

KRISTALLSTRUKTUR VON 2,3,4-TRI-*O*-ACETYL- β -D-XYLOPYRANOSYLCHLORID*

GABRIELE KOTHE, PETER LUGER UND HANS PAULSEN

Institut für Kristallographie der Freien Universität Berlin, 1 Berlin 33 und Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg, 2 Hamburg 13, (Deutschland)

(Eingegangen am 8. April 1974; angenommen am 17. Juni 1974)

ABSTRACT

Although 2,3,4-tri-*O*-acetyl- β -D-xylopyranosyl chloride is shown by n.m.r. data to be 80 percent in the 1C_4 conformation in chloroform solution, it crystallizes in the normal 4C_1 conformation as shown by a three-dimensional, X-ray structure analysis. The crystals are orthorhombic, space group $P2_12_12_1$. The phase problem was solved by the heavy-atom method. The parameters were refined to an R-value of 0.039 for 1101 structure factors. With the chlorine atom being in equatorial position in the 4C_1 conformation, the C-1–O-6 bond is not shortened and the C-1–Cl-1 bond is not lengthened. These results are in agreement with comparable values for *cis*-2,3-dichloro-1,4-dioxane.

ZUSAMMENFASSUNG

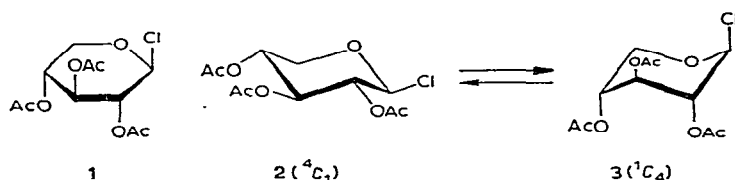
2,3,4-Tri-*O*-acetyl- β -D-xylopyranosylchlorid, das in Chloroformlösung zu etwa 80 % bevorzugt in der 1C_4 -Konformation vorliegt, kristallisiert dagegen in der normalen 4C_1 -Konformation. Die Kristalle gehören der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ an. Eine dreidimensionale Röntgenstrukturanalyse wurde angefertigt. Das Phasenproblem wurde nach der Schweratommethode gelöst. Die Verfeinerung erfolgte bis zum R-Wert 0.039. Bei äquatorialer Stellung des Chloratoms in der 1C_4 -Konformation sind die Bindungen C-1–O-6 nicht verkürzt und C-1–Cl-1 nicht aufgeweitet. Die Befunde stimmen mit denen am *cis*-2,3-Dichlor-1,4-dioxan und den hiervon abgeleiteten Vorstellungen überein.

EINLEITUNG

In Lösung liegt 2,3,4-Tri-*O*-acetyl- β -D-xylopyranosylchlorid (**1**), wie aus der Analyse der n.m.r.-Daten hervorgeht, zu etwa 80 % in der inversen 1C_4 -Konformation (**3**) vor^{2,3}. Ein ähnliches Verhalten findet sich beim 2,3,4-Tri-*O*-acetyl- β -D-xylopyranosylfluorid⁴. Ein offenbar noch höherer Anteil an 1C_4 -Konformation wird

*IX. Mitteilung der Serie „Konformationsanalyse“. VIII. Mittel., siehe Zit. 1.

beobachtet, wenn man von den Acetyl- zu den entsprechenden Benzoylverbindungen übergeht^{5,6}. So sprechen die n.m.r.-Daten dafür, daß 2,3,4-Tri-*O*-benzoyl- β -D-xylopyranosylbromid^{6,7} sowie das entsprechende Chlorid⁵ und Fluorid⁴ nahezu vollständig in der 1C_4 -Konformation in Lösung vorliegen. Es ergibt sich die interessante Frage, ob die genannten Halogenide auch im Kristallgitter die ungewöhnliche 1C_4 -Konformation einnehmen. Ein Vergleich der Konformationen in Lösung und im Kristall ist gerade bei Grenzfällen von erheblicher Bedeutung⁸, bei denen merkliche Anteile mehrerer Konformationen in Lösung, womöglich durch Lösungsmiteleinflüsse variierbar, nebeneinander zugegen sind.



Vom 2,3,4-Tri-*O*-benzoyl- β -D-xylopyranosylbromid haben wir⁶ eine Röntgenstrukturanalyse der Kristalle durchgeführt. Diese hat ergeben, daß hier auch im Kristall die 1C_4 -Konformation mit vier axialen Substituenten eingenommen wird und somit eine Übereinstimmung der Konformation in Lösung und im Kristall festzustellen ist⁶. Vom 2,3,4-Tri-*O*-acetyl- β -D-xylopyranosylchlorid (**1**) wurden ^{35}Cl -Quadrupolresonanzmessungen am Kristall durchgeführt^{9,10}. Das ^{35}Cl -Quadrupolresonanzsignal weist eine unterschiedliche Frequenz auf, je nachdem, ob das Chloratom axial oder äquatorial am C-1 des Pyranoserings angeordnet ist¹⁰. Beim Chlorid **1** spricht die Frequenz dafür, daß das Chloratom sich in äquatorialer Stellung befindet^{9,10}. Dies würde bedeuten, daß bei **1** im Kristall die normale 4C_1 -Konformation (**2**) mit vier äquatorialen Gruppen vorliegt, was also von dem Verhalten in Lösungen abweicht, in denen die Bevorzugung der 1C_4 -Konformation (**3**) beobachtet wird^{2,3}. Es erschien daher sinnvoll, die Befunde über die Konformation im Kristall durch eine Röntgenstrukturanalyse zu erhärten.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

