)	-563(1)	29(1)	267(6)	236(6)	356(6)	-24(5)	-35(5)	15(5)
O-5	5017(3)	12546(2)	-165(1)	34(1)	309(8)	212(6)	506(9)	-10(6)	70(6)	-59(6)
O-6	8154(2)	11117(2)	-1125(1)	36(1)	273(7)	310(7)	500(7)	54(6)	68(6)	-2(6)
O-11	6358(4)	6967(3)	2416(1)	58(1)	543(11)	660(12)	541(9)	98(9)	-152(9)	97(10)
O-12	3108(5)	6454(3)	2854(1)	79(1)	822(16)	841(14)	704(11)	447(11)	191(12)	170(15)
N-1	4332(4)	7144(2)	2428(1)	43(1)	585(13)	400(9)	309(7)	27(6)	-15(8)	68(10)
C-1	3283(4)	8292(2)	1893(1)	36(1)	426(11)	318(9)	329(8)	17(8)	31(8)	71(10)
C-2	4645(3)	8423(2)	1183(1)	27(1)	267(8)	233(7)	315(7)	-20(6)	-26(7)	0(7)
C-3	3697(3)	9694(2)	667(1)	24(1)	220(8)	196(7)	313(7)	-10(7)	-12(6)	-17(7)
C-4	4862(3)	9687(2)	-99(1)	24(1)	185(7)	203(7)	323(7)	3(6)	-21(6)	-21(6)
C-5	4441(3)	11160(2)	-571(1)	28(1)	209(8)	243(7)	374(8)	-45(7)	-13(7)	-16(7)
C-6	5817(3)	11165(3)	-1284(1)	35(1)	305(10)	358(9)	378(9)	82(7)	11(7)	-10(8)
H-11	328(5)	925(3)	215(1)	42(7)						
H-12	196(5)	785(3)	182(1)	37(7)						
H-2	624(5)	878(31)	132(1)	33(6)						
H-3	405(4)	1068(3)	93(1)	28(5)						
H-4	651(5)	956(3)	1(1)	45(7)						
H-5	285(4)	1123(3)	-73(1)	30(6)						
H-61	559(6)	1215(3)	-156(2)	59(9)						
H-62	544(5)	1021(3)	-159(1)	35(6)						
H-O2	601(6)	672(4)	74(2)	57(9)						
H-O3	84(5)	1044(3)	50(1)	45(7)						
H-O4	466(5)	765(3)	-41(2)	51(8)						
H-O5	412(5)	1269(3)	21(1)	44(7)						
H-O6	855(7)	1020(4)	-109(2)	75(12)						

^a Standardabweichungen in Klammern.

TABELLE VI

Atomparameter der C-, N- und O-Atome ($\times 10^4$) mit anisotropen Temperaturfaktoren U_{eq} ($\times 10^3$) sowie der H-Atome ($\times 10^3$) mit isotropen Temperaturfaktoren U_{is} ($\times 10^3$) in 1-Desoxy-1-nitro-D-Iditol (**5**)^a

