

Note

Molekülstruktur eines Dianhydrozuckers mit 2,5,7-Trioxatricyclo[4.2.1.0^{3,8}]-nonan-Gerüst: 2-O-Acetyl-1,6:3,5-dianhydro- α -L-idofuranose*

ULRICH BEHRENS UND JÜRGEN SCHULZ,

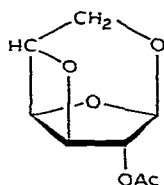
Chemische Institute der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13 (Bundesrepublik Deutschland)

UND PETER KÖLL†

Fachbereich 4 (Naturwissenschaften) der Universität Oldenburg, Ammerländer Heerstr. 67-99, D-2900 Oldenburg (Bundesrepublik Deutschland)

(Eingegangen am 5. Juni 1978; angenommen am 10. Juli 1978)

Die 1,6:3,5-Dianhydrohexofuranosen mit *ido*- und *gulo*-Konfiguration, die durch intramolekulare nucleophile Substitution aus den Hauptprodukten der Monotosylierung der 1,6-Anhydrofuranosen mit *gluco*- und *galacto*-Konfiguration zugänglich sind^{1–3}, stellen eine neue Klasse von Dianhydrohexosen dar. Da diese aus vier-, fünf-, sechs- und siebengliedrigen Ringen aufgebauten tricyclischen Systeme besonders auch unter konformativen Gesichtspunkten interessant sind, wurde an der 2-O-Acetyl-1,6:3,5-dianhydro- α -L-idofuranose (**1**) eine Röntgenstrukturanalyse vorgenommen, über deren wesentliche Ergebnisse im Folgenden berichtet wird.



Ein Einkristall von **1** (Zit. 1, 2) wurde nach der $\theta/2\theta$ -Scan-Technik bis zu einem maximalen Winkel von $\theta = 57,5^\circ$ mit monochromatisierter $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung auf einem automatischen Vierkreis-Diffraktometer vermessen und die Molekülstruktur mittels direkter Methoden^{4,5} bestimmt. Die kristallographischen Daten sowie die Ergebnisse der Verfeinerungsrechnungen finden sich in Tabelle I. Die Tabelle II enthält die Atomparameter samt Temperaturfaktoren**. Die Abbildung 1

*1,6-Anhydrofuranosen, VIII. VII. Mitteil. siehe Zit. 9.

†Korrespondenzautor.

**Die Liste der beobachteten und berechneten Strukturamplituden wird von den Autoren auf Wunsch zugesandt.

TABELLE I

KRISTALLOGRAPHISCHE UND RÖNTGENOGRAPHISCHE DATEN FÜR 1

Molformel $C_8H_{10}O_5$

Molmasse 186,16

Schmp. 74–75° (aus Ether), $[\alpha]_D^{20}$ 25,8° (Chloroform)Orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$, $Z = 4$

Gitterkonstanten

 $a = 0,8372(2)$ nm $b = 0,8897(3)$ nm $c = 1,1135(4)$ nm $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ Zellvolumen (nm³) = 0,8294Dichte (D_x , g \times cm⁻³) 1,49; $F(0,0,0) = 392$

Syntex P21-Fortran-Diffraktometer

CuK α -Strahlung, $\lambda = 154,178$ pm, $\mu = 10,9$ cm⁻¹Kristallgröße $\sim 0,2 \times 0,3 \times 0,3$ mm Θ -Bereich 0–57,5°

Anzahl der Reflexe in diesem Bereich: 683, davon 35 unbeobachtet ($|F| < 1,96 \sigma(I)$). Auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet. Lösung der Struktur und Verfeinerung mittels MULTAN⁴ und SHELX⁵. R-Wert der Endverfeinerung: 0,055 bzw. gewichtet $R_w = 0,067$ (In diesen Werten sind 9 starke Reflexe bei niedrigem Θ , nämlich 002, 011, 012, 020, 110, 111, 112, 200 und 201, nicht enthalten, da sie Sekundärextinktion zeigten)

TABELLE II

ATOMPARAMETER DER C- UND O-ATOME MIT ANISOTROPEN TEMPERATURFAKTOREN ($\times 10^4$). ATOMPARAMETER DER H-ATOME MIT ISOTROPEN TEMPERATURFAKTOREN ($\times 10^3$)^a

