

KONFORMATION DER 1,2,3,4,6-PENTA-*O*-ACETYL- α -D-IDOPYRANOSE IM KRISTALL*

PETER LUGER

*Institut für Kristallographie der Freien Universität Berlin,
1000 Berlin 33 (Bundesrepublik Deutschland)*

UND HANS PAULSEN

*Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg,
2000 Hamburg 13 (Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen am 29. April 1976; angenommen am 7. Juni 1976)

ABSTRACT

1,2,3,4,6-Penta-*O*-acetyl- α -D-idopyranose adopts in crystalline form (monoclinic $P2_1$) the 4C_1 conformation with four axial acetoxy groups. The linkage C-1-O-5 is shortened by Δ 0.050 Å in comparison with C-6-O-5. The arrangement of the acetoxy groups is discussed. Deviation is observed from the normal *syn* parallel arrangement of the acetyl-carbonyl group and the ring C-H linkage. The distances between the 1,3-diaxial oxygen atoms are 2.872 Å and 2.881 Å, respectively.

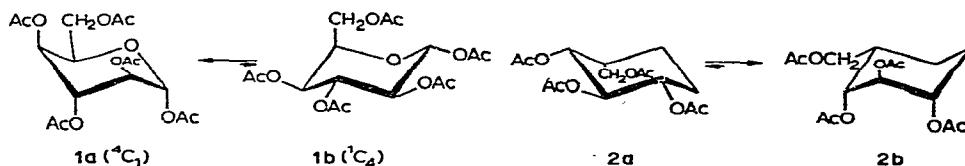
ZUSAMMENFASSUNG

1,2,3,4,6-Penta-*O*-acetyl- α -D-idopyranose liegt im Kristall (monoklin $P2_1$) in der 4C_1 -Konformation mit vier axialen Acetoxygruppen vor. Die Bindung C-1-O-5 ist gegenüber C-6-O-5 um Δ 0.050 Å verkürzt. Die Stellung der Acetoxygruppen wird diskutiert. Es wird eine Abweichung von der *syn*-parallelen Stellung von der Acetylcarbonylgruppe und Ring-C-H-Bindung gefunden. Die Abstände der 1,3-diaxialen Sauerstoffatome betragen 2.872 Å und 2.881 Å.

EINLEITUNG

1,2,3,4,6-Penta-*O*-acetyl- α -D-idopyranose² (**1**) liegt in Lösung stark bevorzugt in der 4C_1 -Konformation **1a** vor^{3,4}, in der vier Acetoxygruppen axial und die Acetoxyethylgruppe äquatorial angeordnet sind. Diese ungewöhnliche Bevorzugung von **1a** wurde im wesentlichen darauf zurückgeführt⁴, dass die 1,3-diaxiale Wechselwirkung von je zwei Acetoxygruppen sehr klein sein sollte, so dass als konformationsbestimmende Faktoren im wesentlichen der anomere Effekt und der A-Wert der grossen Acetoxyethylgruppe in Rechnung zu ziehen sind. Dass dieses vorerst eine vereinfachende Betrachtungsweise ist, zeigte der Vergleich mit dem

*XVII. Mitteilung der Serie „Konformationsanalyse“. XVI. Mitteil., siehe Zit. 1.



carbocyclischen Tetra-*O*-acetylvalidatol (2,3,4-Triacetoxy-1-acetoxymethylcyclohexan) (**2**), bei dem gefunden wurde, dass umgekehrt die Konformation **2a** mit drei äquatorialen Acetoxygruppen und axialer Acetoxymethylgruppe stark bevorzugt ist⁵. Eine von den polaren Bindungen zum Ringsauerstoffatom ausgehende Wechselwirkung auch auf an den anderen Ringatomen als C-1 gebundene Substituenten ist somit nicht auszuschliessen. In diesem Zusammenhang erschien eine Röntgenstrukturanalyse von **1** von besonderem Interesse, um die genaue Molekülform von **1** im Kristall zu ermitteln.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Bei der Kristallanalyse traten zunächst erhebliche Schwierigkeiten auf. Aus allen üblichen organischen Lösungsmitteln bildete die Verbindung Kristalle aus, die nach der (100)-Fläche verzwilligt waren. Es überlagerten sich die in a^* - und b^* -Richtung parallelen reziproken Gitter der beiden Zwillingspartner so, dass die a^* -Achse mit der c^* -Achse einmal den positiven und einmal den negativen monoklinen Winkel bildete. Da β^* nur geringfügig von 90° abwich, erfolgte eine kaum erkennbare Überlagerung der beiden Gitter, so dass wegen der erhöhten Intensitätssymmetrie eine rhombische Elementarzelle gleichen Volumens vorgetäuscht wurde. Die Verzwilligung ist nur an der Unmöglichkeit zu erkennen, bei zwei Molekülen in der Zelle eine rhombische Symmetrie zu verwirklichen und an einer geringfügigen Aufspaltung hochindizierter Reflexe. Bei mehrfachem Umkristallisieren aus Äthanol wurde schliesslich ein unverzwilligter monokliner Kristall erhalten: Von dem Kristall wurden die Intensitäten von 1870 Reflexen nach der Fünfwertmethode gemessen. Davon wurden 296, deren Intensitäten geringer als die doppelten statistischen Fehler waren, als unbeobachtet eingestuft. Die Phasenbestimmung mit „Direkten Methoden“ gelang mit Hilfe des Programms MULTAN⁶.

