

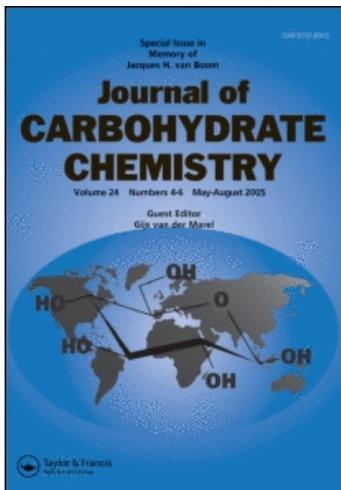
This article was downloaded by:

On: 23 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Journal of Carbohydrate Chemistry

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713617200>

### Methyl-2,6-Anhydro- $\alpha$ -D-Mannofurahosid Eine Verbesserte Darstellungsmethode Sowie Die Bestimmung Der Kristall- Und Molekolstruktur

Peter Köll<sup>a</sup>; Armin Förtsch<sup>a</sup>; Jürgen Kopf<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Fachbereich Chemie der Universität Oldenburg, Oldenburg <sup>b</sup> Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, Universität Hamburg, Hamburg 13

**To cite this Article** Köll, Peter , Förtsch, Armin and Kopf, Jürgen(1983) 'Methyl-2,6-Anhydro- $\alpha$ -D-Mannofurahosid Eine Verbesserte Darstellungsmethode Sowie Die Bestimmung Der Kristall- Und Molekolstruktur', *Journal of Carbohydrate Chemistry*, 2: 2, 189 – 200

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/07328308308057867

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/07328308308057867>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

METHYL-2,6-ANHYDRO- $\alpha$ -D-MANNOFURANOSID

EINE VERBESSERTE DARSTELLUNGSMETHODE SOWIE DIE BESTIMMUNG  
DER KRISTALL- UND MOLEKÜLSTRUKTUR

Peter Köll\* und Armin Förtsch

Fachbereich Chemie der Universität Oldenburg  
Postfach 2503, D-2900 Oldenburg

und

Jürgen Kopf

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie,  
Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Received March 28, 1983

ABSTRACT

The title compound 3, which is the first member of a new class of anhydroglycosides, was initially isolated from the methanolysis mixture of the pyranoid isomer 1 in about 1% yield. Improved yields of greater than 30 % of 3 are obtained by treating the main product of the aforementioned methanolysis, the dimethylacetal 2, with a catalytic amount of *p*-toluenesulfonic acid in boiling xylene. 3 (C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>) crystallizes from diisopropyl ether in the monoclinic space group P2<sub>1</sub> (Z=2) with a = 552.4(1), b = 685.2(1), c = 1052.9(3) pm,  $\alpha$  = 90.0,  $\beta$  = 98.95(6) and  $\gamma$  = 90.0°. The structure was solved by X-ray crystal structure analysis using direct methods to R indices of 0.036 and 0.045, respectively, for 1180 independent reflections. The furanoid ring in 3 adopts a conformation intermediate between <sup>2</sup>T<sub>3</sub>(D) and E<sub>3</sub>(D) (puckering parameters: Q = 48.9 pm;  $\phi$  = 102.4°). The oxane ring adopts an <sup>a2</sup>C<sub>4</sub>5(D) conformation, which is heavily distorted by flattening at C-6 (puckering parameters: Q = 64.2 pm;  $\phi$  = 58.1° and  $\theta$  = 159.5°). Orientation of the glycosidic methyl group is in accord with the *exo*-anomeric effect. The molecules of 3 are interchained in three dimensions by a system of hydrogen bonds.

