

Konformationsanalyse, IV¹⁾

***exo*-Anomerer Effekt der Azidogruppe im kristallinen Tri-*O*-acetyl- α -D-arabinopyranosylazid**

Peter Luger* und Hans Paulsen**

Institut für Kristallographie, Fachbereich Chemie der Freien Universität Berlin,
D-1000 Berlin 33, Takustraße 6*, und

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg,
D-2000 Hamburg 13, Papendamm 6**

Eingegangen am 21. Dezember 1973

Die Röntgenstrukturanalyse von Tri-*O*-acetyl- α -D-arabinopyranosylazid (**1a**) (Raumgruppe rhombisch $P2_12_12_1$; $Z = 4$, $R = 4.4\%$) zeigt, daß die Azidogruppe mit einem Torsionswinkel $O6-C1 \cdots N1-N2$ von 75.6° erheblich in Richtung zum Ringsauerstoff ausgelenkt ist. Damit besitzt die N_3 -Gruppe einen *exo*-anomeren Effekt von gleicher Größenordnung wie die $O-CH_3$ -Gruppe in Methyl- β -D-pyranosiden mit einer Auslenkung von $70-76^\circ$. Die Acetyl-Methylgruppen weisen im Kristall statistisch verteilt zwei Konformationen (**a** und **b** in Abb. 1) im Verhältnis 1:1 auf. Axiale und äquatoriale Acetoxygruppen sind beide planar und zum Ring so angeordnet, daß die $C=O$ -Gruppe und die $C-H$ -Bindung des Ring-C-Atoms etwa synparallel stehen.

Conformational Analysis, IV¹⁾

***exo*-Anomeric Effect of the Azido Group in Crystalline Tri-*O*-acetyl- α -D-arabinopyranosyl Azide**

An X-ray structure analysis of tri-*O*-acetyl- α -D-arabinopyranosyl azide (**1a**) (space group rhombic $P2_12_12_1$; $Z = 4$, $R = 4.4\%$) shows that the azido group is oriented towards the ring oxygen with a torsion angle $O6-C1 \cdots N1-N2$ of 75.6° . This can be compared with a bending of the $O-CH_3$ bond in methyl β -D-pyranosides in the range of $70-76^\circ$. Thus the *exo*-anomeric effect of an azido group is demonstrated to be of the same magnitude as the effect an alkoxy group. In the crystal the acetyl methyl groups occupy two conformations (**a** and **b** in fig. 1) in a statistical ratio of 1:1. The planar acetyl groups in both equatorial and axial positions at the ring are arranged in such a way that the carbonyl bond and the $C-H$ bond of the ring atom to which the acetyl groups is attached are nearly synparallel.

Mit *exo*-anomeren Effekt bezeichnet man nach Lemieux^{2,3)} den Befund, daß von den Konformeren, die durch Drehung um die anomere Bindung eines Saccharids gebildet werden können, ganz bestimmte Formen erheblich bevorzugt sind. So wird, z.B. bei Methylglycosiden, in dem Element $O5-C1 \cdots O1-CH_3$ sowohl in der α -

¹⁾ III. Mitteil.: H. Paulsen, Z. Györgydeák und M. Friedmann, Chem. Ber. 107, 1568 (1974), vorstehend.

²⁾ R. U. Lemieux, Pure Appl. Chem. 25, 527 (1971).

³⁾ R. U. Lemieux, A. A. Pavia, J. C. Martin und K. A. Watanabe, Can. J. Chem. 47, 4427 (1969).

wie in der β -Form die *gauche*-Konformation stark bevorzugt, bei der die OCH₃-Gruppe nach außen zum Ringsauerstoff hin verdreht ist. Dies läßt sich aus ¹H-¹³C-Kopplungskonstanten⁴⁾ und Berechnungen der optischen Drehung⁵⁾ ableiten. Röntgenstrukturanalysen, z. B. von Methylglycosiden, haben ergeben, daß auch im Kristall strikt diese *gauche*-Konformation eingenommen wird⁶⁾. Neuere Berechnungen haben die gefundene energetische Begünstigung der *gauche*-Konformation besser verständlich gemacht⁷⁾.

