

2,5-Dioxabicyclo[2.2.2]octan-Derivate: Konformation von Methyl-2,6-anhydro- α -D-hexopyranosiden

Peter Köll^{a*}, Herbert Komander^a und Jürgen Kopf^b

Fachbereich 4 (Naturwissenschaften) der Universität Oldenburg^a,
Ammerländer Heerstr. 67–99, D-2900 Oldenburg, und

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg^b

Eingegangen am 14. Mai 1980

2,5-Dioxabicyclo[2.2.2]octane Derivatives:

Conformation of Methyl 2,6-Anhydro- α -D-hexopyranosides

Ring opening of methyl 2,6:3,4-dianhydro- α -D-altropyranoside (**5**) with KOH in water at 150 °C yields almost exclusively the hitherto unknown methyl 2,6-anhydro- α -D-mannopyranoside (**6**). ¹H NMR spectra of this compound and of all other α -anomers of this series suggest a conformation of the pyranose ring intermediate between the boat ^{2,5}B(D) and the twist boat ⁵S₁(D). This was verified by X-ray analysis of methyl 3,4-di-O-acetyl-2,6-anhydro- α -D-altropyranoside (**2**).

In unseren vorangehenden Arbeiten^{1–3} über 2,6-Anhydro-hexopyranoside haben wir alle β -Methylglycoside dieser Reihe untersucht und konnten durch ¹H-NMR-Untersuchungen und durch Röntgenstrukturanalyse am Methyl-3,4-di-O-acetyl-2,6-anhydro- β -D-talopyranosid nachweisen, daß das 2,5-Dioxabicyclo[2.2.2]octan-Gerüst dieser Verbindungen in der Weise verdrillt ist, daß der Pyranosering eine Konformation zwischen dem Boot ^{2,5}B(D) und dem Twistboot ²S₀(D) einnimmt. Die NMR-Spektren ebenfalls dargestellter α -Anomere mit *talo*-²) und *ido*-Konfiguration³) legten eine Verdrillung in entgegengesetzte Richtung nahe. Um zu überprüfen, ob dieser Befund verallgemeinbar ist, wurden die verbleibenden α -Anomeren mit *altro*- und *manno*-Konfiguration untersucht.

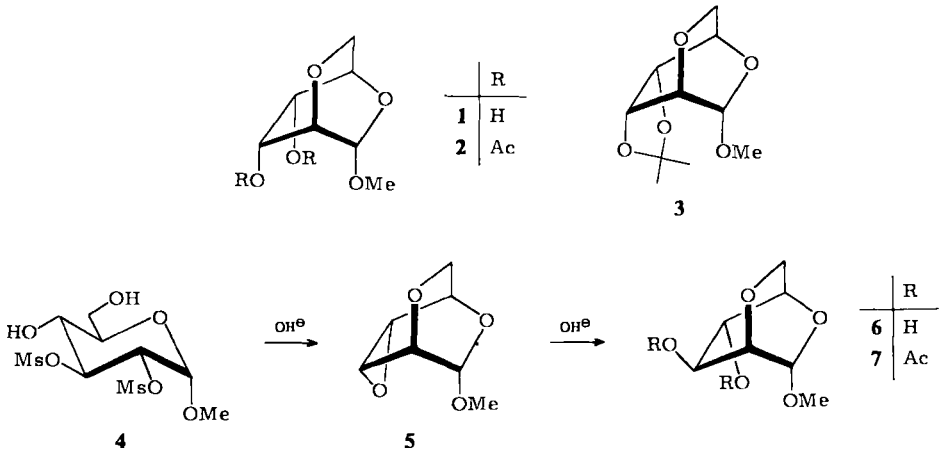
Darstellung von Methyl-2,6-anhydro- α -D-hexopyranosiden mit *altro*- und *manno*-Konfiguration

Methyl-2,6-anhydro- α -D-altropyranosid (**1**) wurde in bekannter Weise⁴) dargestellt und in das bekannte Acetat **2**⁴) und die bisher nicht beschriebene Isopropylidenverbindung **3** übergeführt. Deren physikalische Daten stimmen nicht mit denjenigen einer früher dargestellten Verbindung überein⁵), von der vermutet worden war⁴), daß es sich um **3** handeln könne.

Den Zugang zum *manno*-Derivat **6** eröffnete eine kürzlich⁶) beschriebene Synthese des Methyl-2,6:3,4-dianhydro- α -D-altropyranosids (**5**) aus Methyl-2,3-di-O-mesyl- α -D-glucopyranosid (**4**). Die Dianhydroverbindung **5** komplettiert die Serie möglicher Epoxide dieser Reihe^{2,3}).