## EINLEITUNG

Furanosen zeichnen sich im Gegensatz zu Pyranosen im allgemeinen durch große konformative Flexibilität aus. In der Regel werden relativ große Bereiche bevorzugter unterschiedlicher Konformationen eingenommen. Durch Einbindung in bi- bzw. tricyclische Systeme kann diese Beweglichkeit jedoch erheblich eingeschränkt werden. So werden in der Reihe der 1,6-Anhydrohexofuranosen<sup>1</sup> und den Klassen der 1,5-Anhydropento-<sup>2</sup> und -hexofuranosen<sup>3</sup> sowie 2,6-Anhydroheptulofuranosen<sup>4</sup> regelhaft die sonst nicht beobachtbaren  $E_0$ -Konformationen gefunden, wie insbesondere auch durch Röntgenstrukturanalyse an ausgewählten Beispielen nachgewiesen wurde.<sup>5,6</sup> Gleiches gilt für die noch starrereren tricyclischen 1,5:3,6-Dianhydrohexofuranosen,<sup>7</sup> von deren gluco-Isomeren die Struktur ebenfalls genau bekannt ist.<sup>8</sup> Demgegenüber werden die Fünfringe in den 1,6-Anhydrohexofuranosen durch weitere Verbrückung in andere Konformationen gezwungen, wie wir an 1,6:3,5-<sup>6,9</sup> und 1,6:2,5-Dianhydrohexofuranosen<sup>10</sup> zeigen konnten.

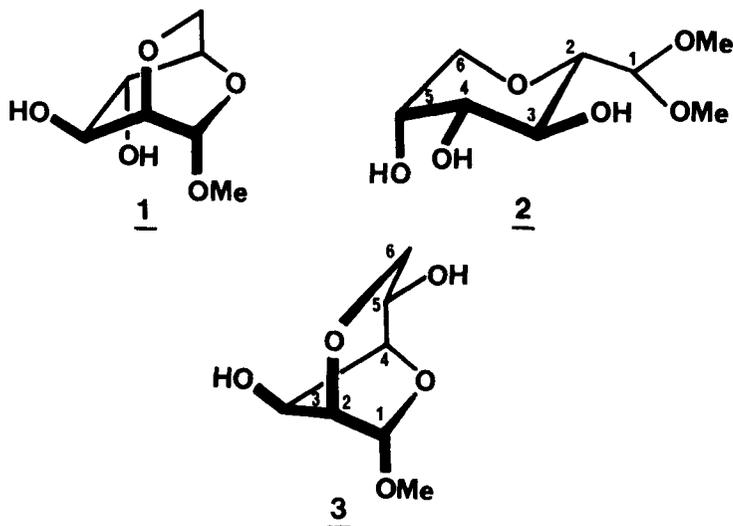
Neben diesen Anhydrozuckern, die alle innere Glycoside darstellen, sind weitere verbrückte furanoide Zucker darstellbar, deren Lactolring aber bei hoher Ringspannung durch ein externes Aglycon fixiert werden muß. Hier sind insbesondere die 3,6-Anhydrofuranosen zu nennen, deren Untersuchung eine noch vergleichbar hohe Flexibilität des Furanoserings ergeben hat, wenn auch der Bereich möglicher Konformationen deutlich eingeschränkt ist.<sup>11</sup> Hiervon leiten sich wiederum die äußerst starren Methyl-2,5:3,6-dianhydromannofuranoside ab, die wir kürzlich darstellen konnten.<sup>12</sup> Diese Verbindungen enthalten gleichermaßen das Grundsystem der 2,5-Anhydrohexofuranoside, von denen bisher aber kein Vertreter bekannt wurde. Denkbar sind schließlich noch 2,6-Anhydrofuranoside mit gulo-, galacto-, altro- oder manno-Konfiguration. Hiervon konnten wir das manno-Isomere bereits als Nebenprodukt der Methanolyse des pyranoiden Isomeren in geringer Ausbeute isolieren.<sup>13</sup> Zwischenzeitlich konnten wir die Synthese verbessern sowie eine

Röntgenstrukturanalyse an diesem ersten bekannten Vertreter dieser Verbindungsklasse durchführen.

### ERGEBNISSE UND DISKUSSION

#### Darstellung der Titelverbindung 3

Die Synthese des Methyl-2,6-anhydro- $\alpha$ -D-mannopyranosids (1), das erstmals von uns dargestellt worden war,<sup>14</sup> konnte kürzlich erheblich verbessert werden. 1 ist nun in fünf Stufen aus Methyl- $\alpha$ -D-glucopyranosid in guter Ausbeute zugänglich.<sup>15</sup> Wird 1 in Methanol mit HCl behandelt entsteht als Hauptprodukt das Dimethylacetal 2,<sup>13</sup> das bereits früher von Micheel und Mitarb. bei der Desaminierung von 2-Amino-2-desoxy-1,6-anhydro- $\beta$ -D-glucopyranose erhalten werden konnte.<sup>16</sup> Als Nebenprodukte werden neben nicht



umgesetzter Ausgangsverbindung 1 dessen  $\beta$ -Anomeres sowie in geringer Ausbeute (ca. 1%) die Titelverbindung 3 isoliert.<sup>13</sup>

