

# Die Kristall- und Molekülstrukturen der aus D-Galactose und D-Glucose durch Fischer-Sowden-Reaktion erhältlichen vier isomeren Nitroheptitole\*

Peter Köll<sup>†</sup>,

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

Birgit Malzahn und Jürgen Kopf<sup>†</sup>

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

(Eingegangen am 23. Oktober 1989; angenommen am 22. Januar 1990)

## ABSTRACT

The crystal structures of four nitroheptitols obtained from D-galactose and D-glucose by a Fischer-Sowden reaction, i.e., 7-deoxy-7-nitro-L-glycero-L-galacto-heptitol monohydrate, 7-deoxy-7-nitro-D-glycero-L-galacto-heptitol, 7-deoxy-7-nitro-D-glycero-L-gulo-heptitol, and 1-deoxy-1-nitro-D-glycero-D-gulo-heptitol, were determined by X-ray diffraction using direct methods. The L-glycero-L-galacto and the D-glycero-L-gulo isomers adopt the expected conformations, one having the extended planar zig-zag geometry and the other being bent to a sickle. Remarkably, the other two compounds having D-glycero-L-galacto and D-glycero-D-gulo configurations showed extended planar conformations, both of them thus tolerating a parallel 1,3-interaction between oxygens (O//O). In all compounds, the oxygen atoms of the nitro group show a preference in their orientations to the hydrogen atoms at C-1 and C-2, one found in a position synclinal to H-12 and the other 1,3-synclinal to H-2.

## ZUSAMMENFASSUNG

Die Kristallstrukturen von vier aus D-Galactose bzw. D-Glucose durch Fischer-Sowden-Reaktion erhaltenen Nitroheptitolen, nämlich von 7-Desoxy-7-nitro-L-glycero-L-galacto-heptitol (Monohydrat), 7-Desoxy-7-nitro-D-glycero-L-galacto-heptitol, 7-Desoxy-7-nitro-D-glycero-L-gulo-heptitol und 1-Desoxy-1-nitro-D-glycero-D-gulo-heptitol, wurden durch Röntgenstrukturanalyse unter Verwendung direkter Methoden bestimmt. Die Isomeren mit L-glycero-L-galacto- und D-glycero-L-gulo-Konfiguration liegen in den erwarteten Konformationen vor, eines in der gestreckten planaren "Zick-Zack"-Geometrie und das andere gebogen als Sichel. Bemerkenswerterweise werden die beiden anderen Isomeren mit D-glycero-L-galacto- und D-glycero-D-gulo-Konformation in gestreckter planarer Konformation vorgefunden, womit jeweils eine 1,3-parallele Wechselwirkung zwischen Sauerstoffatomen (O//O) toleriert wird. 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.

\*Prof. Dr. Leslie Hough gewidmet anlässlich seines 65. Geburtstages in Würdigung seiner Pionierarbeiten über Nitroalditole und mit Dank für viele gemeinsam erlebte interessante Stunden.

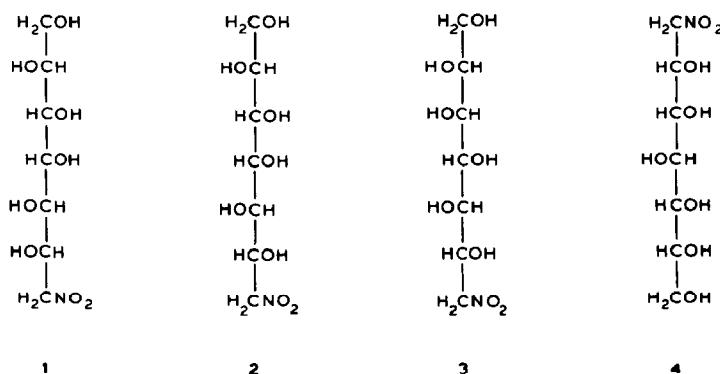
<sup>†</sup>Korrespondenzautoren.

## EINLEITUNG

Durch Addition von Nitromethan an Aldosen wird ein Paar diastereomerer Nitroalditole erhalten ("Fischer-Sowden"-Reaktion), die interessante Edukte für viele weitergehende Synthesen sind, über deren Konformation aber bisher wenig bekannt ist. Mit der röntgenographischen Strukturaufklärung eines entsprechenden Nitropentitols und von vier Nitrohexitolen konnten wir erstmals entsprechende Daten für derartige Verbindungen im Kristall vorlegen<sup>1</sup>. In Fortsetzung dieser Arbeiten, die teilweise sehr überraschende Ergebnisse erbracht hatten, berichten wir nachfolgend über die Kristallstrukturen der aus D-Galactose und D-Glucose durch Nitromethanaddition erhältlichen vier isomeren Nitroheptitole.

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Addition von Nitromethan an D-Galactose liefert ein Gemisch von 7-Desoxy-7-nitro-L-glycero-L-galacto-heptitol (**1**) und 7-Desoxy-7-nitro-D-glycero-L-galacto-heptitol (**2**), die durch fraktionierende Kristallisation getrennt werden können<sup>2,3</sup>. Entsprechend liefert D-Glucose 7-Desoxy-7-nitro-D-glycero-L-gulo-heptitol (**3**) und 1-Desoxy-1-nitro-D-glycero-D-gulo-heptitol (**4**)<sup>4,5</sup>. Nomenklatorisch inkorrekt findet sich in der Literatur für **1** auch die Bezeichnung "1-Desoxy-1-nitro-D-glycero-L-manno-heptitol", für **2** "1-Desoxy-1-nitro-D-glycero-L-gluco-heptitol" und für **3** "1-Desoxy-1-nitro-D-glycero-D-ido-heptitol".



Die genannten Verbindungen **1–4** wurden aus feuchtem Ethanol kristallisiert, wobei **1** ein Molekül Kristallwasser bindet. Die kristallographischen Daten können der Tabelle I entnommen werden. Die Lösung der Strukturen erfolgte in üblicher Weise mittels direkter Methode unter Verwendung des Programmsystems SHELXS-86<sup>6</sup> für das Phasenproblem und SHELXS-76 (Fullmatrix)<sup>7</sup> 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 für

