

Konformationsanalyse, X¹⁾

Konformation des Oxacycloheptanringes im 1,6-Anhydro-L-Idit

Peter Luger^{*)}, Richard Reinhardt^{*)} und Hans Paulsen^{**)*)}

Institut für Kristallographie, Fachbereich Chemie der Freien Universität Berlin,
D-1000 Berlin 33, Takustraße 6^{*)}, und
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg,
D-2000 Hamburg 13, Papendamm 6^{**)*)}

Eingegangen am 17. März 1975

Vom 1,6-Anhydro-L-Idit (1), der in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ kristallisiert, wurde eine dreidimensionale Röntgenstrukturanalyse unter Verfeinerung der Parameter bis zum R -Wert 0.031 durchgeführt. Der Oxacycloheptanring in 1 nimmt nahezu eine ideale „Twist-Chair“-Konformation $^{4,5}TC_{6,0}$ ein, die der *Hendrickson*-Form niedrigster Energie entspricht. Die Wasserstoffbrücken im Gitternetz werden diskutiert. ¹H-NMR-Untersuchungen von 1 bei 270 MHz zeigen, daß in wässriger Lösung ein Pseudorotations-Gleichgewicht vorliegt, in dem die energiegleichen Konformationen $^{4,5}TC_{6,0}$ 2 und $^{3,2}TC_{1,0}$ 4 im Verhältnis 1 : 1 vermutlich überwiegen.

Conformational Analysis, X¹⁾

Conformation of the Oxacycloheptane Ring in 1,6-Anhydro-L-Iditol

A three-dimensional X-ray analysis of 1,6-anhydro-L-Iditol (1) crystallizing in the monoclinic space group $P2_1$ was performed by refining the parameters to an R value of 0.031. The oxacycloheptane ring in 1 adopts an almost ideal „twist-chair“ conformation $^{4,5}TC_{6,0}$ corresponding to the *Hendrickson* form of lowest energy. Hydrogen bridges within the lattice are discussed. ¹H n.m.r. investigations of 1 at 270 MHz show the presence of a pseudorotational equilibrium in aqueous solution, in which the energetically identical conformations $^{4,5}TC_{6,0}$ 2 and $^{3,2}TC_{1,0}$ 4 are present in a 1 : 1 ratio and probably are predominating.

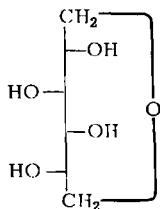
Nach *Hendrickson*²⁾ sollen beim Cycloheptan Sessel- und Bootformkonformation leicht eine Pseudorotation eingehen. Die Pseudorotationsschwelle der Sesselform beträgt 2.16 kcal/mol, die der Bootform ist mit 0.53 kcal noch geringer. Die Sesselformen sind jedoch alle stabiler als die Bootformen. Für die Inversionsbarriere zwischen Sessel- und Bootform wird ein Wert von 12.7 kcal/mol angegeben. Die stabilste Form ist nach *Hendrickson*²⁾ eine leicht verdrehte „Twist-Chair“-Form, die als (TC)-Form bezeichnet wird.

Infolge der Flexibilität der Sesselformen des Siebenringes können bei substituierten Verbindungen sich die Substituenten am Ring leicht unter Pseudorotation des Ringes günstig placieren und damit die Bevorzugung einer der Sesselformen bewirken. Diese

¹⁾ IX. Mitteil.: P. Luger, G. Kothe und H. Paulsen, Carbohydr. Res. 37, 283 (1974).

²⁾ J. B. Hendrickson, J. Amer. Chem. Soc. 83, 4537 (1961); 89, 7036, 7043, 7047 (1967).

Frage ist beim Oxacycloheptan insbesondere bei Septanosen von Interesse. Bei einigen vorwiegend mehrcyclischen Septanose-Derivaten sind bereits Konformationsanalysen durchgeführt worden³⁻⁷⁾. Wir haben jetzt erstmals an einem vollständig unblockierten Siebenring-Polyol, dem 1,6-Anhydro-L-Idit (**1**)⁸⁾, eine Konformationsbestimmung im Kristall und in Lösung durchgeführt.



1

Kristalldaten und Strukturbestimmung

Aus Weissenberg-Filmaufnahmen konnte entnommen werden, daß 1,6-Anhydro-L-Idit, $C_6O_5H_{12}$, Schmp. 129–131 °C, $[\alpha]_D^{20} + 49.1^\circ$ ($c = 2.0$ in H_2O), in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle kristallisiert. Die aus Diffraktometermessungen ermittelten Kristalldaten lauten: Gitterkonstanten: $a = 6.754(2)$ Å, $b = 6.997(3)$ Å, $c = 8.096(2)$ Å, $\beta = 112.86(4)^\circ$, Zellvolumen $V = 352.6$ Å³. Röntgendichte $\rho_x = 1.48$ g/cm³. Linearer Absorptionskoeffizient $\mu = 11.8$ cm⁻¹ für $Cu_{K\alpha}$ -Strahlung.

