

## Konformationsanalyse, XXI<sup>1)</sup>

# Untersuchungen zur Struktur und Konformation der Xanthogenatgruppe

Peter Luger<sup>a)</sup>, Barbara Elvers<sup>b)</sup> und Hans Paulsen<sup>b)\*</sup>

Institut für Kristallographie, Fachbereich Chemie der Freien Universität Berlin,  
Takustr. 6, D-1000 Berlin 33<sup>a)</sup>, und

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg,  
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13<sup>b)</sup>

Eingegangen am 26. Februar 1979

Von Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2-desoxy-3-*O*-[(methylthio)thiocarbonyl]- $\alpha$ -D-arabinopyranosid (**1**) (triklin *P* 1 mit zwei unabhängigen Molekülen), Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2-desoxy-3-*O*-[(methylthio)thiocarbonyl]- $\alpha$ -D-ribopyranosid (**2**) (rhombisch *P* 2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>) und Methyl-4,6-*O*-benzyliden-3-desoxy-2-*O*-[(methylthio)thiocarbonyl]- $\alpha$ -D-arabinopyranosid (**3**) (rhombisch *P* 2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>) wurden Röntgenstrukturanalysen ausgeführt. Die Xanthogenatgruppe bevorzugt in allen drei Molekülen angenähert eine Konformation, bei der die C=S-Doppelbindung und die Bindung zum entsprechenden geminalen Ringwasserstoffatom *syn*-parallel angeordnet sind. Setzt man bei Anwendung der Dodekantenregel<sup>1)</sup> auf Xanthogenate diese Anordnung voraus, so liefert die Regel zutreffende Resultate. Die im Kristall vorliegenden Konformationen dürften somit auch in Lösung bevorzugt werden.

## Conformational Analysis, XXI<sup>1)</sup>

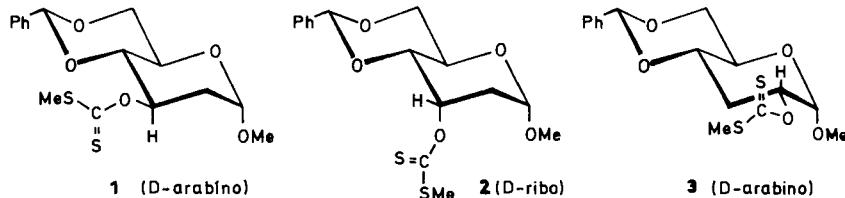
### Investigations of the Structure and Conformation of the Xanthate Group

An *X*-ray analysis of methyl 4,6-*O*-benzylidene-2-deoxy-3-*O*-[(methylthio)thiocarbonyl]- $\alpha$ -D-arabinopyranoside (**1**) (triclinic *P* 1 with two independent molecules), methyl 4,6-*O*-benzylidene-2-deoxy-3-*O*-[(methylthio)thiocarbonyl]- $\alpha$ -D-ribopyranoside (**2**) (rhombic *P* 2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>) and methyl 4,6-*O*-benzylidene-3-deoxy-2-*O*-[(methylthio)thiocarbonyl]- $\alpha$ -D-arabinopyranoside (**3**) (rhombic *P* 2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>) was performed. The xanthate group prefers in all three molecules a conformation in which the C=S double bound and the linkage to the corresponding geminal ring hydrogen atom is almost *syn*-parallelly arranged. If this preferred conformation is considered by applying the dodecant rule<sup>1)</sup> to xanthates, the desired results are obtained. The conformations preferred in crystal will, therefore, also be preferred in solution.

Der Xanthogenat-Chromophor, der bei 355 nm eine Absorption zeigt<sup>2)</sup>, liefert, sofern er durch eine asymmetrische Umgebung gestört wird, sehr gut meßbare Cotton-Effekte. Da Alkohole sich leicht in Xanthogenate überführen lassen, ist diese Gruppe bestens geeignet, um bei chiralen Alkoholen Cotton-Effekte zu bestimmen<sup>3)</sup>. Wir haben eine allgemein gültige Sektorenregel entwickelt, die den Zusammenhang zwischen Vorzeichen des Cotton-Effektes und Molekül-Struktur des Xanthogenats beschreibt<sup>1)</sup>. Hierzu war es notwendig, die genaue Struktur der Xanthogenatgruppe und vor allem

ihre bevorzugte konformative Anordnung im Verhältnis zu den anderen Teilen des Moleküls zu kennen. Aus diesem Grunde wurden von drei ausgewählten Saccharid-Xanthogenaten Röntgenstrukturanalysen angefertigt.

Als geeignete Verbindungen wählten wir Methyl-4,6-O-benzyliden-2-desoxy-3-O-[(methylthio)thiocarbonyl]- $\alpha$ -D-arabinopyranosid (**1**)<sup>1)</sup>, Methyl-4,6-O-benzyliden-2-desoxy-3-O-[(methylthio)thiocarbonyl]- $\alpha$ -D-ribopyranosid (**2**)<sup>1)</sup> und Methyl-4,6-O-benzyliden-3-desoxy-2-O-[(methylthio)thiocarbonyl]- $\alpha$ -D-arabinopyranosid (**3**)<sup>1)</sup> aus. In **1** und **2** konnten eine äquatoriale und eine axial-ständige Xanthogenatgruppe verglichen werden. Von besonderem Interesse war die Stellung der Xanthogenatgruppe im Vergleich zum Pyranose-Ring. Durch Hinzunahme von Verbindung **3** stand eine weitere Modellsubstanz zur Verfügung, bei der die Xanthogenatgruppe in Nachbarschaft zum anomeren Zentrum gebunden war. Von allen drei Substanzen ließen sich geeignete Einkristalle gewinnen.



