

MAYERLE, J. J. & CLARKE, T. C. (1978). *Acta Cryst.* B34, 143–147.
 SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX*. A program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge.
 SONDEIMER, F., AMIEL, Y. & WOLOVSKY, R. (1957). *J. Am. Chem. Soc.* 79, 6263–6267.

WEGNER, G. (1969). *Z. Naturforsch. Teil B*, 24, 824–832.
 WEGNER, G. (1971). *Makromol. Chem.* 145, 85–94.
 WEGNER, G. (1977). *Chemistry and Physics of One-dimensional Metals*, edited by H. J. KELLER, pp. 297–314. New York: Plenum.
 WILLIAMS, R. L., ANDO, D. J., BLOOR, D. & HURSTHOUSE, M. B. (1979). *Acta Cryst.* B35, 2072–2074.

Acta Cryst. (1979). B35, 2079–2087

Konformation von 2,3,4-Tri-*O*-benzoyl- β -D-xylopyranosylfluorid und 2,3,4-Tri-*O*-acetyl- β -D-xylopyranosylfluorid im Kristall

VON GABRIELE KOTHE UND PETER LUGER

Institut für Kristallographie der Freien Universität Berlin, Takustrasse 6, 1 Berlin 33, Bundesrepublik Deutschland

UND HANS PAULSEN

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

(Eingegangen am 23. Februar 1978; angenommen am 25. April 1979)

Abstract

In the course of conformational studies on xylopyranosyl halides the crystal structures of 2,3,4-tri-*O*-benzoyl- β -D-xylopyranosyl fluoride ($C_{26}H_{21}FO_7$) (III) and 2,3,4-tri-*O*-acetyl- β -D-xylopyranosyl fluoride ($C_{11}H_{13}FO_7$) (VI) were determined by X-ray diffraction. (III) is triclinic, space group *P*1, with lattice constants $a = 11.152$ (5), $b = 10.028$ (5), $c = 10.897$ (4) Å, $\alpha = 90.20$ (1), $\beta = 111.87$ (1), $\gamma = 89.30$ (1)°, $Z = 2$. (VI) is orthorhombic, space group *P*2₁2₁2₁, with lattice constants $a = 16.190$ (7), $b = 11.210$ (6), $c = 7.353$ (4) Å, $Z = 4$. Solution of the phase problem and refinement were carried out for (VI) without difficulty. For (III), however, the structure could be solved in *P*1̄, although it could be proven from chemical reasons and from the result of the refinement that *P*1 must be the correct space group. The two independent molecules of this structure are related almost centrosymmetrically, with the deviation from this symmetry caused mainly by the F atoms. (III) has the all-axial ¹C₄ conformation and (VI) the equatorial ⁴C₁ conformation in the crystal although for both molecules the ¹C₄ conformation dominates in solution.

Einleitung

Die 2,3,4-Tri-*O*-acyl- β -D-xylopyranosylhalogenide weisen in Lösung (Chloroform) eine Konformer-

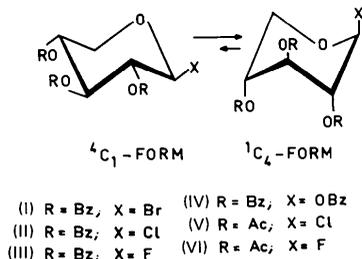
verteilung auf, bei der die ungewöhnliche tetraaxiale ¹C₄-Konformation bevorzugt vorhanden ist. So liegen, wie die Tabelle 1 zeigt, die Tri-*O*-benzoyl-pyranosylhalogenide (I), (II) und (III) praktisch vollständig, die Tri-*O*-acetyl-pyranosylhalogenide zu etwa 80% in der ¹C₄-Konformation vor. Zum Vergleich ist in Tabelle 1 das Tetrabenzoat (IV) mit aufgeführt, bei dem die Konformationsanteile ausgeglichener sind. Als Ursache für die starke Bevorzugung der tetraaxialen ¹C₄-Konformation können folgende zwei Effekte angeführt

Tabelle 1. Konformation von substituierten Xylopyranosen in Lösung und im Kristall

Verbindung	¹ C ₄ -Anteil in Lösung	Konformation im Kristall	Literatur
(I)	90%	¹ C ₄	(1) (2)
(II)	98	² S ₀	(3) (4)
(III)	98	¹ C ₄	vorliegende Arbeit (5)
(IV)	50	¹ C ₄	(4) (6)
(V)	79	⁴ C ₁	(7) (8) (9)
(VI)	84	⁴ C ₁	vorliegende Arbeit (5)

Literatur: (1) Luger, Durette & Paulsen (1974); (2) Bock, Pedersen & Rasmussen (1973); (3) Luger, Kothe & Paulsen (1976); (4) Durette & Horton (1971); (5) Hall & Manville (1969); (6) Luger, Kothe & Paulsen (1977); (7) Kothe, Luger & Paulsen (1974); (8) Holland, Horton & Jewell (1967); (9) Paulsen, Garrido-Espinosa, Trautwein & Heyns (1968).

werden: Der anomere Effekt, der bei Pyranosylhalogeniden am grössten ist, destabilisiert die inverse 4C_1 -Form. Weiterhin ist die 1,3-diaxiale Wechselwirkung zweier *O*-Acyl-Gruppen relativ klein (etwa 4,2–6,3 kJ mol⁻¹) und nicht ausreichend, um die 1C_4 -Form entgegen dem anomeren Effekt genügend zu destabilisieren (Paulsen, Luger & Heiker, 1979).



Die 1,3-diaxiale Wechselwirkung ist aber von der Art der Substituenten an den beiden Hydroxyl-Gruppen abhängig. So ist die 1,3-diaxiale Wechselwirkung zweier Methoxy-Gruppen eindeutig erheblich höher als die zweier Acyloxy-Gruppen (Paulsen & Friedmann, 1972). Ein Vergleich der Konformationsgleichgewichte der Benzoyl- und Acetyl-Derivate der Pentopyranosen führt ferner zu der Annahme, dass die 1,3-Diaxialwirkung zweier Benzoyloxy-Gruppen gegenüber zweier Acetyloxy-Gruppen auch unterschiedlich sein müsste, wenn auch die Ursache hierfür zur Zeit noch nicht genau bekannt ist. Die 1,3-Diaxialwechselwirkung ist bei zwei Benzoyloxy-Gruppen um etwa 1,7–2,5 kJ mol⁻¹ geringer anzusetzen als bei zwei Acetyloxy-Gruppen (Paulsen, Luger & Heiker, 1979). Dies würde mit den unterschiedlichen Anteilen an 1C_4 -Form für die Benzoate und Acetate in Tabelle 1 übereinstimmen.

Im Vergleich zum Verhalten in Lösung sind die Konformationsverhältnisse im Kristall ungewöhnlich. Während das Tri-*O*-benzoyl-pyranosylbromid (I), wie erwartet, in der 1C_4 -Form kristallisiert, liegt das entsprechende Chlorid (II) in einer selten auftretenden 'twist'-Konformation 2S_0 im Kristall vor. Eine Diskussion der Bindungsverhältnisse bei (II) lässt erkennen, dass hier der anomere Effekt für das Chlor eine Anordnung erzwingt, die einer Axialstellung in der 1C_4 -Form entspricht. Der andere Teil des Moleküls ist dann nicht vollständig invertiert. Das Tri-*O*-acetylpyranosylchlorid (V) kristallisiert unerwarteter Weise in der tetraäquatorialen 4C_1 -Konformation.

