

2,5-Dioxabicyclo[2.2.2]octan-Derivate: Molekülstruktur des Methyl-3,4-di-O-acetyl-2,6-anhydro- β -D-talopyranosids

Peter Köll*¹⁾ und Francis Stauffer Tayman

Fachbereich 4 der Universität Oldenburg,
Ammerländer Heerstr. 67–99, D-2900 Oldenburg

Eingegangen am 22. Dezember 1976

Die Kristall- und Molekülstruktur der Titelverbindung **1** wurde an einem monoklinen Kristall (Raumgruppe $P2_1$) unter Verwendung direkter Methoden röntgenographisch bestimmt. Die Verfeinerung gelang bis zu einem R -Faktor von 0.037 für alle 1506 gemessenen Reflexe. Der Pyranose-Ring in **1** liegt in einer Konformation vor, die zwischen der Wannenkongformation ${}^{2,5}B(D)$ und der Twist-Boot-Kongformation („Skew“-K.) ${}^2S_0(D)$ liegt.

2,5-Dioxabicyclo[2.2.2]octane Derivatives: Molecular Structure of Methyl 3,4-Di-O-acetyl-2,6-anhydro- β -D-talopyranoside

The crystal and molecular structure of the title compound **1** (monoclinic, space group $P2_1$) has been determined by X-ray analysis using direct methods. Refinement was achieved to a final R of 0.037 for all 1506 reflections processed. The pyranose ring in **1** adopts a conformation intermediate between the boat conformation ${}^{2,5}B(D)$ and the twist-boat conformation (“skew” conf.) ${}^2S_0(D)$.

Anhydrozucker stellen relativ starre dioxabicyclische Systeme dar, in denen Pyranose- und Furanose-Ringe in teilweise sehr ungewöhnlichen Konformationen festgehalten werden. Sie sind daher ein bevorzugtes Untersuchungsobjekt in der Stereochemie. So liegen auch bereits einige Kristallstrukturanalysen aus dieser Verbindungsklasse vor. Besonders in der Reihe der 1,6-Anhydrohexopyranosen (bzw. 2,7-Anhydroheptulosen) wurden bisher eine Anzahl von Substanzen röntgenographisch vermessen^{1,2)}. Auch 3,6-Anhydrozucker³⁾, eine 1,6-Anhydrohexofuranose⁴⁾, eine 2,6-Anhydroketofuranose⁵⁾ und ein Trianhydrozuckeralkohol⁶⁾ wurden bereits untersucht. Hingegen wurde bislang noch über keine Strukturanalyse einer 2,6-Anhydrohexopyranose mit zugrundeliegendem 2,5-Dioxabicyclo[2.2.2]octan-System berichtet.

In Zusammenhang mit anderen Arbeiten war uns aus dieser Substanzklasse das Methyl-2,6-anhydro- β -D-talopyranosid zugänglich⁷⁾, das jedoch keine für eine Röntgenstruktur-

¹⁾ Y. J. Park, H. S. Kim und G. A. Jeffrey, *Acta Crystallogr.*, Sect. B **27**, 220 (1971); G. M. Brown und W. E. Thiessen, ebenda, Sect. A **25**, 195 (1969); B. Berking und N. C. Seeman, ebenda, Sect. B **27**, 1752 (1971); N. C. Panagiotopoulos, ebenda, Sect. B **30**, 1402 (1974); C. Foces-Foces, F. H. Cano und S. Garcia-Blanco, ebenda, Sect. B **32**, 427 (1976).

²⁾ F. Leung und H. Marchessault, *Can. J. Chem.* **52**, 2516 (1974).

³⁾ B. Lindberg, B. Lindberg und S. Svensson, *Acta Chem. Scand.* **27**, 373 (1973); J. W. Campbell und M. M. Harding, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1972**, 1721; N. W. Isaacs, C. H. L. Kennard, G. W. O'Donnell und G. N. Richards, ebenda **1972**, 582.

