

- [16] *H. O. House, D. J. Reif & R. L. Wasson*, J. Amer. chem. Soc. **79**, 2490 (1957); *H. B. Henbest & T. J. Wrigley*, J. chem. Soc. **1957**, 4596; *H. O. House, J. W. Blaker & D. A. Madden*, J. Amer. chem. Soc. **80**, 6386 (1958); *B. N. Blackett, J. M. Coxon, M. P. Hartshorn, B. L. Jackson & C. N. Muir*, Tetrahedron **25**, 1479 (1969); *B. N. Blackett, J. M. Coxon, M. P. Hartshorn & K. E. Richards*, J. Amer. chem. Soc. **92**, 2574 (1970).
- [17] *J. Gutzwiller & Ch. Tamm*, Helv. **48**, 177 (1965).
- [18] *M. K. Essenberg, R. A. Frey & R. H. Abeles*, J. Amer. chem. Soc. **93**, 1242 (1971).
- [19] *E. Fetz, B. Böhner & Ch. Tamm*, Helv. **48**, 1669 (1965).
- [20] *Ch. Tamm, G. Volpp & G. Baumgartner*, Helv. **40**, 1469 (1957).
- [21] *R. C. Gilmore Jr. & W. J. Horton*, J. Amer. chem. Soc. **73**, 1411 (1951).
- [22] *J.-J. Britt*, «Über die Biosynthese von Rosenonolacton», Diss. ETH Zürich Nr. 2948, S. 66 (1959).
- [23] *R. Achini, U. Meyer & Ch. Tamm*, Helv. **51**, 1702 (1968).

159. Structure cristalline et moléculaire d'un dérivé méthyl-hexopyranoside à C(4) hybridé sp²

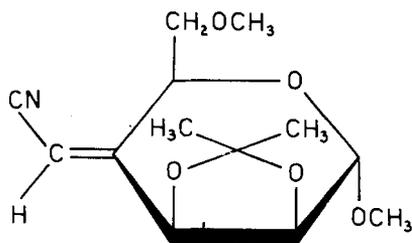
par **Gérald Bernardinelli** et **Raymond Gerdil**

Département de Chimie Organique, Université de Genève,
30, quai de l'Ecole-de-Médecine, 1211-Genève 4

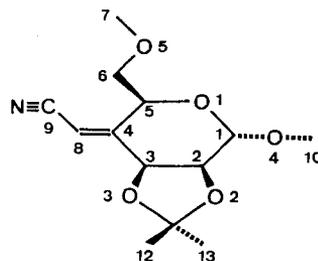
(13. III. 74)

Summary. The derivative C₁₃H₁₉NO₅ crystallizes in space group P2₁2₁2₁ with $a = 9.371$, $b = 11.815$, $c = 13.207$ Å and $Z = 4$. The structure was solved by direct methods and refined by full-matrix least-squares to $R = 0.058$. The pyranose ring exists in the ³S₁ conformation (or in the equivalent, but here structurally less consistent, ⁰S₄ conformation). The dioxolane ring has an envelope conformation. Strong intramolecular interactions between the bulky substituents suggest that the ensuing strain energy is assumed, for a significant part, by the twisted-boat conformation of the pyranose ring.

Une série de sucres ramifiés à cycle pyranique hybridé sp² en C(4) a été récemment l'objet d'une étude conformationnelle par RMN. [1]. La présente détermination structurale aux rayons X du méthyl-désoxy-4-O-isopropylidène-2,3-O-méthyl-6-*cis*-(H-C(4')-C(4)-C(3))-cyanométhylène-4- α -D-*lyxo*-hexopyranoside (**1**) confirme la conformation moyenne déduite des observations spectroscopiques et montre l'incidence des substituants volumineux dans l'adoption d'une conformation croisée par le cycle pyranique.



