

2,3,4-Tri-*O*-acetyl- α -D-xylopyranosylfluorid bei 115 K und 295 K

VON PETER LUGER, JÜRGEN BUSCHMANN UND HEINZ-JÜRGEN SCHMIDT

Institut für Kristallographie, Freie Universität Berlin, Takustrasse 6, 1000 Berlin 33,
Bundesrepublik Deutschland

UND HANS PAULSEN

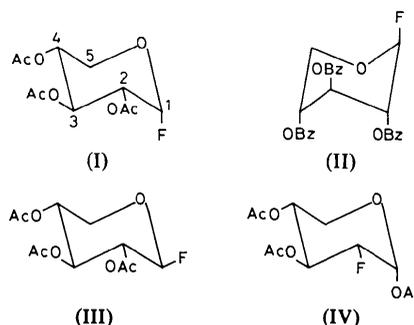
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz,
2000 Hamburg 13, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 14. Dezember 1981; angenommen am 28. April 1982)

Abstract. $C_{11}H_{15}FO_7$, $M_r = 278.2$, orthorhombic, $P2_12_12_1$, $a = 15.429(6)$, $b = 10.581(5)$, $c = 7.939(3)$ Å, $V = 1296.1$ Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.417$ Mg m⁻³ (at 115 K). Lattice constants at room temperature are $a = 15.840(7)$, $b = 10.716(5)$, $c = 8.037(3)$ Å. Diffractometer data were collected at room temperature and at 115 K. The structure was solved by direct methods and refined to $R = 0.029$ ($R_w = 0.035$) based on 1637 reflections at 115 K. As expected, the pyranosyl ring has a regular 4C_1 chair form. The bond lengths around the anomeric C atom are in accordance with the consequences of the anomeric effect. The axial C–F bond length agrees well with previous *ab initio* calculations.

Einleitung. Wir haben eine Reihe von acetyl- und benzoylsubstituierten Xylopyranosylhalogenid-Strukturen untersucht, um die durch den anomeren Effekt bedingten Bindungslängenveränderungen um das anomere Zentrum zu studieren (Paulsen, Luger & Heiker, 1979). Als eine Ursache hierfür wurde von Romers, Altona, Buys & Havinga (1969) ein Rückbindungskonzept angegeben. Durch diesen Effekt, der aus sterischen Gründen nur bei axialem Halogen eintreten kann, sollte die C(1)–Halogen-Bindung länger als normal, die C(1)–O(Ring)-Bindung verkürzt sein. Unsere in diesem Zusammenhang durchgeführten Strukturbestimmungen am Tri-*O*-benzoyl- und Tri-*O*-acetyl- β -D-xylopyranosylfluorid [(II) und (III)], bei denen das Fluoratom einmal axial [bei (II), wegen der 1C_4 -Konformation des Pyranosylrings] und einmal äquatorial [bei (III)] substituiert ist, hatten gezeigt, dass die C(1)–F-Bindung bei (II) mit 1,393(5) Å in der Tat länger als bei (III) mit 1,367(4) Å war (Kothe, Luger & Paulsen, 1979). Da im Fall eines Fluor-Substituenten auch *ab-initio*-Modell-Rechnungen vorliegen (Jeffrey & Yates, 1979a), erschien es wichtig, auch einen möglichst genauen C(1)–F-Abstand einer α -Pyranose zu ermitteln. Wir haben daher die (III) entsprechende α -Verbindung (I) untersucht, bei der der

Pyranosylring in der normalen 4C_1 -Form und die C(1)–F-Bindung axial zu erwarten war.