#### Kristalldaten und Strukturbestimmung

Eine Übersicht über die ermittelten kristallographischen Daten aller drei Verbindungen gibt Tab. 1. Während **2** und **3** in der rhombischen Raumgruppe  $P\bar{1}2_12_1$  mit jeweils einem Molekül in der asymmetrischen Einheit kristallisieren, liegt **1** in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei unabhängigen Molekülen in der Elementarzelle vor. Sowohl wegen der optischen Aktivität der Verbin-

Tab. 1. Kristallographische Daten

| Substanzen                              | <b>1 (D-arabino)</b>  | <b>2 (D-ribo)</b>   | <b>3 (D-arabino)</b>  |
|---|---|---|---|
| Gitterkonstanten                        | $a = 1154.9(3)$ pm<br>$b = 1474.9(4)$ pm<br>$c = 559.3(3)$ pm<br>$\alpha = 100.87(2)$ °<br>$\beta = 104.01(2)$ °<br>$\gamma = 99.10(2)$ ° | $1123.1(3)$ pm<br>$1439.2(3)$ pm<br>$1099.0(3)$ pm                        | $3583.1(9)$ pm<br>$790.3(6)$ pm<br>$615.4(6)$ pm                          |
| Zellvolumen                             | $V = 886.8 \times 10^6$ pm <sup>3</sup>   | $1776.4 \times 10^6$ pm <sup>3</sup>                                      | $1742.6 \times 10^6$ pm <sup>3</sup>                                      |
| Zahl der Moleküle                       | $Z = 2$   | 4   | 4   |
| Röntgendifichte                         | $\rho_x = 1.33$ g/cm <sup>3</sup>   | $1.32$ g/cm <sup>3</sup>  | $1.35$ g/cm <sup>3</sup>  |
| Anzahl der Reflexe                      | 2232*)  | 1854  | 1938  |
| davon unbeobachtet<br>( $I < 2\sigma$ ) | —*)   | 87  | 224   |
| $\Theta$ -Bereich                       | $1.4^\circ \leq \Theta \leq 22.5^\circ$   | $4.5^\circ \leq \Theta \leq 70^\circ$                                     | $4.5^\circ \leq \Theta \leq 71^\circ$                                     |
| Linearer Absorptionskoeffizient         | $\mu = 3.16$ cm <sup>-1</sup><br>für Mo- $K_\alpha$<br>( $\lambda = 0.71068$ Å)   | $28.12$ cm <sup>-1</sup><br>für Cu- $K_\alpha$<br>( $\lambda = 1.5418$ Å) | $28.66$ cm <sup>-1</sup><br>für Cu- $K_\alpha$<br>( $\lambda = 1.5418$ Å) |

\*) Wegen eines Fehlers bei der Datenübertragung sind alle unbeobachteten Reflexe verlorengegangen.

dung als auch nach der statistischen Verteilung der normierten Strukturfaktoren ( $E$ -Werte) scheitert  $P\bar{1}$  als mögliche Raumgruppe aus.

Die Messung der Beugungsintensitäten wurde für **2** und **3** auf einem Lochstreifen-gesteuerten Siemens-Vierkreisdiffraktometer mit  $\text{Cu}-K_{\alpha}$ -Strahlung (Ni-Filter,  $\Theta/2\Theta$  scan-Technik), für **1** auf einem Syntex  $P2_1$ -Vierkreisdiffraktometer mit  $\text{Mo}-K_{\alpha}$ -Strahlung (Graphit-Monochromator,  $\omega$ -scan-Technik) durchgeführt. Neben der üblichen Lorentz- und Polarisationskorrektur wurden die Daten von **2** und **3** noch absorptionskorrigiert.

Die Phasenbestimmung für die beiden rhombischen Strukturen gelang mit Hilfe direkter Methoden durch das Programm MULTAN<sup>4)</sup>. Dieses Programm wurde auch zur Lösung der triklinen Verbindung versucht, blieb jedoch trotz umfangreicher Rechnungen erfolglos.

Die Struktur von **1** wurde daher nach der Schweratom-Methode bestimmt. Aus einer mit ( $E^2 - 1$ )-Werten gerechneten Patterson-Synthese konnten die Differenz- und daraus die Ortsvektoren der vier unabhängigen Schwefel-Positionen ermittelt werden. Die übrige Struktur wurde dann aus anschließenden Differenz-Fourier-Synthesen vervollständigt.

Tab. 2. Atomparameter von Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2-desoxy-3-*O*-[(methylthio)thiocarbonyl]- $\alpha$ -D-arabinopyranosid (**1**). Standardabweichungen in Klammern