In einem Quadranten der Beugungskugel wurden in einem Θ -Bereich zwischen 4.5 und 71° die Intensitäten von 758 Reflexen vermessen. Dazu wurde ein automatisches Siemens-Einkristalldiffraktometer (AED) in der Fünfwert-Meßmethode und Ni-gefilterte $Cu_{K\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 1.5418$ Å) benutzt. Für 4 Reflexe lag die Intensität unter der doppelten statistischen Fehlergrenze, sie wurden daher als unbeobachtet eingestuft.

Das Phasenproblem wurde mit Hilfe der Tangens-Formel⁹⁾ unter Benutzung der Programme NORMSF, SINGEN und TANGEN des Programmsystems X RAY 72¹⁰⁾ gelöst. Bei der relativ kleinen Elementarzelle genügte zur erfolgreichen Phasenbestimmung neben den vier Reflexen zur Definition von Nullpunkt enantiomorpher Form die Variation eines allgemeinen Reflexes.

Aus einer E-Fourier-Synthese, die für alle Reflexe mit $E > 1.2$ berechnet wurde, konnten die Kohlenstoff- und Sauerstoffatome des Moleküls bestimmt werden. Alle Wasserstoffpositionen ließen sich nach Verfeinerung des Modells in Differenz-Fourier-Synthesen sicher lokalisieren. Die Kleinste-Quadrate-Verfeinerung, in der C und O mit anisotropen, H mit isotropen Temperaturfaktoren versehen wurden, konvergierte bei einem endgültigen R-Wert ($R = \frac{\sum_h ||F_h^o| - |F_h^c||}{\sum_h |F_h^c|}$) von $R = 0.031$.

Sämtliche kristallographische Berechnungen wurden mit dem Programmsystem X RAY 72¹⁰⁾ an der Rechenanlage CDC CYBER 72 der Zentraleinrichtung für Datenverarbeitung der Freien

³⁾ J. Jackobs und M. Sundaralingam, Chem. Commun. 1970, 157; J. Jackobs, M. A. Reno und M. Sundaralingam, Carbohydr. Res. 28, 75 (1973).

⁴⁾ J. P. Beale, N. C. Stephenson und J. D. Stevens, Chem. Commun. 1971, 484.

⁵⁾ J. P. Beale, N. C. Stephenson und J. D. Stevens, Acta Cryst. B28, 3115 (1972).

⁶⁾ E. T. Pallister, N. C. Stephenson und J. D. Stevens, J. C. S. Chem. Commun. 1972, 98.

⁷⁾ J. F. McConnell und J. D. Stevens, J. C. S. Perkin II, 1974, 345.

⁸⁾ L. Vargha und E. Kasztreiner, Chem. Ber. 93, 1608 (1960).

⁹⁾ J. Karle und H. Hauptmann, Acta Crystallogr. 3, 635 (1956).

¹⁰⁾ X-Ray System Version June 1972. Technical Report TR-192, University of Maryland 1972.

Universität Berlin durchgeführt. Die Atomkoordinaten sind in Tab. 1 enthalten. Eine Liste der beobachteten und berechneten Strukturfaktoren kann von den Verfassern auf Wunsch erhalten werden.

Tabelle 1:

Atomparameter und Temperaturfaktoren

$$\text{Anisotroper Temperaturfaktor: } f_{\text{t aniso}} = \exp[-2\pi^2 (U_{11}h^2a^2 + U_{22}k^2b^2 + U_{33}l^2c^2 + 2U_{12}hkab + 2U_{13}hla^2c + 2U_{23}khl^2c^2)]$$

$$\text{Isotroper Temperaturfaktor: } f_{\text{t iso}} = \exp[-2\pi^2 U (\sin \theta / \lambda)^2]$$

Standardabweichungen in Klammern.