1



2

Données expérimentales. – Les cristaux¹⁾ se présentent sous forme de prismes incolores. Les paramètres réticulaires et les intensités diffractées ont été mesurés à l'aide d'un diffractomètre automatique à 4 cercles Philips PW1100 (monochromateur de graphite; λ Mo $K\alpha$ = 0,7107 Å) sur un cristal de dimensions 0,32 × 0,18 × 0,21 mm. Les principales données cristallographiques sont les suivantes (les écart-types sont donnés entre parenthèses et portent sur la dernière décimale):

$$\begin{aligned} & \text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{NO}_5, \text{ Orthorhombique, groupe d'espace } P2_12_12_1 \\ & a = 9,371 (3), b = 11,815 (2), c = 13,207 (2) \text{ \AA}; \\ & V = 1462,3 \text{ \AA}^3; Z = 4; \\ & D_m = 1,22, D_x = 1,20 \text{ g cm}^{-3}; \\ & \mu = 0,993 \text{ cm}^{-1} \text{ pour } \lambda \text{ Mo } K\alpha. \end{aligned}$$

Dans un domaine du réseau réciproque limité par les indices maximums $h = 8$, $k = 10$, $l = 12$, 1268 réflexions indépendantes ont été enregistrées selon un mode $\theta - 2\theta^2$). Chaque réflexion a été mesurée avec une ouverture de 1,2° et une vitesse de balayage de 0,02 degré/s. La mesure périodique de 3 réflexions témoins a démontré la stabilité du cristal pendant l'irradiation. Les corrections d'absorption ont été négligées.

Détermination de la structure. – La position de tous les atomes autres que l'hydrogène a été déterminée par la méthode de l'addition symbolique de *Karle & Karle* [2]. Le problème des phases a été résolu à l'aide du programme MULTAN [3], et une synthèse de *Fourier* calculée à l'aide de 250 valeurs E associées à leur phase probable a révélé sans équivoque, l'emplacement de tous les atomes C, O et N. L'affinement des coordonnées et des facteurs d'agitation thermique anisotrope a été effectué selon la méthode des moindres carrés étendue à une matrice complète. Les critères pour l'inclusion d'un facteur de structure F_o^3) dans les calculs étaient: $|F_o| \geq \sigma_{F_o}$; $2\sigma_{F_o} \leq |F_o| < 3\sigma_{F_o}$, si $|F_c| > |F_o|$. Lorsque l'indice résiduel R est tombé à 0,10, une série de *Fourier* différentielle a été calculée, qui a permis de localiser tous les atomes H. Les atomes d'hydrogène ont été inclus dans les itérations suivantes, mais leur position n'a pas été affinée. Le dernier cycle d'affinement, comprenant 1003 réflexions, a donné un indice R = 0,058. La pondération était la suivante: $\omega = 1$ si $|F_o| \leq 24$; $\omega = 2/3$ si $24 < |F_o| \leq 48$; $\omega = 1/3$ si $|F_o| > 48$.

Discussion. – Les angles et les distances intramoléculaires sont consignés dans la Table 3 et ont été calculés à partir des paramètres des Tables 1 et 2. Le numérotage est conforme à la formule 2 et non pas à la nomenclature conventionnelle appliquée dans le nom du dérivé 1. D'autre part, nous adopterons dans la description des conformations les conventions précisées dans [4] et utilisées dans [1b].

Le cycle pyranique adopte une conformation «croisée» asymétrique⁴⁾. Par commodité les valeurs numériques de la Figure 1 sont associées à la forme croisée 0S_4 qui avait été retenue comme étant compatible avec les observations par RMN. [1b]. Dans cette conformation deux atomes non adjacents, O(1) et C(4), se trouvent, respectivement, à 0,60 Å au-dessus et à 0,54 Å au-dessous d'un «plan de référence» défini conventionnellement par les quatre atomes restants, soit: C(1), C(2), C(3), C(5).

1) L'échantillon a été fourni par le Laboratoire de chimie pharmaceutique de l'Université de Genève (Prof. J. M. J. Tronchet).

2) Une Table des facteurs de structure (hkl , F_o , F_c) peut être obtenue sur demande aux auteurs ou à la Bibliothèque de la Section de Chimie de l'Université de Genève.

3) $F_o = kF'_o$, où F'_o est la valeur relative observée et k le facteur d'échelle déterminé par moindres carrés.

4) Pour une comparaison avec une géométrie optimisée de la forme croisée (D_2) du cyclohexane, voir [5].