2,3,4-Tri-*O*-acetyl- β -D-xylopyranosylchlorid⁵ (**1**) kristallisiert normalerweise mikrokristallin in einer zusammenhängenden Kruste. Durch 6–8-faches Umkristallisieren aus abs. Äther und Äther-Petroläther sind verwachsene Nadeln zu erhalten. Weiteres langsames Umkristallisieren bei 20° aus Benzol-Petroläther liefert Einkristalle vom Schmp. 113°. Die Kristalle sind empfindlich gegen Feuchtigkeit und zersetzen sich beim Aufbewahren an der Luft. Zur Messung wurden sie daher in Lindemannröhrchen eingeschmolzen. Die Messungen erfolgten bei 2°.

Die Verbindung kristallisiert in der rhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Die Kristalldaten lauten für Gitterkonstanten:

$a = 13,516$ (4), $b = 7,333$ (3) und $c = 14,217$ (4) Å; für Röntgengichte, $\rho_x = 1,38$ g/cm³.

Die Messung der Röntgenintensitäten wurde auf einem Siemens-Vierkreisdiffraktometer (AED) mit Ni-gelilterter Cu_{K α} -Strahlung ($\lambda = 1,5405$ Å) durchgeführt. Es konnte so das Reflexionsvermögen über einige Tage konstant gehalten werden. Da es nicht möglich war, den Kristall vollständig von umgebender pulverisierter Substanz zu trennen und sich auch der Einfluß der Kapillarwände negativ auswirkte, war die Reflexqualität, insbesondere das Verhältnis Reflex:Untergrund nicht sehr günstig. Es wurden daher nur Intensitätsdaten für Beugungswinkel $\theta \leq 60^\circ$ gesammelt. Von den 1101 registrierten unabhängigen Reflexen wurden 112 als unbeobachtet eingestuft, da ihre Intensitäten geringer als die doppelten statistischen Fehler waren.

Das Phasenproblem wurde nach der Schweratommethode durch Bestimmung der Chlor-Lage gelöst. Die Atomparameter wurden mit Kleinste-Quadrate-Methoden verfeinert. Für Chlor, Kohlenstoff und Sauerstoff wurden anisotrope, für Wasserstoff isotrope Temperaturfaktoren benutzt. Bei der auf der Minimalisierung der Differenzen $|F_o| - |F_c|$ basierenden Verfeinerung wurden alle Reflexe gleich bewichtet. Schwierigkeiten ergaben sich bei der Lokalisierung der Wasserstoffe der Methylgruppe am C-42 durch Differenzfouriersynthese. Es konnten für diese Methylgruppe nur drei sehr schwache und verschmierte Elektronendichtemaxima gefunden werden, die sich dann nicht verfeinern ließen. Ein Hinweis darauf, daß hier eine mehrfache

