

1,3,4-Tri-*O*-acetyl-2-desoxy-2-fluor- α -D-xylopyranose

VON GABRIELE KOTHE UND PETER LUGER

Institut für Kristallographie der Freien Universität Berlin, Takustrasse 6, 1 Berlin 33, Deutschland (BRD)

UND HANS PAULSEN

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, 2 Hamburg 13, Deutschland (BRD)

(Eingegangen am 10. Oktober 1975; angenommen am 14. April 1976)

Abstract. C₁₁O₇H₁₅F, monoclinic, $P2_1$, $a=12.219$ (3), $b=5.636$ (4), $c=10.266$ (4) Å, $\beta=105.80$ (2)°, $Z=2$, $D_x=1.35$ g cm⁻³. The title compound originates in small quantities in the synthesis of 2,3,4-tri-*O*-acetyl- β -D-xylopyranosyl fluoride. It was identified by this X-ray analysis to be 1,3,4-tri-*O*-acetyl-2-desoxy-2-fluoro- α -D-xylopyranose. The pyranosyl chair has the normal ⁴C₁ (*D*) conformation with the fluorine atom in an equatorial position and the acetoxy group at C(1) axial.

Einleitung. Bei der Umsetzung von 2,3,4-Tri-*O*-acetyl- α -D-xylopyranosylbromid mit Silberfluorid in Acetonitril wird nach Lundt & Pedersen (1966) 2,3,4-Tri-*O*-acetyl- β -D-xylopyranosylfluorid erhalten. Neben diesem Hauptprodukt ist jedoch in kleiner Menge ein Nebenprodukt vorhanden, das im NMR-Spektrum (Hall & Manville, 1969) auch an schwachen, aber nicht analysierbaren Signalen zu erkennen ist. Nach mehrfachem Umkristallisieren des erhaltenen 2,3,4-Tri-*O*-acetyl- β -D-xylopyranosylfluorids wurden bei genauer Prüfung der Kristalle wenige, offenbar schwerer lösliche Kristalle (Smp. 115°) gefunden, die nicht mit dem 2,3,4-Tri-*O*-acetyl- β -xylopyranosylfluorid identisch wa-

ren, was schon äusserlich an ihrem nadelförmigen Habitus zu erkennen war, der deutlich von dem des Hauptprodukts abwich. Da an dem Hauptprodukt im Rahmen unserer Untersuchungen an Halogenzuckern (Luger, Durette & Paulsen, 1974; Kothe, Luger & Paulsen, 1974) ohnehin eine Röntgenstrukturanalyse beabsichtigt war, wurde das Nebenprodukt zur Klärung seiner chemischen Identität von uns ebenfalls röntgenographisch untersucht.

Die Röntgenintensitäten an einem Kristall der Grösse 0,6 × 0,15 × 0,1 mm wurden mit Ni-gelilterter Cu K α -Strahlung ($\lambda=1.5418$ Å) an einem Siemens-Vierkreisdiffraktometer (AED) nach der Fünfwertmethode vermessen. Im θ -Bereich 4,5° < θ < 71° wurden 1409 symmetrieunabhängige Reflexe registriert. Von ihnen wurden 138 als unbeobachtet eingestuft, da ihre Intensitäten kleiner als die doppelten statistischen Fehler waren.

Die Phasenbestimmung wurde unter Benutzung der Tangens-Formel (Karle & Hauptman, 1956) mit den Programmen *NORMSF*, *SINGEN*, *TANGEN* des Programmsystems X-RAY 72 (Stewart, Kruger, Ammon, Dickinson & Hall, 1972) durchgeführt. Nach Verfeinerung der Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Fluor-

Tabelle 1. Atomkoordinaten und thermische Parameter (Standardabweichungen in Klammern)

Die U_{ij} (Å) beziehen sich auf den anisotropen Temperaturfaktor der Form

$$\exp [-2\pi^2(U_{11}a^{*2}h^2 + U_{22}b^{*2}k^2 + U_{33}c^{*2}l^2 + 2U_{12}a^*b^*hk + 2U_{13}a^*c^*hl + 2U_{23}b^*c^*kl) \times 10^{-2}].$$