In der vorliegenden Arbeit werden die Kristallstrukturanalysen der beiden Fluoride (III) und (VI) beschrieben. In Tabelle 1 ist das Ergebnis bereits vorweggenommen. Es liegt der einzige Fall vor, bei dem das Tri-*O*-benzoyl-pyranosylfluorid (III) in der tetraaxialen 1C_4 -Form und das Tri-*O*-acetylpyranosylfluorid (VI) dazu konträr in der tetraäquatorialen 4C_1 -Form kristallisiert. Die in Tabelle 1 aufgenommene Tetra-*O*-benzoyl-Verbindung (IV), bei der in Lösung

ausgeglichene Konformationsverhältnisse vorliegen, kristallisiert in der 1C_4 -Form, was darauf hindeutet, dass die axiale Anordnung bei Benzoyl-Gruppen allgemeiner begünstigt ist.

Bestimmung der Struktur

2,3,4-Tri-*O*-benzoyl- β -D-xylopyranosylfluorid (III) wurde aus 2,3,4-Tri-*O*-benzoyl- α -D-xylopyranosylbromid (Fletcher & Hudson, 1947) durch Umsetzung mit Silberfluorid erhalten (Pedersen, 1963). Die wichtigsten kristallographischen Daten sind in Tabelle 2 angegeben. Filmaufnahmen dieser Verbindung zeigten bei verschiedenen Kristallorientierungen keine höhere als Friedel-Symmetrie, so dass auf das Vorliegen eines triklinen Gitters zu schliessen war. Obwohl wegen der optischen Aktivität der Verbindung eigentlich nur *P1* als mögliche Raumgruppe in Frage kam, wiesen die bei der Berechnung der *E*-Werte im *NORMAL*-Teil von *MULTAN* (Main, Woolfson & Germain, 1971) routinemässig durchgeführten Tests mit hoher Wahrscheinlichkeit auf das Vorliegen eines Symmetriezentrums hin. Mit einer daraufhin versuchten zentrosymmetrischen Phasenbestimmung (*MULTAN*, *CONVERGE*- und *FASTAN*-Teil) konnte auch die Struktur gelöst werden, nur wurden an dem einzigen in *P1* vorhandenen unabhängigen Molekül sowohl am C(1) als auch am C(5) (Fig. 1, Formel *a*) Elektronendichtemaxima gefunden, die das Gewicht eines halben Fluoratoms hatten. Dieses Ergebnis wird durch die Vorgabe des Symmetriezentrums präjudiziert und kann in der Raumgruppe *P1* durchaus chemisch sinnvoll gedeutet werden. Nimmt man bei Vorliegen der Raumgruppe *P1* an, dass bei einer Anordnung, wie sie

Tabelle 2. Kristallographische Daten

	Tri- <i>O</i> -benzoyl- β -D-xylopyranosylfluorid (III)	Tri- <i>O</i> -acetyl- β -D-xylopyranosylfluorid (VI)
Summenformel	$C_{26}H_{21}FO_7$	$C_{11}H_{15}FO_7$
Raumgruppe	<i>P1</i>	$P2_12_12_1$
Gitterkonstanten	$a = 11,152 (5) \text{ \AA}$ $b = 10,028 (5)$ $c = 10,897 (4)$ $\alpha = 90,20 (1)^\circ$ $\beta = 111,87 (1)$ $\gamma = 89,30 (1)$	$a = 16,190 (7) \text{ \AA}$ $b = 11,210 (6)$ $c = 7,353 (4)$
Zellvolumen	1131 \AA^3	1335 \AA^3
Z	2	4
D_x	1,35 Mg m ⁻³	1,37 Mg m ⁻³
D_m (Schwebemethode)	1,32	1,33
Molekulargewicht	464,43	278,23
Messdaten	Siemens AED, Fünfwertmethode, Cu $K\alpha$, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, Ni-Filter	Siemens AED, Fünfwertmethode, Cu $K\alpha$, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, Ni-Filter
θ Bereich	5°–70°	4,5°–70°
Unabhängige Reflexe	3902	1309
Unbeobachtete Reflexe, $I \leq 2\sigma_I$	734	124
R-wert $\{R = \sum_h F_o(h) - F_c(h) / \sum_h F_o(h) \}$	3,7%	3,4%

in Fig. 1, Formel (a) und (b), angegeben wird, die Fluoratome jeweils nur an C(1) und nur an C(5') gebunden sind, so ergeben sich die Formeln (c) und (d) der Fig. 1. Diese stellen aber zwei identische Moleküle in der 1C_4 -Konformation dar, wie die Formeln (e) und (f) der Fig. 1 zeigen. Dieses letztgenannte Modell konnte dann auch ohne wesentliche Schwierigkeiten verfeinert werden. Die Rechnungen nach der Methode der kleinsten Quadrate (CRYLSQ-Teil des XRAY 72-Systems; Stewart, Kruger, Ammon, Dickinson & Hall, 1972) wurden mit einer Bewichtung durchgeführt, nach deren Anwendung $W\Delta F$ nicht mehr von $|F|$ abhängt. Die Gewichtsfunktion lautete $W = (0,109 + 0,015|F_o| + 0,8 \times 10^{-4}|F_o|^2)^{-1}$. Für die aus Differenz-Fourier-Synthesen bestimmten Wasserstoffatome wurden isotrope, sonst anisotrope Temperaturfaktoren verwendet. Nach Konvergenz aller Parameter wurde ein R -Wert von 3,7% erhalten. Die Standardabweichungen für die Bindungslängen der Nichtwasserstoffatome betragen 0,005–0,006 Å.

Die durch die in Tabelle 2 angegebenen Gitterkonstanten definierte Elementarzelle kann auf die 'positiv reduzierte Form' (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1969) gebracht werden durch die Transformation $\mathbf{a}_r = -\mathbf{b}$, $\mathbf{b}_r = \mathbf{c}$, $\mathbf{c}_r = -\mathbf{a}$.

Die Gitterkonstanten der reduzierten Zelle lauten dann: $a_r = 10,028$, $b_r = 10,897$, $c_r = 11,152$ Å, $\alpha_r = 68,13$, $\beta_r = 89,30$, $\gamma_r = 89,80^\circ$.

2,3,4-Tri-*O*-acetyl- β -D-xylopyranosylfluorid (VI) wurde nach Lundt & Pedersen (1966) aus 2,3,4-Tri-*O*-acetyl- α -D-xylopyranosylbromid und Silberfluorid in Acetonitril dargestellt. Dabei entsteht in Spuren als Nebenprodukt 1,3,4-Tri-*O*-acetyl-2-desoxy-2-fluor- α -D-xylopyranose, dessen chemische Identität von uns röntgenographisch bestimmt wurde (Kothe, Luger &

Paulsen, 1976). Aus Tabelle 2 sind die wesentlichen kristallographischen Daten von (VI) zu entnehmen.