TABELLE I

Kristallographische Daten für Verbindungen 1, 2, 3, 4<sup>a</sup>

Daten	1	2	3	4
Summenformel	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>8</sub> ·H <sub>2</sub> O	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>8</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>8</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>8</sub>
Molmasse	241.20 (+ 18)	241.20	241.20	241.20
Schmp. (°)	155–157	152–153	135–136	139–140
Kristallgröße (mm)	0.5 × 0.2 × 0.2	0.6 × 0.1 × 0.1	0.6 × 0.5 × 0.2	0.6 × 0.4 × 0.2
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	P2 <sub>1</sub>	C2	P2 <sub>1</sub>
Elementarzelleninhalt (Z)	4	2	4	2
Gitterkonstanten (pm bzw. Grad)				
a	486.6(5)	478.3(5)	879.2(1)	474.6(1)
b	1388.8(7)	2162.8(9)	627.9(2)	2335.1(4)
c	1692.3(6)	541.4(3)	1907.0(3)	484.9(1)
β		115.33(5)	91.42(2)	105.48(1)
Zellvolumen (V) (pm <sup>3</sup> × 10 <sup>6</sup> )	1143.6(14)	506.2(7)	1052.4(4)	517.9(2)
F(000)	552	256	512	256
Dichte D <sub>x</sub> (g × cm <sup>-3</sup> )	1.505	1.582	1.522	1.547
Absorptionskoeffizient μ (cm <sup>-1</sup> )	11.9	12.3	1.3	12.0
Wellenlänge λ (pm) der verwen- deten Strahlung (Mo bzw. Cu)	154.051	154.051	70.9261	154.051
Gesamtzahl der symmetrieunab- hängigen Reflexe im vermessenen				
2 Θ -Bereich	1371 <sup>b</sup>	1384 <sup>b</sup>	1663 <sup>c</sup>	1091 <sup>b</sup>
Signifikant hier von [F > 3 σ (F)]	1354	1366	1622	1063
Zahl der verfeinerten Parameter	223	205	205	205
R-Wert der Endverfeinerung				
R	0.037	0.039	0.040	0.036
R <sub>w</sub>	0.046	0.046	0.033	0.041
Diffraktometer	Enraf-Nonius (CAD 4)	Enraf-Nonius (CAD 4)	Syntex (P21)	Enraf-Nonius (CAD 4)

<sup>a</sup> Standardabweichungen in Klammern. <sup>b</sup> 2 Θ<sub>max</sub> = 153°. <sup>c</sup> 2 Θ<sub>max</sub> = 60°.

Raumtemperaturmessungen an Kohlenhydraten als gut angesehen werden können (vergl. Tab. I).

Die Atomparameter der C-, O-, N- und H-Atome in den Verbindungen 1–4 sind in den Tabellen II–V niedergelegt. Die beobachteten Bindungsabstände und -winkel (ohne H-Atome) finden sich in den Tabellen VI und VII. Die räumliche Struktur der Verbindungen 1–4 kann aus den Abb. 1–4 entnommen werden, aus denen auch die Bezifferung der Atome hervorgeht. Hierbei handelt es sich um Zeichnungen, die mit dem SCHAKAL-Programm<sup>8</sup> erstellt wurden. Im übrigen wurden die Listen der beobachteten und berechneten Strukturamplituden sowie ergänzende Angaben zur Tab. I (z.B. Wichtungsfunktionen) und die anisotropen Temperaturfaktoren U<sub>ij</sub> deponiert\*.

\*Die hinterlegten Listen zur Kristallstrukturanalyse der Verbindungen 1–4 (46 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/440/Carbohydr. Res., 205 (1990) 1–17.

TABELLE II

Atomparameter der C-, N- und O-Atome ( $\times 10^4$ ) mit anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{\text{eq}}$  ( $\times 10^3$ ) sowie der H-Atome ( $\times 10^3$ ) mit isotropen Temperaturfaktoren  $U_B$  ( $\times 10^3$ ) in 7-Desoxy-7-nitro-L-glycero-L-galacto-heptitol (1)<sup>a</sup>

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}(U_B)$
O-1	2729(5)	8856(1)	-2422(1)	37(1)
O-2	1235(4)	7799(1)	-1039(1)	32(1)
O-3	1483(4)	5952(1)	-1768(1)	32(1)
O-4	7134(4)	6581(1)	-461(1)	30(1)
O-5	7627(4)	4755(1)	-1143(1)	32(1)
O-6	2889(4)	4584(2)	490(1)	43(1)
O-71	7585(6)	3822(2)	1545(1)	56(1)
O-72	6997(7)	2400(2)	1083(1)	65(1)
O-W	2753(5)	5275(1)	2000(1)	41(1)
N-7	7178(5)	3270(2)	1001(1)	38(1)
C-1	2818(7)	7827(2)	-2392(1)	36(1)
C-2	3418(5)	7514(2)	-1556(1)	26(1)
C-3	3929(5)	6429(2)	-1524(1)	25(1)
C-4	4719(5)	6074(2)	-697(1)	25(1)
C-5	5279(5)	4991(2)	-680(1)	27(1)
C-6	5592(5)	4640(2)	176(1)	29(1)
C-7	6930(7)	3658(2)	180(1)	35(1)
H-11	117(8)	753(2)	-258(2)	42(9)
H-12	431(8)	762(2)	-278(2)	43(9)
H-2	510(8)	788(2)	-138(2)	39(8)
H-3	555(7)	627(2)	-192(2)	34(8)
H-4	328(7)	622(2)	-31(2)	38(8)
H-5	379(7)	462(2)	-93(2)	36(8)
H-6	676(6)	513(2)	51(1)	27(7)
H-71	889(10)	367(3)	-4(2)	42(9)
H-72	607(8)	316(2)	-13(2)	43(9)
H-O1	227(9)	905(3)	-291(2)	61(10)
H-O2	-5(10)	738(3)	-101(2)	75(14)
H-O3	168(9)	558(3)	-223(2)	71(11)
H-O4	688(8)	675(2)	4(1)	43(9)
H-O5	870(10)	523(3)	-122(2)	74(14)
H-O6	300(9)	479(2)	99(2)	63(11)
H-W1	422(13)	566(4)	203(3)	120(19)
H-W2	113(12)	563(4)	215(3)	91(16)

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

TABELLE III

Atomparameter der C-, N- und O-Atome ( $\times 10^4$ ) mit anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{\text{eq}}$  ( $\times 10^3$ ) sowie der H-Atome ( $\times 10^3$ ) mit isotropen Temperaturfaktoren  $U_{\text{B}}$  ( $\times 10^3$ ) in 7-Desoxy-7-nitro-D-glycero-L-galacto-heptitol (2)<sup>a</sup>

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}(U_{\text{B}})$
O-1	6036(5)	3548(2)	5722(4)	38(1)
O-2	-685(5)	4285(2)	259(5)	43(1)
O-3	1729(5)	5028(1)	4707(4)	30(1)
O-4	5272(5)	5182(0)	-65(4)	31(1)
O-5	7695(5)	5916(2)	5207(4)	34(1)
O-6	7399(5)	6419(2)	296(5)	39(1)
O-71	3242(7)	7645(2)	-1842(6)	66(1)
O-72	7805(7)	7874(2)	1220(6)	58(1)
N-7	5403(7)	7579(2)	421(6)	41(1)
C-1	2860(7)	3706(2)	4119(6)	31(1)
C-2	2516(6)	4211(2)	2047(5)	28(1)
C-3	3653(6)	4834(2)	3438(5)	24(1)
C-4	3583(6)	5348(2)	1473(5)	26(1)
C-5	4751(6)	5966(2)	2916(5)	26(1)
C-6	4803(6)	6468(2)	942(6)	30(1)
C-7	5100(8)	7097(2)	2256(7)	38(1)
H-11	213(10)	383(2)	553(8)	47(11)
H-12	180(9)	334(2)	311(9)	42(10)
H-2	364(8)	408(2)	103(7)	35(9)
H-3	597(8)	480(2)	497(7)	36(10)
H-4	142(8)	544(2)	3(7)	22(9)
H-5	334(8)	611(2)	364(6)	26(8)
H-6	285(7)	644(2)	-89(7)	33(8)
H-71	701(10)	710(2)	423(8)	59(12)
H-72	364(13)	719(3)	280(10)	72(16)
H-O1	656(12)	329(3)	446(10)	54(16)
H-O2	-114(9)	400(2)	-96(8)	39(10)
H-O3	258(11)	503(2)	632(9)	48(14)
H-O4	621(12)	494(3)	76(9)	54(15)
H-O5	873(12)	567(3)	454(10)	62(17)
H-O6	707(13)	608(4)	-98(12)	62(20)

