

Fig. 2. Stereoscopic drawing of the packing viewed along *b*.

spectroscopy (Bak, Nygaard, Pedersen & Rastrup-Andersen, 1966), electron diffraction (Markov & Stølevik, 1970) and X-ray diffraction (la Cour, 1974). It is remarkable that the C(2)–S(1)–C(5) moiety in this structure seems unchanged from the similar part in 1,3,4-thiadiazole, and that the N–N bond in the partly saturated 1,3,4-thiadiazoline ring is of the same length as in the unsaturated 1,3,4-thiadiazole ring.

The N(4)–C(5) distance corresponds closely to a C–N double bond and the dimensions involving the unsaturated N atom are similar to those in 2,4-dimethyl-1,2,4-thiadiazolidine-3,5-thione (Raston,

White, Willis & Varghese, 1974). The S–S length of 2.026 Å is identical to that in diphenyl disulphide (Lee & Bryant, 1969).

The molecular packing is illustrated in Fig. 2. Except for the distance between N(4) and S(2) of 3.37 Å all the interatomic distances are greater than the sum of the van der Waals radii (Bondi, 1964).

The author thanks Dr U. Anthoni for providing the crystals.

References

- ANTHONI, U., DAHL, B. M., EGGERT, H., LARSEN, C. & NIELSEN, P. H. (1976). *Acta Chem. Scand. Ser. B*, **30**, 71–82.
- BAK, B., NYGAARD, L., PEDERSEN, E. J. & RASTRUP-ANDERSEN, J. (1966). *J. Mol. Spectrosc.* **19**, 283–289.
- BONDI, A. (1964). *J. Phys. Chem.* **68**, 441–451.
- COUR, T. LA (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1642–1643.
- CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
- LEE, J. D. & BRYANT, M. W. R. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 2094–2101.
- MARKOV, P. & STØLEVIK, R. (1970). *Acta Chem. Scand.* **24**, 2525–2534.
- NIELSEN, K. (1977). *Acta Cryst.* **A31**, 1009–1010.
- RASTON, C. L., WHITE, A. H., WILLIS, A. C. & VARGHESE, J. N. (1974). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, pp. 1096–1098.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
- XRAY system (1972). Tech. Rep. TR-192. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.

Acta Cryst. (1978). **B34**, 3805–3808

3,7-Anhydro-6,8-O-benzyliden-4-desoxy-D-talo-oct-2-ulosonsäureethylester-2-ethylendithioacetal

VON ELISABETH ROSSMANITH UND K. H. KLASKA

Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität Hamburg, D-2 Hamburg 13, Grindelallee 48, Bundesrepublik Deutschland

UND H. BÜNSCH UND H. PAULSEN

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg, D-2 Hamburg 13, Martin-Luther-King-Platz 6, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 9. Januar 1978; angenommen am 9. August 1978)

Abstract. Ethyl 3,7-anhydro-6,8-O-benzylidene-4-desoxy-2-ethylenedithio-D-talo-2-octulosonate (ADO), $C_{19}H_{24}O_6S_2$, $M_r = 412.5$, orthorhombic, space group

$P2_12_12_1$, $a = 6.524(1)$, $b = 7.466(1)$, $c = 41.391(5)$ Å, $Z = 4$, $D_x = 1.359$ g cm $^{-3}$, $\mu(\text{Cu K}\alpha) = 26.0$ cm $^{-1}$, $V = 2016.1$ Å 3 , $F(000) = 872$. The structure was

solved using direct methods. A full-matrix least-squares refinement led to a final conventional R value of 0.045 including all H atoms obtained by a difference Fourier synthesis. ADO is an analogue of 3-deoxy-D-manno-2-octulosonic acid (KDO), an important constituent of lipopolysaccharides. The configuration at C(6) and conformation seem to be determined by the dithiolane ring. Isomerization during the synthesis of ADO is discussed.