Bei der Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate wurden den Sauerstoff- und Kohlenstoffatomen anisotrope, den Wasserstoffatomen isotrope Temperaturfaktoren zugewiesen. Nach Abschluss der Verfeinerungen, die mit den Programmen des X-RAY 72-Systems⁷ gerechnet wurden, betrug der Zuverlässigkeitsfaktor [$R = \sum_h ||F_h^o - |F_h^c|| / \sum_h |F_h^o||$], $R = 0.046$. Die erhaltenen Atomparameter sind in Tabelle I angegeben[†].

[†]Eine Liste der beobachteten und berechneten Strukturfaktoren kann auf Wunsch von den Verfassern erhalten werden.

TABELLE I
ATOMPARAMETER UND TEMPERATURFAKTOREN^a

Atom	<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>Z</i>	<i>U</i> ₁₁ × 100 oder <i>U</i> × 100	<i>U</i> ₂₂ × 100	<i>U</i> ₃₃ × 100	<i>U</i> ₁₂ × 100	<i>U</i> ₁₃ × 100	<i>U</i> ₂₃ × 100
C-1	0.7277(3)	0.2625(0)	0.5076(6)	5.3(3)	6.4(4)	3.6(2)	-0.4(3)	-0.3(2)	-0.3(2)
H-1	0.744 (3)	0.246 (5)	0.381 (5)	4 (1)					
O-11	0.6290(2)	0.2497(5)	0.5158(4)	5.4(2)	7.3(3)	4.2(2)	-0.4(2)	-0.6(1)	-0.1(2)
C-11	0.5808(4)	0.3210(7)	0.3804(7)	6.2(3)	7.1(4)	6.1(3)	0.4(3)	-2.2(3)	-1.9(3)
O-12	0.6152(3)	0.3756(5)	0.2509(5)	8.0(3)	8.9(3)	6.3(2)	0.1(3)	-1.3(2)	2.1(2)
C-12	0.4793(5)	0.315 (2)	0.421 (1)	5.6(4)	14 (1)	8.1(5)	1.0(5)	-1.2(3)	-1.2(6)
H-12	0.453 (6)	0.40 (1)	0.54 (1)	20 (4)					
H-13	0.436 (5)	0.345 (9)	0.33 (1)	14 (3)					
H-14	0.469 (7)	0.23 (1)	0.44 (1)	13 (5)					
C-2	0.7665(3)	0.1306(7)	0.6105(6)	4.9(3)	5.2(4)	4.4(2)	-0.4(3)	0.2(2)	-0.0(3)
H-2	0.742 (4)	0.043 (7)	0.568 (7)	8 (2)					
O-21	0.8630(2)	0.1279(4)	0.5617(5)	4.9(2)	5.4(2)	6.2 (2)	0.0(2)	0.9(1)	-0.5(2)
C-21	0.9040(4)	-0.0045(7)	0.5506(7)	6.3 (3)	6.1(4)	5.1 (3)	0.9(3)	-0.4(2)	-0.9(3)
O-22	0.8631(3)	-0.1168(6)	0.5809(7)	9.1 (3)	6.0(3)	12.5 (4)	0.1(3)	-0.3(3)	-0.5(3)
C-22	1.0036(6)	0.009 (1)	0.505 (1)	6.9 (4)	9.8(6)	8.4 (5)	2.1(4)	1.2(4)	-1.1(5)
H-22	1.043 (4)	-0.053 (8)	0.478 (9)	10 (3)					
H-23	1.033 (4)	0.047 (7)	0.592 (8)	8 (2)					
H-24	1.002 (5)	0.060 (9)	0.401 (9)	11 (3)					
C-3	0.7608(3)	0.1478(6)	0.8183(6)	4.4(2)	4.6(3)	4.4 (2)	-0.0(2)	-0.0(2)	0.5(2)
H-3	0.804 (3)	0.059 (6)	0.874 (6)	6 (1)					
O-31	0.6659(2)	0.1182(4)	0.8638(4)	4.7 (2)	5.1(2)	4.5 (1)	-0.4(2)	-0.1(1)	0.9(2)
C-31	0.6505(4)	0.0627(6)	1.0343(6)	6.7 (3)	3.9(3)	5.4(3)	-0.9(3)	0.4(2)	-0.2(2)
O-32	0.7114(3)	0.0441(5)	1.1427(4)	8.6 (3)	6.8(3)	5.7 (2)	-1.5(2)	-1.2(2)	1.4(2)
C-32	0.5502(4)	0.0330(7)	1.0612(7)	6.8 (3)	7.5 (5)	7.3 (3)	-1.6(3)	1.1(3)	0.3(3)

