

1,2,3,4,6-Penta-*O*-acetyl- α -D-talopyranose

VON JÜRGEN KOPF

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

UND PETER KÖLL

Fachbereich 4 (Naturwissenschaften) der Universität, Ammerländer Heerstrasse 67–99, 2900 Oldenburg,
Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 13. Juni 1980; angenommen am 18. Dezember 1980)

Abstract. $C_{16}H_{22}O_{11}$, $M_r = 390.4$, triclinic, $P1$, $a = 7.470$ (6), $b = 8.029$ (7), $c = 9.076$ (7) Å, $\alpha = 85.95$ (2), $\beta = 69.87$ (2), $\gamma = 67.04$ (2)°, $V = 469.33$ Å³, $Z = 1$, $D_c = 1.38$ Mg m⁻³, $F(000) = 206$. Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.709261$ Å, $\mu = 0.077$ mm⁻¹. The structure was solved by direct methods and refined to $R = 0.058$ for 1525 independent reflections. The pyranose ring adopts a slightly flattened ${}^4C_1(D)$ chair conformation; the acetoxyethyl group attached to it is in a *trans-gauche* position. The observed geometry around C(1) is that normally found in sugar derivatives with α configurations (*gauche-gauche*). The distance between O(2) and O(4), which are in a *syn-1,3*-diaxial position, is 2.73 Å.

Einleitung. In der vorliegenden Arbeit wird die Molekülstruktur eines einfachen Derivates der α -D-Talohexopyranose beschrieben, die sich von der D-Glucose, der häufigsten Hexose, bzw. der nicht nur mengenmässig wichtigsten organischen Verbindung überhaupt, lediglich in der Konfiguration an den Atomen C(2) und C(4) unterscheidet. D-Talose liegt in Lösung als Gemisch der anomeren Pyranose- und Furanose-Formen vor, in der die α -Pyranose mit einem Anteil von annähernd 40% überwiegt (Angyal, 1969). Aufgrund von Abschätzungen der Wechselwirkungsenergien sollte in diesem Anomeren die ${}^4C_1(D)$ -Konformation mit axialer Anordnung der Hydroxylgruppen an C(1), C(2) und C(4) gegenüber der alternativen ${}^1C_4(D)$ -Konformation bevorzugt sein. Dies wird in Lösung (Angyal, 1968) und im Kristall (Ohanessian, Avenel, Kanters & Smits, 1977; Hansen & Hordvik, 1977) auch tatsächlich beobachtet, wobei im Kristall vermutete ungünstige Wechselwirkungen zwischen O(2) und O(4) durch eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung zwischen diesen Atomen gemindert werden. Dies sollte in der peracetylierten Verbindung nicht möglich sein, so dass die normale Geometrie des Ringsystems hier gestört sein könnte.

Die Titelverbindung wurde aus Ether kristallisiert (Schmp. 380 K; $[\alpha]_D = +70,2^\circ$ in $CHCl_3$) (Pigman & Isbell, 1937) und ein Kristall der ungefähren Grösse $0,3 \times 0,4 \times 0,3$ mm nach dem $\theta/2\theta$ -Messverfahren auf einem automatischen Diffraktometer (Syntex $P2_1$) mit Mo $K\alpha$ -Strahlung im Winkelbereich $\theta = 1-25^\circ$ vermessen. Anzahl der Reflexe 1662, davon 1533 signifikant ($F \geq 3\sigma|F|$). Die Lösung der Struktur erfolgte mittels direkter Methoden unter Verwendung der Programme *MULTAN* (Main, Woolfson, Lessinger, Germain & Declercq, 1974) und *SHELX* (Sheldrick, 1977) an TR 440-Rechnern der Universitäten Hamburg und Oldenburg. Auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet. Die Lagen der C- und O-Atome wurden anisotrop und die der H-Atome isotrop verfeinert. Bei den abschliessenden Rechnungen erwies es sich als zweckmässig acht Reflexe, nämlich 001, $1\bar{1}1$, 101, $01\bar{2}$, 112 sowie 102, 200, 213 nicht zu berücksichtigen, da sie Sekundärextinktion zeigten bzw. offenbar fehlerhaft bestimmt worden waren. Die Rechnungen konvergierten bei einem R -Wert von 5,8% bzw. gewichtet $R_w = 4,1\%$ für 1525 Reflexe. Tabelle 1 zeigt die endgültigen Atomlagen der C- und O-Atome.* Die Atomkoordinaten der Tabelle 1 entsprechen direkt den Werten, die aus der *MULTAN*-Rechnung entnommen wurden. Das Sauerstoffatom O(1) wurde für die Fixierung des Ursprungs willkürlich ausgewählt. Es wurde deshalb auch nicht verfeinert. Eine naheliegende Translation dieses Atomes auf $x = y = z = 0$ wurde aus rechnerischen Gründen nicht vorgenommen.