Atome	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C-1	-2714(8)	5656(6)	2873(5)	511(31)	428(30)	485(30)	58(25)	-51(25)	53(25)
C-2	-4112(6)	4603(6)	3199(5)	473(30)	370(29)	448(25)	-31(25)	-37(24)	29(24)
C-3	-3294(6)	3363(5)	3894(4)	529(29)	278(25)	458(28)	14(21)	48(26)	10(23)
C-4	-1683(7)	4061(6)	4220(5)	548(31)	402(25)	355(25)	42(22)	-28(24)	103(26)
C-5	-1030(6)	3063(6)	3218(5)	537(31)	369(25)	481(28)	0(25)	64(26)	89(24)
C-6	-660(8)	3999(7)	2107(5)	575(33)	545(37)	486(32)	2(31)	34(29)	-19(32)
C-7	-6653(6)	4958(6)	4104(5)	414(25)	388(29)	579(29)	10(28)	-97(25)	-50(25)
C-8	-7604(7)	5928(8)	4889(7)	434(30)	538(35)	715(37)	-103(33)	-64(30)	79(32)
O-1	-1908(5)	5078(5)	1852(3)	699(26)	609(22)	392(18)	103(19)	43(18)	-25(25)
O-2	-5150(4)	5482(4)	3984(3)	410(19)	419(20)	575(23)	-111(18)	-51(17)	16(16)
O-3	-2548(4)	2270(4)	3107(4)	632(24)	362(20)	610(22)	-54(18)	94(19)	-11(19)
O-4	-1725(4)	5611(4)	3899(3)	493(22)	351(18)	505(20)	-55(17)	-20(18)	-23(17)
O-5	-7123(5)	3819(5)	3648(4)	559(21)	500(24)	914(32)	-218(26)	-22(24)	-148(20)
H-1	-293(10)	685(10)	283(7)	106(27)					
H-2	-468(5)	411(5)	245(4)	26(10)					
H-3	-400(7)	283(8)	448(6)	60(18)					
H-4	-118(16)	372(15)	481(11)	106(50)					
H-5	-19(7)	231(7)	337(5)	53(17)					
H-61	-64(8)	306(7)	149(6)	70(18)					
H-62	54(10)	443(9)	251(7)	101(23)					
H-81	-690(7)	673(6)	512(4)	38(13)					
H-82	-811(13)	667(11)	455(8)	125(32)					
H-83	-741(12)	571(9)	582(9)	108(27)					

^aStandardabweichungen in Klammern.