| Molekül 1 |            |           |            | Molekül 2 |           |            |            |
|-----------|------------|-----------|------------|-----------|-----------|------------|------------|
| Atom      | X          | Y         | Z          | Atom      | X         | Y          | Z          |
| C 101     | 0.2402(5)  | 0.2190(4) | 0.197 (1)  | C 201     | 0.8361(5) | 0.2182(4)  | 0.492 (1)  |
| O 111     | 0.2620(4)  | 0.2031(3) | -0.0434(7) | O 211     | 0.8143(4) | 0.2332(3)  | 0.2480(8)  |
| C 111     | 0.3124(7)  | 0.1217(5) | -0.101 (1) | C 211     | 0.7643(7) | 0.3141(5)  | 0.220 (1)  |
| C 102     | 0.1651(5)  | 0.2952(4) | 0.206 (1)  | C 202     | 0.9111(5) | 0.1418(4)  | 0.504 (1)  |
| C 103     | 0.2418(4)  | 0.3892(3) | 0.2062(9)  | G 203     | 0.8342(4) | 0.0467(3)  | 0.3300(9)  |
| O 131     | 0.1738(3)  | 0.4641(2) | 0.2509(6)  | O 231     | 0.9023(3) | -0.0276(2) | 0.3696(6)  |
| C 131     | 0.0992(4)  | 0.4831(3) | 0.0550(9)  | C 231     | 0.9782(4) | -0.0470(3) | 0.2290(9)  |
| S 101     | 0.0762(1)  | 0.4364(1) | -0.2434(3) | S 201     | 1.0000(0) | 0.0000(0)  | 0.0000(0)  |
| S 102     | 0.0298(1)  | 0.5711(1) | 0.1802(3)  | S 202     | 1.0466(1) | -0.1347(1) | 0.3356(3)  |
| C 132     | -0.0656(6) | 0.5918(5) | -0.104 (1) | C 232     | 1.1422(6) | -0.1550(5) | 0.217 (1)  |
| C 104     | 0.3554(4)  | 0.4132(3) | 0.4201(9)  | C 204     | 0.7214(4) | 0.0231(3)  | 0.4102(9)  |
| O 141     | 0.4356(3)  | 0.4970(2) | 0.4170(6)  | O 241     | 0.6406(3) | -0.0605(2) | 0.2409(6)  |
| C 161     | 0.5416(4)  | 0.5207(3) | 0.6312(9)  | C 261     | 0.5345(4) | -0.0846(3) | 0.325 (1)  |
| C 162     | 0.6225(4)  | 0.6081(3) | 0.6185(9)  | C 262     | 0.4535(4) | -0.1724(3) | 0.1439(9)  |
| C 163     | 0.6835(5)  | 0.6072(4) | 0.4345(9)  | C 263     | 0.3922(5) | -0.1706(3) | -0.099 (1) |
| C 164     | 0.7598(5)  | 0.6892(4) | 0.430 (1)  | C 264     | 0.3168(5) | -0.2524(4) | -0.264 (1) |
| C 165     | 0.7754(5)  | 0.7733(4) | 0.606 (1)  | C 265     | 0.3018(5) | -0.3363(4) | -0.185 (1) |
| C 166     | 0.7132(5)  | 0.7740(4) | 0.787 (1)  | C 266     | 0.3623(5) | -0.3377(4) | 0.057 (1)  |
| C 167     | 0.6375(4)  | 0.6918(3) | 0.7951(9)  | C 267     | 0.4386(4) | -0.2557(3) | 0.2206(9)  |
| C 105     | 0.4246(4)  | 0.3329(3) | 0.400 (1)  | C 205     | 0.6521(4) | 0.1034(3)  | 0.399 (1)  |
| O 105     | 0.3516(3)  | 0.2456(2) | 0.3984(7)  | O 205     | 0.7251(3) | 0.1907(2)  | 0.5585(7)  |
| C 106     | 0.5354(5)  | 0.3586(4) | 0.625 (1)  | C 206     | 0.5399(5) | 0.0774(4)  | 0.487 (1)  |
| O 161     | 0.6084(3)  | 0.4472(2) | 0.6249(7)  | O 261     | 0.4680(3) | -0.0110(2) | 0.3255(7)  |
| H 101     | 0.195 (4)  | 0.150 (3) | 0.234 (8)  | H 201     | 0.888 (4) | 0.285 (3)  | 0.656 (9)  |
| H 111     | 0.401 (0)  | 0.133 (0) | 0.019 (0)  | H 211     | 0.682 (0) | 0.301 (0)  | 0.238 (0)  |
| H 112     | 0.255 (0)  | 0.061 (0) | -0.090 (0) | H 212     | 0.822 (0) | 0.374 (0)  | 0.343 (0)  |
| H 113     | 0.319 (0)  | 0.107 (0) | -0.271 (0) | H 213     | 0.753 (0) | 0.323 (0)  | 0.045 (0)  |
| H 121     | 0.135 (4)  | 0.300 (3) | 0.355 (9)  | H 221     | 0.993 (5) | 0.169 (3)  | 0.47 (1)   |
| H 122     | 0.080 (5)  | 0.270 (4) | 0.06 (1)   | H 222     | 0.946 (4) | 0.139 (3)  | 0.684 (9)  |
| H 103     | 0.257 (3)  | 0.392 (3) | 0.051 (7)  | H 203     | 0.817 (4) | 0.047 (3)  | 0.149 (7)  |
| H 131     | -0.020 (0) | 0.612 (0) | -0.217 (0) | H 231     | 1.091 (0) | -0.178 (0) | -0.067 (0) |
| H 132     | -0.125 (0) | 0.536 (0) | -0.201 (0) | H 232     | 1.205 (0) | -0.094 (0) | 0.126 (0)  |
| H 133     | -0.101 (0) | 0.644 (0) | -0.054 (0) | H 233     | 1.159 (0) | -0.216 (0) | 0.144 (0)  |
| H 104     | 0.335 (4)  | 0.423 (3) | 0.582 (8)  | H 204     | 0.743 (4) | 0.010 (3)  | 0.599 (8)  |
| H 161     | 0.518 (4)  | 0.529 (3) | 0.799 (9)  | H 261     | 0.569 (4) | -0.093 (3) | 0.508 (8)  |
| H 163     | 0.674 (4)  | 0.556 (3) | 0.313 (9)  | H 263     | 0.403 (4) | -0.117 (3) | -0.161 (9) |
| H 164     | 0.800 (4)  | 0.692 (3) | 0.331 (9)  | H 264     | 0.275 (5) | -0.255 (3) | -0.41 (1)  |
| H 165     | 0.832 (5)  | 0.837 (4) | 0.60 (1)   | H 265     | 0.248 (4) | -0.388 (3) | -0.287 (9) |
| H 166     | 0.727 (5)  | 0.840 (4) | 0.91 (1)   | H 266     | 0.356 (4) | -0.404 (3) | 0.117 (9)  |
| H 167     | 0.590 (4)  | 0.692 (3) | 0.914 (7)  | H 267     | 0.478 (3) | -0.257 (3) | 0.377 (7)  |
| H 105     | 0.455 (4)  | 0.330 (3) | 0.233 (8)  | H 205     | 0.625 (4) | 0.112 (3)  | 0.192 (9)  |
| H 106     | 0.507 (5)  | 0.358 (4) | 0.79 (1)   | H 206     | 0.567 (5) | 0.075 (4)  | 0.66 (1)   |
| H 160     | 0.580 (4)  | 0.314 (3) | 0.620 (8)  | H 260     | 0.490 (5) | 0.129 (4)  | 0.474 (9)  |

[C 72/79, Tab. 2]