TABELLE I

ATOMPARAMETER UND ANISOTROPE TEMPERATURFAKTOREN^a DER SCHWERATOME^b

| Atom | X | Y | Z | $U_{11} \cdot 100$ | $U_{22} \cdot 100$ | $U_{33} \cdot 100$ | $U_{12} \cdot 100$ | $U_{13} \cdot 100$ | $U_{23} \cdot 100$ |
|------|-----------|-----------|-----------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Cl-1 | 0,7852(1) | 0,7765(3) | 0,1993(1) | 7,5(1) | 9,5(1) | 7,7(2) | -0,3(1) | 0,5(1) | 0,5(1) |
| C-1 | 0,7569(4) | 0,8065(8) | 0,3188(5) | 5,6(3) | 6,8(4) | 6,5(4) | -0,6(3) | -0,5(3) | 1,1(3) |
| C-2 | 0,6613(4) | 0,9113(7) | 0,3327(4) | 5,0(3) | 5,6(3) | 7,0(5) | -1,0(3) | -1,4(3) | 0,8(3) |
| O-21 | 0,6753(2) | 1,0901(5) | 0,2948(3) | 5,9(2) | 6,4(2) | 6,5(3) | -0,9(2) | -1,9(2) | 1,0(2) |
| C-21 | 0,6127(4) | 1,1506(8) | 0,2279(4) | 4,7(3) | 7,8(4) | 6,7(5) | 0,7(3) | 0,1(3) | 1,0(3) |
| C-22 | 0,6398(4) | 1,3378(9) | 0,1989(5) | 6,7(4) | 8,6(4) | 8,4(5) | 1,9(3) | 1,7(4) | 2,5(4) |
| O-22 | 0,5460(3) | 1,0617(7) | 0,1985(3) | 7,5(3) | 11,2(4) | 10,0(4) | -1,9(3) | -3,8(3) | 3,1(3) |
| C-3 | 0,6395(4) | 0,9297(8) | 0,4365(4) | 5,1(3) | 6,1(3) | 5,8(4) | -1,3(3) | -1,0(3) | 0,5(3) |
| O-31 | 0,5437(3) | 1,0107(5) | 0,4486(3) | 5,2(2) | 5,7(2) | 7,4(3) | -0,4(2) | -1,0(2) | -0,2(2) |
| C-31 | 0,5381(5) | 1,1828(8) | 0,4842(4) | 7,6(4) | 6,6(4) | 6,6(5) | -1,2(4) | -1,6(4) | 0,9(3) |
| C-32 | 0,4355(5) | 1,244 (1) | 0,4899(5) | 8,4(4) | 8,0(4) | 10,8(6) | 1,2(5) | -1,1(4) | -1,5(5) |
| O-32 | 0,6102(3) | 1,2659(4) | 0,5056(4) | 9,5(3) | 7,7(3) | 12,7(4) | -1,6(3) | -3,2(3) | -1,2(3) |
| C-4 | 0,6395(4) | 0,7395(9) | 0,4813(4) | 5,1(3) | 6,6(3) | 7,2(5) | -1,1(3) | -0,6(3) | 1,0(4) |
| O-41 | 0,6361(2) | 0,7582(6) | 0,5823(3) | 5,2(2) | 8,2(3) | 6,7(3) | -1,1(2) | -0,3(2) | 1,1(2) |
| C-41 | 0,5527(4) | 0,7134(9) | 0,6292(5) | 5,2(3) | 6,6(4) | 9,2(6) | -0,1(3) | 0,6(4) | 0,0(4) |
| C-42 | 0,5669(4) | 0,733 (1) | 0,7317(5) | 7,4(4) | 10,5(5) | 8,4(5) | 0,0(4) | 1,3(3) | 1,4(4) |
| O-42 | 0,4783(3) | 0,6668(7) | 0,5906(3) | 5,5(2) | 13,2(4) | 11,4(4) | -2,1(3) | 1,3(3) | -3,2(4) |
| C-5 | 0,7340(4) | 0,6410(8) | 0,4581(5) | 6,1(3) | 7,5(4) | 7,8(5) | 0,5(4) | -0,3(3) | 2,3(4) |
| O-5 | 0,7480(3) | 0,6305(5) | 0,3588(3) | 7,4(3) | 6,3(2) | 8,3(3) | 0,2(2) | 0,4(2) | 0,8(2) |

^aDie Temperaturfaktoren werden ausgedrückt als $f_i = \exp [-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)]$. ^bStandardabweichungen in Klammern.

TABELLE II

ATOMPARAMETER UND TEMPERATURFAKTOREN^a DER WASSERSTOFFATOME^b

| Atom | X | Y | Z | U · 100 |
|------|----------|----------|----------|----------|
| H-1 | 0,826(4) | 0,875(8) | 0,339(4) | 10,0(19) |
| H-2 | 0,605(3) | 0,853(6) | 0,304(3) | 5,5(12) |
| H-21 | 0,693(3) | 1,334(7) | 0,173(3) | 6,2(16) |
| H-22 | 0,615(4) | 1,400(8) | 0,231(4) | 12,2(21) |
| H-23 | 0,559(5) | 1,366(9) | 0,131(5) | 13,5(26) |
| H-3 | 0,694(3) | 1,003(6) | 0,470(3) | 5,0(12) |
| H-4 | 0,587(3) | 0,687(6) | 0,467(3) | 5,6(13) |
| H-31 | 0,401(5) | 1,23 (1) | 0,443(5) | 14,7(30) |
| H-32 | 0,426(6) | 0,33 (1) | 0,505(6) | 15,1(35) |
| H-33 | 0,408(5) | 1,16 (1) | 0,534(5) | 12,8(22) |
| H-51 | 0,801(3) | 0,706(7) | 0,492(3) | 6,3(14) |
| H-52 | 0,747(4) | 0,521(7) | 0,490(3) | 9,8(17) |
| H-41 | 0,626(—) | 0,656(—) | 0,754(—) | 5,1(—) |
| H-42 | 0,588(—) | 0,867(—) | 0,747(—) | 5,1(—) |
| H-43 | 0,509(—) | 0,703(—) | 0,770(—) | 5,1(—) |

^aAusdruck $f_i = \exp [-2\pi^2 U (2 \sin \theta / \lambda)^2]$. ^bStandardabweichungen in Klammern.