Atom	X	Y	Z	U_{eq}/U_B	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
O-2	2821(2)	998(2)	2950(4)	31(1)	418(7)	315(7)	189(6)	-31(6)	-95(6)	188(6)
O-3	2309(2)	1652(2)	8140(0)	34(1)	424(7)	483(7)	125(6)	101(6)	31(6)	244(6)
O-4	1423(2)	2287(2)	3469(4)	27(1)	342(7)	301(7)	123(6)	-25(5)	-59(6)	138(6)
O-5	1255(2)	3217(2)	8519(4)	30(1)	338(7)	411(7)	118(6)	10(6)	9(6)	161(6)
O-6	2868(2)	5546(2)	3374(4)	36(1)	487(8)	336(7)	221(7)	38(6)	-8(6)	179(6)
O-11	5598(4)	1949(5)	2181(6)	99(1)	992(9)	1869(10)	563(9)	211(9)	286(8)	1050(8)
O-12	5192(3)	479(3)	4880(7)	84(1)	721(9)	844(9)	1252(10)	-322(10)	-256(9)	605(7)
N-1	5116(3)	1350(3)	4184(6)	54(1)	435(8)	814(9)	546(9)	-256(8)	-194(8)	435(7)
C-1	4429(3)	1708(3)	6000(6)	38(1)	425(8)	497(9)	291(8)	-87(8)	-118(7)	283(7)
C-2	3660(2)	2041(2)	4330(5)	25(1)	287(8)	279(8)	176(7)	-1(7)	-15(7)	130(6)
C-3	3081(2)	2546(2)	6265(5)	25(1)	299(8)	307(8)	120(7)	-4(7)	-44(6)	129(7)
C-4	2489(2)	3153(2)	4791(5)	23(1)	279(7)	251(7)	145(7)	13(6)	1(6)	115(6)
C-5	2208(2)	3917(2)	6681(4)	25(1)	280(8)	274(8)	163(7)	-26(7)	-25(7)	124(6)
C-6	1906(3)	4736(2)	5081(5)	31(1)	374(8)	295(8)	270(8)	9(7)	0(7)	178(7)
H-11	508(10)	245(10)	697(11)	82(1)						
H-12	399(10)	113(10)	720(11)	74(1)						
H-2	410(10)	269(10)	338(11)	26(1)						
H-3	373(10)	319(10)	713(11)	36(1)						
H-4	304(10)	370(10)	376(11)	65(1)						
H-5	286(10)	446(10)	765(11)	54(1)						
H-61	168(10)	520(10)	630(11)	65(1)						
H-62	124(10)	421(10)	389(11)	57(1)						
H-O2	239(10)	146(10)	251(11)	92(1)						
H-O3	146(10)	104(10)	798(11)	88(1)						
H-O4	112(10)	144(10)	364(11)	96(1)						
H-O5	58(10)	273(10)	767(11)	50(1)						
H-O6	340(10)	614(10)	433(11)	94(1)						
<i>Fehlgeordnetes</i>										
<i>Wasser</i>										
O-W1	6(4)	138(5)	8658(7)	52(1)	514(9)	578(9)	450(9)	-1(9)	-30(9)	25(8)
H-W11	21(11)	42(15)	996(11)	68(1)						
H-W12	63(11)	108(15)	835(11)	71(1)						

^a Standardabweichungen in Klammern.

TABELLE VII

Bindungsabstände^a zwischen C-, N- und O-Atomen in den Verbindungen **1**, **2**, **3**, **4**, und **5**^b

<i>Abstand</i>	1	2	3	4	5
N-1-O-11	122.4(4)	120.5(5)	120.7(5)	122.5(4)	121.1(5)
N-1-O-12	120.6(3)	122.0(5)	120.2(5)	120.9(3)	123.1(5)
N-1-C-1	149.1(3)	148.3(4)	149.8(4)	150.6(3)	148.7(6)
C-2-O-2	142.2(2)	143.2(4)	140.7(4)	142.9(2)	141.3(3)
C-3-O-3	142.6(2)	141.5(3)	142.8(4)	142.8(2)	142.3(3)
C-4-O-4	143.1(3)	143.2(3)	142.3(3)	143.0(2)	142.8(4)
C-5-O-5	142.4(3)	141.0(3)	142.5(3)	142.9(2)	142.7(3)
C-6-O-6		142.8(5)	143.3(5)	143.1(2)	143.0(4)
C-1-C-2	151.7(3)	151.2(4)	152.4(4)	151.1(3)	150.9(5)
C-2-C-3	153.3(3)	152.9(3)	153.6(4)	153.2(3)	154.2(4)
C-3-C-4	153.2(3)	153.0(3)	152.8(4)	153.4(3)	152.8(4)
C-4-C-5	151.3(3)	152.4(3)	154.0(4)	153.4(3)	152.6(4)
C-5-C-6		152.2(4)	151.3(4)	151.6(3)	152.0(4)

^a In pm. ^b Standardabweichungen in Klammern.