Die Struktur konnte mit direkten Methoden unter Benutzung von *MULTAN* gelöst werden. Die kleinste Quadrate-Verfeinerung der Schweratome mit zunächst isotropen, dann anisotropen Temperaturfaktoren ergab einen R -Wert von 7,5%. Danach wurden alle Wasserstoffatome aus einer Differenz-Fourier-Synthese ermittelt und in die weitere Verfeinerung mit isotropen Temperaturfaktoren einbezogen. Während jeweils drei Wasserstofflagen an den Methylkohlenstoffatomen C(22) und C(42) eindeutig bestimmbar waren, zeigte die Umgebung von C(32) eine stark verschmierte Differenzelektronendichte. Daher wurden hier zwei verschiedene Anordnungen der Wasserstoffatome angenommen, die zu je 50% besetzt sind. Dabei steht eine Methylgruppe entweder ekliptisch mit dem Estersauerstoffatom O(31) oder im anderen Fall ekliptisch zur Carbonylgruppe des Acetylrestes. Der gleiche Effekt wurde von uns bereits an verschiedenen Acetylpyranosederivaten beobachtet (Luger, Kothe & Paulsen, 1974; Luger & Paulsen, 1974; Kothe, Luger & Paulsen, 1976).

Der endgültige R -Wert betrug 3,4% für die beobachteten Reflexe. In die Verfeinerungen wurden alle beobachteten Reflexe sowie alle unbeobachteten mit $|F_c| > |F_o|$ mit der trivialen Bewichtung $W \equiv 1$ einbezogen.

Atomformfaktoren wurden jeweils der Standardroutine im *DATRDN*-Link des XRAY 72-Systems entnommen (Cromer & Mann, 1968; Stewart, Davidson & Simpson, 1965). Die Koordinaten der Schweratome von (III) und (VI) sind den Tabellen 3 und 4 zu entnehmen.*

* Die vollständigen Tabellen der Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren beider Strukturen sind zusammen mit der Liste der Strukturdaten bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 34423: 32 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

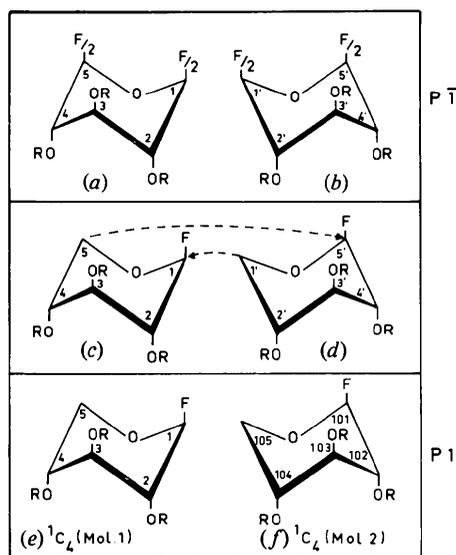


Fig. 1. Veranschaulichung des Symmetrieproblems beim Tri-*O*-benzoyl- β -D-xylopyranosylfluorid.

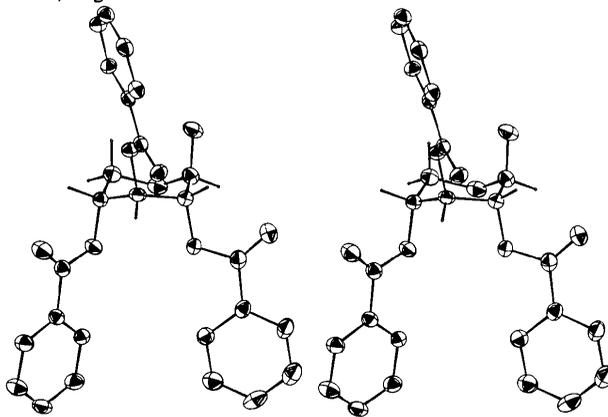


Fig. 2. Stereobildpaar eines Moleküls von Tri-*O*-benzoyl- β -D-xylopyranosylfluorid. Wasserstoffatome an den Phenylringen sind zugunsten der Klarheit der Zeichnung weggelassen.

Tabelle 3. Relative Atomkoordinaten von Tri-O-benzoyl-β-D-xylopyranosylfluorid (III) mit Standardabweichungen in Klammern

	x	y	z		x	y	z
F(1)	0,0024 (2)	0,9995 (3)	0,6182 (2)	F(101)	0,8090 (3)	-0,1144 (2)	0,2077 (3)
C(1)	0,0288 (4)	0,8978 (4)	0,7111 (4)	C(101)	0,8033 (4)	-0,0027 (4)	0,1296 (4)
C(2)	0,1169 (4)	0,7973 (4)	0,6807 (4)	C(102)	0,6985 (3)	0,0870 (4)	0,1453 (3)
O(20)	0,1190 (3)	0,6770 (3)	0,7535 (3)	O(120)	0,6677 (3)	0,1808 (3)	0,0364 (3)
C(21)	0,0204 (4)	0,5900 (4)	0,6970 (4)	C(121)	0,5430 (3)	0,2233 (4)	-0,0130 (3)
O(21)	-0,0612 (3)	0,6092 (3)	0,5903 (3)	O(121)	0,4639 (3)	0,1871 (3)	0,0295 (3)
C(22)	0,0295 (3)	0,4760 (4)	0,7838 (4)	C(122)	0,5175 (3)	0,3160 (3)	-0,1261 (3)
C(27)	-0,0584 (4)	0,3752 (4)	0,7377 (5)	C(123)	0,6112 (4)	0,3519 (4)	-0,1730 (4)
C(26)	-0,0581 (5)	0,2667 (5)	0,8160 (6)	C(124)	0,5832 (4)	0,4382 (4)	-0,2783 (4)
C(25)	0,0290 (6)	0,2638 (4)	0,9450 (6)	C(125)	0,4614 (5)	0,4872 (4)	-0,3388 (4)
C(24)	0,1174 (5)	0,3637 (5)	0,9924 (5)	C(126)	0,3654 (5)	0,4496 (5)	-0,2967 (5)
C(23)	0,1189 (4)	0,4704 (4)	0,9126 (4)	C(127)	0,3907 (4)	0,3628 (5)	-0,1899 (4)
C(3)	0,2544 (3)	0,8412 (3)	0,7261 (3)	C(103)	0,7407 (3)	0,1614 (3)	0,2749 (3)
O(30)	0,2702 (2)	0,9365 (2)	0,6332 (2)	O(130)	0,7284 (2)	0,0660 (2)	0,3668 (2)
C(31)	0,2972 (3)	0,8867 (3)	0,5320 (3)	O(131)	0,7025 (3)	0,2339 (3)	0,4923 (2)
O(31)	0,3000 (3)	0,7681 (2)	0,5130 (3)	C(131)	0,7046 (4)	0,1173 (4)	0,4719 (4)
C(32)	0,3216 (3)	0,9911 (3)	0,4494 (3)	C(132)	0,6805 (3)	0,0099 (3)	0,5521 (3)
C(33)	0,3568 (4)	0,9492 (4)	0,3446 (3)	C(133)	0,6429 (4)	0,0470 (4)	0,6552 (3)
C(34)	0,3819 (4)	1,0452 (4)	0,2673 (3)	C(134)	0,6181 (4)	-0,0479 (5)	0,7339 (4)
C(35)	0,3724 (4)	1,1779 (5)	0,2913 (4)	C(135)	0,6285 (4)	-0,1797 (4)	0,7086 (4)
C(36)	0,3372 (4)	1,2175 (4)	0,3937 (4)	C(136)	0,6630 (4)	-0,2186 (4)	0,6048 (4)
C(37)	0,3134 (4)	1,1251 (3)	0,4740 (3)	C(137)	0,6907 (4)	-0,1230 (4)	0,5265 (4)
C(4)	0,3006 (3)	0,9169 (3)	0,8580 (3)	C(104)	0,8829 (3)	0,2057 (4)	0,3244 (3)
O(40)	0,3334 (2)	0,8219 (2)	0,9647 (2)	O(140)	0,8819 (2)	0,3241 (3)	0,2498 (3)
C(41)	0,4562 (3)	0,7760 (4)	1,0118 (4)	C(141)	0,9797 (4)	0,4092 (4)	0,3033 (4)
O(41)	0,5336 (3)	0,8080 (3)	0,9664 (3)	O(141)	1,0635 (3)	0,3914 (4)	0,4107 (3)
C(42)	0,4824 (3)	0,6833 (3)	1,1246 (3)	C(142)	0,9723 (3)	0,5235 (4)	0,2141 (4)
C(43)	0,3873 (3)	0,6467 (3)	1,1699 (3)	C(147)	1,0611 (4)	0,6268 (4)	0,2590 (5)
C(44)	0,4180 (4)	0,5605 (4)	1,2765 (4)	C(146)	1,0574 (4)	0,7274 (4)	0,1743 (6)
C(45)	0,5413 (4)	0,5114 (4)	1,3370 (4)	C(145)	0,9689 (5)	0,7323 (4)	0,0487 (6)
C(46)	0,6362 (5)	0,5481 (5)	1,2925 (5)	C(144)	0,8792 (5)	0,6330 (5)	0,0031 (5)
C(47)	0,6059 (4)	0,6334 (4)	1,1852 (4)	C(143)	0,8805 (4)	0,5301 (4)	0,0863 (4)
C(5)	0,2006 (4)	1,0115 (4)	0,8672 (4)	C(105)	0,9704 (4)	0,1025 (4)	0,3019 (4)
O(5)	0,0766 (3)	0,9481 (3)	0,8361 (3)	O(105)	0,9207 (3)	0,0532 (3)	0,1670 (3)