TABELLE III

BINDUNGSLÄNGEN UND BINDUNGSWINKEL VON 2^a

| Längen (Å) | Winkel (°) |
|----------------|------------|
| Cl-1-C-1 | 1,754(7) |
| C-1-C-2 | 1,517(7) |
| C-1-H-1 | 1,11 (5) |
| C-2-C-3 | 1,511(8) |
| C-2-O-21 | 1,436(7) |
| C-2-H-2 | 0,97 (4) |
| C-3-C-4 | 1,533(8) |
| C-3-O-31 | 1,435(6) |
| C-3-H-3 | 1,03 (4) |
| C-4-C-5 | 1,503(8) |
| C-4-O-41 | 1,443(7) |
| C-4-H-4 | 0,83 (4) |
| C-5-O-5 | 1,427(8) |
| C-5-H-51 | 1,13 (4) |
| C-5-H-52 | 1,00 (5) |
| O-5-C-1 | 1,415(7) |
| O-21-C-21 | 1,346(7) |
| C-21-O-22 | 1,189(7) |
| C-21-C-22 | 1,479(9) |
| O-31-C-31 | 1,362(7) |
| C-31-O-32 | 1,188(8) |
| C-31-C-32 | 1,462(9) |
| O-41-C-41 | 1,350(7) |
| C-41-O-42 | 1,196(7) |
| C-41-C-42 | 1,477(9) |
| O-5-C-1-C-2 | 109,7(4) |
| C-1-C-2-C-3 | 109,8(5) |
| C-2-C-3-C-4 | 108,9(5) |
| C-3-C-4-C-5 | 110,3(5) |
| C-4-C-5-O-5 | 110,8(5) |
| C-5-O-5-C-1 | 111,1(4) |
| C-2-O-21-C-21 | 118,7(4) |
| O-21-C-21-O-22 | 123,2(6) |
| O-21-C-21-C-22 | 110,1(5) |
| O-22-C-21-C-22 | 126,8(6) |
| C-3-O-31-C-31 | 118,5(4) |
| O-31-C-31-O-32 | 121,7(6) |
| O-31-C-31-C-32 | 111,1(5) |
| C-4-O-41-C-41 | 119,7(4) |
| O-41-C-41-O-42 | 123,0(6) |
| O-41-C-41-C-42 | 110,8(5) |
| Cl-1-C-1-C-2 | 112,1(4) |
| Cl-1-C-1-O-5 | 107,1(4) |
| Cl-1-C-1-H-1 | 97,0(3) |

^aStandardabweichungen in Klammern.

Besetzung der Methylenwasserstoffpositionen vorliegt, wie wir^{1,11} sie an anderen Pyranosederivaten beobachtet haben, war der Differenzsynthese nicht zu entnehmen.

Nach Abschluß der Verfeinerungen betrug der Zuverlässigkeitsfaktor $[R = (\sum_h |F_h^o| - |F_h^c|) / \sum_h |F_h^o|]$ $R = 0.039$. In einer jetzt berechneten Differenzfouriersynthese waren keine signifikanten Elektronendichtemaxima mehr festzustellen. Die endgültigen Atomparameter sind den Tabellen I und II zu entnehmen. Die Bindungslängen und -winkel mit ihren Standardabweichungen sind in Tabelle III enthalten*. Eine MOLPLOT-Zeichnung¹² des Moleküls ist auf Abb. 1 wiedergegeben.

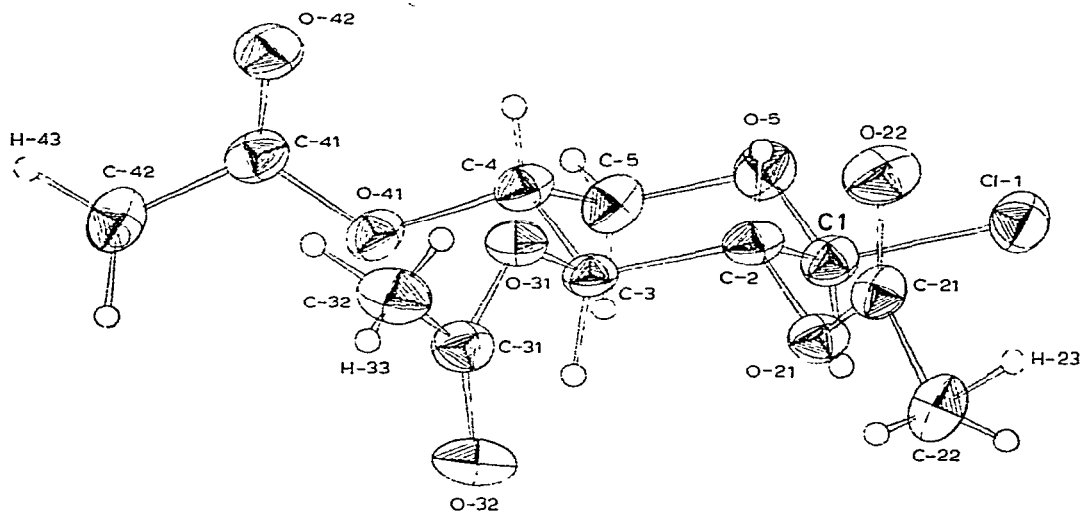


Abb. 1. Molekülmodell mit Schwingungsellipsoiden von 2,3,4-Tri-*O*-acetyl- β -D-xylopyranosylchlorid (1).