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
C(1)	-0,0025 (3)	0,3392 (9)	0,7345 (4)	4,2 (2)	6,7 (4)	5,7 (2)	0,3 (2)	1,5 (2)	-0,4 (2)
O(11)	0,9322 (2)	0,1235 (6)	0,7102 (3)	3,7 (1)	6,0 (2)	6,2 (2)	0,6 (2)	1,8 (1)	0,3 (2)
C(11)	0,8201 (3)	0,1444 (10)	0,7038 (4)	4,4 (2)	6,7 (3)	5,2 (2)	0,5 (2)	1,9 (2)	1,3 (2)
O(12)	0,7794 (3)	0,3258 (7)	0,7299 (3)	5,5 (2)	7,3 (3)	9,7 (2)	1,1 (2)	3,5 (2)	-0,2 (2)
C(12)	0,7585 (4)	-0,0803 (11)	0,6596 (5)	5,7 (2)	7,5 (4)	7,4 (3)	-0,5 (3)	2,8 (2)	0,8 (3)
C(2)	0,0952 (3)	0,3066 (9)	0,6688 (4)	4,1 (2)	5,3 (3)	4,7 (2)	-0,3 (2)	0,8 (2)	-0,4 (2)
F(2)	0,0513 (2)	0,2418 (-)	0,5294 (2)	6,7 (1)	10,1 (3)	6,2 (1)	0,4 (2)	1,3 (1)	0,5 (2)
C(3)	0,1783 (3)	0,1200 (9)	0,7410 (3)	3,7 (2)	5,3 (3)	4,4 (3)	-0,3 (2)	1,3 (1)	-0,3 (2)
O(31)	0,2763 (2)	0,1257 (6)	0,6888 (2)	3,5 (1)	5,4 (1)	5,5 (1)	-0,3 (1)	1,4 (1)	-0,5 (1)
C(31)	0,3011 (3)	-0,0710 (10)	0,6289 (4)	5,6 (2)	6,2 (3)	5,8 (2)	-0,2 (3)	2,3 (2)	-1,0 (2)
O(32)	0,2441 (4)	-0,2426 (9)	-0,6113 (5)	15,7 (4)	7,8 (3)	18,8 (4)	-5,1 (3)	13,1 (4)	-6,3 (3)
C(32)	0,2441 (4)	-0,0470 (11)	0,5862 (4)	5,1 (2)	9,1 (4)	6,6 (2)	0,4 (3)	2,1 (2)	-1,1 (3)
C(4)	0,2178 (3)	0,1880 (9)	0,8905 (4)	4,3 (2)	7,0 (4)	4,5 (2)	0,4 (2)	0,6 (2)	-0,5 (2)
O(41)	0,2900 (2)	-0,0038 (6)	0,9579 (3)	5,6 (2)	6,6 (3)	5,0 (1)	0,3 (2)	0,4 (1)	0,1 (4)
C(41)	0,3733 (4)	0,0582 (11)	0,0706 (4)	4,7 (2)	8,3 (4)	4,6 (2)	0,2 (2)	1,0 (2)	0,9 (3)
O(42)	0,3855 (3)	0,2535 (9)	0,1136 (3)	7,2 (2)	9,0 (3)	6,8 (2)	0,4 (2)	-1,1 (2)	-1,1 (2)
C(42)	0,4428 (4)	-0,1536 (12)	0,1282 (5)	6,1 (3)	10,4 (5)	7,5 (3)	1,5 (3)	0,9 (2)	2,1 (3)
C(5)	0,1151 (3)	0,2058 (13)	0,9472 (4)	5,5 (2)	12,2 (5)	4,8 (2)	1,5 (3)	1,4 (3)	-0,6 (3)
O(6)	0,0384 (2)	0,3838 (7)	0,8732 (3)	5,7 (2)	9,8 (3)	6,1 (2)	1,3 (2)	1,9 (1)	-2,7 (2)