Table 1. *Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique anisotrope* ($\times 10^4$). Les écarts-types ($\times 10^4$) sont donnés entre parenthèses. Le facteur de température a la forme $\exp \{-(b_{11}h^2 + b_{22}k^2 + b_{33}l^2 + b_{12}hk + b_{13}hl + b_{23}kl)\}$

Atome	x	y	z	b_{11}	b_{22}	b_{33}	b_{12}	b_{13}	b_{23}
C(1)	2962 (7)	1764 (6)	1431 (5)	75 (10)	59 (6)	51 (5)	- 31 (11)	- 10 (10)	12 (8)
C(2)	2634 (7)	544 (5)	1197 (5)	96 (9)	56 (6)	55 (5)	- 3 (11)	26 (10)	-17 (8)
C(3)	3551 (7)	-292 (6)	1813 (5)	106 (9)	56 (6)	39 (4)	20 (11)	-11 (10)	- 1 (7)
C(4)	4407 (7)	270 (5)	2637 (5)	70 (8)	55 (5)	45 (4)	- 1 (10)	- 5 (9)	- 7 (8)
C(5)	5109 (7)	1391 (5)	2388 (5)	76 (9)	29 (4)	60 (5)	7 (9)	- 2 (9)	6 (7)
C(6)	6655 (7)	1207 (6)	2098 (6)	92 (10)	42 (6)	81 (5)	27 (11)	- 5 (11)	- 1 (9)
C(7)	8711 (8)	2213 (7)	1624 (8)	102 (11)	83 (8)	148 (9)	- 16 (15)	-65 (16)	13 (13)
C(8)	4513 (7)	- 276 (6)	3508 (5)	93 (9)	60 (6)	47 (5)	15 (11)	7 (10)	1 (8)
C(9)	5292 (8)	149 (6)	4352 (6)	153 (12)	67 (7)	55 (5)	14 (14)	45 (13)	3 (9)
C(10)	2269 (9)	3217 (6)	2547 (6)	125 (11)	57 (6)	84 (6)	- 20 (13)	- 8 (14)	-25 (10)
C(11)	3825 (9)	- 684 (7)	120 (6)	186 (13)	67 (7)	57 (6)	- 76 (15)	43 (14)	-16 (9)
C(12)	4915 (11)	- 582 (10)	- 694 (7)	259 (17)	172 (12)	52 (6)	-139 (23)	-50 (16)	0 (14)
C(13)	2841 (12)	-1705 (7)	1 (7)	301 (19)	60 (7)	89 (7)	- 47 (19)	120 (21)	-37 (11)
O(1)	4449 (5)	1936 (4)	1527 (3)	93 (7)	50 (4)	56 (3)	9 (8)	- 19 (7)	26 (5)
O(2)	3012 (6)	323 (4)	170 (3)	184 (8)	63 (4)	46 (3)	- 49 (9)	37 (8)	- 8 (5)
O(3)	4535 (6)	- 730 (4)	1081 (3)	134 (7)	73 (4)	50 (3)	- 57 (9)	12 (8)	-26 (6)
O(4)	2221 (5)	2043 (3)	2306 (3)	90 (6)	44 (4)	64 (3)	- 8 (7)	-11 (7)	- 8 (5)
O(5)	7278 (5)	2282 (4)	1948 (5)	83 (7)	59 (4)	124 (5)	6 (8)	-40 (9)	1 (7)
N	5943 (9)	452 (6)	5042 (5)	344 (15)	143 (7)	103 (6)	98 (17)	115 (16)	3 (11)

La symétrie D_2 de la forme croisée du cyclohexane impose de choisir entre deux plans de référence. Si cette ambiguïté persiste avec un hétérocycle il est convenu d'exclure du plan l'atome de carbone d'indice le plus bas [4]. Lorsque la géométrie moléculaire est connue avec précision on dispose d'un autre critère, rigoureux celui-ci, fondé sur

