

**(5*S*)-Chloro-4 Didésoxy-3,4 Di-*O*-isopropylidène-1,2:6,7  $\alpha$ -D-érythro-Hepten-3 Ulo-5  
Pyrannoside-(1,5) de Méthyle**

PAR A. AUBRY ET J. PROTAS

*Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, Equipe de Recherche associée au CNRS n° 162, Université de  
Nancy I, Case Officielle 140, 54037 Nancy CEDEX, France*

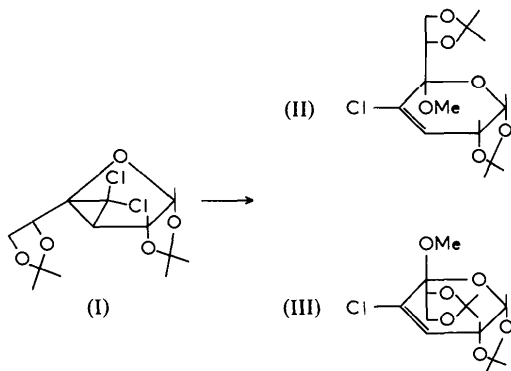
ET P. DUCHAUSOY, P. DI CESARE ET B. GROSS

*Laboratoire de Chimie Organique III, Equipe de Recherche associée au CNRS n° 558, Université de Nancy I,  
Case Officielle 140, 54037 Nancy CEDEX, France*

(Reçu le 5 avril 1979, accepté le 9 octobre 1979)

**Abstract.** C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>ClO<sub>6</sub>,  $M_r = 320$ , monoclinic, space group  $P2_1$ ,  $a = 10.237$  (2),  $b = 8.197$  (1),  $c = 10.000$  (2) Å,  $\beta = 108.76$  (2)°;  $Z = 2$ ,  $d_c = 1.34$  Mg m<sup>-3</sup>. The final reliability index is 0.056. The configuration agrees with  $\alpha_D = +12.3^\circ$  ( $c = 1$ , CHCl<sub>3</sub>).

**Introduction.** L'ouverture en milieu électrophile (AgClO<sub>4</sub>, MeOH) du désoxy-3 dichlorométhylène-3,4-*c* di-*O*-isopropylidène-1,2:5,6  $\alpha$ -D-galactopyrannose (I) conduit à la formation de deux nouveaux heptoses diastéréoisomères. Il s'agit des (5*R*)- et (5*S*)-chloro-4 didésoxy-3,4 di-*O*-isopropylidène-1,2:6,7  $\alpha$ -D-érythro-hepten-3 ulo-5 pyrannosides-(1,5) de méthyle (II et III).



Leurs structures, à l'exception de la configuration de l'atome de carbone asymétrique C(5), ont été obtenues par filiation chimique et par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire de <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C (Duchaussoy, Di Cesare & Gross, 1979).

L'étude de la structure cristalline de l'un d'entre-eux (III) ( $\alpha_D = +12,3^\circ$ ,  $c = 1$ , CHCl<sub>3</sub>) a permis de lever l'incertitude à propos de la configuration de l'atome de carbone C(5) et a fourni des renseignements sur la configuration des cycles et sur les angles dièdres des protons H(C1), H(C2) et H(C3) de cette nouvelle

catégorie d'heptoses. (La numérotation atomique utilisée est portée sur la Fig. 2.)

Les cristaux se détruisant à la lumière, deux fragments monocristallins, de dimensions inférieures à 0,3 mm, ont été successivement utilisés pour enregistrer le réseau réciproque. Les mesures ont été arrêtées dès que la décroissance des intensités de contrôle atteignait 15%. Les intensités diffractées ont été enregistrées sur un diffractomètre automatique CAD-4 Nonius muni d'un monochromateur au graphite en utilisant le rayonnement  $K\alpha$  du cuivre. Sur les 1487 réflexions enregistrées dans le domaine de Bragg compris entre 1° et 70°, 1250 réflexions indépendantes, satisfaisant au critère statistique  $I > 3\sigma(I)$ , ont été conservées pour résoudre la structure. Le mode de balayage  $\omega-2\theta$  a été utilisé. Les réflexions ont été renormalisées et corrigées des phénomènes de Lorentz et de polarisation. L'absorption a été négligée ( $\mu_R = 0,53$ ).

