

As pointed out by Larsen & Jerslev, the structure contains a set of open channels parallel to the *b* axis containing centers of symmetry (0,0,0) and (0,½,0). The minimum distances from the origin inversion center to neighboring atoms are 1.92 Å to H(8) and 2.16 Å to N(3).

#### References

- BERMAN, H. & KIM, S. H. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 180–181.  
 BROWN, G. M. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 1338–1353.  
 BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1964). *ORFFE*. Report ORNL-TM-306. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.  
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.  
 COPPENS, P. & HAMILTON, W. C. (1970). *Acta Cryst.* **A26**, 71–83.  
 DELIA, T. J. & BROWN, G. B. (1966). *J. Org. Chem.* **31**, 178–181.  
 DONNAY, J. D. H. & ONDIK, H. M. (1972). *Crystal Data, Determinative Tables*, 3rd ed., Vol. I, p. 2. US Department of Commerce, National Bureau of Standards, and the Joint Committee on Powder Diffraction Standards, USA.  
 DONOHUE, J. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 1558–1560.  
 GRAMACCIOLI, C. M., DESTRO, R. & SIMONETTA, M. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 129–136.  
 HANSON, H. P., HERMAN, F., LEA, J. D. & SKILLMAN, S. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1040–1044.  
 JOHNSON, C. K. (1976). *ORTEP-II*. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.  
 LARSEN, I. K. & JERSLEV, B. (1966). *Acta Chem. Scand.* **20**, 983–991.  
 LONG, R. E. (1965). PhD dissertation, Univ. of California, Los Angeles.  
 MILLER, E. C., MILLER, J. A. & HARTMANN, H. A. (1961). *Cancer Res.* **21**, 815–824.  
 MILLER, J. A., ENOMATO, M. & MILLER, E. C. (1962). *Cancer Res.* **22**, 1381–1388.  
 MILLER, J. A. & MILLER, E. C. (1969). *Prog. Exp. Tumor Res.* **11**, 273–301.  
 SAYRE, D. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 60–65.  
 SHIRASU, Y. (1965). *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.* **118**, 812–814.  
 STEVENS, M. A. & BROWN, G. B. (1958). *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 2759–2762.  
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.  
 STÖHRER, G. & BROWN, G. B. (1970). *Science*, **167**, 1622–1624.  
 SUGIURA, K., TELLER, M. N., PARHAM, J. C. & BROWN, G. B. (1970). *Cancer Res.* **30**, 184–188.  
 WATSON, D. G., SWEET, R. M. & MARSH, R. E. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 573–580.  
 WÖLCKE, U. & BROWN, G. B. (1969). *J. Org. Chem.* **34**, 978–981.  
 WÖLCKE, U., PFLEIDERER, W., DELIA, T. J. & BROWN, G. B. (1969). *J. Org. Chem.* **34**, 981–983.

*Acta Cryst.* (1978). **B34**, 2502–2507

## Kristall- und Molekülstruktur der 1,4:3,6-Dianhydro- $\alpha$ -D-glucopyranose (1,5:3,6-Dianhydro- $\beta$ -D-glucofuranose)

VON JÜRGEN KOPF

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

UND PETER KÖLL

*Fachbereich 4 der Universität Oldenburg, Ammerländer Heerstrasse 67-99, D-2900 Oldenburg, Bundesrepublik  
Deutschland*

(Eingegangen am 30. November 1977; angenommen am 3. März 1978)

1,4:3,6-Dianhydro- $\alpha$ -D-glucopyranose, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>, a pyrolysis product of D-glucose, crystallizes in space group *P*2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub> with *a* = 6.295 (2), *b* = 9.002 (4), *c* = 10.862 (5) Å, *Z* = 4. The tricyclic structure of the title compound was solved by direct methods and refined to a final *R*<sub>w</sub> value of 0.05 for 507 independent reflexions. The pyranose ring of the molecule adopts an almost ideal *B*<sub>1,4</sub>(D) boat conformation and the furanose ring a distorted envelope conformation, *E*<sub>0</sub>(D) (phase angle *P* = 276.8°).