<sup>a</sup> Standardabweichungen in Klammern

TABELLE IV

Atomparameter der C-, N- und O-Atome ( $\times 10^4$ ) mit anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{\text{eq}}$  ( $\times 10^3$ ) sowie der H-Atome ( $\times 10^3$ ) mit isotropen Temperaturfaktoren  $U_{\text{B}}$  ( $\times 10^3$ ) in 7-Desoxy-7-nitro-D-glycero-L-gulo-heptitol (3)<sup>a</sup>

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}(U_{\text{B}})$
O-1	8584(2)	8436(5)	936(1)	51(1)
O-2	6007(2)	6051(5)	911(1)	43(1)
O-3	5626(2)	11206(0)	1814(1)	40(1)
O-4	3099(2)	8734(5)	1799(1)	42(1)
O-5	3150(2)	7193(5)	3188(1)	43(1)
O-6	5740(2)	5005(4)	3293(1)	46(1)
O-71	8560(2)	7251(6)	4093(1)	61(1)
O-72	7188(3)	6459(7)	4967(1)	87(1)
N-7	7348(3)	7202(6)	4388(1)	49(1)
C-1	7240(3)	9337(6)	638(1)	41(1)
C-2	5900(3)	8307(6)	977(1)	36(1)
C-3	5775(3)	8946(6)	1751(1)	33(1)
C-4	4446(3)	7862(5)	2109(1)	32(1)
C-5	4444(3)	8212(5)	2904(1)	33(1)
C-6	5829(3)	7255(6)	3282(1)	34(1)
C-7	5975(3)	8123(7)	4026(1)	47(1)
H-11	728(3)	1085(5)	71(1)	54(7)
H-12	718(3)	907(4)	13(1)	46(6)
H-2	497(2)	868(4)	79(1)	18(5)
H-3	674(3)	863(4)	199(1)	24(7)
H-4	452(3)	634(5)	202(1)	32(7)
H-5	440(3)	973(4)	299(1)	33(6)
H-6	680(3)	764(5)	306(2)	28(8)
H-71	612(3)	958(4)	401(1)	48(6)
H-72	504(3)	788(4)	428(1)	54(6)
H-O1	919(3)	940(6)	90(2)	58(9)
H-O2	682(3)	565(6)	115(1)	69(9)
H-O3	477(4)	1161(6)	164(2)	64(10)
H-O4	228(4)	790(5)	182(2)	63(10)
H-O5	248(3)	816(5)	322(5)	53(9)
H-O6	492(3)	479(6)	336(2)	68(9)

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

TABELLE V

Atomparameter der C-, N- und O-Atome ( $\times 10^4$ ) mit anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{\text{eq}}$  ( $\times 10^3$ ) sowie der H-Atome ( $\times 10^3$ ) mit isotropen Temperaturfaktoren  $U_{\text{B}}$  ( $\times 10^3$ ) in 1-Desoxy-1-nitro-D-glycero-D-gulo-heptitol (4)<sup>a</sup>

<i>Atom</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}}(U_{\text{B}})$
O-2	1372(5)	4992(1)	8172(5)	36(1)
O-3	5566(5)	4690(1)	3085(4)	32(1)
O-4	494(4)	4039(1)	2723(4)	35(1)
O-5	5827(5)	3399(1)	2979(4)	32(1)
O-6	1938(5)	2985(0)	8167(5)	37(1)
O-7	7147(5)	2369(1)	8030(5)	48(1)
O-11	1150(1)	6265(1)	5679(8)	79(1)
O-12	4222(10)	6312(2)	9775(8)	98(1)
N-1	3295(8)	6092(1)	7456(7)	50(1)
C-1	4907(9)	5591(2)	6762(8)	43(1)
C-2	2864(7)	5078(1)	6037(6)	28(1)
C-3	4608(7)	4553(1)	5567(6)	27(1)
C-4	2822(6)	4003(2)	5275(5)	28(1)
C-5	4643(7)	3455(1)	5362(6)	26(1)
C-6	2881(7)	2917(1)	5622(6)	29(1)
C-7	4584(8)	2367(1)	5697(8)	39(1)
H-11	573(10)	573(2)	512(7)	69(12)
H-12	629(11)	553(2)	844(8)	52(14)
H-2	116(7)	514(1)	413(6)	31(8)
H-3	625(7)	450(1)	707(6)	22(7)
H-4	189(7)	401(2)	696(6)	45(9)
H-5	641(7)	348(1)	722(6)	18(7)
H-6	103(7)	288(1)	391(6)	25(7)
H-71	521(11)	231(2)	395(10)	61(13)
H-72	323(8)	201(1)	587(6)	52(8)
H-O2	273(10)	483(2)	971(9)	73(12)
H-O3	708(10)	451(2)	293(9)	41(12)
H-O4	-75(10)	384(2)	268(7)	41(12)
H-O5	451(10)	329(2)	150(8)	55(11)
H-O6	54(9)	278(2)	809(8)	44(11)
H-O7	701(12)	207(2)	883(10)	72(15)

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

TABELLE VI

Bindungsabstände<sup>a</sup> zwischen C-, N- und O-Atomen in den Verbindungen 1, 2, 3 und 4<sup>b</sup>

<i>Abstand</i>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<i>Abstand</i>	<b>4</b>
N-7—O-71	121.3(3)	122.7(5)	121.7(3)	N-1—O-11	121.4(5)
N-7—O-72	122.0(3)	122.0(5)	121.1(4)	N-1—O-12	120.8(5)
N-7—C-7	149.5(3)	148.9(5)	149.2(4)	N-1—C-1	148.5(5)
C-6—O-6	142.1(3)	143.1(4)	141.5(5)	C-2—O-2	141.6(4)
C-5—O-5	142.4(3)	142.8(4)	142.4(3)	C-3—O-3	143.1(4)
C-4—O-4	142.7(3)	143.2(4)	142.0(3)	C-4—O-4	142.5(3)
C-3—O-3	142.4(3)	142.7(4)	143.0(4)	C-5—O-5	141.9(4)
C-2—O-2	143.2(3)	142.8(4)	142.5(5)	C-6—O-6	142.9(4)
C-1—O-1	143.1(3)	143.1(4)	141.6(4)	C-7—O-7	142.3(5)
C-7—C-6	151.1(4)	151.3(5)	152.3(4)	C-1—C-2	152.2(5)
C-6—C-5	153.5(3)	153.1(5)	152.3(4)	C-2—C-3	152.9(5)
C-5—C-4	152.9(4)	153.0(5)	153.2(3)	C-3—C-4	152.4(5)
C-4—C-3	153.3(3)	152.8(5)	152.8(4)	C-4—C-5	153.9(5)
C-3—C-2	152.8(4)	152.5(5)	153.7(4)	C-5—C-6	153.3(5)
C-2—C-1	150.9(4)	152.4(5)	150.4(4)	C-6—C-7	151.4(5)