TABELLE VIII

Bindungswinkel^a zwischen C-, N- und O-Atomen in den Verbindungen **1**, **2**, **3**, **4** und **5**^b

<i>Winkel</i>	1	2	3	4	5
O-11-N-1-O-12	123.2(2)	124.8(3)	122.8(3)	123.6(2)	124.0(5)
O-11-N-1-C-1	117.7(2)	117.9(3)	118.5(3)	118.9(2)	118.6(4)
O-12-N-1-C-1	119.1(2)	117.2(3)	118.7(3)	117.5(2)	117.3(3)
N-1-C-1-C-2	108.8(2)	110.9(3)	107.1(2)	110.7(2)	110.7(2)
O-2-C-2-C-1	106.5(2)	107.2(2)	111.2(3)	107.5(1)	106.7(2)
O-2-C-2-C-3	110.4(2)	110.8(2)	113.7(3)	112.9(1)	113.1(2)
C-1-C-2-C-3	110.9(2)	109.5(2)	109.8(2)	110.8(2)	108.8(2)
O-3-C-3-C-2	111.0(2)	109.7(2)	105.9(2)	109.8(1)	110.0(2)
O-3-C-3-C-4	109.7(2)	106.6(2)	111.4(2)	111.5(1)	113.1(2)
C-2-C-3-C-4	111.1(2)	112.8(2)	111.4(2)	111.3(1)	114.1(2)
O-4-C-4-C-3	109.6(2)	111.1(2)	111.4(2)	112.2(1)	110.2(2)
O-4-C-4-C-5	111.5(2)	106.8(2)	110.7(2)	104.5(1)	109.4(2)
C-3-C-4-C-5	113.1(2)	111.3(2)	112.4(2)	114.2(1)	113.3(2)
O-5-C-5-C-4	112.5(2)	105.9(2)	106.4(2)	111.1(1)	112.3(2)
O-5-C-5-C-6		110.6(2)	111.6(3)	106.9(2)	108.9(2)
C-4-C-5-C-6		112.3(2)	112.3(2)	111.9(2)	111.9(2)
O-6-C-6-C-5		110.5(3)	112.3(3)	111.5(2)	112.2(3)

^a In Grad. ^b Standardabweichungen in Klammern.

und können zu Vergleichen herangezogen werden. Hilfreich sind hierbei neben Betrachtungen von Bindungslängen und -winkeln (Tab. VII und VIII) insbesondere auch Torsionswinkel, wie sie in einer Auswahl in Tabelle X für **1–5** aufgelistet sind.

Verbindung **1** wird genauso wie D,L-Arabinitol¹⁶ in der gestreckten, energetisch zweifellos günstigsten planaren "Zick-Zack"-Konformation gefunden. OH-5 ist eben-

TABELLE IX

Nichtbindende Wechselwirkungen an der Nitromethylgruppe in **1**, **2**, **3**, **4** und **5**

Abstände (pm)	1	2	3	4	5
O-11-H-2	270.8	258.3	263.1	249.8	263.1
O-11-H-11	257.6	259.4	256.3	272.4	259.9
O-12-H-12	230.2	233.7	236.4	229.9	239.6

TABELLE X

Ausgewählte Torsionswinkel^a in den Verbindungen **1**, **2**, **3**, **4** und **5**^b

