

Konformationsanalyse von Pyranosen mit ^{13}C -Resonanz*

Summary

The utility of ^{13}C -NMR spectroscopy as a tool for conformational analysis in carbohydrate chemistry is described. The ^{13}C atoms of axially oriented methoxy groups of methylglycosides absorb 1.5 to 2 ppm towards higher field than the equatorially oriented anomeric methoxy carbons. According to this rule in solution the methyl-D-arabinopyranosides should be present predominantly in the 1C -conformation.

Bei der Konformationsanalyse von Kohlenhydraten hat die Protonenresonanz wesentliche Beiträge geleistet¹⁻³. Die Anwendung der ^{13}C -Resonanz zur Lösung von Konformationsfragen ist kürzlich beschrieben worden⁴⁻⁷. Zur Unterscheidung von Anomerenpaaren eignet

sich am besten das Signal von C-Atom 1 einer Pyranose, da dieses von allen übrigen Pyranose-C-Atomen charakteristisch abgesetzt bei tiefstem Feld erscheint. In den meisten Fällen liegen die Resonanzen anomerer C-Atome mit axialen OH-Gruppen um 4 ppm bei höherem Feld als die mit äquatorialen^{5,6}.

Diese Regel wird jedoch im Fall von D-Mannose (IV), D-Lyxose (VI) und D-Ribose (VII) durchbrochen (vgl. Tabelle 1). Da die Anomeren α -D-Lyxose, α -D-Ribose und β -D-Ribose in Lösung als C1- und 1C-Konformere nebeneinander vorliegen, könnten die außergewöhnlich geringen Differenzen von $\delta\text{C-1}_\alpha$ minus $\delta\text{C-1}_\beta$ der Zucker VI und VII erklärt werden, dies trifft jedoch nicht für D-Mannose (IV) zu. In Lösung liegen beide Anomere von IV in der C1-Konformation vor^{3,8} (vgl. Abbildung). Die ^{13}C -chemische Verschiebung des anomeren Kohlenstoffatoms 1 wird daher außer durch induktive Substi-

* Eingegangen am 26. März 1971. 8. Mitteilung über PFT- ^{13}C -NMR-Spektroskopie. 7. Mitteilung, E. BREITMAIER, G. JUNG und W. VOELTER, *Angew. Chem.*, im Druck.

¹ R. U. LEMIEUX, R. K. KULLNIG, H. J. BERNSTEIN und W. G. SCHNEIDER, *J. Amer. Chem. Soc.* **79** (1957) 1005.

² R. U. LEMIEUX und J. D. STEVENS, *Can. J. Chem.* **44** (1966) 249.

³ S. J. ANGYAL, *Angew. Chem.* **81** (1969) 172.

⁴ D. K. DALLING und D. M. GRANT, *J. Amer. Chem. Soc.* **89** (1967) 6612.

⁵ D. E. DORMAN und J. D. ROBERTS, *J. Amer. Chem. Soc.* **92** (1970) 1355.

⁶ A. S. PERLIN, B. CASU und H. J. KOCH, *Can. J. Chem.* **48** (1970) 2596.

⁷ E. BREITMAIER, W. VOELTER, G. JUNG und C. TÄNZER, *Chem. Ber.*, im Druck.

⁸ M. RUDRUM und D. F. SHAW, *Chem. Soc.* 1965, 52.