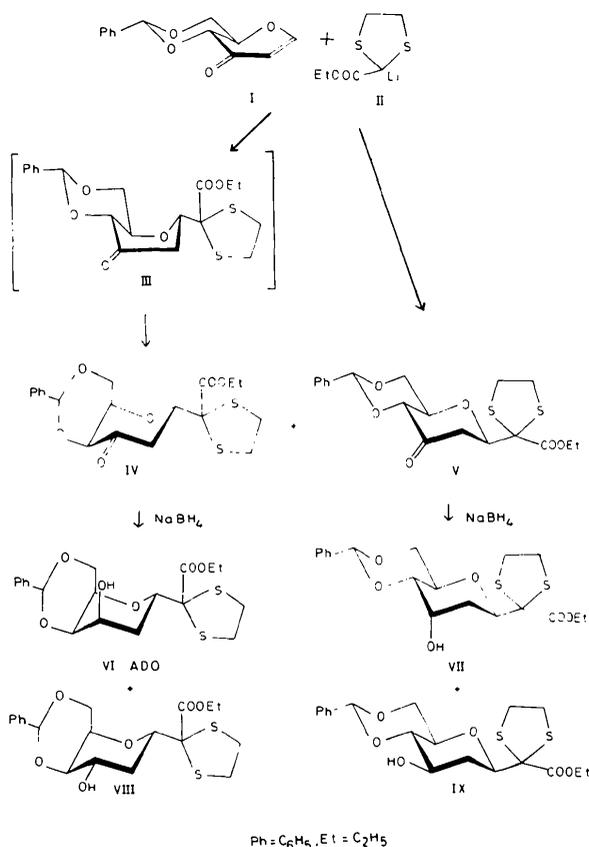
Einleitung. Im Rahmen von Untersuchungen über die Synthese langkettiger Monosaccharide vom Typ der KDO (3-Desoxy-D-manno-oct-2-ulonsäure), die als wichtiger Baustein in Lipopolysacchariden von Gram-negativen Bakterien vorkommen, ist es gelungen, eine 1,4-Addition des 2-Lithio-2-ethoxycarbonyl-1,3-dithiolans (II) an 1,5-Anhydro-4,6-O-benzyliden-2-desoxy-D-erythro-hex-1-en-3-ulose (I) durchzuführen (Paulsen & Bünsch, 1978). Bei der Aufarbeitung entstehen zwei isomere Oct-2,5-diulosonsäureester, die zunächst als (III) und (V) angesprochen wurden. Aus deren ¹H-NMR-Spektren war eine Zuordnung nicht möglich. Daher wurden beide Produkte mit Natrium-

tetrahydroborat(1-) reduziert, wobei man zwei Paare von am C(5) epimeren Octonsäureestern erhält.

Aus den nun vorliegenden ¹H-NMR-Daten liessen sich die Reduktionsprodukte (VII) und (IX) und damit auch (V) eindeutig charakterisieren. Die ¹H-NMR-Spektren der Reduktionsprodukte des zweiten Oct-2,5-diulosonsäureesters gaben jedoch Anlass zu bedenken, dass die angenommene Struktur (III) nicht zutreffend sein könnte. Da mittels NMR-Spektroskopie keine Aufklärung des Problems möglich war, wurde von dem Hauptprodukt der Reduktion des vermeintlichen Produktes (III) eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

Die farblosen, rhombischen Kristalle von ADO wurden durch langsames Verdunsten des Ether/Hexan-Lösungsmittelgemisches gewonnen. Die Bestimmung der Gitterkonstanten und die Messung der Intensitäten eines $0,6 \times 0,4 \times 0,3$ mm grossen Kristalls erfolgte auf einem Syntex P2₁-Diffraktometer mit Cu K α -Strahlung und Graphit-Monochromator. Die Intensitäten wurden nach dem 2θ - ω -Messverfahren gesammelt. Es wurden 1653 symmetrisch unabhängige Reflexe vermessen, von denen 1520 eine Intensität hatten, die grösser als $3\sigma(I)$ war, wobei $\sigma(I)$ die Standardabweichung einer Einzelmessung ist. Die Daten wurden mit dem Lorentz- und Polarisationsfaktor multipliziert. Eine Absorptionskorrektur wurde nicht durchgeführt. Die Strukturbestimmung gelang mit Hilfe des Programmsystems MULTAN (Declercq, Germain, Main & Woolfson, 1973). Dabei wurden 300 Reflexe mit $E \geq 1,32$ für die Phasenbestimmung verwendet. Eine Fourier-Synthese mit dem vom Programm MULTAN vorgeschlagenen Phasensatz zeigte die Positionen aller Nichtwasserstoffatome. Die Strukturverfeinerung unter Verwendung von Einheitsgewichten erfolgte nach dem Gauss'schen Ausgleichsverfahren mit dem Programmsystem SHELX 76 (Sheldrick, 1976) zunächst mit isotropen und abschliessend mit anisotropen Temperaturfaktoren. Es wurden die Formfaktoren für die neutralen Atome benutzt (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1974). Eine anschliessende Differenz-Fouriersynthese zeigte alle 24 Wasserstoffatome, deren Ortsparameter in weiteren Zyklen zusammen mit den Ortsparametern und anisotropen Temperaturfaktoren der Nichtwasserstoffatome verfeinert wurden. Die Strukturverfeinerung konvergierte unter Verwendung aller 1653 Reflexe bei einem R -Wert von 0,045 ($R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$). Tabelle 1 zeigt die Ortsparameter der Nichtwasserstoffatome.*

* Die Liste der Strukturfaktoren, die Ortsparameter der Wasserstoffatome, die Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren sowie eine Auswahl von Torsionswinkeln sind bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 33837: 15 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.



