

DIE MOLEKÜLSTRUKTUR VON VIER ACETYLIERTEN 2,6-ANHYDRO-ALDONONITRILEN (“GLYCOPYRANOSYLCYANIDEN”)*

JÜRGEN KOPF

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13 (Bundesrepublik Deutschland)

UND PETER KÖLL

Fachbereich Chemie, Universität Oldenburg, Carl-von-Ossietzky-Straße 9–11, D-2900 Oldenburg (Bundesrepublik Deutschland)

(Eingegangen am 22. September 1986; angenommen am 1. Dezember 1986)

ABSTRACT

The crystal structures of four glycopyranosylcyanides derived from β -D-glucose, β -D-mannose, α -D-ribose, and α -D-idose, 3,4,5,7-tetra-O-acetyl-2,6-anhydro-D-glycero-D-gulo-heptonitrile, 3,4,5,7-tetra-O-acetyl-2,6-anhydro-D-glycero-D-galacto-heptonitrile, 3,4,5-tri-O-acetyl-2,6-anhydro-D-altro-hexonitrile, and 3,4,5,7-tetra-O-acetyl-2,6-anhydro-D-glycero-L-gulo-heptonitrile, were resolved by X-ray diffraction using direct methods. All compounds adopt, in the crystal form, the ${}^4C_1(D)$ conformation when viewed as glycosylcyanides. The orientations of the acetoxy groups relative to the pyranose ring suggest attractive interactions and hydrogen bonding between C–H and C=O bonds. There is no evidence of C \equiv N and C=O interactions.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Kristallstrukturen der sich von β -D-Glucose, β -D-Mannose, α -D-Ribose und α -D-Idose ableitenden vier acetylierten Glycopyranosylcyanide, 3,4,5,7-Tetra-O-acetyl-2,6-anhydro-D-glycero-D-gulo-heptonitril, 3,4,5,7-Tetra-O-acetyl-2,6-anhydro-D-glycero-D-galacto-heptonitril, 3,4,5-Tri-O-acetyl-2,6-anhydro-D-altro-hexonitril und 3,4,5,7-Tetra-O-acetyl-2,6-anhydro-D-glycero-L-gulo-heptonitril wurden durch Röntgenstrukturanalyse unter Verwendung direkter Methoden bestimmt. Alle Verbindungen nehmen im Kristall eine ${}^4C_1(D)$ -Konformation ein wenn man sie als Glycosylcyanide betrachtet. Die Orientierungen der Acetylgruppen in bezug auf den Pyranosering lassen attraktive Wechselwirkungen mit Wasserstoffbrücken zwischen C–H- und C=O-Bindungen vermuten. Es werden keine Hinweise auf C \equiv N- und C=O-Wechselwirkungen gefunden.

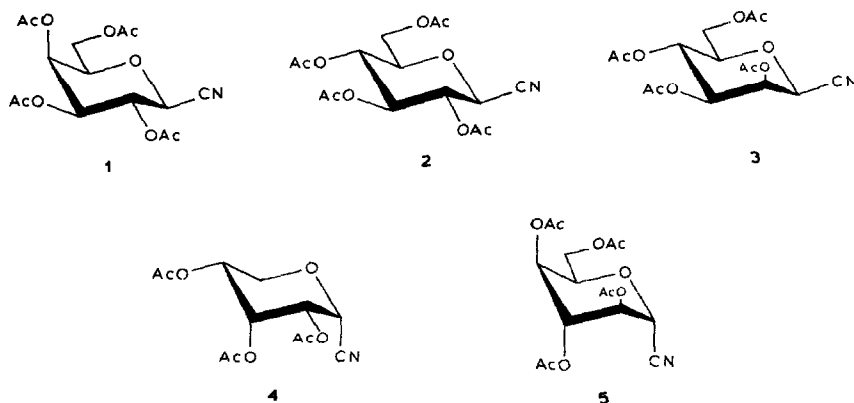
*Burckhard Helferich postum in Erinnerung an seinen 100. Geburtstag gewidmet.

EINLEITUNG

Glycosylcyanide (2,5- bzw. 2,6-Anhydrohexono- und -heptonitrile) wurden erstmals von Helferich und Mitarbeitern durch Umsetzung von Glycosylbromiden mit Quecksilber-II-cyanid zugänglich gemacht¹. Diese Reaktion wurde kürzlich von Myers und Lee² erneut umfassend untersucht, wobei insbesondere die Synthesen von pyranoiden Derivaten (2,6-Anhydroheptononitrilen) im Vordergrund der Bemühungen stand. Diese Autoren² geben auch umfangreiche Literaturhinweise zu der allgemeinen Bedeutung, die derartige Substanzen haben.

Die Methode von Helferich wird heute insbesondere ergänzt durch die Umsetzung von 1-O-acylierten Aldosen zu den Titelverbindungen mit Trimethylsilylcyanid wie sie von de las Heras und Fernandez-Resa³, bzw. Utimoto und Horii⁴ beschrieben wurde. Beide Verfahren haben u.a. jedoch den Nachteil, daß bei nachbargruppenaktiven Substituenten vicinal zum anomeren Zentrum eine hohe 1,2-*trans*-Stereoselektivität hingenommen werden muß. Diese Einschränkung gilt nicht für die von Gryniewicz und BeMiller⁵ beschriebene Dehydratisierung von Anhydroaldonsäureamiden sowie für die kürzlich in einer unserer Arbeitsgruppen⁶ gefundenen Methode der Reduktion von 2,6-Anhydro-1-desoxy-1-nitroalditolen mit Phosphortrichlorid.

In Zusammenhang mit dieser letztgenannten Arbeit⁶ konnten wir die Konformationsgleichgewichte einer größeren Zahl von acetylierten 2,6-Anhydroaldonitrilen mittels ¹H-N.m.r.-Spektroskopie untersuchen. Besonders die im Falle der Pentopyranosylcyanide erhaltenen Ergebnisse ließen eine gewisse stabilisierende Wechselwirkung zwischen einer axialen anomeren Cyanogruppe und einer *cis*-ständigen axialen Acetylgruppe in 3-Stellung vermuten. Ob die Cyano-Gruppe darüberhinaus einen schwachen Anomeren Effekt⁷ zeigt, mußte vor diesem Hintergrund offen bleiben. Wir haben daher eine Reihe von Kristallstrukturanalysen durchgeführt, über die wir nachfolgend berichten. Hierbei wurden von uns die Substanzen 2–5 ausgewählt, die verschiedenste Orientierungen von Acetoxysubstituenten in 2- und 3-Stellung in bezug auf α - bzw. β -D-ständige anomere Substituenten zeigen.



ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die einzige Kristallstrukturanalyse eines Glycopyranosylcyanids, die nach unserer Kenntnis bisher veröffentlicht wurde, stammt von Foces-Foces *et al.*⁸ und beschreibt die Geometrie des 3,4,5,7-Tetra-*O*-acetyl-2,6-anhydro-D-*glycero*-L-*manno*-heptonitrils (**1**). Die Autoren geben in dieser Arbeit über das β -D-Galactopyranosylcyanid **1** für den Torsionswinkel C-2-O-2-C-21-O-21 den Wert +63.7°. Dieser Wert wäre sehr ungewöhnlich (s.u.) und hätte eine von uns⁶ ursprünglich vermutete Wechselwirkung zwischen dem Carbonylsauerstoffatom einer Acetylgruppe und dem Cyanokohlenstoffatom belegen können. Hierzu wäre jedoch zusätzlich die Kenntnis z.B. des Torsionswinkels C-1-C-2-O-2-C-21 notwendig gewesen. Wir haben daher die Positionsparameter dieser Verbindung dem Cambridge-File⁹ entnommen und erneut berechnet. Hierbei zeigte sich, daß insbesondere dieser zitierte Wert fehlerhaft ist und stattdessen -7.9° lauten sollte. Für die weitere Diskussion haben wir daher die von uns errechneten Daten für **1**, die nur ohne Fehlergrenzen angegeben werden können, in die weiteren Diskussionen einbezogen. Als eigenen Beitrag zur Strukturanalyse eines β -D-Cyanides mit benachbarter equatorialer Acetylgruppe haben wir das β -D-*gluco*-Cyanid¹⁰ **2** vermessen, dessen korrekte Bezeichnung 3,4,5,7-Tetra-*O*-acetyl-2,6-anhydro-D-*glycero*-D-*gulo*-heptonitril (**2**) ist. Demgegenüber weist das ebenfalls untersuchte β -D-*manno*-Cyanid^{3,6} **3** einen axialen Acetoxysubstituenten in 2-Stellung auf. Der vollständige Name dieser Verbindung ist 3,4,5,7-Tetra-*O*-acetyl-2,6-anhydro-D-*glycero*-D-*galacto*-heptonitril (**3**).

Als Beispiele für Titelverbindungen mit möglicherweise axialem anomeren Cyanosubstituenten wählten wir das α -D-*ribo*-Cyanid⁶ **4** und das α -D-*ido*-Cyanid⁶ **5**. Die erstere Verbindung ist als 3,4,5-Tri-*O*-acetyl-2,6-anhydro-D-*altro*-hexononitril (**4**) zu bezeichnen und die zweite als 3,4,5,7-Tetra-*O*-acetyl-2,6-anhydro-D-*glycero*-L-*gulo*-heptonitril (**5**). Beide Verbindungen weisen in der im Formelschema gezeigten ⁴C₁(D)-Konformation im Prinzip ungünstige 1,3-diaxiale Wechselwirkungen auf und sollten daher evtl. in nennenswertem Gleichgewicht mit ihren alternativen ¹C₄(D)-Konformeren vorkommen. Unsere ¹H-N.m.r.-Untersuchungen⁶ hatten aber bereits das fast vollständige Überwiegen der jeweiligen ⁴C₁(D)-Konformeren in Lösung gezeigt, so daß es unwahrscheinlich schien, daß Kristalle des alternativen Konformeren zur Messung kommen würden. Im Rahmen dieser Untersuchung sind **4** und **5** Beispiele für Glycopyranosylcyanide mit evtl. möglicher 1,3-diaxialer Wechselwirkung zwischen Nitrilgruppe und Acetylsubstituent, wobei sich diese Verbindungen bezüglich der Anordnung der Acetoxygruppe in 2-Stellung unterscheiden.

Die kristallographischen Daten für die untersuchten Verbindungen **2-5** finden sich in der Tab. I. Die Lösung der Strukturen erfolgte in üblicher Weise mittels direkter Methode unter Verwendung der Programmsysteme¹¹ SHELX-84 für das Phasenproblem und SHELX-76 (Fullmatrix)¹² für die Verfeinerungsrechnungen. Im Falle der Verbindungen **3** und **5** wurden aufgrund sehr

TABELLE I

KRISTALLOGRAPHISCHE DATEN FÜR 2, 3, 4 UND 5

Daten	2	3	4	5
Summenformel	C ₁₅ H ₁₉ NO ₉	C ₁₅ H ₁₉ NO ₉	C ₁₂ H ₁₅ NO ₇	C ₁₅ H ₁₉ NO ₉
Molmasse	357.32	357.32	285.25	357.32
Schmp. (°)	113–114	141–142	72–73	119–120
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P2 ₁	C2	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Elementarzelleninhalt (Z)	4	2	4	4
Gitterkonstanten (pm bzw. Grad)				
<i>a</i>	562.0(1)	972.4(3)	1916.2(6)	883.8(1)
<i>b</i>	1385.3(5)	832.1(5)	664.0(3)	1262.6(3)
<i>c</i>	2385.6(6)	1125.5(6)	1178.0(6)	1586.7(3)
β		95.92(4)	95.97(4)	
Zellvolumen (<i>V</i>) (pm ³ × 10 ⁶)	1857.28(88)	905.82(78)	1490.71(112)	1770.58(57)
<i>F</i> (000)	752	376	600	752
Dichte <i>D_x</i> (g × cm ⁻³)	1.28	1.31	1.27	1.34
Absorptionskoeffizient μ (cm ⁻¹)	1.001	1.026	0.99	1.05
(Mo-K _α -Strahlung λ 70.9261 pm)				
2 θ _{max} (Grad) (θ _{min} 3°)	50	55	50	50
Gesamtzahl der Reflexe im				
vermessenen 2 θ Bereich	1935	2238	1451	1786
Beobachtet hiervon [<i>F</i> > 3σ(<i>F</i>)]	1296	1631	1200	1547
Zahl der verfeinerten Parameter	226	300	180	302
<i>R</i> -Wert der Endverfeinerung				
<i>R</i>	0.060	0.051	0.057	0.039
<i>R_w</i>	0.035	0.028	0.050	0.028
Diffraktometer	Syntex P21	Syntex P21	Syntex P21	Hilger u. Watts (Y 290)

guter Kristallqualität neben den C-, N- und O-Atomen auch sämtliche H-Atome in diese Rechnungen einbezogen. Dies wurde bei 2 und 4 unterlassen, um aufgrund des deutlich geringeren Streuvermögens der vermessenen Kristalle eine Überbestimmung der Strukturen zu vermeiden. Hier wurden die Positionen der H-Atome in einer späteren Phase der Verfeinerungsrechnungen lediglich rechnerisch bestimmt und die so fixierten Positionen dann nicht mehr verändert. Insofern sind alle Angaben zu den H-Positionen bei 2 und 4 zwar nicht willkürlich, aber mit einer nicht definierten höheren Fehlergrenze als bei 3 und 5 behaftet. In allen vier Fällen konvergierten die Verfeinerungsrechnungen bei recht guten *R*-Werten, wobei das Verhältnis zwischen gewerteten Reflexen und verfeinerten Parametern jeweils deutlich über 5 lag.

Die Atomparameter der C-, O-, N- und teilweise H-Atome in den Verbindungen 2–5 sind in den Tab. II bis V niedergelegt. Die beobachteten Bindungsabstände und Bindungswinkel finden sich in den Tab. VI und VII. In diesen Übersichten sind auch die entsprechenden Angaben zur Verbindung 1 entsprechend unseren Berechnungen aufgrund des publizierten Datensatzes⁸ enthalten. Die

räumliche Struktur der Verbindungen 1–5 kann aus den Abb. 1–5 entnommen werden, aus der auch die Bezifferung der Atome hervorgeht. Hierbei handelt es sich um Zeichnungen, die mit dem Schakal-Programm¹³ erstellt wurden. Ausgewählte Torsionswinkel finden sich in der Tab. VIII. Im übrigen wurden die Listen der beobachteten und berechneten Strukturamplituden, der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} , der Atomparameter der H-Atome der Acetylgruppen sowie ergänzende Angaben zur Tab. I deponiert*.