In der vorherigen Mitteilung¹⁾ wird aufgrund von Dipolbetrachtungen abgeleitet, daß bei Glycopyranosylaziden auch die Azidogruppe einen *exo*-anomeren Effekt aufweisen müßte. Hierfür spricht auch der Befund, daß der anomere Effekt einer Azido-Gruppe und einer OAc-Gruppe von vergleichbarer Größenordnung ist⁸⁾. Circular-dichroitische Messungen an Glycosylaziden liefern ein weiteres Indiz¹⁾. Die Anwendung der Azid-Oktantenregel⁹⁾ führt bei Annahme eines *exo*-anomeren Effektes für die Azidogruppe zu befriedigenden Ergebnissen¹⁾. Es ist daher von Interesse, die Anordnung im Kristall zu überprüfen, um festzustellen, ob die Verhältnisse in Lösung und im Kristall vergleichbar sind¹⁰⁾. Von den kristallinen Aziden standen Tri-*O*-acetyl- β -xylopyranosylazid und Tri-*O*-acetyl- α -D-arabinopyranosylazid (**1a**) zur Verfügung, von denen das erste einen positiven, das zweite einen negativen Cotton-Effekt aufweist¹⁾. Da aber die *arabino*-Verbindung in der α -D-¹C₄-Konformation vorliegen sollte, ist in beiden Verbindungen die Azidogruppe äquatorial angeordnet. Die Kristalle der *arabino*-Verbindung erwiesen sich für eine Röntgenstrukturanalyse besser geeignet, die in der vorliegenden Arbeit beschrieben wird.

Kristalldaten und Strukturbestimmung

Das Tri-*O*-acetyl- α -D-arabinosylazid (**1a**) C₁₁H₁₅N₃O₇ kristallisiert in der rhombischen Raumgruppe *P*2₁2₁2₁ mit 4 Molekülen in der Elementarzelle. Die ermittelten Kristalldaten lauten:

Gitterkonstanten: $a = 24.384$ (3) Å, $b = 9.271$ (4) Å, $c = 6.545$ (5) Å. Zellvolumen $V = 1480$ Å³. Röntgendichte $\sigma_x = 1.34$ g/cm³. Linearer Absorptionskoeffizient $\mu = 9.9$ cm⁻¹ für Cu_{K α} -Strahlung.

Die Intensitäten von 1524 Reflexen in einem Θ -Bereich $4.5^\circ \leq \Theta \leq 71^\circ$ wurden auf einem Siemens-Einkristalldiffraktometer mit Ni-gefilterter Cu_{K α} -Strahlung nach der Fünfwertmethode vermessen. 130 Reflexe, deren Intensität kleiner als der doppelte statistische Fehler war, wurden als unbeobachtet eingestuft. Die nach je 40 Reflexen durchgeführte Überprüfung zweier Referenzreflexe zeigte keine signifikante Intensitätsveränderung während der gesamten Messung.

4) R. U. Lemieux, Edmonton, danken wir für die persönliche Mitteilung.

5) R. U. Lemieux und J. C. Martin, Carbohyd. Res. **13**, 139 (1970).

6) G. A. Jeffrey, J. A. Pople und L. Radom, Carbohyd. Res. **25**, 117 (1972).

7) S. Wolfe, A. Rauk, L. M. Tel und J. G. Csizmadia, J. Chem. Soc. **B** **1971**, 136.

8) H. Paulsen, Z. Györgydeák und M. Friedmann, Chem. Ber. **107**, 1590 (1974), nachstehend

9) C. Djerassi, A. Moscowitz, K. Ponsold und G. Steiner, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 347 (1967).

10) G. A. Jeffrey, Carbohydrates in Solution, Advan. Chem. Series Nr. 117, Spezial Issue, Amer. Chem. Soc., Washington 1973.

Das Phasenproblem wurde unter Benutzung der Tangens-Formel¹¹⁾

$$\tan \varphi_h = \frac{\sum_k \sum_{h-k} E_k E_{h-k} \sin(\varphi_k + \varphi_{h-k})}{\sum_k \sum_{h-k} E_k E_{h-k} \cos(\varphi_k + \varphi_{h-k})}$$

gelöst. Hierzu wurden die Programme NORMSF, SIGMA und TANGEN des X-RAY 70 Programmsystems¹²⁾ benutzt. Der Startsatz (s. Tab. 1) wurde so gewählt, daß etwa 80% der 56 Reflexe, deren normierte Strukturformfaktoren E größer als 2.0 waren, im ersten Zyklus der Tangens-Verfeinerung bestimmt werden konnten. Zur Erfüllung dieser Bedingung, die nach unseren Erfahrungen sehr wesentlich für den erfolgreichen Einsatz des TANGEN-Programms ist, mußten neben den 4 Reflexen zur Nullpunktdefinition und Festlegung der enantiomorphen Form 3 Reflexe mit

Tab. 1. Anfangsphasen für die Tangensverfeinerung
(Die Numerierung ergibt sich aus der Größe der E -Werte)