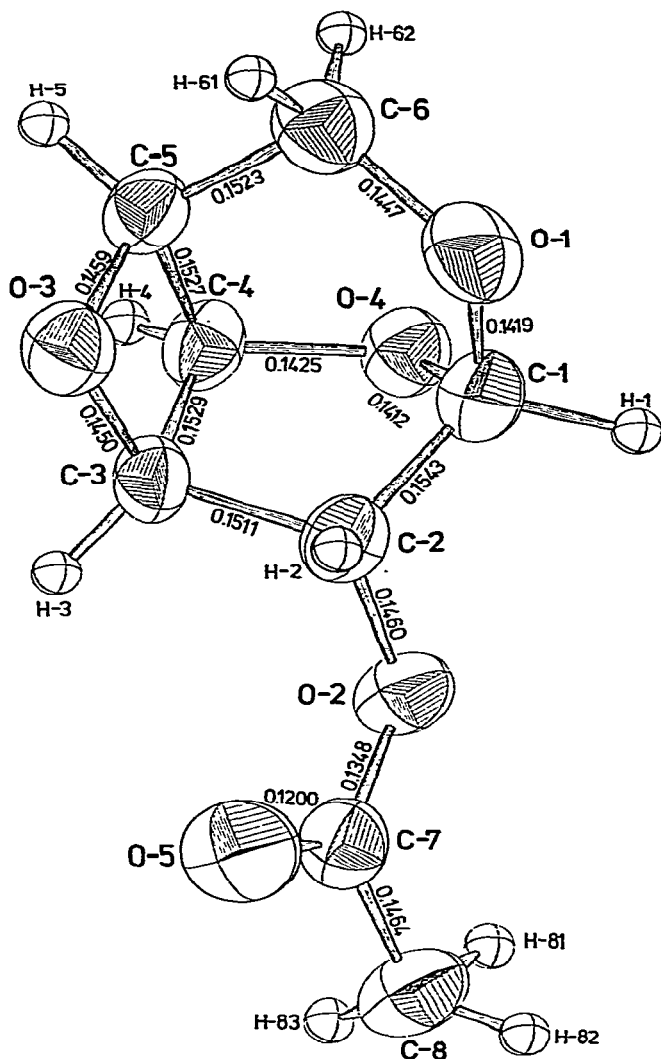


Abb. 1. Bezifferung der Atome und ORTEP-Darstellung⁶ der 2-*O*-Acetyl-1,6:3,5-dianhydro- α -L-idofuranose (1). Bindungsabstände zwischen C- und O-Atomen in nm.

schließlich zeigt eine ORTEP-Darstellung⁶ des Moleküls aus der auch die Bezifferung der Atome zu entnehmen ist. Weiterhin sind in dieser Abbildung die Atomabstände zwischen den C- und O-Atomen angegeben. Die entsprechenden Bindungswinkel finden sich in der Tabelle III.

Der viergliedrige Oxetan-Ring ist nicht planar, sondern in der Weise gefaltet, daß gegenüberliegende Atome in Bezug auf die Kernverbindungsline der beiden anderen Atome einen Winkel von etwas weniger als 167° bilden. Ein derartiger Vierring wurde in einem Zucker erstmals vermessen. Durch den Oxetan-Ring werden der Furanose- und der 1,3-Dioxanring in für 1,6-Anhydrohexofuranosen ungewöhn-

TABELLE III

BINDUNGSWINKEL (IN GRAD) ZWISCHEN C- UND O-ATOMEN^a

C-1-O-1-C-6	115,3	O-4-C-4-C-3	108,2
C-2-O-2-C-7	115,5	O-4-C-4-C-5	112,9
C-3-O-3-C-5	90,0	C-5-C-4-C-3	84,6
C-4-O-4-C-1	104,2	O-3-C-5-C-4	91,8
O-1-C-1-O-4	111,1	O-3-C-5-C-6	111,9
O-1-C-1-C-2	109,2	C-6-C-5-C-4	110,4
C-2-C-1-O-4	103,7	O-1-C-6-C-5	112,0
O-2-C-2-C-1	105,5	O-2-C-7-O-5	123,8
O-2-C-2-C-3	110,7	O-2-C-7-C-8	111,3
C-3-C-2-C-1	102,7	O-5-C-7-C-8	124,9
O-3-C-3-C-2	112,0		
O-3-C-3-C-4	92,1		
C-4-C-3-C-2	103,0		

^aStandardabweichungen maximal 0,2°.

TABELLE IV

RING-TORSIONSWINKEL (IN GRAD)

1,3-Dioxan-Ring		1,4-Dioxepan-Ring	
C-6-O-1-C-1-O-4	+26,6	C-1-C-2-C-3-O-3	-80,9
O-1-C-1-O-4-C-4	-74,0	C-2-C-3-O-3-C-5	+95,3
C-1-O-4-C-4-C-5	+59,0	C-3-O-3-C-5-C-6	-103,2
O-4-C-4-C-5-C-6	-2,5	O-3-C-5-C-6-O-1	+57,3
C-4-C-5-C-6-O-1	-43,4	C-5-C-6-O-1-C-1	+32,2
C-5-C-6-O-1-C-1	+32,2	C-6-O-1-C-1-C-2	-87,2
		O-1-C-1-C-2-C-3	+81,1
Furanose-Ring		Oxetan-Ring	
O-4-C-1-C-2-C-3	-37,3	C-3-C-4-C-5-O-3	-9,2
C-1-C-2-C-3-C-4	+16,8	C-4-C-5-O-3-C-3	+9,6
C-2-C-3-C-4-O-4	+8,4	C-5-O-3-C-3-C-4	-9,6
C-3-C-4-O-4-C-1	-32,8	O-3-C-3-C-4-C-5	+9,2
C-4-O-4-C-1-C-2	+43,2		