Atom	x	y	z	oder U														
				U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃									
C 1	0.7380	(6)	0.2166	(7)	1.0275	(6)	0.021	(2)	0.035	(2)	0.021	(2)	-0.001	(2)	0.006	(1)	0.005	(2)
C 2	0.8511	(5)	0.3081	(7)	0.5116	(5)	0.017	(2)	0.027	(2)	0.021	(2)	-0.000	(2)	0.005	(1)	0.002	(2)
C 3	0.7127	(5)	0.4007	(7)	0.7106	(5)	0.018	(2)	0.026	(2)	0.019	(2)	0.001	(1)	0.011	(1)	0.003	(2)
C 4	0.5094	(5)	0.3087	(7)	0.5755	(5)	0.017	(1)	0.029	(2)	0.014	(1)	0.004	(2)	0.005	(1)	0.000	(2)
C 5	0.3365	(5)	0.3378	(7)	0.6606	(5)	0.016	(2)	0.029	(2)	0.017	(2)	0.000	(1)	0.006	(1)	-0.004	(2)
C 6	0.3754	(5)	0.2652	(7)	0.8790	(5)	0.017	(2)	0.051	(5)	0.020	(2)	-0.003	(2)	0.009	(1)	-0.000	(2)
O 7	0.3697	(3)	0.3089	(6)	1.0445	(4)	0.019	(1)	0.048	(2)	0.017	(1)	-0.000	(1)	0.008	(1)	-0.005	(1)
O 2	0.9876	(4)	0.4308	(7)	1.0467	(4)	0.023	(1)	0.033	(2)	0.031	(2)	-0.009	(1)	-0.002	(1)	0.005	(1)
O 3	0.8312	(4)	0.4228	(6)	0.5794	(4)	0.025	(1)	0.036	(2)	0.033	(1)	0.004	(1)	0.021	(1)	0.009	(1)
O 4	0.4249	(4)	0.3746	(7)	0.3620	(4)	0.026	(1)	0.055	(2)	0.012	(1)	0.008	(1)	0.009	(1)	0.005	(1)
O 5	0.1524	(4)	0.2642	(7)	0.5113	(4)	0.014	(1)	0.044	(2)	0.025	(1)	-0.002	(1)	0.005	(1)	-0.017	(1)
H 11	0.674	(8)	0.119	(8)	0.936	(8)	0.06	(2)										
H 12	0.845	(5)	0.194	(5)	1.185	(6)	0.02	(1)										
H 21	0.924	(6)	0.225	(5)	0.850	(6)	0.023	(9)										
H 31	0.681	(3)	0.513	(5)	0.750	(6)	0.016	(9)										
H 41	0.546	(5)	0.184	(5)	0.583	(6)	0.02	(1)										
H 51	0.332	(5)	0.454	(5)	0.679	(6)	0.013	(9)										
H 61	0.366	(6)	0.125	(7)	0.852	(6)	0.05	(1)										
H 62	0.266	(6)	0.309	(6)	0.920	(6)	0.03	(1)										
H 02	1.078	(8)	0.379	(8)	1.168	(9)	0.07	(2)										
H 03	0.823	(7)	0.541	(6)	0.329	(6)	0.05	(2)										
H 04	0.504	(6)	0.364	(5)	0.304	(6)	0.02	(1)										
H 05	0.059	(7)	0.315	(6)	0.540	(8)	0.06	(2)										

[111/757a]

Diskussion und Kristallstruktur

Aus der Abb. 1, einer MOLPLOT-Zeichnung¹¹⁾ des Moleküls 1, geht bereits hervor, daß der Siebenring der Verbindung weitgehend in einer Sesselform vorliegt. In Abb. 2 sind die wichtigsten Abstände und Bindungswinkel der Schweratome von 1 zusammengefaßt. Die Tab. 2 enthält die restlichen Daten.

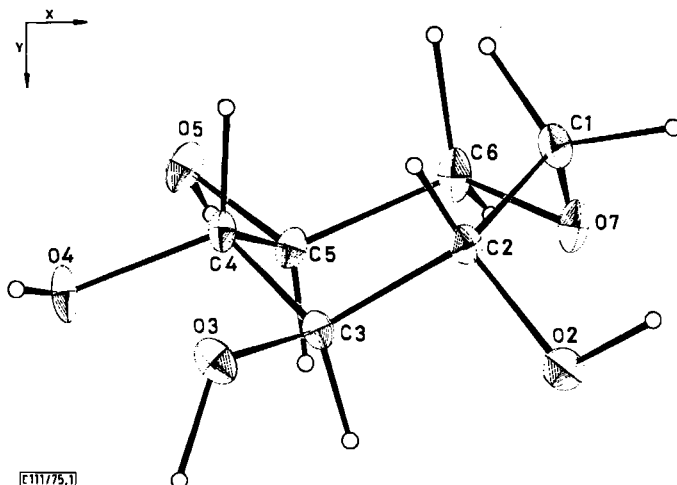


Abb. 1. Atomanordnung mit Schwingungsellipsoiden im 1,6-Anhydro-L-idit (1)

¹¹⁾ G. Huttner und S. Schelle, MOLPLOT-Programm, Technische Univ. München 1971.