TABELLE IV

INTERMOLEKULARE ABSTÄNDE UNTER 3,5 Å

| Atom | Abstände (Å) | Symmetrieoperation |
|-----------|--------------|----------------------|
| C-32-O-42 | 3,460(3) | $x, y+1, z$ |
| O-5-C-22 | 3,452(8) | $x, y-1, z$ |
| C-5-O-32 | 3,290(8) | $x, y-1, z$ |
| C-21-O-32 | 3,112(6) | $1/2-x, 2-y, -1/2+z$ |
| C-1-O-42 | 3,264(7) | $x+1/2, 1/2-y, 1-z$ |
| C-22-O-22 | 3,336(8) | $1-x, 1/2+y, 1/2-z$ |
| C-22-O-31 | 3,486(7) | $1-x, 1/2+y, 1/2-z$ |

Die Packung der Moleküle im Kristall ist so, daß alle intermolekularen Abstände van der Waals-Größenordnung haben. In Tabelle IV sind alle inter-

*Eine Liste der beobachteten und berechneten Strukturfaktoren kann auf Wunsch von den Verfassern zugesandt werden.

molekularen Abstände unter 3,5 Å angegeben. Die angegebene Symmetricoperation bezieht sich auf das zweite Atom.

Wie aus Abb. 1 zu erkennen ist, liegt die Chlorverbindung **1** im Kristall einwandfrei in der 4C_1 -Konformation **2** mit vier äquatorialen Substituenten vor. Dieses Ergebnis stimmt gut mit den ${}^{35}\text{Cl}$ -Quadrupolresonanzmessungen^{9,10} überein. Der Pyranosesessel zeigt keine besondere Verzerrung und entspricht weitgehend der normalerweise beobachteten Form. Dies ist aus den Bindungswinkeln der Tabelle III und den Torsionswinkeln im Pyranosering in Tabelle V zu ersehen, die keine bemerkenswerten Abweichungen aufweisen.

Die Acetylgruppen sind wie bei allen acetylierten Zuckern planar, was aus den Torsionswinkeln C-2-O-21—C-21-O-22 (Abb. 1) bzw. den entsprechenden Winkeln

TABELLE V

TORSIONSWINKEL [°]

| | |
|--|---------|
| <i>Torsionswinkel im Pyranosering</i> | |
| C-1-C-2—C-3-C-4 | — 54,5 |
| C-2-C-3—C-4-C-5 | 52,9 |
| C-3-C-4—C-5-O-5 | — 56,4 |
| C-4-C-5—O-5-C-1 | 62,3 |
| C-5-O-5—C-1-C-2 | — 63,6 |
| O-5-C-1—C-2-C-3 | 60,7 |
| <i>Weitere Torsionswinkel</i> | |
| C-2-O-21—C-21-C-22 | 179,9 |
| C-2-O-21—C-21-O-22 | 0,0 |
| C-3-O-31—C-31-C-32 | 178,9 |
| C-3-O-31—C-31-O-32 | — 0,3 |
| C-4-O-41—C-41-C-42 | 177,0 |
| C-4-O-41—C-41-O-42 | — 4,0 |
| H-2-C-2—O-21-C-21 | — 0,5 |
| H-3-C-3—O-31-C-31 | 12,6 |
| H-4-C-4—O-41-C-41 | — 7,8 |
| <i>Torsionswinkel an den Ringsubstituenten</i> | |
| Cl-1-C-1—C-2-H-2 | 58,7 |
| Cl-1-C-1—C-2-O-21 | — 63,7 |
| H-1-C-1—C-2-O-21 | 47,6 |
| H-1-C-1—C-2-H-2 | 170,0 |
| H-2-C-2—C-3-H-3 | — 173,6 |
| H-2-C-2—C-3-O-31 | — 50,0 |
| O-21-C-2—C-3-H-3 | — 54,4 |
| O-21-C-2—C-3-O-31 | 69,3 |
| H-3-C-3—C-4-H-4 | 164,2 |
| H-3-C-3—C-4-O-41 | 49,6 |
| O-31-C-3—C-4-H-4 | 43,8 |
| O-31-C-3—C-4-O-41 | — 70,8 |
| H-4-C-4—C-5-H-51 | — 169,0 |
| H-4-C-4—C-5-H-52 | — 63,4 |
| O-41-C-4—C-5-H-51 | — 55,6 |
| O-41-C-4—C-5-H-52 | — 54,1 |