TABELLE II

ATOMPARAMETER DER C- UND O-ATOME ($\times 10^4$) MIT ANISOTROPEN TEMPERATURFAKTOREN U_{eq} ($\times 10^3$) SOWIE DER H-ATOME DES ZUCKERTEILS ($\times 10^3$)^a IN **2**^b

Atom	x	y	z	U_{eq}
O-2	-1086(7)	2887(2)	8586(1)	61(4)
O-3	-896(6)	1289(3)	7791(1)	49(4)
O-4	-970(7)	-469(2)	8437(1)	55(4)
O-5	2997(6)	1149(3)	9226(1)	64(4)
O-6	4081(9)	-604(3)	9763(2)	88(6)
O-21	1556(7)	3926(3)	8220(2)	86(5)
O-31	-4874(6)	1259(4)	7845(2)	97(5)
O-41	1626(6)	-1337(3)	7932(2)	75(5)
O-61	6467(11)	-1824(4)	9539(2)	130(8)
N-11	3805(13)	3456(4)	9584(2)	116(9)
C-1	1470(12)	1965(4)	9194(2)	62(7)
C-2	630(10)	2123(3)	8595(2)	49(6)
C-3	-656(8)	1225(4)	8388(2)	47(5)
C-4	707(10)	297(3)	8515(2)	51(6)
C-5	1692(11)	275(4)	9111(2)	62(7)
C-6	3386(12)	-549(4)	9186(2)	69(7)
C-11	2789(15)	2801(4)	9414(2)	88(10)
C-21	-400(10)	3750(5)	8373(2)	65(7)
C-22	-2436(11)	4434(4)	8389(3)	86(8)
C-31	-3137(11)	1278(4)	7576(2)	55(6)
C-32	-3030(9)	1289(4)	6952(2)	63(6)
C-41	-301(10)	-1235(5)	8125(2)	56(6)
C-42	-2352(11)	-1913(4)	8072(2)	72(7)
C-61	5714(16)	-1279(6)	9870(3)	98(11)
C-62	6417(118)	-1293(5)	10470(3)	162(13)
H-1	23	183	944	51
H-2	197	226	834	48
H-3	-206	120	860	44
H-4	207	32	826	43
H-5	40	21	935	39
H-61	485	-47	895	74
H-62	273	-118	907	64

^aPosition der H-Atome wurden lediglich berechnet und nicht verfeinert. ^b $U_{eq} = 1/3(U_{11} + U_{22} + U_{33})$. Standardabweichungen in Klammern.

*Die hinterlegten Listen zur Kristallstrukturanalyse der Verbindungen 2–5 können erhalten werden von Elsevier Science Publishers B.V., BBA Data Deposition, P.O. Box 1527, Amsterdam, Niederlande. Hierbei sollte Bezug genommen werden auf No. BBA/DD/363/Carbohydr. Res., 164 (1987) 161–176.

TABELLE III

ATOMPARAMETER DER C- UND O-ATOME ($\times 10^4$) MIT ANISOTROPEN TEMPERATURFAKTOREN U_{eq} ($\times 10^3$) SOWIE DER H-ATOME DES ZUCKERTEILS MIT ISOTROPEN TEMPERATURFAKTOREN ($\times 10^3$) IN 3^μ

Atom	x	y	z	U_{eq}
O-2	3910(2)	22(0)	6557(2)	52(3)
O-3	5170(2)	1664(4)	8534(4)	59(3)
O-4	7941(2)	1517(4)	8086(2)	54(3)
O-5	6105(2)	527(0)	5159(2)	46(2)
O-6	8633(2)	26(4)	4517(2)	62(3)
O-21	2078(3)	1034(5)	7376(3)	100(4)
O-31	4162(4)	4110(5)	8489(3)	102(4)
O-41	8721(3)	-980(5)	8529(3)	83(4)
O-61	10579(4)	-1286(6)	4829(3)	137(6)
N-11	3184(4)	929(6)	3418(4)	88(5)
C-1	5015(4)	1654(5)	5190(3)	49(4)
C-2	4433(4)	1635(5)	6395(3)	48(4)
C-3	5610(4)	1961(5)	7372(3)	50(4)
C-4	6849(4)	900(5)	7248(3)	45(4)
C-5	7271(4)	990(6)	5982(3)	47(4)
C-6	8441(4)	-105(6)	5760(3)	53(4)
C-11	3976(4)	1237(5)	4188(3)	57(4)
C-21	2727(4)	-88(7)	7116(3)	65(5)
C-22	2436(6)	-1853(7)	7362(5)	82(6)
C-31	4447(5)	2870(7)	9016(4)	77(6)
C-32	4047(9)	2396(12)	10208(6)	110(10)
C-41	8797(4)	454(7)	8711(4)	65(5)
C-42	9795(7)	1267(9)	9585(5)	89(7)
C-61	9739(4)	-631(6)	4167(3)	65(5)
C-62	9823(6)	-380(9)	2859(4)	80(7)
H-1	536(3)	270(4)	507(3)	52(10)
H-2	366(4)	241(4)	645(3)	70(12)
H-3	592(3)	296(4)	732(3)	44(11)
H-4	662(3)	-24(4)	741(3)	47(10)
H-5	752(3)	196(4)	582(3)	27(9)
H-61	832(3)	-106(5)	597(3)	51(12)
H-62	929(3)	21(4)	626(2)	44(9)

^a $U_{eq} = 1/3 (U_{11} + U_{22} + U_{33})$. Standardabweichungen in Klammern.

Wie aus den Abb. 1–5 hervorgeht nehmen alle Verbindungen auch im Kristall eine mehr oder weniger leicht abgeflachte ${}^4C_1(D)$ -Konformation ein [bzw. ${}^5C_2(D)$ -Konformation, wenn man diese Substanzen als 2,6-Anhydroaldononitrile betrachtet]. Dies geht auch aus der Berechnung der "Puckering"-Parameter nach Cremer und Pople¹⁴ hervor, wobei die gefundenen Θ -Werte die Ringkonformationen in Polnähe anordnen. Die Abweichungen betragen lediglich zwischen 7.5° bei **1**, **3** und **4** und 11.5° bei **2**. Nur die Abweichung um 13.6° bei **5** zeigt deutliche Verzerrungen des Pyranoseringes. Dies geht auch aus dem Q -Wert hervor, der die Gesamtdeformation angibt. Er nimmt folgende Werte an: 56.9 (**1**), 55.8 (**2**), 58.1 (**3**), 55.3 (**4**) und lediglich 50.7 pm in **5**.

Auch die in Tab. VIII unter (a) aufgeführten Torsionswinkel erlauben Aussagen über die gefundenen Konformationen. Diese Winkel sollten in einem idealen Pyranosering Werte zwischen 55.8 und 61.7° einnehmen¹⁵. Hiervon werden in vorliegendem Fall jedoch deutliche Abweichungen beobachtet. Auffällig sind besonders die durchgängig niedrigen Werte um C-2-C-3 und C-3-C-4 in allen Fällen sowie zusätzlich um C-1-C-2 in den α -D-Cyaniden 4 und 5, was auf eine Abflachung der Pyranoseringe an diesen C-Atomen hinweist. Dem stehen dann vergleichsweise hohe Werte um C-5-O-5 in allen Fällen gegenüber sowie ebenfalls hohe Werte in den β -D-Cyaniden 1, 2 und 3 um O-5-C-1.