Tabelle 1 (Fort.)

	x	y	z	$U (\text{\AA}^2 \times 10^3)$
H(1)	0,956 (3)	0,496 (8)	0,686 (3)	5 (1)
H(2)	0,141 (2)	0,462 (8)	0,682 (3)	4 (1)
H(3)	0,140 (3)	-0,052 (8)	0,736 (3)	5 (1)
H(4)	0,267 (3)	0,351 (8)	0,896 (4)	6 (1)
H(51)	0,685 (3)	0,033 (10)	0,939 (4)	8 (1)
H(52)	0,144 (4)	0,327 (11)	0,059 (4)	11 (2)
H(11)	0,753 (8)	-0,102 (18)	0,561 (9)	4 (2)
H(12)	0,785 (7)	-0,194 (16)	0,715 (8)	5 (2)
H(13)	0,665 (6)	-0,049 (16)	0,658 (9)	5 (2)
H(14)	0,704 (8)	-0,110 (18)	0,734 (8)	14 (3)
H(15)	0,703 (11)	-0,027 (26)	0,555 (12)	11 (4)
H(16)	0,798 (5)	-0,198 (15)	0,642 (8)	7 (2)
H(31)	0,399 (7)	0,082 (17)	0,537 (9)	3 (2)
H(32)	0,469 (13)	-0,086 (28)	0,649 (15)	2 (5)
H(33)	0,421 (8)	-0,235 (22)	0,567 (10)	8 (3)
H(34)	0,479 (13)	-0,209 (27)	0,646 (16)	20 (6)
H(35)	0,388 (6)	-0,103 (18)	0,495 (7)	4 (2)
H(36)	0,434 (7)	0,108 (18)	0,600 (9)	1 (2)
H(41)	0,517 (7)	-0,077 (18)	0,208 (10)	5 (2)
H(42)	0,410 (9)	-0,276 (25)	0,163 (13)	6 (2)
H(43)	0,478 (15)	-0,268 (38)	0,071 (17)	22 (7)
H(44)	0,499 (7)	-0,098 (20)	0,116 (11)	11 (3)
H(45)	0,444 (14)	-0,173 (36)	0,243 (15)	19 (8)
H(46)	0,421 (8)	-0,315 (21)	0,039 (11)	6 (3)

atome mit anisotropen Temperaturfaktoren konnten alle Wasserstoffatome aus einer Differenz-Fouriersynthese ermittelt werden. Eine sinnvolle Deutung an den Methylkohlenstoffatomen war jedoch erst möglich, nachdem eine Verteilung der Wasserstoffatome an den Acetylgruppen auf zwei Lagen angenommen wurde. Dabei steht eine Methylgruppe gestaffelt zu dem Sauerstoff des Zuckerrestes und im anderen Fall gestaffelt zur Carbonylgruppe des Acetylrestes. Beide Lagen sind zu je 50% besetzt. Ähnliche Befunde erhielten wir auch schon an anderen acetyl-substituierten Zuckerverbindungen (Luger & Paulsen, 1974; Luger, Kothe & Paulsen, 1974).

Nach Abschluss der Verfeinerungen, in die die Wasserstoffatome mit isotropen Temperaturfaktoren einbezogen wurden, betrug der R -Wert 4,3%. Die beobachteten Reflexe wurden mit dem Gewicht $W=1$, die un beobachteten mit dem Gewicht $W=0$ versehen.