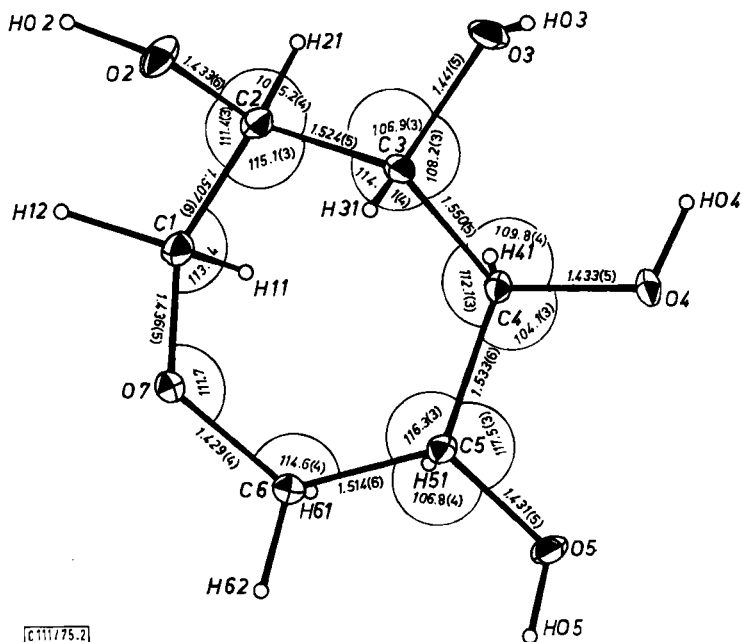


Abb. 2. Bindungslängen und -winkel am Siebenring des 1,6-Anhydro-L-ிடits (1)

Tab. 2 Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (Grad).

Standardabweichungen, bezogen auf die letzte Stelle, in Klammern.

Bindungslängen:

C 1 - H 11	0,99 (6)	C 6 - H 61	1,15 (5)
C 1 - H 12	1,05 (3)	C 6 - H 62	0,97 (5)
C 2 - H 21	1,03 (5)	O 2 - H 02	0,92 (5)
C 3 - H 31	1,00 (4)	O 3 - H 03	1,01 (4)
C 4 - H 41	1,03 (4)	O 4 - H 04	0,80 (5)
C 5 - H 51	0,95 (4)	O 5 - H 05	0,86 (6)

Bindungswinkel:

O 7 - C 1 - C 2	113,5 (3)	O 4 - C 4 - H 41	114, (2)
O 7 - C 1 - H 11	106, (3)	C 4 - C 5 - H 51	107, (3)
O 7 - C 1 - H 12	107, (2)	C 6 - C 5 - H 51	105, (2)
C 2 - C 1 - H 11	106, (4)	O 5 - C 5 - H 51	115, (2)
C 2 - C 1 - H 12	107, (2)	C 5 - C 6 - H 61	105, (3)
H 11 - C 1 - H 12	118, (4)	C 5 - C 6 - H 62	106, (3)
O 2 - C 2 - H 21	113, (2)	O 7 - C 6 - H 61	110, (3)
C 3 - C 2 - H 21	102, (2)	O 7 - C 6 - H 62	107, (2)
C 1 - C 2 - H 21	110, (3)	H 61 - C 6 - H 62	114, (3)
C 2 - C 3 - H 31	110, (2)	C 2 - O 2 - H 02	108, (4)
C 4 - C 3 - H 31	111, (2)	C 3 - O 3 - H 03	111, (3)
O 3 - C 3 - H 31	107, (3)	C 4 - O 4 - H 04	111, (3)
C 3 - C 4 - H 41	106, (2)	C 5 - O 5 - H 05	101, (3)
C 5 - C 4 - H 41	110, (3)		

C111/75 Tab. 2

Tab. 3 Torsionswinkel (Grad) und Wasserstoffbrücken (Å)

Torsionswinkel:

O 7 - C 1 ... C 2 - C 3	-42,8	H 11 - C 1 ... C 2 - H 21	-40,78
C 1 - C 2 ... C 3 - C 4	-37,7	H 12 - C 1 ... C 2 - H 21	+85,28
C 2 - C 3 ... C 4 - C 5	-83,4	H 21 - C 2 ... C 3 - H 31	-154,86
C 3 - C 4 ... C 5 - C 6	-67,1	H 31 - C 3 ... C 4 - H 41	-161,35
C 4 - C 5 ... C 6 - O 7	+52,6	H 41 - C 4 ... C 5 - H 51	+120,12
C 5 - C 6 ... O 7 - C 1	-76,7	H 51 - C 5 ... C 6 - H 61	+167,20
C 6 - O 7 ... C 1 - C 2	+96,6	H 61 - C 6 ... C 6 - H 62	+46,26
H 21 - C 2 ... O 2 - H 02	-67,09	O 2 - C 2 ... C 3 - O 3	+79,30
H 31 - C 3 ... O 3 - H 03	-13,96	O 3 - C 3 ... C 4 - O 4	-42,25
H 41 - C 4 ... O 4 - H 04	59,79	O 4 - C 4 ... C 5 - O 5	+54,70
H 51 - C 5 ... O 5 - H 05	+13,46		

Wasserstoffbrücken:

	O ... O	H ... O
O 3 ... HO 5 - O 5	2,843 (7)	1,92 (6)
O 4 ... HO 2 - O 2	3,005 (3)	2,29 (4)
O 5 ... HO 3 - O 3	2,777 (5)	1,84 (5)
O 7 ... HO 4 - O 4	2,756 (4)	2,03 (4)

C111/75 Tab. 3

Es sei hier auf eine besondere Problematik der Bezifferung des Moleküls aufmerksam gemacht, die speziell beim 1,6-Anhydro-L-ிடit infolge der Gegenwart der *ido*-Konfiguration auftritt. Wie aus Formel 1 erkennbar, kann die Zuckerkette von oben oder unten gezählt werden, was zum gleichen Ergebnis führt. Bei dem im Kristall durch die Elektronendichtemaxima ermittelten Molekül sind ebenfalls zwei Arten der Numerierung möglich.

