

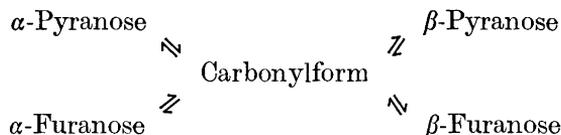
Ein Beitrag zur Bestimmung der absoluten Konfiguration der Anomeren von D-Glucose und D-Mannose durch Änderung der Leitfähigkeit während der Mutarotation in Borsäurelösung

JAKOB BLOM

Tuborg Brauereien, Kopenhagen, Dänemark

Böeseken¹ kam durch Untersuchungen über die Änderung der Leitfähigkeit während der Mutarotation von Zuckern in wässrigen Borsäurelösungen zu dem Resultat, dass α -D-Glucose und β -D-Mannose *cis*-ständige Gruppierung der Hydroxylgruppen bei C₁ und C₂ haben. Im Lichte der neueren Anschauungen über die sterischen Verhältnisse der Stuhl-Konformationen von Pyranosen lassen die experimentellen Daten von Böeseken sich nur mit *trans*-ständiger Gruppierung der Hydroxylgruppen bei C₁ und C₂ in α -D-Glucose und β -D-Mannose korrelieren. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit meinen früheren Untersuchungen² über die Säurehydrolyse der Methylglykoside und über die Bromoxydation von Aldosen.

”Unter der Erscheinung Mutarotation verstehen wir im weitesten Sinne jede Reaktion, die sich im Polarimeter verfolgen lässt, im engeren Sinne jedoch nur monomolekulare Reaktionen, bei denen eine optisch aktive Verbindung durch blosses Lösen in einem geeigneten Lösungsmittel teilweise in eine andere Modifikation übergeht. Der weitaus wichtigste Fall ist die Mutarotation der Zucker” (Sørensen³). Eine frisch bereitete Lösung von Kristallen eines reduzierenden Zuckers ändert mit der Zeit ihre optische Drehung; nach einiger Zeit wird die Drehung konstant, indem Gleichgewicht eintritt. Folgendes Schema gibt die wichtigsten Vorgänge während der Mutarotation wieder:



Die Konzentration der als Zwischenstufe auftretenden Carbonylform ist so gering (unter 0,3 %), dass diese für die vorliegenden Betrachtungen ohne Bedeutung ist.

ÜBER DIE RELATIVE KONFIGURATION UND RINGSTRUKTUR DER ANOMEREN D-GLUCOSE, D-MANNOSE UND D-GALACTOSE IN WÄSSRIGER LÖSUNG ZU BEGINN DER MUTAROTATION

Die relative Konfiguration und Ringstruktur der Methylglykoside kann durch Perjodatoxydation nach Jackson und Hudson⁴ bestimmt werden. Durch primäre Perjodatoxydation und sekundäre Reduktion der gebildeten Reaktionsprodukte mit Raney-Nickel wird aus Methylglykopyranosiden ein Alkohol gebildet, der das glykosidische Kohlenstoffatom als einziges optisch aktives C-Atom besitzt. Aus den Methylglykosiden von α -D-Glucose (+ 309), α -D-Mannose (+ 154) und α -D-Galactose (+ 381) wird nach Smith und van Cleve⁵ derselbe Alkohol, $[\alpha]_D$ ca. -10° , aus den Methylglykosiden von β -D-Glucose (-66), β -D-Mannose (-136) und β -D-Galactose (-1) der enantiomorphe Alkohol, $[\alpha]_D$ ca. $+10^\circ$, gebildet. Die genannten α -D-Methylglykoside sind Pyranoside mit derselben Konfiguration bei C₁, die β -D-Methylglykoside sind Pyranoside mit derselben aber entgegengesetzten Konfiguration bei C₁. Die in Klammern eingeführten Zahlen sind die molekularen Drehungen der Verbindungen, [Bates⁶].