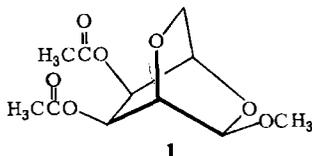
⁴⁾ J. Lechat und G. A. Jeffrey, *Acta Crystallogr.*, Sect. B **28**, 3410 (1972).

⁵⁾ W. Dreissig und P. Luger, *Carbohydr. Res.* **23**, 447 (1972); *Acta Crystallogr.*, Sect. B **29**, 1177 (1973).

⁶⁾ F. W. B. Einstein und K. N. Slessor, *Acta Crystallogr.*, Sect. B **31**, 552 (1975).

⁷⁾ F. S. Tayman, Diplomarbeit, Univ. Hamburg 1975.

analyse geeigneten Kristalle gab. Durch Acetylierung zum Diacetat **1** wurden jedoch Kristalle gewonnen, die für die folgende Untersuchung eingesetzt werden konnten.



Kristalldaten und Intensitätsmessung

Durch axiale Photographie und Verwendung der Autoindexing-Routine des XTL-Systems der Fa. Syntex wurden auf einem automatischen Diffraktometer (P2₁) der gleichen Firma an einem Einkristall von **1**, C₁₁H₁₆O₇, Mol.-Masse 260.24 g · mol⁻¹, folgende Kristalldaten bestimmt, deren Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate an 10 Reflexen vorgenommen wurde (Kristall eingeschmolzen in eine Lindemann-Glaskapillare; Größe ca. 0.4 × 0.4 × 0.8 mm):

Kristallsystem: monoklin; Raumgruppe: P2₁ (systematische Auslöschungen bei 0k0, $k = 2n + 1$); Gitterkonstanten: $a = 807.5(2)$ pm, $b = 705.3(2)$ pm, $c = 1112.0(4)$ pm, $\beta = 106.13(2)^\circ$; $Z = 2$; Zellvolumen: 608 300 000 pm³; $F(0,0,0) = 276$; Dichte: $\rho_{\text{ber}} = 1.42$ g · cm⁻³; $\lambda(\text{Mo-K}\alpha) = 70.926$ pm; $\mu = 1.3$ cm⁻¹ (Mo-K α).

Zur Sammlung der integrierten Intensitäten wurde die Beugungskugel in zwei Oktanten auf dem oben genannten Diffraktometer mit Mo-K α -Strahlung bis zu einem maximalen Winkel von $2\Theta = 55^\circ$ ($\sin \Theta/\lambda = 0.649$) nach der ω -Scan-Technik mit variabler Geschwindigkeit vermessen. Die Umwandlung und Reduzierung der erhaltenen Intensitätsdaten in unabhängige Strukturamplituden erfolgte mit Hilfe der Programme TAPER, AVEX und GECOR des XTL-Systems der Fa. Syntex. Dabei wurden die üblichen Lorentz- und Polarisationskorrekturen durchgeführt. Auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet. Es wurden so die Strukturamplituden von 1506 Reflexen erhalten, von denen 64 nicht signifikant waren ($I < 1.96\sigma(I)$). 95.8% der erwarteten Reflexe wurden somit beobachtet.

Strukturbestimmung und -verfeinerung

Mit Hilfe der Direktmethode unter Verwendung des MULTAN-Programmes⁸⁾ in der Syntex-Version konnten die Positionen von 10 der 18 Schweratome in einem Operatorlauf bestimmt werden. Die restlichen Schweratompositionen ließen sich durch Differenz-Fourier-Synthesen mit Hilfe des Programms FOUR lokalisieren. Die Verfeinerung erfolgte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mittels der Programme FMLS und BLOCK des genannten Apparate-Systems bis zu einem gewichteten R -Faktor von 0.037 für alle 1506 Reflexe. Die Berechnungen wurden sämtlich auf dem Eclipse-Computer des E-XTL-Gerätes der genannten Firma durchgeführt. Die erhaltenen Atomparameter, in denen die C- und O-Atome mit anisotropen und die H-Atome mit isotropen Temperaturfaktoren versehen wurden, sind in der Tab. 1 aufgeführt. Die Liste der beobachteten und berechneten Strukturamplituden wird vom Autor auf Wunsch zugeschickt.

