

***O*-Isopropylidène-1,2 *O*-Méthyl-3 *O*-[Tétra-*O*-acétyl-2,3,4,6 désoxy-1  
D-glucopyrannosylidène-1-(1*S*)]-5,6  $\alpha$ -D-Glucofurannose, C<sub>24</sub>H<sub>34</sub>O<sub>15</sub>**

PAR JEAN-PIERRE PRALY ET GÉRARD DESCOTES

Laboratoire de Chimie Organique II, ESCIL, Université Lyon I, ERA 689 CNRS, 43 boulevard du 11 Novembre  
1918, 69622 Villeurbanne, France

ET RENÉ FAURE ET HENRI LOISELEUR

Laboratoire de Chimie Analytique 2, Université Lyon I, 43 boulevard du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne,  
France

(Reçu le 6 juin 1983, accepté le 22 février 1984)

**Abstract.**  $M_r = 562.5$ , orthorhombic,  $P2_12_12_1$ ,  $a = 13.310$  (1),  $b = 14.0005$  (9),  $c = 15.626$  (1) Å,  $V = 2911.9$  (6) Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_x = 1.28$  Mg m<sup>-3</sup>,  $Cu K\alpha$ ,  $\lambda = 1.5424$  Å,  $\mu = 0.93$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 1192$ , room temperature,  $R = 0.045$ , 1434 independent observed reflections. The title compound, which is readily available through a free-radical process, exhibits a spiro ortho-ester linkage at the anomeric carbon which characterizes a new class of antibiotics (orthosomycines). There are no unusual interatomic distances or angles.

**Introduction.** Les orthosomycines (Wright, 1979) sont des antibiotiques ayant une structure spiro C(1) ortho-ester glycosidique, accessible par une méthode d'hétérocyclisation radicalaire mise au point au laboratoire (Praly & Descotes, 1982). Afin de préciser la stéréosélectivité de cette transformation, nous avons étudié le comportement des  $\beta$ -glycosides (1) et (2) (Praly, Descotes, Grenier & Metras, 1983) obtenus par réaction de Koenigs–Knorr entre le bromure de tétra-*O*-acétyl-2,3,4,6  $\alpha$ -D-glucopyrannosyle et le *O*-isopropylidène-1,2 *O*-méthyl-3  $\alpha$ -D-glucofurannose (Fig. 1). Par traitement photochimique, (1) conduit à un seul ortho-ester (3), alors que (2) évolue vers un mélange contenant (3) et (4). Leurs spectres de RMN

<sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C présentent des déplacements chimiques très voisins qui ne permettent pas de les distinguer. L'attribution de leur configuration anomérique a donc nécessité la détermination de la structure cristalline de (3).

**Partie expérimentale.** Cristal incolore (éther diéthylique) 0,2 × 0,5 × 0,5 mm; diffractomètre Nonius CAD-4, monochromateur en graphite,  $\omega$ - $\theta$  en balayage. 3268 réflexions indépendantes,  $2\theta \leq 146^\circ$ ,  $0 \leq h \leq 16$ ,  $0 \leq k \leq 17$ ,  $0 \leq l \leq 19$ ; 1434 observées d'après  $I > 1,2\sigma(I)$  et en plus  $I > 1,3I_{\text{fond}}$ . Paramètres de maille affinés à partir des 25 réflexions. Contrôle 172: variation maxima de 5% autour de la moyenne. Corrections Lp, absorption ignorée. Méthode directe: programme MULTAN78 (Main, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1978). Affinements sur  $F_o$ . H à partir de synthèses  $\Delta F$ , munis de  $B$  égal au  $B_{\text{eq}}$  du carbone porteur. Itérations finales sur les  $x, y, z$  de tous les atomes;  $R_w = 0,049$  avec  $w = (a + b|F_o|)^{-2}$ ,  $S = 0,72$ ,  $(\Delta/\sigma)_{\text{max}}$  pour les  $x, y, z$  des C et des O = 0,84. Résidu maximum de la synthèse  $\Delta F = 0,10$  e Å<sup>-3</sup>.  $f_i$  pris dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1974).

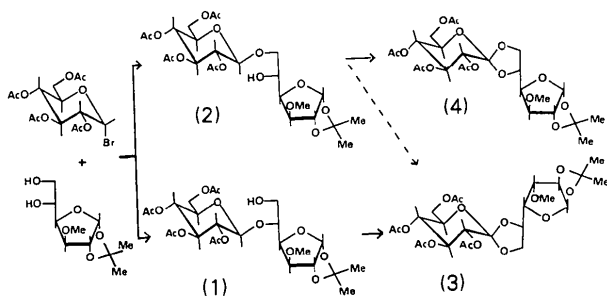


Fig. 1. Schéma réactionnel.