Die Differenz der molekularen Drehwerte eines Methylglykosids und des respektiven Zuckers ist konstant, wenn beide dieselbe Konfiguration bei C₁ und dieselbe Ringstruktur haben (Tabelle 1). Die Konstanz der Differenz in den ersten sechs Beispielen deutet darauf hin, dass die genannten anomeren Zucker die gleiche Konfiguration bei C₁ und die gleiche Ringstruktur haben als die respektiven Methylglykoside. Im letztgenannten Fall weiss man, dass sowohl das Glykosid (Augestad und Berner⁷) als der Zucker (Dale⁸) Furanose-ringstruktur haben. D-Mannose, CaCl₂, 4H₂O (-114) gibt bei der Bromoxydation D-Mannonsäure- γ -Lacton. α -D-Glucose (+ 202) und β -D-Glucose (+ 34)

Tabelle 1. Differenz der molekularen Drehung und der Molekularrefraktion.

	$[M]_D$			R_L		
	Methyl- pyranosid	Hexose	Δ	Methyl- pyranosid	Hexose	Δ
α -D-Glucose	+ 309	+ 202	-107	41,80	37,18	4,62
α -D-Mannose	+ 154	+ 53	-101	41,64	37,05	4,59
α -D-Galactose	+ 381	+ 272	-109	41,57	36,97	4,60
β -D-Glucose	- 66	+ 34	+ 100	42,02	37,41	4,61
β -D-Mannose	- 136	- 31	+ 105	—	—	—
β -D-Galactose	- 1	+ 99	+ 100	41,78	37,15	4,63
	Methyl- furanosid					
β -D-Mannose CaCl ₂ , 4H ₂ O	-168	-114	+ 54			

Tabelle 2. Differenz der Molekularrefraktionen, ΔR_G , von β - und α -Anomeren.

D-Glucose	0,39
D-Mannose	0,37
D-Galactose	0,42
Methyl-D-Glucosid	0,38
Methyl-D-Galactosid	0,37
Methyl-L-Arabinosid	0,37

sind hingegen Pyranosen, da sie bei der Bromoxydation D-Gluconsäure- δ -Lacton geben.

Nach Riiber⁹ ist die Molekularrefraktion ein wertvolles Hilfsmittel für die Korrelierung der Konfiguration anomerer Glykoside und Zucker, da die Erfahrung gezeigt hat, dass die Molekularrefraktion nur in geringem Masse durch Nachbarwirkung der Atome beeinflusst ist. Die Bestimmung der Molekularrefraktion erfordert höchste Präzision in der Messung des Brechungsindex und der Dichte, so dass derartige Bestimmungen sehr viel Zeit nehmen. Riiber und Mitarbeiter¹⁰ haben die Molekularrefraktion, R_L , von zahlreichen Methylpyranosiden und den respektiven Zuckern bestimmt. Die Differenz der R_L -Werte war im Mittel 4,61, welches in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert für eine CH_2 -Gruppe, $R_L = 4,618$, ist (Eisenlohr¹¹). Ein Methylglykosid unterscheidet sich von dem zugehörigen freien Zucker nur dadurch, dass das glykosidische Wasserstoffatom durch CH_3 ersetzt ist. Weiterhin ist die Differenz der Molekularrefraktionen von den α - und β -Anomeren desselben Zuckers annähernd konstant (Riiber¹²); (Tabelle 2).

Da die am Anfang des Abschnittes aufgezählten Methylglykoside Pyranosen sind, darf man aus den gefundenen Korrelationen schliessen, dass α -D-Glucose (+ 202) β -D-Glucose (+ 34) α -D-Mannose (+ 53) β -D-Mannose (- 31) α -D-Galactose (+ 272) und β -D-Galactose (+ 99)³ in wässriger Lösung am Anfange der Mutarotation Pyranosen-Ring-Struktur haben.