Nr.	Indices	E	Anfangsphase	
6	5 0 1	2.56	90	Nullpunkt
28	23 7 0	2.14	90	Nullpunkt
48	14 0 1	2.00	90	Nullpunkt
23	13 2 0	2.21	270	Enantiomorph
1	8 8 0	2.81	0*, 180	Variabel
3	24 6 0	2.66	0, 180*	Variabel
4	20 1 2	2.62	45, 135, 225, 315*	Variabel

variablen Phasen in den Startsatz einbezogen werden. Von den daraus resultierenden 16 möglichen Phasenkombinationen führte die mit * versehene (Tab. 1) zu einem R_E -Wert¹³⁾ von 20% und bestimmte die Phasen von 347 Reflexen mit $E > 1.3$. Die stärksten 20 Maxima der mit diesen Phasen berechneten E -Fourier-Synthese zeigten bis auf ein Atom (C32) das vollständige Molekül. Nach isotroper Verfeinerung der Atomparameter konnte das fehlende Kohlenstoffatom bestimmt werden. Gerechnet wurde mit dem „full matrix least squares“-Programm ORFLS des X-RAY 70-Systems¹²⁾. Alle Reflexe wurden gleich bewichtet. Die Atomformfaktoren für C, O und N wurden den International Tables for X-ray Crystallography¹⁴⁾, die für H der Arbeit von Stewart, Davidson und Simpson¹⁵⁾, entnommen. Nachdem für die Schweratome anisotrope Temperaturfaktoren eingeführt und verfeinert wurden, konnten die Lagen der Wasserstoffatome aus Differenz-Fourier-Synthesen bestimmt werden. Bei den Atomen H1 bis H52 am Pyranosering war dies problemlos möglich, jedoch ergaben sich bei der Lokalisierung der Wasserstoffpositionen der Acetyl-Methylgruppen Schwierigkeiten.

11) J. Karle und H. Hauptmann, Acta Crystallogr. **9**, 635 (1956).

12) Program System for X-ray Crystallography, University of Maryland 1970.

13) J. Karle und I. L. Karle, Acta Crystallogr. **21**, 849 (1966).

14) International Tables for X-ray Crystallography Vd. III, Kynoch Press, Birmingham 1962.

15) R. F. Stewart, E. R. Davidson und W. T. Simpson, J. Chem. Phys. **42**, 3175 (1965).

Eine sinnvolle Deutung der Differenzsynthese war erst möglich, als bei jeder Methylgruppe zwei Lagen der Wasserstoffatome angenommen wurden. Da das Atom C_{i1} der Acetylgruppen sp_2 -hybridisiert und somit nicht tetraedisch konfiguriert ist, gibt es für die Methylwasserstoffatome am C_{i2} zwei mögliche Anordnungen, die in den Projektionen **a** und **b** der Abb. 1, bei denen man auf die Methylgruppe blickt, wiedergegeben sind. Im Fall **a** steht ein Wasserstoffatom ekliptisch mit dem Sauerstoff des Zuckerrestes, und die anderen beiden Wasserstoffe stehen gestaffelt nach unten. Im zweiten Fall **b** ist ein Wasserstoffatom zur Carbonylgruppe des Acetylrestes ekliptisch angeordnet, und die beiden anderen Wasserstoffatome stehen gestaffelt nach oben.

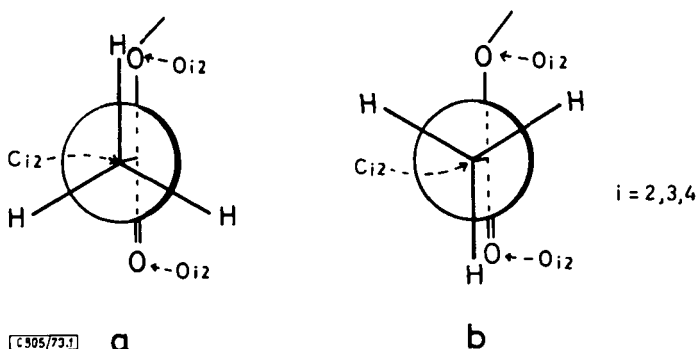


Abb. 1. Die beiden Konformationen **a** und **b** der Acetyl-Methylgruppen, die statistisch verteilt im Verhältnis 1:1 im Kristall von **1a** vorliegen

Beide Lagen **a** und **b** sind offensichtlich zu je etwa 50% an allen drei Methylgruppen besetzt. Wurde nur eine Lage angenommen, so blieben deutliche Elektronendichtesterze von $0.3-0.5 e/\text{\AA}^3$ in der Differenzsynthese, und es war nicht möglich, die Parameter der Wasserstoffatome sinnvoll zu verfeinern. Bei der Annahme der beiden Lagen **a** und **b** konnten dagegen Orts- und Populationsparameter bei festen isotropen Temperaturfaktoren zu plausiblen Endwerten verfeinert werden. Gleichzeitig war eine deutliche Abnahme des Zuverlässigkeitsfaktors

$$R = \frac{\sum_h ||F_h^o| - |F_h^c||}{\sum_h |F_h^o|}$$

zu beobachten. Wenn auch die Aussagen über Wasserstofflagen bei Röntgenstrukturanalysen naturgemäß mit größeren Fehlern behaftet sind, so dürfte doch der Befund, daß alle drei Methylgruppen in einer zweifachen Anordnung besetzt sind, als Ergebnis dieser Untersuchung sicher sein. Der gleiche Befund ist inzwischen bei den Acetyl-Methylgruppen des *N*-(Tri-*O*-acetyl- α -*D*-xylopyranosyl)imidazols¹⁶⁾ erhalten worden.