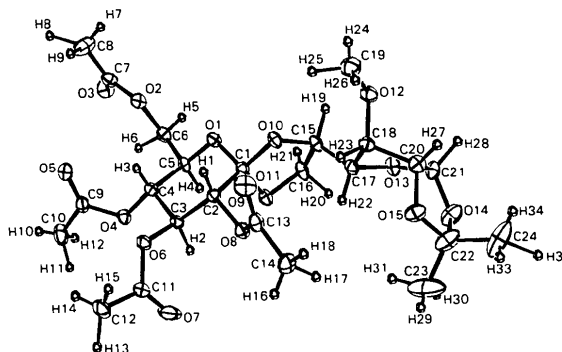


Fig. 2. Vue de la molécule (3) avec une probabilité de 15% pour les ellipsoïdes. Les atomes d'hydrogène sont figurés schématiquement, tous avec le même paramètre  $B$  arbitraire.

Tableau 1. Coordonnées relatives affiniées et paramètres  $B_{eq}$ 

$$B_{eq} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

	x	y	z	$B_{eq}(\text{Å}^2)$
O(1)	0,0393 (2)	0,4348 (2)	-0,0022 (2)	4,7 (2)
C(1)	-0,0501 (3)	0,4619 (3)	-0,0449 (3)	4,1 (3)
C(2)	-0,0588 (3)	0,5697 (3)	-0,0423 (3)	3,9 (3)
C(3)	0,0338 (3)	0,6160 (3)	-0,0823 (3)	4,0 (3)
C(4)	0,1283 (3)	0,5766 (3)	-0,0413 (3)	4,0 (3)
C(5)	0,1279 (3)	0,4676 (3)	-0,0462 (4)	4,5 (3)
C(6)	0,2172 (4)	0,4211 (4)	-0,0079 (4)	5,1 (3)
O(2)	0,2254 (2)	0,4474 (2)	0,0806 (2)	5,0 (2)
C(7)	0,3154 (4)	0,4330 (4)	0,1169 (3)	5,5 (4)
O(3)	0,3849 (3)	0,4014 (3)	0,0781 (3)	7,0 (3)
C(8)	0,3194 (6)	0,4595 (9)	0,2073 (4)	9,3 (6)
O(4)	0,2116 (2)	0,6119 (2)	-0,0908 (2)	4,7 (2)
C(9)	0,2916 (4)	0,6470 (3)	-0,0489 (4)	5,1 (3)
O(5)	0,2966 (3)	0,6516 (3)	0,0277 (3)	6,4 (3)
C(10)	0,3703 (5)	0,6782 (6)	-0,1090 (6)	7,9 (4)
O(6)	0,3033 (2)	0,7176 (2)	-0,0666 (2)	4,6 (2)
C(11)	0,0202 (4)	0,7748 (4)	-0,1346 (4)	6,1 (4)
O(7)	0,0017 (5)	0,7446 (3)	-0,2041 (3)	10,2 (4)
C(12)	0,0291 (5)	0,8773 (4)	-0,1124 (5)	7,3 (4)
O(8)	-0,1448 (2)	0,6005 (2)	-0,0916 (2)	4,9 (2)
C(13)	-0,2289 (3)	0,6278 (4)	-0,0488 (4)	5,3 (3)
O(9)	-0,2337 (3)	0,6272 (3)	0,0269 (3)	7,2 (3)
C(14)	-0,3074 (5)	0,6562 (5)	-0,1102 (5)	7,0 (5)
O(10)	-0,1290 (2)	0,4186 (2)	-0,0008 (2)	4,6 (2)
C(15)	-0,1622 (3)	0,3375 (3)	-0,0504 (3)	4,8 (3)
C(16)	-0,0841 (4)	0,3296 (4)	-0,1211 (5)	5,6 (4)
O(11)	-0,0513 (2)	0,4279 (2)	-0,1286 (2)	4,7 (2)
C(17)	-0,2660 (3)	0,3587 (3)	-0,0835 (3)	4,6 (3)
C(18)	-0,3475 (3)	0,3783 (3)	-0,0177 (3)	4,7 (3)
O(12)	-0,3362 (3)	0,3165 (2)	0,0524 (2)	5,4 (2)
C(19)	-0,3501 (7)	0,3581 (6)	0,1314 (5)	7,8 (4)
C(20)	-0,4415 (4)	0,3515 (4)	-0,0674 (4)	5,6 (3)
C(21)	-0,4070 (3)	0,2723 (4)	-0,1272 (4)	5,6 (4)
O(13)	-0,2998 (2)	0,2735 (2)	-0,1266 (2)	5,4 (2)
O(14)	-0,4441 (3)	0,2978 (3)	-0,2079 (3)	8,2 (3)
O(15)	-0,4676 (3)	0,4270 (3)	-0,1237 (2)	6,8 (2)
C(22)	-0,4943 (6)	0,3879 (6)	-0,2033 (4)	8,9 (5)
C(23)	-0,4594 (16)	0,4534 (12)	-0,2699 (6)	17,4 (9)
C(24)	-0,6052 (8)	0,3656 (11)	-0,2068 (10)	14,9 (7)