Tab. 3. Atomparameter von Methyl-4,6-O-benzyliden-2-desoxy-3-O-[(methylthio)thiocarbonyl]- $\alpha$ -D-ribopyranosid (2) und Methyl-4,6-O-benzyliden-3-desoxy-2-O-[(methylthio)thiocarbonyl]- $\alpha$ -D-arabinopyranosid (3). Standardabweichungen in Klammern

| Atom  | <sup>2</sup> (D-ribo) |           |           | <sup>3</sup> (D-arabino) |           |            |
|-------|-----------------------|-----------|-----------|--------------------------|-----------|------------|
|       | X                     | Y         | Z         | X                        | Y         | Z          |
| C 1   | 0.4833(4)             | 0.6440(4) | 0.7314(5) | C 1                      | 0.8435(1) | -0.0072(6) |
| C 2   | 0.5272(4)             | 0.6996(4) | 0.6230(4) | O 11                     | 0.8389(1) | -0.1723(4) |
| C 3   | 0.4914(4)             | 0.7996(3) | 0.6241(4) | C 11                     | 0.8328(1) | -0.2885(8) |
| C 4   | 0.3595(3)             | 0.8077(3) | 0.6497(4) | C 2                      | 0.8461(1) | 0.1105(5)  |
| C 5   | 0.3293(4)             | 0.7536(3) | 0.7655(4) | O 21                     | 0.8125(1) | 0.0808(3)  |
| C 5   | 0.3573(3)             | 0.6583(2) | 0.7517(3) | C 21                     | 0.8000(1) | 0.2041(5)  |
| C 11  | 0.5306(6)             | 0.6060(4) | 0.9323(6) | S 2                      | 0.7615(1) | 0.1201(2)  |
| O 11  | 0.5499(3)             | 0.6689(2) | 0.8329(3) | S 1                      | 0.8170(1) | 0.3925(1)  |
| O 31  | 0.5516(2)             | 0.8516(2) | 0.7186(2) | C 22                     | 0.7481(1) | 0.2853(7)  |
| C 31  | 0.6614(3)             | 0.8821(3) | 0.6991(4) | C 3                      | 0.8808(1) | 0.0776(5)  |
| S 1   | 0.7346(1)             | 0.8806(1) | 0.5709(1) | C 4                      | 0.9134(1) | 0.0983(5)  |
| S 2   | 0.7111(1)             | 0.9291(1) | 0.8363(1) | O 41                     | 0.9478(1) | 0.0671(3)  |
| C 32  | 0.8507(4)             | 0.9812(4) | 0.7931(5) | C 5                      | 0.9094(1) | -0.0264(5) |
| O 41  | 0.3203(2)             | 0.8992(2) | 0.6586(3) | O 5                      | 0.8761(1) | 0.0146(4)  |
| C 61  | 0.1945(3)             | 0.9027(3) | 0.6784(4) | C 6                      | 0.9428(1) | -0.0109(6) |
| O 61  | 0.1630(3)             | 0.8575(2) | 0.7861(3) | O 61                     | 0.9757(1) | -0.0355(3) |
| C 6   | 0.1955(4)             | 0.7623(4) | 0.7864(5) | C 61                     | 0.9778(1) | 0.0864(5)  |
| C 62  | 0.1570(3)             | 1.0011(3) | 0.6802(5) | C 62                     | 1.0138(1) | 0.0672(5)  |
| C 63  | 0.1044(5)             | 1.0432(4) | 0.5817(5) | C 63                     | 1.0165(1) | 0.1324(6)  |
| C 64  | 0.0723(5)             | 1.1339(5) | 0.5835(6) | C 64                     | 1.0500(1) | 0.1216(6)  |
| C 65  | 0.0940(5)             | 1.1871(4) | 0.6845(7) | C 65                     | 1.0805(1) | 0.0456(6)  |
| C 66  | 0.1435(5)             | 1.1458(4) | 0.7864(6) | C 66                     | 1.0781(1) | -0.0175(6) |
| C 67  | 0.1746(4)             | 1.0564(4) | 0.7849(5) | C 67                     | 1.0449(1) | -0.0067(5) |
| H 1   | 0.474 (4)             | 0.582 (3) | 0.718 (4) | H 1                      | 0.823 (1) | 0.032 (4)  |
| H 21  | 0.503 (4)             | 0.675 (3) | 0.550 (4) | H 101                    | 0.854 (0) | -0.288 (0) |
| H 22  | 0.617 (3)             | 0.692 (3) | 0.611 (3) | H 102                    | 0.809 (0) | -0.259 (0) |
| H 3   | 0.504 (4)             | 0.828 (3) | 0.546 (4) | H 103                    | 0.829 (0) | -0.412 (0) |
| H 4   | 0.319 (3)             | 0.772 (2) | 0.580 (3) | H 2                      | 0.845 (1) | 0.243 (4)  |
| H 5   | 0.370 (3)             | 0.789 (3) | 0.837 (4) | H 201                    | 0.743 (0) | 0.388 (0)  |
| H 601 | 0.163 (4)             | 0.736 (3) | 0.877 (4) | H 202                    | 0.769 (0) | 0.315 (0)  |
| H 602 | 0.166 (6)             | 0.685 (5) | 0.735 (6) | H 203                    | 0.725 (0) | 0.251 (0)  |
| H 61  | 0.160 (3)             | 0.873 (3) | 0.615 (3) | H 31                     | 0.881 (1) | 0.166 (4)  |
| H 63  | 0.099 (3)             | 1.003 (3) | 0.515 (3) | H 32                     | 0.879 (1) | -0.041 (4) |
| H 64  | 0.048 (5)             | 1.176 (4) | 0.521 (5) | H 4                      | 0.914 (1) | 0.229 (4)  |
| H 65  | 0.074 (3)             | 1.254 (3) | 0.680 (4) | H 5                      | 0.909 (1) | -0.158 (4) |
| H 66  | 0.165 (4)             | 1.184 (3) | 0.850 (2) | H 601                    | 0.944 (1) | 0.135 (5)  |
| H 67  | 0.199 (4)             | 1.027 (3) | 0.853 (4) | H 602                    | 0.944 (1) | -0.105 (5) |
| H 111 | 0.538 (4)             | 0.526 (4) | 0.926 (5) | H 61                     | 0.976 (1) | 0.214 (5)  |
| H 112 | 0.460 (5)             | 0.630 (4) | 0.974 (4) | H 63                     | 0.994 (1) | 0.210 (5)  |
| H 113 | 0.595 (4)             | 0.615 (4) | 0.983 (4) | H 64                     | 1.051 (1) | 0.176 (4)  |
| H 321 | 0.868 (4)             | 1.017 (3) | 0.870 (4) | H 65                     | 1.105 (1) | 0.045 (5)  |
| H 322 | 0.918 (4)             | 0.911 (3) | 0.760 (4) | H 66                     | 1.100 (1) | -0.085 (6) |
| H 323 | 0.823 (4)             | 1.052 (3) | 0.741 (4) | H 67                     | 1.043 (1) | -0.056 (5) |