an C-3 und C-4 zu ersehen ist. Auch hier wird die allgemein übliche Anordnung^{1,11,13} gefunden, nach der die Acetylcarbonylgruppe und das am gleichen Ringatom gebundene Wasserstoffatom etwa eine *syn*-parallele Stellung einnehmen. Wie die Torsionswinkel H-2-C-2—O-21-C-21 und H-4-C-4—O-41-C-41 (Tabelle V und Abb. 1) zeigen, sind bei der 2-*O*-Acetyl- und 4-*O*-Acetylgruppe die Carbonylgruppe und das jeweilige Ringproton weitgehend planar. Nur bei der 3-*O*-Acetylgruppe findet man mit H-3-C-3—O-31-C-31 (Abb. 1) eine leichte Abdrehung der Gruppe von 12,6°. Die Anordnung der Acetylgruppen zum Pyranosering ist in der Zeichnung auf Abb. 2 links angedeutet.

Die Wasserstoffatome der Acetylmethylgruppen ließen sich, wenn auch mit entsprechend kleinerer Genauigkeit, lokalisieren. Danach liegt bei allen drei Acetylgruppen eine Anordnung vor, in der ein Wasserstoff der Methylgruppe nahezu ekliptisch zur Carbonylgruppe steht. Dies geht aus den Torsionswinkeln von H-23-C-22—C-21-O-22, H-33-C-32—C-31-O-32 sowie H-43-C-42—C-41-O-42 hervor (Tabelle V und Abb. 1), die alle sehr kleine Werte haben. Die Genauigkeit dieser Torsionswinkel ist naturgemäß begrenzt. Es ist aber deutlich die Bevorzugung der ekliptischen Stellung eines Wasserstoffs mit der Acetylcarbonylgruppe zu erkennen. Im Gegensatz zu diesem Befund hatten wir beim 2,3,4-Tri-*O*-acetyl- α -D-arabinosylazid¹¹ und 2,3,4-Tri-*O*-acetyl- α -D-xylopyranosylimidazol¹ zwei statistisch im Verhältnis 1:1 verteilte Wasserstofflagen der Acetylmethylgruppen gefunden. In der einen Lage steht wie bei der obigen Verbindung **1** ein Wasserstoff ekliptisch zur Carbonylgruppe, in der anderen Lage dagegen ekliptisch zum Sauerstoff des Zuckerrestes.

Von erheblichem Interesse sind bei **1** die Bindungsabstände zwischen C-1—O-5 und C-1—Cl-1 (Abb. 1), da diese mit den Theorien über die Ursache des anomeren Effektes¹⁴ in Beziehung stehen. Nach der Theorie von Altona¹⁵, die von zahlreichen Beispielen aus der Reihe der Halogen-1,4-dioxane abgeleitet wurde, soll dann, wenn am anomeren C-Atom ein Halogenatom in axialer Stellung angeordnet ist, eine Donatorwirkung zwischen dem axialen freien Elektronenpaar des Ringsauerstoffs und dem antibindenden Orbital des axialen Halogens bestehen. Diese Wechselwirkung läßt sich auch mit Überlegungen der Orbitaltheorie beschreiben¹⁶. Die Wirksamkeit dieses Terms sollte im Sinne eines anomeren Effektes zu einer Bevorzugung der axialen Konfiguration des Halogens führen. Eine entsprechende Elektronendelokalisierung müßte aber eine entsprechende Bindungsverkürzung der C-1—O-5-Bindung nach sich ziehen, da dieser Bindung dann ein gewisser Doppelbindungscharakter zuzuordnen wäre. Die C-1—Halogen-Bindung müßte entsprechend aufgeweitet sein. Die Bindungsveränderungen sollten aber nur bei axialer Stellung des Halogens auftreten, bei äquatorialer Stellung müßten die Bindungsabstände normal sein. Altona¹⁷⁻¹⁹ hat an einer Reihe von 2,3-Dihalogen-1,4-dioxanen Röntgenstrukturuntersuchungen durchgeführt und hat hierbei die geforderten Bindungsveränderungen auch stets gefunden.

Beim 2,3,4-Tri-*O*-benzoyl- β -D-xylopyranosylbromid, das im Kristall die „all axiale“ ¹C₄-Konformation einnimmt, hatten wir⁶ bei axialständigem Brom

ebenfalls eine Verkürzung für die Bindung C-1-O-5 und eine Aufweitung für die Bindung C-1-Br beobachtet. Dieser Befund legt nahe, daß bei Halogenzuckern der „Back-Donation-Term“ im Sinne von Altona¹⁵ eine Bedeutung besitzen sollte und somit in gewissem Maße zusätzlich für die Wirkung des anomeren Effektes verantwortlich gemacht werden könnte. Bei dem hier vorliegenden „all äquatorialen“ 2,3,4-Tri-*O*-acetyl- β -D-xylopyranosylchlorid (**1**) sollte bei äquatorialer Lage des Chloratoms der diskutierte „Back-Donation-Effekt“ nicht auftreten, so daß man bei **1** normale Bindungsabstände am anomeren C-Atom finden müßte.