lichen Konformationen festgehalten. Dies kann z.T. den Torsionswinkeln entnommen werden, die in der Tabelle IV wiedergegeben sind. So weicht der Winkel C-1-C-2-C-3-C-4 mit 16,8° erheblich von 0° ab, was einer Envelope-Konformation, wie sie sonst in diesem System vorgefunden wird⁷, entsprechen würde. Eine Berechnung des Phasenwinkels P nach Altona und Sundaralingam⁸, die zu einem Wert von 289, 3° führt, zeigt, daß der Furanose-Ring hier in eine nahezu ideale Twist-Konformation 1_0T gezwungen wird. Diese Geometrie findet in den ${}^1\text{H-N.m.r.}$ -Kopplungskonstanten ihren Ausdruck¹, so in der Fernkopplung $J_{1,3}$ mit 1,5 Hz, die in den 1,6-Anhydrohexofuranosen nicht beobachtet wird. Der 1,3-Dioxanring nimmt ebenfalls nicht die übliche Sesselkonformation ein, sondern zeigt ein in Richtung auf die Twistbootkonformation ${}^{34}S_{a2}$ deformiertes Boot $B_{a2,a5}$. Die Abweichungen der Atome

von einer besten Ebene durch C-4, C-6, O-1, C-1 betragen, beginnend bei C-1, im Uhrzeigersinn $+0,005$, $+0,083$, $-0,003$, $-0,049$, $+0,005$ und $-0,007$ nm ($^a S_{a2}$). Bei der Bootkonformation $B_{a2,a5}$ hingegen betragen die Abweichungen von der besten Ebene durch O-1, C-1, C-4, C-5, ebenfalls beginnend bei C-1, im Uhrzeigersinn $-0,008$, $+0,073$, $+0,007$, $-0,007$, $-0,048$ und $0,008$ nm. (Entsprechende Ergebnisse liefert die Analyse der Ringgeometrie nach Cremer und Pople⁹, die zu folgenden Verdrillungsparametern führt: $q_2 = 0,722$, $q_3 = -0,115$, $Q = 0,731$ mit $\phi = 168,2^\circ$ und $\theta = 99,1^\circ$). Diese Konformation sollte zu unerwartet kleinen Kopplungskonstanten zwischen H-5 und den beiden Hydrogenatomen an C-6 führen, was auch tatsächlich beobachtet wird^{1,2}. Somit kann angenommen werden, daß die im Kristall vorgefundene Geometrie in Lösung erhalten bleibt. Die Acetylgruppe zeigt die übliche Orientierung¹⁰: Das Carbonyloxygenatom liegt auf der Seite des H-Atoms des Ringes, wobei die nahezu planare Estergruppe einen Winkel von $\sim 35^\circ$ zu H-2 einnimmt.

Die vorliegende Arbeit ist die dritte Kristallstrukturbestimmung, die an einem Dianhydrozucker einer Hexose vorgenommen wurde^{11,12}.

DANK

Wir danken den Mitarbeitern des Rechenzentrums der Universität Oldenburg, an dem sämtliche kristallographischen Rechnungen durchgeführt wurden, für ihren Einsatz sowie Herrn T. Greiser (Hamburg) für die sorgfältige Vermessung des Kristalls.

LITERATUR

- 1 P. KÖLL UND J. SCHULZ, *Tetrahedron Lett.*, (1978) 49–50.
- 2 P. KÖLL UND J. SCHULZ, *Carbohydr. Res.*, 68 (1979) 365–373.
- 3 P. KÖLL, J. SCHULZ UND U. BEHRENS, *Chem. Ber.*, 112 (1979) in Druck.
- 4 P. MAIN, M. M. WOOLESON, L. LESSINGER, G. GERMAIN UND J. P. DECLERQ, *MULTAN*, Universitäten von York (England) und Louvain (Belgien), Version 1974.
- 5 G. SHELDRICK, *SHELX, Program for Crystal Structure Determination*, 4. Edn., Universität Cambridge, England, Version 1976.
- 6 C. K. JOHNSON, *Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-3794, ORTEP*, Oak Ridge, Tennessee, U.S.A., 1965.
- 7 J. LECHAT UND G. A. JEFFREY, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 28 (1972) 3410–3415.
- 8 C. ALTONA UND M. SUNDARALINGAM, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 8205–8212.
- 9 D. CREMER UND J. A. POPLE, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 1354–1358.
- 10 F. LEUNG UND H. MARCHESSAULT, *Can. J. Chem.*, 52 (1974) 2516–2521.
- 11 B. BERKING UND N. C. SEEMAN, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 27 (1971) 1752–1760.
- 12 J. KOPF UND P. KÖLL, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 34 (1978) 2502–2507.