Winkel	1	2	3	4	5
<i>Winkel an der Nitromethylgruppe</i>					
O-11-N-1-C-1-H-11	-56.0(20)	70.0(20)	53.0(30)	-89.4(18)	-72.6(7)
O-12-N-1-C-1-H-12	-1.0(20)	20.0(20)	-11.0(40)	-31.1(17)	-14.4(10)
O-11-N-1-C-1-C-2	61.9(3)	-45.5(5)	-65.9(4)	29.4(2)	44.5(5)
O-12-N-1-C-1-C-2	-116.3(3)	136.0(4)	114.1(4)	-151.2(2)	-138.0(3)
N-1-C-1-C-2-O-2	50.7(2)	-56.6(3)	-54.7(4)	61.2(2)	64.3(3)
<i>Winkel im C-Gerüst</i>					
N-1-C-1-C-2-C-3	170.7(2)	-176.9(3)	-178.6(3)	-175.0(2)	-173.4(2)
C-1-C-2-C-3-C-4	179.2(3)	178.3(3)	-170.0(3)	-172.2(1)	168.0(2)
C-2-C-3-C-4-C-5	178.8(3)	169.2(2)	170.9(3)	-165.4(1)	-165.1(2)
C-3-C-4-C-5-C-6		165.6(2)	178.2(2)	174.1(2)	166.1(2)
<i>Winkel zwischen O-Atomen</i>					
O-2-C-2-C-3-O-3	59.3(2)	-58.3(3)	165.9(2)	72.3(2)	54.7(3)
O-3-C-3-C-4-O-4	-179.2(2)	170.7(2)	-71.9(3)	-47.0(2)	-54.8(3)
O-4-C-4-C-5-O-5	-60.5(2)	47.8(3)	-175.2(3)	177.7(1)	52.3(3)
O-5-C-5-C-6-O-6		173.4(2)	68.3(3)	61.8(2)	174.6(2)
<i>Winkel zwischen vicinalen H-Atomen</i>					
H-11-C-1-C-2-H-2	50.0(30)	-49.0(30)	-58.0(30)	57.0(20)	45.8(9)
H-12-C-1-C-2-H-2	177.0(40)	-177.0(30)	-178.0(40)	-171.0(20)	169.4(9)
H-2-C-2-C-3-H-3	-59.0(30)	56.0(30)	168.0(30)	-47.8(20)	-57.8(10)
H-3-C-3-C-4-H-4	-179.0(20)	167.0(20)	48.0(30)	71.0(20)	55.7(9)
H-4-C-4-C-5-H-5(1)	60.0(20)	-71.0(30)	-178.0(30)	173.8(20)	-59.7(10)
H-4-C-4-C-5-H-5(2)	-63.0(20)				
H-5-C-5-C-6-H-6(1)		-69.0(30)	-49.0(30)	62.0(30)	-63.6(11)
H-5-C-5-C-6-H-6(2)		173.0(30)	69.0(30)	-63.0(20)	176.1(9)

^a In Grad. ^b Standardabweichungen in Klammern.

so wie in der Stammverbindung $-g$ zu O-4 und $+g$ zu C-3 angeordnet. Auch **2** zeigt erwartungsgemäß die gestreckte Konformation, wie sie auch in *meso*-Galactitol gefunden wurde¹⁷. Die Orientierung von OH-6 differiert jedoch. Während diese in **2** t , $-g$ ist, wird in Galactitol die Position g , t eingenommen. Verbindung **3** wurde nicht überraschend ebenfalls wie die Stammverbindung Mannitol¹⁸ in der Zick-Zack-Konforma-

TABELLE XI

Bindungsabstände und Bindungswinkel in den Wasserstoffbrücken in 1, 2, 3, 4 und 5^a