* Die Liste der Strukturfaktoren, die Tabelle der Atomparameter mit isotropen Temperaturfaktoren der Wasserstoffatome, die Tabelle der H-Bindungslängen und -winkel, die Liste exocyclischer Diederwinkel, sowie die Tabelle der Atomparameter mit anisotropen Temperaturfaktoren der Kohlenstoff- und Sauerstoffatome sind bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 35808: 14 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Tabelle 1. Atomparameter ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Kohlenstoff- und Sauerstoffatome in Pentaacetyl- α -D-talopyranose

Die Koordinaten des Sauerstoffatoms O(1) wurden zur Fixierung des Ursprungs festgehalten und nicht verfeinert. Standardabweichungen in Klammern.

$$U_{\text{äq}} = \frac{1}{3}(U_{11} + U_{22} + U_{33}).$$

	x	y	z	$U_{\text{äq}}$
C(1)	4232 (8)	4682 (7)	5381 (6)	42 (2)
C(2)	6288 (9)	3549 (7)	4136 (7)	45 (2)
C(3)	8099 (8)	3494 (7)	4546 (6)	36 (2)
C(4)	7964 (8)	5379 (7)	4882 (7)	38 (2)
C(5)	5850 (8)	6417 (7)	6125 (7)	42 (2)
C(6)	5300 (8)	8421 (7)	6387 (8)	58 (3)
C(11)	2184 (8)	3971 (7)	7768 (7)	47 (2)
C(12)	2249 (10)	2808 (8)	9122 (8)	61 (3)
C(21)	6342 (8)	3520 (8)	1488 (6)	50 (2)
C(22)	6185 (10)	4704 (9)	141 (7)	64 (3)
C(31)	11595 (7)	1424 (7)	3840 (6)	45 (2)
C(32)	13235 (9)	-43 (8)	2625 (8)	58 (3)
C(41)	9997 (8)	6415 (7)	2671 (6)	44 (2)
C(42)	9864 (10)	7604 (9)	1340 (8)	68 (3)
C(61)	7891 (10)	9160 (7)	6618 (8)	58 (3)
C(62)	8909 (10)	9487 (8)	7722 (7)	65 (3)
O(1)	4108 (0)	3657 (0)	6755 (0)	43 (2)
O(2)	6317 (6)	4392 (5)	2686 (4)	49 (2)
O(3)	9957 (5)	2371 (5)	3371 (4)	41 (2)
O(4)	8125 (5)	6372 (4)	3500 (4)	43 (2)
O(5)	4143 (6)	6394 (5)	5699 (5)	44 (2)
O(6)	6442 (7)	8638 (6)	7358 (6)	77 (2)
O(11)	633 (6)	5057 (5)	7582 (5)	56 (2)
O(21)	6422 (9)	2000 (6)	1503 (6)	99 (2)
O(31)	11609 (6)	1723 (5)	5114 (5)	59 (2)
O(41)	11523 (6)	5586 (6)	2952 (5)	70 (2)
O(61)	8504 (9)	9377 (7)	5260 (6)	106 (2)