Nach Einschluß aller Wasserstoffatome in die Verfeinerungen wurde nach Konvergenz aller Parameter ein endgültiger *R*-Wert von 4.4% erhalten. Die Atomkoordinaten sind in Tab. 2 enthalten. Eine Liste der beobachteten und berechneten Struktur-faktoren kann von den Verfassern erhalten werden.

¹⁶⁾ P. Luger, G. Kothe und H. Paulsen, Chem. Ber., im Druck.

Tab. 2. Atomparameter nach Abschluß der Verfeinerungen (Standardabweichungen in Klammern)

Die U_{ij} beziehen sich auf den anisotropen Temperaturfaktor (U_{ij} sind mit 100 multipliziert)

$$f_i = \exp[-2\pi^2 (U_{11} a^* a^* h^2 + U_{22} b^* b^* k^2 + U_{33} c^* c^* l^2 + 2 U_{12} a^* b^* h k + 2 U_{13} a^* c^* h l + 2 U_{23} b^* c^* k l)]$$

Atom	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
C1	0.3907 (1)	0.8667 (4)	0.2077 (6)	5.4 (2)	3.8 (2)	4.2 (2)	0.3 (2)	0.5 (2)	0.0 (2)
N1	0.3953 (2)	1.0139 (3)	0.1357 (6)	8.2 (2)	3.9 (2)	5.9 (3)	0.0 (2)	1.0 (2)	-0.4 (2)
N2	0.4019 (1)	1.1033 (4)	0.2762 (7)	5.5 (2)	4.6 (2)	8.0 (3)	0.3 (2)	0.7 (2)	0.3 (2)
N3	0.4077 (2)	1.1957 (4)	0.3880 (7)	10.9 (3)	5.8 (2)	9.1 (3)	-0.5 (2)	0.1 (3)	-1.8 (3)
C2	0.3686 (1)	0.7768 (4)	0.0355 (6)	3.9 (2)	4.3 (2)	3.4 (2)	0.5 (1)	0.8 (2)	0.5 (2)
O21	0.31280 (9)	0.8210 (3)	-0.0029 (4)	4.2 (1)	5.5 (1)	3.9 (2)	1.1 (1)	0.6 (1)	0.8 (1)
C21	0.3000 (2)	0.8632 (5)	-0.1909 (7)	6.1 (2)	6.2 (3)	4.6 (3)	0.5 (2)	-0.1 (2)	0.7 (2)
O22	0.3313 (1)	0.8700 (5)	-0.3297 (5)	7.5 (2)	17.3 (4)	4.3 (2)	3.2 (2)	1.5 (2)	3.4 (2)
C22	0.2400 (2)	0.9045 (5)	-0.2005 (8)	5.6 (2)	7.6 (3)	7.0 (3)	1.5 (2)	-0.8 (2)	0.8 (3)
C3	0.3667 (1)	0.6190 (4)	0.0980 (6)	4.1 (2)	4.4 (2)	4.2 (2)	0.0 (2)	0.5 (2)	0.1 (2)
O31	0.3510 (1)	0.5392 (3)	-0.0796 (4)	5.0 (1)	5.0 (2)	6.0 (2)	-0.3 (1)	-0.9 (1)	-1.0 (1)
C31	0.3174 (2)	0.4254 (6)	-0.047 (1)	7.6 (3)	6.3 (3)	11.9 (5)	-1.6 (3)	-0.9 (4)	-1.7 (4)
C32	0.3097 (3)	0.3442 (6)	-0.243 (1)	11.1 (4)	9.8 (4)	14.3 (6)	-1.5 (4)	-3.6 (5)	-5.9 (5)
O32	0.2992 (2)	0.3974 (5)	0.1140 (9)	18.6 (5)	10.6 (3)	14.8 (5)	-8.9 (3)	5.2 (4)	-1.6 (4)
C4	0.4221 (1)	0.5678 (4)	0.1800 (6)	4.9 (2)	4.1 (2)	4.3 (2)	0.3 (2)	0.5 (2)	0.3 (2)
O41	0.46128 (9)	0.5664 (3)	0.0120 (4)	4.5 (1)	4.3 (1)	5.3 (2)	0.7 (1)	0.3 (1)	0.1 (1)
C41	0.4691 (2)	0.4367 (5)	-0.0802 (7)	5.5 (2)	6.0 (2)	5.0 (3)	2.1 (2)	-1.1 (2)	-0.2 (2)
C42	0.5128 (2)	0.4530 (5)	-0.2420 (8)	7.7 (3)	8.9 (3)	5.4 (3)	3.0 (3)	0.6 (3)	0.0 (3)
O42	0.4451 (1)	0.3296 (3)	-0.0367 (5)	7.4 (2)	4.3 (1)	8.0 (2)	0.7 (1)	-0.3 (2)	-0.7 (2)
C5	0.4430 (2)	0.6735 (4)	0.3374 (7)	6.1 (2)	5.2 (2)	4.8 (3)	0.3 (2)	-1.2 (2)	0.1 (2)
O6	0.4440 (1)	0.8185 (3)	0.2629 (4)	5.3 (1)	4.3 (1)	5.6 (2)	-0.2 (1)	-0.7 (1)	-0.4 (1)