Farblose Kristalle von (I) (Brauns, 1923) sind durch Umkristallisierung aus Ether/Hexan zu erhalten. Aus Filmaufnahmen wurde die Raumgruppe zu $P2_12_12_1$ bestimmt. Zunächst wurde mit einem Raumtemperaturdatensatz die Struktur gelöst (Siemens-Vierkreisdiffraktometer, *MULTAN*, Main, Woolfson & Germain, 1977, $R = 5,4\%$). Genauere Strukturparameter wurden aus den Daten einer Tieftemperaturmessung ermittelt. {Kristalldimensionen $0,6 \times 0,8 \times 0,4$ mm, DEC PDP15 gesteuertes Siemens-Diffraktometer (AED), Zr-gefilterte Mo $K\alpha$ -Strahlung, ω - 2θ -scan, Kühlung im Stickstoffstrom auf (115 ± 1) K, 1637 Reflexe (h, k, l alle ≥ 0), $2^\circ < \theta < 27^\circ$, 64 Reflexe unbeobachtet [$I < 2\sigma(I)$].}

Die Verfeinerung wurde mit dem XRAY 76-Programm-System (Stewart, Machin, Ammon, Dickinson, Heck & Flack, 1976) im Full-Matrix-Modus durchgeführt (Gewichtsfunktion $w = xy$, mit $x = \sin \theta / 0,6$ und $y = 1$ für $|F_o| < 9,0$ und $y = 9,0/|F_o|$ falls $|F_o| \geq 9,0$). Unbeobachtete Reflexe wurden nur berücksichtigt, falls $|F_c| > |F_o|$. Atomformfaktoren wurden der Standardroutine des XRAY 76-Systems entnommen (Cromer & Mann, 1968; Stewart, Davidson & Simpson, 1965). Sämtliche Wasserstoffatome wurden zweifelsfrei in einer Differenzfouriersynthese

Tabelle 1. Atomparameter ($x, y, z \times 10^4$) von 2,3,4-Tri-O-acetyl- α -D-xylopyranosylfluorid

$U_{\text{äq}}$ (Hamilton, 1959) in $\text{Å}^2 \times 10^2$.

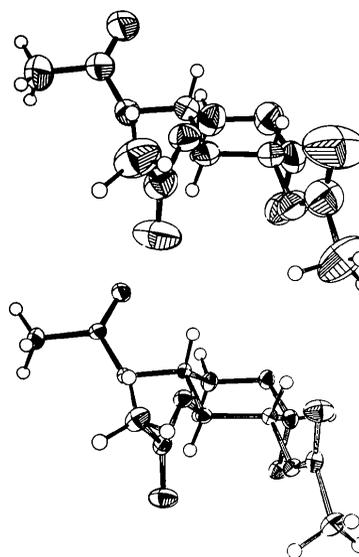
	x	y	z	$U_{\text{äq}}$ (115 K)	$U_{\text{äq}}$ (295 K)
F	4671,0 (7)	5182 (1)	8291 (1)	2,43 (3)	6,8 (1)
C(1)	4980 (1)	4102 (2)	7475 (3)	1,93 (4)	5,7 (2)
C(2)	4425 (1)	3849 (2)	5923 (2)	1,60 (4)	4,6 (1)
C(3)	3513 (1)	3399 (1)	6381 (2)	1,41 (4)	4,0 (1)
C(4)	3588 (1)	2314 (2)	7619 (2)	1,56 (4)	4,5 (1)
C(5)	4122 (1)	2728 (2)	9133 (2)	2,04 (4)	6,0 (2)
O(5)	4977,6 (8)	3090 (1)	8572 (2)	2,13 (3)	6,6 (1)
O(2)	4373,1 (8)	5011 (1)	4988 (2)	1,80 (3)	5,6 (1)
C(21)	4436 (1)	4922 (2)	3281 (2)	1,92 (4)	7,2 (2)
C(22)	4279 (1)	6178 (2)	2473 (3)	2,64 (5)	9,3 (3)
O(21)	4591 (1)	3949 (1)	2570 (2)	3,11 (4)	14,2 (3)
O(3)	3100,1 (7)	2903 (1)	4889 (2)	1,70 (3)	4,8 (1)
C(31)	2524 (1)	3656 (2)	4078 (2)	1,82 (4)	5,2 (2)
C(32)	2150 (1)	3001 (2)	2571 (3)	2,45 (5)	7,6 (2)
O(31)	2355 (1)	4716 (1)	4517 (2)	2,94 (4)	8,2 (2)
O(4)	2712,4 (7)	2012 (1)	8123 (2)	1,78 (3)	5,1 (1)
C(41)	2577 (1)	833 (2)	8724 (2)	2,14 (4)	6,1 (2)
C(42)	1632 (1)	579 (2)	8973 (4)	3,23 (6)	8,3 (2)
O(41)	3155,3 (9)	101 (1)	9022 (2)	3,52 (4)	11,3 (2)