Diskussion. Aus der *ORTEP*-Darstellung (Johnson, 1965) des α -D-Talosepentaacetats (Fig. 1), aus der auch die Bezifferung der Atome entnommen werden kann, ist ersichtlich, dass der Pyranose-Ring hier ebenso wie in der α -D-Talopyranose (Ohanessian *et al.*, 1977; Hansen & Hordvik, 1977) in einer ${}^4C_1(D)$ -Konformation vorliegt. Berechnung der 'Puckering'-Parameter nach Cremer & Pople (1975) ergibt die Werte $Q = 0,526 \text{ \AA}$, $\varphi = 214,8$ und $\theta = 2,9^\circ$ (zum Vergleich die entsprechenden Werte für D-Talose: $Q = 0,588 \text{ \AA}$, $\varphi = 241,7$, $\theta = 2,8^\circ$). Der Q -Wert und der kleine Winkel θ weisen darauf hin, dass die Sesselformation nur gering ist, wobei der relativ niedrige Wert von Q einen Hinweis auf eine allgemeine Abflachung des Ringes gibt. Dies wird deutlicher bei Betrachtung von Ring-Torsionswinkeln (unterstrichene Winkel in Fig. 2). In einem idealen Pyranose-Ring sollten Werte zwischen $55,8$ und $61,7^\circ$ beobachtet werden (Kim & Jeffrey, 1967), während die hier gefundenen alle deutlich darunter liegen. Insgesamt ist der Ring flacher als in der α -D-Talose (vgl. Q -Wert).

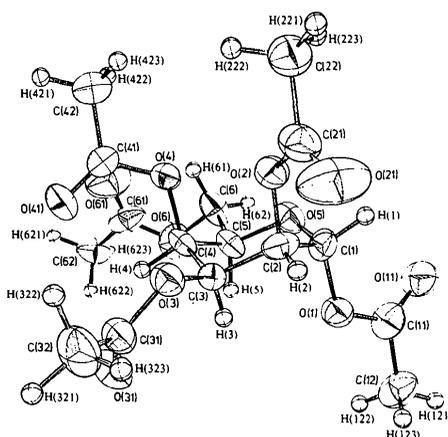


Fig. 1. Bezifferung der Atome und *ORTEP*-Darstellung (Johnson, 1965) der 1,2,3,4,6-Penta-O-acetyl- α -D-talopyranose.

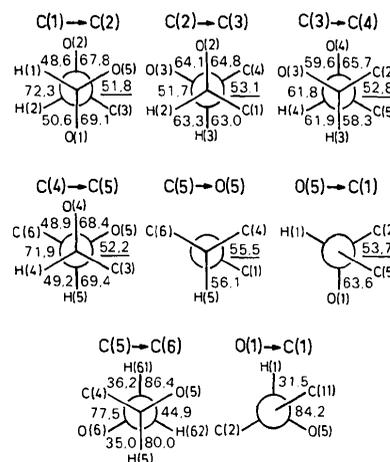


Fig. 2. Torsionswinkel ($^\circ$) in der 1,2,3,4,6-Penta-O-acetyl- α -D-talopyranose. Torsionswinkel im Pyranosering sind unterstrichen. Die grössten Standardabweichungen betragen $0,7^\circ$ für Nicht-Wasserstoffatome und $2,3^\circ$ für Torsionswinkel an denen Wasserstoffatome beteiligt sind.

Die in der Fig. 3 wiedergegebenen Bindungsabstände und -winkel zwischen C- und O-Atomen können als im üblichen Bereich liegend angesehen werden, mit Ausnahme des Abstandes C(5)–O(5), der mit $1,461 (8) \text{ \AA}$ sehr lang ist und der demgegenüber sehr kurzen Bindung C(2)–C(3) mit $1,506 (10) \text{ \AA}$.