In der hier vorliegenden Arbeit wurde diejenige Möglichkeit gewählt, bei der, wenn das Molekül in der in Abb. 1 gezeigten Faltung vorliegt, die Zählung der C-Atome *rechts* um den Ring herum vorgenommen wird. Die alternative Möglichkeit der Zählung *links* um den Ring herum liefert einen anderen Satz der Atomparameter. In beiden Parameter-sätzen sind jedoch die Daten vertauscht, und zwar die Werte von C1 mit C6, von C2 mit C5 und C3 mit C4.

Im Oxacycloheptanring besitzt der Ringsauerstoff die höchste Elektronegativität. Entsprechend nehmen die Bindungslängen ausgehend von der Bindung C3–C4, die mit 1.550 Å etwa der Bindung im Cycloheptan von 1.533 Å entspricht, kontinuierlich und symmetrisch zum Ringsauerstoff ab. Die Bindungswinkel im Siebenring entsprechen weitgehend denen des Cycloheptans in der „Twist-Chair“-Konformation, die mit 113 bis 116° angegeben werden. Nur am O7 ist der Winkel mit 111.7° erwartungsgemäß verkleinert. Alternierende Bindungswinkel, wie sie *Sundaralingam*³⁾ bei Septanosen findet, sind hier nicht beobachtbar.

Tab. 4. Vergleich der Torsionswinkel ($w_{a,b}$) des Ringes von 1,6-Anhydro-L-Idit (1) mit denen des Cycloheptans und der Septanose-Derivate

Substanz	Konformation	$w_{1,2}$	$w_{2,3}$	$w_{3,4}$	$w_{4,5}$	$w_{5,6}$	$w_{6,7}$	$w_{7,1}$
1	$^{4,5}\text{TC}_{6,0}$	-42.8	-37.7	+83.4	-67.1	+52.6	-76.7	+96.6
Cycloheptan ²⁾	(TC)	-39.1	-39.1	+88.1	-72.3	+54.3	-72.3	+88.1
Cycloheptan ²⁾	(C)	0	-66.1	+83.5	-63.8	+63.8	-83.5	+66.1
a)	$^{4,5}\text{TC}_{6,0}$	-32	-48	+92	-65	+50	-84	+97
b)	$^{5,6}\text{TC}_{3,4}$	+36	-91	+60	-34	+58	-98	+54
c)	$^{1,2}\text{C}_3 - ^{4,5}\text{TC}_{6,0} + 14$	-72	-72	+76	-56	+65	-96	+65
d)	$^{4,5}\text{TC}_{6,0}$	-31	-46	+84	-63	+53	-85	+95
e)	$^{1,2}\text{C}_3 - ^{4,5}\text{TC}_{6,0}$	-9	-64	+73	-42	+46	-89	+85

a) 5-O-Chloracetyl-1,2:3,4-di-O-isopropyliden- α -D-glucoseptanose³⁾.

b) Äthyl-2,3:4,5-di-O-isopropyliden-1-thio- β -D-glucoseptanosit^{4, 5)}.

c) Methyl-2,3,4,5-tetra-O-acetyl- β -D-glucoseptanosit⁴⁾.

d) Methyl-2,3,4,5-tetra-O-acetyl- α -D-glucoseptanosit⁷⁾.

e) 3-O-Acetyl-1,2:3,4-di-O-isopropyliden- α -D-glucoseptanose⁶⁾.

Aus den Torsionswinkeln am Ring (s. Tab. 3) wird die Ringform erkennbar. In der Tab. 4 sind diese Torsionswinkel ($w_{a,b}$) den entsprechenden Winkeln einer jeweiligen „Chair“- (C) und „Twist-Chair“ (TC)-Konformation des Cycloheptans gegenübergestellt, die für einen Vergleich mit 1 in Frage kommen. Es ist erkennbar, daß der Satz von Torsionswinkel von 1 der „Twist-Chair“-Form (TC) des Cycloheptans sehr nahe kommt und von der „Chair“-Form (C) merklich abweicht. Hieraus ist zu schließen, daß in 1 nahezu die ideale „Twist-Chair“-Form vorliegt, die nach *Hendrickson*²⁾ die niedrigste Energie beim Cycloheptan aufweisen soll. Die „Twist-Chair“-Form des Idits 1 würde die Symbolik $^{4,5}\text{TC}_{6,0}$ erhalten, da die Symmetrieachse C2 schneidet und dann C4 und C5 oberhalb und C6 und O unterhalb der Ringebene liegen (s. Formel 2)^{12, 13)}. Würde man, wie oben erläutert, die alternative Zählung links um den Ring des Idits 1 herum durchführen, so ergäbe sich die Symbolik der „Twist-Chair“-Form als $^{3,2}\text{TC}_{1,0}$, die somit eine andere

¹²⁾ J. F. Stoddart, *Stereochemistry of Carbohydrates*, S. 102, Wiley-Interscience, New York 1971.