lokalisiert und mit isotropen Temperaturfaktoren in die Verfeinerung einbezogen, die zu $R = 2,9\%$ und $R_w = 3,5\%$ führte. Die durchschnittliche Parameter-verschiebung pro Standardabweichung betrug 0,14, die höchste Restdichte lag bei $0,27 \text{ e \AA}^{-3}$. Die Standardabweichungen sind etwa dreimal kleiner als die mit Zimmertemperatur-Daten erhaltenen. Daher wird sich die folgende Diskussion ausschliesslich auf die bei 115 K ermittelte Struktur beziehen. Tabelle 1 enthält die Koordinaten und äquivalenten Werte der isotropen Temperaturfaktoren.*

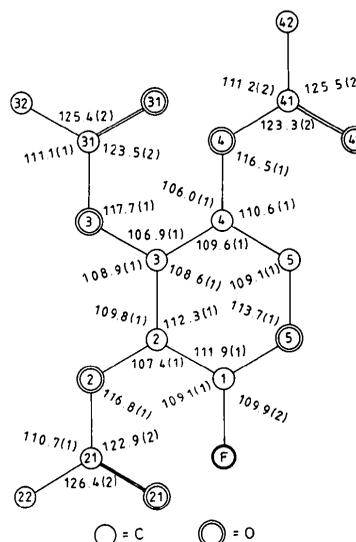
Diskussion. In Fig. 1 ist die Molekülstruktur bei Raumtemperatur und 115 K dargestellt. Sie zeigt u.a., dass die Lagen der Wasserstoffatome der Methylgruppen auch bei Raumtemperaturmessungen mit hinreichender Genauigkeit bestimmt werden können, obgleich ihre Lokalisierung in diesen Fällen Schwierigkeiten bereitet. Tabelle 2 bzw. Fig. 2 zeigen Bindungslängen und -winkel.

Aus der Berechnung der Ring-Verzerrungsparameter (Jeffrey & Yates, 1979b; Cremer & Pople, 1975) geht hervor, dass ein wenig verzerrter 4C_1 -Sessel vorliegt [Puckering-Parameter $Q = 0,5639 (3) \text{ Å}$, $\theta = 6,76 (3)^\circ$, $\varphi = 272,3 (2)^\circ$, Standardabweichungen berechnet nach Norrestam (1981)]. Der relativ grosse

* Die vollständige Tabelle der Atomkoordinaten mit den Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren und den Koordinaten der Wasserstoffatome ist zusammen mit der Liste der Strukturparameter für beide Datensätze (115 und 295 K) bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 36923: 19 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Fig. 1. Molekülmodell (Johnson, 1970) von 2,3,4-Tri-O-acetyl- α -D-xylopyranosylfluorid mit Schwingungsellipsoiden (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) bei Normaltemperatur (oben) und bei 115 K (unten).Tabelle 2. Bindungslängen (Å) im 2,3,4-Tri-O-acetyl- α -D-xylopyranosylfluorid, auf der Basis der Messung bei 115 K (Standardabweichungen in Klammern)

C(1)–F	1,397 (2)	C(1)–C(2)	1,524 (3)
C(1)–O(5)	1,381 (2)	C(2)–C(3)	1,530 (2)
C(2)–O(2)	1,438 (2)	C(3)–C(4)	1,516 (2)
C(3)–O(3)	1,444 (2)	C(4)–C(5)	1,522 (2)
C(4)–O(4)	1,445 (2)	C(5)–O(5)	1,444 (2)
O(2)–C(21)	1,362 (2)	C(21)–C(22)	1,495 (3)
C(21)–O(21)	1,198 (2)	O(3)–C(31)	1,356 (2)
C(31)–C(32)	1,498 (3)	C(31)–O(31)	1,203 (2)
O(4)–C(41)	1,352 (2)	C(41)–C(42)	1,496 (2)
C(41)–O(41)	1,204 (2)		

Fig. 2. Atomnumerierung und Bindungswinkel (in Grad, Standardabweichungen in Klammern) im 2,3,4-Tri-O-acetyl- α -D-xylopyranosylfluorid.