ÜBER DIE UMLAGERUNGEN DER D-GLUCO-, D-MANNO- UND D-GALACTO-PYRANOSEN WÄHREND DER MUTAROTATION

Wie in obigem Schema angedeutet, kann während der Mutarotation Isomerisation sowohl des glykosidischen Kohlenstoffatoms als der Ringstruktur stattfinden. Findet nur eine Umlagerung von Anomeren mit gleicher Ringstruktur statt, spricht man von "einfacher" Mutarotation; tritt gleichzeitig Isomerisation der Ringstruktur ein, spricht man von "komplexer" Mutarotation⁶. Im ersten Falle folgt die Mutarotation dem Verlaufe einer Reaktion erster Ordnung und gibt zufriedenstellend konstante Werte für die Mutarotationskoeffizienten. Die Mutarotation von D-Glucose, D-Mannose und Lactose folgt dem Verlaufe einer Reaktion erster Ordnung, wodurch indiciert wird, dass ihre Gleichgewichtslösungen nicht substantielle Mengen von mehr als zwei Modifikationen enthalten. Sørensen³ hat in einer umfangreichen, sehr gründlichen Arbeit "Beiträge zur Kinetik der Mutarotation" diese Frage untersucht und

diskutiert. Im Allgemeinen studiert man den Verlauf der Mutarotation durch Messung der optischen Drehung, da es am einfachsten ist. Riiber und Mitarbeiter⁹ haben ausserdem die viel beschwerlicheren Messungen des Molekular-Volumens und der Molekular-Refraktion durchgeführt. Sørensen hat einige ihrer Versuchsergebnisse neu berechnet und kommt *in casu* D-Mannose zu folgender, für diese Betrachtungen grundlegenden Konklusion. "Die Mutarotation der Mannose gehorcht dem Konstanzsatz und zeigt deshalb keineswegs mehr als zwei Modifikationen an". Weiterhin schreibt Sørensen in der Zusammenfassung: "Die beiden Pyranosen machen bei der Galactose nur etwa 89,4 g/100 g des Gleichgewichtes aus, gegen 97 bis 98 g/100 g bei der Glucose". D-Galactose zeigt "komplexe" Mutarotation; die Gleichung einer Reaktion erster Ordnung ist nicht anwendbar; die berechneten Mutarotationskoeffizienten ändern sich während des Fortschreitens der Reaktion.

Isbell und Pigman¹³ haben die procentuelle Verteilung der Anomeren verschiedener Zucker in der Gleichgewichtslösung sowohl durch optische Drehung als durch Oxydation mit Brom (0°C, pH = 5.4) bestimmt. Ihre Resultate zeigen für D-Glucose eine gute, für D-Mannose eine ausgezeichnete Übereinstimmung. Gleichgewichtslösungen direkt aus α -D- und β -D-Glucose hergestellt, zeigen keine messbare Änderung in der optischen Drehung, im Brechungsindex und im Volumen.

Dieses Kapitel soll mit den Worten von Bates⁶ abgeschlossen werden: "Aldoses which have the glucose and mannose structures establish equilibrium states consisting almost exclusively of α - and β -pyranose modifications."

DIE BESTIMMUNG DER ABSOLUTEN KONFIGURATION DER ANOMEREN D-GLUCOSE UND D-MANNOSE DURCH BÖESEKEN

Basis für die folgende Diskussion ist die letzte von Böeseken publicierte Zusammenfassung¹: "The use of boric acid for the determination of the configuration of carbohydrates". Böeseken hat sich mit diesem Problem vom Jahre 1913¹⁴ bis zum Jahre 1949¹ beschäftigt.

Ausgangspunkt ist das von Vignon¹⁵ entdeckte Phänomen, dass die geringe Acidität einer Borsäurelösung durch Zusatz von gewissen Polyhydroxyverbindungen, wie Mannitol, erheblich grösser wird. Später ging man dazu über die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit einer Borsäurelösung beim Auflösen des Polyols zu benutzen, da diese Methode mehr sensibel ist. Mit dieser Methode zeigte Böeseken, dass auch gewisse cyclische Dirole mit Borsäure reagieren. Cyclopentan-*cis*-1,2-diol gibt einen starken Leitfähigkeits-Zuwachs, während die *trans*-Verbindung nicht mit Borsäure reagiert. Freie Aldosen und Ketosen reagieren mit Borsäure, während Saccharose die Leitfähigkeit einer Borsäurelösung nicht beeinflusst.