¹³⁾ J. D. Stevens, *Austr. J. Chem.* **28**, 525 (1975).

Benennung für die gleiche Konformation wäre. Die gilt aber hier nur für den Fall des 1,5-Anhydro-idits.

In Tab. 4 sind ferner die Torsionswinkel der bisher vermessenen anderen Septanose-Derivate mit aufgenommen. Die Verbindung unter a) liegt recht nahe an der ${}^{4,5}\text{TC}_{6,0}$ -Konformation, obwohl der Siebenring durch die ankondensierten Acetalringe weitgehend fixiert sein sollte. Die Verbindung unter b) zeigt eine andere Konformation, die auch eine „Twist-Form“ darstellt, bei der aber die Symmetrieachse durch C1 auf die Bindung C4–C5 trifft (${}^{5,6}\text{TC}_{3,4}$ -Form). Überraschend nahe einer „Chair“-Form kommt die β -Verbindung c), während die α -Verbindung d) stark der ${}^{4,5}\text{TC}_{6,0}$ -Konformation angenähert ist. Hier zeigt sich deutlich der Einfluß des Substituenten am C1, der in c) einen anomeren Effekt aufweist. Auch Verbindung e) liegt zwischen einer „Twist-Chair“- und einer „Chair“-Form. Sie kommt aber der ${}^{1,2}\text{C}_5$ -„Chair“-Konformation näher. In der *ido*-Konfiguration von 1 stehen in der idealen ${}^{1,2}\text{C}_5(\text{TC})$ -Konformation alle Hydroxylgruppen in einer quasiäquatorialen Stellung. In der *gluco*-Konfiguration der Verbindung unter c) ist diese Konformation nicht mehr begünstigt. Dies ist leicht aus Abb. 1 zu ersehen, denn in dem abgebildeten Molekül würden bei der Verbindung unter c) am C1 und am C5 des Moleküls quasiauxiale Substituenten anzuordnen sein, was bei der leichten Pseudorotation zur Destabilisierung der abgebildeten Form führen muß.

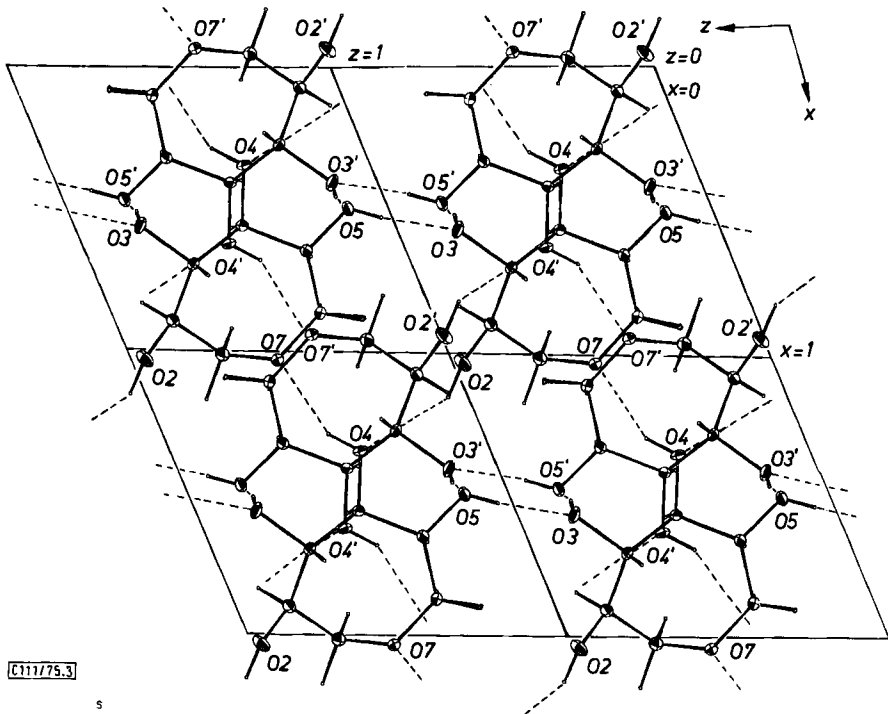


Abb. 3. Wasserstoffbrücken im Kristall des 1,6-Anhydro-L-idits (I).
x,z-Projektion von vier benachbarten Gitterzellen. Wasserstoffbrücken sind gestrichelt gezeichnet

Die Berechnung der intermolekularen Abstände zeigt, daß im Kristallverband des 1,6-Anhydro-L-idits (**1**) eine Vernetzung durch vier Wasserstoffbrücken vorliegt. Die Wasserstoffbrücken liegen zwischen den Atomen $O3 \cdots HO5$, $O4 \cdots HO2$, $O5 \cdots HO3$ und $O7 \cdots HO4$. In Abb. 3 sind vier Gitterzellen des Gitters von **1** abgebildet, und die entsprechenden intermolekularen Wasserstoffbrücken sind durch gestrichelte Linien eingezeichnet. Die Abstände der hieran beteiligten Sauerstoffatome und Wasserstoffatome sind in Tab. 3 angegeben.