La structure a été déterminée à l'aide de la chaîne de programmes *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1970). L'affinement des paramètres structuraux, sans schéma de pondération, par une méthode de moindres carrés avec matrice complète des équations normales (Busing, Martin & Levy, 1962) conduit à  $R = 0,056$ .\* Les coordonnées des atomes d'hydrogène ont été affinées après avoir été déterminées à partir de synthèses de Fourier différence. Les atomes, autres que d'hydrogène, ont été affectés d'un tenseur d'agitation thermique anisotrope et les atomes d'hydrogène d'un coefficient d'agitation thermique isotrope égal à celui de l'atome auquel ils sont liés. Le Tableau 1 donne les

\* Les listes des facteurs de structure et des paramètres thermiques anisotropes ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 34825: 14 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

coordonnées fractionnaires de chaque atome, leurs écarts-type et les facteurs d'agitation thermique équivalents donnés par la relation  $B_{eq} = \frac{4}{3}(\beta_{11}a^2 + \beta_{22}b^2 + \beta_{33}c^2 + 2\beta_{12}ab \cos \gamma + 2\beta_{13}ac \cos \beta + 2\beta_{23}bc \cos \alpha)$ .

**Discussion.** La Fig. 1 est une vue stéréoscopique de la molécule (Johnson, 1965). La Fig. 2 donne les distances et angles interatomiques (les écarts-type sont de 0,01 Å sur les distances et de 0,6° sur les angles) qui sont en bon accord avec ceux relevés dans des

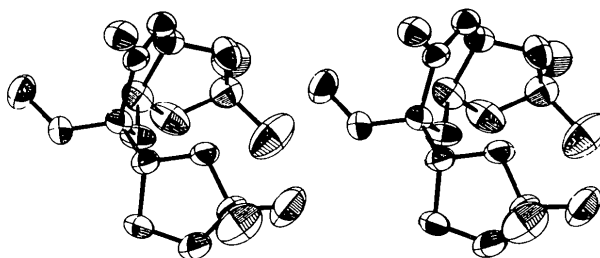


Fig. 1. Vue stéréoscopique de la molécule.

Tableau 1. Coordonnées atomiques fractionnaires ( $\times 10^3$  pour les atomes d'hydrogène et  $\times 10^4$  pour les autres atomes), écarts-type et coefficients d'agitation thermique équivalents (Å<sup>2</sup>)

	x	y	z	B <sub>eq</sub>		x	y	z
Cl	6166(2)	6850(0)	9617(2)	4,38	H(C1)	492(9)	478(12)	464(9)
O(1)	6124(5)	3649(6)	6501(5)	3,87	H(C2)	623(8)	695(14)	500(9)
O(2)	6560(6)	3957(8)	4429(5)	5,21	H(C3)	732(8)	789(11)	743(9)
O(3)	8048(5)	5921(7)	5662(5)	4,27	H(C6)	292(9)	468(11)	570(10)
O(4)	4479(5)	3970(7)	7633(6)	4,64	H'(C6)	362(9)	587(12)	715(9)
O(5)	7816(6)	752(7)	8847(8)	6,15	H''(C6)	234(9)	471(12)	697(9)
O(6)	8091(5)	3431(6)	9235(6)	4,37	H(C7)	642(9)	327(12)	978(9)
C(1)	5930(8)	4682(11)	5307(7)	4,09	H(C9)	825(9)	149(11)	1139(8)
C(2)	6708(8)	6278(9)	5703(7)	3,61	H'(C9)	996(9)	228(13)	1134(10)
C(3)	6744(7)	6907(10)	7116(7)	3,47	H''(C9)	986(9)	84(12)	1189(9)
C(4)	6288(7)	6030(9)	7955(7)	3,16	H(C10)	938(8)	152(12)	812(8)
C(5)	5857(7)	4218(9)	7715(7)	3,24	H'(C10)	1100(9)	275(12)	958(9)
C(6)	3437(8)	4992(13)	6814(11)	5,74	H''(C10)	1039(9)	112(13)	927(11)
C(7)	6670(7)	3179(9)	8945(8)	3,28	H(C11)	587(9)	107(12)	770(9)
C(8)	8784(7)	1872(11)	9608(7)	4,04	H'(C11)	604(9)	77(12)	933(9)
C(9)	9195(11)	1601(16)	11186(9)	7,58	H(C13)	933(9)	320(12)	591(9)
C(10)	10009(10)	1876(17)	9096(11)	7,42	H'(C13)	995(9)	383(13)	534(9)
C(11)	6484(8)	1299(9)	8645(9)	3,95	H''(C13)	873(9)	243(12)	437(9)
C(12)	7886(8)	4713(10)	4597(8)	4,40	H(C14)	757(10)	483(13)	250(10)
C(13)	9019(11)	3495(17)	5046(11)	8,29	H'(C14)	690(9)	592(12)	260(10)
C(14)	7780(10)	5496(12)	3196(8)	5,49	H''(C14)	891(9)	590(11)	334(8)

Tableau 2. Angles de torsion (°)