Wir fanden, daß die Ausbeute an 3 erheblich verbessert werden kann, wenn man vom Dimethylacetal 2 ausgeht und dieses mit einer katalytischen Menge p-Toluolsulfonsäure in wasserfreiem Xylol am Rückfluß kocht und hierbei gebildetes Methanol azeotrop

abdestilliert. Als weitere Produkte entstehen 1 und dessen  $\beta$ -Anomeres, nach deren säulenchromatographischer Abtrennung 3 in einer Ausbeute von 32% kristallin gewonnen werden kann. Die analoge Behandlung von 1 liefert hingegen wiederum nur geringe Mengen von 3.

Obwohl intensiv auch nach dem  $\beta$ -Anomeren von 3 gesucht wurde, konnte dieses nicht im Reaktionsgemisch gefunden werden. Dies ist aber verständlich, da es in diesem Anomeren zu einer erheblichen sterischen Wechselwirkung zwischen der Methoxygruppe und der Methylengruppe in 6-Stellung kommen sollte, die in 3 nicht auftreten kann.

Die im vorliegenden Fall angewandte Anhydridisierungsmethode wurde von uns bereits in ähnlicher Weise mit Erfolg bei der Synthese von 1,6-Anhydrohexofuranosen eingesetzt.<sup>17</sup> Allerdings wurde in diesen Fällen nicht Methanol, sondern Essigsäure mit Xylol aus den Reaktionslösungen ausgekrist.

#### Kristall- und Molekülstruktur von 3

Die Kristall- und Molekülstruktur von 3 wurde in üblicher Weise mittels direkter Methoden unter Verwendung der Programme MULTAN<sup>18</sup> und SHELX<sup>19</sup> bestimmt (vergl. Tab. 1). In Tabelle 2 sind die Atomparameter der C- und O-Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}$ , sowie in Tabelle 3 die Atomparameter der H-Atome mit isotropen Temperaturfaktoren  $U$  angegeben. Die Tabellen 4 und 5 schließlich enthalten die Bindungslängen bzw. Bindungswinkel sowie ausgewählte Torsionswinkel. Die Abbildung 1 zeigt eine ORTEP-Darstellung<sup>20</sup> eines Moleküls von 3, aus der auch die Bezifferung der Atome hervorgeht.

Bei Betrachtung der Bindungslängen in Tabelle 4 fällt der kurze Abstand C-1/O-1 mit 139.0 pm auf. Derartige Werte werden jedoch generell in Glycosiden beobachtet.<sup>21</sup> Ungewöhnlich ist die Aufweitung der C-1/O-4-Bindung, die normalerweise ebenfalls verkürzt ist. Die Bindungswinkel (vergl. Tab. 5) weichen im Furanoseteil erheblich von idealen Tetraederwinkeln ab und weisen mit ihrer generellen Stauchung auf ein beträchtliches

TABELLE 1

Kristallographische und röntgenographische Daten für 3

Summenformel $C_7H_{12}O_5$	Molmasse 176.2
Schmp. 83-84°C (aus Diisopropyl-ether)	$[\alpha]_D^{20} = +118.8^\circ$ (c = 0.9 in MeOH)
Monoklin; Raumgruppe $P2_1$	Z = 2
Gitterkonstanten a = 552.4(1) pm b = 685.2(1) pm	c = 1052.9(3) pm $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ; $\beta = 98.95(6)^\circ$
Zellvolumen: $393.68 \cdot 10^6$ pm <sup>3</sup>	Dichte ( $D_x$ , g · cm <sup>-3</sup> ) 1.49; F(0,0,0) = 188
Diffraktometer Hilger u. Watts (Y 290)	Mo-K $\alpha$ -Strahlung; $\lambda = 70.9261$ pm; $\mu = 0.82$ cm <sup>-1</sup>
Kristallgröße ca. 0.5 x 0.6 x 0.6 mm; $\theta$ - Bereich 3 - 30°	
Anzahl der Reflexe in diesem Bereich 1247, davon 67 nicht signifikant ( $IFI < 3\sigma(F)$ ). Auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet. Lösung der Struktur mittels MULTAN <sup>18</sup> und SHELX. <sup>19</sup> R-Wert der Endverfeinerung 0.036 bzw. gewichtet 0.045 für 1180 Reflexe. Rechnungen wurden auf den Rechnern Siemens 7.882 der Rechenzentren der Universitäten Hamburg und TR 440 Oldenburg durchgeführt.	