Tab. 2 (Fortsetzung)

Atom	x	y	z	U · 100	Mult.
H1	0.370 (1)	0.858 (3)	0.327 (5)	3.7 (9)	
H2	0.389 (1)	0.791 (3)	-0.088 (5)	2.9 (8)	
H3	0.338 (1)	0.603 (4)	0.200 (6)	5.6 (11)	
H4	0.416 (1)	0.455 (3)	0.242 (5)	5.0 (10)	
H51	0.420 (2)	0.658 (5)	0.485 (7)	9.5 (16)	
H52	0.484 (2)	0.651 (4)	0.386 (6)	8.2 (14)	
H21	0.226 (5)	0.834 (14)	-0.282 (20)	5.1 (-)	0.32 (9)
H22	0.243 (3)	1.007 (8)	-0.244 (13)	5.1 (-)	0.48 (6)
H23	0.217 (3)	0.903 (10)	-0.021 (13)	5.1 (-)	0.44 (6)
H24	0.219 (3)	0.827 (9)	-0.146 (13)	5.1 (-)	0.53 (6)
H25	0.225 (5)	0.975 (13)	-0.110 (23)	5.1 (-)	0.29 (7)
H26	0.226 (2)	0.906 (7)	-0.344 (9)	5.1 (-)	0.62 (9)
H31	0.347 (3)	0.292 (8)	-0.285 (12)	5.1 (-)	0.49 (6)
H32	0.278 (3)	0.272 (9)	-0.209 (13)	5.1 (-)	0.47 (7)
H33	0.297 (4)	0.406 (10)	-0.329 (16)	5.1 (-)	0.43 (6)
H34	0.313 (4)	0.355 (12)	-0.366 (19)	5.1 (-)	0.37 (6)
H35	0.264 (5)	0.356 (14)	-0.280 (21)	5.1 (-)	0.30 (9)
H36	0.316 (3)	0.211 (8)	-0.224 (12)	5.1 (-)	0.48 (6)
H41	0.524 (2)	0.569 (5)	-0.276 (7)	5.1 (-)	0.84 (6)
H42	0.498 (2)	0.438 (7)	-0.376 (10)	5.1 (-)	0.61 (6)
H43	0.539 (3)	0.383 (9)	-0.210 (15)	5.1 (-)	0.45 (6)
H44	0.548 (3)	0.468 (9)	-0.176 (13)	5.1 (-)	0.48 (6)
H45	0.500 (5)	0.572 (17)	-0.331 (23)	5.1 (-)	0.27 (7)
H46	0.513 (4)	0.384 (10)	-0.309 (17)	5.1 (-)	0.38 (7)

Diskussion der Struktur

In Abb. 2 ist ein mit Hilfe des Plotterprogramms ORTEP¹⁷⁾ gezeichnetes Stereobild des Moleküls wiedergegeben. In der Abb. 3 sind links alle Bindungslängen, rechts alle Bindungswinkel eingetragen. Die Bindungslängen entsprechen den erwarteten Werten.

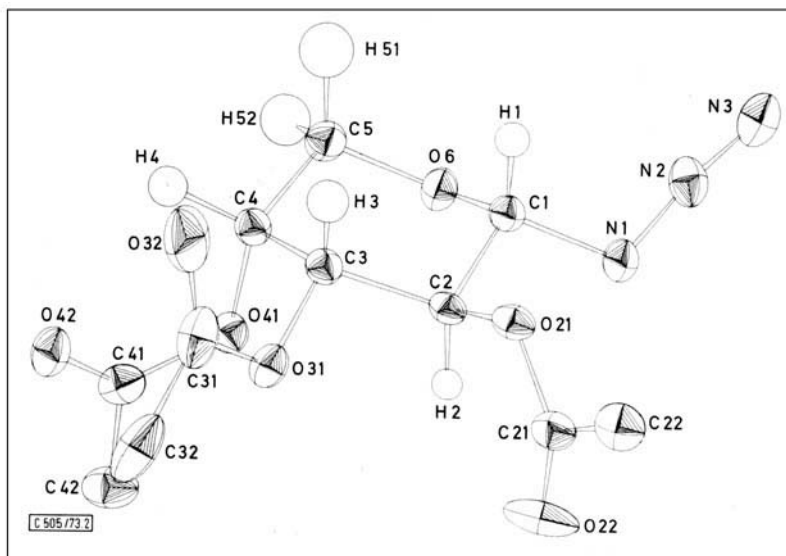


Abb. 2. Schwingungsellipsoide und Atomanordnung des Tri-*O*-acetyl- α -D-arabinosylazids (**1a**)