Cycle 6		Cycle 5 accolé		Cycle 5	
C(1)–C(2)–C(3)–C(4)	7,8(1,0)	C(1)–C(2)–O(3)–C(12)	31,8(7)	C(7)–O(6)–C(8)–O(5)	30,4(8)
C(2)–C(3)–C(4)–C(5)	8,7(1,0)	C(2)–O(3)–C(12)–O(2)	–21,4(7)	O(6)–C(8)–O(5)–C(11)	–29,8(9)
C(3)–C(4)–C(5)–O(1)	3,9(9)	O(3)–C(12)–O(2)–C(1)	1,5(8)	C(8)–O(5)–C(11)–C(7)	17,7(9)
C(4)–C(5)–O(1)–C(1)	–36,5(8)	C(12)–O(2)–C(1)–C(2)	17,3(7)	O(5)–C(11)–C(7)–O(6)	1,9(9)
C(5)–O(1)–C(1)–C(2)	53,7(9)	O(2)–C(1)–C(2)–O(3)	–30,0(7)	C(11)–C(7)–O(6)–C(8)	–19,5(8)
O(1)–C(1)–C(2)–C(3)	–35,9(9)				
		O(3)–C(2)–C(1)–O(1)	85,7(8)	C(8)–O(6)–C(7)–C(5)	–141,3(6)
C(6)–O(4)–C(5)–C(6)	166,3(7)	O(3)–C(2)–C(3)–C(4)	–109,5(8)	O(6)–C(7)–C(5)–O(1)	66,4(7)
C(6)–O(4)–C(5)–C(4)	45,8(9)	O(2)–C(1)–O(1)–C(5)	166,4(6)	O(6)–C(7)–C(5)–C(4)	–53,1(9)
C(6)–O(4)–C(5)–O(1)	–77,4(9)	O(2)–C(1)–C(2)–C(3)	–151,6(6)	O(5)–C(11)–C(7)–C(5)	121,7(7)
O(4)–C(5)–C(4)–Cl	61,0(6)	C(12)–O(3)–C(2)–C(3)	154,5(6)	C(11)–C(7)–C(5)–O(1)	–49,5(9)
O(4)–C(5)–C(4)–C(3)	–120,8(8)	C(12)–O(2)–C(1)–O(1)	–101,3(7)	C(11)–C(7)–C(5)–C(4)	–169,1(7)
O(4)–C(5)–O(1)–C(1)	88,5(8)			H(C7)–C(7)–C(11)–H(C11)	125(8)
O(4)–C(5)–C(7)–C(11)	69,6(8)			H(C7)–C(7)–C(11)–H'(C11)	7(7)
O(4)–C(5)–C(7)–O(6)	–174,4(6)			C(7)–C(5)–C(4)–C(3)	122,7(8)
Cl–C(4)–C(3)–C(2)	–173,2(5)			C(7)–C(5)–O(1)–C(1)	–157,3(6)
Cl–C(4)–C(5)–C(7)	–55,5(8)				
Cl–C(4)–C(5)–O(1)	–174,3(4)				
H(C3)–C(3)–C(2)–H(C2)	–70(8)				
H(C2)–C(2)–C(1)–H(C1)	–22(9)				

Tableau 3. Plans moyens de la molécule

(Y||b, X ⊥ b dans le plan ab, Z tel que le trièdre soit direct.)

- (I) Plan moyen défini par les atomes Cl, C(2), C(3), C(4) et C(5)
- 
- 1,3656 X - 0,4471 Y + 0,7418 Z = 8,6615

Ecart des atomes au plan moyen (Å)

- Cl -0,029 (2); C(2) -0,052 (8); C(3) 0,067 (7); C(4) 0,008 (7);
- 
- C(5) 0,007 (7); O(1)\* 0,169 (5); C(1)\* -0,427 (8)

- (II) Plan moyen défini par les atomes C(1), C(2), C(3) et C(4)

1,6491 X - 0,9825 Y + 0,7856 Z = 7,4144

Ecart des atomes au plan moyen (Å)

- C(1) -0,020 (8); C(2) 0,034 (8); C(3) -0,035 (7); C(4) 0,021 (7);
- 
- Cl\* -0,237 (2); O(1)\* 0,662 (5); C(5)\* 0,348 (7)

- (III) Plan moyen défini par les atomes C(3), C(4), C(5) et O(1)

1,3131 X - 0,4216 Y + 0,8955 Z = 9,7248

Ecart des atomes au plan moyen (Å)

- C(3) -0,010 (7); C(4) 0,018 (7); C(5) -0,016 (7); O(1) 0,008 (5);
- 
- Cl\* 0,150 (2); C(1)\* -0,677 (8); C(2)\* -0,274 (8)

- (IV) Plan moyen défini par les atomes O(3), C(12), O(2) et C(1)