Die Atombezeichnungen sind aus der schematischen Darstellung des Moleküls in Fig. 1 zu ersehen. Die Bindungslängen und -winkel zwischen den Nichtwasserstoffatomen sind in Tabelle 2 und 3 enthalten.

Diskussion. Aus dem Stereobild des untersuchten Moleküls (Fig. 2) geht hervor, dass das kristalline Reduktionshauptprodukt die Struktur (VI) besitzt. In (VI) weist der Pyranosering im Gegensatz zu (V), (VII)

Tabelle 1. 10⁴-fache Werte der Ortsparameter der Nichtwasserstoffatome von ADO

Die in Klammern gesetzten Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte Stelle.

	x	y	z
S(21)	3997 (2)	3636 (2)	5712 (0)
S(22)	991 (3)	6220 (2)	5986 (0)
O(11)	-839 (9)	4600 (6)	5385 (1)
O(12)	-26 (8)	1768 (6)	5497 (1)
O(3)	-1281 (5)	2912 (5)	6200 (1)
O(5)	2081 (6)	-438 (6)	6511 (1)
O(6)	-1524 (6)	-182 (5)	6903 (1)
O(8)	-3574 (5)	-1291 (5)	6485 (1)
C(1)	-7 (10)	3528 (9)	5549 (1)
C(2)	1321 (8)	3899 (7)	5848 (1)
C(3)	846 (9)	2607 (8)	6124 (1)
C(4)	2100 (10)	2809 (9)	6430 (1)
C(5)	1556 (8)	1249 (8)	6654 (1)
C(6)	-738 (9)	1327 (8)	6720 (1)
C(7)	-2119 (8)	1664 (7)	6423 (1)
C(8)	-2726 (10)	-53 (8)	6249 (1)
C(11)	-1126 (19)	1223 (12)	5209 (2)
C(12)	-1807 (29)	-693 (14)	5245 (3)
C(21)	4952 (11)	5833 (12)	5831 (2)
C(22)	3214 (12)	7130 (9)	5784 (2)
C(61)	-2020 (9)	-1724 (7)	6711 (1)
C(62)	-2764 (10)	-3145 (8)	6941 (1)
C(63)	-1430 (11)	-3672 (9)	7185 (2)
C(64)	-2009 (15)	-4955 (10)	7409 (2)
C(65)	-3941 (17)	-5707 (10)	7388 (2)
C(66)	-5241 (13)	-5222 (10)	7144 (2)
C(67)	-4671 (10)	-3912 (9)	6918 (1)

Tabelle 2. Bindungslängen (Å) von ADO

Die in Klammern gesetzten Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte Stelle der entsprechenden Werte.

C(1)–C(2)	1,533 (7)	S(22)–C(22)	1,806 (7)
C(2)–C(3)	1,527 (7)	C(21)–C(22)	1,503 (10)
C(3)–C(4)	1,514 (7)	C(3)–O(3)	1,441 (6)
C(4)–C(5)	1,531 (8)	C(5)–O(5)	1,433 (7)
C(5)–C(6)	1,523 (8)	C(6)–O(6)	1,450 (6)
C(6)–C(7)	1,545 (7)	O(6)–C(61)	1,434 (6)
C(7)–C(8)	1,523 (7)	C(61)–O(8)	1,417 (6)
C(1)–O(11)	1,181 (7)	C(61)–C(62)	1,506 (7)
C(1)–O(12)	1,332 (7)	C(62)–C(63)	1,390 (8)
O(12)–C(11)	1,450 (8)	C(63)–C(64)	1,385 (9)
C(11)–C(12)	1,505 (7)	C(64)–C(65)	1,383 (12)
C(2)–S(21)	1,844 (5)	C(65)–C(66)	1,368 (11)
C(2)–S(22)	1,838 (5)	C(66)–C(67)	1,403 (8)
S(21)–C(21)	1,823 (8)	C(67)–C(62)	1,372 (8)

Tabelle 3. Bindungswinkel (°) von ADO

Die in Klammern gesetzten Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte Stelle der entsprechenden Werte.