Das Tri-*O*-acetyl- α -D-arabinopyranosylazid liegt in der ¹C₄-Sesselkonformation **1a** (Abb. 4) mit äquatorialer Azidogruppe vor. Die Torsionswinkel des Pyranoserings und der Substituenten sind in Tab. 3 zusammengefaßt. Die Azidogruppe ist nicht voll linear. Der Winkel N1–N2–N3 beträgt 172,6°. Bei der 6-Azido-5,6-didesoxy-1,2-*O*-isopropyliden-5-jod- β -L-idofuranose fand *Brimacombe*¹⁸⁾ gleichfalls eine leichte Winklung der Azidogruppe von 176°. Abweichungen von der Linearität sind auch beim Triazidocarboniumhexachloroantimonat¹⁹⁾ und bei Azidkomplexen beobachtet²⁰⁾ worden.

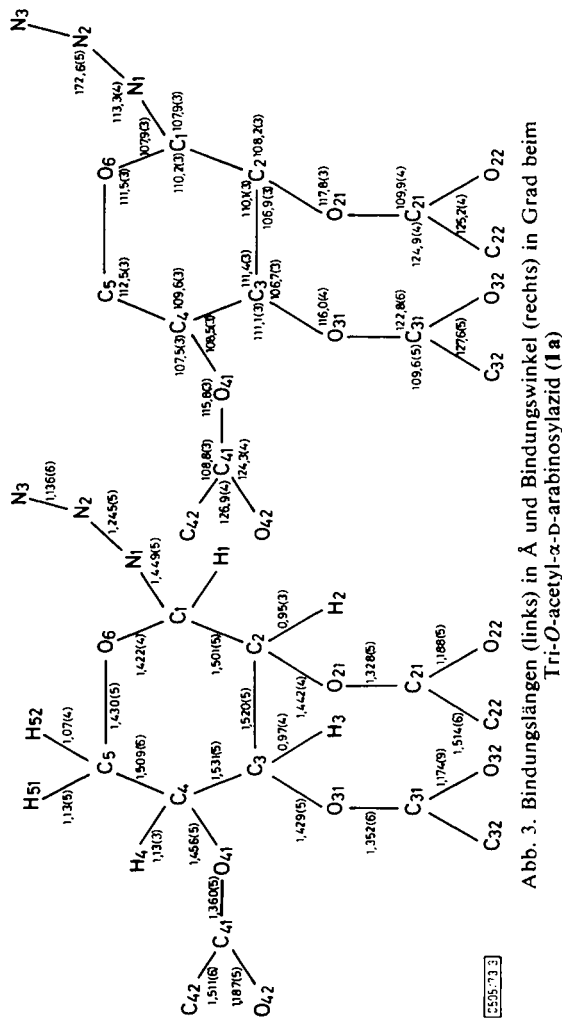
Als wichtigstes Ergebnis dieser Strukturanalyse ist jetzt die Frage der Stellung der Azidogruppe zu beantworten. Die Anordnung ist am besten aus der Projektion **1b** in Abb. 4 zu erkennen, bei der man auf die Bindung N1–C1 blickt. Mit einem Torsionswinkel O6–C1···N1–N2 von 75,6° ist die Azidogruppe eindeutig zum Ring-sauerstoff O6 hingedreht. Dies entspricht völlig den aus Dipolbetrachtungen abgelei-

¹⁷⁾ C. K. Johnson, ORTEP Report ORNL-3794 (1965), Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.

¹⁸⁾ J. S. Brimacombe, J. G. H. Bryan und T. A. Humor, J. Chem. Soc. **B** 1970, 514.

¹⁹⁾ U. Müller und H. Bärninghausen, Acta Crystallogr. **B** 26, 1671 (1970); U. Müller, Angew. Chem. **81**, 934 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 915 (1969).

²⁰⁾ Z. Dori und R. F. Ziolo, Chem. Rev. **73**, 247 (1973).

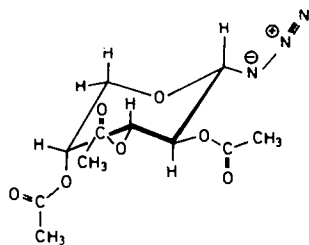


teten Überlegungen¹⁾ und stimmt ferner überzeugend mit den Messungen des Circular dichroismus von Pyranosylaziden¹⁾ in Lösung überein. Der Azidogruppe ist somit ein eindeutiger *exo*-anomerer Effekt zuzuordnen.