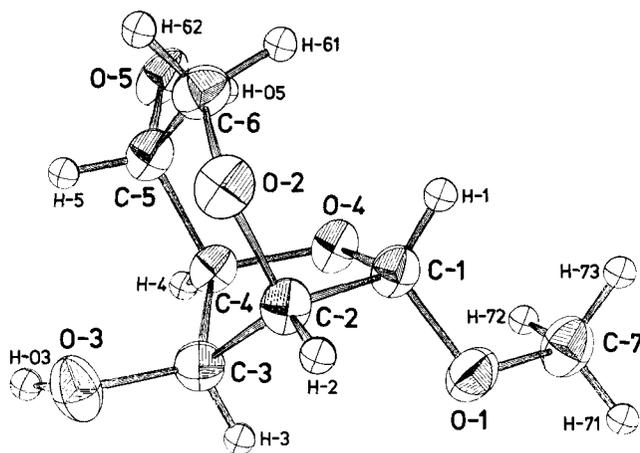
Abbildung 1: ORTEP-Darstellung<sup>20</sup> und Bezifferung der Atome von 3

TABELLE 2

Atomparameter der C- und O-Atome mit  $U_{ij}$  der anisotropen Temperaturfaktoren ( $\times 10^4$ ).

Standardabweichungen in Klammern

Atom	x	y	z	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
O-1	8302(3)	3804(0)	10107(1)	345(6)	483(9)	273(6)	-44(6)	37(5)	-105(7)
O-2	10017(2)	1760(3)	7225(1)	226(5)	395(7)	356(7)	-18(6)	60(5)	47(6)
O-3	9751(3)	5636(4)	6421(2)	285(7)	514(10)	381(7)	133(7)	26(5)	-45(7)
O-4	5536(2)	3254(3)	8232(1)	187(5)	466(8)	281(6)	-29(6)	42(4)	-17(6)
O-5	3600(2)	1848(4)	5648(1)	245(6)	651(11)	329(7)	-164(8)	46(5)	-109(7)
C-1	7852(3)	2722(4)	8978(2)	226(7)	365(10)	270(8)	-10(8)	24(6)	-25(7)
C-2	9743(3)	3261(4)	8131(2)	182(6)	374(10)	270(7)	14(8)	14(5)	-13(7)
C-3	8540(3)	5045(4)	7436(2)	224(7)	342(9)	311(8)	1(8)	17(6)	-25(7)
C-4	5971(3)	4190(4)	7061(12)	190(7)	352(9)	293(8)	-23(7)	5(6)	17(7)
C-5	5972(3)	2659(4)	6031(2)	206(7)	418(10)	283(8)	-49(8)	31(6)	-35(7)
C-6	7751(4)	1025(4)	6534(2)	302(8)	362(10)	360(10)	-74(8)	68(7)	-15(8)
C-7	6671(4)	3321(5)	10982(2)	387(10)	532(13)	312(9)	-24(10)	105(7)	3(10)

TABELLE 3

Atomparameter der H-Atome mit U der isotropen Temperaturfaktoren ( $\times 10^{-3}$ ). Standardabweichungen in Klammern.

Atom	x	y	z	U
H-1	777(5)	135(4)	912(2)	33(6)
H-2	1121(4)	337(4)	863(2)	25(5)
H-3	861(4)	602(4)	809(2)	24(5)
H-4	470(5)	504(5)	670(2)	35(6)
H-5	644(4)	330(4)	526(2)	31(6)
H-61	694(5)	9(4)	707(2)	35(6)
H-62	822(5)	35(5)	583(3)	34(6)
H-71	732(8)	401(8)	1181(4)	93(14)
H-72	501(6)	356(6)	1051(3)	63(10)
H-73	654(7)	189(8)	1118(4)	89(13)
H-03	879(5)	621(5)	580(3)	37(7)
H-05	295(5)	183(5)	631(3)	39(6)

TABELLE 4

Bindungslängen (in pm). Standardabweichungen in Klammern.