### Einleitung

D-Glucose, das Hauptprodukt der Photosynthese und damit die wichtigste organische Verbindung überhaupt, liefert beim Erhitzen unter Wasserabspaltung neben einer Reihe von Monoanhydrosukzern auch einen Dianhydrosucker, nämlich die 1,4:3,6-Dianhydro- $\alpha$ -D-glucopyranose, die auch als 1,5:3,6-Dianhydro- $\beta$ -D-glucopyranose bezeichnet werden kann (Bedford & Gardiner, 1965; Heyns, Stute & Paulsen, 1966). Diese Substanz wurde erstmalig bei der trockenen Destillation von Holz aufgefunden und charakterisiert (Tischenko & Nosova, 1948). Sie enthält das Grundsystem des 2,5,8-Trioxatricyclo[4.2.1.0<sup>3,7</sup>]nonans, das konformativ weitgehend festgelegt sein sollte.

Da Anhydrosucker häufig Pyranose- und Furanoseringe in ungewöhnlicher Konformation enthalten, sind sie ein bevorzugter Gegenstand der Konformationsanalyse. So wurden auch bereits zwei Röntgenstrukturanalysen an der 1,6-Anhydro- $\beta$ -D-glucopyranose durchgeführt (Park, Kim & Jeffrey, 1971; Lindberg, 1974). Im folgenden wird die Kristall- und Molekülstruktur der Titelverbindung beschrieben und im Vergleich zu den röntgenographisch bestimmten Strukturen anderer Anhydrosucker diskutiert. Neben der Untersuchung der 1,6:2,3-Dianhydro- $\beta$ -D-glucopyranose (Berking & Seeman, 1971), ist diese Arbeit das zweite Beispiel einer Strukturbestimmung, die an einem Dianhydrosucker eines Monosaccharids vorgenommen wurde.

### Experimentelles

1,4:3,6-Dianhydro- $\alpha$ -D-glucopyranose kristallisiert aus Ether in Form von farblosen Quadern (F. 127–128 °C). Zur Bestimmung der Raumgruppe und der Gitterkonstanten wurde ein Kristall der Grösse 0,3 × 0,4 × 0,4 mm auf ein automatisches Einkristalldiffraktometer der Firma Syntex (P2<sub>1</sub> Fortran) aufgesetzt, das mit monochromatischer Cu K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 1,54178$  Å) betrieben wurde. Zur Bestimmung der Gitterkonstanten wurden sieben starke Reflexe im hohen  $\theta$ -Bereich genau vermessen und als Basis für eine Verfeinerung der Zellkonstanten nach der Methode der kleinsten Quadrate verwendet. Die erhaltenen Werte und andere kristallographische Daten sind in der

Tabelle 1. *Kristallographische Daten der 1,4:3,6-Dianhydro- $\alpha$ -D-glucopyranose*

Summenformel: C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	Zellvolumen, $V = 615,5$ Å <sup>3</sup>
Molmasse: 144,13	Formeleinheiten, $Z = 4$
Kristallsystem: orthorhombisch	Dichte, $D_x = 1,56$ g cm <sup>-3</sup>
Raumgruppe: P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> (Nr. 19)	$F(000) = 304$
$a = 6,295$ (2) Å	
$b = 9,002$ (4)	
$c = 10,862$ (5)	

Tabelle 1 angegeben. Zur Sammlung der integrierten Intensitäten wurde der oben erwähnte Kristall bis zu einem maximalen Beugungswinkel von  $\theta = 57,5^\circ$  nach der  $\theta/2\theta$ -Scan-Technik vermessen. Insgesamt wurden die Intensitäten von 512 symmetrieunabhängigen Reflexen bestimmt. Davon waren acht Reflexe nicht signifikant [ $I < 1,96\sigma(I)$ ]. Die üblichen Korrekturen der Intensitäten und die Datenreduktion besorgten die Programme des Syntex XTL Strukturbestimmungssystems (Sparks, 1975).

### Strukturbestimmung und Verfeinerung

Das Phasenproblem konnte mit Hilfe direkter Methoden unter Benutzung des Programmsystems *MULTAN* 74 (Main, Woolfson, Lessinger, Germain & Declercq, 1974) gelöst werden. Zur Strukturbestimmung wurden die 100 höchsten  $E$ -Werte ( $E > 1,04$ ) verwendet. Aus dem nach den bekannten Kriterien bestimmten besten Vorschlag wurde eine Elektronendichteverteilung mit den normalisierten Strukturamplituden als Fourierkoeffizienten berechnet. Diese  $E$ -Synthese zeigte die Position aller zehn Nicht-Wasserstoffatome. Während der anschliessenden Verfeinerung des Modells liessen sich auch die Positionen aller acht Wasserstoffatome sicher lokalisieren.