Während die Leitfähigkeit einer Polyol-Borsäurelösung sich nicht beim Stehen ändert, ändert sich die Leitfähigkeit einer frisch bereiteten Lösung einer kristallinen Aldose, die Borsäure enthält, mit der Zeit. Die Änderung geschieht in Takt mit der Mutarotation des Zuckers. Die Geschwindigkeitskonstanten, nach einer Reaktion erster Ordnung berechnet, sind für α -D-Glucose und β -D-Mannose konstant und haben für jeden Zucker praktisch denselben

Tabelle 3. Die möglichen Konfigurationen am C₁ und C₂ Kohlenstoffatom der anomeren D-Glucose und D-Mannose.

	α	β	α	β
Anomeres C ₁ -Atom				
Epimeres C ₂ -Atom				
	α	β	α	β
Anomeres C ₁ -Atom				
Epimeres C ₂ -Atom				
	D-Glucose		D-Mannose	

Wert, unangesehen ob sie aus der Änderung der optischen Drehung oder aus der Änderung der Leitfähigkeit berechnet werden. α -D-Glucose und β -D-Mannose zeigen also "einfache" Mutarotation, während α -D-Galactose wiederum "komplexe" Mutarotation zeigt. Bei der Mutarotation der Zucker in Borsäurelösung scheinen also dieselben Reaktionen vor sich zu gehen als bei der Mutarotation in Wasser.

Zu der Zeit (1913) als Böeseken seine ersten Versuche ausführte, war man der Anschauung, dass sowohl die freien Zucker als die Glykoside fünfgliedrige Ringsysteme enthielten. Da α -D-Glucose während der Mutarotation abnehmende Leitfähigkeit zeigt, erteilte Böeseken diesem Anomer *cis*-Konfiguration der Hydroxylgruppen bei C₁ und C₂. β -D-Glucose und β -D-Mannose erteilte er *trans*-Konfiguration, auf Grund des beobachteten Ansteigens der Leitfähigkeit. Als man später erkannte, dass α -D-Glucose und α -D-Mannose die gleiche Konfiguration, β -D-Glucose und β -D-Mannose die gleiche aber entgegengesetzte Konfiguration am glykosidischen Kohlenstoffatom haben, kam Böeseken in eine schwierige Situation, die ich kurz präzisieren möchte. D-Glucose und D-Mannose sind epimere Zucker, d.h. sie unterscheiden sich nur durch die Konfiguration am zweiten Kohlenstoffatom. In der D-Glucose sitzt die Hydroxylgruppe bei C₂ rechts, in der D-Mannose links (C₁ oben, C₅ unten) [Tabelle 3].

α -D-Glucose und β -D-Mannose, respektive β -D-Glucose und α -D-Mannose müssen paarweise entweder *cis*- oder *trans*-Konfiguration bei C₁ und C₂ haben. Die Leitfähigkeitsänderung in einer Borsäurelösung während der Mutarotation müsste für jedes Paar in gleiche Richtung verlaufen. Sie verläuft aber *de facto* für α -D-Glucose und β -D-Mannose in entgegengesetzte Richtung. Um aus diesem Dilemma herauszukommen, introduzierte Böeseken die Hypothese, dass während der Mutarotation eine Änderung der Ringstruktur von Pyranose zu Furanose in grösserem Masstabe eintritt. Die Gleichgewichtslösung der D-Glucose soll nach Böeseken ca. 10 % Furanosen enthalten, und Furanosemodifikationen "must be present in rather large quantities" in der Gleichgewichtslösung der D-Mannose. Da die Gleichgewichtslösung der D-Glucose nur 2—3 %, die Gleichgewichtslösung der D-Mannose kaum Furanosemodifikationen enthält, steht Böesekens Hypothese in direktem Widerspruch mit den experi-

mentellen Daten von Sørensen³ und gleichzeitig im Widerspruch zu seinen eigenen Daten, da die "einfache" Mutarotation dieser Zucker nur durch Gegenwart zweier und nur zweier Modifikationen verständlich ist.