C-1 - C-2	152.1(2)	C-4 - O-4	144.2(2)	C-5 - H-5	99.5(26)
C-2 - C-3	152.3(3)	C-5 - O-5	142.3(2)	C-6 - H-61	100.7(29)
C-3 - C-4	152.9(3)	C-6 - O-2	143.8(2)	C-6 - H-62	94.1(27)
C-4 - C-5	150.9(3)	C-7 - O-1	142.5(3)	C-7 - H-71	100.7(47)
C-5 - C-6	152.9(3)	C-1 - H-1	95.5(29)	C-7 - H-72	99.0(32)
C-1 - O-1	139.0(2)	C-2 - H-2	89.6(22)	C-7 - H-73	100.9(55)
C-1 - O-4	144.0(2)	C-3 - H-3	95.6(25)	O-3 - H-03	87.4(31)
C-2 - O-2	142.6(2)	C-4 - H-4	94.3(27)	O-5 - H-05	83.0(28)
C-3 - O-3	140.6(2)				

TABELLE 5

Bindungswinkel sowie ausgewählte Torsionswinkel (in Grad).  
Standardabweichungen in Klammern.

C-1 - 0-1 - C-7	112.5(2)	0-4 - C-4 - C-3	102.8(1)
C-2 - 0-2 - C-6	114.6(1)	0-4 - C-4 - C-5	108.9(2)
C-3 - 0-3 - H-03	113.5(18)	C-3 - C-4 - C-5	110.3(1)
C-4 - 0-4 - C-1	109.1(1)	0-4 - C-4 - H-4	113.8(15)
C-5 - 0-5 - H-05	105.6(19)	C-3 - C-4 - H-4	118.0(17)
0-1 - C-1 - 0-4	110.9(2)	C-5 - C-4 - H-4	102.9(16)
0-1 - C-1 - C-2	108.9(2)	0-5 - C-5 - C-4	111.8(2)
0-4 - C-1 - C-2	104.6(1)	0-5 - C-5 - C-6	109.0(2)
0-1 - C-1 - H-1	113.2(15)	C-4 - C-5 - C-6	109.4(2)
0-4 - C-1 - H-1	106.0(15)	0-5 - C-5 - H-5	106.5(14)
C-2 - C-1 - H-1	112.8(15)	C-4 - C-5 - H-5	108.3(17)
0-2 - C-2 - C-1	111.8(2)	C-6 - C-5 - H-5	111.9(15)
0-2 - C-2 - C-3	110.0(1)	0-2 - C-6 - C-5	112.4(2)
C-1 - C-2 - C-3	100.9(1)	0-2 - C-6 - H-61	111.5(15)
0-2 - C-2 - H-2	105.4(16)	C-5 - C-6 - H-61	110.1(15)
C-1 - C-2 - H-2	108.8(14)	0-2 - C-6 - H-62	104.4(16)
C-3 - C-2 - H-2	120.2(19)	C-5 - C-6 - H-62	109.2(17)
0-3 - C-3 - C-2	111.9(2)	H-61 - C-6 - H-62	109.0(24)
0-3 - C-3 - C-4	116.5(2)	0-1 - C-7 - H-71	105.9(24)
C-2 - C-3 - C-4	97.7(2)	0-1 - C-7 - H-72	105.5(18)
0-3 - C-3 - H-3	111.9(14)	0-1 - C-7 - H-73	115.4(23)
C-2 - C-3 - H-3	104.6(15)	H-71 - C-7 - H-72	122.2(35)
C-4 - C-3 - H-3	112.7(14)	H-71 - C-7 - H-73	108.1(38)
		H-72 - C-7 - H-73	100.2(34)
C-7 - 0-1 - C-1 - 0-4	68.1	C-1 - C-2 - 0-2 - C-6	47.9
0-4 - C-1 - C-2 - C-3	33.0	C-2 - 0-2 - C-6 - C-5	46.0
C-1 - C-2 - C-3 - C-4	-47.2	0-2 - C-6 - C-5 - C-4	-43.2
C-2 - C-3 - C-4 - 0-4	45.4	C-6 - C-5 - C-4 - C-3	59.8
C-3 - C-4 - 0-4 - C-1	-26.4	C-5 - C-4 - C-3 - C-2	-70.6
C-4 - 0-4 - C-1 - C-2	-4.2	C-4 - C-3 - C-2 - 0-2	71.0

Maß an Ringspannung hin. Dieser Effekt ist um C-3 am größten (Winkel C-2/C-3/C-4  $97.7^\circ$ ).