Die Struktur, in der die C- und O-Atome mit anisotropen und die H-Atome mit isotropen Temperaturfaktoren belegt waren, wurde nach der Methode der kleinsten Quadrate mit Hilfe des Programmsystems *SHELX* (Sheldrick, 1976) verfeinert. Die verwendeten Atomformfaktoren waren die der *International Tables for X-ray Crystallography* (1968). Die Verfeinerungsrechnung konvergierte bei einem  $R = 0,040$  bzw. gewichtet  $R_w = 0,050$ , wobei  $R$  und  $R_w$  wie folgt definiert sind:  $R = \frac{\sum_{hkl} |F_o| - |F_c|}{\sum_{hkl} |F_o|}$ ,  $R_w = \frac{[\sum_{hkl} w(|F_o| - |F_c|)^2]}{[\sum_{hkl} w|F_o|^2]^{1/2}}$ ,  $w = 1/\sigma^2(F_o)$ . In diesen  $R$ -Faktoren sind fünf starke Reflexe (012, 020, 101, 102, 111) bei niedrigen  $\theta$ -Werten wegen Sekundärextinktion

Tabelle 2. *Atomparameter der Kohlenstoff- und Sauerstoffatome der 1,4:3,6-Dianhydro- $\alpha$ -D-glucopyranose ( $\times 10^4$ ) (Standardabweichungen in Klammern)*

	$x$	$y$	$z$
C(1)	2590 (6)	5663 (4)	1915 (3)
C(2)	2184 (5)	4315 (3)	1114 (3)
C(3)	4470 (5)	3738 (3)	991 (2)
C(4)	5670 (6)	4745 (4)	1892 (3)
C(5)	5848 (5)	6109 (4)	1088 (3)
C(6)	6238 (7)	5510 (4)	-179 (4)
O(1)	3746 (4)	6726 (2)	1203 (3)
O(2)	815 (4)	3328 (3)	1757 (2)
O(3)	5376 (4)	4030 (2)	-179 (2)
O(4)	4104 (4)	5145 (2)	2791 (2)

nicht enthalten. Die im letzten Zyklus berechneten Parameteränderungen betragen im Mittel weniger als  $\frac{1}{3}$  der Standardabweichung. Sämtliche kristallographischen Berechnungen wurden an der Rechenanlage TR 440 des Rechenzentrums der Universität Hamburg durchgeführt. Die endgültigen Atomparameter sind in der Tabelle 2 angegeben.\*

### Diskussion

Wie aus der Fig. 1 hervorgeht, enthält das tricyclische System der 1,4:3,6-Dianhydro- $\alpha$ -D-glucose drei Fünfringe, nämlich zwei Tetrahydrofuran- und einen 1,3-Dioxolanring sowie einen Sechsering (Tetrahydropyran) und einen Siebenring (1,4-Dioxepan). Dieses System findet sich so nur noch in der an 2C epimeren 1,4:3,6-Dianhydro- $\alpha$ -D-mannopyranose (Bedford & Gardiner, 1965). Es ist konformativ weitgehend festgelegt und ist nicht spannungsfrei, was in der Bindungsgeometrie seinen Ausdruck findet.

### Bindungslängen und Bindungswinkel

Die in der Tabelle 3 angegebenen Bindungslängen und Bindungswinkel unterscheiden sich zum Teil erheblich von den Werten, die normalerweise in monocyclischen Kohlenhydraten gefunden werden (Fries, Rao & Sundaralingam, 1971). Insbesondere die ausserordentlich kleinen C—C—C-Winkel mit einem Mittelwert von  $101,9^\circ$  sind bemerkenswert. Ähnliche Verhältnisse werden in der 2,6-Anhydro- $\beta$ -D-fructofuranose (2,5-Anhydro-D-fructopyranose) angetroffen (Dreissig & Luger, 1973). Auch in dieser Verbindung

\* Die Liste der Strukturparameter, der anisotropen Temperaturfaktoren, der Ortslagen der Wasserstoffatome mit isotropen Temperaturfaktoren sowie der Bindungswinkel mit Wasserstoffatomen sind bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 33499: 7 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