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

TABELLE VII

Bindungswinkel<sup>a</sup> zwischen C-, N- und O-Atomen in den Verbindungen 1, 2, 3 und 4<sup>b</sup>

<i>Winkel</i>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<i>Winkel</i>	<b>4</b>
O-71—N-7—O-72	123.4(2)	123.8(4)	123.6(3)	C-1—N-1—O-12	117.8(4)
C-7—N-7—O-71	119.4(2)	117.8(3)	119.0(2)	O-11—N-1—O-12	123.1(4)
C-7—N-7—O-72	117.2(2)	118.3(3)	117.4(3)	C-1—N-1—O-11	119.1(3)
C-6—C-7—N-7	111.4(2)	109.4(3)	109.9(3)	C-2—C-1—N-1	109.7(3)
O-6—C-6—C-7	110.3(2)	105.4(3)	110.3(3)	O-2—C-2—C-1	110.8(3)
C-5—C-6—C-7	109.6(2)	109.6(3)	110.3(2)	C-3—C-2—C-1	109.2(3)
C-5—C-6—O-6	106.2(2)	113.1(3)	111.0(2)	C-3—C-2—O-2	113.1(3)
O-5—C-5—C-6	111.5(2)	110.9(3)	106.3(2)	O-3—C-3—C-2	104.7(2)
C-4—C-5—C-6	110.4(2)	112.0(2)	113.0(2)	C-4—C-3—C-2	112.3(3)
C-4—C-5—O-5	111.1(2)	112.7(3)	109.3(2)	C-4—C-3—O-3	113.8(2)
O-4—C-4—C-5	109.5(2)	110.0(2)	109.6(2)	O-4—C-4—C-3	108.3(3)
C-3—C-4—C-5	112.2(2)	112.7(2)	113.4(2)	C-5—C-4—C-3	113.8(3)
C-3—C-4—O-4	107.7(2)	111.9(3)	106.4(2)	C-5—C-4—O-4	111.9(2)
O-3—C-3—C-4	109.0(2)	107.1(3)	109.4(2)	O-5—C-5—C-4	113.3(2)
C-2—C-3—C-4	113.0(2)	113.6(2)	112.7(2)	C-6—C-5—C-4	111.7(3)
C-2—C-3—O-3	108.2(2)	109.3(3)	110.4(2)	C-6—C-5—O-5	109.5(3)
O-2—C-2—C-3	111.8(2)	106.8(3)	110.5(2)	O-6—C-6—C-5	106.5(2)
C-1—C-2—C-3	110.4(2)	111.5(2)	112.1(2)	C-7—C-6—C-5	113.5(3)
C-1—C-2—O-2	110.5(2)	109.0(3)	109.6(2)	C-7—C-6—O-6	111.2(2)
O-1—C-1—C-2	109.0(2)	111.7(3)	108.1(3)	O-7—C-7—C-6	110.7(3)

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

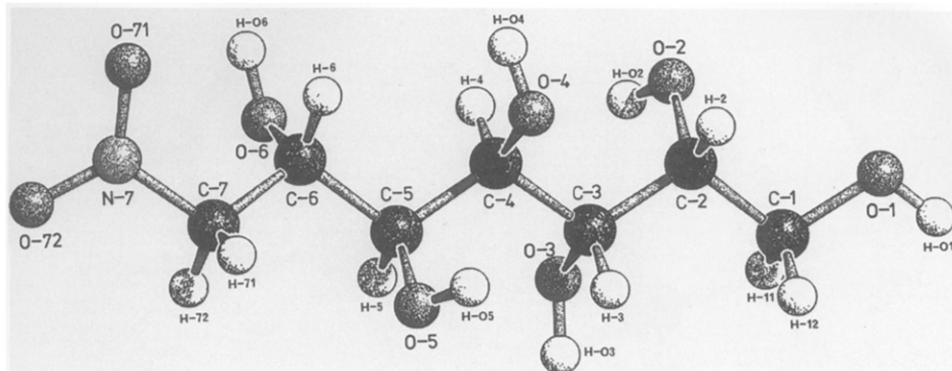


Abb. 1 SCHAKAL-Darstellung<sup>8</sup> und Bezifferung der Atome von 7-Desoxy-7-nitro-L-glycero-L-galactoheptitol (1).

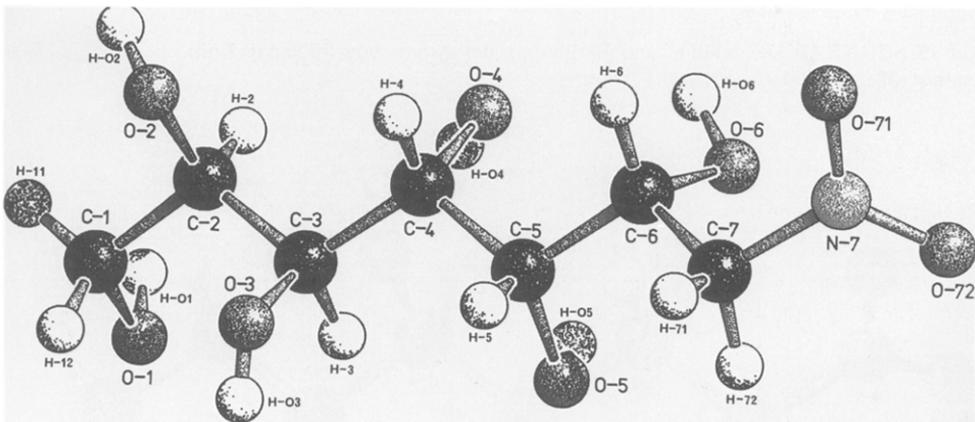


Abb. 2 SCHAKAL-Darstellung<sup>8</sup> und Bezifferung der Atome von 7-Desoxy-7-nitro-D-glycero-L-galactoheptitol (2).