Die in Tab. VI aufgeführten Bindungsabstände weisen keine großen Besonderheiten auf. So wird auch hier in allen Verbindungen eine deutliche Verkürzung des Abstandes C-1-O-5 gefunden. Die Bindungslänge der C-N-Dreifachbindung variiert zwischen 111.3 in 1 und 114.8(9) pm in 2. Wie zu erwarten, ist der Abstand C-1-C-11 gegenüber einer normalen Einfachbindung auf maximal

TABELLE IV

ATOMPARAMETER DER C- UND O-ATOME ($\times 10^4$) MIT ANISOTROPEN TEMPERATURFAKTOREN U_{eq} ($\times 10^3$) SOWIE DER H-ATOME^a DES ZUCKERTEILS MIT ISOTROPEN TEMPERATURFAKTOREN ($\times 10^3$) IN 4^b

Atom	x	y	z	U_{eq}
O-2	4074(2)	-912(0)	6619(3)	56(4)
O-3	3086(2)	-741(8)	8109(3)	50(4)
O-4	1649(2)	-1087(8)	7440(3)	53(4)
O-5	2722(2)	-4692(8)	6126(3)	57(4)
O-21	3937(2)	1797(9)	5513(3)	73(5)
O-31	2568(2)	2191(9)	8483(3)	69(5)
O-41	1287(2)	1511(9)	6300(4)	77(5)
N-11	4010(3)	-5193(11)	8339(5)	85(7)
C-1	3396(3)	-3875(11)	6364(5)	52(6)
C-2	3381(3)	-1579(10)	6250(4)	47(6)
C-3	2831(3)	-595(10)	6912(4)	44(5)
C-4	2144(3)	-1693(10)	6665(4)	45(6)
C-5	2233(3)	-3932(10)	6861(4)	51(6)
C-11	3743(3)	-4583(11)	7516(5)	60(7)
C-21	4288(3)	825(10)	6193(5)	54(6)
C-22	5027(3)	1334(13)	6690(6)	83(8)
C-31	2941(3)	809(11)	8793(5)	52(6)
C-32	3312(4)	568(12)	9943(5)	91(9)
C-41	1273(3)	609(11)	7172(6)	60(7)
C-42	834(3)	1110(13)	8120(6)	83(8)
H-1	368	-447	580	37
H-2	334	-120	550	37
H-3	277	84	673	31
H-4	193	-151	593	29
H-51	180	-484	655	55
H-52	244	-433	771	54

^aPositionen wurden lediglich berechnet und nicht verfeinert. ^b $U_{eq} = 1/3 (U_{11} + U_{22} + U_{33})$. Standardabweichungen in Klammern.

147.1(9) pm in **2** verkürzt. Lediglich Substanz **4** fällt hier aus der Reihe und zeigt einen im Bereich der übrigen C–C-Bindungen liegenden Wert von 152.2(8) pm. Der Grund für dieses abweichende Verhalten ist nicht ersichtlich. Auch die beobachteten Bindungswinkel (Tab. VII) zeigen keine Besonderheiten, wenn man davon absieht, daß die Cyanogruppe nicht immer ganz linear gefunden wird, sondern der Winkel C-1–C-11–N-11 zwischen 176.4(7)° in **4** (wo auch der extreme C-1–C-11-Abstand gefunden wird) und 179.5(6)° in **2** und **3** variiert.

Die untersuchten acetylierten Glycosylcyanide können teilweise mit den entsprechenden Penta- bzw. Tetraacetaten verglichen werden. So liegen Röntgenstrukturanalysen der 1,2,3,4,6-Pentaacetyl- β -D-glucose¹⁶, der 1,2,3,4-Tetraacetyl-

TABELLE V

ATOMPARAMETER DER C- UND O-ATOME ($\times 10^4$) MIT ANISOTROPEN TEMPERATURFAKTOREN U_{eq} ($\times 10^3$) SOWIE DER H-ATOME DES ZUCKERTEILS MIT ISOTROPEN TEMPERATURFAKTOREN ($\times 10^3$) IN **5^a**

Atom	x	y	z	U_{eq}
O-2	11359(2)	3502(2)	2276(1)	51(2)
O-3	10251(2)	6036(2)	3184(1)	48(2)
O-4	9452(2)	4892(1)	1149(1)	38(2)
O-5	8157(2)	3710(1)	2573(1)	41(2)
O-6	5879(2)	5701(2)	1587(1)	47(2)
O-21	13558(3)	3483(2)	2937(2)	90(3)
O-31	12748(3)	6334(2)	3258(2)	72(3)
O-41	10230(3)	6483(2)	699(1)	60(3)
O-61	3815(3)	4993(2)	1002(2)	77(3)
N-11	8288(4)	4547(3)	4593(2)	91(5)
C-1	9282(4)	3687(3)	3205(2)	44(5)
C-2	10749(4)	4200(3)	2907(2)	43(3)
C-3	10504(4)	5290(2)	2508(2)	41(3)
C-4	9100(4)	5351(2)	1959(2)	35(3)
C-5	7757(3)	4770(2)	2329(2)	37(3)
C-6	6415(4)	4645(3)	1753(2)	47(4)
C-11	8735(4)	4174(3)	3994(2)	58(4)
C-21	12815(4)	3195(2)	2362(2)	46(3)
C-22	13318(6)	2511(3)	1660(3)	58(4)
C-31	11505(5)	6496(3)	3525(2)	51(4)
C-32	11094(8)	7187(4)	4245(3)	76(6)
C-41	10054(4)	5559(3)	570(2)	44(3)
C-42	10468(7)	4989(4)	-214(3)	65(5)
C-61	4539(4)	5761(3)	1183(2)	49(3)
C-62	4104(6)	6881(3)	1022(4)	58(5)
H-1	945(3)	293(2)	335(1)	38(7)
H-2	1141(3)	429(2)	336(2)	30(7)
H-3	1145(4)	550(2)	218(2)	53(9)
H-4	886(3)	613(2)	185(1)	28(7)
H-5	747(3)	516(2)	285(2)	33(8)
H-61	565(4)	424(2)	206(2)	54(9)
H-62	667(3)	427(2)	127(2)	49(9)

^a $U_{eq} = 1/3(U_{11} + U_{22} + U_{33})$. Standardabweichungen in Klammern.

TABELLE VI

BINDUNGSABSTÄNDE IN DEN VERBINDUNGEN 1, 2, 3, 4 UND 5^a

Bindung	1	2	3	4	5
C-1-C-2	152.8	152.2(7)	152.2(5)	153.0(10)	152.5(5)
C-1-C-11	148.3	147.1(9)	147.6(5)	152.2(8)	147.6(4)
C-2-C-3	149.9	152.1(7)	152.7(5)	152.2(8)	153.0(4)
C-3-C-4	152.3	152.6(7)	151.1(6)	150.7(7)	151.8(4)
C-4-C-5	150.4	152.6(7)	152.5(5)	151.1(9)	151.4(4)
C-5-C-6	151.6	149.7(8)	149.8(6)		150.6(5)
C-21-C-22	149.5	148.7(9)	152.6(8)	151.3(8)	147.7(5)
C-31-C-32	147.1	148.9(7)	148.8(9)	147.1(8)	148.3(6)
C-41-C-42	147.3	149.2(8)	147.4(8)	150.4(9)	148.3(6)
C-61-C-62	149.3	148.7(10)	149.7(6)		148.8(6)
C-1-O-5	141.4	142.2(7)	141.9(5)	140.3(7)	141.2(4)
C-2-O-2	142.6	143.3(6)	145.4(4)	142.4(6)	143.8(4)
C-3-O-3	143.5	143.3(6)	143.9(5)	144.6(6)	144.5(3)
C-4-O-4	145.4	143.2(6)	144.0(4)	143.9(6)	144.4(3)
C-5-O-5	144.0	144.1(7)	144.0(4)	143.1(7)	143.7(3)
C-6-O-6	143.6	143.3(6)	143.4(5)		143.9(4)
C-21-O-2	134.9	135.4(7)	137.0(5)	134.0(7)	135.1(4)
C-31-O-3	134.5	136.0(7)	136.9(6)	135.4(8)	136.3(5)
C-41-O-4	136.4	134.9(7)	135.9(5)	135.7(8)	135.5(4)
C-61-O-6	133.2	133.5(10)	130.4(5)		134.9(4)
C-21-O-21	119.2	118.4(7)	118.0(6)	118.3(7)	118.1(4)
C-31-O-31	119.4	116.8(7)	120.8(7)	119.7(8)	119.5(5)
C-41-O-41	119.6	118.5(7)	121.1(7)	119.2(8)	119.5(4)
C-61-O-61	118.2	117.2(9)	118.1(6)		119.6(4)
C-1-H-1	98.2	92.6	94.8(35)	98.5	99.3(26)
C-2-H-2	93.3	99.0	99.3(36)	91.8	92.7(26)
C-3-H-3	97.7	93.5	88.7(34)	97.8	102.5(31)
C-4-H-4	97.4	98.0	99.7(36)	92.2	102.4(25)
C-5-H-5 (C-5-H-51)	94.2	92.8	87.1(31)	106.7	99.5(26)
C-6-H-61 (C-5-H-52)	97.4	100.8	84.3(37)	106.5	97.8(30)
C-6-H-62	96.4	98.4	98.3(28)		92.5(27)
C-11-N-11	111.3	114.8	112.8(5)	112.4	113.2(5)