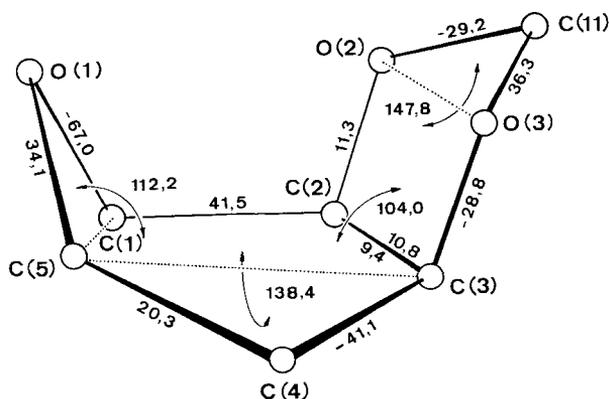


Fig. 1. Conformation des cycles pyranique et dioxolanne, soudés en C(2)–C(3). Les angles de torsion τ sont calculés pour chaque cycle pris isolément; par ex.: τ [C(1)–C(2)–C(3)–C(4)] = 9,4°; τ [O(2)–C(2)–C(3)–O(3)] = 10,8°; etc... Les lignes virtuelles pointillées soulignent les divers «plans» de la molécule associés aux angles dièdres rapportés. Ces plans sont sélectionnés en accord avec la forme 0S_4 du cycle pyranique. Toutes les valeurs numériques sont en (°)

Table 2. Coordonnées expérimentales des atomes d'hydrogène ($\times 10^4$). Le facteur d'agitation thermique isotrope est celui de l'atome C auquel H est lié

Atome	x	y	z	B (Å ²)	Atome	x	y	z	B (Å ²)
H(1)	2555	2302	806	3,88	H _A (10)	3360	3458	2725	3,41
H(2)	1491	384	1306	3,71	H _B (10)	1569	3372	3199	3,41
H(3)	2910	– 642	2343	2,79	H _C (10)	1897	3704	1894	3,41
H(5)	5062	1949	3044	3,13	H _A (12)	5654	87	– 446	5,49
H _A (6)	7186	786	2721	3,14	H _B (12)	4429	– 414	– 1427	5,49
H _B (6)	6728	724	1414	3,14	H _C (12)	5513	– 1413	– 775	5,49
H _A (7)	8843	1708	925	4,52	H _A (13)	3491	– 2472	– 9	5,06
H _B (7)	9446	1886	2193	4,52	H _B (13)	2289	– 1624	– 726	5,06
H _C (7)	8859	3170	1473	4,52	H _C (13)	2069	– 1796	565	5,06
H(8)	3978	– 1097	3579	2,82					

le choix du «meilleur plan» au sens des moindres carrés; il nous paraît logique dans ce cas de lui subordonner le critère lié aux indices. En considérant deux groupes de quatre atomes appropriés du cycle pyranique de **1** on calcule les déviations suivantes hors des plans correspondants:

Conformation:	3S_1	0S_4
	C(2) 0,003 Å	C(1) – 0,064 Å
	C(4) – 0,006	C(2) 0,088
	C(5) 0,008	C(3) – 0,058
	O(1) – 0,006	C(5) 0,034
écart absolu moyen:	0,006 (2) Å	0,061 (22) Å

On voit ainsi que la distribution spatiale des atomes s'insère mieux dans la conformation 3S_1 (**3**) que dans la conformation 0S_4 . Relativement à la conformation 3S_1 les atomes C(3) et C(1) se trouvent respectivement à 0,496 Å au-dessus et 0,688 Å au-dessous du plan de référence. Les valeurs absolues des angles de torsion τ déduites des constantes de couplages RMN. [1a] sont en assez bon accord avec celles de l'étude aux rayons X:

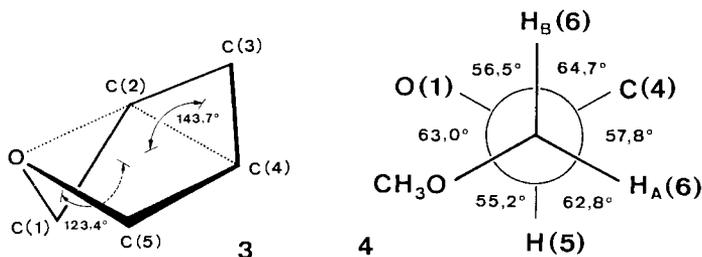
	τ° (RMN.)	τ° (rayons X)
H(2)—C(2)—C(3)—H(3)	23–27	–17,2
H(1)—C(1)—C(2)—H(2)	60–70	–73,8
H(8)—C(8)..C(3)—H(3)	cisoiide	35,7
H(8)—C(8)..C(5)—H(5)	transoiide	146,7

Pour les deux derniers groupes d'atomes (couplages allyliques) la torsion τ° (rayons X) est calculée autour d'une ligne imaginaire reliant les deux atomes de carbone.