[C 72/79.Tab.3]

Die Verfeinerungs-Rechnungen nach der Methode der kleinsten Quadrate erfolgten mit anisotropen Temperaturfaktoren für die schweren Atome und mit isotropen für die Wasserstoffatome. Bei den Methylprotonen wurden die Temperaturfaktoren aus denen der zugehörigen Kohlenstoffatome bestimmt und konstant gehalten. Nach Konvergenz der Parameter wurden folgende Gütekriterien erreicht: Bei 1 R = 0.028, bei 2 R = 0.040, bei 3 R = 0.037.

In Tab. 2 und 3 sind die Atomkoordinaten und in Tab. 4 die Bindungslängen und -winkel zusammengefaßt. Wo es bei äquivalenten Bindungen, die auch hier keiner weiteren Diskussion bedürfen, vertretbar erschien, wurden nur ihre Mittelwerte angegeben, um die große Datensetze zu reduzieren. Listen der beobachteten und berechneten Strukturparametern und der isotropen und anisotropen Temperaturfaktoren können auf Wunsch von den Verfassern erhalten werden.

Alle Rechnungen wurden mit den Programmsystemen MULTAN<sup>4)</sup> und XRAY 72<sup>5)</sup> auf Rechenanlagen CDC Cyber 72 (Zentraleinrichtung für Datenverarbeitung, ZEDAT, FU Berlin) und Cyber 175 (Wissenschaftliches Rechenzentrum, WRB, Berlin) durchgeführt.

Tab. 4. Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel ( $^{\circ}$ ) der Verbindungen 1, 2 und 3 (ohne Xanthogenatgruppen). Standardabweichungen in Klammern

| Abstände    | Molekül 1 von 1 | Molekül 2 von 1 | 2        | 3        |
|-------------|-----------------|-----------------|----------|----------|
| C 1 - O 11  | 140.9(8)        | 139.5(8)        | 139.0(6) | 138.7(6) |
| C 1 - C 2   | 152.5(8)        | 152.7(8)        | 151.8(7) | 151.7(6) |
| C 1 - O 5   | 143.3(6)        | 143.8(7)        | 144.8(6) | 142.5(4) |
| O 11 - C 11 | 143.1(9)        | 142.4(9)        | 143.5(7) | 142.8(7) |
| C 2 - C 3   | 152.4(7)        | 154.1(6)        | 149.4(7) | 152.0(5) |
| C 3 - C 4   | 148.7(6)        | 149.0(7)        | 151.3(6) | 151.7(5) |
| C 4 - C 5   | 153.2(7)        | 153.3(7)        | 153.0(6) | 151.7(5) |
| C 4 - O 41  | 142.9(6)        | 143.3(5)        | 139.3(5) | 142.9(4) |
| C 5 - O 5   | 142.1(6)        | 142.4(5)        | 141.6(6) | 143.4(4) |
| C 5 - C 6   | 150.3(7)        | 151.5(9)        | 152.5(6) | 151.9(5) |
| C 6 - O 61  | 143.9(7)        | 143.3(6)        | 141.7(6) | 144.0(4) |
| O 61 - C 61 | 142.7(7)        | 142.5(6)        | 139.6(6) | 141.4(5) |
| C 61 - O 41 | 143.3(5)        | 143.3(6)        | 143.0(5) | 142.0(4) |
| C 61 - C 62 | 149.2(7)        | 149.8(6)        | 147.7(7) | 150.6(5) |

| Winkel             | Molekül 1 von 1 | Molekül 2 von 1 | 2        | 3        |
|--------------------|-----------------|-----------------|----------|----------|
| C 2 - C 1 - O 5    | 111.8(4)        | 110.8(5)        | 111.3(4) | 108.6(3) |
| C 2 - C 1 - O 11   | 107.1(5)        | 107.3(5)        | 108.6(4) | 109.5(3) |
| O 5 - C 1 - O 11   | 111.8(5)        | 112.4(4)        | 111.4(4) | 112.9(3) |
| C 1 - O 11 - C 11  | 113.9(5)        | 114.0(5)        | 111.5(4) | 112.6(4) |
| C 3 - C 2 - C 1    | 110.1(4)        | 110.2(4)        | 114.5(4) | 112.0(3) |
| C 4 - C 3 - C 2    | 109.2(4)        | 108.2(4)        | 109.8(4) | 105.5(3) |
| C 5 - C 4 - C 3    | 109.9(4)        | 109.5(4)        | 109.5(3) | 109.4(3) |
| C 3 - C 4 - O 41   | 111.6(4)        | 110.8(4)        | 113.3(3) | 110.2(3) |
| C 5 - C 4 - O 41   | 107.4(4)        | 106.8(3)        | 110.7(3) | 109.2(3) |
| C 4 - C 5 - O 5    | 111.8(4)        | 111.6(4)        | 110.8(4) | 108.3(3) |
| C 4 - C 5 - C 6    | 107.8(4)        | 107.7(5)        | 107.6(4) | 109.5(3) |
| O 5 - C 5 - C 6    | 109.1(5)        | 109.0(4)        | 108.4(4) | 109.2(3) |
| C 5 - O 5 - C 1    | 112.4(4)        | 112.2(4)        | 111.9(3) | 111.8(3) |
| O 61 - C 6 - C 5   | 108.6(5)        | 108.4(5)        | 109.5(4) | 107.0(3) |
| C 61 - O 61 - C 6  | 111.9(4)        | 112.3(4)        | 112.8(4) | 111.1(3) |
| O 41 - C 61 - O 61 | 110.8(3)        | 110.5(4)        | 111.3(3) | 110.9(3) |
| O 41 - C 61 - C 62 | 108.3(4)        | 108.5(4)        | 108.5(3) | 108.2(3) |
| O 61 - C 61 - C 62 | 107.9(4)        | 108.1(4)        | 111.3(4) | 110.3(3) |
| C 4 - O 41 - C 61  | 110.4(4)        | 110.3(4)        | 110.9(3) | 109.2(3) |