5 erwies sich als außerordentlich basenstabil. Erst Behandlung mit 10proz. wäßrigem KOH bei 150 °C im Autoklaven führte bei annehmbaren Reaktionszeiten zur Öffnung des Epoxidringes. Diese Öffnung verläuft hoch stereo- und regioselektiv, konnten doch neben dem *manno*-Isomeren **6** nur Spuren (< 2%) des *ido*-Isomeren³) nachgewiesen und isoliert werden. Dies könnte zeigen, daß der Angriff des Hydroxid-Ions durch den Sauerstoff des Anhydrorings wesentlich weniger behindert wird als durch das Wasserstoffatom an C-6, das die Rückseite des Epoxidringes an C-4 abschirmt. Negative elektronische Effekte des Ringsauerstoffes wirken sich lediglich auf die Re-

aktionsgeschwindigkeit, nicht aber auf die Regioselektivität aus. Nimmt man eine Verdrillung des Pyranoseringes in Richtung auf eine 4S_1 -Konformation an (s. u.), so weisen die Substituenten in 3,4-Position in **6** nahezu antiperiplanare Anordnung auf, während im alternativen *ido*-Isomeren diese Substituenten nur einen Winkel von 90° bilden würden, so daß auch die Fürst-Plattner-Regel die beobachtete Regioselektivität stützen würde.



Diese Befunde erklären auch die Ergebnisse der von uns ausgeführten Umsetzung von *trans*-Halohydrinestern mit Basen über das intermediäre Epoxid mit β -*talo*-Konfiguration³⁾. Zwar würden die genannten Abschirmungseffekte auch hier Öffnungsprodukte mit β -*manno*-Konfiguration begünstigen, doch fordert die Fürst-Plattner-Regel *trans*-Anordnung der neugebildeten Substituenten, was aufgrund der nachgewiesenen Verdrillung zur 2S_0 -Konformation in der β -Reihe nur in den *ido*-Derivaten annähernd erreicht wird. Allerdings bewirken diese gegenläufigen Effekte eine deutlich verminderte Regioselektivität in bezug auf das Hauptprodukt mit *ido*-Konfiguration³⁾. Ähnliche Verhältnisse sollten auch bei der Öffnung des Methyl-2,6:3,4-dianhydro- β -D-altropyranosids²⁾ beobachtbar sein, während das α -*talo*-Isomere³⁾ wiederum hochselektiv das *manno*-Produkt liefern sollte.

6 und das Acetat **7** sind nicht die ersten Derivate der 2,6-Anhydro- α -D-*manno*-pyranose. So wurden bereits früher das Triacetat⁷⁾ und der Dimethylether des Methylglycosids⁸⁾ dargestellt, allerdings ohne NMR-spektroskopische Untersuchungen. Die NMR-Spektren der dargestellten Verbindungen **1**, **2**, **3**, **6** und **7** (vgl. Tab. 1) geben deutliche Hinweise auf eine Verdrillung des bicyclischen Systems in der vermuteten Weise. Hierfür können besonders die Kopplungskonstanten $J_{2,3}$, $J_{3,4}$ und $J_{4,5}$ herangezogen werden. Betrachtet man zunächst die β -Reihe^{2,3)}, so sollte bei einheitlicher Verdrillung in Richtung 2S_0 -Konformation $J_{2,3}$ im Falle der *talo*- und *manno*-Konfiguration klein, in der *altro*- und *ido*-Reihe hingegen groß sein. $J_{4,5}$ wäre vergleichsweise groß in der *talo*- und *ido*-Reihe und klein bei den Derivaten mit *altro*- und *manno*-Konfiguration. Dies wird auch tatsächlich beobachtet.

In diesem Zusammenhang müssen wir unsere Angaben²⁾ zu Verbindungen mit β -*altro*-Konfiguration revidieren. Die Zuordnungen der NMR-Signale zu den Wasserstoffen 2-H und 5-H müssen vertauscht werden und entsprechend auch 3-H und 4-H. Aufgrund fehlender signifikanter Fernkopplungen, die in allen anderen Fällen strukturbeweisend waren, war die bisher vorgenommene Interpretation zweifelhaft geblieben, konnte aber durch zwischenzeitlich vorgenommene Doppelresonanzexperimente eindeutig korrigiert werden.