(Fortsetzung Tabelle Seite 172)

TABELLE I (Fortsetzung)

Atom	X	Y	Z	$U_{11} \times 100$ oder $U \times 100$	$U_{22} \times 100$	$U_{33} \times 100$	$U_{12} \times 100$	$U_{13} \times 100$	$U_{32} \times 100$
H-32	0.519 (4)	0.117 (7)	1.030 (3)	10 (2)				-0.1(2)	0.4(2)
H-33	0.535 (4)	-0.029 (7)	1.024 (3)	9 (2)					
H-34	0.522 (5)	0.02 (1)	1.19 (1)	16 (3)					
C-4	0.7833 (3)	0.3029 (6)	0.8809 (6)	4.3 (2)	5.3 (3)	4.0 (2)	0.1 (2)		
H-4	0.764 (2)	0.310 (5)	1.000 (5)	3 (1)					
O-41	0.8838 (2)	0.3248 (4)	0.8667 (4)	4.3 (2)	6.2 (2)	4.6 (2)	-0.2 (2)	-0.6 (1)	0.2 (2)
C-41	0.9965 (4)	0.3004 (8)	1.0139 (8)	6.2 (3)	9.3 (5)	6.6 (3)	-0.3 (3)	-2.4 (3)	0.3 (3)
O-42	0.9051 (3)	0.2557 (9)	0.1517 (6)	10.1 (3)	26.2 (8)	6.6 (3)	-3.9 (5)	-3.0 (2)	6.4 (4)
C-42	1.0346 (5)	0.333 (1)	0.973 (1)	5.1 (3)	13.1 (8)	10.6 (6)	0.3 (4)	-2.9 (3)	-0.7 (6)
H-42	1.070 (5)	0.25 (1)	0.88 (1)	14 (3)					
H-43	1.038 (5)	0.448 (9)	0.97 (1)	11 (3)					
H-44	1.077 (5)	0.317 (9)	1.063 (9)	12 (2)					
C-5	0.7589 (3)	0.4201 (6)	0.7671 (6)	4.4 (2)	4.6 (3)	4.7 (2)	-0.2 (2)	-0.3 (2)	0.2 (2)
H-5	0.6669 (2)	0.425 (4)	0.788 (4)	2.2 (9)					
O-5	0.7566 (2)	0.3977 (4)	0.5766 (4)	6.1 (2)	4.9 (2)	3.8 (1)	-0.2 (2)	-0.5 (1)	0.3 (2)
C-6	0.7754 (4)	0.5741 (7)	0.7992 (7)	7.9 (4)	5.0 (4)	5.2 (3)	0.1 (3)	0.1 (3)	-0.3 (3)
H-60	0.742 (4)	0.669 (8)	0.748 (8)	10 (2)					
H-61	0.856 (4)	0.549 (7)	0.754 (7)	10 (2)					
O-61	0.7818 (2)	0.6002 (4)	0.9934 (4)	6.3 (2)	5.7 (2)	6.4 (2)	0.7 (2)	-0.9 (2)	-1.3 (2)
C-61	0.7124 (4)	0.6723 (7)	1.0688 (8)	5.1 (3)	5.5 (4)	8.4 (4)	-0.0 (3)	0.1 (3)	-0.0 (3)
O-62	0.6654 (3)	0.7118 (6)	0.9896 (6)	7.3 (3)	11.4 (4)	11.3 (3)	3.4 (3)	-2.5 (2)	-2.9 (3)
C-62	0.7504 (6)	0.6936 (9)	1.2717 (9)	11.1 (6)	6.5 (5)	6.7 (4)	-0.2 (4)	1.3 (4)	-0.9 (3)
H-62	0.768 (5)	0.76 (1)	1.27 (1)	17 (4)					
H-63	0.754 (5)	0.56 (1)	1.31 (1)	16 (3)					
H-64	0.678 (5)	0.78 (1)	1.317 (9)	15 (3)					