Verb.	Abstände (pm) in angegebenes Fragment	Symmetrioperation für Akzeptoratom	Abstände (pm) O·····O	Winkel O·····H·····O (Grad)	Winkel O·····H·····O einer Gabelung
1	O-2 $\frac{94(3)}{87(3)}$ H-O2 $\frac{180(4)}{254(4)}$ O-3'	x + 1, y, z	271.0(2)	163(3)	
	O-3 $\frac{87(3)}{94(3)}$ H-O3 $\frac{254(4)}{180(4)}$ O-2	(intramolekular)	285.9(2)	103(3)	
	O-3 $\frac{87(3)}{94(3)}$ H-O3 $\frac{194(3)}{248(3)}$ O-5'	x, y, z - 1	276.6(2)	157(3)	93(1)
	O-4 $\frac{87(3)}{94(3)}$ H-O4 $\frac{248(3)}{197(3)}$ O-5	(intramolekular)	290.6(2)	111(3)	
	O-4 $\frac{87(3)}{94(3)}$ H-O4 $\frac{197(3)}{248(3)}$ O-2'	x, y, z + 1	276.6(2)	152(3)	94(1)
	O-5 $\frac{94(3)}{87(3)}$ H-O5 $\frac{184(4)}{254(4)}$ O-4'	z - 1, y, z	277.7(2)	171(3)	
2	O-2 $\frac{84(4)}{91(5)}$ H-O2 $\frac{204(4)}{220(4)}$ O-4'	-x + 1, $\frac{1}{2}$ + y - 1, -z + 1	283.6(3)	159(4)	
	O-3 $\frac{91(5)}{82(4)}$ H-O3 $\frac{220(4)}{229(5)}$ O-2'	-x + 2, $\frac{1}{2}$ + y, -z + 1	294.7(3)	138(4)	
	O-3 $\frac{91(5)}{82(4)}$ H-O3 $\frac{213(5)}{229(5)}$ O-3'	-x + 2, $\frac{1}{2}$ + y, -z + 1	288.6(1)	140(4)	82(2)
	O-4 $\frac{82(4)}{83(4)}$ H-O4 $\frac{229(5)}{223(4)}$ O-4'	-x + 1, $\frac{1}{2}$ + y - 1, -z + 1	290.1(4)	132(4)	
	O-4 $\frac{82(4)}{83(4)}$ H-O4 $\frac{223(4)}{229(5)}$ O-5'	-x + 1, $\frac{1}{2}$ + y - 1, -z + 1	299.9(3)	155(5)	69(2)
	O-5 $\frac{82(4)}{83(4)}$ H-O5 $\frac{198(4)}{211(4)}$ O-6'	x, y + 1, z	275.9(3)	159(4)	
3	O-2 $\frac{75(4)}{81(3)}$ H-O2 $\frac{198(4)}{259(4)}$ O-3'	x + 1, y, z	271.0(3)	164(3)	
	O-3 $\frac{81(3)}{72(4)}$ H-O3 $\frac{259(4)}{302(4)}$ O-2'	x, y + 1, z	305.7(3)	118(3)	
	O-3 $\frac{81(3)}{72(4)}$ H-O3 $\frac{193(4)}{202(4)}$ O-4'	x, y + 1, z	270.0(3)	158(4)	83(1)
	O-4 $\frac{72(4)}{81(4)}$ H-O4 $\frac{302(4)}{195(4)}$ O-5'	x - 1, y - 1, z	270.1(4)	157(4)	
	O-5 $\frac{81(4)}{82(3)}$ H-O5 $\frac{195(4)}{211(4)}$ O-6'	x, y + 1, z	275.2(3)	168(4)	
	O-6 $\frac{82(3)}{83(4)}$ H-O6 $\frac{211(4)}{211(4)}$ O-12'	y, -x + y + 1, 5/6 + z - 1	291.9(5)	171(3)	
4	O-2 $\frac{83(4)}{88(3)}$ H-O2 $\frac{190(4)}{289(3)}$ O-4'	$\frac{1}{2}$ + x, $\frac{1}{2}$ - y + 1, -z	272.4(3)	172(3)	
	O-3 $\frac{88(3)}{78(3)}$ H-O3 $\frac{289(3)}{231(3)}$ O-5'	$\frac{1}{2}$ + x - 1, $\frac{1}{2}$ - y + 2, -z	275.6(3)	171(3)	
	O-4 $\frac{78(3)}{86(3)}$ H-O4 $\frac{231(3)}{247(3)}$ O-2'	(intramolekular)	283.4(3)	125(3)	
	O-4 $\frac{78(3)}{86(3)}$ H-O4 $\frac{211(3)}{247(3)}$ O-3'	$\frac{1}{2}$ + x, $\frac{1}{2}$ - y + 1, -z	282.0(3)	150(3)	85(1)
	O-5 $\frac{86(3)}{82(3)}$ H-O5 $\frac{247(3)}{201(3)}$ O-5'	$\frac{1}{2}$ + x - 1, $\frac{1}{2}$ - y + 2, -z	305.7(4)	126(2)	
	O-5 $\frac{86(3)}{82(3)}$ H-O5 $\frac{201(3)}{198(3)}$ O-6'	$\frac{1}{2}$ + x - 1, $\frac{1}{2}$ - y + 2, -z	280.0(3)	151(2)	77(1)
5	O-2 $\frac{102(1)}{102(1)}$ H-O2 $\frac{216(1)}{208(1)}$ O-3'	$\frac{1}{2}$ + x, $\frac{1}{2}$ - y + 1, -z	278.7(3)	171(3)	
	O-2 $\frac{102(1)}{99(1)}$ H-O2 $\frac{208(1)}{168(2)}$ O-4	$\frac{1}{2}$ + x, $\frac{1}{2}$ - y + 1, -z	272.4(3)	172(3)	
	O-3 $\frac{99(1)}{97(1)}$ H-O3 $\frac{168(2)}{256(2)}$ O-W1	x, y, z	264.3(7)	163(1)	
	O-3 $\frac{99(1)}{97(1)}$ H-O3 $\frac{204(1)}{256(2)}$ O-W1'	-x + y, -x, 2/3 + z - 1	290.2(7)	145(1)	52(1)
	O-4 $\frac{97(1)}{97(1)}$ H-O4 $\frac{256(2)}{204(1)}$ O-2	(intramolekular)	302.9(5)	155(1)	95(1)
	O-4 $\frac{97(1)}{97(1)}$ H-O4 $\frac{204(1)}{185(1)}$ O-W1'	-y, x - y, 1/3 + z - 1	284.9(8)	140(1)	94(1)
	O-4 $\frac{97(1)}{87(1)}$ H-O4 $\frac{185(1)}{247(2)}$ O-W1'	-x + y, -x, 2/3 + z - 1	273.8(6)	150(1)	94(1)
	O-6 $\frac{87(1)}{87(1)}$ H-O6 $\frac{187(1)}{247(2)}$ O-6'	-y + 1, x - y + 1, 1/3 + 1	273.0(4)	174(1)	
	O-W1 $\frac{109(2)}{199(2)}$ H-OW1 $\frac{188(2)}{192(2)}$ O-4'	-x + y, x, 2/3 + z	284.9(7)	146(1)	
	O-W1 $\frac{109(2)}{199(2)}$ H-OW2 $\frac{192(2)}{247(2)}$ O-3	x, y, z	264.3(7)	121(1)	
	O-W1 $\frac{109(2)}{199(2)}$ H-OW2 $\frac{247(2)}{247(2)}$ O-5	x, y, z	348.1(7)	154(1)	