Tabelle 4. Relative Atomkoordinaten von Tri-O-acetyl-β-D-xylopyranosylfluorid (VI) mit Standardabweichungen in Klammern

	x	y	z
F(1)	0,9177 (1)	0,6580 (2)	-0,9809 (3)
C(1)	0,9055 (2)	0,7577 (3)	-0,8774 (6)
C(2)	0,8550 (2)	0,7264 (3)	-0,7113 (5)
O(21)	0,7733 (1)	0,6893 (2)	-0,7631 (3)
C(21)	0,7568 (2)	0,5704 (3)	-0,7596 (6)
O(22)	0,8090 (2)	0,4973 (2)	-0,7346 (5)
C(22)	0,6675 (3)	0,5474 (4)	-0,7898 (10)
C(3)	0,8459 (2)	0,8347 (3)	-0,5906 (5)
O(31)	0,8061 (1)	0,7971 (2)	-0,4261 (3)
C(31)	0,7421 (2)	0,8623 (3)	-0,3628 (5)
O(32)	0,7200 (1)	0,9542 (2)	-0,4307 (4)
C(32)	0,7052 (2)	0,8047 (3)	-0,1995 (5)
C(4)	0,9306 (2)	0,8862 (3)	-0,5493 (5)
O(41)	0,9200 (1)	1,0022 (2)	-0,4680 (3)
C(41)	0,9398 (2)	1,0156 (3)	-0,2913 (6)
C(42)	0,9254 (3)	1,1424 (4)	-0,2325 (8)
O(42)	0,9657 (2)	0,9361 (3)	-0,1998 (4)
C(5)	0,9790 (2)	0,9048 (3)	-0,7255 (3)
O(5)	0,9845 (1)	0,7940 (2)	-0,8206 (4)

Diskussion der Ergebnisse

Fig. 2 zeigt die Stereoprojektion (Huttner & Schelle, 1971) eines der beiden Moleküle des Tri-O-benzoylpyranosylfluorids (III), Fig. 3 das Molekül des Tri-O-acetylpyranosylfluorids (VI). Aus den Abbildungen wird erkennbar, dass beide Verbindungen eine unterschiedliche Konformation im Kristall einnehmen. Das Benzoat (III) weist die tetraaxiale ¹C₄-Konformation und das Acetat (VI) dagegen die tetraäquatoriale ⁴C₁-Form auf. Es liegt somit ein Paar vor, bei dem die beiden konformativen Grenzformen eingenommen werden. Eine Ursache für das unterschiedliche Verhalten dürfte die geringere 1,3-Diaxialwechselwirkung zweier Benzoyloxy-Gruppen gegenüber zweier Acetyloxy-Gruppen sein, die ja auch beim Verhalten in Lösung bereits sichtbar wird (Paulsen, Luger & Heiker, 1979).

Da auch das Tetrabenzoat (IV) mit einem ¹C₄-Anteil von 50% in Lösung im Kristall die tetraaxiale ¹C₄-Anordnung bevorzugt einnimmt, dürfte die Geometrie

der Anordnung zweier 1,3-diaxialer Benzoyloxy-Gruppen von erheblichem Interesse sein. Um dieses bei dem Tri-*O*-benzoyl-pyranosylfluorid (III) besser zeigen zu können, wurden in Fig. 4 die zum Pyranosering nahezu senkrecht stehenden Phenylringe auf die Ebene des Pyranoseringes projiziert, so dass ihre Stellung zueinander insbesondere für 2-OBz und 4-OBz gut zu beobachten ist. Es ist zunächst erkennbar, dass sich in den beiden unabhängigen Molekülen von (III), wie in Fig. 4(a) und (b) gezeigt wird, die Anordnungen der Benzoyl-Gruppen unterscheiden.

Betrachtet man die Phenylringe der 2-OBz- und 4-OBz-Gruppe, so erkennt man, dass diese gegenüber Ebenen, die senkrecht zum Pyranosering durch dessen gegenüber liegende Ecken gelegt sind, verdreht werden. Im Molekül (4a) erfolgt diese Verdrehung nach links, im Molekül (4b) entsprechend nach rechts. Damit ergeben sich zwei mögliche Anordnungen, bei denen

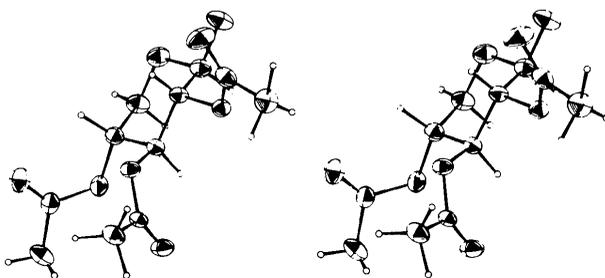


Fig. 3. Stereobildpaar von Tri-*O*-acetyl- β -D-xylopyranosylfluorid.