^aIn pm; Standardabweichungen in Klammern.

α -D-ribose¹⁷ und der 1,2,3,4,6-Pentaacetyl- α -D-idose¹⁸ vor. Besonders die letztgenannte Substanz ist im Vergleich mit **5** interessant. Auch in α -D-Idose-1,2,3,4,6-pentaacetat wird eine $^4C_1(D)$ -Konformation gefunden, mit vier Substituenten in axialer Position¹⁸. Vergleicht man jedoch die Abstände zwischen den Sauerstoffatomen in 1,3-diaxialer Position, so beträgt dieser für O-1-O-3 287.2 pm und O-2-O-4 288.1 pm in genannten Acetat¹⁸. Demgegenüber werden in **5** für die vergleichbaren Abstände C-11-O-3 299.7 und O-2-O-4 302.0 pm gefunden. Insgesamt ist also der Ring in **5** etwas flacher als im genannten Pentaacetat.

Aus den exocyclischen Torsionswinkeln [vergl. Tab. VIII unter (c)], sowie aus den entsprechenden Abbildungen, kann auf die Orientierung der Acetoxymethylgruppen in **1**, **2**, **3** und **5** geschlossen werden. In **1** ist diese Orien-

tierung *trans-gauche*, die bei Verbindungen mit axialer Sauerstofffunktion in 4-Stellung häufiger gefunden wird, nicht jedoch bei equatorialem Substituenten in dieser Position^{19,20}. So zeigen **2** und **3** die alternative *gauche-trans*-Konformation, **5** hingegen wiederum, ebenso wie das β -D-Pentaacetat¹⁸, *trans-gauche*-Orientierung. Besondere Aufmerksamkeit verdienen jedoch die Torsionswinkel an den Acetylgruppen [vergl. Tab. VIII unter (d)] sowie die Abstände zwischen Carbonylsauerstoffatomen und benachbarten H-Atomen des Ringes, die in Tab. IX aufgelistet sind.

Es ist lange bekannt, daß die fast planaren Acetylgruppen in Kohlenhydraten

TABELLE VII

BINDUNGSWINKEL ZWISCHEN DEN N-, O- UND C-ATOMEN IN DEN VERBINDUNGEN **1**, **2**, **3**, **4** UND **5**^a

Bindung	1	2	3	4	5
C-2-O-2-C-21	118.5	117.7(4)	116.2(3)	117.8(4)	117.6(2)
C-3-O-3-C-31	119.0	117.4(4)	116.6(3)	117.4(5)	116.5(3)
C-4-O-4-C-41	116.6	118.1(4)	118.6(4)	117.0(5)	116.0(2)
C-1-O-5-C-5	111.0	110.5(4)	110.4(2)	112.9(4)	112.6(2)
C-6-O-6-C-61	116.2	114.2(5)	117.3(3)		115.3(3)
O-5-C-1-C-11	105.9	107.6(5)	106.2(3)	111.5(5)	111.3(3)
O-5-C-1-C-2	108.9	110.6(4)	111.2(3)	111.0(5)	111.7(2)
C-2-C-1-C-11	111.6	112.2(4)	113.0(3)	112.8(5)	111.5(3)
O-2-C-2-C-1	110.4	109.1(4)	106.8(3)	105.9(4)	106.0(3)
C-1-C-2-C-3	110.9	109.6(4)	108.7(3)	113.0(5)	112.9(3)
O-2-C-2-C-3	107.2	106.3(4)	108.6(3)	112.5(4)	108.5(2)
O-3-C-3-C-2	106.1	108.4(4)	110.7(3)	106.8(4)	107.6(2)
C-2-C-3-C-4	112.3	112.6(4)	112.0(3)	109.3(5)	113.5(2)
O-3-C-3-C-4	110.3	107.3(4)	107.4(3)	110.8(4)	105.5(2)
O-4-C-4-C-3	109.0	105.5(4)	105.8(3)	111.2(5)	108.3(2)
C-3-C-4-C-5	109.4	112.6(4)	110.6(3)	111.3(4)	113.2(2)
O-4-C-4-C-5	107.8	110.2(4)	110.1(3)	104.5(5)	108.7(2)
O-5-C-5-C-4	111.0	110.2(4)	108.5(3)	109.0(5)	111.3(2)
C-4-C-5-C-6	114.8	110.9(4)	114.1(3)		115.6(3)
O-5-C-5-C-6	104.4	107.7(5)	106.9(3)		105.1(2)
O-6-C-6-C-5	106.4	109.2(4)	107.1(3)		105.9(3)
C-1-C-11-N-11	178.1	179.5(6)	179.5(5)	176.4(7)	178.7(4)
O-2-C-21-O-21	122.8	124.2(6)	123.8(4)	123.3(5)	121.2(3)
O-21-C-21-C-22	125.7	126.2(6)	127.0(4)	125.7(6)	126.5(4)
O-2-C-21-C-22	111.5	109.5(5)	109.1(4)	111.0(6)	112.3(3)
O-3-C-31-O-31	123.1	124.5(5)	122.2(4)	123.6(5)	122.3(3)
O-31-C-31-C-32	126.8	125.7(5)	127.0(6)	125.5(6)	126.8(4)
O-3-C-31-C-32	110.1	109.8(5)	110.8(5)	110.9(6)	110.9(4)
O-4-C-41-O-41	122.5	124.2(5)	122.0(4)	124.0(6)	122.9(3)
O-41-C-41-C-42	126.7	126.7(6)	126.1(5)	126.4(6)	125.8(3)
O-4-C-41-C-42	110.8	109.0(4)	111.9(5)	109.6(6)	111.4(3)
O-6-C-61-O-61	122.2	124.8(7)	122.7(4)		122.6(3)
O-61-C-61-C-62	125.6	123.1(8)	125.6(5)		126.2(4)
O-6-C-61-C-62	112.2	112.1(6)	111.7(4)		111.2(3)

^aIn Grad. Standardabweichungen in Klammern.