O(11)–C(1)–O(12)	124,8 (6)	C(7)–C(8)–O(8)	108,4 (4)
O(11)–C(1)–C(2)	126,9 (6)	O(12)–C(11)–C(12)	109,3 (6)
O(12)–C(1)–C(2)	108,3 (5)	C(1)–O(12)–C(11)	114,6 (6)
C(1)–C(2)–S(21)	105,7 (3)	C(2)–S(21)–C(21)	98,4 (3)
C(1)–C(2)–S(22)	110,8 (4)	S(21)–C(21)–C(22)	106,7 (5)
C(1)–C(2)–C(3)	112,0 (4)	C(21)–C(22)–S(22)	107,7 (5)
S(21)–C(2)–S(22)	107,8 (3)	C(2)–S(22)–C(22)	96,7 (3)
S(21)–C(2)–C(3)	110,7 (4)	C(3)–O(3)–C(7)	114,2 (4)
S(22)–C(2)–C(3)	109,7 (3)	C(6)–O(6)–C(61)	114,6 (3)
C(2)–C(3)–O(3)	105,1 (4)	O(6)–C(61)–C(62)	106,8 (4)
C(2)–C(3)–C(4)	116,9 (5)	O(6)–C(61)–O(8)	110,1 (4)
O(3)–C(3)–C(4)	108,7 (4)	C(62)–C(61)–O(8)	110,3 (4)
C(3)–C(4)–C(5)	107,8 (5)	C(61)–C(62)–C(63)	117,2 (5)
C(4)–C(5)–O(5)	111,3 (4)	C(61)–C(62)–C(67)	122,8 (5)
C(4)–C(5)–C(6)	107,9 (5)	C(63)–C(62)–C(67)	120,0 (5)
O(5)–C(5)–C(6)	110,0 (5)	C(62)–C(63)–C(64)	120,7 (7)
C(5)–C(6)–O(6)	114,3 (5)	C(63)–C(64)–C(65)	119,2 (7)
C(5)–C(6)–C(7)	115,8 (4)	C(64)–C(65)–C(66)	120,8 (7)
O(6)–C(6)–C(7)	109,6 (4)	C(65)–C(66)–C(67)	120,2 (6)
C(6)–C(7)–O(3)	113,5 (4)	C(66)–C(67)–C(62)	119,0 (6)
C(6)–C(7)–C(8)	113,0 (4)	C(61)–O(8)–C(8)	108,5 (4)
O(3)–C(7)–C(8)	110,2 (4)		

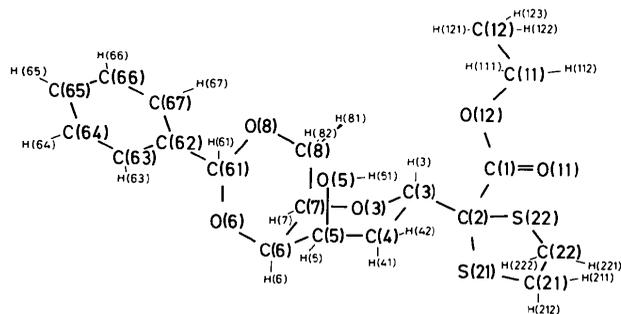


Fig. 1. Schematische Darstellung des Moleküls von ADO mit der Atombezeichnung.

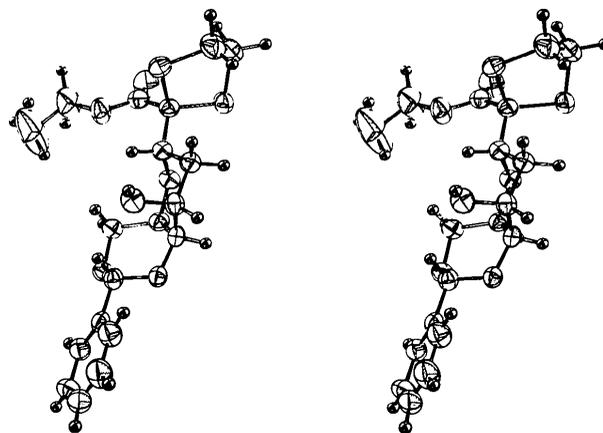


Fig. 2. ORTEP-Stereobild (Johnson, 1965) von ADO.

und (IX) eine ^{a1}C₄-Konformation auf (zur Nomenklatur vgl. Schwarz, 1973). Die *trans*-Dekalin-artige Verknüpfung der beiden kondensierten Ringe, wie sie im Ausgangsprodukt (I) und in (V), (VII) und (IX) vorliegt, ist in (VI) durch Konfigurationsumkehr am C(6) in eine *cis*-Dekalin-artige Verknüpfung umgewandelt. Die voluminöse 2-Ethoxycarbonyl-1,3-dithiolan-Gruppe ist ähnlich wie bei anderen 2-Methyl-1,3-dithian-Derivaten (Paulsen & Redlich, 1974; Paulsen & Sinnwell, 1978) äquatorial angeordnet. Es ist somit zu folgern, dass das zu (V) isomere, zweite Additionsprodukt aus (I) und (II) die Struktur (IV) haben muss.