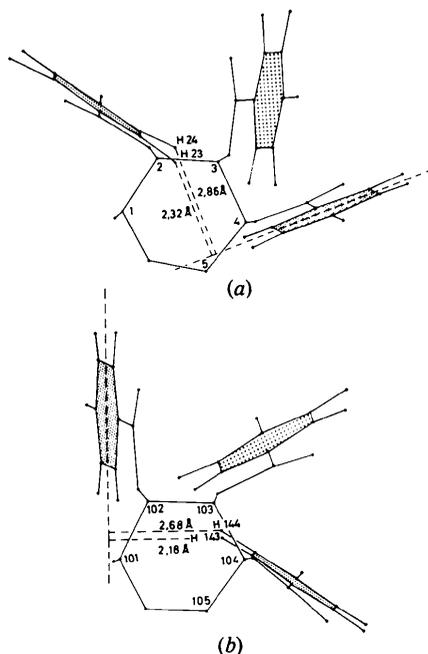


Fig. 4. Projektion auf die mittlere Pyranosylringebene. Sie zeigt die Anordnung der Benzoylgruppen zueinander und die intramolekularen Kontakte zwischen den Phenylringen; (a) Molekül 1; (b) Molekül 2 von (III).

einmal der Vektor C(24) \rightarrow H(24) des Phenylringes an 2-OBz auf den mittleren Teil des Phenylringes an 4-OBz weist (Fig. 4a) und zum anderen der Vektor des Phenylringes C(144) \rightarrow H(144) von 4-OBz auf den Mittelteil des Phenylringes von 2-OBz weist (Fig. 4b). Derartige Anordnungen scheinen besonders bevorzugt zu sein, denn bei der Tetra-benzoyl-Verbindung (IV) findet man auch zwei unabhängige Moleküle in der Zelle, bei denen genau wie bei (4a) und (4b) die 2-OBz- und 4-OBz-Gruppe völlig analog mit gegenläufiger Rechts- und Linksdrehung angeordnet sind (Luger, Kothe, Vangehr, Paulsen & Heiker, 1979).

Neben den in Fig. 4(a) und (b) angegebenen Abständen der inneren Wasserstoffatome von den Ebenen der gegenüber liegenden Phenylringe sind in diesem Zusammenhang die folgenden intramolekularen Abstände von Interesse: H(23) \cdots H(43) = 2,34 (5); H(143) \cdots H(123) = 2,57 (4); H(24) \cdots

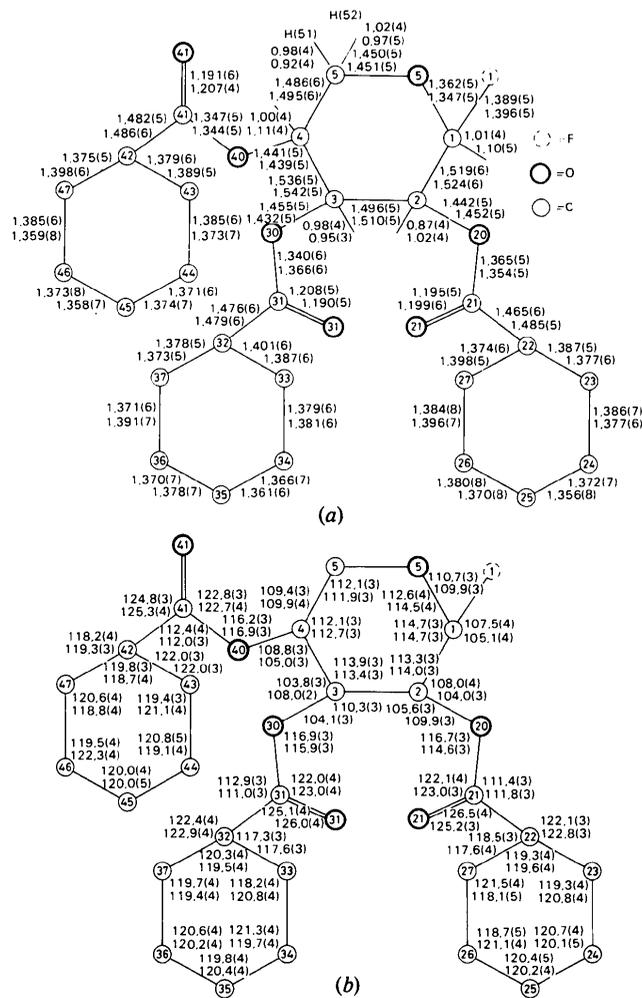


Fig. 5. Atomnummerierung, (a) Bindungslängen (Å) und (b) Bindungswinkel ($^{\circ}$) von Tri-*O*-benzoyl- β -D-xylopyranosylfluorid mit Standardabweichungen in Klammern. Die oberen Zahlenwerte beziehen sich auf Molekül 1, die unteren auf Molekül 2.

$H(44) = 3,17(5)$; $H(144)\cdots H(124) = 2,91(7)$; $H(23)\cdots C(43) = 2,82(4)$; $H(143)\cdots C(123) = 2,95(3)$ Å. Besondere Aufmerksamkeit verdienen die Wasserstoff-Kohlenstoff-Abstände. Nimmt man die Dicke des Benzolringes mit 3,4 Å an (Pauling, 1960), so ergibt sich aus dem halben Betrag dieses Wertes (1,7 Å) und dem Van-der-Waals-Radius des Wasserstoffs mit 1,2 Å eine Summe von 2,9 Å. Durch Drehung der Phenylringe der Benzoylgruppen am C(2) und C(4) wird offensichtlich ein Energieminimum erreicht, wenn die C-H-Kontaktabstände $H(23)-C(43)$ und $H(143)-C(123)$ eine Grösse erlangen, die der Summe der Van-der-Waals-Radien entspricht.

Die Bindungsabstände und -winkel für die Tri-*O*-benzoyl-Verbindung (III) sind in Fig. 5(a) und (b) enthalten. Die entsprechenden Werte der Tri-*O*-acetyl-Verbindung (VI) sind in Fig. 6(a) und (b) zusammengefasst. Alle wichtigen Torsionswinkel für die beiden Verbindungen werden in Tabelle 5 wiedergegeben.

Die Ringtorsionswinkel bei dem Tri-*O*-benzoylpyranosylfluorid (III) liegen zwischen 35,8 und 60,5°. Besonders kleine Winkel ergeben sich für C(1)-C(2)-C(3)-C(4) mit 37,1° (Molekül 2 = 35,8°) und C(2)-C(3)-C(4)-C(5) mit -40,9° (-39,8°). Der Pyranose-Ring ist somit besonders am C(3) abgeflacht. Eine vergleichbare Abflachung wurde auch bei dem

entsprechenden 2,3,4-Tri-*O*-benzoyl- β -D-xylopyranosylbromid (I) beobachtet (Luger, Durette & Paulsen, 1974). Die Abflachung des Ringes hat zur Folge, dass die axialen Substituenten aus ihrer senkrechten Stellung in Richtung auf äquatoriale Positionen gedrängt werden. Die Torsionswinkel der Substituenten sind verkleinert und betragen $F(1)-C(1)-C(2)-O(20) -165,8^\circ$ ($-163,8^\circ$); $O(20)-C(2)-C(3)-O(30) 162,9^\circ$ ($162,4^\circ$) und $O(30)-C(3)-C(4)-O(40) -159,7^\circ$ ($-165,3^\circ$).

Von Interesse sind ferner die Kontaktabstände zwischen den axialen Substituenten. Bei dem Tri-*O*-benzoyl-pyranosylfluorid (III) ergeben sich die Abstände für $O(20)-O(40)$ zu 3,01 (3,03 Å) und für $O(30)-F(1)$ 2,99 (2,86 Å). Sie sind beide grösser als die Summe der Van-der-Waals-Radien, die 2,80 Å bzw. 2,75 Å betragen. Die Aufweitung zu diesen Abständen wird ebenfalls durch die Sesselabflachung erreicht.