0,4423 X - 1,3362 Y + 1,4135 Z = 3,9192

Ecart des atomes au plan moyen (Å)

- O(3) 0,006 (5); C(12) -0,006 (8); O(2) 0,008 (6); C(1) -0,007 (8);
- 
- C(2)\* -0,470 (8)

- (V) Plan moyen défini par les atomes O(5), C(11), C(7) et O(6)

-0,3896 X - 0,3276 Y + 0,0522 Z = 14,9684

Ecart des atomes au plan moyen (Å)

- O(5) 0,007 (7); C(11) -0,010 (8); C(7) 0,010 (8); O(6) -0,007 (5);
- 
- C(8)\* 0,425 (8)

Angles dièdres entre les plans

(I) et (II)	13 (1)°	(I) et (IV)	71 (1)°
(I) et (III)	6 (1)	(II) et (IV)	73 (1)
(II) et (III)	16 (1)	(III) et (IV)	65 (1)

\* Atome non inclus dans le calcul du plan moyen.

Tableau 4. Distances interatomiques intermoléculaires (Å) inférieures à 3,80 Å

Cl-O(4 <sup>i</sup> )	3,575 (7)	O(4)-C(8 <sup>iv</sup> )	3,593 (11)
Cl-C(8 <sup>ii</sup> )	3,686 (8)	O(5)-C(3 <sup>v</sup> )	3,594 (10)
Cl-C(12 <sup>ii</sup> )	3,761 (10)	C(1)-C(3 <sup>iv</sup> )	3,777 (10)
Cl-O(5 <sup>iii</sup> )	3,776 (7)	C(1)-C(2 <sup>iv</sup> )	3,787 (11)
Cl-C(12 <sup>iii</sup> )	3,788 (7)	C(13)-O(6 <sup>vi</sup> )	3,529 (13)
O(1)-C(2 <sup>iv</sup> )	3,596 (8)	C(13)-Cl <sup>vi</sup>	3,710 (10)
O(2)-C(6 <sup>iv</sup> )	3,480 (12)	O(3)-C(14 <sup>vi</sup> )	3,533 (10)
O(2)-C(3 <sup>iv</sup> )	3,646 (9)		

Code de symétrie

(i) 1 - x, ½ + y, 2 - z	(iv) 1 - x, y - ½, 1 - z
(ii) x, y, 1 + z	(v) x, y - 1, z
(iii) x, 1 + y, z	(vi) 2 - x, y - ½, 2 - z

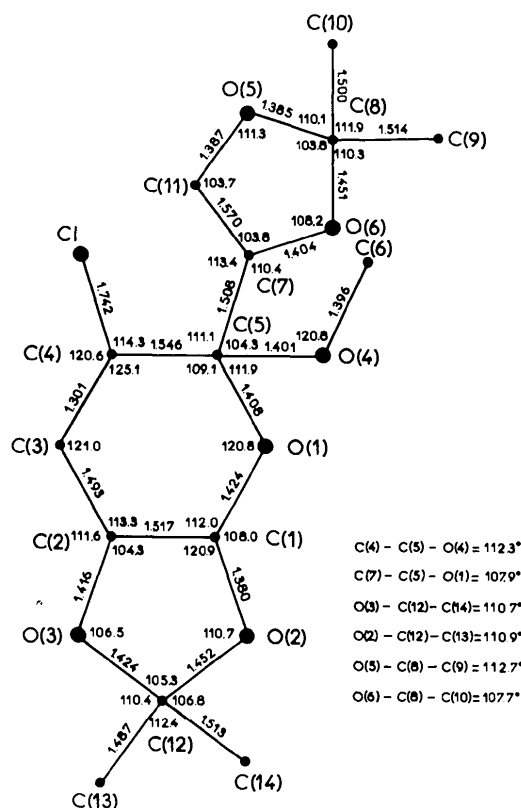


Fig. 2. Distances (Å) et angles (°) dans la molécule.

composés voisins (Hung-Yin Lin, Sundaralingam & Jackobs, 1973). Le Tableau 2 présente les angles de torsion de la molécule et le Tableau 3 les meilleurs plans moyens dans les différents cycles.

L'examen des distances interatomiques intermoléculaires (Tableau 4) montre l'absence de liaison hydrogène et les contacts de van der Waals possibles entre les molécules. La configuration correspond au pouvoir rotatoire  $\alpha_D = +12,3^\circ$  ( $c = 1$ , CHCl<sub>3</sub>).

## Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- DUCHAUSOY, P., DI CESARE, P. & GROSS, B. (1979). *Synthésis*. Sous presse.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1970). *Acta Cryst.* B26, 274-285.
- HUNG-YIN LIN, G., SUNDARALINGAM, M. & JACKOBS, J. (1973). *Carbohydr. Res.* 29, 439-449.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.