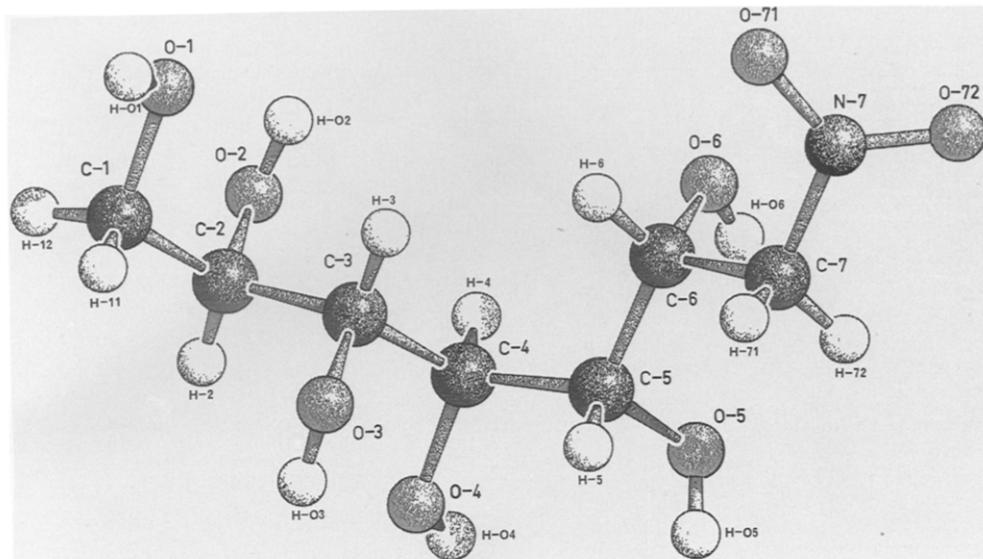


Abb. 3 SCHAKAL-Darstellung<sup>8</sup> und Bezifferung der Atome von 7-Desoxy-7-nitro-D-glycero-L-glucitol (3).

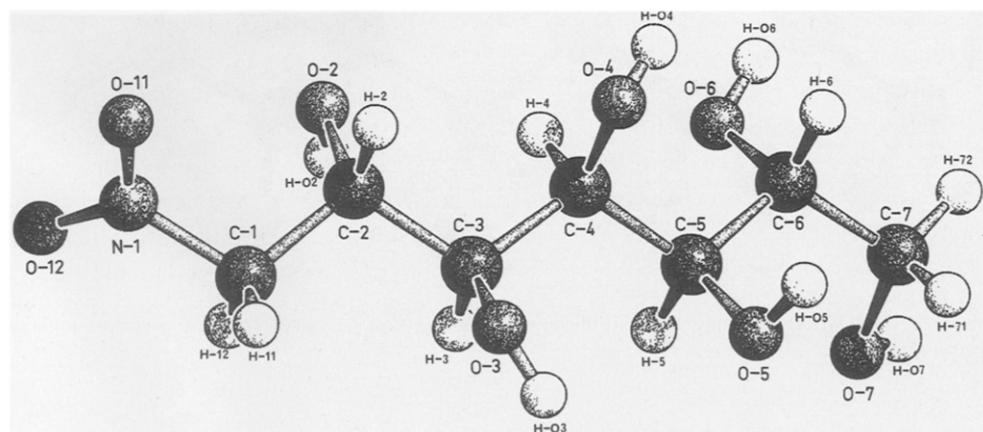


Abb. 4 SCHAKAL-Darstellung<sup>8</sup> und Bezifferung der Atome von 1-Desoxy-1-nitro-D-glycero-D-gulo-heptitol (4).

Aus den Abb. 1–4 ist ersichtlich, daß die Nitrogruppen eine Vorzugsorientierung einnehmen derart, daß die Sauerstoffatome synclinal zu H-12 bzw. H-2 stehen. Hierbei wurden dann extrem kurze Abstände, die teilweise weit unter den van der Waals-Abständen liegen, zwischen O- und H-Atomen beobachtet (vergl. Tab. VIII). Dies steht in Einklang mit unseren Untersuchungen an fünf Nitropentitolen und -hexitolen<sup>1</sup> sowie an sieben 2,6-Anhydro-<sup>9</sup> und drei 2,5-Anhydronitroalditolen<sup>10</sup>. Diese Geometrie ist aufgrund von <sup>1</sup>H-N.m.r.-Messungen auch in Lösung bevorzugt<sup>10–12</sup>.

TABELLE VIII

Nichtbindende Wechselwirkungen an der Nitromethylgruppe in den Verbindungen 1, 2, 3 und 4

Abstände (pm)	1	2	3	4
O-71-H-6	255.4	267.4	249.0	O-11-H-2
O-71-H-71	275.7	263.4	260.1	O-11-H-11
O-72-H-71	275.1	289.5	282.0	O-12-H-11
O-72-H-72	234.7	247.8	244.5	O-12-H12

Von besonderem Interesse ist jedoch die Gesamtgeometrie der untersuchten Verbindungen, da bisher nur wenige Röntgenstrukturuntersuchungen von Heptitolen bzw. deren Derivaten vorliegen. Neben den Angaben in den Tab. VI und VII und den Abb. 1–4 sind für derartige Betrachtungen insbesondere auch Torsionswinkel interessant, wie sie in einer Auswahl in Tab. IX für die Verbindungen 1–4 aufgelistet sind.

7-Desoxy-7-nitro-L-glycero-L-galacto-heptitol (**1**) liegt erwartungsgemäß in der gestreckten planaren Zick-Zack-Konformation vor (vergl. Abb. 1), die keine sterisch ungünstigen 1,3-parallelen Wechselwirkungen zwischen Sauerstoffatomen (O//O) bzw. Kohlenstoff- und Sauerstoffatomen (C//O) zeigt. Diese Konformation war für die Stammverbindung ("Perseitol"), von der keine Röntgenstrukturanalyse vorliegt\*, bereits theoretisch vorausgesagt worden<sup>13</sup> und wurde in Lösung mittels <sup>13</sup>C-N.m.r.-<sup>14</sup> und <sup>1</sup>H-N.m.r.-Spektroskopie<sup>15</sup> bestätigt. Auch die entsprechenden Spektren von **1**<sup>12</sup> belegen diese Konformation für dieses Derivat in Lösung.

Auch 7-Desoxy-7-nitro-D-glycero-L-galacto-heptitol (**2**) wird in der planaren gestreckten Konformation im Kristall vorgefunden (vergl. Abb. 2). Hierbei wird eine 1,3-parallele O//O-Wechselwirkung zwischen O-4 und O-6 in Kauf genommen. Nach theoretischen Überlegungen von Mills<sup>13</sup> für die Stammverbindung, von der ebenfalls keine Röntgenstruktur bekannt ist, sollte dieser als ungünstig angenommenen Orientierung durch Abknicken an C-6 ausgewichen werden. Tatsächlich leiteten Anyal und Le Fur<sup>14</sup> aus <sup>13</sup>C-N.m.r.-Daten eine entsprechende gebogene „G<sup>+</sup>-Konformation“<sup>16</sup> für die Stammverbindung und aus <sup>1</sup>H-N.m.r.-Daten für dessen Acetat her<sup>17</sup>. Lewis<sup>15</sup> berechnete aus <sup>1</sup>H-N.m.r.-Daten für die Stammverbindung einen Anteil von 64% für das „G<sup>+</sup>-Konformer, aber immerhin einen Anteil von 30% für die planare Konformation, wie sie dann in **2** im Kristall gefunden wird. Tatsächlich scheint eine 1,3-parallele Wechselwirkung zwischen Substituenten in offenkettigen Molekülen nicht so ungünstig zu sein, wie bisher angenommen wurde. Sie ist keinesfalls von der Bedeutung, die entsprechende 1,3-diaxiale Wechselwirkungen in Cyclohexan- bzw. verwandten Sechsringssystemen haben. Wie aus Abb. 2 ersichtlich, sind O-4 und O-6 tatsächlich aufgrund leicht möglicher geringer Verdrillungen im Gerüst (vergl. Tab. VII und IX) nicht ganz parallel und auch der Abstand O-4–O-6 ist dementsprechend mit 284 pm vergleichsweise groß. Wie aus der Tab. X hervorgeht, in der die Wasserstoffbrücken in den