Le cycle dioxolanne adopte la forme enveloppe avec une légère torsion du cycle autour de la liaison C(2)—C(3), due à l'interaction stérique des atomes d'oxygène qui se trouvent à 2,243 Å l'un de l'autre. Le carbone isopropylidénique C(11) se place à 0,467 Å du plan défini par les atomes O(2)—C(2)—C(3)—O(3) dont l'écart absolu moyen hors du plan est de 0,051(11) Å. La présence d'un cycle dioxolanne soudé au cycle pyranique n'entraîne pas nécessairement une forme «croisée» pour ce dernier comme le montre la forme «chaise aplatie» dans la structure cristalline de l'iodhydrate de 1,2-O-aminoisopropylidène- α -D-glucopyranose [6]. Dans ce dernier composé le cycle dioxolanne adopte la même conformation globale que dans **1** avec ces différences que dans ce dernier la pliure du cycle au niveau de O(2)...O(3) est plus accentuée et que la liaison C(2)—C(3) est plus longue de 0,07 Å.

Les atomes liés au système insaturé C=C—C \equiv N forment un ensemble plan, soit (avec les déviations hors du plan moyen exprimées en Å): C(3) (0,005); C(4) (–0,013); C(5) (0,008); C(8) (–0,007); H(8) (0,010); C(9) (–0,016); N (0,013).

Parmi les orientations possibles du groupement méthoxy-méthyle par rapport au cycle pyranique deux rotamères décalés *trans-gauche* ont été considérés comme privilégiés dans les études par RMN. [1a]. Un seul de ces rotamères (**4**) est observé



dans la présente structure; l'autre implique probablement une trop forte interaction stérique entre O(5) et le groupe cyano. L'atome C(7) à l'extrémité de la chaîne se place dans le plan des atomes C(4)—C(5)—C(6)—O(5) et l'énergie de torsion globale de l'ensemble se trouve minimisée par l'adoption de la conformation privilégiée (T.T.T...) d'une chaîne méthylénique; le déplacement moyen des atomes hors du plan est de

0.022(11) Å. Les atomes d'hydrogène du méthyle terminal se placent pratiquement en position décalée relativement à la liaison O(5)-C(6), avec un angle de torsion de 173° pour la conformation anti-périplanaire associée à l'atome H_C(7).

L'orientation du groupe -O-CH₃ lié à C(1) tend à engendrer une conformation décalée au niveau de la liaison C(1)-O(4); les angles de torsions O(1)-C(1)-O(4)-C(10) et C(2)-C(1)-O(4)-C(10) sont égaux, respectivement, à 65,9° et -171,8°. De même les

Table 3. Géométrie moléculaire. Numérotage des atomes selon 2

<i>Longueur des liaisons (Å). Entre parenthèses: écart-type × 10³</i>			
C(1)-C(2)	1,506 (9)	C(5)-O(1)	1,446 (8)
C(1)-O(1)	1,414 (8)	C(6)-O(5)	1,412 (8)
C(1)-O(4)	1,388 (8)	C(7)-O(5)	1,412 (10)
C(2)-C(3)	1,541 (9)	C(8)-C(9)	1,424 (10)
C(2)-O(2)	1,426 (8)	C(9)-N	1,154 (11)
C(3)-C(4)	1,506 (9)	C(10)-O(4)	1,424 (8)
C(3)-O(3)	1,433 (8)	C(11)-C(12)	1,488 (13)
C(4)-C(5)	1,515 (8)	C(11)-C(13)	1,527 (12)
C(4)-C(8)	1,322 (8)	C(11)-O(2)	1,414 (9)
C(5)-C(6)	1,514 (9)	C(11)-O(3)	1,434 (9)