Diskussion der Molekülstruktur

Abb. 1 zeigt eine stereoskopische Darstellung der Molekülstruktur von **1**, die mit Hilfe des ORTEP-Programmes⁹⁾ erstellt wurde und aus der auch die Bezifferung der Atome hervorgeht.

⁸⁾ G. Germain, P. Main und M. M. Woolfson, Acta Crystallogr., Sect. A 27, 368 (1971).

⁹⁾ C. K. Johnson, ORTEP, Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-3794, Oak Ridge, USA 1965.

Tab. 1. Atomparameter und Temperaturfaktoren (Standardabweichungen in Klammern). Die angegebenen Werte der Atomparameter sind mit 10^3 multipliziert worden. Die Parameter β_{ij} geben den anisotropen Temperaturfaktor $\exp[-\beta_{11}h^2 - \beta_{22}k^2 - \beta_{33}l^2 - 2\beta_{12}hk - 2\beta_{13}hl - 2\beta_{23}kl]$ wieder und sind mit 10^4 multipliziert. Die Werte B ergeben sich aus dem isotropen Temperaturfaktor $\exp[-B \sin^2 \Theta / \lambda^2]$

Atom	x	y	z	B (nm ²)	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
C1	8153(3)	-386(5)	4818(2)	0,025(5)	347(8)	283(10)	272(8)	-43(8)	104(7)	-26(8)
C2	8125(3)	-1303(5)	6924(2)	0,031(5)	265(8)	256(9)	244(8)	4(8)	62(6)	-20(8)
C3	6370(3)	-331(5)	6792(2)	0,027(5)	245(8)	313(10)	254(8)	-12(8)	62(6)	-9(8)
C4	6137(3)	1085(5)	5708(2)	0,027(5)	283(9)	358(12)	308(9)	49(9)	41(7)	40(8)
C5	7467(4)	2628(5)	6062(3)	0,030(6)	435(12)	273(10)	268(11)	45(9)	100(9)	37(9)
C6	8511(3)	-277(5)	8940(2)	0,025(5)	398(11)	320(10)	307(9)	-85(10)	107(8)	-32(9)
C7	9510(5)	-2395(7)	10277(3)	0,027(5)	582(17)	545(17)	288(11)	89(15)	81(10)	82(11)
C8	4950(3)	1027(5)	8189(3)	0,036(10)	336(10)	405(12)	464(11)	54(10)	197(9)	51(11)
C9	5260(5)	2137(7)	9375(4)	0,041(10)	571(16)	625(22)	550(16)	107(16)	331(14)	-19(15)
O1	8191(2)	195(4)	6746(1)	0,016(3)	344(7)	295(7)	306(6)	14(5)	61(5)	-33(6)
O2	9140(2)	1391(4)	6548(2)	0,016(3)	344(7)	295(7)	306(6)	14(5)	61(5)	-33(6)
O3	6450(2)	657(4)	7933(2)	0,021(4)	269(6)	402(8)	321(6)	43(6)	69(5)	23(6)
O4	6364(2)	1959(4)	4678(1)	0,021(4)	269(6)	402(8)	321(6)	43(6)	69(5)	23(6)
O5	5364(2)	359(4)	6678(1)	0,021(4)	414(8)	523(7)	556(6)	54(7)	128(5)	-63(6)
O6	4666(2)	1959(4)	4678(1)	0,021(4)	414(8)	523(7)	556(6)	54(7)	128(5)	-63(6)
O7	3586(3)	-377(6)	7509(3)	0,030(6)	326(8)	948(20)	828(14)	-4(11)	215(9)	-210(15)
H1	8722(31)	-1662(43)	4492(21)	0,025(5)						
H2	10260(33)	-524(42)	6470(23)	0,031(5)						
H3	8051(35)	-2580(46)	6461(24)	0,034(6)						
H4	6608(37)	1591(46)	5448(20)	0,030(5)						
H5	4951(34)	1591(44)	5448(20)	0,030(5)						
H6	7458(32)	3354(46)	5420(23)	0,027(5)						
H7	7180(42)	3400(57)	6867(29)	0,050(7)						
H8	8588(48)	1501(69)	2443(33)	0,070(10)						
H9	8748(45)	608(57)	2535(28)	0,051(8)						
H10	9306(57)	-2429(59)	10565(40)	0,073(11)						
H11	10740(49)	-2429(59)	10361(31)	0,052(8)						
H12	9199(64)	-3393(93)	10834(44)	0,100(13)						
H13	8044(66)	3387(63)	9042(29)	0,103(13)						
H14	5633(45)	303(48)	9042(29)	0,103(13)						
H15	4366(44)	2045(54)	9700(29)	0,044(7)						