\*Amerkung bei der Korrektur (7.7.90): die Struktur von D-Perseitol wurde zwischenzeitlich publiziert und ist wie vorausgesagt [J. A. Kanters et al., *Acta Crystallogr., Sect. C*, 46 (1990) 71–74.]

TABELLE IX

Ausgewählte Torsionswinkel<sup>a</sup> in den Verbindungen **1**, **2**, **3** und **4**<sup>b</sup>

Winkel	1	2	3	Winkel	4
<i>(a) Winkel an der Nitromethylgruppe</i>					
O-71-N-7-C-7-H-71	89(2)	-67(4)	-69(2)	O-11-N-1-C-1-H-11	65(2)
O-71-N-7-C-7-H-72	-163(2)	-175(3)	174(2)	O-11-N-1-C-1-H-12	-176(3)
O-72-N-7-C-7-H-71	-90(2)	115(4)	110(2)	O-12-N-1-C-1-H-11	-114(2)
O-72-N-7-C-7-H-72	19(2)	7(3)	7(2)	O-12-N-1-C-1-H-12	5(3)
N-7-C-7-C-6-O-6	-61.3(3)	53.5(4)	58.0(3)	N-1-C-1-C-2-O-2	-50.3(4)
<i>(b) Winkel im Gerüst</i>					
O-72-N-7-C-7-C-6	147.3(3)	-116.0(4)	-130.9(4)	O-12-N-1-C-1-C-2	122.2(4)
N-7-C-7-C-6-C-5	-177.8(2)	175.5(3)	-179.1(3)	N-1-C-1-C-2-C-3	-175.4(3)
C-7-C-6-C-5-C-4	-163.8(2)	164.4(3)	165.6(3)	C-1-C-2-C-3-C-4	171.4(2)
C-6-C-5-C-4-C-3	-170.7(2)	177.4(3)	-63.3(3)	C-2-C-3-C-4-C-5	-169.2(2)
C-5-C-4-C-3-C-2	-178.8(2)	-179.7(5)	171.3(3)	C-3-C-4-C-5-C-6	169.4(2)
C-4-C-3-C-2-C-1	176.6(2)	175.7(3)	-178.3(3)	C-4-C-5-C-6-C-7	179.6(3)
C-3-C-2-C-1-O-1	-172.0(2)	-70.7(3)	68.7(3)	C-5-C-6-C-7-O-7	58.5(4)
<i>(c) Winkel zwischen vicinalen O-Atomen</i>					
O-6-C-6-C-5-O-5	-159.0(2)	48.5(4)	48.0(3)	O-2-C-2-C-3-O-3	171.5(2)
O-5-C-5-C-4-O-4	-54.4(2)	-74.1(3)	59.9(3)	O-3-C-3-C-4-O-4	-53.0(3)
O-4-C-4-C-3-O-3	-178.7(2)	-175.9(2)	55.1(3)	O-4-C-4-C-5-O-5	56.9(3)
O-3-C-3-C-2-O-2	60.8(2)	54.3(3)	-178.4(2)	O-5-C-5-C-6-O-6	175.9(2)
O-2-C-2-C-1-O-1	63.8(3)	171.7(3)	-54.3(3)	O-6-C-6-C-7-O-7	-61.5(4)
<i>(d) Winkel zwischen vicinalen H-Atomen</i>					
H-71-C-7-C-6-H-6	-58(3)	66(4)	59(3)	H-11-C-1-C-2-H-2	-52(3)
H-72-C-7-C-6-H-6	-177(3)	175(3)	177(2)	H-12-C-1-C-2-H-2	178(4)
H-6-C-6-C-5-H-5	-165(3)	-78(3)	-72(2)	H-2-C-2-C-3-H-3	173(3)
H-5-C-5-C-4-H-4	74(3)	57(3)	178(2)	H-3-C-3-C-4-H-4	74(3)
H-4-C-4-C-3-H-3	179(3)	-175(3)	-70(2)	H-4-C-4-C-5-H-5	-66(3)
H-3-C-3-C-2-H-2	-62(3)	-66(3)	-178(2)	H-5-C-5-C-6-H-6	176(3)
H-2-C-2-C-1-H-11	-177(3)	-66(4)	67(2)	H-6-C-6-C-7-H-71	62(4)
H-2-C-2-C-1-H-12	66(3)	169(4)	-54(2)	H-6-C-6-C-7-H-72	-57(2)

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

Verbindungen **1–4** aufgelistet sind, wird die planare Konformation in **2** durch zwei intramolekulare Wasserstoffbrücken stabilisiert, bei denen O-4 sowohl für H-05 als auch besonders für H-06 als Akzeptor dient. Beide Brücken sind allerdings gegabelt (“bifurcated”). Auch in **1** werden zwei derartige Brücken nämlich von H-O2 zu O-3 und von H-O5 zu O-4 gefunden.

Das **3** zugrunde liegende Alditol, nämlich D-glycero-D-gulo-Heptitol, sollte nach den Überlegungen von Mills<sup>13</sup> bevorzugt in der an C-5 abgeknickten  ${}_4G^-$ -Konformation vorliegen, was für diese Substanz in Lösung auch tatsächlich nachgewiesen werden konnte<sup>14,15</sup>. Wie die Abb. 3 zeigt, nimmt auch das 7-Desoxy-7-nitro-D-glycero-D-gulo-heptitol (**3**) im Kristall die genannte Sichel-Konformation ein. Auch in dieser Substanz findet sich ein System von intramolekularen, allerdings ebenfalls gegabelten, Wasserstoffbrücken. So ist O-1 Akzeptor für H-02, O-4 für H-03 und O-5 für H-06.