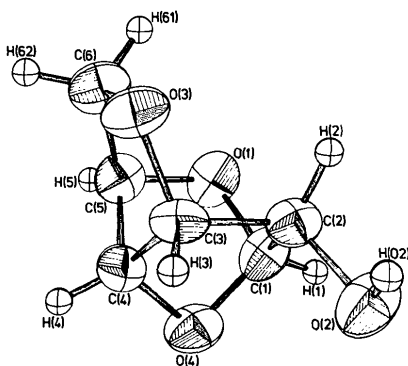


Fig. 1. Bezifferung der Atome und ORTEP-Darstellung (Johnson, 1965) der 1,4:3,6-Dianhydro- $\alpha$ -D-glucopyranose.

ist der Winkel C—O—C, der zwei Fünfringen gemeinsam ist, der kleinste der angetroffenen Bindungswinkel. Er beträgt im vorliegenden Fall  $95^\circ$ , in der genannten fructo-Verbindung  $95,4$  bzw.  $95,3^\circ$  (zwei Moleküle in der asymmetrischen Einheit).

### Ringkonformationen

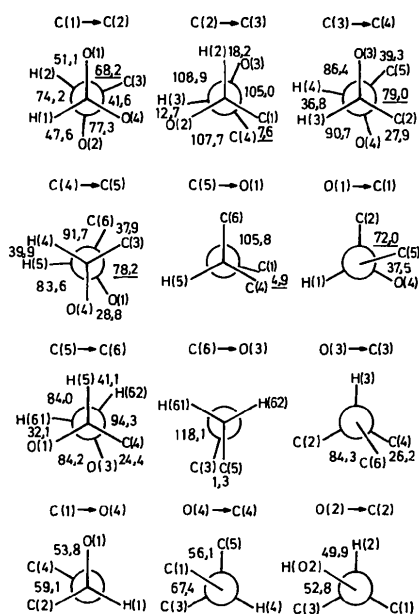
Von besonderem Interesse ist die Betrachtung der Konformationen der verschiedenen Ringsysteme in der vorliegenden Struktur. Auskunft über diese Konformationen geben die Ringtorsionswinkel (Fig. 2) und ausgewählte beste Ebenen (Tabelle 4). Wie bereits aus Fig. 1 ersichtlich, liegt der Pyranosering hier in einer Wann(en)Boot-Konformation vor, wobei die Atome O(1), C(2), C(3) und C(5) eine nahezu ideale Ebene bilden (Tabelle 4). Diesem Ring kommt somit die ungewöhnliche  $B_{1,4}(D)$ -Konformation zu. Normalerweise liegen demgegenüber Pyranoseringe in Kohlenhydraten sowohl in Lösung als auch im Kristall in Sesselkonformation vor. Abweichungen hiervon können jedoch beobachtet werden, wenn der Pyranosering, wie im vorliegenden Fall, Bestandteil eines bi- oder tricyclischen Systems ist. Verbindungen dieses Typs findet man u.a. in den verschiedenen Gruppen der Anhydrosucker, die dementsprechend auch bereits in breiterem Umfang röntgenographisch untersucht wurden. Allerdings ist das Ausmass der jeweils beobachteten Deformation sehr unterschiedlich. So wird in der Klasse der 1,6-Anhydropyranosen (6,8-Dioxabicyclo[3.2.1]octan-System) entgegen vielen früheren

Tabelle 3. Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel ( $^\circ$ ), soweit nicht H-Atome enthaltend, in 1,4:3,6-Dianhydro- $\alpha$ -D-glucopyranose (Standardabweichungen in Klammern)