Tab. 1. Chemische Verschiebungen (τ -Werte, TMS innerer Standard) und Kopplungskonstanten aus den NMR-Spektren der dargestellten Verbindungen

Verbindung	Chemische Verschiebungen										andere
	1-H	2-H	3-H	4-H	5-H	$\delta_{\text{m}}^{\text{H}}$	$\delta_{\text{ex}}^{\text{H}}$	OCH ₃			
1 ^{a)}	4.97 q	6.38 t	6.07 m	6.01 m	6.31 d	6.31 d	6.11 q	6.55 s			
2 ^{b)}	5.10 q	6.14 t	4.82 o	5.06 q	6.25 q	6.84 q	6.40 q	6.80 s	Acetyl 8.20 s und 8.23 s		
3 ^{c)}	4.92 t	6.13 q	5.63 o	5.76 q	5.82 t	6.34 q	5.93 q	6.52 s	Isoprop. 8.42 s und 8.65 s		
5 ^{a)}	5.11 t	5.94 q	6.41 m	6.53 q	5.67 m	6.35 q	6.09 q	6.60 s			
	(5.06 m)	5.89 q	6.39 m	6.58 m	5.63 m	6.35 q	6.00 q	6.52 s ^{d)}			
6 ^{a)}	5.00 d	6.33 m	6.02 m	6.11 m	6.42 m	6.23 d	6.08 q	6.57 s			
7 ^{d)}	5.15 d	5.96 m	5.06 m	4.32 m	6.17 m	6.52 q	6.31 q	6.81 s	Acetyl 8.30 s und 8.31 s		

Kopplungskonstanten (in Hz)									
	$J_{1,2}$	$J_{2,3}$	$J_{3,4}$	$J_{4,5}$	$J_{5,6\text{m}}$	$J_{5,6\text{ex}}$	$J_{6\text{m},6\text{ex}}$		
1	2.8	3.0			0.6	3.1	9.8	$J_{1,3}$ 1.6	
2	2.1	3.0	8.8	2.4	0.9	3.0	10.0	$J_{1,3}$ 1.4	
3	2.0	4.0	8.4	2.4	0.8	2.8	10.0	$J_{1,3}$ 1.6	
5	2.3	4.0	4.7	3.0	0.9	2.3	9.6	$J_{1,3}$ 1.6; $J_{1,5}$ 0.4; $J_{3,5}$ 0.6	
6	2.6	2.0	3.4	1.0	0.6	3.0	9.2	$J_{2,4}$ 1.0	
7	2.7	2.1	2.0	2.6	1.0	2.8	9.7	$J_{2,4}$ 0.9; $J_{3,5}$ 0.9	

a) 360 MHz in CD₃OD. — b) 270 MHz in C₆D₆. — c) 270 MHz in CDCl₃. — d) 80 MHz in C₆D₆.

Beim Übergang in die α -Reihe sollten bei angenommener Verdrillung in entgegengesetzte Richtung jeweils auch Veränderungen der genannten Kopplungskonstanten in entgegengesetzte Richtung beobachtet werden. Dies ist ebenfalls der Fall. Nimmt man die Kopplungskonstante $J_{3,4}$ bei den Derivaten mit *trans*-Anordnung der Substituenten hinzu, so vervollständigt sich das Bild: diese Kopplungskonstante sollte bei den β -manno-Derivaten größer sein als bei den Verbindungen mit β -ido-Konfiguration³⁾. Beim Übergang zur α -Reihe sollten sich die Verhältnisse umkehren. Genau dies wird beobachtet.

Um jedoch die 5S_1 (D)-Konformation bzw. eine Verdrillung des Boots ${}^{2,5}B$ (D) in diese Richtung für Methyl-2,6-anhydro- α -D-hexopyranoside zweifelsfrei nachzuweisen, wurde am Acetat **2**, von dem geeignete Kristalle erhältlich waren, eine Röntgenanalyse vorgenommen.

Molekülstruktur des Methyl-3,4-di-O-acetyl-2,6-anhydro- α -D-altropyranosids (**2**)

Die Kristall- und Molekülstruktur von **2** wurde in üblicher Weise mittels direkter Methoden^{9,10)} bestimmt (vgl. Tab. 2). In Tab. 3 finden sich die Atomparameter und in Tab. 4 Bindungslängen und Bindungswinkel. Die Abb. 1 zeigt eine ORTEP-Darstellung¹¹⁾ eines Moleküls von **2**, aus dem auch die Bezifferung der Atome hervorgeht.

Tab. 2. Kristallographische und röntgenographische Daten für Methyl-3,4-di-O-acetyl-2,6-anhydro- α -D-altropyranosid (**2**)

Summenformel $C_{11}H_{16}O_7$	Molmasse 260.24
Schmp. 101 °C (aus Aceton/Ether); $[\alpha]_D^{20} = +32.5^\circ$ ($c = 2$ in $CHCl_3$) ⁴⁾	
Orthorhombisch; Raumgruppe $P2_12_12_1$, $Z = 4$	
Gitterkonstanten: $a = 681.6(3)$ pm $c = 1492.3(9)$ pm $b = 1179.1(6)$ pm $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Zellvolumen: 1199.3×10^6 pm ³	Dichte (D_x , g \times cm ⁻³) 1.44; $F(0,0,0) = 552$
Diffraktometer Hilger u. Watts (Y 290)	Mo- K_α -Strahlung; $\lambda = 70.9261$ pm; $\mu = 0.78$ cm ⁻¹
Kristallgröße $\approx 0.2 \times 0.3 \times 0.6$ mm	Θ -Bereich $2^\circ - 25^\circ$