Von Interesse sollte ferner ein quantitativer Vergleich mit den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalysen von Methylpyranosiden sein. Das entsprechende Methyl-tri-O-acetyl- α -D-arabinopyranosid, das ebenfalls in der ¹C₄-Konformation vorliegt, ist unseres Wissens bisher noch nicht vermessen worden. Gut vergleichbar sind jedoch die in der ⁴C₁-Konformation vorliegenden Methyl- β -D-pyranoside. Man beobachtet hier eine durch den *exo*-anomerer Effekt bewirkte Neigung der O-CH₃-Bindung in Richtung zum Ringsauerstoff. Dem Winkel von 75,6° des Azids (Abb. 4, 1b) entsprechen die folgenden Torsionswinkel des Elementes O6-C1...O1-CH₃

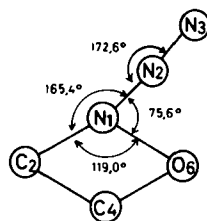
Tab. 3. Torsionswinkel [°]

O6—C1...N1—N2	75.6	H1—C1...C2—H2	176.6
C2—C1...N1—N2	165.4	H1—C1...C2—O21	58.3
C1—C2...C3—C4	52.4	H2—C2...C3—H3	164.6
C2—C3...C4—C5	49.1	H2—C2...C3—O31	48.5
C3—C4...C5—O6	53.0	H2—C2...C1—N1	50.8
C4—C5...O6—C1	60.9	H3—C3...C2—O21	47.2
C5—O6...C1—C2	62.9	H3—C3...C4—H4	50.0
O6—C1...C2—C3	58.5	H3—C3...C4—O41	169.2
C1—C2...O21—C21	124.1	H4—C4...C3—O31	68.4
C3—C2...O21—C21	117.4	H4—C4...C5—H51	43.1
C2—C3...O31—C31	142.8	H4—C4...C5—H52	68.3
C4—C3...O31—C31	95.5	H51—C5...C4—O41	165.9
C3—C4...O41—C41	97.0	H52—C5...C4—O41	54.5
C5—C4...O41—C41	144.5		
N1—C1...C2—O21	67.5	H2—C2...O21—C21	2.9
O21—C2...C3—O31	68.9	H3—C3...O31—C31	24.5
O31—C3...C4—O41	50.9	H4—C4...O41—C41	19.8



[C505/73 4]

1a



1b

Abb. 4. Anordnung der *O*-Acetyl-Reste in **1a** (1a). Anordnung der Azido-Gruppe (1b); Blick auf die Bindung N1—C1

beim Methyl- β -D-xylopyranosid: 72° ²¹⁾, beim Methyl- β -maltopyranosid: 70° ²²⁾ und beim Methyl- β -cellobiopyranosid \cdot CH₃OH: 76° ²³⁾. Eine weitgehend quantitative Übereinstimmung ist somit zwischen beiden Verbindungsklassen ebenfalls gegeben. Dies wiederum stimmt gut mit den Befunden über den Vergleich der Wirksamkeit des anomeren Effektes bei verschiedenen Substituenten überein⁸⁾. Danach ist einer Azidogruppe und einer OR-Gruppe ein anomerer Effekt von etwa gleicher Größenordnung zuzuordnen⁸⁾. Auch entspricht dieses Ergebnis der Ansicht, daß anomerer und *exo*-anomerer Effekt auf die gleichen Ursachen zurückgeführt werden können.

Die Stellung der Acetylgruppen ist in Abb. 4, 1a, angedeutet. Sie ist ähnlich, wie sie von Horton²⁴⁾ beim Tri-*O*-acetyl- β -D-arabinosylbromid gefunden wurde. Die Acetylgruppen sind, wie zu erwarten, voll planar. Dies ist zu erkennen, wenn man, wie in Tab. 4 geschehen, Ebenen durch die Atome der Acetylgruppen O21, C21, O22, C22 bzw. O31, C31, O32, C32 bzw. O41, C41, O42, C42 legt. Bezieht man ferner noch das

²¹⁾ C. J. Brown, E. G. Cox und F. J. Llewellyn, J. Chem. Soc. A **1966**, 922.

²²⁾ S. S. C. Chu und G. A. Jeffrey, Acta Crystallogr. **23**, 1038 (1967).

²³⁾ J. T. Ham und D. G. Williams, Acta Crystallogr., Sect. B **26**, 1373 (1970).

²⁴⁾ P. W. R. Cornfield, J. D. Mokren, P. L. Durette und D. Horton, Carbohydr. Res. **23**, 158 (1972).