Bindungswinkel am C(2) deutet auf eine leichte Abflachung des Sessels an diesem Atom hin.

Die entscheidenden Bindungsparameter am anomeren Kohlenstoffatom sind in der Tabelle 3 zusammen mit den entsprechenden Daten des 2,3,4-Tri-O-benzoyl- β -D-xylopyranosylfluorids (II) und des 2,3,4-Tri-O-acetyl- β -D-xylopyranosylfluorids (III) (Kothe, Luger & Paulsen, 1979) aufgeführt.

Die axiale Fluorbindung in (I) beziehungsweise (II) ist im Mittel um 0,028 Å länger [Mittelwert aus (I) und (II): 1,395 (5) Å] als die äquatoriale Fluor-Kohlenstoffbindung in (III) [1,367 (5) Å]. Diese 'lange' C-F-Bindung ist jedoch noch kürzer als die axiale C(2)-F-Bindung [1,410 (3) Å] in einer 2-Fluormannopyranose (Choong, Craig, Stephenson & Stevens, 1975) oder die äquatoriale C-F-Bindung an C(2) in Verbindung (IV) [1,433 (4) Å, 1,3,4-Tri-O-acetyl-2-desoxy-2-fluor- α -D-xylopyranose (Kothe, Luger & Paulsen, 1976)].

Kohlenstoff-Fluor-Bindungen variieren zwischen 1,41 Å und 1,49 Å (Pauling, 1968). Damit zeigen Pyranosylfluoride ein anderes Verhalten als die entsprechenden Chloride und Bromide, bei denen die axiale C(1)-Halogenbindung tatsächlich länger als normal ist (Jeffrey & Yates, 1979a).

Analog zu den Überlegungen bei Pyranosiden (Jeffrey, Pople & Radom, 1972) ist möglicherweise als Ursache für die relative Verkürzung der 'langen' C(1)-F-Bindung in (I) und (II) anzunehmen, dass das Fluoratom freie Elektronenpaare in das antibindende Orbital der C(1)-O(5)-Bindung delokalisiert. Dies führt zu einem Doppelbindungsanteil und damit zu einer relativen Verkürzung der C(1)-F-Bindung. Auf Grund der stärkeren Elektronegativität des Fluors im Vergleich zum Sauerstoff, führt die bevorzugte Richtung der Rückbindung von O(5) nach C(1). Folglich kann die o.g. Bindungsverkürzung die anomere Bindungsverlängerung nur teilweise kompensieren, so dass verständlich wird, dass die axiale C(1)-F-Bindung zwar kürzer als 'normale' C-F-

Bindungen, aber länger als eine äquatoriale C(1)-F-Bindung ist.

Die experimentell gefundenen C(1)-F-Bindungslängen stimmen mit denen der *ab-initio*-Rechnung von Jeffrey & Yates (1979a) sehr gut überein. Für axiales Fluor ist der experimentell gefundene Wert von 1,395 (5) Å [Mittel von Verbindung (I) und (II)] gleich dem theoretischen, für äquatoriales Fluor steht eine Länge von 1,367 (5) Å [Verbindung (III)] dem theoretischen Wert von 1,376 Å gegenüber. Der relativen Verlängerung der C(1)-F-Bindung entspricht die Verkürzung der C(1)-O(5)-Bindung in den Molekülen (I) und (II) im Vergleich zu (III) um im Mittel 0,036 (8) Å. Zu beobachten ist auch eine Dehnung der C(5)-O(5)-Bindung in den Verbindungen (I) und (II) [und, in schwächerem Masse, in (IV)] im Mittel um 0,019 (7) Å im Vergleich zu (III) [vgl. dazu die theoretische C-O-Bindungslänge im Methanol: 1,437 Å (Jeffrey, Pople & Radom, 1972)]. Jeffrey, Pople, Binkley & Vishveshvara (1978) nehmen an, dass die verstärkte Rückbindung der Sauerstoff-*p*-Elektronen von O(5) nach C(1) eine geringe Rückbindung in der anderen Richtung von O(5) nach C(5) und damit eine relative Verlängerung mit sich bringt. Damit im Einklang steht die deutliche Aufweitung des Bindungswinkels an O(5) um im Mittel 3,8 (6)° in den Molekülen (I), (II) und (IV) im Vergleich zu (III). Sie zeigt die Beteiligung von *sp*²-Hybridorbitalen beim Zustandekommen der Rückbindung an.