Angles de valence (°). L'écart-type moyen est de 0,60°

<i>Cycles pyranique et dioxolanne</i>			
C(2)-C(1)-O(1)	110,92	C(3)-C(4)-C(5)	117,36
C(1)-C(2)-O(2)	108,64	C(4)-C(5)-O(1)	111,97
C(1)-C(2)-C(3)	113,00	C(5)-O(1)-C(1)	115,32
C(3)-C(2)-O(2)	104,28	C(2)-O(2)-C(11)	109,39
C(2)-C(3)-C(4)	113,34	C(3)-O(3)-C(11)	106,51
C(2)-C(3)-O(3)	103,54	O(2)-C(11)-O(3)	103,93
C(4)-C(3)-O(3)	107,70		
<i>Groupe -O-CH₃</i>			
C(2)-C(1)-O(4)	107,24	C(1)-O(4)-C(10)	113,70
O(1)-C(1)-O(4)	112,65		
<i>Groupe -CH₂-O-CH₃</i>			
C(4)-C(5)-C(6)	110,15	C(5)-C(6)-O(5)	107,55
O(1)-C(5)-C(6)	105,90	C(6)-O(5)-C(7)	112,55
<i>Groupe =C-C≡N</i>			
C(5)-C(4)-C(8)	125,63	C(4)-C(8)-C(9)	123,20
C(3)-C(4)-C(8)	116,98	C(8)-C(9)-N	177,41
<i>Groupes -CH₃ géminaux</i>			
O(2)-C(11)-C(12)	109,61	O(3)-C(11)-C(13)	109,97
O(3)-C(11)-C(12)	108,85	C(12)-C(11)-C(13)	113,82
O(2)-C(11)-C(13)	110,19		

Longueur moyenne^{a)} d'une liaison C-H: 1,092 (3) Å

Angles de valence moyens d'un groupe -CH₃:

X-C-H 109,2 (4,9)°; H-C-H 109,8 (2,1)°

^{a)} Calculée à partir des 19 distances C-H.

atomes d'hydrogène du groupe méthyle se placent en position décalée relativement à la liaison C(10)–O(4) et à l'orientation présumée de deux paires électroniques libres de l'oxygène.

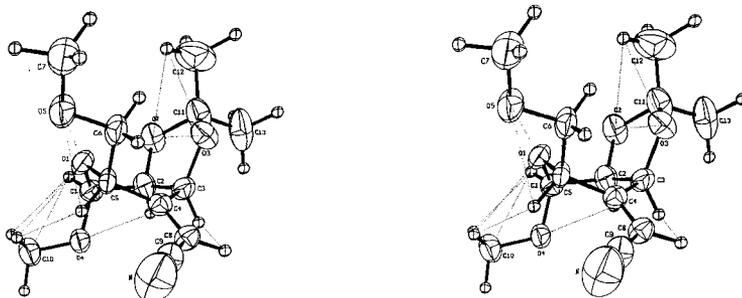


Fig. 2. *Vue stéréoscopique de la conformation moléculaire.* Les atomes d'hydrogène (sphères de petit diamètre) portent le même indice numérique que l'atome de carbone auquel ils sont liés. Les contacts entre atomes non-liés sont mis en évidence par des lignes pointillées. Quelques distances sont plus courtes que la somme des rayons de *van der Waals*: H(3).. $\text{H}(8) = 1,99$; H(1).. $\text{H}_C(10) = 2,28$; H(2).. $\text{O}(4) = 2,46$; $\text{H}_A(12)..\text{O}(3) = 2,47$; H(5).. $\text{O}(5) = 2,56$; O(2).. $\text{O}(3) = 2,243$; O(1).. $\text{O}(5) = 2,739 \text{ \AA}$

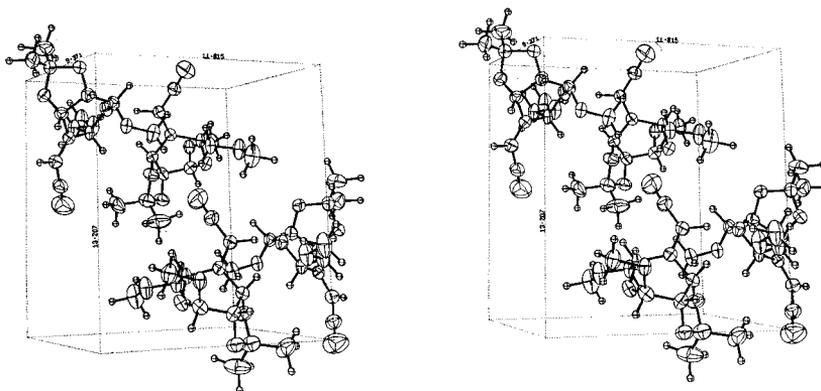


Fig. 3. *Vue stéréoscopique de l'empilement moléculaire dans la maille unitaire.* L'origine se trouve en avant dans le coin supérieur gauche

L'architecture tridimensionnelle des substituants considérés ci-dessus se laisse bien examiner à la Figure 3, où la molécule se présente sous diverses perspectives.