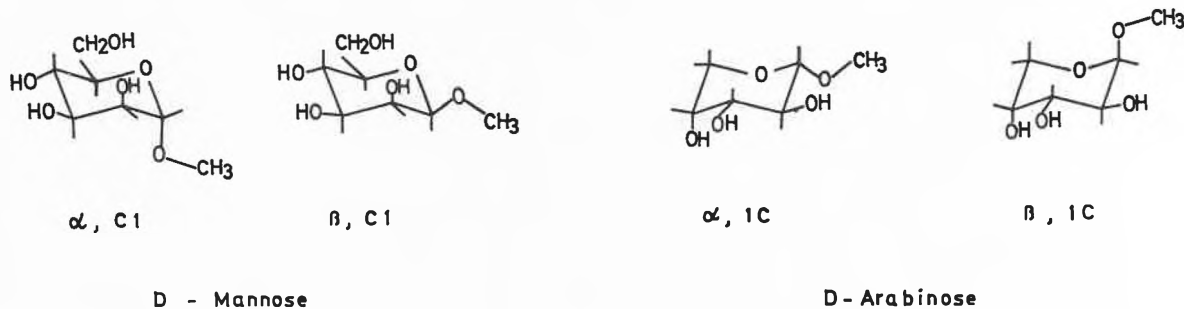


Tabelle 1. ^{13}C -chemische Verschiebungsdifferenzen von anomeren C-Atomen bei Pyranosen bzw. Methylgruppen von Methylglykosiden in ppm, bezogen auf Tetramethylsilan als Standard

Zucker		$\delta C-1_{\alpha}$ minus $\delta C-1_{\beta}$ von Hexosen und Pentosen	$\delta O-CH_{3\alpha}$ minus $\delta O-CH_{3\beta}$ von Methylglykosiden
D-Allose	I	- (+ 0,7) ^b	-
D-Galaktose	II	+ 4,2 ^a (+ 4,3) ^b	+ 1,7
D-Glucose	III	+ 3,9 ^a (+ 3,8) ^b	+ 2,0
D-Mannose	IV	- 0,6 ^a (- 0,5) ^b	+ 1,5
L-Arabinose	V	- 4,1 ^a (- 4,2) ^b	-
D-Arabinose	Va		- 1,85
D-Lyxose	VI	0 ^a (0) ^b	-
D-Ribose	VII	- 0,5 ^a	-
D-Xylose	VIII	+ 4,5 ^a (+ 4,5) ^b	+ 1,9

^a vgl. ⁶, ^b vgl. ⁵

tuenteneffekte an C1 und solchen benachbarter Atomgruppen auch stark durch sterische Effekte beeinflusst⁹.

Erwartungsgemäß sollten die ^{13}C -Resonanzen der Methoxysignale von Methylglykosiden durch sterische und induktive Effekte des Pyranoserings weniger be-

einflusst werden als die anomeren C1-Atome, da die Methylgruppen durch eine Ätherbrücke vom Ring getrennt sind. Daher synthetisierten wir die anomeren Paare von Methylglykosiden der Zucker II¹⁰, III¹⁰, IV¹¹, V¹² und VIII¹⁰. Die ^{13}C -Signale der axial orientierten Methoxygruppen absorbieren stets bei höherem Feld als die der äquatorial orientierten (vgl. Tabelle 1). Die Werte von $\delta O-CH_{3\alpha}$ minus $\delta O-CH_{3\beta}$ liegen in dem eng begrenzten absoluten Bereich von 1,5 bis 2 ppm. Somit kann die Konformation einer Pyranose eindeutiger an der ^{13}C -Resonanzlage der Methoxygruppe des Methylglykosids erkannt werden als an der Signallage des anomeren C1-Atoms. Nach dieser Regel müßten die Methyl- α -D-arabinopyranoside (Va) in Lösung in der 1C-Konformation vorliegen, da das Signal von $O-CH_3$ des α -Anomeren bei tieferem Feld erscheint als das des β -Anomeren (vgl. Abbildung).

W. VOELTER, E. BREITMAIER, R. PRICE und G. JUNG
Chemisches Institut der Universität D-74 Tübingen,
Wilhelmstraße 33

¹⁰ E. FISCHER, *Chem. Ber.* 28 (1895) 1145.

¹¹ E. FISCHER und L. BEENSCH, *Chem. Ber.* 29 (1896) 2927.

¹² C. S. HUDSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 47 (1925) 265.

⁹ J. D. ROBERTS, F. J. WEIGERT, J. I. KROSCWITZ und H. J. REICH, *J. Amer. Chem. Soc.* 92 (1970) 1338.