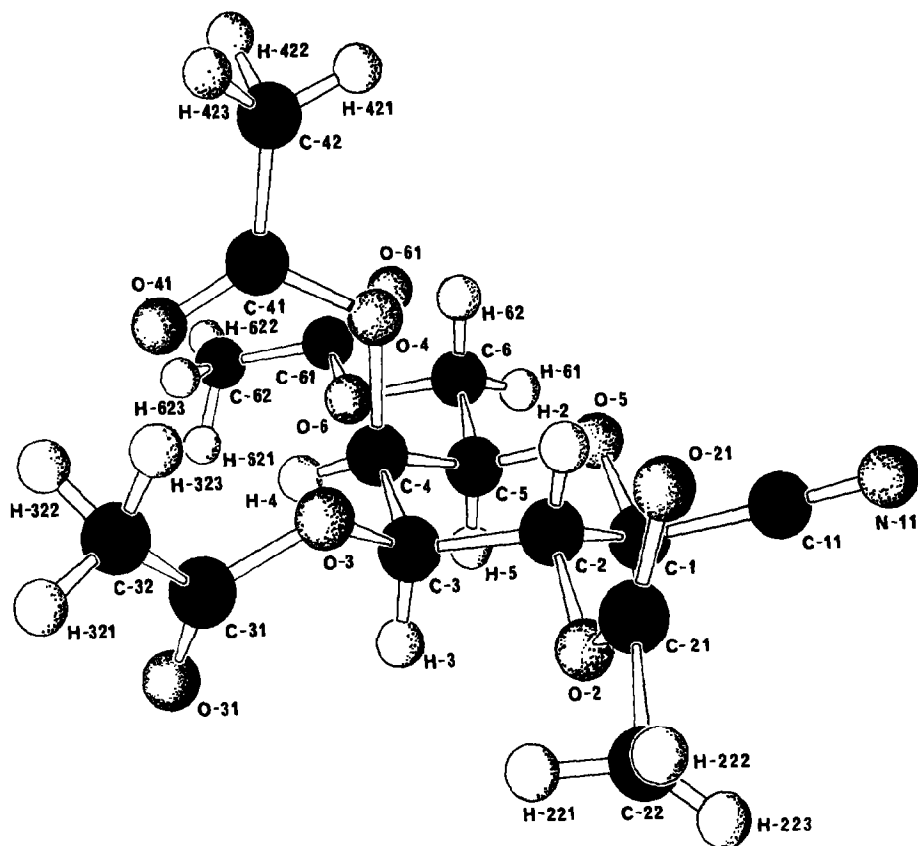
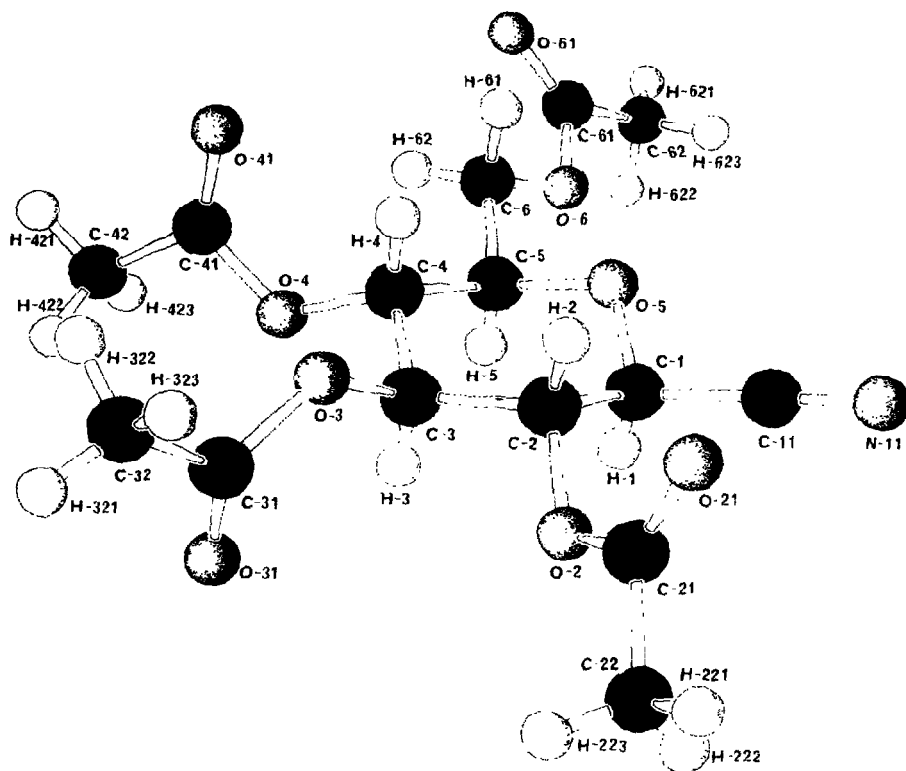
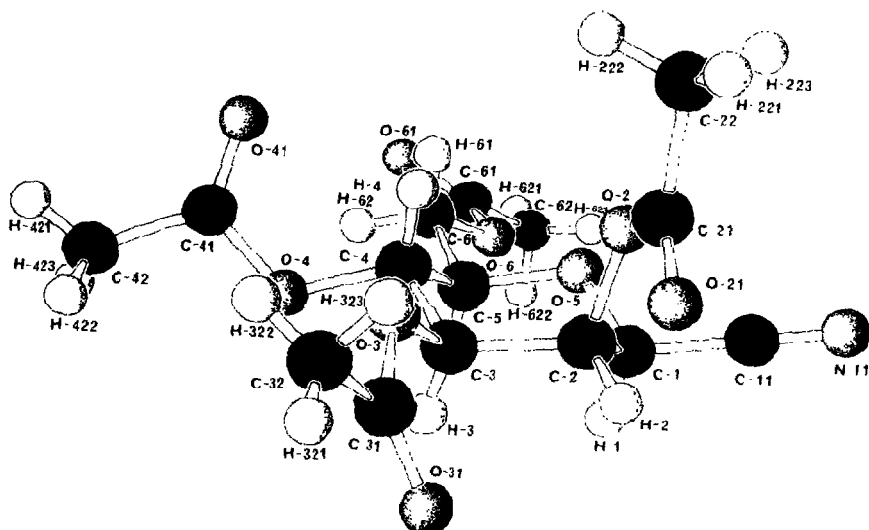


Abb. 1. SCHAKAL-Darstellung¹³ und Bezifferung der Atome von 1 auf Grundlage der Daten von Foces-Foces *et al.*⁸.

eine Vorzugskonformation einnehmen²¹: das Carbonylsauerstoffatom ist mehr oder weniger synclinal zur α -ständigen C-H-Bindung angeordnet. Dieser Umstand wurde insbesondere von Leung und Marchessault²², sowie Luger und Paulsen *et al.*²³, und uns²⁴, sowie in jüngerer Zeit von Taga *et al.*²⁵, Oliver und Strickland²⁶ sowie Jeffrey *et al.*²⁷ diskutiert. Wie aus der Tab. IX hervorgeht, liegen alle relevanten O-H-Abstände deutlich unter dem van-der-Waals-Abstand von 260 pm, so daß hier zweifellos Wasserstoffbrücken vorliegen^{25,27}. Aus den unter (d) in Tab. VIII aufgeführten Winkeln kann man weiterhin entnehmen, daß allerdings nur in wenigen Fällen eine fast ideale synclinale Anordnung der genannten Atome erreicht wird (so in 1 zwischen H-2 und O-21). In den meisten Fällen werden deutliche Abweichungen beobachtet, wie sie insbesondere an den Torsionswinkeln H-X-C-X-O-X-C-X1 abgelesen werden können.

Diese Abweichungen scheinen nicht zufällig zu sein, sondern auf weitere attraktive Wechselwirkungen der Carbonylsauerstoffatome mit anderen be-

Abb. 2. SCHAKAL-Darstellung¹³ und Bezifferung der Atome von 2.Abb. 3. SCHAKAL-Darstellung¹³ und Bezifferung der Atome von 3.