C(1)—C(2)	1,516 (4)	C(5)—O(1)	1,441 (4)
C(2)—C(3)	1,535 (4)	C(6)—O(3)	1,438 (4)
C(3)—C(4)	1,533 (5)	C(1)—H(1)	0,93 (5)
C(4)—C(5)	1,511 (5)	C(2)—H(2)	1,00 (4)
C(5)—C(6)	1,498 (5)	C(3)—H(3)	1,03 (3)
C(1)—O(1)	1,429 (4)	C(4)—H(4)	0,92 (3)
C(1)—O(4)	1,426 (4)	C(5)—H(5)	0,81 (3)
C(2)—O(2)	1,422 (4)	C(6)—H(61)	0,99 (4)
C(3)—O(3)	1,418 (3)	C(6)—H(62)	0,98 (4)
C(4)—O(4)	1,434 (4)	O(2)—H(02)	1,03 (4)
C(1)—C(2)—C(3)	99,4 (2)	C(3)—C(4)—O(4)	104,2 (2)
C(2)—C(3)—C(4)	101,9 (2)	C(5)—C(4)—O(4)	104,0 (3)
C(3)—C(4)—C(5)	98,5 (2)	C(4)—C(5)—O(1)	101,2 (3)
C(4)—C(5)—C(6)	104,5 (3)	C(6)—C(5)—O(1)	111,6 (3)
C(2)—C(1)—O(1)	108,1 (3)	C(5)—C(6)—O(3)	105,8 (3)
C(2)—C(1)—O(4)	103,5 (2)	O(1)—C(1)—O(4)	103,9 (3)
C(1)—C(2)—O(2)	108,7 (2)	C(1)—O(1)—C(5)	104,9 (2)
C(3)—C(2)—O(2)	113,6 (2)	C(1)—O(4)—C(4)	95,0 (2)
C(2)—C(3)—O(3)	113,1 (2)	C(3)—O(3)—C(6)	108,9 (2)
C(4)—C(3)—O(3)	105,3 (3)		

Tabelle 4. Abstand (Å) der Ringatome von ausgewählten besten Ebenen in der 1,4:3,6-Dianhydro- $\alpha$ -D-glucopyranose (die zur Berechnung der besten Ebenen herangezogenen Atome sind durch ein Sternchen gekennzeichnet)Die Gleichungen der besten Ebenen haben die allgemeine Form  $Ax + By + Cz + D = 0$ .

(a)		(b)		(c)		Tetrahydropyran-Ring	
C(1)	0,034*	O(1)	0,029*	O(3)	0,007*	O(1)	-0,001*
C(2)	-0,047*	C(1)	-0,020*	C(3)	-0,005*	C(2)	0,001*
C(3)	0,047*	C(4)	0,019*	C(5)	0,004*	C(3)	-0,001*
C(4)	-0,034*	C(5)	0,028*	C(6)	-0,007*	C(5)	0,001*
O(4)	-0,791	O(4)	0,755	C(4)	0,626	C(1)	0,793
A	1,29					C(4)	0,954
B	5,28						0,41
C	-8,52						-0,67
D	-1,66						10,81
							-1,00

Fig. 2. Torsionswinkel ( $^{\circ}$ ) in der 1,4:3,6-Dianhydro- $\alpha$ -D-glucopyranose. Torsionswinkel im Pyranosering sind unterstrichen. Standardabweichungen der Winkel maximal 0,3 bzw.  $3^{\circ}$ , wenn Wasserstoffatome beteiligt sind.

Erwartungen in der Regel nur eine Abflachung des Sessels an 3C gefunden (Park, Kim & Jeffrey, 1971; Lindberg, 1974; Leung & Marchessault, 1974; Brown & Thiessen, 1969; Foces-Foces, Cano & García-Blanco, 1976; Noordik & Jeffrey, 1977). Zwar wurden für Hydrochloride von Aminoderivaten dieser Reihe in Lösung Bootkonformationen festgestellt (Trnka, Černý, Budeszinsky & Pacak, 1975; Paulsen & Kobernick, 1976), doch konnte bisher in einem dieser Fälle im Kristall ebenfalls nur eine abgeflachte Sesselkonformation vorgefunden werden (Małuszyńska, Takagi & Jeffrey, 1977). Das Maximum an Einebnung an 3C, das bisher röntgenographisch festgestellt wurde,

findet sich in Derivaten, in denen der Pyranosering Bestandteil eines weiteren Ringsystems ist, so in der 1,6-Anhydro-3,4-*O*-isopropyliden- $\beta$ -D-talopyranose (Panagiotopoulos, 1974) und der 1,6:2,3-Dianhydro- $\beta$ -D-gulopyranose (Berking & Seeman, 1971), in der der Pyranosering eine Halbsesselkonformation einnimmt. Ein Isopropylidenderivat eines dimeren Ketozuckers zeigt mit der dort vorgefundenen Sofa-Konformation (fünf benachbarte C-Atome in einer Ebene) das Maximum bisher beobachteter Deformation (Köll & Kopf, 1978).