DIE BESTIMMUNG DER ABSOLUTEN KONFIGURATION DER ANOMEREN VON D-GLUCOSE UND VON D-MANNOSE UNTER ANWENDUNG DER KONFORMATIONSANALYSE UND DER EXPERIMENTELLEN RESULTATE VON BÖESEKEN

Zwei Hydroxylgruppen, welche an vicinalen Kohlenstoffatomen eines Cyclopentanringes gebunden sind, können nur eine *cis*- oder *trans*-Stellung einnehmen, während sie in einer spannungsfreien Stuhl-Konformation:

cis: equatorial-axial *trans*: di-equatorial *trans*: di-axial

an vicinalen Kohlenstoffatomen eines Sechsrings gebunden sein können. Es ist diese Aufteilung in zwei verschiedene *trans*-Konformationen, welche es ermöglicht, das vorliegende Problem zu lösen, indem dadurch die Möglichkeit eintritt, dass die Leitfähigkeit während der Mutarotation sich in entgegengesetzter Richtung ändern kann, selbst wenn ein Anomerenpaar zweier epimerer Zucker *cis*- respektive *trans*-gebundene vicinale Hydroxylgruppen bei C₁ und C₂ hat:



Wie bekannt, können sechsgliedrige Ringsysteme wie Cyclohexan und Tetrahydropyran verschiedene Konformationen einnehmen. Die Energiedifferenz zwischen zwei oder mehreren Konformationen einer Verbindung bestimmt welche am stabilsten ist¹⁶. Die Stuhlkonformationen sind energetisch vorgezogen. Es sind nur diese Konformationen, welche in die vorliegenden Betrachtungen eingehen. In einer grundlegenden Arbeit: "The structure of molecules containing cyclohexane- or pyranose rings" schreiben Hassel und Ottar¹⁷: "All experimental evidence indicates that the six membered ring form in many sugars will generally have the staggered form (chair). Each pyranose will at least theoretically be able to occur in two different conformations". Reeves¹⁸ bezeichnet die eine Stuhl-Konformation mit C 1 die andere mit 1 C. Es ist nun die Frage, welche Stuhl-Konformation D-Glucose und D-Mannose einnehmen. Die Antwort geben Hassel und Ottar: "In the normal hexoses it seems reasonable to assume that conformations placing both the —CH₂OH group and one —OH group in axial positions on the same side of the ring are energetically unfavourable. If this argument holds it settles the energetically preferred conformations of the following sugars:

α- and *β*-glucose, *α*- and *β*-mannose, *α*- and *β*-galactose."

Die vorgezogene Konformation ist in der Nomenklatur von Reeves die C 1 Konformation. Die Substituenten in den Anomeren von D-Glucose und D-Mannose haben in der C 1 resp. 1 C Konformation die in Tabelle 4 skizzierte equatoriale resp. axiale Anknüpfung an die Kohlenstoffatome des Ringes.

Tabelle 4. Die equatoriale und axiale Anknüpfung der Substituenten in D-Glucose und D-Mannose in den möglichen Konfigurationen und den möglichen Stuhl-Konformationen.