^a Standardabweichungen in Klammern.

tion vorgefunden. Die Orientierung der terminalen OH-3 ist identisch mit derjenigen in D-Mannitol¹⁸ (L-Enantiomere: $+g, -g$).

Interessant ist jedoch die Konformation von **4**. D-Glucitol nimmt im Kristall unter Vermeidung sterisch ungünstiger Wechselwirkungen zwischen O-2 und O-4 eine "Sichel"-Konformation ein¹⁹. Überraschend wird jedoch in **4** wiederum die gestreckte planare Zick-Zack-Konformation gefunden. Wie Tabelle XI zeigt, in der die starken Wasserstoffbrückenbindungen in den untersuchten Verbindungen aufgelistet sind, wird in **4** eine stabilisierende intramolekulare H-Brücke zwischen H-O4 und O-2 ausgebildet (vergl. auch Abb. 4). Im Kristall muß also keinesfalls immer 1,3-parallelen O/O-Wechselwirkungen (Abkürzung O//O) ausgewichen werden. Die Orientierung von OH-6 in **4** ist identisch mit derjenigen in **3** (und L-**1**), nämlich $+g, -g$. In D-Glucitol wird demgegenüber die Konformation $+g, t$ beobachtet.

Die im Kristall vorgefundene Konformation des 1-Desoxy-1-nitro-D-ido-hexitols (**5**) war bisher jedoch die größte Überraschung für uns. Auch **5** zeigt die gestreckte Zick-Zack-Konformation, wobei sogar zwei O//O-Wechselwirkungen auftreten, von denen lediglich eine durch eine intramolekulare H-Brücke (zwischen H-O2 und O-4, vergl. Tab. XI) kompensiert wird. Die Stammverbindung, D-Iditol, wiederum wurde in Sichelkonformation im Kristall vorgefunden²⁰. Allerdings liegt die Kette N-1 bis C-6 in **5** nicht in einer Ebene, wie dies aus der Projektion der Abbildung 5 ersichtlich ist: das Gerüst ist leicht halbmondförmig gekrümmt (vergl. auch Tab. X). Insofern dürfen auch energetische Parameter für sterische Wechselwirkungen in offenkettigen Verbindungen nicht denjenigen, die aus cyclischen (insbesondere 6-Ringsystemen) abgeleitet wurden, gleichgesetzt werden: offenkettige Verbindungen haben viel größere Möglichkeiten, durch lediglich leichte Verdrillungen energetisch günstigere Konformationen einzunehmen, ohne daß es gleich einer signifikanten Rotation um die Einfachbindung bedarf. In **5** ist die Orientierung der terminalen Hydroxylgruppe $t, -g$, in D-Iditol $+g, t$.

