

Konformationsanalyse, VII¹⁾

Tetra-axiale Konformation des Tri-*O*-benzoyl- β -D-xylopyranosylbromids in Lösung und im Kristall

Peter Luger*, Philippe L. Durette** 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 14. März 1974

Tri-*O*-benzoyl- β -D-xylopyranosylbromid (**5**) liegt infolge der dominierenden Wirkung des anomeren Effektes in Lösung und im Kristall in der ¹C₄(D)-Konformation mit vier axialen Gruppen vor. Eine dreidimensionale Röntgenstrukturanalyse von **5** (rhombisch, Raumgruppe *P*2₁2₁2₁) wurde angefertigt. Der Pyranosessel ist am C1 leicht abgeflacht, da durch 1,3-*syn*-diaxiale Wechselwirkung das Brom nach außen gedrängt wird. Die 1,3-*syn*-diaxiale Wechselwirkung zweier *O*-Benzoylgruppen ist klein. Die O6–C1-Bindung ist im Gegensatz zu allen Pyranosen und Pyranosiden in **5** signifikant verkürzt. Die Verhältnisse bei Pyranosylhalogeniden sind vergleichbar mit denen bei 2,3-Dihalogen-1,4-dioxanen. Die Auswirkungen auf den anomeren Effekt werden diskutiert.

Conformational Analysis, VII¹⁾

Tetra-axial Conformation of Tri-*O*-benzoyl- β -D-xylopyranosyl Bromide in Solution and in the Crystalline State

As a consequence of the dominating influence of the anomeric effect, tri-*O*-benzoyl- β -D-xylopyranosyl bromide (**5**) in solution as well as in the solid state adopts the ¹C₄(D) conformation with four axial groups. A three-dimensional X-ray structural analysis of **5** (rhombic, space group *P*2₁2₁2₁) was performed. As a result of a 1,3-*syn*-diaxial interaction, the bromine atom on C1 is pushed toward the outside of the molecule, and the tetrahydropyran chair is slightly flattened at C1. The 1,3-*syn*-diaxial interaction of the other two benzyloxy groups is small. In contrast to pyranoses and pyranosides, the O6–C1-bond in **5** is significantly shortened. Thus, the situation in the pyranosyl halides is comparable to that in 2,3-dihalo-1,4-dioxanes. The implications on the anomeric effect are discussed.

Am Tri-*O*-acetyl- β -D-xylopyranosylchlorid (**1**) wurde erstmalig von Horton²⁾ und uns³⁾ gefunden, daß diese Verbindung in Lösung überraschenderweise sehr stark die ungewöhnliche „all-axiale“ ¹C₄-Konformation **1a** bevorzugt. Hall⁴⁾ konnte eine

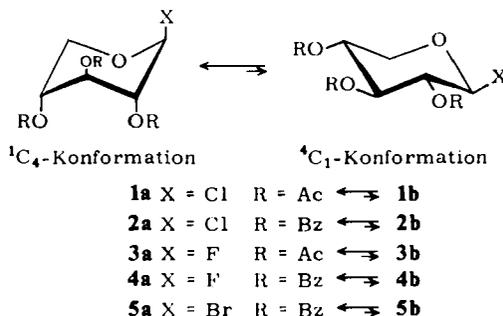
1) VI. Mittel.: W. Depmeier, O. Jarchow, P. Stadler, V. Sinnwell und H. Paulsen, Carbohydr. Res., im Druck.

2) C. V. Holland, D. Horton und J. S. Jewell, J. Org. Chem. 32, 1818 (1967).

3) H. Paulsen, F. Garrido Espinosa, W.-P. Trautwein und K. Heyns, Chem. Ber. 101, 179 (1968).

4) L. D. Hall und J. F. Manville, Can. J. Chem. 47, 19 (1969).