	C 1		C 1		C 1		C 1		I C		I C		I C		I C	
	A		B		A		B		A		B		A		B	
C ₁	e			a	e			a	a			e	a			e
C ₂		e		e		a		a		a		a		e		e
C ₃	e		e		e		e		a		a		a		a	
C ₄		e		e		e		e		a		a		a		a
C ₅	e		e		e		e		a		a		a		a	
	D-Glucose				D-Mannose				D-Glucose				D-Mannose			

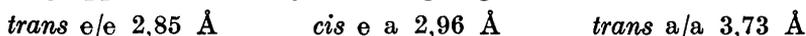
Die generelle Ebene des Pyranosenringes wird durch den senkrechten Strich angedeutet. Wie in den Formelbildern von Emil Fischer steht C₁ oben, C₅ unten. Die Anordnung der Hydroxylgruppen bei C₂, C₃, C₄ folgt den bekannten Formeln. Die —CH₂OH Gruppe bei C₅ steht in D-Aldohexopyranosen links. Die Placierung der Hydroxylgruppe bei C₁ ist in allen α -Anomeren auf der einen, in allen β -Anomeren auf der entgegengesetzten Seite.

Reeves kommt durch seine Untersuchungen über die Leitfähigkeit von Cuprammonium in Lösungen der anomeren Methylglykoside von D-Glucose und D-Mannose zu demselben Resultat als Hassel und Ottar für die freien Pyranosen-Zucker. Die vorgezogene Konformation ist die C 1 Konformation, in welcher die grösstmögliche Anzahl von Substituenten, besonders die voluminöse CH₂OH-Gruppe equatoriale Stellungen einnimmt.

Bei der Reaktion zwischen Borsäure und einem Diol, kann kein Zweifel herrschen, wo die Reaktion stattfindet. Bei der Reaktion mit Aldohexosen, welche fünf Hydroxylgruppen haben, bestehen mehrere Möglichkeiten. Macpherson und Percival¹⁹ kamen zu der Konklusion "that the only hydroxyl groups in glucose having any effect on the conductivity of a boric acid solution are those in C₁ and C₂." Weder 2,3,6-Trimethyl-Glucopyranose noch 2,3,4,6-Tetramethylglucose reagieren mit Borsäure. Beide Zuckerderivate zeigen Mutarotation.

Der Abstand zwischen den Zentren zweier Sauerstoffatome kann als Mass des Abstandes zweier Hydroxylgruppen gelten. Der Abstand zwischen den Zentren der Sauerstoffatome der Borsäure lässt sich aus den Daten von Zachariasen²⁰ zu ca. 2,36 Å berechnen. Die Borsäure ist ein planes Molekül mit symmetrischer Gruppierung der Sauerstoffatome. Borsäure reagiert mit Cyclopentan-*cis*-1,2-Diol, O—O Abstand ca. 2,51 Å¹⁸, nicht aber mit dem *trans*-Isomeren, O—O Abstand ca. 3,45 Å¹⁸; Borsäure reagiert mit *o*-Dihydroxybenzol, O—O Abstand ca. 2,84 Å, nicht aber mit den *meta*- oder *para*-Isomeren, deren O—O Abstand viel grösser ist als 3,45 Å. Hassel und Ottar¹⁷

haben gefunden, dass die Abstände der O—O Zentren zweier benachbarter Hydroxylgruppen in einem Pyranosering folgende Werte haben:



Während der Mutarotation von β -D-Mannose in einer Borsäurelösung steigt die Leitfähigkeit an. Die Lösung enthält nur zwei anomere Pyranosen in der C 1 Konformation. Das Ansteigen der Leitfähigkeit muss durch eine sterische Annäherung der beiden Hydroxylgruppen bei C₁ und C₂ während der Umlagerung vom β -Anomer zum α -Anomer verursacht sein. Da die Hydroxylgruppe bei C₂ in der D-Mannose in der C 1 Konformation axial gebunden ist, muss β -D-Mannose das Anomer sein, welches eine *trans*-axiale Hydroxylgruppe bei C₁ hat und α -D-Mannose das Anomer sein, welches eine *cis*-equatorial gebundene Hydroxylgruppe bei C₁ hat. Nur auf diese Weise besteht die Möglichkeit für eine sterische Annäherung der beiden Hydroxylgruppen, welche sich in einem Ansteigen der Leitfähigkeit bei der Umlagerung von β - zu α -D-Mannopyranose zu erkennen gibt.