Anzahl der Reflexe in diesem Bereich 1151, davon 168 nicht signifikant ($|F| < 2 \sigma(I)$). Auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet. Lösung der Struktur mittels MULTAN⁹⁾ und SHELX¹⁰⁾. R -Wert der Endverfeinerung: 0.053 bzw. gewichtet $R_w = 0.030$ für 969 Reflexe. (In diesen Werten sind 14 Reflexe, nämlich 020, 031, 002, 012, 032, 122, 004, 314, 040, 011, 022, 232, 313, 078 nicht enthalten.)

Die Konformation des Pyranoseringes ergibt sich eindeutig aus der Berechnung der „Puckering“-Parameter mittels des Programmes „Ring“ von Cremer und Pople¹²⁾, denenzufolge sich alle denkbaren Konformationen auf einer Kugelschale mit dem Radius Q anordnen lassen, wobei Q ein Maß für die Gesamtabweichung von der Planarität des Ringes ist. Die Lage der jeweiligen Konformation auf der Kugelschale wird durch die Winkel Φ und Θ definiert. An den Polen ist $\Theta = 0^\circ$ bzw. 180° und gibt damit die Lage idealer Sesselkonformationen, während in Äquatorlage bei $\Theta = 90^\circ$ die Boot- und Skewkonformationen gefunden werden. Bei $\Theta 45^\circ$ bzw. 135° finden sich die Briefumschlag- und Halbsesselkonformationen. Der Winkel Φ gibt die Längengrade: bei allen Vielfachen von 60° finden sich E- und B-Konformationen, um 30° dagegen verschoben alle S- und HC-Konformationen. Im vorliegenden Fall werden folgende Werte erhalten: $Q = 0.770$; $\Phi = 111.6^\circ$; $\Theta = 93.8^\circ$ (zum Vergleich die Werte für das entsprechende β -talo-Acetat¹⁾: $Q = 0.888$; $\Phi = 132.7^\circ$; $\Theta = 90.1^\circ$). Hieraus ergibt sich, daß der Pyranosering in **2** eine Konformation zwischen ${}^{2,5}B$ (D) ($\Phi = 120^\circ$; $\Theta = 90^\circ$) und 5S_1 (D) ($\Phi = 90^\circ$; $\Theta = 90^\circ$) einnimmt.

Tab. 3. Atomparameter der C- und O-Atome mit U_{ij} der anisotropen Temperaturfaktoren ($\times 10^4$). Atomparameter der H-Atome mit U der isotropen Temperaturfaktoren ($\times 10^4$). Standardabweichungen in Klammern

(Atome)	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C-1	742(6)	6641(4)	6214(3)	336(17)	434(17)	512(17)	-11(17)	-12(17)	-52(17)
C-2	1460(6)	6258(4)	5309(3)	293(16)	493(17)	509(17)	127(17)	-15(17)	-13(17)
C-3	819(5)	5082(4)	5059(2)	273(16)	466(17)	347(15)	-42(16)	2(14)	36(17)
C-4	1154(6)	4288(3)	5847(3)	307(16)	393(17)	363(16)	11(15)	49(16)	4(17)
C-5	2424(6)	4933(4)	6514(2)	325(15)	419(17)	411(16)	6(16)	-27(16)	-83(17)
C-6	4198(6)	5379(4)	6015(3)	330(17)	555(17)	636(17)	128(17)	-98(17)	-53(17)
C-7	-2077(7)	7340(4)	6939(3)	517(18)	626(18)	665(18)	-168(18)	123(18)	38(18)
C-8	-1559(6)	5142(4)	3915(3)	480(17)	438(17)	347(16)	11(16)	-88(16)	55(18)
C-9	-3715(6)	5012(4)	3725(3)	473(17)	660(18)	526(17)	25(18)	-197(17)	-100(19)
C-10	-1484(6)	3006(4)	6016(3)	326(17)	422(17)	429(16)	54(16)	-90(17)	22(17)
C-11	-3272(6)	2729(3)	6566(3)	433(17)	499(18)	524(17)	91(16)	-44(17)	-89(17)
O-1	-1319(4)	6724(2)	6191(2)	374(14)	512(14)	544(14)	-122(13)	45(14)	26(14)
O-2	3580(4)	6228(2)	5381(2)	256(13)	569(15)	672(15)	141(14)	79(14)	-83(14)
O-3	-1195(4)	5018(3)	4778(1)	267(13)	694(15)	300(12)	18(13)	-19(11)	-4(15)
O-4	-612(4)	3957(2)	6314(1)	307(13)	390(13)	345(13)	2(12)	32(12)	-60(13)
O-5	1359(4)	5861(2)	6880(2)	484(14)	420(13)	373(12)	-27(12)	-64(13)	-33(14)
O-6	-324(4)	5348(3)	3371(2)	512(15)	1386(18)	388(13)	177(15)	48(13)	-91(17)
O-10	-906(4)	2462(2)	5393(2)	476(15)	658(14)	686(15)	-305(15)	73(15)	-92(15)
H-1	1448(18)	7457(14)	6331(12)	363(20)					
H-2	1033(18)	6806(16)	4798(13)	573(20)					
H-3	1703(18)	4742(16)	4541(14)	591(20)					
H-4	1947(18)	3536(15)	5679(12)	321(20)					
H-5	2642(18)	4437(15)	7083(13)	478(20)					
H-61	5075(17)	5787(14)	6399(12)	287(20)					
H-62	4760(18)	4754(16)	5757(14)	730(20)					
H-71	-1352(18)	8115(16)	7006(14)	783(20)					
H-72	-2175(19)	6822(16)	7488(14)	772(20)					
H-73	-3400(19)	7371(15)	6810(15)	759(20)					
H-91	-4432(19)	5669(15)	4080(14)	650(20)					
H-92	-4046(18)	5100(15)	3056(14)	597(20)					
H-93	-4016(19)	4217(16)	3856(15)	885(20)					
H-111	-4269(19)	2624(15)	6162(14)	724(20)					
H-112	-2987(18)	2134(15)	6787(14)	579(20)					
H-113	-3475(18)	3408(15)	6995(14)	595(20)					