ähnliche konformative Bevorzugung auch an den entsprechenden Fluorzuckern **3** und **4** beobachten, bei denen das Gleichgewicht weitgehend auf Seiten von **3a** und **4a** liegt. Die Bromverbindung **5** liegt, wie *Pedersen*⁵⁾ kürzlich ausführte und wie in der vorliegenden Arbeit gezeigt wird, praktisch vollständig in der voll axialen Konformation **5a** vor. In Tab. 1 sind alle bisher bekannten Daten der entsprechenden Halogenzucker zusammengefaßt und nach der Methode von *Durette* und *Horton*⁶⁾ hieraus der ungefähre Anteil an ¹C₄-Form im Konformerengleichgewicht errechnet. Es ist zu ersehen, daß der Anteil bei allen Verbindungen hoch bis vollständig ist. Bei den Acetaten ist gegenüber den Benzoaten anscheinend eine leichte Abnahme des ¹C₄-Anteils zu verzeichnen. Die dem Benzoat **5** entsprechende Acetylverbindung ist so instabil, daß sie bisher nicht synthetisiert werden konnte.



Tab. 1. Kopplungskonstanten (Hz) aus den NMR-Spektren von Tri-*O*-acyl- β -D-xylopyranosylhalogeniden und deren Anteil an ¹C₄-Konformation in CDCl₃

Verb.	$J_{1,2}$	$J_{2,3}$	$J_{3,4}$	$J_{4,5c}$	$J_{4,5a}$	$J_{5c,5a}$	$J_{3,5c}$	Anteil ¹ C ₄ -Form ($\pm 10\%$)	Lit.
1				3.7	2.8	12.9		$\approx 79\%$	2,3,6)
2	1.7	2.7		1.7	2.0	13.4		$\approx 98\%$	6)
3	2.5			3.2	3.6	12.6		$\approx 84\%$	4)
4	≈ 2.5	≈ 3.5	≈ 3.5	2.5	3.5	13.1		$\approx 90\%$	4)
5	<1		≈ 1	1.7	2.0	13.3	1.1	$\approx 98\%$	s. auch 5)

Die Ursache für die so starke Bevorzugung der ¹C₄-Konformation ist in der dominierenden Wirkung des anomeren Effektes^{6,7)} zu suchen, der bei Halogensubstituenten am stärksten ist und dahingehend wirkt, daß sich die Halogensubstituenten axial anordnet. Mitbestimmend für die Sesselinversion ist aber ferner der Befund, daß 1,3-*syn*-diaxiale Wechselwirkungen zwischen *O*-Acetyl- und *O*-Benzoylgruppen, wie sie in **1a**–**5a** vorliegen, sehr klein sind daher offenbar leicht durch den anomeren

⁵⁾ K. Bock, C. Pedersen und P. Rasmussen, *J. C. S. Perkin I* **1973**, 1456.

⁶⁾ P. L. Durette und D. Horton, *Carbohydr. Res.* **18**, 57 (1971);

⁷⁾ R. U. Lemieux, in *Molecular Rearrangements*, Vol. 2, S. 735, Edit. P. de Mayo, Interscience Division, John Wiley and Sons, New York 1964; *Pure Appl. Chem.* **25**, 527 (1971); **27**, 527 (1971); P. L. Durette und D. Horton, *Advan. Carbohydr. Chem. Biochem.* **26**, 49 (1971).

Effekt überwunden werden. Dies ist insbesondere an einer Reihe von Beispielen aus der Idose-Serie zu zeigen⁸⁾. Die intramolekulare 1,3-*syn*-diaxiale Wechselwirkung ist danach erheblich von der Art der Substituenten an den Hydroxylgruppen abhängig, und es sind hierfür keineswegs einheitliche sterische Parameter anzusetzen^{8,9)}. So zeigen z. B. zwei 1,3-*syn*-diaxiale Methoxygruppen eine starke, zwei entsprechende Acetoxygruppen dagegen eine nur schwache Wechselwirkung^{8,9)}. Die Konformationsgleichgewichte der Verbindungen **1–5** werden somit im wesentlichen durch die beiden genannten gegenläufig wirkenden Effekte bestimmt.