Aufgrund der Befunde nehmen wir an, dass bei der Addition von (II) an (I) neben (V) ein Primäraddukt (III) gebildet wird, das sekundär unter den alkalischen Bedingungen *via* Enolisierung zu (IV) umlagert. Das Ausgangsprodukt (I) und das Addukt (V) zeigen, da stabile Konformationen vorliegen, in alkalischer Lösung keine Umlagerung durch Enolisierung. In allen bisher untersuchten 2-Methyl-1,3-dithian-Derivaten nimmt die 2-Methyl-1,3-dithian-Gruppe am Pyranose-ring immer eine äquatoriale Stellung ein (Paulsen & Redlich, 1974; Paulsen & Sinnwell, 1978). Ein ähnliches Verhalten ist vom Raumanspruch her auch von der 2-Ethoxycarbonyl-1,3-dithiolan-Gruppe zu erwarten, so dass diese im Primäraddukt (III) ebenfalls äquatorial angeordnet sein sollte, was infolge der *trans*-Dekalin-analogen Verknüpfung zu einer Wannenform in (III) führt. Diese ist aber sehr ungünstig und geht unter Alkalieinwirkung über ein Enolisierungsgleichgewicht vollständig in die günstigere Form (IV) über.

Die Sesselform des Tetrahydropyran-Ringes im untersuchten Molekül (VI) ist am C(7) und am C(6) abgeflacht. So wird für C(5)–C(6)–C(7)–O(3) der relativ kleine Torsionswinkel von 38,6° gefunden. Auch die Sesselform des ankondensierten 1,3-Dioxanringes ist abgeflacht, was zu einer Abflachung des *cis*-Dekalin-analogen Systems führt. Dieser Sachverhalt wird nicht nur darin sichtbar, dass der Torsionswinkel O(6)–C(6)–C(7)–C(8) = 43,4° stark verkleinert ist, sondern er kann auch daran erkannt werden, dass der Vektor

C(5)–O(5) nicht mehr parallel zu den Vektoren C(7)–C(8) bzw. O(6)–C(61) verläuft. Die Ursache hierfür dürfte die axiale Position von O(5) und C(8) sein. Der Phenylring am 1,3-Dioxanring ist äquatorial angeordnet, C(61) hat wie auch in (I) (*R*)-Konfiguration. Die Stellung des Phenylringes zum 1,3-Dioxanring ergibt sich aus dem sehr kleinen Torsionswinkel O(8)–C(61)–C(62)–C(67) von –1,9°.

Der 1,3-Dithiolan-Ring kommt einer Briefumschlagkonformation nahe. Der Torsionswinkel S(22)–C(2)–S(21)–C(21) beträgt –5,5°. C(22) liegt ausserhalb der Ringebene. Dieses zeigt der Torsionswinkel S(21)–C(21)–C(22)–S(22) von –50,9° deutlich. Die Substituenten am C(2) stehen zu denen am C(3) in gestaffelter Anordnung. Die Bindung C(3)–C(4) ist *gauche* zu den Bindungen C(2)–S(21) und C(2)–S(22) angeordnet, die Bindung C(3)–O(3) steht zur Bindung C(2)–C(1) *gauche*. Am C(5) besitzt das Molekül eine freie OH-Gruppe, die jedoch keine Wasserstoffbrücke ausbildet.

Die Autoren danken den Mitarbeitern Frl B. Cornelisen und Herrn W. Vogel für ihre Unterstützung sowie Herrn Dr J. Kopf für die Hilfe bei der Durchführung der Messung am Diffraktometer.

Literatur

- DECLERCQ, J. P., GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1973). *Acta Cryst.* **A29**, 231–234.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Bd IV. Birmingham: Kynoch Press.
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794, revised. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 PAULSEN, H. & BÜNSCH, H. (1978). *Chem. Ber.* Im Druck.
 PAULSEN, H. & REDLICH, H. (1974). *Chem. Ber.* **107**, 2992–3012.
 PAULSEN, H. & SINNWELL, V. (1978). *Chem. Ber.* **111**, 869–878.
 SCHWARZ, J. C. P. (1973). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* S. 505–508.
 SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX 76*. Program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.