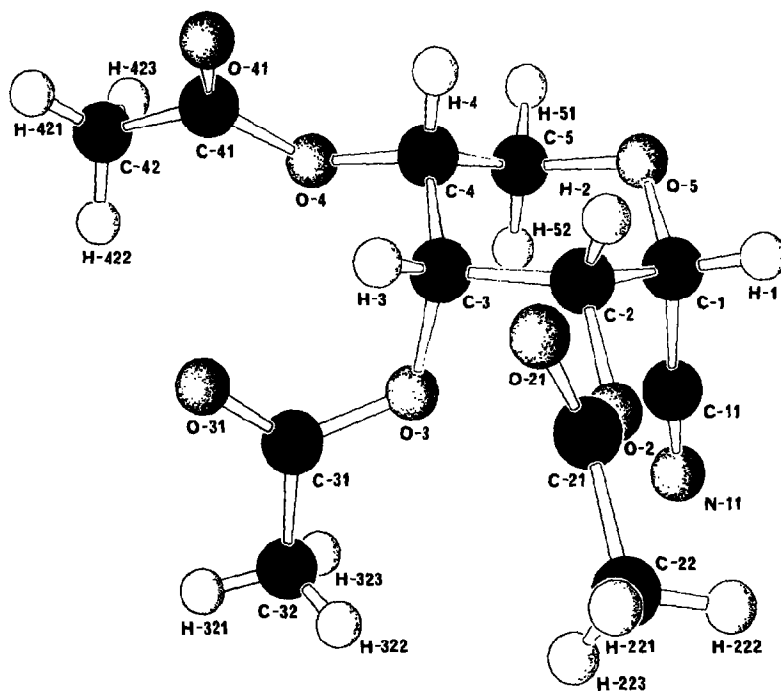


Abb. 4. SCHAKAL-Darstellung¹³ und Bezifferung der Atome von 4.

nachbarten H-Atomen zu beruhen. In **2** wird an C-3 eine fast ideale parallele Anordnung beobachtet, wie auch an C-2 in **1** (s.o.). In beiden Fällen stehen keine vicinalen H-Atome für weitere Wechselwirkungen zur Verfügung. Betrachtet man die Verhältnisse etwas eingehender und vernachlässigt intermolekulare Beziehungen der genannten Art, so ist O-41 in **2** auf H-62 hin orientiert (Abstand 278.7 pm). O-61 nimmt in **2** eine mittlere Stellung zwischen H-61 und H-62 ein (Abstände 251.8 und 254.8 pm). In **3** ist O-31 zu H-2 hin orientiert (Abstand 270.0 pm) und O-41 ist in Richtung auf H-2 und H-61 verdreht (Abstände 284.6 bzw. 286.7 pm). O-61 wiederum nimmt in bezug auf H-61 und H-62 eine annähernde Mittellage ein (Abstände 266.3 bzw. 247.7 pm). In **4** findet sich eine deutliche Orientierung von O-21 nach H-3 (Abstand 284.7 pm) und von O-31 nach H-422 (286.4 pm Abstand). O-41 schließlich neigt sich wiederum H-3 zu (Abstand 287.5). In **5** können Beziehungen zwischen O-31 und H-2 (Abstand 284.3 pm), zwischen O-41 und H-3 (Abstand 286.3 pm) und O-61 und H-61 bzw. H-62 festgestellt werden (Abstände 252.1 bzw. 271.6 pm).

Dieses Bild ist jedoch ohne weitere Betrachtung oben genannter intermolekularer Wechselwirkungen unvollständig. Angeführt werden sollen hier nur solche, die kürzere Bindungsabstände als 250 pm zur Folge haben: O-31–H-4' mit 237.4 pm in **2**, O-31–H-52' mit 248.9 pm in **4** und O-41–H-1' mit 238.9 pm in **5**. Auch der Abstand O-21–H-61' in **5** mit 250.3 pm fällt innerhalb der Fehlergrenzen

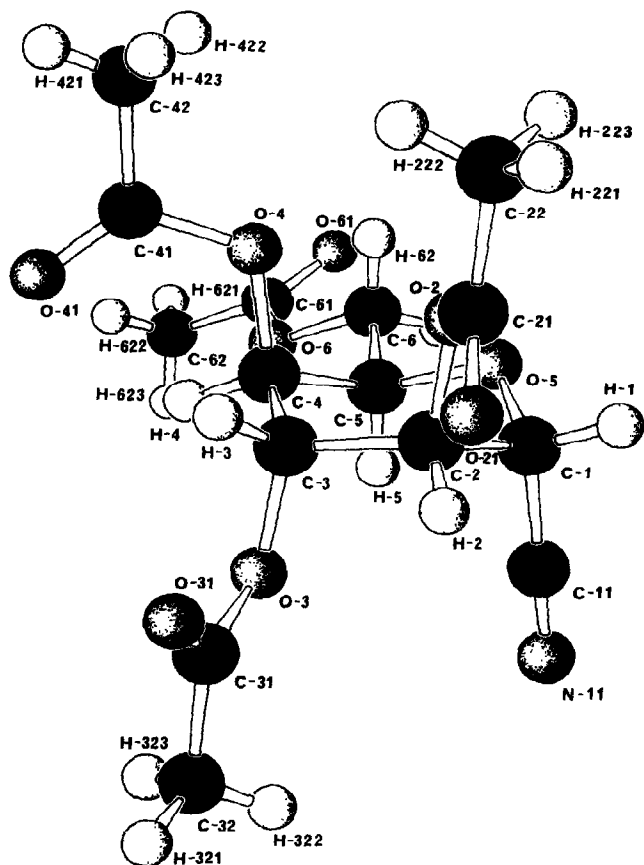


Abb. 5. SCHAKAL-Darstellung¹³ und Bezifferung der Atome von 5.

noch in diesen Bereich. Erhöht man jedoch diesen Wert auf ~ 310 ppm, wie von Jeffrey *et al.*²⁷ jüngst vorgeschlagen, ergeben sich eine Fülle weiterer Brückenbindungen, deren Diskussion aber den Rahmen der vorliegenden Untersuchung sprengen würde.

Sucht man nun nach evtl. Wechselwirkungen zwischen Acetylgruppen und der Nitrilfunktion, so kann ein stabilisierender Effekt nicht belegt werden. Zwar ist das Carbonylsauerstoffatom O-21 in 2 deutlich in Richtung C-11 ausgelenkt (Abstand 332.0 pm), doch findet sich dieser Effekt in 1 nicht in dieser Weise. In 3 weist das Carbonylsauerstoffatom O-21 sogar von C-11 weg. Auf den unerwartet großen Abstand O-3–C-11 in 5 (299.7 pm) bei 1,3-diaxialer Anordnung in Vergleich zum entsprechenden Pentaacetat wurde bereits hingewiesen. (Auch in 4 beträgt dieser Abstand 296.1 pm, liegt aber damit im Bereich der beim α -D-Ribosetetraacetat¹⁷ für die beiden unabhängigen Moleküle beobachteten O-1–O-3-Abstände von 278 bzw. 296 pm).

Insofern müssen die beobachteten Konformerengleichgewichte in Pento-
pyranosylcyaniden⁶ ohne derartige Effekte diskutiert werden, wobei neben einem
eventuellen allenfalls geringen Anomeren Effekt der Cyanogruppe^{7,28} insbesondere
die sterischen Wechselwirkungen unter Berücksichtigung des kleinen A-Faktors²⁹
einer Cyanogruppe konformationsbestimmend sein sollten.