[C. 529/76, Tab. 1]

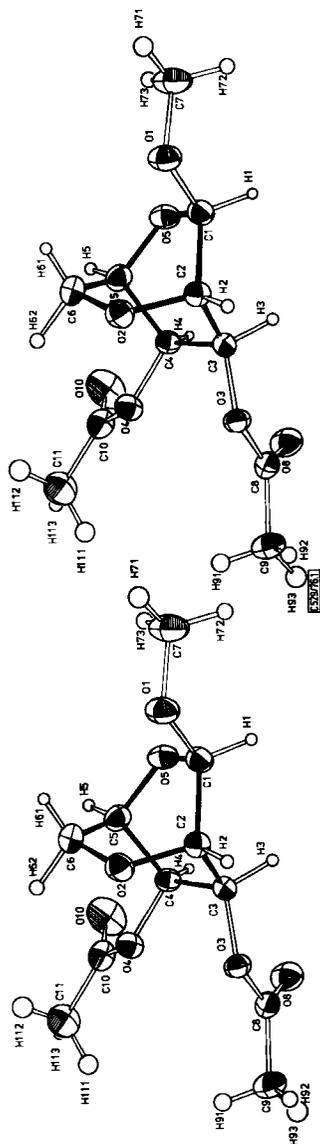


Abb. 1. Stereoskopische ORTEP-Darstellung⁹⁾ des Methyl-3,4-di-O-acetyl-2,6-anhydro- β -D-talopyranosids

Die Bindungslängen und Bindungswinkel sind in der Tab. 2 wiedergegeben. Die mittlere Standardabweichung beträgt bei den Bindungsabständen zwischen schweren Atomen 0.35 pm und bei den Winkeln 0.22° . Die Abstände und Winkel bewegen sich in dem Rahmen, der bei Kohlenhydraten im allgemeinen gefunden wird¹⁰⁾.

Tab. 2. Bindungslängen und -winkel in **1** (in pm bzw. Grad; Standardabweichungen, bezogen auf die letzte Stelle, in Klammern)