Bei dem Tri-*O*-acetyl-pyranosylfluorid (VI) liegt, wie aus den Torsionswinkeln der Tabelle 5 hervorgeht, eine im wesentlichen unveränderte Pyranose-Sesselform vor. Die Ringtorsionswinkel bewegen sich zwischen

Tabelle 5. Torsionswinkel (°) von Tri-*O*-benzoyl- β -D-xylopyranosylfluorid (III) und Tri-*O*-acetyl- β -D-xylopyranosylfluorid (VI)

Die Standardabweichungen liegen bei 0,3–0,6°, bei Beteiligung von Wasserstoffatomen jedoch bei 1,5–2,5°.

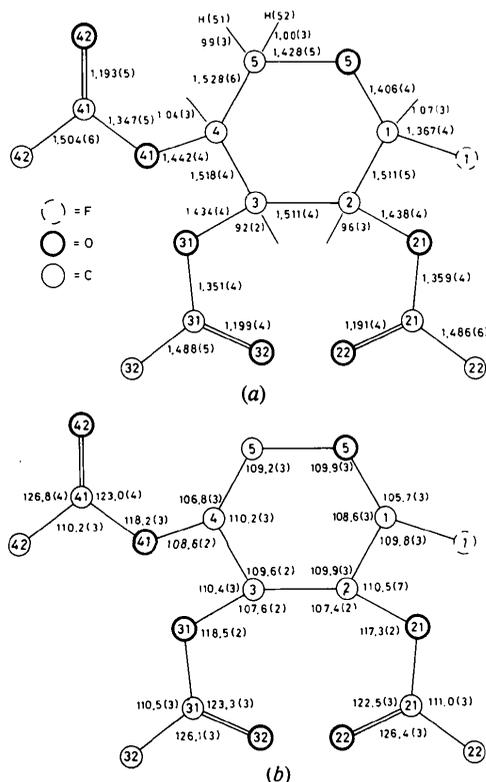


Fig. 6. Atomnumerierung, (a) Bindungslängen (Å) und (b) Bindungswinkel (°) von Tri-*O*-acetyl- β -D-xylopyranosylfluorid mit Standardabweichungen in Klammern.

	(III) Molekül 1	(III) Molekül 2	(VI)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	37,1	35,8	-53,3
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-40,9	-39,8	51,2
C(3)-C(4)-C(5)-O(5)	51,0	49,5	-56,8
C(4)-C(5)-O(5)-C(1)	-60,5	-59,1	65,7
C(5)-O(5)-C(1)-C(2)	57,3	55,8	-67,8
O(5)-C(1)-C(2)-C(3)	-46,0	-44,3	61,4
O(5)-C(1)-C(2)-H(2)	-170,2	-164,3	-55,2
O(5)-C(1)-C(2)-O(20)	70,6	75,3	179,7
F(1)-C(1)-C(2)-C(3)	77,6	76,5	176,4
F(1)-C(1)-C(2)-H(2)	-46,7	-43,6	59,9
F(1)-C(1)-C(2)-O(20)	-165,8	-163,8	-65,2
C(1)-C(2)-C(3)-O(30)	-79,2	-81,4	-173,4
C(1)-C(2)-C(3)-H(3)	163,6	154,8	67,6
O(20)-C(2)-C(3)-C(4)	-80,9	-80,4	-173,5
O(20)-C(2)-C(3)-O(30)	162,9	162,4	66,3
O(20)-C(2)-C(3)-H(3)	45,6	38,5	-52,6
C(2)-C(3)-C(4)-O(40)	80,3	79,9	167,9
C(2)-C(3)-C(4)-H(4)	-163,4	-166,8	-69,6
O(30)-C(3)-C(4)-C(5)	79,1	75,1	169,6
O(30)-C(3)-C(4)-O(40)	-159,7	-165,3	-73,7
O(30)-C(3)-C(4)-H(4)	-43,4	-52,0	48,7
C(21)-O(20)-C(2)-H(2)	-33,5	29,2	-20,4
C(21)-O(20)-C(2)-C(1)	83,6	147,9	103,1
C(21)-O(20)-C(2)-C(3)	-154,9	-89,7	-137,0
C(31)-O(30)-C(3)-H(3)	30,0	-31,6	-14,1
C(31)-O(30)-C(3)-C(2)	-88,3	-152,1	-132,6
C(31)-O(30)-C(3)-C(4)	149,3	87,0	107,8
C(41)-O(40)-C(4)-H(4)	-32,1	41,2	-9,4
C(41)-O(40)-C(4)-C(3)	89,2	156,5	111,0
C(41)-O(40)-C(4)-C(5)	-148,0	-82,0	-130,2

51,2 und 67,8°. Die Struktur ähnelt sehr dem 2,3,4-Tri-*O*-acetyl- β -D-xylopyranosylchlorid (V), das gleichfalls in der 4C_1 -Form kristallisiert, und bei dem man Ring-torsionswinkel zwischen 52,9 und 63,6° findet (Kothe, Luger & Paulsen, 1974). Auch die Torsionswinkel der vom Pyranosering ausgehenden C–O-Bindungen sind bei beiden Verbindungen ähnlich.

Auf einen Blick können die Konformationen der Pyranoseringe und eventuelle Verzerrungen dem Stereogramm (Jeffrey & Yates, 1979) der Fig. 7 entnommen werden, in das die Cremer–Pople-Verzerrungsparameter (Cremer & Pople, 1975) der beiden hier untersuchten Fluor-Verbindungen (III) und (VI) und auch die der Verbindungen (I), (II), (IV) und (V) eingetragen sind. Es ist zu sehen, dass die Acetylverbindungen (V) und (VI) nahezu unverzerrte Sessel der 4C_1 -Konformation einnehmen, während bei den Benzoylverbindungen (I), (III) und (IV) schon Abweichungen von der idealen Geometrie des 1C_4 -Sessels zu registrieren sind bzw. für (II) sogar eine andere, nämlich die 2S_0 -Konformation vorliegt.

Von Bedeutung ist die Überprüfung der Bindungslängen am anomeren Zentrum der Verbindungen. Als eine Ursache für den besonders starken anomeren Effekt bei Halogen-Substituenten wird ausser dem Dipol–Dipol-Term ein Rückbindungs-Term angesehen (Romers, Altona, Buys & Havinga, 1969; Jeffrey, Pople & Radom, 1972). Durch den starken Elektronen-zug eines axial gebundenen Halogen-Atoms am C(1) sollte eine Delokalisierung des axialen freien Elektronenpaares des Ringsauerstoffs zum anti-bindenden Kohlenstoff–Halogen-Orbital am C(1) möglich sein (David, Eisenstein, Hehre, Salem & Hoffmann, 1973). Die C(1)–O(5)-Bindung erhält