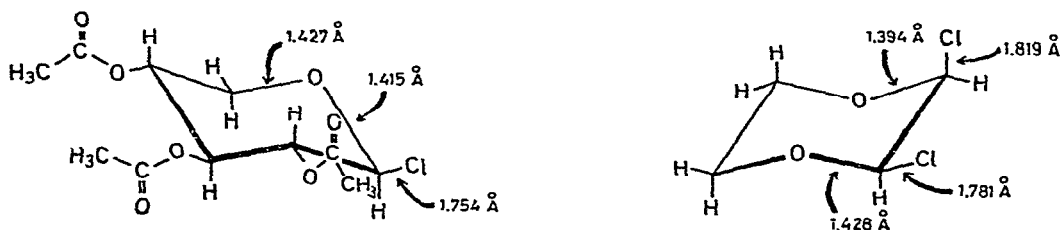


Abb. 2. Links: Anordnung der Acetylgruppen und Bindungslängen am anomeren C-Atom von 2,3,4-Tri-*O*-acetyl- β -D-xylopyranosylchlorid (**1**). Rechts: Bindungslängen am *cis*-2,3-Dichlor-1,4-dioxan¹⁸.

Aus Abb. 2 ist zu erkennen, daß dies auch tatsächlich der Fall ist. Von den Bindungsabständen von **1** (links) ist die Bindungslänge C-1-O-5 mit 1,415 Å normal und entspricht dem Wert bei anderen Monosacchariden²⁰. Die Bindungslänge von C-1-Cl-1 (Abb. 1) liegt mit 1,754 Å sogar noch unter dem normalerweise in Chlorparaffinen gefundenen Wert¹⁵ von 1,79 Å. Zum Vergleich sind in Abb. 2 rechts die Abstände für das *cis*-2,3-Dichlor-1,4-dioxan angegeben, für das Altona¹⁸ im Kristall die Werte bestimmt hat. Diese Verbindung enthält ein axiales und äquatoriales Chlor und somit beide Anordnungen. Die Abstandswerte der äquatorialen Anordnung stimmen mit denen in **1** (links) überein, was den Vorstellungen von Altona¹⁵ entspricht.

Es sei ausdrücklich darauf hingewiesen, daß ein „Back-Donation-Term“ im allgemeinen nur bei Halogenzuckern in Rechnung zu ziehen ist. Bei den Pyranosen und Pyranosiden sind vergleichbar signifikante Bindungsveränderungen von C-1-O-5 trotz Vorhandenseins eines anomeren Effektes bei axialen und äquatorialen Substituenten nicht zu beobachten²⁰. Es dürften dann überwiegend die von Jeffrey²⁰ abgeleiteten Beziehungen gelten, nach denen der Dipol-Wechselwirkungs-Term den größten Einfluß besitzt. Danach ist eine „gauche“-Beziehung^{20,21} im Element R-O-C-O-R besonders begünstigt, woraus unmittelbar das Auftreten eines anomeren und *exo*-anomeren Effektes abgeleitet werden kann.

Eine direkte Ursache für das unterschiedliche konformative Verhalten des Chlorids **1** in Lösung und im Kristall läßt sich kaum angeben. In Lösung spielen Polarität und Solvatationseffekte des Lösungsmittels, im Kristall Gitterkräfte eine Rolle. Im allgemeinen gilt jedoch die Erfahrung, daß die im Kristall ausgebildeten

Konformationen sich nicht so wesentlich von den in Lösung bevorzugten Konformationen unterscheiden⁸, wenn nicht besondere zusätzliche Kräfte, wie z.B. Wasserstoffbrückenbindungen auftreten. Die Verbindung **1** liegt eben auch nur zu etwa 80 % in Lösung in der 1C_4 -Konformation vor, was bedeutet, daß diese Konformation um etwa 0,8 kcal/mol gegenüber der inversen Form stabiler ist. Dies ist aber ein relativ kleiner Betrag, der durch unterschiedliche Solvatations- und Gitterkräfte durchaus eliminiert werden kann. Damit liegt **1** im Grenzbereich, in dem es ungewiß ist, in welcher Konformation die Auskristallisation der Substanz erfolgt.