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung veranlassen uns zu der Vermutung, daß es lediglich Zufall war, daß in den zitierten, sowie weiteren wenigen Arbeiten zur Molekülstruktur von Alditolen^{20,21} eine Häufung von Sichelkonformationen beobachtet wurde. Parallele O//O-Wechselwirkungen sind nicht so ungünstig wie vermutet, und können im Kristall leicht kompensiert werden, wofür **5** ein besonders deutlicher Beleg ist. Unsere Untersuchungen werden ergänzt durch jüngere Arbeiten von Angyal *et al.*²², die sogar nicht vermiedene C//O-Wechselwirkungen in Heptitolen beschrieben, die prinzipiell noch ungünstiger sein sollten, als die von uns beobachteten 1,3-parallelen Wechselwirkungen zwischen Sauerstoffatomen. Wir werden in Kürze über weitere Belege für unsere Vermutung aus der Serie der Nitroheptitole berichten²³.

DANKSAGUNG

Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die Förderung ihrer Kooperation, sowie Frau B. Malzahn für technische Assistenz.

LITERATUR

- 1 P. Köll und A. Förtsch, *Carbohydr. Res.*, 171 (1987) 301–315.
- 2 P. Köll, J. Kopf, D. Wess, und H. Brandenburg, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, (1988) 685–693.
- 3 A. Förtsch, H. Kogelberg, und P. Köll, *Carbohydr. Res.*, 164 (1987) 391–402.
- 4 J. Kopf, C. Topf, und P. Köll, *Carbohydr. Res.*, 186 (1989) 1–28.
- 5 J.C. Sowden, *J. Am. Chem. Soc.*, 72 (1950) 808.
- 6 J.C. Sowden und R.R. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958) 2236–2237.
- 7 M.B. Perry und A.C. Webb, *Can. J. Chem.*, 46 (1968) 2481–2484.
- 8 J.C. Sowden und H.O.L. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.*, 69 (1947) 1963–1965.
- 9 J.C. Sowden und H.O.L. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.*, 69 (1947) 1048–1050.
- 10 J.C. Sowden und M.L. Oftedahl, *J. Org. Chem.*, 26 (1961) 1074–1077.
- 11 H. Brandenburg, Dissertation Universität Oldenburg, in Vorbereitung.
- 12 G.M. Sheldrick, *SHELXS-86, Programs for Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen, F.R.G., 1986.
- 13 G.M. Sheldrick, *SHELX-76, Programs for Crystal Structure Determination*, Universität Cambridge, U.K., 1976.
- 14 E. Keller, *Chem. Unserer Zeit*, 14 (1980) 56–60.
- 15 P. Köll, H. Brandenburg, C. Stenns und W. Seelhorst, *unveröffentlichte Ergebnisse*.
- 16 F.D. Hunter und R.D. Rosenstein, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 24 (1968) 1652–1660.
- 17 H.M. Berman und R.D. Rosenstein, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 24 (1968) 435–441.
- 18 H.M. Berman, G.A. Jeffrey, und R.D. Rosenstein, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 24 (1968) 442–449; H.S. Kim, G.A. Jeffrey und R.D. Rosenstein, *ibid.*, 24 (1968) 1449–1455; J.A. Kanters, G. Roelofsen und D. Smits, *ibid.*, 33 (1977) 3635–3640.
- 19 Y.J. Park, G.A. Jeffrey, und W.C. Hamilton, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 27 (1971) 2393–2401.
- 20 N. Azarnia, G.A. Jeffrey, und M.S. Shen, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 28 (1972) 1007–1013.
- 21 H.S. Kim und G.A. Jeffrey, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 25 (1969) 2607–2613; H.S. Kim, G.A. Jeffrey, und R.D. Rosenstein, *ibid.*, 25 (1969) 2223–2230; K. Nimgirawath, V.J. James, und J.A. Mills, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (1987) 349–353.
- 22 S.J. Angyal, J.K. Saunders, C.T. Grainger, R.Le. Fur, und P.G. Williams, *Carbohydr. Res.*, 150 (1986) 7–21.
- 23 P. Köll, B. Malzahn und J. Kopf, *Carbohydr. Res.*, in Druck.