Die Geometrie am anomeren Zentrum C(1) entspricht bisherigen Beobachtungen an α -Anomeren (Jeffrey, Pople, Binkley & Vishveshwara, 1978; Jeffrey & Yates, 1980) und folgt auch aus theoretischen Betrachtungen des Edwards–Lemieux-Effektes (Wolfe, Whangbo & Mitchell, 1979). So ist insbesondere der Abstand O(5)–C(1) mit $1,396 \text{ \AA}$ deutlich gegenüber β -Anomeren verkürzt, während C(1)–O(1) verglichen mit β -Anomeren wie üblich sehr lang ist. Die Winkel C(5)–O(5)–C(1)–O(1) mit $63,6^\circ$ und O(5)–C(1)–O(1)–C(11) mit $84,2^\circ$ geben eine

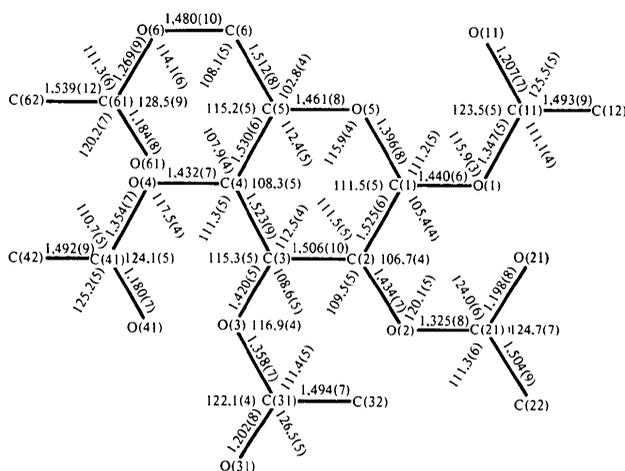


Fig. 3. Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel ($^{\circ}$), soweit nicht H-Atome enthaltend, in 1,2,3,4,6-Penta-O-acetyl- α -D-talopyranose (Standardabweichungen in Klammern).

gauche-gauche-Konformation um C(1) an und werden so auch in anderen α -1-O-Acetat en gefunden (Jeffrey & Yates, 1980). Der Winkel C(1)–O(1)–C(11)–O(11) mit $-1,1^{\circ}$ ist ebenfalls nicht überraschend.

Die Lage der Acetoxymethylgruppe an C(5) ist als *trans-gauche* zu beschreiben [O(5)–C(5)–C(6)–O(6): $159,9^{\circ}$; C(4)–C(5)–C(6)–O(6): $-77,5^{\circ}$], eine Orientierung, die bei Verbindungen mit äquatorialer Oxygenfunktion an C(4) (z.B. gluco-Derivaten) nicht beobachtet wird, jedoch bei galacto-Derivaten mit axialem Sauerstoff die zweithäufigste ist (Longchambon, Ohanessian, Avenel & Neuman, 1975; Marchessault & Pérez, 1979). Die häufigere Orientierung ist jedoch hier *gauche-trans* und tatsächlich wird diese in der α -D-Talopyranose selbst gefunden (Ohanessian *et al.*, 1977).

Acetylgruppen in Zuckern nehmen bevorzugt eine Lage ein, bei der der Carbonylsauerstoff auf der Seite des H-Atomes des Ringes liegt und die nahezu planare Estergruppe einen Winkel von $0-45^{\circ}$ zum Ring-H-Atom einnimmt (Leung & Marchessault, 1974). Die Diederwinkel zwischen Carbonyl-C-Atom und entsprechenden Ringwasserstoffatomen betragen im vorliegenden Fall an C(1) $-31,5$, an C(2) $10,3$, an C(3) $-38,6$ und an C(4) $21,6^{\circ}$, bewegen sich als im üblichen Rahmen.