CB 181/80, Tab. 3

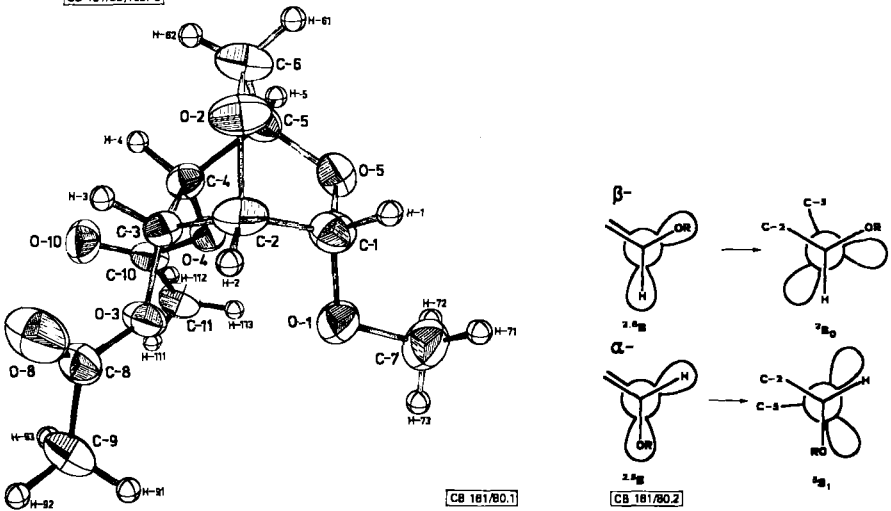


Abb. 1. ORTEP-Darstellung¹¹⁾ und Bezifferung der Atome des Methyl-3,4-di-O-acetyl-2,6-anhydro- α -D-hexopyranosids (2)

Abb. 2. Newman-Projektion entlang der Bindung C-1/O-5 von 2,6-Anhydrohexopyranosiden

Tab. 4. Bindungslängen und -winkel (pm bzw. Grad). Standardabweichungen in Klammern