Die Kristallstruktur des 1-Desoxy-1-nitro-D-glycero-D-gulo-heptitols (**4**) ist im Rahmen der hier untersuchten Verbindungen die einzige, die mit derjenigen der Stammverbindung<sup>18</sup> im Kristall verglichen werden kann. Allerdings gibt es hier einen wichtigen Unterschied zu berücksichtigen, nämlich, daß es sich bei **4** um eine chirale Verbindung handelt, während das glycero-gulo-Heptitol eine meso-Verbindung darstellt und daher aus entropischen Gründen<sup>13</sup> nur ein bedingter Vergleich möglich ist. Diese meso-Verbindung ist im Kristall ein 1:1-Aggregat der zwei möglichen chiralen enantiomeren an C-3 abgeknickten Sichelkonformeren ( ${}_2G^-$ - ${}_3G^-$  bzw.  ${}_4G^+$ - ${}_5G^+$ ). Diese Konformation war von Mills<sup>13</sup> auch als wahrscheinlich vorausgesagt worden, daneben sollte jedoch auch die planare Anordnung relativ hohe Wahrscheinlichkeit haben. Erhebliche Anteile dieses Konformeren wurden dann auch von Angyal *et al.* aufgrund von  $^1H$ - (Zit. 19) bzw.  $^{13}C$ -N.m.r.-Spektren<sup>14</sup> in Lösung vermutet. Aufgrund neuerer  $^1H$ -N.m.r.-Messungen bei höherer Frequenz wurde dies bestätigt (40% Anteil des planaren Konformeren bei R.T.)<sup>15</sup>. Interessant ist nun, daß **4** unter Duldung einer 1,3-parallelen O//O Wechselwirkung zwischen O-3 und O-5 tatsächlich diese alternative planare, im Kristall der Stammverbindung nicht vorgefundene Konformation einnimmt (vergl. Abb. 4). Wie aus der Tabelle X hervorgeht, finden sich in **4** keine intramolekularen H-Brücken, insbesondere nicht zwischen H-03 und O-5 (Abstände H-03–O-5 266, O-3–O-5 392 pm) bzw. zwischen H-05 und O-3. Hieraus schließen wir, daß derartige Brücken zwischen 1,3-parallelen Hydroxygruppen sicherlich stabilisierend wirken können, aber nicht zwingend bei derartigen Anordnungen auftreten müssen, insbesondere wohl dann, wenn alternative Sichelkonformationen, wie im vorliegenden Fall, aufgrund einer Häufung unvorteilhafter *gauche*-Wechselwirkungen<sup>13</sup> nicht besonders begünstigt sind. Entscheidend für die Stabilität eines Alditols im Kristall dürften generell Packungseffekte sein, die höchste Dichten bei optimaler Anordnung eines die ganze Struktur umfassenden intra- und besonders intermolekularen H-Brückenbindungsusters bewirken. Der Vollständigkeit halber sollte erwähnt werden, daß entsprechend jüngsten Hinweisen von Angyal und Le Fur<sup>20</sup> das Heptaacetat der vorstehend diskutierten Stammverbindung in Lösung fast ausschließlich in oben erwähnten enantiomeren Sichelkonformationen vorliegt, während hingegen das 1,2,4,6,7-Pentaacetat mit freien 1,3-parallelen Hydroxygruppen an C-3 und C-5 vorwiegend planare Geometrie einnimmt, was die Autoren auf eine stabilisierende intramolekulare H-Brücke in diesem Fall zurückführen.

TABELLE X

Bindungsabstände und Bindungswinkel in den Wasserstoffbrücken in den Verbindungen 1, 2, 3 und 4<sup>a</sup>

Verbindung	Abstände (pm) im angegebenen Fragment	Symmetrioperation für Akzeptoratom		Abstände (pm) O...O	Winkel O-H...O (Grad)	Gabelungswinkel O...H...O (Grad)
<b>1</b>	O-1 87(3) H-01 189(4) O-5'	-x, 1/2+y-1, 1/2-z		273.6(4)	166(4)	
	O-2 86(5) H-02 248(4) O-3	(intramolekular!)		284.9(4)	107(3)	90(2)
	O-2 86(5) H-02 199(4) O-4'	x+1, y, z		279.2(4)	155(3)	
	O-3 94(4) H-03 178(4) O-W'	-x+1, 1/2+y, 1/2-z		271.8(4)	171(4)	
	O-4 88(3) H-04 184(3) O-2'	1/2+x-1, 1/2-y, -z+1		271.5(4)	175(3)	
	O-5 85(4) H-05 246(4) O-4	(intramolekular!)		279.8(4)	109(3)	94(2)
	O-5 85(4) H-05 192(4) O-3'	x-1, y, z		272.1(4)	155(4)	
	O-6 90(3) H-06 184(3) O-W'	1/2+x-1, 1/2-y, -z+1		273.2(4)	172(4)	
	O-W 89(6) H-W1 186(6) O-1	x, y, z		279.8(4)	158(5)	
	O-W 86(6) H-W2 186(6) O-1'	x+1, y, z		281.8(4)	172(5)	
<b>2</b>	O-1 99(6) H-01 202(6) O-71	-x+1, 1/2+y-1, -z		299.5(5)	166(6)	
	O-2 86(4) H-02 198(4) O-1'	x-1, y, z-1		278.1(5)	154(4)	
	O-3 79(4) H-03 183(5) O-4'	x, y, z+1		262.5(4)	165(5)	
	O-4 71(6) H-04 215(5) O-2'	x+1, y, z		269.2(4)	134(5)	69(2)
	O-4 71(6) H-04 286(5) O-3'	x+1, y, z		308.2(5)	128(6)	
	O-5 90(6) H-05 258(5) O-4	(intramolekular!)		302.9(4)	113(4)	85(2)
	O-5 90(6) H-05 197(6) O-3'	x+1, y, z		281.6(5)	156(5)	
	O-6 97(7) H-06 226(8) O-4	(intramolekular!)		283.9(4)	117(5)	
	O-6 97(7) H-06 224(6) O-5'	x, y, z-1		302.2(5)	137(6)	
<b>3</b>	O-1 87(3) H-01 190(3) O-2'	1/2+x, 1/2+y, z		269.1(3)	163(3)	
	O-2 87(3) H-02 238(3) O-1	(intramolekular!)		271.5(3)	103(3)	
	O-2 87(3) H-02 205(3) O-4'	1/2+x, 1/2+y-1, z		286.6(3)	156(3)	
	O-3 85(3) H-03 235(3) O-4	(intramolekular!)		271.0(3)	106(3)	
	O-3 85(3) H-03 204(3) O-1'	1/2+x-1, 1/2+y, z		280.3(3)	149(3)	
	O-4 89(3) H-04 186(3) O-3'	1/2+x-1, 1/2+y-1, z		269.3(3)	177(3)	
	O-5 85(3) H-05 193(3) O-6'	1/2+x-1, 1/2+y, z		276.9(3)	171(3)	
	O-6 75(3) H-06 219(3) O-5	(intramolekular!)		266.3(3)	123(3)	
	O-6 75(3) H-06 246(3) O-71	1/2+x-1, 1/2+y-1, z		302.2(4)	134(3)	