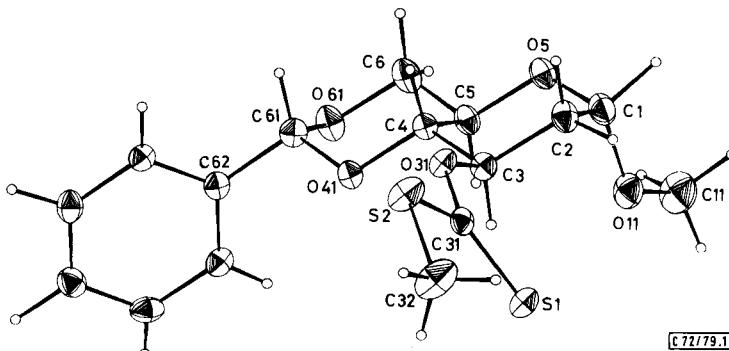
  

| Mittelwerte                | Molekül 1 von 1 | Molekül 2 von 1 | 2          | 3          |
|----------------------------|-----------------|-----------------|------------|------------|
| C - H( $sp^3$ ohne Methyl) | 1.02 ( 7)       | 1.05 ( 7)       | 1.02 (12)  | 1.07 ( 7)  |
| C - H(Methyl)              | 0.99 ( 4)       | 1.02 ( 4)       | 1.10 (14)  | 1.01 ( 3)  |
| C - C( $sp^2$ )            | 1.385 ( 6)      | 1.382 ( 7)      | 1.372 (24) | 1.381 ( 6) |
| C - H( $sp^2$ )            | 0.95 (10)       | 0.93 ( 9)       | 0.94 ( 3)  | 1.05 ( 4)  |
| C - C - C( $sp^2$ )        | 120.1 ( 9)      | 120.2 ( 5)      | 120.4 ( 3) | 120.0 ( 5) |

[C 72/79, Tab. 4]

## Diskussion der Struktur

In den Abb. 1 – 3 sind die drei verschiedenen Molekülstrukturen mit ihren Schwingungsellipsoiden wiedergegeben. Von der Substanz 1 ist nur das Molekül 1 der beiden



[C 72/79, 1]

Abb. 1. Struktur von Methyl-4,6-O-benzylidene-2-desoxy-3-O-[(methylthio)thiocarbonyl]- $\alpha$ -D-arabinopyranosid (1). Es wird Molekül 1 gezeigt

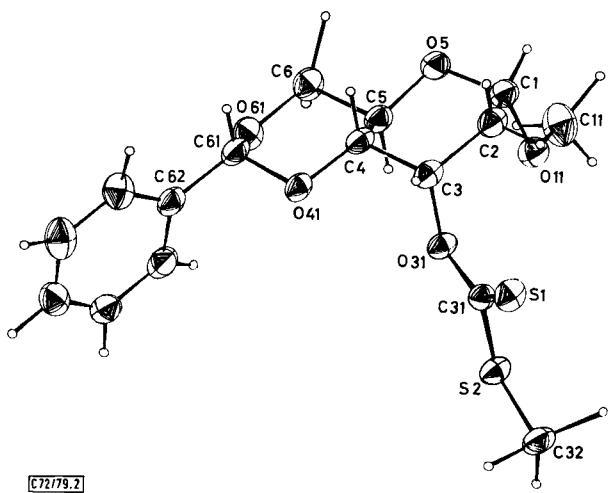


Abb. 2. Struktur von Methyl-4,6-O-benzyliden-2-desoxy-3-O-[(methylthio)thiocarbonyl]- $\alpha$ -D-ribopyranosid (2)

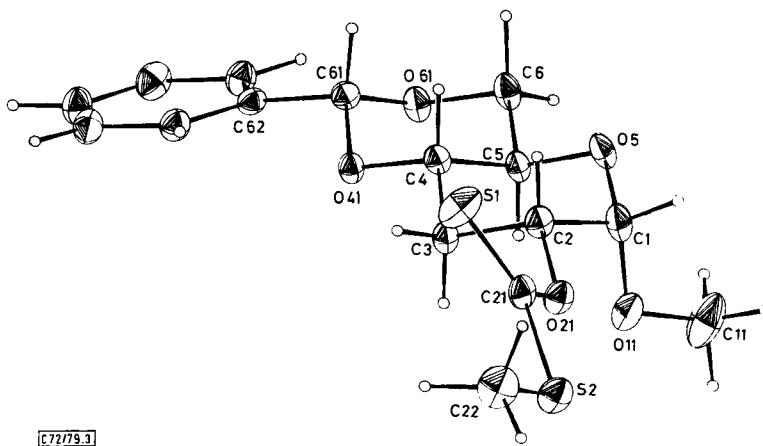


Abb. 3. Struktur von Methyl-4,6-O-benzyliden-3-desoxy-2-O-[(methylthio)thiocarbonyl]- $\alpha$ -D-arabinopyranosid (3)