^aDie Temperaturfaktoren sind gegeben durch $T_{1110} = \exp [-2\pi^2 (U_{11} h^2 a^*{}^2 + U_{22} k^2 b^*{}^2 + U_{33} l^2 c^*{}^2 + 2U_{12} hka^*b^* + 2U_{13} hla^*c^* + 2U_{23} klb^*c^*)]$, $T_{110} = \exp [-2\pi^2 U(2 \sin \Theta/\lambda)]$. Standardabweichungen in Klammern.

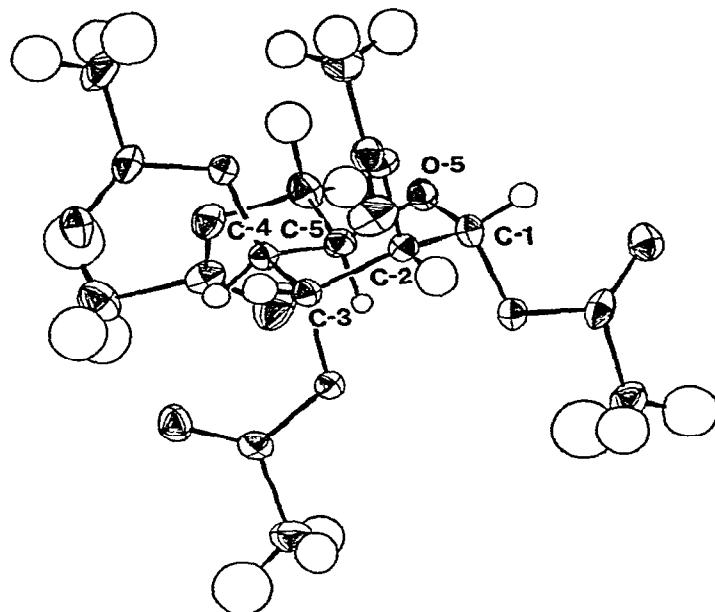


Abb. 1. Struktur und Schwingungsellipsoide der 1,2,3,4,6-Penta-O-acetyl- α -D-idopyranose.

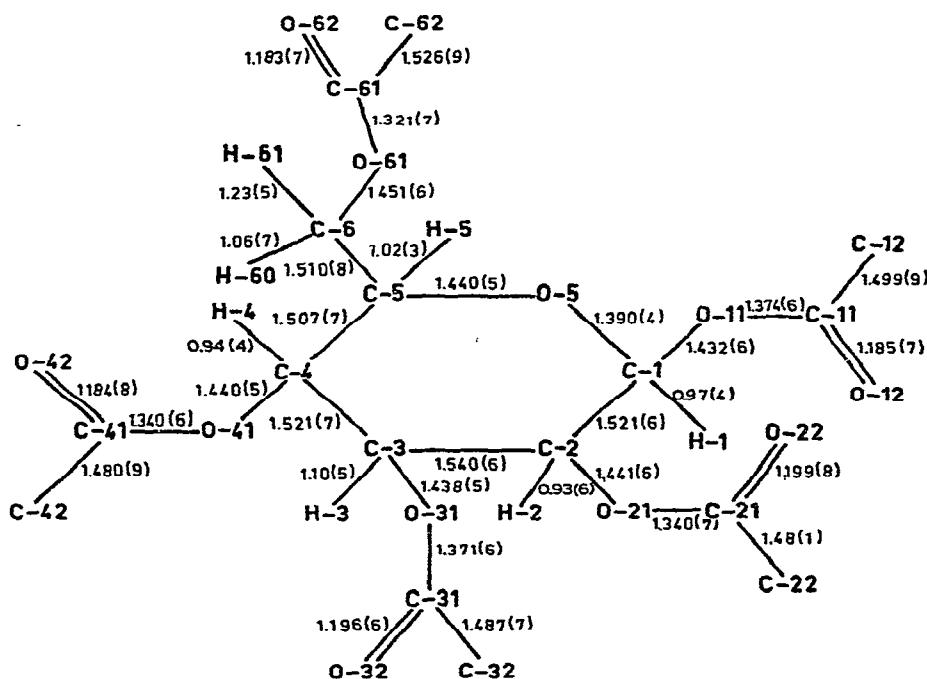


Abb. 2. Bindungslängen in der 1,2,3,4,6-Penta-*O*-acetyl- α -D-idopyranose.