Die Ringkonformationen in 3 lassen sich aus den Torsionswinkeln (vergl. Tab. 5) ablesen. Eine genauere Beschreibung ergibt sich jedoch aus der Berechnung der "Puckering-Parameter" nach Cremer und Pople.<sup>22</sup> Diese Parameter betragen für den Furanosering  $Q = 48.9$  pm und  $\phi = 102.4^\circ$ , wobei  $Q$  die Gesamtdeformation angibt und der Wert von  $\phi$  auf eine zwischen  ${}^2T_3(D)$  und  $E_3(D)$  liegende Konformation hinweist (Im Falle einer reinen  $E_3(D)$ -Konformation sollte der Torsionswinkel C-4/O-4/C-1/C-2  $0^\circ$  sein, beträgt stattdessen aber  $-4.2^\circ$ ). Für den Oxanring ergeben sich die Werte  $Q = 64.2$  pm,  $\phi = 58.1^\circ$  und  $\theta = 159.5^\circ$ , was beinhaltet, daß dieser Ring bei einer erheblichen Gesamtdeformation in einer  ${}^a2C_{a5}(D)$ -Sesselkonformation vorliegt, die an C-6 stark in Richtung auf ein Halbboot abgeflacht ist.

Die Orientierung des Aglycons entspricht den Erfordernissen des Exo-Anomeren-Effektes.<sup>21,23</sup> Der die gauche-Orientierung ausweisende Torsionswinkel C-7/O-1/C-1/O-4 hat den Wert  $68.1^\circ$ .

Die Moleküle von 3 werden im Kristall durch ein System von Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten, an denen neben den Hydroxylgruppen an C-3 und C-5 auch der Sauerstoff O-2 der Anhydrobrücke beteiligt ist. Dieser fungiert als Akzeptor für H-05 eines Nachbarmoleküls. Der Sauerstoff O-5 wiederum ist selbst Akzeptor für H-03 eines anderen Nachbarmoleküls. O-3 ist lediglich Donor. Im Einzelnen werden folgende Abstände und Winkel beobachtet (Abstände in pm):

O-3 87.4 H-03  $\dots\dots\dots$  O-5' (Winkel:  $166^\circ$ )

O-5" 83.0 H-05"  $\dots\dots\dots$  O-2 (Winkel:  $153^\circ$ )

Diese Werte sind natürlich mit den Unsicherheiten der Positionsbestimmungen der H-Atome belastet. Hier bietet sich eine einfache Standardisierung der O-H-Bindungsabstände auf  $97.0$  pm

an, wobei die jeweiligen gemessenen Bindungen entweder in Richtung der Bindungen verlängert oder verkürzt werden. Die so erhaltenen Positionen kommen denen durch Neutronenbeugung bestimmten nahe.<sup>24</sup>

## EXPERIMENTELLES

### Allgemeine Methoden

Der angegebene Schmp. ist nicht korrigiert. - Der Drehwert wurde in einer 10-cm-Küvette mit einem Perkin-Elmer-Polarimeter Modell 241 MC bestimmt. - Die Reaktionen wurden dünn-schicht-chromatographisch an Kieselgel (Merck) verfolgt.