C1 - C2	152.9(3)	C2 - C1 - H1	113.6(16)	H71 - C7 - H72	115.2(34)
C2 - C3	152.1(4)	C2 - C1 - O1	109.2(2)	H71 - C7 - H73	109.1(33)
C3 - C4	154.4(4)	C2 - C1 - O5	107.6(2)	H72 - C7 - H73	105.6(30)
C4 - C5	153.6(4)	H1 - C1 - O1	105.8(16)	H71 - C7 - O1	102.4(26)
C5 - C6	150.3(4)	H1 - C1 - O5	109.4(16)	H72 - C7 - O1	111.5(22)
C8 - C9	148.7(4)	O1 - C1 - O5	111.4(2)	H73 - C7 - O1	113.3(20)
C10 - C11	149.4(5)	C1 - C2 - C3	106.0(2)	C9 - C8 - O3	111.3(3)
C1 - O1	138.2(4)	C1 - C2 - H2	118.2(17)	C9 - C8 - O8	125.6(3)
C1 - O5	143.5(3)	C1 - C2 - O2	110.4(2)	O3 - C8 - O8	123.1(3)
C2 - O2	141.4(4)	C3 - C2 - H2	107.2(17)	C8 - C9 - H91	109.1(31)
C3 - O3	143.2(3)	C3 - C2 - O2	110.2(2)	C8 - C9 - H92	110.5(23)
C4 - O4	143.3(3)	H2 - C2 - O2	104.8(17)	C8 - C9 - H93	113.3(32)
C5 - O5	143.1(3)	C2 - C3 - C4	108.3(2)	H91 - C9 - H92	105.5(38)
C6 - O2	149.5(4)	C2 - C3 - H3	100.0(16)	H91 - C9 - H93	107.9(44)
C7 - O1	143.4(3)	C2 - C3 - O3	108.5(2)	H92 - C9 - H93	110.2(39)
C8 - O3	135.1(4)	C4 - C3 - H3	114.6(16)	C11 - C10 - O4	110.4(3)
C10 - O4	134.5(3)	C4 - C3 - O3	112.0(2)	C11 - C10 - O10	126.7(3)
C8 - O8	119.6(14)	H3 - C3 - O3	112.7(16)	O4 - C10 - O10	122.8(3)
C10 - O10	119.2(14)	C3 - C4 - C5	105.8(2)	C10 - C11 - H111	116.3(30)
C1 - H1	98.4(30)	C3 - C4 - H4	111.2(16)	C10 - C11 - H112	97.2(2)
C2 - H2	93.0(28)	C3 - C4 - O4	108.5(2)	C10 - C11 - H113	111.2(23)
C3 - H3	103.0(31)	C5 - C4 - H4	109.6(16)	H111 - C11 - H112	115.8(36)
C4 - H4	93.1(28)	C5 - C4 - O4	110.1(2)	H111 - C11 - H113	94.1(37)
C5 - H5	98.0(28)	H4 - C4 - O4	111.5(16)	H112 - C11 - H113	123.7(31)
C6 - H6	87.6(28)	C4 - C5 - C6	110.0(2)	C1 - O1 - C7	111.2(2)
C6 - H62	112.6(34)	C4 - C5 - H5	111.4(16)	C2 - O2 - C6	110.7(2)
C7 - H71	93.1(44)	C4 - C5 - O5	105.4(2)	C3 - O3 - C8	115.5(2)
C7 - H72	99.7(43)	C6 - C5 - H5	112.2(16)	C4 - O4 - C10	117.4(2)
C7 - H73	102.5(37)	C6 - C5 - O5	110.8(2)	C1 - O5 - C5	111.3(2)
C9 - H91	91.3(52)	H5 - C5 - O5	106.7(16)		
C9 - H92	97.2(41)	C5 - C6 - H61	111.5(19)		
C9 - H93	100.9(58)	C5 - C6 - H62	105.6(18)		
C11 - H111	102.4(49)	C5 - C6 - O2	109.3(2)		
C11 - H112	103.2(42)	H61 - C6 - H62	114.1(26)		
C11 - H113	89.5(36)	H61 - C6 - O2	110.0(19)		
		H62 - C6 - O2	106.2(18)		

C 329/76, Tab. 2

Die C-C-Abstände im Pyranose-Ring liegen zwischen 152.1 und 154.4 pm mit einem Mittelwert von 153.3 pm, wobei der größte und der kleinste Wert sich um C3 finden. Mit 150.3 pm ist die Bindung C5-C6 demgegenüber deutlich kürzer, wie dies auch allgemein beobachtet wird. Auch die C-C-Abstände der Estergruppen und die Bindungslängen zwischen Zuckerkohlenstoff- und Sauerstoffatomen können als normal gelten. Deutlich kürzer ist wie üblich der Abstand zum anomeren Sauerstoffatom O1 mit 138.2 pm. Die C-O-Bindungen der Estergruppen sollten ca. 135 pm bzw. 119 pm lang sein¹¹⁾, was auch tatsächlich beobachtet wird. Die Winkel in den Acetatgruppen, besonders die kleinen Werte im Fragment $H_3C-C-O-$ mit 110.4° und 111.3° und den demgegenüber stark aufgeweiteten beiden anderen Winkeln entsprechen bisherigen Erfahrungen^{2, 12)}.