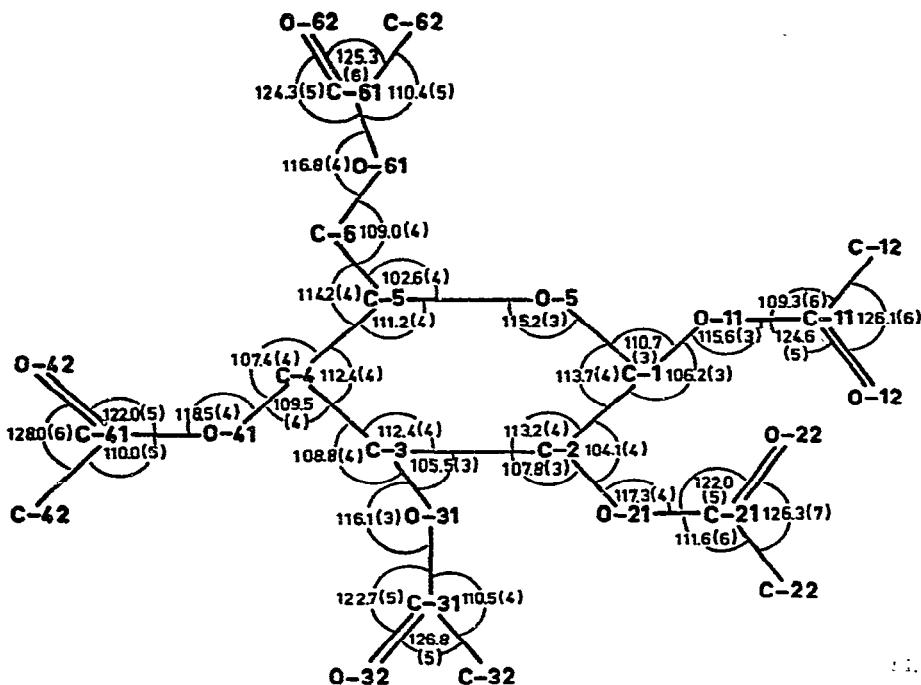


Abb. 3. Bindungswinkel in der 1,2,3,4,6-Penta-O-acetyl- α -D-idopyranose.

Die Abb. 1 zeigt eine MOLPLOT-Zeichnung⁸ des Moleküls. Auf Abb. 2 sind alle Bindungsabstände, auf Abb. 3 alle Bindungswinkel des Moleküls zusammengefasst. Die Tabelle II enthält die interessierenden Torsionswinkel.

Aus Abb. 1 geht hervor, dass das D-Idose-Derivat im Kristall auch eine 4C_1 -Konformation einnimmt. Die vier Acetoxygruppen sind axial, die Acetoxymethylgruppe äquatorial angeordnet. Die Torsionswinkel am Pyranosering (Tab. II) sind allgemein leicht verkleinert, was darauf hindeutet, dass die Sesselform durch die Wirkung der Substituenten leicht abgeflacht vorliegt. Der gleiche Effekt ist auch an den Bindungswinkeln im Pyranosering (Abb. 2) erkennbar, denn alle Winkel sind grösser als der Tetraederwinkel.

Die Bindung C-1-O-5 ist mit 1.390 Å gegenüber C-5-O-5 mit 1.440 Å um Δ 0.050 Å verkürzt. Diese Verkürzung könnte einen, wenn auch geringen Anteil, an „Back-Donation-Effekt“⁹ anzeigen, der speziell bei axialer OAc-1-Gruppe auftritt und der unter Bindungsverkürzung den anomeren Effekt verstärkt¹⁰. Es ist seit langem bekannt, dass der anomere Effekt einer OAc-1-Gruppe grösser als der einer OCH₃-1-Gruppe ist. An Vergleichsdaten liegen noch nicht so viele durch Röntgenstrukturanalyse vermessene peracetylierte Verbindungen vor. Von den D-Arabinose-tetraacetaten ist von der α - und β -Form eine Analyse durchgeführt worden^{11,12}. Danach sind die Daten bei äquatorialer OAc-1-Gruppe (α -Form)¹¹: C-1-O-5 1.409 Å, C-5-O-5 1.422 Å und Δ 0.013 Å; sowie bei axialer OAc-1-Gruppe (β -Form)¹²:

TABELLE II
TORSIONSWINKEL^a

Im Pyranosyrring

C-1 - C-2 - C-3 - C-4	-40.9(5)
C-2 - C-3 - C-4 - C-5	45.4(5)
C-3 - C-4 - C-5 - O-5	-52.9(5)
C-4 - C-5 - O-5 - C-1	58.6(5)
C-5 - O-5 - C-1 - C-2	-54.7(5)
O-5 - C-1 - C-2 - C-3	45.1(5)

An den Ringsubstituenten

H-1 - C-1 - C-2 - H-2	-59 (4)
H-1 - C-1 - C-2 - O-21	55 (2)
O-11 - C-1 - C-2 - H-2	53 (4)
O-11 - C-1 - C-2 - O-21	166.5(3)
H-2 - C-2 - C-3 - H-3	63 (5)
H-2 - C-2 - C-3 - O-31	-52 (4)
O-21 - C-2 - C-3 - H-3	-54 (3)
O-21 - C-2 - C-3 - O-31	-168.0(4)
H-3 - C-3 - C-4 - H-4	-74 (3)
H-3 - C-3 - C-4 - O-41	47 (2)
O-31 - C-3 - C-4 - H-4	48 (2)
O-31 - C-3 - C-4 - O-41	169.6(3)
H-4 - C-4 - C-5 - H-5	-46 (3)
H-4 - C-4 - C-5 - C-6	75 (3)
O-41 - C-4 - C-5 - H-5	-169 (2)
O-41 - C-4 - C-5 - C-6	-48.0(5)

An den Acetylgruppen an C-1-C-4

O-5 - C-1 - O-11 - C-11	79.6(5)
C-2 - C-1 - O-11 - C-11	-156.5(4)
H-1 - C-1 - O-11 - C-11	-45 (3)
C-1 - C-2 - O-21 - C-21	-147.0(4)
C-3 - C-2 - O-21 - C-21	92.5(5)
H-2 - C-2 - O-21 - C-21	-29 (4)
C-2 - C-3 - O-31 - C-31	151.9(4)
C-4 - C-3 - O-31 - C-31	-87.2(5)
H-3 - C-3 - O-31 - C-31	40 (2)
C-3 - C-4 - O-41 - C-41	-94.4(5)
C-5 - C-4 - O-41 - C-41	143.3(5)
H-4 - C-4 - O-41 - C-41	23 (3)

An der CH₂-OAc-Gruppe bei C-6

C-4 - C-5 - C-6 - O-61	-46.7(6)
O-5 - C-5 - C-6 - O-61	-167.2(4)
H-5 - C-5 - C-6 - O-61	78 (2)
C-5 - C-6 - O-61 - C-61	-97.5(5)
H-60 - C-6 - O-61 - C-61	35 (3)
H-61 - C-6 - O-61 - C-61	160 (3)

^aIn Grad, Standardabweichungen in Klammern.

C-1-O-5 1.395 Å, C-5-O-5 1.429 Å und Δ 0.034 Å. Es ist erkennbar, dass auch bei äquatorialer OAc-1-Gruppe eine geringe Verkürzung zu beobachten ist, dass diese jedoch bei axialer OAc-1-Gruppe grösser wird. Deutlicher ist der Effekt bei der 1,3,4-Tri-*O*-acetyl-2-desoxy-2-fluor- α -D-xylopyranose, bei der C-1-O-5 1.389 Å, C-5-O-5 1.440 Å und somit Δ 0.051 Å bei axialer OAc-1-Gruppe gefunden wird¹³. Diese Differenz kommt dem oben beobachteten Wert sehr nahe, so dass man diesem Effekt doch eine Signifikanz zuordnen müsste. Eine Ergänzung der Befunde durch weitere Werte wäre wünschenswert. Es sei noch erwähnt, dass beim 2,3,4-Tri-*O*-benzoyl- β -D-xylopyranosylbromid bei dem ein Back-Donation-Effekt bei axialem Bromatom vorhanden ist, die entsprechende Abstandsdifferenz Δ 0.088 Å beträgt¹⁰.