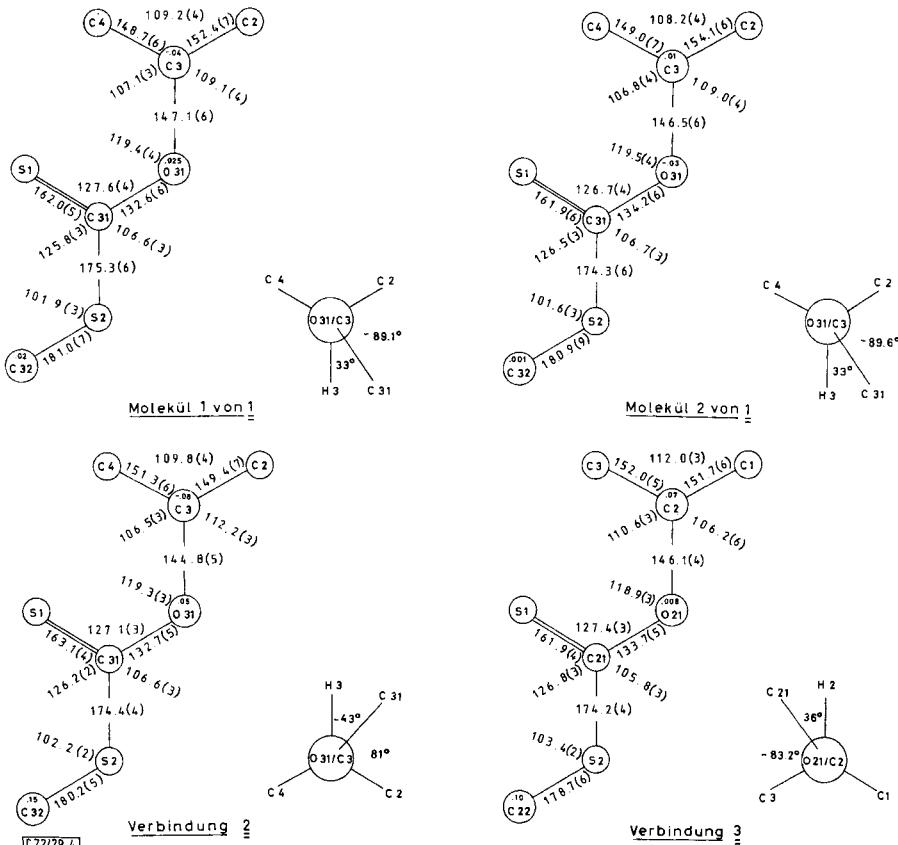
unabhängigen Moleküle wiedergegeben. Aus den Abbildungen und den Torsionswinkeln der Tab. 5 geht hervor, daß die Pyranose-Ringe alle eine praktisch ungestörte  $^4C_1$ -Sesselgeometrie einnehmen. Auch der 1,3-Dioxan-Ring der Benzyliden-Gruppen nimmt die normale Sesselform ein. Die Phenyl-Gruppe steht, wie bisher angenommen, in allen Fällen äquatorial. Bei 1 und 2 ist der Phenyl-Ring etwa parallel zur Bindung C61 – H61, beim Molekül 3 dagegen eher parallel zur Bindung C61 – O61 angeordnet.

Von der O-Methyl-Gruppe am anomeren Zentrum ist bei allen drei Molekülen die Bindung O11 – C11 zum Ringsauerstoff O5 verdreht. Dieses läßt auf die Wirkung des

Tab. 5. Torsionswinkel ( $^{\circ}$ ) der Verbindungen 1, 2 und 3. Standardabweichungen in Klammern

| Winkel                  | Molekül 1 von 1 | Molekül 2 von 1 | 2          | 3          |
|-------------------------|-----------------|-----------------|------------|------------|
| C 1 - C 2 ... C 3 - C 4 | - 55.5(6)       | - 56.8(6)       | - 48.8(5)  | - 57.1(4)  |
| C 2 - C 3 ... C 4 - C 5 | 56.3(7)         | 57.2(5)         | 52.8(5)    | 59.0(4)    |
| C 3 - C 4 ... C 5 - O 5 | - 57.8(6)       | - 59.2(5)       | - 60.8(4)  | - 63.3(4)  |
| C 4 - C 5 ... O 5 - C 1 | 57.4(6)         | 58.2(6)         | 62.2(5)    | 64.2(4)    |
| C 5 - O 5 ... C 1 - C 2 | - 56.6(6)       | - 57.6(5)       | - 55.5(5)  | - 60.8(4)  |
| O 5 - C 1 ... C 2 - C 3 | 55.2(6)         | 56.4(6)         | 49.4(5)    | 58.2(4)    |
| C 5 - C 4 ... O41 - C61 | - 62.1(5)       | - 63.0(4)       | - 58.7(4)  | - 59.5(4)  |
| C 4 - O41 ... C61 - O61 | 61.5(5)         | 62.0(5)         | 60.3(4)    | 63.5(3)    |
| O41 - C61 ... O61 - C 6 | - 61.4(5)       | - 61.9(4)       | - 60.0(5)  | - 64.6(4)  |
| C61 - O61 ... C 6 - C 5 | 58.1(6)         | 57.9(6)         | 57.5(5)    | 59.4(4)    |
| O61 - C 6 ... C 5 - C 4 | - 58.3(6)       | - 58.3(6)       | - 53.4(5)  | - 55.6(4)  |
| C 6 - C 5 ... C 4 - O41 | 60.8(6)         | 61.2(5)         | 55.4(5)    | 57.0(4)    |
| C11 - O11 ... C 1 - O 5 | 68.0(5)         | 68.7(5)         | 69.1(5)    | 64.4(4)    |
| C11 - O11 ... C 1 - C 2 | - 169.3(4)      | - 169.3(4)      | - 168.0(4) | - 174.5(3) |
| C63 - C62 ... C61 - O41 | - 69.5(6)       | - 69.9(6)       | 100.8(5)   | 37.5(5)    |
| C63 - C62 ... C61 - O61 | 50.5(6)         | 50.0(7)         | - 136.4(5) | 159.0(3)   |
| C67 - C62 ... C61 - O41 | 110.9(5)        | 110.8(5)        | - 79.0(5)  | - 145.9(4) |
| C67 - C62 ... C61 - O61 | - 120.2(5)      | - 129.3(5)      | 43.8(5)    | - 24.5(5)  |

[E 72/79, Tab. 5]



*exo*-anomeren Effektes schließen. Der Torsionswinkel C11 – O11 – C1 – O5 beträgt bei den beiden Molekülen von Substanz **1** 68.0° bzw. 68.7°, bei Substanz **2** 69.1° und bei Substanz **3** 64.4°. Diese Winkel entsprechen denen von anderen  $\alpha$ -D-Glycosiden.