Tab. 4. Ausgleichsebenen an den Acetylgruppen. Winkel zwischen den Ebenen. Winkel zwischen Geraden

Nr.	Atome, durch die die Ebene definiert ist	Mittlere Abweichung in Å	Winkel mit Ebene	Winkel mit Nr.	Winkel zwischen Geraden
1	O21, C21, O22, C22	0.004	5 83.2;	6 83.8	(C2-O21)-(C21-O22) 62.8
2	C2, O21, C21, O22, C22	0.004	5 83.1;	6 83.7	(C2-O21)-(C21-C22) 7.9
3	O31, C31, O32, C32	0.006	1 72.6;	2 72.7	(C3-O31)-(C31-O32) 59.0
4	C3, O31, C31, O32, C32	0.04	1 70.7;	2 70.8	(C3-O31)-(C31-C32) 8.5
5	O41, C41, O42, C42	0.001	3 34.1;	4 35.5	(C4-O41)-(C41-O42) 60.2
6	C4, O41, C41, O42, C42	0.02	3 33.1;	4 34.5	(C4-O41)-(C41-C42) 7.6

jeweilige Ring-C-Atom C2 bzw. C3 bzw. C4 in die berechnete Ebene ein, so ist, wie aus Tab. 4 erkennbar, die Abweichung von der Planarität dieser jeweiligen fünf Atome in allen drei Fällen nur geringfügig schlechter. Dementsprechend sind in dem Esterfragment R—O—CO—CH₃ die Bindungen R—O und C—CH₃ nahezu antiparallel. Die Abweichungen von Geraden durch diese Bindungen (Tab. 4) betragen nur 7.9 bzw. 8.5 bzw. 7.6°. Entsprechende Anordnungen wurden auch bei anderen Estergruppen im kristallinen Zustand gefunden²⁵⁾. Bemerkenswert sind an den Acetylgruppen noch die großen Temperaturfaktoren der Carbonylsauerstoffe O22 und O32 der beiden äquatorialen Acetylgruppen. Bei der axialen Acetylgruppe am C4 sind die Temperaturfaktoren normal.

An Formel 1a (Abb. 4) ist auch die Stellung der Acetylgruppen zum Pyranosering zu erkennen. Diese stehen in äquatorialer wie in axialer Stellung weitgehend senkrecht zur Ringebene. Dieses bedeutet, daß die Acetyl-Carbonylgruppe und das am gleichen Ringatom gebundene Wasserstoffatom etwa eine synparallele Stellung einnehmen. Die Abweichungen von dieser Synparallelstellung ergeben sich aus den folgenden Torsionswinkeln: H2—C2···O21—C21 2.9°, H3—C3···O31—C31 24.5° und H4—C4···O41—C41 19.8°. Eine geringfügige Auslenkung ist also am C-3 zu beobachten. *Horton*²⁴⁾ fand beim Tri-*O*-acetyl- β -D-arabinosylbromid für die entsprechenden Winkel am C-2 43°, C-3 10° und C-4 11°, also hier die größere Auslenkung am C-2. Es handelt sich hierbei aber um die β -Form mit axialem Brom am C-1.

Von Interesse ist der Vergleich der am Kristall gemessenen Torsionswinkel mit den entsprechenden bestimmbaren Kopplungskonstanten aus dem NMR-Spektrum der Verbindung in Lösung¹⁾, aus denen der Torsionswinkel nach der Karplus-Beziehung ebenfalls abschätzbar ist. Es ergibt sich folgender Vergleich:

H1—C1···C2—H2	176°	$J_{1,2}$	8.0 Hz
H3—C3···C4—H4	50.0°	$J_{3,4}$	2.6 Hz
H4—C4···C5—H51	43.1°	$J_{4,5a}$	2.6 Hz
H4—C4···C5—H52	68.3°	$J_{4,5e}$	1.7 Hz

Aus den Werten ist zu erkennen, daß zwischen 1-H und 2-H nahezu der maximale Torsionswinkel von 180° vorliegt und trotzdem $J_{1,2}$ den Wert von 8.0 Hz nicht überschreitet. Dieser Wert kann damit als die höchste beobachtbare $J_{1,2}$ -Kopplung angesehen werden. Dies stimmt gut mit den bisherigen Erfahrungen überein, daß die $J_{1,2}$ -Kopplung infolge der erhöhten Elektronegativität der Substituenten am C-1 stets kleiner ist²⁶⁾. Für die Substituenten OAc und OMe am C-1 beobachtet man maximale Kopplungskonstanten von etwa $J_{1,2}$ 8.0—8.2 Hz, was zeigt, daß die Azido-Gruppe auch hier in ihrer Elektronegativitätswirkung mit der OMe- und OAc-Gruppe vergleichbar ist. Die anderen Kopplungskonstanten liegen im Bereich kleiner Werte, bei denen Torsionswinkeländerungen von kleinerem Einfluß sind. Sie entsprechen etwa denen, die man bei Anwendung einer modifizierten Karplus-Gleichung²⁶⁾ erhält.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für die Unterstützung der Untersuchungen. Fräulein *E. Müller* sei für die Hilfe bei den Messungen und Computerberechnungen gedankt.

²⁵⁾ *A. M. Mathieson*, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 4137.

²⁶⁾ *P. L. Durette* und *D. Horton*, *Org. Magn. Resonance* **3**, 417 (1971).