Von erheblichem Interesse ist die Anordnung der Acetylgruppen von **1** im Kristall, da hier die bevorzugte Stellung nur axialer Gruppen erkennbar sein sollte. An anderen Zuckeracetaten wurde allgemein beobachtet, dass Acetoxygruppen bevorzugt sich so anordnen, dass die Acetyl-C=O-Bindung sich *syn*-parallel zur C-H-Bindung des entsprechenden Ringprotons einstellt^{14,15}. Der Torsionswinkel H_i-C_i-O_{i1}-C_{i1} wäre dann etwa null. Aus Tab. II ist zu ersehen, dass die fraglichen Torsionswinkel bei **1** deutlich von null abweichen und zwischen 23° und 45° schwanken. Die *O*-Acetylgruppen sind somit in allen vier Fällen gegenüber der Diagonale des Pyranoseringes verdreht. Die *O*-Acetylgruppen selbst liegen aber einschliesslich des zugehörigen Ring-C-Atoms in der erwarteten ebenen Anordnung vor. Dies zeigen die berechneten Ausgleichsebenen durch die *O*-Acetylgruppen, die in Tab. III angegeben sind.

TABELLE III

AUSGLEICHSEBENEN DER ACETYLGRUPPEN

Nr.	Atome	σ	Winkel mit Ebene-Nr.
1	O-11, C-11, C-12, O-12	0.004	
2	C-1, O-11, C-11, C-12, O-12	0.05	
3	O-21, C-21, O-22, C-22	0.008	
4	C-2, O-21, C-21, O-22, C-22	0.01	2:58.4
5	O-31, C-31, O-32, C-32	0.003	
6	C-3, O-31, C-31, O-32, C-32	0.01	2:12.7; 4:69.4
7	O-41, C-41, O-42, C-42	0.006	
8	C-4, O-41, C-41, O-42, C-42	0.01	2:14.4; 6:2.0; 4:71.4
9	O-61, C-61, C-62, O-62	0.004	
10	C-6, O-61, C-61, C-62, O-62	0.009	2:46.2; 4:88.5; 6:45.7; 8:44.8

Die OAc-1-Gruppe ist, wie der Torsionswinkel H-1-C-1-O-11-C-11 -45° zeigt, deutlich zum Ringsauerstoffatom hin verdreht. Dies ist eine Stellung, die normalerweise eine OCH₃-1-Gruppe durch die Wirkung des exo-anomeren Effektes einnimmt. Man kann daher annehmen, dass dieser Effekt bei OAc-1-Gruppen gleichermassen wirksam ist. Die OAc-3-Gruppe ist mit H-3-C-3-O-31-C-31 40° zum C-4 gedreht. Dies bedeutet, dass die beiden nach unten stehenden Acetoxygruppen

sich so anordnen, dass die jeweiligen Carbonylsauerstoffatome möglichst weit auseinanderstehen. Dadurch kommen die OAc-1- und OAc-3-Gruppe nahezu in eine anti-parallele Stellung, was auch durch den kleinen Winkel von 2.0° zwischen ihren beiden Ausgleichsebenen angezeigt wird. Zwischen beiden Acetylcarbonylgruppen sind offenbar Abstossungskräfte wirksam, die dann zu dieser optimalen Anordnung führen, wenn die beiden 1,3-diaxialen Acetoxygruppen sich nahezu frei einstellen können.

Die OAc-2-Gruppe ist um H-2-C-2-O-21-C-21 -29° zum C-3 hin ausgelenkt. Dies ist eine Stellung, bei der die Entfernung des Carbonylsauerstoffatoms der Acetoxygruppe zum Ringsauerstoffatom maximal ist. Die 4-OAc-Gruppe ist mit einer Auslenkung um H-4-C-4-O-41-C-41 23° zum C-5 in ihrer weiteren Bewegungsfreiheit durch den äquatorialen Acetoxymethylrest behindert. So kommt es, dass der Winkel zwischen den Ebenen der beiden 1,3-diaxialen Gruppen OAc-2 und OAc-4 mit 71.4° relativ gross ist. Die Begrenzung der Auslenkung von OAc-4 kommt hauptsächlich dadurch zustande, dass die OAc-6-Gruppe bestrebt ist, sich möglichst weit abgewandt vom Ringsauerstoffatom anzuordnen. Dies zeigt die *trans*-Anordnung O-5-C-5-C-6-O-61 -167.2° und *gauche*-Anordnung C-4-C-5-C-6-O-61 -46.7° . Aus der Architektur des Moleküls lassen sich somit durchaus Kräfte ableiten, die auf die Acetylgruppen wirken und ihre Stellung bestimmen.