Es ist von erheblichem Interesse, zu prüfen, ob die in Lösung vorliegende ungewöhnliche Konformation auch im Kristall ausgebildet werden kann. Derartige Vergleiche sind von allgemeiner Bedeutung, da sie Hinweise dafür geben, wieweit durch Röntgenstrukturanalysen bestimmbare räumliche Strukturen auf Verhältnisse in Lösung übertragbar sind¹⁰⁾. Eine Röntgenstrukturanalyse sollte auch evtl. Sesselformungen der Pyranosylhalogenide **1–5**, die von einigen Autoren⁴⁾ vermutet wurden, erkennen lassen. Am interessantesten wäre die Strukturanalyse der Chlorverbindung **1**. Bei ihr sprechen ³⁵Cl-Quadrupolresonanz-Daten¹¹⁾ dafür, daß **1** im Gegensatz zur Lösung im Kristall in der voll äquatorialen Konformation **1b** vorliegen soll. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete, ausreichend stabile Einkristalle zu gewinnen, stößt jedoch bei **1** auf erhebliche Schwierigkeiten^{11a)}. Daher wurde die Brom-Verbindung **5** gewählt, von der Einkristalle gut herzustellen sind. Wie Tab. 1 zeigt, liegt **5** vollständig in der Form **5a** vor, so daß hier auch am ehesten eine voll axiale Form im Kristall zu erwarten war. Das Tri-*O*-benzoyl- β -D-xylopyranosylbromid (**5**) wurde durch Umsetzung von Tetra-*O*-benzoyl- β -D-xylopyranose¹²⁾ mit Titan-tetrabromid dargestellt. Inzwischen ist eine weitere Methode zur Gewinnung von **5** bekannt geworden⁵⁾, bei der Tetra-*O*-benzoyl- β -D-xylopyranose mit Dibrommethylmethyläther bei Gegenwart von Bortrifluorid zur Reaktion gebracht wird.

Kristalldaten und Strukturbestimmung

Das Tri-*O*-benzoyl- β -D-xylopyranosylbromid, C₂₆H₂₁BrO₇ (**5**), kristallisiert in der rhombischen Raumgruppe *P* 2₁2₁ mit 4 Molekülen in der Elementarzelle. Die ermittelten Kristalldaten lauten:

Gitterkonstanten: $a = 24.304$ (4), $b = 16.369$ (5), $c = 6.030$ (4) Å. Zellvolumen $V = 2400$ Å³. Röntgengichte ρ_x 1.44 (3) g/cm³. Linearer Absorptionskoeffizient $\mu = 29.5$ cm⁻¹ für CuK α -Strahlung.

⁸⁾ H. Paulsen und M. Friedmann, Chem. Ber. **105**, 705, 718 (1972).

⁹⁾ R. U. Lemieux und A. A. Pavia, Can. J. Chem. **47**, 4441 (1969).

¹⁰⁾ G. A. Jeffrey, Carbohydrates in Solution, Adv. Chem. Series No. 117, Spezial Issue Amer. Chem. Soc. S. 177, Washington 1973.

¹¹⁾ S. David und L. Guibé, Carbohyd. Res. **20**, 440 (1971); L. Guibé, J. Augé, S. David und O. Eisenstein, J. Chem. Phys. **58**, 5579 (1973).

^{11a)} Ann. b. d. Korr. (I. 6. 74): Inzwischen ist es uns gelungen vom Tri-*O*-acetyl- β -D-xylopyranosylchlorid (**1**) ebenfalls analysierbare Kristalle zu erhalten. Die Verbindung liegt, abweichend vom Verhalten in Lösung, in der Tat im Kristall in der tetra-äquatorialen ⁴C₁-Konformation **1b** vor. Die Folgerungen aus den ³⁵Cl-Quadrupol-Daten¹¹⁾ sind also zutreffend. Vgl. G. Kothe, P. Luger und H. Paulsen, Carbohyd. Res., im Druck.

¹²⁾ H. G. Fletcher jr. und C. S. Hudson, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 921 (1947).

Mit einem automatischen Siemens-Einkristalldiffraktometer wurden 2686 Reflexe in einem Θ -Bereich zwischen 4.5° und 71.0° mit Ni-gefilterter $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung gemessen. 314 Reflexe, deren Intensität weniger als das Doppelte des statistischen Fehlers betrug, wurden als unbeobachtet eingestuft. Da sich die Substanz bei Raumtemperatur langsam zersetzte, wurde nach etwa der halben Meßzeit der Kristall ausgewechselt. Die Intensität eines regelmäßig überprüften Referenzreflexes, der auch zur Skalierung verwendet wurde, betrug zu diesem Zeitpunkt noch etwa 70% der Anfangsintensität. Auf eine Absorptionskorrektur der Intensitäten wurde wegen der relativ geringen Kristallgrößen (ca. $0.1 \times 0.15 \times 0.3$ mm), die zu einem mittleren $\mu \cdot d \approx 1$ führt, verzichtet.