<b>4</b>	O-2 <sup>93(4)</sup> H-02 <sup>185(4)</sup> O-3 <sup>165(4)</sup>	x, y, z+1	275.8(3)
	O-3 <sup>86(5)</sup> H-03 <sup>186(5)</sup> O-4 <sup>176(4)</sup>	x+1, y, z	283.3(3)
	O-4 <sup>74(5)</sup> H-04 <sup>197(5)</sup> O-5 <sup>172(4)</sup>	x-1, y, z	270.3(4)
	O-5 <sup>86(4)</sup> H-05 <sup>188(4)</sup> O-6 <sup>174(4)</sup>	x, y, z-1	273.6(3)
	O-6 <sup>82(4)</sup> H-06 <sup>186(4)</sup> O-7 <sup>174(4)</sup>	x-1, y, z	267.6(3)
	O-7 <sup>81(5)</sup> H-07 <sup>203(5)</sup> O-12 <sup>167(5)</sup>	-x+1, 1/2+y, -1, -z+2	283.0(5)

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

Wie wir eingangs dargelegt haben, konnten wir einschließlich bereits abgeschlossener Untersuchungen<sup>1</sup> mit dieser Arbeit insgesamt die Molekülstrukturen von neun freien Nitroalditolen bestimmen. Von diesen hätten, wenn man die bekannten Strukturen der Stammverbindungen zugrunde legt, sowie hiervon abgeleitete Generalisierungen<sup>21</sup>, insgesamt fünf in einer Sichelkonformation vorliegen sollen. Dies ist bei vier Strukturen jedoch nicht der Fall. Hierbei handelt es sich um die Verbindungen 1-Desoxy-1-nitro-L-glucitol<sup>1</sup> und 1-Desoxy-1-nitro-D-iditol<sup>1</sup>, sowie die hier beschriebenen Substanzen 2 und 4. Alle weisen unerwartet eine planare Konformation auf, wobei jeweils mindestens eine 1,3-parallele O//O-Wechselwirkung beobachtet wird. Im Falle des 1-Desoxy-1-nitro-D-iditols werden sogar zwei derartige Beziehungen gefunden. Wir sind daher relativ sicher, daß die Ende der sechziger, Anfang der siebziger Jahre gezogenen generellen Schlußfolgerungen über Alditolstrukturen im Kristall<sup>21</sup> verfrüht waren. Dies gilt übrigens auch für den Anteil von Vorzugskonformationen derartiger Substanzen in Lösung, wie den vorstehenden einschlägigen Zitaten jüngeren Datums entnommen werden kann.

Die Diskussion dieser Arbeit wäre unvollständig, wenn wir nicht auf die zweite uns überhaupt bekannte Kristallstruktur eines freien Heptitols hinweisen würden, die von Angyal *et al.*<sup>17</sup> 1986 publiziert wurde. Es handelt sich hierbei um diejenige des D-glycero-L-allo-Heptitols, die im Kristall eine  $^3G^-$ -Konformation zeigt. Hierbei tritt eine 1,3-parallele C//O-Wechselwirkung zwischen C-2 und O-5 auf. Auch in Lösung wurde für diese Substanz diese Vorzugskonformation wahrscheinlich gemacht. Die alternative und früher<sup>13,14</sup> favorisierte Sichel-Konformation wäre  $^2G^+$  mit einer O//O-Wechselwirkung zwischen O-3 und O-5. Aus der Bevorzugung der C//O-Wechselwirkung gegenüber einer O//O-Wechselwirkung in den Alternativen dieses Falls ziehen die Autoren den Schluß, daß C//O- im Vergleich zu O//O-Wechselwirkungen generell weniger ungünstig sind. Es wird sich zeigen müssen, ob eine derartige Verallgemeinerung halten wird. Die von uns bestimmte Struktur des 1-Desoxy-1-nitro-D-iditols, wo wir eine planare Konformation mit *zwei* O//O-Wechselwirkungen fanden<sup>1</sup> spricht gegen dieses Postulat, da es zwei alternative, entropisch begünstigte gebogene Konformationen gibt (abgesehen von den normalerweise diskutierten und auch beobachteten Alternativen  $^3G^-$  bzw.  $^2G^+, ^4G^-$ ), die lediglich *eine* C//O-Wechselwirkung enthalten, nämlich  $^3G^+$  bzw.  $^4G^-$ , aber bisher nie gefunden wurden. Wir stimmen aber mit den genannten Autoren, gerade auch aufgrund der von uns vorgestellten Ergebnisse, überein, daß der sterische Einfluß von O//O- und C//O-Wechselwirkungen sowohl in Lösung als auch im Kristall bisher weit überschätzt wurde (s.o.).

#### DANKSAGUNG

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung unserer Kooperation.

## LITERATUR

- 1 J. Kopf, H. Brandenburg, W. Seelhorst und P. Köll, *Carbohydr. Res.*, 200 (1990) 339–354.
- 2 J. C. Sowden und D. R. Strobach, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 954–955.
- 3 L. Hough und S. H. Shute, *J. Chem. Soc.*, (1962) 4633–4637.
- 4 J. C. Sowden und H. O. L. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.*, 68 (1946) 1511–1513.
- 5 D. T. Williams und M. B. Perry, *Can. J. Chem.*, 47 (1969) 2763–2765.
- 6 G. M. Sheldrick, *SHELXS-86, Programs for Crystal Structure Solution*, Göttingen (FRG), 1986.
- 7 G. M. Sheldrick, *SHELX-76, Programs for Crystal Structure Determination*, Cambridge (UK), 1976.
- 8 E. Keller, *SCHAKAL, A Molecule Plot Program*, *Chem. Unserer Zeit*, 14 (1980) 56–60.
- 9 J. Kopf, C. Topf und P. Köll, *Carbohydr. Res.*, 186, (1989) 1–28.
- 10 P. Köll, J. Kopf, D. Wess und H. Brandenburg, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, (1988) 685–693.
- 11 A. Förtsch, H. Kogelberg und P. Köll, *Carbohydr. Res.*, 164 (1987) 391–402.
- 12 P. Köll, H. Brandenburg, C. Stenns und W. Seelhorst, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 13 J. A. Mills, *Aust. J. Chem.*, 27 (1974) 1433–1446.
- 14 S. J. Angyal und R. Le Fur, *Carbohydr. Res.*, 126 (1984) 15–26.
- 15 D. Lewis, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2*, (1986) 467–470.
- 16 Zur Terminologie vergl.: D. Horton und J. D. Wander, *J. Org. Chem.*, 39 (1974) 1859–1863.
- 17 S. J. Angyal, J. K. Saunders, C. T. Grainger, R. Le Fur und P. G. Williams, *Carbohydr. Res.*, 150 (1986) 7–21.
- 18 K. Nimgirawath, V. J. James und J. A. Mills, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, (1976) 349–353.
- 19 S. J. Angyal, D. Greeves und J. A. Mills, *Aust. J. Chem.*, 27 (1974) 1447–1456.
- 20 S. J. Angyal und R. Le Fur, *J. Org. Chem.*, 54 (1989) 1927–1931.
- 21 G. A. Jeffrey und H. S. Kim, *Carbohydr. Res.*, 14 (1970) 207–216.