Diskussion des Verhaltens in Lösung

In Tab. 3 sind ebenfalls die Torsionswinkel der Ringwasserstoffe enthalten, die für einen Vergleich mit den NMR-Daten der gelösten Substanz geeignet sind. Der 1,6-Anhydro-L-idit (**1**) liefert in D_2O ein $270 \text{ MHz}^{-1}\text{H-NMR}$ -Spektrum, das für eine Analyse genügend aufgelöst ist. Es sind drei Signalgruppen mit dem Protonen-Verhältnis 2 : 2 : 4 erkennbar (Abb. 4). Eine Deutung des Spektrums ist nur möglich, wenn man annimmt, daß die insgesamt acht Protonen vier Sätze von jeweils zwei Protonen bilden, die beide gleiche chemische Verschiebung und gleiche Kopplungskonstanten besitzen. Diese Voraussetzung kann aber nur zutreffen, wenn ein Pseudorotationsgleichgewicht vorliegt.

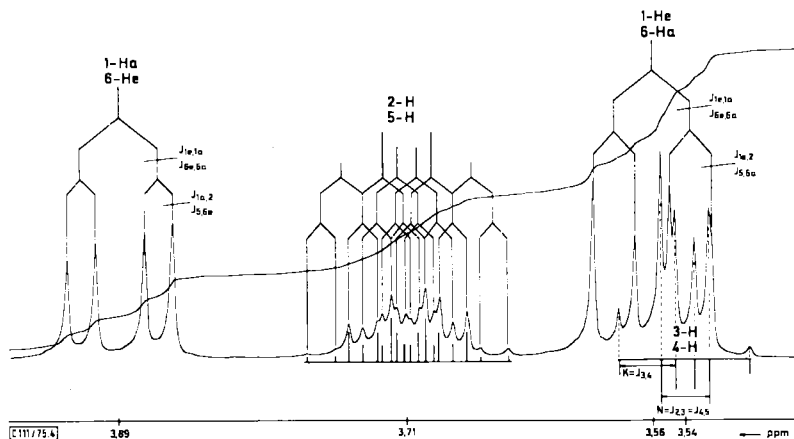
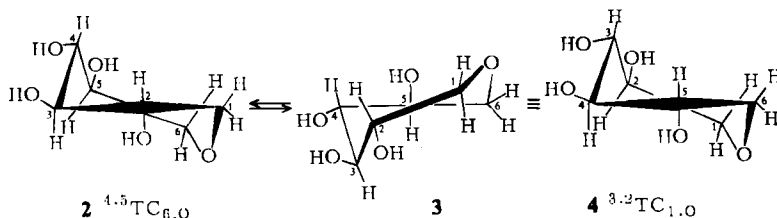


Abb. 4. $270 \text{ MHz}^{-1}\text{H-NMR}$ -Spektrum (FT-Aufnahme) des 1,6-Anhydro-L-idits (**1**) in D_2O . Innerer Standard Aceton, umgerechnet auf TMS

Am Modell ist erkennbar, daß die ${}^4\text{-}^5\text{TC}_{6,0}$ -Konformation **2**, die im Kristall vorliegt, durch Pseudorotation in die Konformation **3** umgewandelt werden kann. (Die Numerierung bleibt jetzt unverändert.) Schreibt man jedoch **3** in der umgedrehten Form **4**, so wird erkennbar, daß **2** und **4** strukturgleich sind und **4** als ${}^3\text{-}^2\text{TC}_{1,0}$ -Form angesprochen werden muß. Man kann also annehmen, daß in Lösung beide Formen **2** und **4** durch Pseudorotation gegenseitig schnell ineinander umgewandelt werden. Da beide Formen identisch sind, sollte ihre Energie gleich sein und somit das Verhältnis **2** : **4** wie 1 : 1 betragen.



Da die $^{4,5}\text{TC}_{6,0}$ -Form **2** im Kristall als energieärmste Form vorliegt, erscheint es vernünftig anzunehmen, daß in Lösung dann die beiden Pseudorotameren $2 \rightleftharpoons 4$ (1 : 1) bevorzugt vorhanden sind und der Anteil anderer Konformationen im Vergleich hierzu gering ist. Unter dieser Annahme kann man in der Tat vier Protonenpaare entdecken, von denen jeweils zwei Protonen ein gemeinsames Mittelwertsignal liefern sollten, das sich aus den Positionen in **2** und **4** zu gleichen Teilen zusammensetzt. Die folgenden Protonenpaare würden dann ein Mittelwertsignal liefern: $1\text{-H}_e + 6\text{-H}_a$; $1\text{-H}_a + 6\text{-H}_e$; $2\text{-H} + 5\text{-H}$ und $3\text{-H} + 4\text{-H}$.