Während der Mutarotation von α -D-Glucose in einer Borsäurelösung nimmt die Leitfähigkeit ab. Die Lösung enthält fast ausschliesslich zwei anomere Pyranosen in der C 1 Konformation. Da die Hydroxylgruppe bei C₂ in der D-Glucose in der C 1 Konformation equatorial gebunden ist, muss α -D-Glucose das Anomer sein, welches eine *trans*-equatoriale Hydroxylgruppe bei C₁ hat und β -D-Glucose das Anomer sein, welches eine *cis*-axial gebundene Hydroxylgruppe bei C₁ hat. Nur auf diese Weise besteht die Möglichkeit für ein sterisches "Sich-Entfernen" der beiden Hydroxylgruppen, welche sich in einem Fallen der Leitfähigkeit bei der Umlagerung von α - zu β -D-Glucopyranose zu erkennen gibt.

Betrachtet man nun das Schema in Tabelle 4 mit den soeben angeführten Konklusionen, geben die unter C 1 A angegebenen Formeln ein Bild der Konfiguration und Konformation der α -Anomeren von D-Glucose und D-Mannose, die unter C 1 B angegebenen ein Bild der β -Anomeren. In den Formeln von Emil Fischer, C₁ oben, C₅ unten, wird das endgültige Resultat, dass die Hydroxylgruppe am glykosidischen Kohlenstoffatom von D-Aldohexosen in den α -Anomeren links, in den β -Anomeren rechts gebunden ist. Es ist die umgekehrte Konfiguration derjenigen, welche in der Literatur steht. Das Resultat ist aber in Übereinstimmung mit dem Resultat meiner früheren Untersuchungen über die Reaktionsgeschwindigkeit der Säurehydrolyse von anomeren Methylglykosiden und über die Bromoxydation anomerer Zucker² und weiteren Untersuchungen, die in Kürze erscheinen werden.

REFERENZEN

1. Böeseken, J. *Advances in Carbohydrate Chem.* **4** (1949) 189.
2. Blom, J. *Acta Chem. Scand.* **15** (1961) 1667.
3. Sørensen, N. A. *Kgl. Norske Videnskab. Selskabs Skrifter* 1937, No. 2.
4. Jackson, E. L. und Hudson, C. S. *J. Am. Chem. Soc.* **59** (1957) 994.
5. Smith, F. und Cleve, J. W. van *J. Am. Chem. Soc.* **77** (1955) 3091.
6. Bates, F. J. and Associates: *Polarimetry, Saccharimetry and the Sugars*. Circular of the National Bureau of Standards C 440. Washington 1942.
7. Augestad, I. und Berner, E. *Acta Chem. Scand.* **10** (1956) 911.

8. Dale, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **51** (1929) 2788.
9. Riiber, C. N. *Det 4:de Nordiske Kjemikermøte*, Oslo 1932. 106.
10. Riiber, C. N. *Z. physik. Chem. A* **176** (1936) 358.
11. Eisenlohr, F. *Spektrochemie org. Verbindungen*, Stuttgart 1912, p. 48.
12. Riiber, C. N. Tollens-Elsner. *Kurzes Handbuch der Kohlenhydrate*. Leipzig 1935, p. 85.
13. Isbell, H. S. und Pigman, W. W. *J. Research Natl. Bur. Standards* **20** (1938) 773.
14. Böeseken, J. *Ber.* **46** (1913) 2612.
15. Vignon, L. *Comp. rend.* **78** (1874) 148.
16. Dauben, W. G. und Pitzer, K. S. *Conformational Analysis in Newman*, M. S. *Steric Effects in Organic Chemistry*. New York 1956.
17. Hassel, O. und Ottar, B. *Acta Chem. Scand.* **1** (1947) 929.
18. Reeves, R. E. *Advances in Carbohydrate Chem.* **6** (1951) 107.
19. Macpherson, H. T. und Percival, E. G. V. *J. Chem. Soc.* **1937** 1920.
20. Zachariasen, W. H. *Acta cryst.* **7** (1954 a) 305.

Eingegangen am 11. Dezember 1961.