Interessant ist die Betrachtung der Konformation des Pyranoseringes von **1**. Es könnte vermutet werden, daß durch die 2,6-Anhydrobrücke eine Bootkonformation festgelegt wird. Bootkonformationen sind jedoch energetisch ungünstiger als Twist-Konformationen, in die sie durch leichte Verdrillung (Pseudorotation) übergehen können. Dies konnte auch im Falle eines Bicyclo[2.2.2]octan-Derivates röntgenographisch bestätigt werden¹³⁾.

¹⁰⁾ D. C. Fries, S. T. Rao und M. Sundaralingam, Acta Crystallogr., Sect. B 27, 994 (1971).

¹¹⁾ J. F. McConnell und J. D. Stevens, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 1974, 345.

¹²⁾ P. Köll und J. Kopf, Chem. Ber. 109, 3346 (1976).

¹³⁾ A. F. Cameron, G. Ferguson und D. G. Morris, Chem. Commun. 1968, 316.

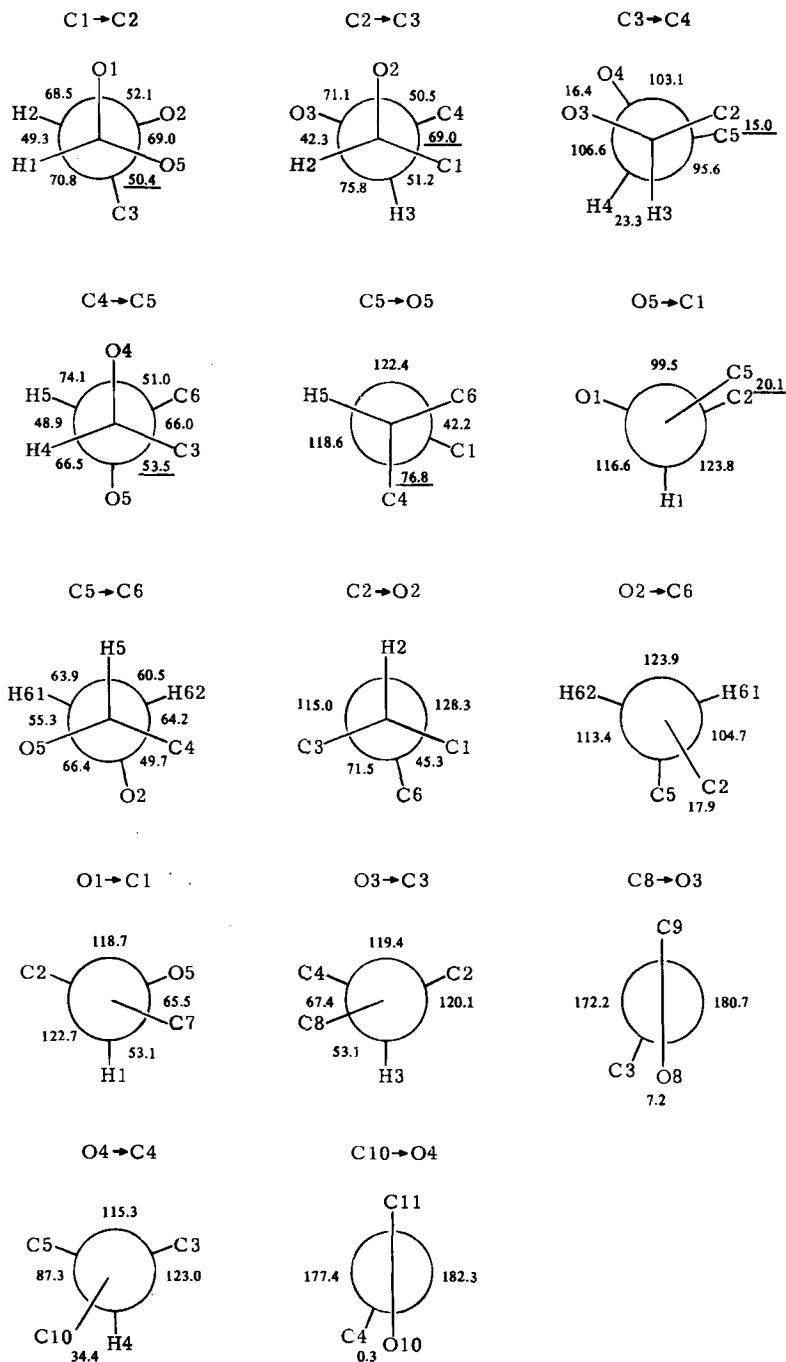
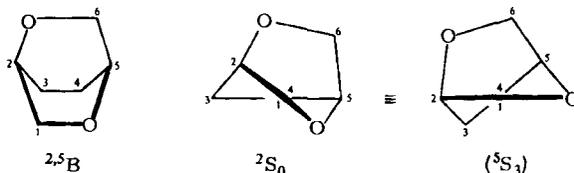