Auch 3,6-Anhydropyranosen (2,6-Dioxabicyclo[3.2.1]octan-System), von denen die Titelverbindung ein Derivat darstellt, liegen nur in einer an 1C abgeflachten Sesselkonformation vor (Campbell & Harding, 1972; Lindberg, Lindberg & Svensson, 1973). 2,6-Anhydropyranosen (2,5-Dioxabicyclo[2.2.2]octan-System) zeigen ebenfalls entgegen naheliegenden Erwartungen keine reine Bootkonformation des Pyranoseringes, sondern nähern sich einer 'Skew'-Konformation (Köll & Tayman, 1977).

Das in der vorliegenden Struktur beobachtete Boot ist also durchaus ein Sonderfall, der bisher nur einmal in der bereits erwähnten 2,5-Anhydro- $\beta$ -D-fructofuranose angetroffen wurde (Dreissig & Luger, 1973). Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse sollte vermutet werden, dass aber auch alle anderen Anhydrozucker, die das 2,7-Dioxabicyclo[2.2.1]heptan als Strukturelement enthalten, also die 1,4-Anhydropentopyranosen (Köll, Deyhim & Heyns, 1973), die 1,4-Anhydrohexopyranosen (Köll, 1973) und die 2,5-Anhydroheptopyranosen (Köll, Deyhim & Heyns, 1978) ebenfalls den Pyranosering in dieser Konformation enthalten.

Der 1,4-Dioxepan-Ring, den die vorliegende Verbindung enthält, wird im wesentlichen durch die gleiche Ebene definiert, die auch den Pyranosering beschreibt (Tabelle 4). Die dementsprechend vorgefundene Sesselkonformation wäre mit  ${}^{O(3)}, C_1(D)$  zu bezeichnen und kann ebenfalls als ungewöhnlich gelten, da in mono-

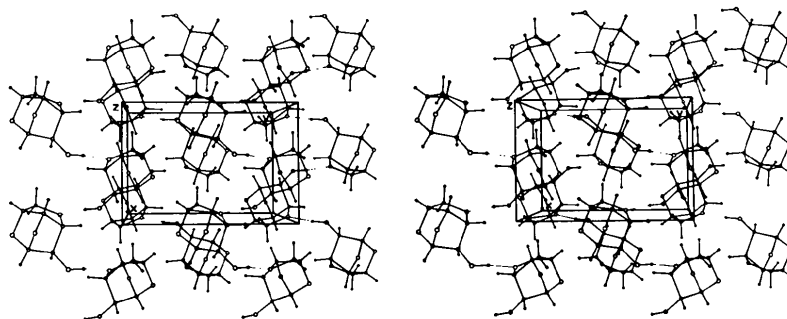


Fig. 3. Stereoskopische Darstellung der Anordnung der Moleküle der 1,4:3,6-Dianhydro- $\alpha$ -D-glucopyranose in der Elementarzelle (Johnson, 1965). Wasserstoffbrückenbindungen sind durch dünnere Linien kenntlich gemacht.

cyclischen Siebenring-Zuckern im allgemeinen verdrillte Sesselkonformationen ('*TC*') bevorzugt werden (Luger, Reinhardt & Paulsen, 1975). Bei den 1,6-Anhydro-pyranosen liegt demgegenüber der im System enthaltene Septanoserig aufgrund des oben gesagten natürlich im allgemeinen in einer Bootkonformation vor.

Eine grobe Betrachtung der Fünfringe zeigt, dass alle drei in Briefumschlagkonformation ('Envelope'-K. = *E*-K.) vorliegen mit unterschiedlichen Abweichungen von der Idealkonformation, in der vier Nachbaratome eine Ebene bilden (Tabelle 4, *a-c*). Eine genauere Klassifizierung ergibt die Berechnung des Phasenwinkels *P*, der die Lage der Konformation auf dem Pseudorotationscyclus angibt (Altona & Sundaralingam, 1972). Hiernach finden sich per Definition alle reinen *E*-Konformationen bei ungeraden Vielfachen von  $18^\circ$ , die energetisch günstigeren Twist-Konformationen bei geraden Vielfachen von  $18^\circ$ . *P* weicht im 1,3-Dioxolanring um  $4,9^\circ$  [ $P = 265,1^\circ$  bezogen auf O(4)] von einer idealen *E*-Konformation ab ( $P = 270^\circ$ ) und im 3,6-Anhydroring nur um  $0,4^\circ$  [ $P = 270,4^\circ$  bezogen auf C(4)]. Dem Furanoserig kommt ein *P* von  $276,8^\circ$  zu, d.h. die Abweichung von der idealen  $E_0(D)$ -Konformation beträgt  $6,8^\circ$  in Richtung auf eine  ${}_0T^1(D)$ -Konformation ( $P = 288^\circ$ ). In vergleichbaren bicyclischen Systemen, von denen eine Röntgenstrukturanalyse vorliegt, ist demgegenüber die  $E_0(D)$ -Konformation besser ausgebildet. In der 2,6-Anhydro- $\beta$ -D-fructofuranose ist  $P = 272,8^\circ$  bzw.  $270,9^\circ$  (Dreissig & Luger, 1973) und in der 1,6-Anhydro- $\beta$ -D-mannofuranose  $270,3^\circ$  (Lechat & Jeffrey, 1972). Trotzdem kann die vorliegende Verbindung noch zu den wenigen furanoiden Derivaten gezählt werden, in denen der Furanose-Ring in einer *E*-Konformation vorliegt.