Eine andere Verbindung im Grenzbereich ist das kürzlich von uns¹ untersuchte 2,3,4-Tri-*O*-acetyl- α -D-xylopyranosylimidazol. Diese Verbindung, bei der eine Abhängigkeit des Konformerungsverhältnisses vom Lösungsmittel beobachtet wird, weist in Tetrachlorkohlenstoff einen bevorzugten Anteil von 65 % der normalen 4C_1 -Konformation auf. Sie kristallisiert aber aus diesem Lösungsmittel umgekehrt in der triaxialen inversen 1C_4 -Konformation aus¹.

Bei der Chlorverbindung **1** dürften im wesentlichen zwei Effekte die Bevorzugung der tetraaxialen 1C_4 -Konformation in Lösung bestimmen. Dies dürfte einerseits der anomere Effekt¹⁴ sein und zum anderen auf den Befund zurückgeführt werden, daß die *syn*-1,3-diaxialen Wechselwirkungen zweier *O*-Acetylgruppen sehr klein sind²². Möglicherweise nehmen bei zwei Benzoylgruppen diese Wechselwirkungen noch weiter ab, was zu der beobachteten Zunahme der 1C_4 -Form führen könnte⁶. Es ist jedoch sicher, daß diese beiden Effekte nicht allein die Konformationsverteilung bestimmen. In einem umfassenden Sinne sind die Beträge von polaren und sterischen Wechselwirkungen der Substituenten am C-1 wie auch der Substituenten an allen anderen C-Atomen in Rechnung zu ziehen⁵. Daß bei polaren Substituenten in 1,4-Stellung oder bei gemischt substituierten Verbindungen zusätzliche Effekte auftreten, ist verschiedentlich gezeigt worden^{5,23}.

DANK

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung der Untersuchungen. Frau Helga Nürnberger sei für die Hilfe bei den Kristallisationsversuchen, Herrn Richard Reinhardt für seine Hilfe bei der Durchführung der Messungen gedankt.

LITERATUR

- 1 P. LUGER, G. KOTHE UND H. PAULSEN, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 2626.
- 2 C. V. HOLLAND, D. HORTON UND J. S. JEWELL, *J. Org. Chem.*, 32 (1967) 1818.
- 3 H. PAULSEN, F. GARRIDO-ESPINOSA, W.-P. TRAUTWEIN UND K. HEYNS, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 179.
- 4 L. D. HALL UND J. F. MANVILLE, *Can. J. Chem.*, 47 (1969) 19.
- 5 P. L. DURETTE UND D. HORTON, *Carbohydr. Res.*, 18 (1971) 57.
- 6 P. LUGER, P. L. DURETTE UND H. PAULSEN, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 2615.
- 7 K. BOCK, C. PEDERSEN UND P. RASMUSSEN, *J. Chem. Soc. Perkin I*, (1973) 1456.
- 8 G. A. JEFFREY, in H. S. Isbell (Ed.), *Carbohydrates in Solution*, Advan. Chem. Ser. No. 117, Special Issue Amer. Chem. Soc., Washington, 1973, S. 177.
- 9 S. DAVID UND L. GUIBÉ, *Carbohydr. Res.*, 20 (1971) 440.

- 10 L. GUIBÉ, J. AUGÉ, S. DAVID UND O. EISENSTEIN, *J. Chem. Phys.*, 58 (1973) 5579.
- 11 P. LUGER UND H. PAULSEN, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 1579.
- 12 G. HUTTNER UND S. SCHELLE, *MOLPLOT-Programm*, Technische Universität München, 1971.
- 13 P. W. R. CORFIELD, J. D. MOKREN, P. L. DURETTE UND D. HORTON, *Carbohydr. Res.*, 23 (1972) 158.
- 14 R. U. LEMIEUX, *Pure Appl. Chem.*, 25 (1971) 527; 27 (1971) 527.
- 15 C. ROMERS, C. ALTONA, H. R. BUYS UND E. HAVINGA, *Topics Stereochem.*, 4 (1969) 73.
- 16 S. DAVID, O. EISENSTEIN, W. J. HEHRE, L. SALEM UND R. HOFFMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 3806.
- 17 C. ALTONA UND C. ROMERS, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 82 (1963) 1080.
- 18 C. ALTONA, C. KOBLEK UND C. ROMERS, *Acta Crystallogr.*, 16 (1963) 1217.
- 19 C. ALTONA UND C. ROMERS, *Acta Crystallogr.*, 16 (1963) 1225.
- 20 G. A. JEFFREY, J. A. POPLÉ UND L. RADOM, *Carbohydr. Res.*, 25 (1972) 117.
- 21 S. WOLFE, A. RAUK, L. M. TEL UND I. G. CSIZMADIA, *J. Chem. Soc., B*, (1972) 136.
- 22 H. PAULSEN UND M. FRIEDMANN, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 705, 718.
- 23 P. M. COLLINS, W. G. OVEREND UND B. A. RAYNER, *Carbohydr. Res.*, 31 (1973) 1.
- 24 *X-Ray System-Version June 1972*. Technical Report TR-192, University of Maryland, 1972.