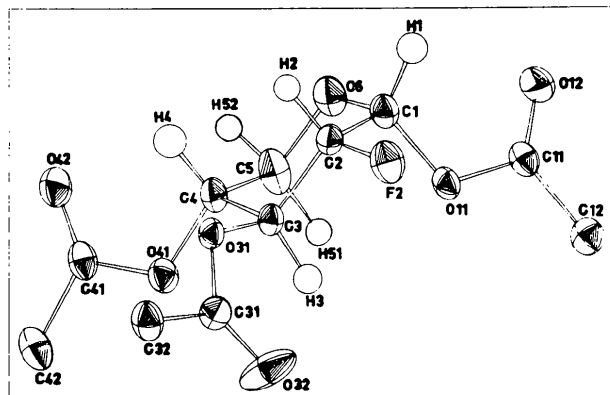


Fig. 1. Molekülmodell von 1,3,4-Tri-O-acetyl-2-desoxy-2-fluor- α -D-xylopyranose [gezeichnet mit dem Plotterprogramm MOLPLOT (Huttner & Schelle, 1971)].

Alle Berechnungen erfolgten auf einer CDC Cyber 72 der Zentraleinrichtung für Datenverarbeitung der FU Berlin mit dem Programmsystem X-RAY 72. Die endgültigen Atomparameter sind in Tabelle 1 angegeben.*

Diskussion. In Fig. 1 ist das Molekülmodell dargestellt. Wie das Ergebnis dieser Röntgenstrukturanalyse zeigt, erweist sich die Verbindung als 1,3,4-Tri-O-acetyl-2-desoxy-2-fluor- α -D-xylopyranose.

Die Bildung einer 2-Fluor-Verbindung ist sehr überraschend, und ein einfacher Reaktionsweg kann hierfür nicht angegeben werden. Möglicherweise bildet sich aus dem 2,3,4-Tri-O-acetyl- α -D-xylopyranosylbromid ein 3,4-Di-O-acetyl- α -D-xylal, das intermediär gebildetes Acetylfluorid anlagert. Vergleichsuntersuchungen über einen derartigen ungewöhnlichen Reak-

* Die Liste der Strukturparameter ist bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31802: 10 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, England.

Tabelle 2. Bindungslängen (\AA) und -winkel ($^\circ$), Standardabweichungen in Klammern

C(1)—C(2)	1,534 (6)	C(2)—C(1)—O(6)	111,4 (3)
C(1)—O(6)	1,398 (5)	C(2)—C(1)—O(11)	106,5 (4)
C(1)—O(11)	1,438 (6)	C(2)—C(1)—H(2)	103 (2)
C(1)—H(1)	1,07 (7)	O(6)—C(1)—O(11)	110,9 (4)
O(11)—C(11)	1,358 (5)	O(6)—C(1)—H(1)	108 (2)
C(11)—O(12)	1,199 (7)	O(11)—C(1)—H(1)	117 (2)
C(11)—C(12)	1,480 (8)	C(11)—O(11)—C(1)	116,1 (4)
C(2)—F(2)	1,433 (4)	O(11)—C(11)—O(12)	122,5 (5)
C(2)—C(3)	1,509 (6)	O(11)—C(11)—C(12)	111,3 (4)
C(2)—H(2)	1,03 (4)	O(12)—C(11)—C(12)	126,2 (4)
C(3)—O(31)	1,440 (5)	C(1)—C(2)—F(2)	110,2 (3)
C(3)—C(4)	1,527 (5)	C(1)—C(2)—H(2)	107 (2)
C(3)—H(3)	1,07 (4)	F(2)—C(2)—H(2)	113 (2)
O(31)—C(31)	1,342 (6)	C(1)—C(2)—C(3)	111,6 (3)
C(31)—O(32)	1,177 (7)	C(3)—C(2)—H(2)	105 (2)
C(31)—C(32)	1,485 (7)	F(2)—C(2)—C(3)	109,4 (3)
C(4)—O(41)	1,447 (5)	C(2)—C(3)—O(31)	108,6 (3)
C(4)—C(5)	1,524 (6)	C(2)—C(3)—H(3)	112 (2)
C(4)—H(4)	1,09 (4)	C(2)—C(3)—C(4)	107,7 (4)
O(41)—C(41)	1,362 (5)	O(31)—C(3)—H(3)	113 (3)
C(41)—O(42)	1,180 (8)	O(31)—C(3)—C(4)	107,5 (3)
C(41)—C(42)	1,491 (8)	H(3)—C(3)—C(4)	107 (2)
C(5)—O(6)	1,440 (7)	C(3)—O(31)—C(31)	117,8 (4)
C(5)—H(51)	1,12 (5)	O(31)—C(31)—C(32)	112,6 (4)
C(5)—H(52)	1,30 (5)	O(31)—C(31)—O(32)	123,4 (5)
		C(32)—C(31)—O(32)	124,0 (5)
		C(3)—C(4)—O(41)	106,1 (4)
		C(3)—C(4)—H(4)	106 (2)
		C(3)—C(4)—C(5)	109,4 (3)
		O(41)—C(4)—H(4)	111 (2)
		O(41)—C(4)—C(5)	108,9 (4)
		H(4)—C(4)—C(5)	115 (2)
		C(4)—O(41)—C(41)	115,6 (4)
		C(42)—C(41)—O(42)	126,8 (4)
		C(42)—C(41)—O(41)	110,2 (5)
		C(4)—C(5)—O(6)	109,3 (4)
		C(5)—O(6)—C(1)	114,4 (4)
		H(51)—C(5)—H(52)	115 (2)
		C(4)—C(5)—H(51)	112 (2)
		C(4)—C(5)—H(52)	108 (2)
		O(6)—C(5)—H(51)	109 (2)
		O(6)—C(5)—H(52)	95 (2)