Abb. 2. Torsionswinkel (in Grad). Winkel im Pyranose-Ring sind unterstrichen

Entsprechend wurde auch für 2,6-Anhydrozucker die Twist-Boot-Konformation (Skew-Konformation) 2S_0 theoretisch gefordert¹⁴⁾. Auskunft über die tatsächlich in **1** vorliegende Konformation gibt uns eine Betrachtung der Torsionswinkel (Abb. 2) und ausgewählter bester Ebenen an Hand des vorliegenden Modells. In einer idealen Bootkonformation sollte der Torsionswinkel zwischen vicinalen Atomen entweder 60° oder 0° betragen, in einer Twist-Boot-Konformation hingegen ca. 30° und 65° . Beobachtet werden im vorliegenden Fall jedoch Winkel zwischen diesen Werten, d. h. der Pyranosering in **1** liegt weder in einer ${}^{2,5}B(D)$ -Konformation vor, noch in einer ${}^2S_0(D)$ -Konformation. (Die dem Boot ${}^{2,5}B(D)$ im Pseudorotationscyclus ebenfalls benachbarte 5S_1 -Konformation entspricht einer Verdrillung in entgegengesetzte Richtung und scheidet aufgrund der Vorzeichen der Torsionswinkel aus.) Gleiches zeigen ausgewählte beste Ebenen. Nach Definition sollten in der ${}^{2,5}B(D)$ -Konformation die Atome C1, C3, C4 und O5 in einer Ebene liegen und C2 und C5 um den gleichen Betrag in einer Richtung aus dieser Ebene herausragen. (Ebenso sollten C2, C3, C4 und C5 als auch C1, C2, C5 und O5 Ebenen bilden.) In der ${}^2S_0(D)$ -Konformation sollten sowohl C1, C3, C4 und C5 als auch C1, C2, C4 und O5 ($\equiv {}^3S_3$) eine planare Anordnung zeigen mit entgegengesetzt herausragenden C2- und O5- bzw. C3- und C5-Atomen. Wie aus der folgenden Gegenüberstellung hervorgeht, in der durch Unterstreichung jeweils die zur Berechnung bester Ebenen herangezogenen Atome gekennzeichnet sind, liegen in beiden Fällen Abweichungen in gleicher Größenordnung vor.



Atom	Abstände von der besten Ebene (in pm)		
C1	<u>-9,93</u>	<u>7,09</u>	<u>14,05</u>
C2	-75,62	-89,88	<u>-9,19</u>
C3	<u>9,12</u>	<u>-11,55</u>	71,53
C4	<u>-9,48</u>	<u>16,47</u>	<u>5,64</u>
C5	-74,57	<u>-12,01</u>	-90,21
O5	<u>10,29</u>	66,83	<u>-10,50</u>

Die Konformation von **1** im Kristall wird somit am besten als zwischen ${}^{2,5}B(D)$ und ${}^2S_0(D)$ liegend beschrieben.