#### Wasserstoffbrückenbindung

Wie alle Kohlenhydrate, die freie Hydroxylgruppen besitzen, wird auch die 1,4:3,6-Dianhydro- $\alpha$ -D-glucopyranose im Kristall durch intermolekulare

Wasserstoffbrücken zusammengehalten. Allerdings steht im vorliegenden Fall nur eine Hydroxylgruppe für eine derartige Bindung zur Verfügung. Es wird gefunden, dass H(O2) zwischen O(2) und dem O(3) eines Nachbarmoleküls liegt (Symmetrie-Operation:  $-\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, -z$ ). Dabei betragen die Abstände vom H-Atom zu den Sauerstoffatomen 1,03 (4) bzw. 1,72 (5) Å während die Sauerstoffatome 2,742 (5) Å voneinander entfernt sind. Der Winkel in der Brücke beträgt  $174 (4)^\circ$ . Wie aus Fig. 3 ersichtlich, verknüpfen die Wasserstoffbrücken die Einzelmoleküle in der Weise, dass Molekülketten in *x*-Richtung entstehen.

#### Literatur

- ALTONA, C. & SUNDARALINGAM, M. (1972). *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 8205–8212.  
 BEDFORD, G. R. & GARDINER, D. (1965). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* pp. 267–268.  
 BERKING, B. & SEEMAN, N. C. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 1752–1760.  
 BROWN, G. M. & THIESSEN, W. E. (1969). *Acta Cryst.* **A25**, S195.  
 CAMPBELL, J. W. & HARDING, M. M. (1972). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, pp. 1721–1723.  
 DREISSIG, W. & LUGER, P. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 1409–1416.  
 FOCES-FOCES, C., CANO, F. H. & GARCÍA-BLANCO, S. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 427–430.  
 FRIES, D. C., RAO, S. T. & SUNDARALINGAM, M. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 994–1005.  
 HEYNS, K., STUTE, R. & PAULSEN, H. (1966). *Carbohydr. Res.* **2**, 132–149.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1968). Bd. III, 2. Aufl., S. 202. Birmingham: Kynoch Press.  
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.  
 KÖLL, P. (1973). *Chem. Ber.* **106**, 3559–3564.  
 KÖLL, P., DEYHIM, S. & HEYNS, K. (1973). *Chem. Ber.* **106**, 3565–3570.  
 KÖLL, P., DEYHIM, S. & HEYNS, K. (1978). *Chem. Ber.* **111**. Im Druck.  
 KÖLL, P. & KOPF, J. (1978). *Carbohydr. Res.* Eingesandt.  
 KÖLL, P. & TAYMAN, F. S. (1977). *Chem. Ber.* **110**, 3297–3303.