Le volume et le nombre des substituants donne lieu à plusieurs points de contact entre atomes non liés. Quelques contacts intramoléculaires déterminants sont mis en évidence dans la vue stéréoscopique de la Figure 2. Il n'est évidemment pas possible de démontrer rigoureusement ici que l'encombrement stérique des substituants impose, parallèlement à l'hybridation sp^2 en C(4), une conformation croisée au cycle pyranique. Cependant le nombre assez grand de contacts plus étroits que la somme des rayons de *van der Waals* et leur distribution (voir Fig. 2) suggère que la molécule

dispose de peu de degrés de liberté interne⁵). Aussi paraît-il logique d'admettre qu'une partie de l'énergie d'interaction des substituants se retrouve pour une part non négligeable dans l'énergie de contrainte de la conformation croisée du cycle pyrannique.

Contrairement à une situation fréquente chez les hydrates de carbone [7] la cohésion de l'édifice cristallin de **1** ne peut pas être assurée par un réseau de liaisons hydrogène. La molécule se trouve pratiquement enveloppée par une couche d'atomes d'hydrogène attachés au squelette carboné et seul le groupe CN fait saillie; il en résulte une absence de contact entre paires d'atomes où n'entre pas l'hydrogène. Les forces de cohésion sont essentiellement de type *van der Waals* et les interactions intermoléculaires prennent naissance entre paires H...H, H...O et H...N à des distances égales à la somme des rayons de *van der Waals*. On observe toutefois une distance intermoléculaire très courte, H(8)...O(5) = 2,353 Å, suggérant un type de «liaison hydrogène» C–H...O avec la distance C(8)...O(5) = 3,391 Å; la liaison C–H fait un angle de 15,5° avec la droite C...O. On doit rapprocher ces résultats d'autres observations similaires [8].

BIBLIOGRAPHIE

- [1] a) *J. M. Chalet*, Thèse de Doctorat ès Sciences n° 1583, Université de Genève; b) *J. M. J. Tronchet, F. Barbalat-Rey, J. M. Chalet*, Carbohydrate Research, 26, 667 (1973).
 [2] *J. Karle & I. L. Karle*, Acta Cryst. 21, 849 (1966).
 [3] *G. Germain, P. Main & M. M. Woolfson*, Acta Cryst. A27, 368 (1971).
 [4] *J. F. Stoddart*, 'Stereochemistry of Carbohydrates' Wiley-Interscience, London 1971.
 [5] *J. B. Hendrickson*, J. Amer. chem. Soc. 83, 4537 (1961).
 [6] *J. Trotter & J. K. Fawcett*, Acta Cryst. 21, 366 (1966).
 [7] *G. Svahls*, dans 'Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry' (R. S. Tipson, éd.), Academic Press, New York 1970.
 [8] *J. Gaultier & C. Hauw*, Acta Cryst. 21, 694 (1966).

⁵) Une analyse du mouvement thermique anisotrope de la molécule en tant que corps rigide a conduit à $\langle \Delta U_{ij}^2 \rangle^{1/2} = 0,013 \text{ \AA}^2$, valeur un peu supérieure à celle attendue pour une agitation d'ensemble des atomes; ceci laisse supposer que certains atomes, ou groupes d'atomes, sont encore en mesure d'avoir une agitation thermique propre.

160. Beweis der absoluten Konfiguration der Xanthophyll-5,6-epoxide (Luteinepoxide)

von **Herbert Cadosch** und **Conrad Hans Eugster**

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 76, 8001 Zürich

(4.VI. 74)

Summary. Natürliches (+)-Xanthophyllepoxid kann, nach Umwandlung in die diastereomeren furanoiden Epoxide, mit NiO₂ zu (–)-Loliolid abgebaut werden. Semisynthetisches Xanthophyllepoxid gibt hauptsächlich Isololiolid. Daraus folgt, dass bei der säurekatalysierten Umlagerung der 5,6-Epoxide an C(5) praktisch keine Inversion eintritt und dass nat. (+)-Xanthophyllepoxid die (3*S*,5*R*,6*S*,3'*R*,6'*R*)- und synth. Xanthophyllepoxid im wesentlichen die (3*S*,5*S*,6*R*,3'*R*,6'*R*-Konfigurationen besitzen.