Unter dieser Voraussetzung gelingt die Analyse des Spektrums wie folgt: Es handelt sich um ein Acht-Spin-System, das jedoch in mehrere A_2X_2 -Systeme aufgelöst werden kann. Ein A_2X_2 -Teilsystem aus $1\text{-H}_a + 6\text{-H}_e/2\text{-H} + 5\text{-H}$ vereinfacht sich, da $J_{1a,6e} = J_{2,5} \approx 0$ zu zwei Quartetts führt, von denen der A_2 -Teil links gut sichtbar gelöst werden kann. Das A_2X_2 -Teilsystem $1\text{-H}_e + 6\text{-H}_a/2\text{-H} + 5\text{-H}$ vereinfacht sich ebenfalls, da $J_{1e,6a} = J_{2,5} \approx 0$. Hier ist das Quartett des X_2 -Teils im Vierprotonensignal rechts aufzufinden. Das A_2X_2 -Teilsystem $3\text{-H} + 4\text{-H}/2\text{-H} + 5\text{-H}$ besteht, da nur $J_{2,5} \approx 0$, aus zwei Sextetts, von denen der X_2 -Teil im Vierprotonensignal rechts analysiert werden kann. Aus den so ermittelten Daten läßt sich das komplexe mittlere Signal von $2\text{-H} + 5\text{-H}$ entwickeln. Dies ist widerspruchsfrei möglich (Abb. 4). Es enthält das zweite Sextett des letzteren Teilsystems, das durch die beiden ersteren Teilsysteme jeweils weiter aufgespalten wird.

Die so ermittelten Kopplungskonstanten können nunmehr mit dem im Kristall bestimmten Torsionswinkel verglichen werden. Da die $^{3,2}\text{TC}_{1,0}$ -Form **4** mit **2** identisch ist, lassen sich auch hierfür vom Kristall abgeleitete Torsionswinkel angeben. Aus den Torsionswinkeln der Ringprotonen wurden dann die zu erwartenden Kopplungskonstanten für **2** und **4** errechnet und aus diesen Werten der reinen Pseudorotameren für die jeweiligen Protonenpaare unter Annahme eines 1:1-Verhältnisses von $^{4,5}\text{TC}_{6,0}$: $^{3,2}\text{TC}_{1,0}$ die Mittelwerte gebildet:

	Ber.	Gef.		Ber.	Gef.
$J_{1e,2}$	5.3 Hz	6.9 Hz	$J_{2,3}$	5.8 Hz	7.9 Hz
$J_{5,6a}$			$J_{4,5}$		
$J_{1a,2}$	5.0 Hz	4.7 Hz	$J_{3,4}$	9.9 Hz	9.3 Hz
$J_{5,6e}$			$J_{1e,1a}$	—	12.8 Hz
			$J_{6e,6a}$	—	12.8 Hz

Aus der Tab. ist zu ersehen, daß die Werte nicht völlig übereinstimmen. In Anbetracht der Unsicherheiten der Karplus-Beziehung kann man jedoch von einer Annäherung des berechneten Datensatzes der Kopplungskonstanten an die gemessenen Werte sprechen.

Der 1,6-Anhydro-L-Idit (1) liegt somit in wässriger Lösung auf jeden Fall in einem Gleichgewicht von Pseudorotameren vor. Die Befunde deuten darauf hin, daß die beiden energiegleichen Formen ${}^4.5\text{TC}_{6,0}$ 2 und ${}^3.2\text{TC}_{1,0}$ 4 im Verhältnis 1:1 in größeren Anteilen vorhanden sind. Hierfür spricht vor allem die hohe Kopplung $J_{3,4} = 9.3$ Hz, die einer Diaxialkopplung zuzuordnen ist. Am Modell ist gut zu erkennen, daß die Umwandlung von 2 zu 3 leicht erfolgen kann, wenn die Pseudorotation insbesondere die Atome C1, O7 und C6 und in geringerem Maße die Atome C2 und C5 erfaßt, während C3 und C4 nur sehr wenig geändert werden, so daß hierfür praktisch die Diaxialkopplung erhalten bleibt. Aus dem Modell ist ferner zu ersehen, daß die Torsionswinkel von 2-H/3-H = 5-H/4-H bei der Pseudorotation um den Wert 180° zwischen $+120^\circ$ und -154° schwanken, und daß daher schon kleine Abweichungen von den beiden „Twist-Chair“-Formen in Richtung auf die entsprechenden Sesselformen eine höhere Mittelwertkopplungskonstante für $J_{2,3} = J_{4,5}$ ergeben müßte. Der gefundene erhöhte Wert von $J_{2,3} = J_{4,5} = 7.9$ Hz spricht also nicht prinzipiell gegen diese Deutung. Wir glauben daher, daß die entwickelten Vorstellungen den vorliegenden Verhältnissen nahe kommen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei sehr für die Unterstützung der Untersuchungen gedankt.

[111/75]