C-1-C-2	150,6(6)	C-2-C-1-H-1	105,4(10)	H-71-C-7-H-72	118,5(16)
C-2-C-3	150,1(6)	C-2-C-1-O-1	108,8(3)	H-71-C-7-H-73	116,6(15)
C-3-C-4	152,1(5)	C-2-C-1-O-5	109,7(3)	H-72-C-7-H-73	97,3(15)
C-4-C-5	152,3(5)	H-1-C-1-O-1	112,5(8)	H-71-C-7-O-1	110,4(11)
C-5-C-6	151,5(6)	H-1-C-1-O-5	109,2(9)	H-72-C-7-O-1	110,2(11)
C-8-C-9	150,4(6)	O-1-C-1-O-5	111,0(3)	H-73-C-7-O-1	102,1(14)
C-10-C-11	150,6(6)				
		C-1-C-2-C-3	113,9(3)	C-9-C-8-O-3	110,9(3)
C-1-O-1	140,9(5)	C-1-C-2-H-2	112,3(10)	C-9-C-8-O-8	125,5(4)
C-1-O-5	141,7(5)	C-1-C-2-O-2	105,4(3)	O-3-C-8-O-8	123,6(4)
C-2-O-2	145,0(5)	C-3-C-2-H-2	108,0(10)		
C-3-O-3	143,7(4)	C-3-C-2-O-2	105,6(3)	C-8-C-9-H-91	107,0(9)
C-4-O-4	144,5(5)	H-2-C-2-O-2	110,4(8)	C-8-C-9-H-92	112,8(8)
C-5-O-5	142,2(5)			C-8-C-9-H-93	105,3(9)
C-6-O-2	144,0(5)	C-2-C-3-C-4	109,4(3)	H-91-C-9-H-92	106,7(14)
C-7-O-1	142,9(6)	C-2-C-3-H-3	111,5(10)	H-91-C-9-H-93	121,1(15)
C-8-O-3	132,1(4)	C-2-C-3-O-3	113,5(3)	H-92-C-9-H-93	104,1(16)
C-10-O-4	134,5(5)	C-4-C-3-H-3	104,3(11)		
C-8-O-8	119,4(5)	C-4-C-3-O-3	109,7(3)	C-11-C-10-O-4	111,0(3)
C-10-O-10	119,7(5)	H-3-C-3-O-3	108,1(9)	C-11-C-10-O-10	125,1(4)
				O-4-C-10-O-10	124,0(4)
C-1-H-1	108,9(17)	C-3-C-4-C-5	106,5(3)		
C-2-H-2	104,1(19)	C-3-C-4-H-4	113,9(10)	C-10-C-11-H-111	105,6(12)
C-3-H-3	105,9(18)	C-3-C-4-O-4	114,5(3)	C-10-C-11-H-112	102,6(11)
C-4-H-4	106,8(17)	C-5-C-4-H-4	106,3(9)	C-10-C-11-H-113	106,1(9)
C-5-H-5	104,1(19)	C-5-C-4-O-4	107,1(3)	H-111-C-11-H-112	109,5(17)
C-6-H-61	095,9(16)	H-4-C-4-O-4	108,1(9)	H-111-C-11-H-113	114,4(14)
C-6-H-62	091,5(19)			H-112-C-11-H-113	117,2(19)
C-7-H-71	104,5(18)	C-4-C-5-C-6	107,8(3)		
C-7-H-72	102,3(21)	C-4-C-5-H-5	109,5(10)	C-1-O-1-C-7	112,1(3)
C-7-H-73	092,3(14)	C-4-C-5-O-5	110,2(3)	C-2-O-2-C-6	110,9(3)
C-9-H-91	104,3(18)	C-6-C-5-H-5	118,8(8)	C-3-O-3-C-8	117,3(3)
C-9-H-92	102,9(20)	C-6-C-5-O-5	109,2(3)	C-4-O-4-C-10	115,7(3)
C-9-H-93	098,0(20)	H-5-C-5-O-5	101,1(10)	C-1-O-5-C-5	112,5(3)
C-11-H-111	091,7(18)				
C-11-H-112	079,9(19)	C-5-C-5-H-61	112,1(10)		
C-11-H-113	103,5(19)	C-5-C-6-H-62	105,2(11)		
		C-5-C-6-O-2	109,3(3)		
		H-61-C-6-H-62	113,3(13)		
		H-61-C-6-O-2	103,1(11)		
		H-62-C-6-O-2	113,9(13)		

CB 181/80, Tab. 4

Diese Verdrehung wird auch deutlich bei Betrachtung ausgewählter Torsionswinkel, die in einer idealen ^{2,5}B-Konformation Null sein sollten (Werte in Klammern für β -*talo*-Acetat¹):

$$C5 - O5 - C1 - C2 \quad -1.5^\circ \quad (20.1^\circ)$$

$$C2 - C3 - C4 - C5 \quad -9.5^\circ \quad (17.8^\circ)$$

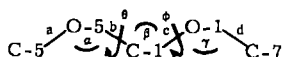
$$C5 - C6 - O2 - C2 \quad -12.2^\circ \quad (15.0^\circ)$$

Somit ist die aus NMR-Daten (s. o.) abgeleitete Vermutung bestätigt, daß α -Anomere der Methyl-2,6-anhydrohexopyranoside eine entgegengesetzte Verdrehung wie die entsprechenden β -Anomeren bevorzugen. Dies ist eine direkte Folge des Edward-Lemieux-Effektes (Anomerer Effekt)¹³. Newman-Projektionen (Abb. 2) entlang der Bindung C-1/O-5 zeigen, daß sowohl das α - als auch das β -Anomere ungünstige Wechselwirkungen mit den freien Orbitalen des Pyranose-sauerstoffes aufweisen, denen sie dadurch teilweise ausweichen können, daß die bereits genannten Konformationen eingenommen werden.