Der Abstand O(2)–O(3) beträgt $2,73 \text{ \AA}$ gegenüber einem Wert von $2,5 \text{ \AA}$ wie er für eine parallele Anordnung von 1,3-diaxialen Substituenten in einem idealen Sechsring gefordert wird. Er liegt deutlich über dem entsprechenden O–O-Abstand der α -D-Talopyranose mit $2,66 \text{ \AA}$ (Ohanessian *et al.*, 1977) bewegt sich jedoch im Bereich der in Methyl- β -D-ribopyranosid (James, Stevens & Moore, 1978) gefundenen Distanz, das ebenfalls eine stabilisierende intramolekulare Wasserstoffbrücke zwischen den betreffenden Sauerstoffen ausbildet ($2,76 \text{ \AA}$) und liegt

deutlich unter dem van der Waals-Kontaktabstand von $2,8 \text{ \AA}$ (Pauling, 1960) und den Abständen in anderen Zuckern mit 1,3-diaxialen Gruppen, wie der Pentaacetyl- α -D-altropyranose, in der der vergleichbare Abstand O(1)–O(3) $2,80 \text{ \AA}$ beträgt (Ollis, James & Stevens, 1975). Vergleicht man weiterhin den Abstand O(1)–O(3) in Methyl- α -D-altropyranosid mit $2,94 \text{ \AA}$ (Gatehouse & Poppleton, 1971) zeigt sich auch hier wieder, dass die sterischen Anforderungen von Acetoxygruppen verglichen z.B. mit Alkoxygruppen wesentlich geringer sind, als vielleicht zunächst vermutet werden könnte (Lemieux & Pavia, 1969; Paulsen & Friedmann, 1972).

Literatur

- ANGYAL, S. J. (1968). *Aust. J. Chem.* **21**, 2737–2746.
 ANGYAL, S. J. (1969). *Angew. Chem.* **81**, 172–182.
 CREMER, D. & POPLE, J. A. (1975). *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1354–1358.
 GATEHOUSE, B. M. & POPPLETON, B. J. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 871–876.
 HANSEN, L. K. & HORDVIK, A. (1977). *Acta Chem. Scand. Ser. A*, **31**, 187–191.
 JAMES, V. J., STEVENS, J. D. & MOORE, F. H. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 188–193.
 JEFFREY, G. A., POPLE, J. A., BINKLEY, J. S. & VISHVESHWARA, S. (1978). *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 373–379.
 JEFFREY, G. A. & YATES, J. H. (1980). *Carbohydr. Res.* **79**, 155–163.
 JOHNSON, C. K. (1965). ORTEP. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 KIM, S. H. & JEFFREY, G. A. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 537–545.
 LEMIEUX, R. U. & PAVIA, A. A. (1969). *Can. J. Chem.* **47**, 4441–4446.
 LEUNG, F. & MARCHESAULT, R. H. (1974). *Can. J. Chem.* **52**, 2516–2521.
 LONGCHAMBON, F., OHANESSIAN, J., AVENEL, D. & NEUMAN, A. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2623–2627.
 MAIN, P., WOOLFSON, M. M., LESSINGER, L., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J. P. (1974). *MULTAN 74. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. York, England, und Louvain, Belgien.
 MARCHESAULT, R. J. & PÉREZ, S. (1979). *Biopolymers*, **18**, 2369–2374.
 OHANESSIAN, J., AVENEL, D., KANTERS, J. A. & SMITS, D. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 1063–1066.
 OLLIS, J., JAMES, V. J. & STEVENS, J. D. (1975). *Cryst. Struct. Commun.* **4**, 215–220.
 PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, 3. Aufl., S. 260. New York: Cornell Univ. Press.
 PAULSEN, H. & FRIEDMANN, M. (1972). *Chem. Ber.* **105**, 705–717.
 PIGMAN, W. W. & ISBELL, H. S. (1937). *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **19**, 189–213.
 SHELDRIK, G. (1977). *SHELX 76*. Programme für die Strukturbestimmung. Univ. Cambridge, England.
 WOLFE, S., WHANGBO, M.-H. & MITCHELL, D. J. (1979). *Carbohydr. Res.* **69**, 1–26.