Methyl-2,6-anhydro- $\alpha$ -D-mannofuranosid (3). 0.45 g (2.2 mmol) 2.6-Anhydro-D-mannose-dimethylacetal (2)<sup>13,16</sup> werden in 300 ml frisch destilliertem o-Xylol aufgenommen. Nach Abdestillieren von 50 ml Lösungsmittel wird im Verlauf von 5 h eine Lösung von 0.1 g wasserfreier p-Toluolsulfonsäure in 50 ml Xylol unter intensivem Rühren in die siedende Lösung getropft. Hierbei werden ca. 20 ml Lösungsmittel über einen Kolonnenkopf abgenommen. Im Verlauf von weiteren 30 h werden weitere 50 ml Xylol langsam abdestilliert. Die erkaltete Reaktionslösung wird mit wenig verdünnter wässriger NaHCO<sub>3</sub>-Lösung mehrmals extrahiert, die wässrigen Phasen i.Vak. eingengt und der Rückstand mit Essigsäureethylester extrahiert. Diese Extrakte werden säulenchromatographisch an Kieselgel 60 (Merck) mit Essigester als Elutionsmittel getrennt. Als 1. Fraktion werden 0.12 g 3 (32%) nach Kristallisation aus Diisopropyl-ether mit Schmp. 83-84°C erhalten.  $[\alpha]_D^{20} = +118.8^{\circ}$  (c = 0.9 in Methanol (Lit.:<sup>13</sup> Schmp. 84-85°C;  $[\alpha]_D^{20} = +95.4^{\circ}$  (c = 0.4 in CHCl<sub>3</sub>)). NMR-Spektrum identisch mit Literaturangaben.<sup>13</sup>

Als weitere Fraktion können ca. 0.045 g 1 neben 0.015 g Methyl-2,6-anhydro- $\beta$ -D-mannopyranosid isoliert werden.

15. P. Köll, H. Komander und J. Kopf, Chem. Ber. 113, 3919 (1980).
16. F. Micheel, W. Neier und T. Riedel, Chem. Ber. 100, 2401 (1967).
17. P. Köll, Tetrahedron Lett., 51 (1978).
18. P. Main, M.M. Woolfson, L. Lessinger, G. Germain und J.P. DeClercq, MULTAN. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data. Universitäten York, England and Louvain, Belgien (1974).
19. G. Sheldrick, SHELX. Universität Cambridge, England (1976).
20. C.K. Johnson, ORTEP. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, U.S.A. (1965).
21. S. Pérez und R.H. Marchessault, Carbohydr. Res. 65, 114 (1978); G.A. Jeffrey, J.A. Pople, J.S. Binkley und S. Vishveshwara, J. Am. Chem. Soc. 100, 373 (1978).
22. D. Cremer und J.A. Pople, J. Am. Chem. Soc. 97, 1354 (1975).
23. R.U. Lemieux, A.A. Pavia, J.C. Martin und K.A. Watanabe, Can. J. Chem. 47, 4427 (1969); S. Wolfe, M.-H. Whangbo und D.J. Mitchell, Carbohydr. Res. 69, 1 (1979).
24. G.A. Jeffrey und S. Takagi, Acc. Chem. Res. 11, 264 (1978).

DANKSAGUNG

Den Mitarbeitern der Rechenzentren der Universität Hamburg und Oldenburg danken wir für ihre Mitwirkung bei den kristallographischen Rechnungen sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

LITERATURVERZEICHNIS

1. P. Köll, H.-G. John und J. Schulz, Liebigs Ann. Chem., 613 (1982).
2. P. Köll, S. Deyhim und K. Heyns, Chem. Ber. 106, 3565 (1973).
3. P. Köll, Chem. Ber. 106, 3559 (1973), und dort zitierte Literatur.
4. P. Köll, S. Deyhim und K. Heyns, Chem. Ber. 111, 2909 (1978).
5. J. Lechat und G.A. Jeffrey, Acta Cryst., B 28, 3410 (1972); W. Dreissig und P. Luger, Acta Cryst., B 29, 1409 (1973).
6. P. Köll, J. Schulz und U. Behrens, Chem. Ber. 112, 2068 (1979).
7. G.R. Bedford und D. Gardiner, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 267 (1965).
8. J. Kopf und P. Köll, Acta Cryst., B 34, 2502 (1978).
9. U. Behrens, J. Schulz und P. Köll, Carbohydr. Res. 70, 150 (1979).
10. P. Köll, H.-G. John und J. Kopf, Liebigs Ann. Chem., 626 (1982).
11. P. Köll, H. Komander und B. Meyer, Liebigs Ann. Chem., eingereicht.
12. P. Köll, J.O. Metzger und B. Meyer, Liebigs Ann. Chem., eingereicht.
13. P. Köll und H. Komander, Liebigs Ann. Chem., 1960 (1981).
14. P. Köll, F.S. Tayman und K. Heyns, Chem. Ber. 112, 2305 (1979).