- LECHAT, J. & JEFFREY, G. A. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 3410–3415.
- LEUNG, F. & MARCHESSAULT, R. H. (1974). *Can. J. Chem.* **52**, 2516–2521.
- LINDBERG, K. B. (1974). *Acta Chem. Scand. Ser. A*, **28**, 1181–1182.
- LINDBERG, K. B., LINDBERG, B. & SVENSSON, S. (1973). *Acta Chem. Scand.* **27**, 373–374.
- LUGER, P., REINHARDT, R. & PAULSEN, H. (1975). *Chem. Ber.* **108**, 3201–3209.
- MAIN, P., WOOLFSON, M. M., LESSINGER, L., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J. P. (1974). *MULTAN. A Computer Program for the Automatic Solution of Crystal Structures*. Univ. York, England, und Louvain, Belgien.
- MALUSZYŃSKA, H., TAKAGI, S. & JEFFREY, G. A. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 1792–1796.
- NOORDIK, J. H. & JEFFREY, G. A. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 403–408.
- PANAGIOTOPOULOS, N. C. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1402–1407.
- PARK, Y. J., KIM, H. S. & JEFFREY, G. A. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 220–227.
- PAULSEN, H. & KOEBERNICK, H. (1976). *Chem. Ber.* **109**, 104–111.
- SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX*. Programme für die Strukturbestimmung, 4. Aufl. Univ. Cambridge, England.
- SPARKS, R. A. (1975). *Crystallographic Computing Techniques*, herausgegeben von F. R. AHMED, S. 452–467. Copenhagen: Munksgaard.
- TISCHENKO, D. & NOSOVA, N. (1948). *Zh. Obshch. Khim.* **18**, 1193–1197.
- TRNKA, T., ČERNÝ, M., BUDESZINSKY, M. & PACAK, J. (1975). *Collect. Czech. Chem. Commun.* **40**, 3038–3045.

*Acta Cryst.* (1978). **B34**, 2507–2509

## The Crystal Structure of and Twinning in $\gamma$ -*o*-Nitroaniline\*

BY N. N. DHANESHWAR, S. S. TAVALE AND L. M. PANT

*National Chemical Laboratory, Poona, India*

(Received 23 January 1978; accepted 3 March 1978)

Crystals of  $\gamma$ -*o*-nitroaniline,  $C_6H_6N_2O_2$ , are monoclinic, space group  $P2_1/a$  with  $a = 15.45$  (2),  $b = 10.01$  (2),  $c = 8.57$  (1) Å;  $\beta = 107.4$  (2)°;  $\rho_o = 1.446$  g cm<sup>-3</sup>,  $\rho_c$  for  $Z = 8$ , 1.451 g cm<sup>-3</sup>. The structure was solved by direct methods with the help of 647 reflexions. The asymmetric unit in the structure consists of two crystallographically independent molecules *A* and *B* which are related approximately by a pseudo twofold axis normal to the (100) plane and passing through the point  $(0, \frac{1}{4}, -\frac{1}{4})$ . The presence of the pseudo axis explains the occurrence of twinning in the crystals as well as the presence of diffuse streaks in some of the Weissenberg photographs.

### Introduction

The twinning in  $\gamma$ -*o*-nitroaniline is described by Herbstein (1965); he also gives detailed references of earlier work on this structure.  $\gamma$ -*o*-Nitroaniline crystals are monoclinic; however, the crystals are usually polysynthetically twinned and show pseudo-orthorhombic symmetry. Single untwinned crystals of  $\gamma$ -*o*-nitroaniline were grown from bromobenzene in this laboratory and, in the present paper, the structure of this compound is reported and the probable method of twinning is described on the basis of the crystal structure. The proposed method of twinning explains the diffuse streaks observed by Herbstein (1965) in the Weissenberg photographs of the twinned crystal.

### Experimental

The crystals grown from a solution in bromobenzene in the course of a couple of months were untwinned, monoclinic, with  $a = 15.45$  (2),  $b = 10.01$  (2),  $c = 8.57$  (1) Å;  $\beta = 107.4$  (2)°; space group,  $P2_1/a$ ;  $\rho_o = 1.446$  g cm<sup>-3</sup>;  $\rho_c$  (for  $Z = 8$ ) = 1.451 g cm<sup>-3</sup>. The values of  $a$  and  $\beta$  differ substantially from those obtained by Herbstein (1965) from measurements on twinned crystals. The crystal data reported by him are:  $a = 15.28$  (3),  $b = 10.00$  (5),  $c = 8.54$  (3) Å;  $\beta = 105.5$  (1.0)°;  $\rho_o = 1.44$  g cm<sup>-3</sup>,  $\rho_c = 1.46$  g cm<sup>-3</sup>; the crystals were twinned on the (100) plane.

Data were collected with unfiltered Cu radiation from the zero to seventh layer Weissenberg photographs about the  $c$  axis; 647 reflexions were observed.

\* Communication No. 2226 from the National Chemical Laboratory, Poona 411008, India.