DANK

Die Autoren danken Dr. A. Förtsch für die Darstellung der vermessenen
Substanzen sowie den Mitarbeitern des Rechenzentrums der Universität Hamburg
für ihren Einsatz.

TABELLE VIII

AUSGEWÄHLTE TORSIONSWINKEL^a IN DEN VERBINDUNGEN 1, 2, 3, 4 UND 5^b

Winkel	1	2	3	4	5
<i>(a) Winkel im Pyranosering</i>					
C-1-C-2-C-3-C-4	-50.2	-47.0	-49.6	-47.6	-39.6
C-2-C-3-C-4-C-5	49.2	44.6	51.3	52.3	40.4
C-3-C-4-C-5-O-5	-55.3	-50.9	-57.4	-59.8	-50.4
C-4-C-5-O-5-C-1	65.0	62.5	65.0	63.5	61.9
C-5-O-5-C-1-C-2	-64.1	-67.2	-66.0	-58.8	-61.4
O-5-C-1-C-2-C-3	56.7	58.3	56.5	50.7	49.5
<i>(b) Winkel zwischen Ring-H-Atomen</i>					
H-1-C-1-C-2-H-2	167.5	-179.4	60.9	39.9	-72.0
H-2-C-2-C-3-H-3	-168.9	-169.5	-57.9	-43.6	74.2
H-3-C-3-C-4-H-4	48.7	174.0	172.4	53.9	-71.8
H-4-C-4-C-5-H-5 (H-4-C-4-C-5-H-51)	-55.1	-175.8	-177.3	-43.0	-55.9
H-5-C-5-C-6-H-61 (H-4-C-4-C-5-H-52)	-61.6	-176.6	173.9	-175.6	-60.1
H-5-C-5-C-6-H-62	177.8	66.4	58.9		-178.9
<i>(c) Exocyclisch Winkel</i>					
C-4-C-5-C-6-O-6	-56.8	-174.1	175.4		-64.0
O-5-C-5-C-6-O-6	-178.4	65.6	55.4		172.9
<i>(d) Winkel an den Acetatgruppen</i>					
H-2-C-2-O-2-C-21	-3.2	-17.5	-20.7	37.7	-8.0
C-2-O-2-C-21-O-21	-7.9	-4.0	6.0	-1.6	0.5
H-3-C-3-O-3-C-31	-28.0	-1.7	41.1	24.5	-30.9
C-3-O-3-C-31-O-31	1.0	3.3	1.6	6.6	3.4
H-4-C-4-O-4-C-41	29.9	16.3	20.1	-41.4	28.6
C-4-O-4-C-41-O-41	-1.8	3.7	4.7	6.4	-3.1
H-61-C-6-O-6-C-61	-53.6	-53.6	-65.4		-55.0
H-62-C-6-O-6-C-61	70.9	59.3	49.1		67.2
C-6-O-6-C-61-O-61	3.8	-3.7	-1.4		2.7

^aIn Grad. ^bMittlere Standardabweichungen der Winkel zwischen schweren Atomen in 2 und 3 (4), in 4 (6) und 5 (3).

TABELLE IX

WECHSELWIRKUNGEN ZWISCHEN ZUCKER-H-ATOMEN UND CARBONYL SAUERSTOFFATOMEN

Verbindung	Abstände ^a		
	O-21 ··· H-2	O-31 ··· H-3	O-41 ··· H-4
1	222.3	243.5	237.1
2	234.0	239.7	243.1
3	225.7	245.3	237.0
4	229.2	232.2	242.0
5	225.8	231.8	224.0

^aIn pm.

LITERATUR

- 1 B. HELFERICH UND K. F. WEDEMEYER, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 563 (1949) 139–146; B. HELFERICH UND K. L. BETTIN, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 1159–1160; B. HELFERICH UND W. OST, *Chem. Ber.*, 108 (1975) 2254–2260.
- 2 R. W. MYERS UND Y. C. LEE, *Carbohydr. Res.*, 132 (1984) 61–82.
- 3 F. G. DE LAS HERAS UND P. FERNANDEZ-RESA, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, (1982) 903–907.
- 4 K. UTIMOTO UND T. HORII, *Tetrahedron Lett.*, 23 (1982) 237–238.
- 5 G. GRYNKIEWICZ UND J. N. BEMILLER, *Carbohydr. Res.*, 112 (1983) 324–327; *ibid.*, 124 (1983) c30.
- 6 P. KÖLL UND A. FORTSCH, *Carbohydr. Res.*, in press.
- 7 J. T. EDWARD, *Chem. Ind. (London)*, (1955) 1102–1104; R. U. LEMIEUX, *Pure Appl. Chem.*, 25 (1971) 527–548.
- 8 C. FOCES-FOCES, F. H. CANO UND S. GARCÍA-BLANCO, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 32 (1976) 964–966.
- 9 O. KENNARD, D. G. WATSON UND W. G. TOWN, *J. Chem. Soc.*, (1972) 14–19.
- 10 B. COXON UND H. G. FLETCHER, JR., *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 2637–2642.
- 11 G. M. SHELDRICK, *SHELXS-84, Programs for Crystal Structure Solution*, University of Göttingen, West Germany, 1984.
- 12 G. M. SHELDRICK, *SHELX-76, Programs for Crystal Structure Determination and Refinement*, University of Cambridge, Great Britain, 1976.
- 13 E. KELLER, *SCHAKAL, A Molecule Plot Program*, *Chem. Unserer Zeit*, 14 (1980) 56–60.
- 14 D. CREMER UND J. A. POPLÉ, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 1354–1358.
- 15 S. H. KIM UND G. A. JEFFREY, *Acta Crystallogr.*, 22 (1967) 537–545.
- 16 P. G. JONES, G. M. SHELDRICK, A. J. KIRBY UND R. GLENN, *Z. Kristallogr.*, 161 (1982) 245–251.
- 17 V. J. JAMES UND J. D. STEVENS, *Cryst. Struct. Commun.*, 6 (1977) 241–246.
- 18 P. LUGER UND H. PAULSEN, *Carbohydr. Res.*, 51 (1976) 169–178.
- 19 F. LONGCHAMON, J. OHANESSIAN, D. AVENEL UND A. NEUMAN, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 31 (1975) 2623–2627.
- 20 R. J. MARCHESSAULT UND S. PEREZ, *Biopolymers*, 18 (1979) 2369–2374.
- 21 A. M. MATHIESON, *Tetrahedron Lett.*, (1965) 4137–4143.
- 22 F. LEUNG UND R. H. MARCHESSAULT, *Can. J. Chem.*, 52 (1974) 2516–2521.
- 23 P. LUGER UND H. PAULSEN, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 1579–1589; G. KOTHE, P. LUGER UND H. PAULSEN, *Carbohydr. Res.*, 37 (1974) 283–292.
- 24 P. KÖLL UND J. KOPF, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 3346–3357; J. KOPF UND P. KÖLL, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 37 (1981) 1127–1129.
- 25 T. TAGA, S. SUMIYA, K. OSAKI, T. UTAMARU UND K. KOIZUMI, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 37 (1981) 963–966.
- 26 J. D. OLIVER UND L. C. STRICKLAND, *Acta Crystallogr., Sect. C*, 40 (1984) 820–824.
- 27 G. A. JEFFREY, J. R. RUBLE UND B. SEPEHRNIA, *Carbohydr. Res.*, 144 (1985) 197–203.
- 28 A. J. KIRBY, *The Anomeric Effect and Related Stereoelectronic Effects at Oxygen*, Springer-Verlag, Berlin, 1983, S. 20–21.
- 29 J. A. HIRSCH, *Top. Stereochem.*, 1 (1967) 199–222.