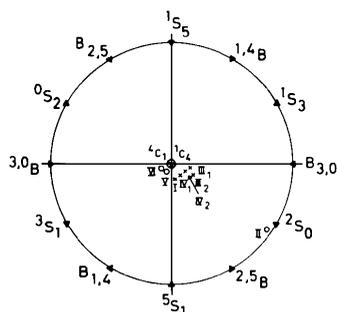


Fig. 7. Stereogramm der Cremer–Pople-Verzerrungsparameter für die Verbindungen (I) bis (VI). Die Zahlenwerte (Jeffrey & Yates, 1979) lauten: $Q = 0,468$, $\theta = 165,6$, $\varphi = 101,3$ (I); $Q = 0,768$, $\theta = 88,1$, $\varphi = 146,2$ (II); $Q = 0,482$, $\theta = 166,6$, $\varphi = 156,8$ (III. Mol. 1), $Q = 0,466$, $\theta = 166,9$, $\varphi = 153,6$ (III. Mol. 2); $Q = 0,486$, $\theta = 169,3$, $\varphi = 129,1$ (IV. Mol. 1), $Q = 0,494$, $\theta = 168,6$, $\varphi = 147,9$ (IV. Mol. 2); $Q = 0,584$, $\theta = 3,3$, $\varphi = 39,9$ (V); $Q = 0,599$ Å, $\theta = 6,6^\circ$, $\varphi = 18,1^\circ$ (VI). Punkte auf der Nordhalbkugel sind durch \circ , auf der Südhalbkugel durch \times gekennzeichnet. Zusätzlich sind die Lagen für die ideale 4C_1 - und 1C_4 -Konformation (Nordpol bzw. Südpol) und die auf dem Äquator gelegenen Konformationen eingezeichnet.

durch diese Wechselwirkung einen gewissen Doppelbindungscharakter, was mit einer Verkürzung der Bindungslänge verbunden sein muss. Entsprechend wäre die Kohlenstoff–Halogen-Bindung dann gedehnt. Dieser Effekt kann aber aus sterischen Gründen nur beim axialen Halogen eintreten und sollte somit nur beim Tri-*O*-benzoyl-pyranosylfluorid (III) und nicht beim Tri-*O*-acetyl-pyranosylfluorid (VI) zu Bindungslängenveränderungen führen.

Aus Fig. 5(a) ist zu ersehen, dass beim Tri-*O*-benzoyl-pyranosylfluorid (III) die Abstände C(1)–O(5) mit 1,362 Å (1,347 Å) und C(5)–O(5) mit 1,450 Å (1,451 Å) stark unterschiedlich sind. Diese sehr starke Verkürzung der C(1)–O(5)-Bindung bei (III) weist darauf hin, dass bei Axialstellung des Fluors an C(1) ein Rückbindungs-Term wirksam ist, der zur Stabilisierung der axialen Stellung des Fluors und damit zu seinem starken anomeren Effekt beiträgt. Betrachtet man die entsprechenden Abstände bei dem Tri-*O*-acetyl-pyranosylfluorid (VI), so finden sich hier, wie aus Fig. 6(a) und (b) hervorgeht, Bindungslängen von C(1)–O(5) mit 1,406 Å und C(5)–O(5) mit 1,428 Å, die sich weitgehend dem normalen Wert annähern. Ein Rückbindungs-Term tritt somit, wie es bei äquatorialem Fluor zu erwarten ist, nicht auf.

In der Tabelle 6 sind die Bindungslängen und Bindungswinkel am Ringsauerstoff der von uns untersuchten Pyranosylhalogenide und ausgewählter anderer Pyranose-Derivate mit äquatorialen und axialen anomeren Substituenten gegenübergestellt. Es ist erkennbar, dass die Abstände C(1)–O(5) und O(5)–C(5) bei äquatorialen Substituenten weitgehend unabhängig von der Art des Substituenten und sehr ähnlich sind. Bei axialen Substituenten findet man dagegen eine Verkürzung der C(1)–O(5)-Bindung gegenüber der C(5)–O(5)-Bindung, die von der Art des Substituenten und dessen anomeren Effekt abhängt. Die Abstandsdifferenz nimmt von Methoxy- über Acetoxy- zu Halogen-Substituenten stark zu. Der Vergleich der drei Halogen-Verbindungen (I), (II) und (III) ergibt, dass bei allen Verbindungen die Differenz mit 0,07 bis 0,09 Å etwa in gleicher Grössenordnung liegt. Hieraus könnte man schliessen, dass der Rückbindungs-Term, der hier einen hohen Anteil zum anomeren Effekt liefert, für die drei Halogenide Bromid, Chlorid und Fluorid von gleicher Grössenordnung ist. Das wäre bei der unterschiedlichen Elektronegativität der Substituenten ungewöhnlich, jedoch steht dieses Ergebnis mit den Befunden an den Konformationsgleichgewichten in Lösung in guter Übereinstimmung. Diese Frage ist Gegenstand eingehender theoretischer Untersuchungen (Whangbo & Wolfe, 1976; Jeffrey, Pople, Binkley & Vishveshwara, 1978).

Die Bindung C(1)–F(1) bei (III) ist mit 1,389 Å (1,396 Å) wie erwartet länger als bei (VI) mit äquatorialem Fluor, bei dem ein C(1)–F(1)-Abstand

Tabelle 6. Bindungslängen (Å) und -winkel (°) im anomeren Teil verschiedener Pyranosen

	Substi-	Substi-	C(1)–O(5)	C(5)–O(5)	C(5)–O(5)–		Literatur
	tuenten am C(1) äquatorial	tuenten am C(1) axial			C(1)	O(5)–C(1)– C(2)	
Tri- <i>O</i> -acetyl-β-D-xylopyranosylchlorid	Cl	H	1,414	1,427	111,1	109,7	Kothe, Luger & Paulsen (1974)
Tri- <i>O</i> -acetyl-β-D-xylopyranosylfluorid	F	H	1,404	1,428	109,9	108,6	vorliegende Arbeit
Methyl-β-D-xylopyranosid	OCH ₃	H	1,422	1,425	110,6	107,0	Brown, Cox & Llewellyn (1966)
Tri- <i>O</i> -benzoyl-β-D-xylopyranosylbromid	H	Br	1,371	1,459	115,3	116,0	Luger, Durette & Paulsen (1974)
Tri- <i>O</i> -benzoyl-β-D-xylopyranosylchlorid	H	Cl	1,383	1,451	113,0	114,1	Luger, Kothe & Paulsen (1976)
Tri- <i>O</i> -benzoyl-β-D-xylopyranosylfluorid	H	F	1,362 1,347	1,450 1,450	112,6 114,5	114,7 114,7	vorliegende Arbeit
1,3,4-Tri- <i>O</i> -acetyl-2-desoxy-2-fluor-α-D-xylopyranose	H	OAc	1,398	1,440	111,4	114,4	Kothe, Luger & Paulsen (1976)
Methyl 2,3,4-Tri- <i>O</i> -acetyl-α-D-xylopyranosid	H	OCH ₃	1,405	1,426	112,8	110,1	James & Stevens (1974)
Tetra- <i>O</i> -benzoyl-β-D-xylopyranose	H	OBz	1,405 1,384	1,411 1,428	113,8 113,4	114,3 113,9	Luger, Kothe, Vangehr, Paulsen & Heiker (1979)

von 1,367 Å gefunden wurde. Die Differenz ist zwar relativ klein, dürfte aber doch als signifikant anzusehen sein, da auch bei der zu (VI) analogen α-Fluor-Verbindung (Schmidt, 1978) ein C(1)–F(1)-Abstand von 1,40 (1) Å gefunden wurde.

Die Tabelle 6 enthält zum Vergleich ebenfalls die Bindungswinkel am Ringsauerstoff. Es ist zu ersehen, dass bei axialen anomeren Substituenten in der Regel eine leichte Bindungswinkelaufweitung erfolgt, die auf 1,3-diaxiale Wechselwirkung des Substituenten mit einem Wasserstoff zurückgeführt wird.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung dieser Untersuchungen.