**Discussion.** Les paramètres atomiques sont donnés dans le Tableau 1,\* les distances et angles dans le Tableau 2.

La molécule d'isomère (3) (Fig. 2) a été dessinée au moyen du programme *ORTEP* (Johnson, 1965); elle présente une spiro-annélation au niveau du carbone C(1) de configuration *S* correspondant à une structure ortho-ester. L'obtention de ce seul composé à partir du  $\beta$ -glucoside (1) démontre que la liaison axiale créée C(1)–O(11) résulte d'une attaque stéréospécifique par la face  $\alpha$  du cycle glucopyranosidique. Ceci peut s'expliquer par l'homolyse aisée des liaisons C–H d'orientation axiale (Beckwith & Easton, 1981; Malatesta & Ingold, 1981) et par la stabilité conformationnelle de l'intermédiaire radicalaire qui favorise l'orientation axiale de l'orbitale semi-occupée (Malatesta, McKelvey, Babcock & Ingold, 1979). Une attaque stéréosélective par la face  $\alpha$  a été signalée pour diverses réactions radicalaires intra- ou inter-

\* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope, des paramètres des atomes d'hydrogène et des plans moyens ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 39286: 22 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.

Tableau 2. Principales longueurs (Å) et principaux angles (°) de liaison intramoléculaires