Mittelwerte an den Methylgruppen

Bindung C—H 1,03 (11)

Winkel H—C—C 110 (7)

H—C—H 110 (10)

tionsablauf liegen aber zur Zeit noch nicht vor. Die Röntgenstrukturanalyse ermöglichte somit die Strukturaufklärung des nur in wenigen Kristallen gebildeten Nebenproduktes.

Die 1,3,4-Tri-*O*-acetyl-2-desoxy-2-fluor- α -D-xylopyranose weist im Kristall eine normale Sesselkonformation 4C_1 (*D*) auf. Das Fluor ist am C(2) äquatorial, die *O*-Acetylgruppe am C(1) axial gebunden. Es liegt somit die α -D-xylo-Konfiguration vor. Die Acetylgruppen nehmen eine Stellung ein wie sie auch bei anderen Zuckercetaten gefunden wurden (Luger & Paulsen, 1974). Die C=O-Bindung der Acetylgruppen verläuft jeweils etwa parallel zur benachbarten C-H-Bindung des Rings. Die Bindungsabstände im Pyranosering (Tabelle 2) entsprechen den normalen Werten.

Es ist zu bemerken, dass der Abstand C(1)–O(6) mit 1,389 Å etwas kleiner ist als der von C(5)–O(6) mit 1,440 Å. Man könnte geneigt sein, hier einen 'Back-Donation-Effekt' zu vermuten, der bei axialer Gruppe an C(1) die C(1)–O(6)-Bindung verkürzt, was auch zur Verstärkung des anomeren Effektes führt. Die Daten sind jedoch etwas kritisch zu bewerten, da beim Tri-*O*-benzoyl- β -D-xylopyranosylbromid, bei dem ein derartiger Effekt vorhanden ist, die Abstandsdiﬀerenz der entsprechenden Bindungen mit 0,088 Å deutlich grösser ist (Luger, Durette & Paulsen, 1974). Messungen an D-Arabinose-tetraacetaten, bei denen die α - und β -Form vermessen wurden, zeigen, dass sowohl bei äquatorialer wie bei axialer Stellung des Substituenten am C(1) die C(1)–O(6)-Bindung etwas kleiner ist. Die Werte lauten: α -Form mit äquatorialer OAc-Gruppe C(1)–O(6) 1,409,

C(5)–O(6) 1,422 Å (James & Stevens, 1974*a*) und β -Form mit axialer OAc-Gruppe C(1)–O(6) 1,395, C(5)–O(6) 1,429 Å (James & Stevens, 1974*b*). Sicher sind noch weitere Abstandswerte in diesem Sinne zu vergleichen. Bei der untersuchten Verbindung dürfte die gefundene Abstandsdiﬀerenz aber schwerlich auf einen den anomeren Effekt verstärkenden 'Back-Donation-Effekt' zurückzuführen sein.