Die Geometrie der Acetylgruppen stimmt mit der in anderen acetylierten Pyranosen gefundenen überein (vgl. z.B. Luger & Paulsen, 1976). Im Gegensatz zu der freien Essigsäure sind die Acetylgruppen in all diesen Fällen nicht regelmässig trigonal aufgebaut, sondern der Mittelwert der Winkel O(*i*)-C(*i*1)-C(*i*2) (*i* = 2, 3, 4) ist auf 111,0 (4)° verkleinert, während der Winkel O(*i*1)-C(*i*1)-C(*i*2) auf 125,8 (4)° geweitet ist. Die Planarität wird davon jedoch nicht berührt.

Die Acetylgruppen stellen sich, wie üblich, zum Ring derart, dass eine annähernd synparallele Ausrichtung der C(*i*)-H(*i*)- und C(*i*1)-O(*i*1)-Bindungen (*i* = 2, 3, 4) resultiert. Die Verdrillung gegenüber der ideal synparallelen Ausrichtung [Torsionswinkel H(*i*)-C(*i*)...O(*i*)-C(*i*1)] beträgt dabei für die Gruppen an C(2), C(3), C(4) 22 (1), 21 (2) und 40 (2)°. Die Methylwasserstoffatome am C(22) und C(42) stellen sich so ein, dass ein Wasserstoff ekliptisch zu dem Carbonylsauerstoffatom steht, daraus folgt eine synclinale Position der beiden anderen Wasserstoffatome zu dem Zuckersauerstoffatom. Bei der Gruppe an C(3) wird jedoch eine Zwischenlage eingenommen, bei der alle drei Wasserstoffatome synclinal zu den beiden Sauerstoffatomen stehen.

Intermolekulare Kontakte, die stärkere intermolekulare Wechselwirkungen anzeigen könnten, sind nicht zu beobachten. Die kürzeste Annäherung zweier Atome (ausser H) ist O(21)...C(5) = 3,105 (2) Å.

Tabelle 3. Geometrie am anomeren Kohlenstoffatom bei mehreren Pyranosylfluoriden

Verbindung	(I)	(II)	Mittelw. aus (I) und (II)	Theorie	(III)	Theorie
ax. Subst. an C(1)	F	F	F	F	H	H
äq. Subst. an C(1)	H	H	H	H	F	F
Konformation	⁴ C ₁	¹ C ₄		sc	⁴ C ₁	ap
Bindungslängen (Å)						
x = C(5)-O(5)	1,444 (2)	1,450 (5)	1,447 (5)	1,447	1,428 (5)	1,437
y = O(5)-C(1)	1,381 (3)	1,355 (5)	1,368 (6)	1,396	1,404 (5)	1,405
Δ = x - y	0,063 (4)	0,095 (7)	0,079 (8)	0,051	0,024 (7)	0,032
z = C(1)-F	1,398 (2)	1,393 (5)	1,395 (5)	1,395	1,367 (5)	1,376
Bindungswinkel (°)						
C(5)-O(5)-C(1)	113,8 (1)	113,6 (3)	113,7 (3)	109,3	109,9 (4)	109,3
O(5)-C(1)-C(2)	111,9 (2)	114,7 (3)	113,3 (4)	109,3	108,6 (3)	109,3
O(5)-C(1)-F	109,9 (2)	110,3 (3)	110,1 (4)		105,7 (3)	
Literatur	(a)	(b)		(c)	(b)	(c)

Literatur: (a) Diese Arbeit. (b) Kothe, Luger & Paulsen (1979). (c) Jeffrey & Yates (1979a).

Wir danken Herrn Kollegen H. Dietrich vom Fritz-Haber-Institut der MPG für die gute Zusammenarbeit und die wertvollen Ratschläge beim Aufbau der von ihm entworfenen Tieftemperaturanlage. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat diese Arbeit durch eine Sachmittelbeihilfe unterstützt.