C(1)–O(1)	1,416 (5)	C(2)–C(1)	1,514 (6)	C(3)–C(2)	1,527 (6)
C(4)–C(3)	1,516 (6)	C(5)–O(1)	1,439 (5)	C(5)–C(4)	1,528 (6)
C(6)–C(5)	1,482 (7)	O(2)–C(6)	1,435 (7)	C(7)–O(2)	1,341 (6)
O(3)–C(7)	1,191 (6)	C(8)–C(7)	1,461 (9)	O(4)–C(4)	1,440 (5)
C(9)–O(4)	1,344 (6)	O(5)–C(9)	1,200 (6)	C(10)–C(9)	1,473 (9)
O(6)–C(3)	1,444 (5)	C(11)–O(6)	1,337 (6)	O(7)–C(11)	1,192 (7)
C(12)–C(11)	1,481 (8)	O(8)–C(2)	1,445 (5)	C(13)–O(8)	1,359 (6)
O(9)–C(13)	1,184 (6)	C(14)–C(13)	1,473 (8)	O(10)–C(1)	1,394 (5)
C(15)–O(10)	1,444 (5)	C(16)–C(15)	1,521 (7)	O(11)–C(1)	1,392 (5)
O(11)–C(16)	1,448 (6)	C(17)–C(15)	1,505 (7)	C(18)–C(17)	1,519 (7)
O(12)–C(18)	1,404 (6)	C(19)–O(12)	1,376 (8)	C(20)–C(18)	1,520 (7)
C(21)–C(20)	1,522 (7)	O(13)–C(17)	1,442 (5)	O(13)–C(21)	1,428 (6)
O(14)–C(21)	1,399 (7)	O(15)–C(20)	1,418 (7)	C(22)–O(14)	1,429 (8)
C(22)–O(15)	1,406 (8)	C(23)–C(22)	1,462 (17)	C(24)–C(22)	1,509 (14)
C(1)–O(1)–C(5)	112,2 (3)	O(1)–C(1)–C(2)	108,5 (3)		
O(1)–C(1)–O(10)	106,5 (3)	O(1)–C(1)–O(11)	111,1 (3)		
C(2)–C(1)–O(10)	111,3 (3)	C(2)–C(1)–O(11)	111,5 (4)		
O(10)–C(1)–O(11)	107,9 (3)	C(1)–C(2)–C(3)	110,5 (3)		
C(1)–C(2)–O(8)	110,0 (4)	C(3)–C(2)–O(8)	107,1 (3)		
C(2)–C(3)–C(4)	110,0 (3)	C(2)–C(3)–O(6)	108,8 (4)		
C(4)–C(3)–O(6)	108,2 (4)	C(3)–C(4)–C(5)	109,8 (4)		
C(3)–C(4)–O(4)	106,6 (4)	C(5)–C(4)–O(4)	108,6 (4)		
C(4)–C(5)–O(1)	107,3 (4)	C(4)–C(5)–C(6)	114,5 (4)		
O(1)–C(5)–C(6)	108,9 (4)	C(5)–C(6)–O(2)	109,8 (4)		
C(6)–O(2)–C(7)	115,9 (4)	O(2)–C(7)–O(3)	122,4 (5)		
O(2)–C(7)–C(8)	113,8 (5)	O(3)–C(7)–C(8)	123,9 (6)		
C(4)–O(4)–C(9)	118,2 (4)	O(4)–C(9)–O(5)	123,3 (5)		
O(4)–C(9)–C(10)	111,1 (5)	O(5)–C(9)–C(10)	125,5 (5)		
C(3)–O(6)–C(11)	117,3 (4)	O(6)–C(11)–O(7)	122,2 (5)		
O(6)–C(11)–C(12)	112,8 (5)	O(7)–C(11)–C(12)	125,0 (6)		
C(1)–O(8)–C(13)	118,3 (4)	O(8)–C(13)–O(9)	122,3 (5)		
O(8)–C(13)–C(14)	109,9 (5)	O(9)–C(13)–C(14)	127,9 (5)		
C(1)–O(10)–C(15)	107,9 (3)	O(10)–C(15)–C(16)	103,8 (3)		
O(10)–C(15)–C(17)	108,1 (3)	C(16)–C(15)–C(17)	113,1 (5)		
C(15)–C(16)–O(11)	101,3 (4)	C(16)–O(11)–C(1)	104,6 (4)		
C(15)–C(17)–C(18)	117,3 (4)	C(15)–C(17)–O(13)	106,5 (3)		
C(18)–C(17)–O(13)	104,1 (3)	C(17)–C(18)–O(12)	109,9 (4)		
C(17)–C(18)–C(20)	101,4 (4)	O(12)–C(18)–C(20)	109,6 (4)		
C(18)–O(12)–C(19)	115,1 (4)	C(18)–C(20)–C(21)	104,2 (4)		
C(18)–C(20)–O(15)	109,6 (5)	C(21)–C(20)–O(15)	103,7 (4)		
C(20)–C(21)–O(13)	106,8 (4)	C(20)–C(21)–O(14)	105,1 (4)		
O(13)–C(21)–O(14)	110,8 (5)	C(17)–O(13)–C(21)	108,9 (4)		
C(21)–O(14)–C(22)	110,2 (4)	C(20)–O(15)–C(22)	108,7 (5)		
O(14)–C(22)–O(15)	105,6 (5)	O(14)–C(22)–C(23)	111,7 (8)		
O(14)–C(22)–C(24)	105,9 (8)	O(15)–C(22)–C(23)	107,9 (9)		
O(15)–C(22)–C(24)	111,0 (8)	C(23)–C(22)–C(24)	114,5 (11)		

moléculaires, au niveau du carbone anomère osidique (Descotes, 1982; Praly, 1983). Les calculs relatifs aux plans moyens des différents cycles ont été déposés.

### Références

- BECKWITH, A. L. J. & EASTON, C. J. (1981). *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 615–619.
- DESCOTES, G. (1982). *Bull. Soc. Chim. Belg.* **91**, 973–983.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV, p. 99. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Rapport ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- MAIN, P., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCO, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1978). *MULTAN78. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.
- MALATESTA, V. & INGOLD, K. U. (1981). *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 609–614.
- MALATESTA, V., MCKELVEY, R. D., BABCOCK, B. W. & INGOLD, K. U. (1979). *J. Org. Chem.* **44**, 1872–1873.
- PRALY, J. P. (1983). *Tetrahedron Lett.* **24**, 3075–3078.
- PRALY, J. P. & DESCOTES, G. (1982). *Tetrahedron Lett.* **23**, 849–852.
- PRALY, J. P., DESCOTES, G., GRENIER, M. F. & METRAS, F. (1983). *Carbohydr. Res.* Sous presse.
- WRIGHT, D. E. (1979). *Tetrahedron*, **35**, 1207–1237.