Literatur

- HALL, L. D. & MANVILLE, J. F. (1969). *Canad. J. Chem.* **47**, 19–30.
 HUTTNER, G. & SCHELLE, S. (1971). *MOLPLOT-Programm*. Technische Univ., München.
 JAMES, V. J. & STEVENS, J. D. (1974*a*). *Cryst. Struct. Commun.* **3**, 187–190.
 JAMES, V. J. & STEVENS, J. D. (1974*b*). *Cryst. Struct. Commun.* **3**, 19–22.
 KARLE, J. & HAUPTMAN, H. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 635–651.
 KOTHE, G., LUGER, P. & PAULSEN, H. (1974). *Carbohydr. Res.* **37**, 283–292.
 LUGER, P., DURETTE, P. L. & PAULSEN, H. (1974). *Chem. Ber.* **107**, 2615–2625.
 LUGER, P., KOTHE, G. & PAULSEN, H. (1974). *Chem. Ber.* **107**, 2626–2634.
 LUGER, P. & PAULSEN, H. (1974). *Chem. Ber.* **107**, 1579–1589.
 LUNDT, K. & PEDERSEN, C. (1966). *Mikrochem. Acta*, S. 126–132.
 STEWART, J. M., KRUGER, G. J., AMMON, H. L., DICKINSON, C. & HALL, S. R. (1972). X-RAY system – version of June 1972. Tech. Rep. TR-192, Computer Science Center, Univ. of Maryland.

Acta Cryst. (1976). B32, 2712

2,2'-Bipyridyltriphenylphosphinegold(I) Hexafluorophosphate

BY W. CLEGG

Department of Inorganic Chemistry, The University, Newcastle upon Tyne, NE1 7RU, England

(Received 5 April 1976; accepted 17 April 1976)

Abstract. [(C₁₀N₂H₈)Au{P(C₆H₅)₃}] [PF₆], triclinic, $P\bar{1}$; $a=11.025$ (1), $b=11.248$ (1), $c=12.045$ (2) Å, $\alpha=81.63$ (1), $\beta=71.98$ (1), $\gamma=72.57$ (1)°; $Z=2$, $D_o=1.85$, $D_c=1.87$ g cm⁻³. The Au atom is in a highly distorted three-fold planar coordination, with an asymmetrically bonded bidentate bipyridyl ligand [Au–N, 2.166 (2), 2.406 (2) Å] and a triphenylphosphine ligand [Au–P, 2.212 (1) Å] producing widely differing P–Au–N angles [157.1 (1), 130.4 (1)°].

Introduction. Initial cell dimensions were determined from precession photographs (Mo $K\alpha$ radiation). There were no systematic absences; the centrosymmetric space group $P\bar{1}$ was indicated by the statistical distribution of E values, and confirmed by successful structure refinement.

A thin plate 0.4 × 0.4 × 0.04 mm (dominant faces {010}) was sealed in a Lindemann glass tube and mounted on a Hilger–Watts Y290 four-circle diffractometer, with c misaligned slightly from the spindle (φ) axis. Cell parameters and the orientation matrix were refined by least squares from 12 reflexions ($2\theta > 37^\circ$) (Busing & Levy, 1967). Intensities were collected for all unique reflexions with $2\theta \leq 55^\circ$ (Mo $K\alpha$ radiation, Zr filter, $\lambda=0.71069$ Å, θ – 2θ scan mode, 2s count at each of 80 steps of 0.01° in θ , background counts of 40s at each end of the scan). Three standard reflexions showed <1% intensity decay during the collection; linear decay functions were calculated and applied. Absorption corrections were applied by a Gaussian integration method (Sheldrick, 1975) ($\mu=59.71$ cm⁻¹, 512 grid points, transmission factors ranging from