Eine eingehendere Betrachtung der Bindungsgeometrien um das anomere Zentrum gibt Tab. 5 wieder. Der Winkel Θ , der normalerweise in α -Pyranosiden 60° („*gauche*“) bzw. in β -Pyranosiden 180° („*trans*“) beträgt, liegt sowohl in **2** (α -Konfiguration) als auch im β -*talo*-Acetat¹ dazwischen. Der Winkel Φ , der die Stellung der Methylgruppe zum Ringsauerstoff an-

gibt, liegt in dem Bereich, der aufgrund des sog. Exo-Anomeren-Effektes^{14,15} erwartet werden kann („gauche“). Trotz des abweichenden Winkels Θ gibt es kaum Unterschiede in den charakteristischen Bindungsabständen^{16,17} die jeweils für α - und β -Anomere erwartet werden. Allerdings unterscheiden sich die Bindungswinkel im betrachteten Fragment teilweise vom Üblichen. Insbesondere der Winkel O5 – C1 – O1, der in beiden Anomeren annähernd gleich ist, scheint mit dem Torsionswinkel Θ gekoppelt zu sein, wird doch ein Wert eingenommen, der zwar geringer ist als normalerweise bei α -Anomeren, aber deutlich höher als bei β -Anomeren¹⁸.

Tab. 5. Bindungsgeometrien am anomeren Zentrum (Winkel in Grad; Abstände in pm)



	Θ	Φ	α	β	γ	a	b	c	d	Lit.
Durchschnittswerte α -Anomere (4C_1)	60	61 – 74	113.9 113.4	111.7 112.3	113.1	143.8 143.5	141.7 141.6	140.9 140.4	143.1	16) 17)
Durchschnittswerte β -Anomere (4C_1)	180	68 – 87	111.8 111.4	107.3 107.9	113.4	143.9 143.3	142.8 142.8	138.7 138.3	142.7	16) 17)
2	118.8	73.5	112.5	111.0	112.1	142.2	141.7	140.9	142.9	
Methyl-3,4-di-O-acetyl-2,6-anhydro- β -D-talopyranose	–99.5	–65.5	111.3	111.4	111.2	143.1	143.5	138.2	143.4	1)

Die Acetylgruppen in **2** (vgl. Abb. 1) nehmen eine Stellung ein, die auch sonst in Zuckerderivaten beobachtet wird: Die beste Ebene durch die nahezu planare Estergruppe schließt einen Winkel von 0–45° zum betreffenden H-Atom ein, wobei der Carbonylsauerstoff auf die Seite des H-Atoms zeigt¹⁹. Im vorliegenden Fall wird der Winkel an C-3 zu –34.8° und an C-4 zu –38.1° gefunden.

Frau M. Rundshagen und den Herren Drs. V. Sinnwell, F. S. Tayman, B. Meyer danken wir für die Aufnahme von NMR-Spektren. Gleichmaßen gilt unser Dank den Mitarbeitern der Rechenzentren der Universitäten Hamburg und Oldenburg.

Experimenteller Teil

Die angegebenen Schmp. sind nicht korrigiert. Drehwerte wurden in einer 10-cm-Küvette in einem Perkin-Elmer Polarimeter Mod. 241 MC bestimmt. NMR-Spektren: Bruker WP 80, WH-270 und WH-360. Alle Reaktionen wurden dünnenschichtchromatographisch an Kieselgel verfolgt (Laufmittel Essigester). Experimentelle Angaben zur Kristallstrukturanalyse vgl. Tab. 2.

Methyl-2,6-anhydro-3,4-O-isopropyliden- α -D-altropyranosid (**3**): 0.5 g 1⁴) wurden in 30 ml trockenem Aceton gelöst und nach Zusatz von 3 g wasserfreiem CuSO₄ 2 d gerührt. Filtrieren und Einengen der organischen Phase gab einen Sirup, der nach Aufnehmen in Ether/Petrolether kristallisiertes **3** lieferte (0.58 g; 95%). Schmp. 132°C; $[\alpha]_D^{20} = +33.1^\circ$ ($c = 1.2$ in CHCl₃).

C₁₀H₁₆O₅ (216.2) Ber. C 55.55 H 7.46 Gef. C 55.47 H 7.48

Methyl-2,6:3,4-dianhydro- α -D-altropyranosid (**5**): 20 g 4²⁰) wurden in 200 ml Ethanol aufgenommen und mit 120 ml 5proz. Natronlauge versetzt. Nach 4 d bei Raumtemp. wurde der Ansatz 5 d auf 40°C gehalten und schließlich 2 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde die Lösung

mit CO₂ neutralisiert und i. Vak. zur Trockne eingeengt. Der Rückstand wurde mit Ethanol extrahiert und der Extrakt ebenfalls eingeengt. Erneute Extraktion mit Essigester lieferte einen Sirup, der in Ether aufgenommen 2.3 g (26%) kristallisiertes **5** gab. Schmp. 79–80°C (Lit.⁶⁾ 78–80°C); $[\alpha]_D^{20} = +109.2^\circ$ ($c = 0.8$ in CHCl₃).