Literatur

- BRAUNS, D. H. (1923). *J. Am. Chem. Soc.* **45**, 833–836.
- CHOONG, W., CRAIG, D. C., STEPHENSON, N. C. & STEVENS, J. D. (1975). *Cryst. Struct. Commun.* **4**, 111–115.
- CREMER, D. & POPLE, J. A. (1975). *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1345–1358.
- CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.
- HAMILTON, W. C. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 609–610.
- JEFFREY, G. A., POPLE, J. A., BINKLEY, J. S. & VISHVESHVARA, 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. (1979a). *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 820–825.
- JEFFREY, G. A. & YATES, J. H. (1979b). *Carbohydr. Res.* **74**, 319–322.
- JOHNSON, C. K. (1970). *ORTEP II*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- KOTHE, G., LUGER, P. & PAULSEN, H. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 2710–2712.
- KOTHE, G., LUGER, P. & PAULSEN, H. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 2079–2087.
- LUGER, P. & PAULSEN, H. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 2774–2779.
- MAIN, P., WOOLFSON, M. M. & GERMAIN, G. (1977). *MULTAN. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. York, England, und Louvain, Belgien.
- NORRESTAM, R. (1981). *Acta Cryst.* **A37**, 764–765.
- PAULING, L. (1968). *Die Natur der Chemischen Bindung*, S. 249. Weinheim: Verlag Chemie.
- PAULSEN, H., LUGER, P. & HEIKER, F. R. (1979). *Anomeric Effect, Origin and Consequences*. *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.*, herausgegeben von W. A. SZAREK & D. HORTON, S. 63–79. Washington: American Chemical Society.
- ROMERS, C., ALTONA, C., BUYS, H. R. & HAVINGA, E. (1969). *Top. Stereochem.* **4**, 73–77.
- STEWART, J. M., MACHIN, P. A., AMMON, H. L., DICKINSON, C., HECK, H. & FLACK, H. (1976). The XRAY system – version of March 1976. Tech. Rep. TR-446, 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.

Acta Cryst. (1982). **B38**, 2735–2738

Structure and Absolute Configuration of (–)-Phenyl α -(1-Phenylpropylimino)benzyl Ketone

BY I. FONSECA, S. MARTÍNEZ-CARRERA AND S. GARCÍA-BLANCO

Instituto de Química-Física 'Rocasolano', CSIC, Serrano 119, Madrid-6, Spain

(Received 11 November 1981; accepted 22 April 1982)

Abstract. $C_{23}H_{21}NO$, $P2_1$, four molecules per unit cell, two independent in the asymmetric unit, with $a = 19.188$ (2), $b = 9.2573$ (5), $c = 10.739$ (1) Å, $\beta = 100.190$ (8)°, Cu $K\alpha$ radiation. The structure was solved by direct methods and refined by block-diagonal least squares to a final R of 0.037 for 5535 observed reflexions. The enantiomer studied has an R configuration.

Introduction. As a continuation of the study of derivatives of benzyl imines (Fonseca, Martínez-Carrera & García-Blanco, 1979), the molecular structure and absolute configuration of the title compound are described. A colourless, prismatic crystal of $0.10 \times 0.40 \times 0.41$ mm was used to determine the cell parameters and to record the intensity data on a Philips

1100 four-circle diffractometer. Lattice parameters were refined by a least-squares fit of 34 reflexions. 6494 (hkl , $\bar{h}\bar{k}l$) intensities were measured using the $\omega/2\theta$ scan technique to $\theta = 60^\circ$ with Ni-filtered Cu $K\alpha$ radiation; 5535 with intensities greater than $2\sigma(I)$ were used for the structure analysis. No absorption correction was applied. The structure was solved by direct methods with *MULTAN 77* (Main, Lessinger, Woolfson, Germain & Declercq, 1977) on an E map calculated with the 200 largest E values. All non-hydrogen atoms of molecule *A* and 22 of molecule *B* were located. A three-dimensional Fourier synthesis showed the three remaining atoms. The structure was refined by block-diagonal least-squares calculation with anisotropic thermal parameters to an R of 0.083. A difference Fourier map revealed the positions of all H