Literatur

- BOCK, K., PEDERSEN, C. & RASMUSSEN, P. (1973). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, S. 1456–1461.
- BROWN, C. J., COX, G. & LLEWELLYN, F. J. (1966). *J. Chem. Soc. A*, S. 922–927.
- CREMER, D. & POPLE, J. A. (1975). *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1354–1358.
- CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.
- DAVID, S., EISENSTEIN, O., HEHRE, W. J., SALEM, L. & HOFFMANN, R. (1973). *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 3806–3807.
- DURETTE, P. L. & HORTON, D. (1971). *Carbohydr. Res.* **18**, 57–80.
- FLETCHER, H. G. JR & HUDSON, C. S. (1947). *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 923–924.
- HALL, L. D. & MANVILLE, J. F. (1969). *Can. J. Chem.* **47**, 19–30.
- HOLLAND, C. V., HORTON, D. & JEWELL, J. S. (1967). *J. Org. Chem.* **32**, 1818–1821.
- HUTTNER, G. & SCHELLE, S. (1971). *MOLPLOT*-Programm. Technische Univ. München.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1969). Bd. 1, 3. Aufl., S. 530–531. Birmingham: Kynoch Press.
- JAMES, V. J. & STEVENS, J. D. (1974). *Cryst. Struct. Commun.* **3**, 27–30.
- JEFFREY, G. A., POPLE, J. A., BINKLEY, J. S. & VISHVESHWARA, S. (1978). *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 373–379.
- JEFFREY, G. A., POPLE, J. A. & RADOM, L. (1972). *Carbohydr. Res.* **25**, 117–131.
- JEFFREY, G. A. & YATES, J. H. (1979). *Carbohydr. Res.* Im Druck.
- KOTHE, G., LUGER, P. & PAULSEN, H. (1974). *Carbohydr. Res.* **37**, 283–292.
- KOTHE, G., LUGER, P. & PAULSEN, H. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 2710–2712.
- 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., KOTHE, G. & PAULSEN, H. (1976). *Chem. Ber.* **109**, 1850–1855.
- LUGER, P., KOTHE, G. & PAULSEN, H. (1977). *Angew. Chem.* **89**, 51–52.
- LUGER, P., KOTHE, G., VANGEHR, K., PAULSEN, H. & HEIKER, F. (1979). *Carbohydr. Res.* **68**(2), 207–223.
- LUGER, P. & PAULSEN, H. (1974). *Chem. Ber.* **107**, 1579–1589.

- LUNDT, K. & PEDERSEN, C. (1966). *Mikrochim. Acta*, S. 126–132.
- MAIN, P., WOOLFSON, M. M. & GERMAIN, G. (1971). *MULTAN. A Computer Program for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. York, England.
- PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, S. 262. Ithaca: Cornell Univ. Press.
- PAULSEN, H. & FRIEDMANN, M. (1972). *Chem. Ber.* **105**, 705–718.
- PAULSEN, H., GARRIDO-ESPINOSA, F., TRAUTWEIN, W.-P. & HEYNS, K. (1968). *Chem. Ber.* **101**, 179–185.
- PAULSEN, H., LUGER, P. & HEIKER, F. R. (1979). *Anomeric Effect, Origin and Consequences. ACS Symposium Series*, herausgegeben von W. A. SZAREK & D. HORTON, S. 63–79. Washington: American Chemical Society.
- PEDERSEN, C. (1963). *Acta Chem. Scand.* **17**, 1269–1275.
- ROMERS, C., ALTONA, C., BUYS, H. R. & HAVINGA, E. (1969). *Top. Stereochem.* **4**, 73–77.
- SCHMIDT, H. J. (1978). *Strukturbestimmungen an Monosacchariden*. Diplomarbeit, FU Berlin.
- STEWART, J. M., KRUGER, G. J., AMMON, H. L., DICKINSON, C. & HALL, S. R. (1972). The XRAY system – version of June 1972. Tech. Rep. TR-192. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
- WHANGBO, M.-H. & WOLFE, S. (1976). *Can. J. Chem.* **54**, 963–968.

Acta Cryst. (1979). B35, 2087–2093

The Crystal Structure and Thermal Expansion of Two Modifications of *N*-Methylurea–Oxalic Acid (2 : 1)

BY S. HARKEMA, J. H. M. TER BRAKE AND H. J. G. MEUTSTEGE

Chemical Physics Laboratory, Twente University of Technology, PO Box 217, 7500 AE Enschede, The Netherlands

(Received 19 March 1979; accepted 1 May 1979)

Abstract

The crystal structures of the orthorhombic and monoclinic modifications of *N*-methylurea–oxalic acid, $2[\text{H}_2\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{NHCH}_3]\cdot(\text{COOH})_2\cdot 2\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, have been determined from X-ray data collected on an automatic diffractometer. The structures consist of layers of *N*-methylurea and oxalic acid molecules. The molecules are held together by hydrogen bonds. The compounds are addition compounds. Orthorhombic modification: space group *Pnma*, $a = 10.4220$ (2), $b = 6.4274$ (1), $c = 16.1253$ (5) Å at 295 (1) K, $D_c = 1.46$ Mg m⁻³, $Z = 4$, Cu $K\alpha$ radiation ($\lambda = 1.5418$ Å), $R_w = 0.059$. The elements of the thermal-expansion tensor at 295 (1) K are $\alpha_a = 14$ (5), $\alpha_b = 274$ (14), $\alpha_c = 29$ (6) $\times 10^{-6}$ K⁻¹. Monoclinic modification: space group *P2₁/c*, $a = 5.1429$ (3), $b = 10.5498$ (5), $c = 10.3102$ (5) Å, $\beta = 101.910$ (5)° at 295 (1) K, $D_c = 1.44$ Mg m⁻³, $Z = 2$, Mo $K\alpha$ radiation ($\lambda = 0.7107$ Å), $R_w = 0.069$. The elements of the thermal-expansion tensor at 295 (1) K are $\alpha_1 = 23$ (5), $\alpha_2 = 24$ (5), $\alpha_3 = 188$ (9) $\times 10^{-6}$ K⁻¹. At 182 K an exothermic and irreversible phase transition takes place, the monoclinic changing into the orthorhombic modification.

Introduction

We have previously reported that urea can form two kinds of compounds with an acid: uronium salts or addition compounds (Harkema & ter Brake, 1979). This also applies to *N*-methylurea. It can form salts (e.g. *N*-methyluronium nitrate) or addition compounds (e.g. *N*-methylurea–oxalic acid). The addition compound *N*-methylurea–oxalic acid (2 : 1) can be prepared in two modifications: monoclinic and orthorhombic.

Orthorhombic modification

Crystals of *N*-methylurea–oxalic acid (2:1) were prepared by fast evaporation of an aqueous solution of *N*-methylurea and oxalic acid in the stoichiometric ratio. The crystals have a pronounced cleavage plane, which indicates a two-dimensional hydrogen-bonding network.

Data were collected on a Philips PW 1100 automatic diffractometer at room temperature [295 (1) K]. Reflexions with $4 < \theta < 68^\circ$ were measured with graphite-monochromated Cu $K\alpha$ radiation ($\lambda = 1.5418$ Å) and the ω - 2θ scanning technique. 1078 independent reflexions were measured, of which 1049 had a net