C₇H₁₀O₄ (158.2) Ber. C 53.16 H 6.37 Gef. C 52.97 H 6.40

Methyl-2,6-anhydro- α -D-mannopyranosid (6): 1.8 g **5** in 50 ml H₂O wurden nach Zugabe von 5 g KOH und 50 mg 18-Krone-6 im Autoklaven 60 h auf 150°C erhitzt. Nach Neutralisation der Lösung mit CO₂ wurde i. Vak. zur Trockne eingeengt, mit Aceton extrahiert und der zum Sirup eingeengte Extrakt säulenchromatographisch an Kieselgel **60** aufgetrennt (Elutionsmittel Aceton/Ether 1:1 v/v). Im Vorlauf 24 mg unidentifizierte Substanzen, sowie 26 mg Methyl-2,6-anhydro- α -D-idopyranosid³⁾ (1.3%); Hauptprodukt 1.48 g **6** (74%); Schmp. 77–78°C (aus Ether); $[\alpha]_D^{20} = +25.8^\circ$ ($c = 0.9$ in CHCl₃).

C₇H₁₂O₅ (176.2) Ber. C 47.73 H 6.87 Gef. C 47.70 H 6.84

Methyl-3,4-di-O-acetyl-2,6-anhydro- α -D-mannopyranosid (7): 0.1 g **6** in 10 ml wasserfreiem Pyridin wurden 6 h bei Raumtemp. mit 4 ml Ac₂O behandelt. Einengen i. Vak. und 6maliges Nachdestillieren mit Toluol i. Vak. hinterließ einen Sirup, der in Ether mit Aktivkohle behandelt wurde und aus diesem Lösungsmittel kristallisierte. Ausb. 0.12 g **7** (81%). $[\alpha]_D^{20} = -2.7^\circ$ ($c = 0.9$ in CDCl₃). Schmp. 90–92°C.

C₁₁H₁₆O₇ (260.2) Ber. C 50.76 H 6.20 Gef. C 50.88 H 6.11

Literatur

- 1) P. Köll und F. S. Tayman, Chem. Ber. **110**, 3297 (1977).
- 2) P. Köll und F. S. Tayman, Chem. Ber. **112**, 2296 (1979).
- 3) P. Köll, F. S. Tayman und K. Heyns, Chem. Ber. **112**, 2305 (1979).
- 4) D. A. Rosenfeld, N. K. Richtmyer und C. S. Hudson, J. Am. Chem. Soc. **70**, 2201 (1948).
- 5) M. Steiger und T. Reichstein, Helv. Chim. Acta **19**, 1011 (1936).
- 6) H. B. Sinclair, J. Org. Chem. **44**, 3361 (1979).
- 7) F. Micheel, W. Neier und T. Riedel, Chem. Ber. **100**, 2401 (1967).
- 8) E. D. M. Eades, D. H. Ball und L. Long jr., J. Org. Chem. **30**, 3949 (1965).
- 9) MULTAN: P. Main, M. M. Woolfson, L. Lessinger, G. Germain und J. P. Declercq. Universitäten von York, England, und Louvain, Belgien, 1974.
- 10) SHELX: G. Sheldrick, Universität Cambridge, England 1972 (Version von 1976).
- 11) C. K. Johnson, ORTEP. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA 1965.
- 12) D. Cremer und J. A. Pople, J. Am. Chem. Soc. **97**, 1354 (1975).
- 13) R. U. Lemieux, Pure Appl. Chem. **25**, 527 (1971).
- 14) R. U. Lemieux, A. A. Pavia, J. C. Martin und K. A. Watanabe, Can. J. Chem. **47**, 4427 (1969).
- 15) S. Wolfe, M.-H. Whangbo und D. J. Mitchell, Carbohydr. Res. **69**, 1 (1979).
- 16) S. Pérez und R. H. Marchessault, Carbohydr. Res. **65**, 114 (1978).
- 17) G. A. Jeffrey, J. A. Pople, J. S. Binkley und S. Vishveshwara, J. Am. Chem. Soc. **100**, 373 (1978).
- 18) D. G. Gorenstein und D. Kar, J. Am. Chem. Soc. **99**, 672 (1977).
- 19) F. Leung und H. Marchessault, Can. J. Chem. **52**, 2516 (1974).
- 20) H. B. Sinclair, Carbohydr. Res. **50**, 247 (1976).