Die Wasserstoffatome der Acetymethylgruppen liessen sich hier gut lokalisieren. Es wird nur eine konformativ Anordnung bei allen Methylgruppen gefunden. Dies ist die Stellung, in der jeweils ein Wasserstoffatom mit der Acetylcarbonylgruppe eclipsisch zueinander angeordnet ist. Im Gegensatz dazu fanden wir in der Regel bei anderen Zuckeracetaten zwei Anordnungen, die statistisch im Verhältnis 1:1 verteilt vorlagen^{14,15}. Neben der obigen Anordnung wurde die alternative Stellung gefunden, bei der ein Wasserstoffatom zum am Pyranosering stehenden Sauerstoffatom eclipsisch angeordnet ist.

Wichtige intramolekulare Entferungen sind die Abstände der 1,3-diaxialen Sauerstoffatome. Es wurden hierfür die Werte O-11-O-31: 2.872(4) Å und O-21-O-41: 2.881(5) Å gefunden. Dieses sind Abstände, die nur sehr wenig über der Summe der van der Waals-Radien von 2.80 Å liegen und die kaum auf besondere Abstossungs- oder Anziehungs Kräfte hindeuten. Beim 2,3,4-Tri-*O*-benzoyl- β -D-xylopyranosylbromid wurde bei zwei 1,3-diaxialen *O*-Benzoylgruppen ein Abstand von 2.809 Å zwischen den beiden axialen Sauerstoffatomen gefunden¹⁰. Dies dürfte der bisher kleinste Wert für eine derartige 1,3-diaxiale Anordnung bei monocyclischen Systemen sein.

EXPERIMENTELLER TEIL

1,2,3,4,6-Penta-*O*-acetyl- α -D-idopyranose wurde aus Äthanol umkristallisiert: $C_{16}H_{22}O_{11}$ (390.3), Schmp. 94–95°, $[\alpha]_D^{20} +55.2^\circ$ (*c* 0.8, Chloroform); monoklines Gitter der Raumgruppe $P2_1$; Gitterkonstanten: *a* 14.440(3), *b* 9.063(3), *c* 7.358(3) Å, β 90.28°, Zellvolumen (*V*) 962.9 Å³; Röntgendiff. ρ_s 1.34 g/cm³; 2 Moleküle in der

Elementarzelle. Die Kristallintensitäten wurden auf einem Siemens-Vierkreis-Diffraktometer mit Ni-gefilterter Cu-K_α-Strahlung (λ 1.5418 Å) gemessen.

DANK

Frau H. Nürnberger sei für ihre Hilfe bei der Gewinnung der Kristalle, Frau H. Bombosch für die Mitarbeit bei den Messungen und Computerberechnungen gedankt. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung der Untersuchungen.

LITERATUR

- 1 P. LUGER, G. KOTHE UND H. PAULSEN, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 2 H. PAULSEN, W.-P. TRAUTWEIN, F. GARRIDO ESPINOSA UND K. HEYNS, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 2822-2826.
- 3 N. S. BHACCA, D. HORTON UND H. PAULSEN, *J. Org. Chem.*, 33 (1968) 2844-2487.
- 4 H. PAULSEN UND M. FRIEDMANN, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 705-717.
- 5 S. HORII, T. IWASA, E. MIZUTA UND Y. KAMEDA, *J. Antibiot.*, 24 (1971) 59-63.
- 6 P. MAIN, M. WOOLFSON UND R. GERMAIN, *A Computer Program for the Automatic Solution of Crystal Structures*, Univ. of York, 1971.
- 7 *X-Ray System of Crystallographic Computer Programs*, TR-192, Computer Science Center, Univ. of Maryland, 1972.
- 8 G. HUTTNER UND S. SCHELLE, *Plotter Programm MOLPOT*, Techn. Univ. München, 1971.
- 9 G. A. JEFFREY, J. A. POPLE UND L. RADOM, *Carbohydr. Res.*, 25 (1972) 117-131; *ibid.*, 38 (1974) 81-95.
- 10 P. LUGER, P. L. DURETTE UND H. PAULSEN, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 2615-2625.
- 11 V. J. JAMES UND J. D. STEVENS, *Cryst. Struct. Commun.*, (1974) 187-190.
- 12 V. J. JAMES UND J. D. STEVENS, *Cryst. Struct. Commun.*, (1974) 19-22.
- 13 G. KOTHE, P. LUGER UND H. PAULSEN, *Acta Crystallogr.*, im Druck.
- 14 P. LUGER UND H. PAULSEN, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 1579-1589.
- 15 G. KOTHE, P. LUGER UND H. PAULSEN, *Carbohydr. Res.*, 37 (1974) 283-292.