Das besondere Interesse gilt der Anordnung der Xanthogenatgruppen. Bereits die Abb. 1 – 3 lassen erkennen, daß die C = S-Doppelbindung der Xanthogenatgruppe bei allen drei Verbindungen etwa *syn*-parallel mit dem entsprechenden vicinal gebundenen Ringwasserstoff angeordnet ist. Die Xanthogenatgruppe selbst weist eine planare Anordnung auf.

In Abb. 4 sind die Bindungswinkel und Abstände der Xanthogenatgruppe angegeben. Die beiden oberen Zeichnungen entsprechen den beiden Molekülen von **1**, die unteren den Substanzen **2** und **3**. Von den Bindungswinkeln um das zentrale C-Atom ist der Winkel O31 – C31 – S2 bzw. O21 – C21 – S2 mit etwa 106° etwas kleiner als die beiden anderen Bindungswinkel, die bei 127 – 126° liegen. Diese leichten Unterschiede sind auf Grund des Doppelbindungscharakters der Bindung C31 – S1 bzw. C21 – S1 zu erwarten. Diese Bindung zeigt mit 162 pm auch eine deutliche Verkürzung gegenüber der anderen Kohlenstoff-Schwefel-Bindung C31 – S2 bzw. C21 – S2, für die ein Wert von etwa 175 pm gefunden wird. Die weiteren Kohlenstoff-Abstände entsprechen denen einer normalen Ester-Gruppe.

Der wichtigste Befund, die genaue Stellung der Xanthogenat-Gruppe zum Pyranose-Ring, ist aus den Newman-Projektionen zu entnehmen, die zu den einzelnen vier Zeichnungen der Abb. 4 jedem Molekül rechts unten angefügt wurden. Aus dem Torsionswinkel H3 – C3 – O31 – C31 bzw. bei **3** H2 – C2 – O21 – C21 ist zu ersehen, wie weit die Bindungen C31 – S1 und C3 – H3 bzw. C21 – S1 und C2 – H2 *syn*-parallel angeordnet sind. Bei Verbindung **1** wird hier ein Torsionswinkel von + 33°, bei **2** von – 43° und bei **3** von + 36° gefunden. Dieses sind aber Schwankungen, wie sie auch bei Kristallstrukturen von Pyranoseacetaten beobachtet werden<sup>6)</sup>.

Prinzipiell kann nach den Befunden davon ausgegangen werden, daß die genannte Anordnung der *syn*-Parallelstellung von C31 – S1 mit C3 – H3 (C21 – S1 und C2 – H2) die bevorzugte Konformation im Kristall darstellt. Damit verhält sich die Xanthogenatgruppe ganz entsprechend wie eine Acetat- oder Benzoatgruppe<sup>7)</sup>. Wie bei diesen beiden Substanzgruppen erscheint es daher sinnvoll, auch eine Bevorzugung dieser Anordnung für die Xanthogenatgruppe in Lösung anzunehmen. Für eine Anwendung der Dodekantenregel zur Beschreibung der Chiralität des Xanthogenat-Chromophors sollte daher von dieser Anordnung ausgegangen werden.

Wie die vorhergehende Untersuchung zeigt<sup>1)</sup>, führt bei mehr als 30 Saccharid-Xanthogenaten die Anwendung der Dodekantenregel zu einer richtigen Voraussage des Vorzeichens des beobachteten Cotton-Effektes, wenn man die oben diskutierte Stellung der Xanthogenatgruppe als die bevorzugte Konformation voraussetzt. Hierbei beeinträchtigen geringe Schwankungen der Torsionswinkel von 30 – 40°, wie sie im Kristall nach Abb. 4 gefunden wurden, die Voraussage der Dodekantenregel nicht. Dieses wurde anhand von Molekülmodellen sorgfältig überprüft. Die guten übereinstimmenden Ergebnisse bei der Anwendung der Dodekantenregel lassen umgekehrt darauf schließen, daß die Voraussetzung der hier diskutierten bevorzugten Konformation auch als zutreffend anzusehen ist. Dies würde aber bedeuten, daß sich die bevorzugten Konformationen im Kristall und in der Lösung nicht wesentlich unterscheiden.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Priv.-Doz. Dr. J. Pickardt von der TU Berlin sei für die Intensitätsmessungen der einen Verbindung, Fräulein U. Ahlers für die Hilfe bei den Computerrechnungen gedankt.

## Literatur

- 1) XX. Mitteil.: H. Paulsen, B. Elvers, H. Redlich, E. Schüttpelz und G. Snatzke, Chem. Ber. **112**, 3842 (1979), vorstehend.
- 2) L. Tschugaeff, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**, 2244 (1909).
- 3) B. Sjöberg, D. J. Cram, L. Wolf und C. Djerassi, Acta Chem. Scand. **16**, 1079 (1962).
- 4) P. Main, M. Woolfson und R. Germain, A Computer Program for the Automatic Solution of Crystal Structures, Univ. of York 1971.
- 5) J. M. Stewart, G. J. Kruger, H. L. Ammon, C. H. Dickinson und S. R. Hall, X-RAY System Version of June 1972. Techn. Rep. TR-192. Computer Center Univ. of Maryland.
- 6) P. Luger und H. Paulsen, Chem. Ber. **107**, 1589 (1974); Acta Crystallogr., Sect. B **32**, 2774 (1976).
- 7) P. Luger, P. L. Durette und H. Paulsen, Chem. Ber. **107**, 2615 (1974).

[72/79]