Aus den Torsionswinkeln der Abb. 2 kann weiterhin abgelesen werden, welche Stellung die Acetylgruppen zu den Ring-Wasserstoffatomen einnehmen. Im allgemeinen sind die Acetylgruppen so orientiert, daß die nahezu planare Estergruppe einen Winkel von $0 - 45^\circ$ zu dem betreffenden H-Atom einnimmt, wobei der Carbonylsauerstoff auf die Seite des H-Atoms zeigt^{2,12)}. Im vorliegenden Molekül fällt die Acetylgruppe an C4 mit ca. 35° in diesen Bereich. Die Acetatgruppe an C3 hingegen liegt in einer *gauche*-Anordnung mit

¹⁴⁾ J. F. Stoddart, Stereochemistry of Carbohydrates, S. 93, John Wiley & Sons, New York 1971.

einem Winkel von ca. 53° vor und überschreitet damit deutlich den üblichen Bereich, ohne allerdings die generelle Orientierungsrichtung infrage zu stellen.

Die Lage der Methoxygruppe an C1 wird auch im vorliegenden Fall durch den sog. *exo-Anomeren-Effekt*¹⁵⁾ bestimmt, der besagt, daß diejenige *gauche*-Anordnung des Aglycons bevorzugt ist, in der die geringsten Wechselwirkungen zwischen den freien Elektronenpaaren des Pyranose- und des anomeren Sauerstoffatoms auftreten. Dies ist in **1** die gefundene Orientierung, in der die Bindungen C7–O1 und C1–O5 einen Winkel von ca. -65° bilden.

Herrn *H. Rippstein*, Syntex Analytical Instruments, Cupertino, Calif., danke ich für die Ermöglichung der Untersuchung und wertvolle Hilfestellung, ebenso Herrn Dr. *J. Kopf*, Institut für Anorganische Chemie der Universität Hamburg, für Beratung bei der Auswahl des Kristalls.

Experimenteller Teil⁷⁾

Methyl-2,6-anhydro-β-D-talopyranosid: 49.9 g des α,β-Gemisches des Methyl-2,6-anhydro-3,4-*O*-isopropyliden-*D*-talopyranosids¹⁶⁾ wurden in 300 ml 0.5 N HCl aufgenommen und bei Raumtemp. gerührt, wobei die Reaktion dünn-schichtchromatographisch an Kieselgel mit Essigester als Laufmittel verfolgt wurde. Nach Verschwinden der Ausgangsverbindungen (nach 3 d) wurde die Lösung mit basischem Ionenaustauscher neutralisiert und i. Vak. eingengt. Durch fraktionierte Kristallisation aus 2-Propanol konnte der Hauptteil des β-Isomeren rein erhalten werden. Das verbleibende Substanzgemisch wurde säulenchromatographisch aufgetrennt (Kieselgel, Elutionsmittel Essigester). Gesamtausbeute an Methyl-2,6-anhydro-β-*D*-talopyranosid 21.6 g (53%). Schmp. 123–124°C. $[\alpha]_D^{20} = -61.2^\circ$ ($c = 1$ in H₂O).

C₇H₁₂O₅ (176.2) Ber. C 47.72 H 6.87 Gef. C 47.54 H 6.88

Methyl-3,4-di-O-acetyl-2,6-anhydro-β-D-talopyranosid (1): 0.4 g Methyl-2,6-anhydro-β-*D*-talopyranosid wurden in 40 ml absol. Pyridin aufgenommen und mit 8 ml Acetanhydrid versetzt. Nach 5 h wurde i. Vak. eingengt und 7 mal mit Toluol i. Vak. nachdestilliert. Der Rückstand wurde in Ether aufgenommen und mit Aktivkohle behandelt. Kristallisation aus Ether/Petrolether. Ausb. 0.42 g (71%). Schmp. 90°C. $[\alpha]_D^{20} = -60.0^\circ$ ($c = 1$ in CHCl₃).

C₁₁H₁₆O₇ (260.3) Ber. C 50.77 H 6.20 Gef. C 50.65 H 6.15

¹⁵⁾ R. U. Lemieux, A. A. Pavia, J. C. Martin und K. A. Watanabe, Can. J. Chem. 47, 4427 (1969); R. U. Lemieux und J. C. Martin, Carbohydr. Res. 13, 139 (1970).

¹⁶⁾ N. A. Hughes, J. Chem. Soc. C 1969, 2263.