Das Phasenproblem wurde nach der Schweratommethode gelöst. Die Struktur wurde nach der Methode der kleinsten Quadrate mit anisotropen Temperaturfaktoren für die schweren Atome und mit isotropen Temperaturparametern für die Wasser-

stoffatome verfeinert. Der endgültige R -Wert $R = \frac{\sum_h ||F_h^o| - |F_h^c||}{\sum_h |F_h^o|}$ -- betrug 4.0%.

Sämtliche kristallographischen Berechnungen wurden mit dem Programmsystem X-RAY 72¹³⁾ durchgeführt. In Tab. 2 sind die Atomkoordinaten zusammengefaßt. Eine Liste der beobachteten und berechneten Strukturformfaktoren kann von den Verfassern auf Wunsch erhalten werden.

Diskussion der Struktur

Abb. 1 zeigt ein mit Hilfe des Plotterprogramms MOLPLOT¹⁴⁾ gezeichnetes Bild des Moleküls. In Tab. 3 sind alle wichtigen Bindungslängen und alle Winkel zusam-

Tabelle 2: Atomparameter nach Abschluß der Verfeinerungen (Standardabweichungen in Klammern)
Die U_{ij} beziehen sich auf den anisotropen Temperaturfaktor

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

Atom	x	y	z	$U_{11} \cdot 10^2$	$U_{22} \cdot 10^2$	$U_{33} \cdot 10^2$	$U_{12} \cdot 10^2$	$U_{13} \cdot 10^2$	$U_{23} \cdot 10^2$
BR	0.58380 (3)	0.67705 (4)	0.0140 (1)	6.74 (4)	6.86 (4)	6.00 (6)	1.24 (3)	0.21 (3)	-2.34 (4)
C 1	0.5779 (2)	0.5654 (3)	0.8801 (9)	3.3 (2)	5.0 (3)	4.1 (3)	-0.2 (2)	0.2 (3)	-0.6 (3)
C 2	0.5826 (2)	0.5753 (3)	0.6244 (8)	3.2 (2)	4.2 (3)	3.2 (3)	-0.0 (2)	-0.7 (2)	-0.6 (2)
C 3	0.6419 (2)	0.5680 (3)	0.5427 (8)	5.7 (2)	3.6 (2)	2.8 (3)	-0.6 (2)	0.0 (2)	-0.5 (2)
C 4	0.6761 (2)	0.5070 (3)	0.6665 (9)	2.9 (2)	3.6 (2)	3.9 (3)	-0.4 (2)	0.1 (2)	-0.4 (2)
C 5	0.6710 (2)	0.5195 (4)	0.9130 (9)	3.6 (2)	5.0 (3)	3.0 (3)	-0.2 (2)	-0.6 (2)	-0.0 (2)
C 6	0.6184 (1)	0.5115 (2)	0.9788 (7)	4.0 (2)	5.7 (2)	3.3 (2)	-0.1 (2)	0.6 (2)	0.1 (2)
C 21	0.4992 (2)	0.5121 (3)	0.504 (1)	2.9 (2)	4.8 (3)	6.4 (4)	-0.1 (2)	-0.8 (3)	-0.1 (8)
O 21	0.5551 (1)	0.5052 (2)	0.5189 (7)	2.8 (1)	4.5 (2)	4.6 (2)	-0.3 (3)	-0.5 (2)	-0.5 (2)
O 22	0.4760 (2)	0.4487 (3)	0.355 (1)	3.3 (2)	4.1 (3)	6.6 (4)	-0.2 (2)	-1.1 (3)	-0.2 (3)
O 22	0.4736 (1)	0.5640 (3)	0.5932 (9)	3.6 (2)	7.1 (3)	9.7 (4)	1.2 (2)	-1.2 (2)	-3.6 (3)
C 23	0.4192 (2)	0.4407 (4)	0.345 (1)	3.4 (3)	7.4 (4)	11.5 (6)	-0.8 (3)	-0.4 (4)	-3.1 (5)
C 24	0.3959 (3)	0.3858 (5)	0.203 (2)	4.5 (4)	8.7 (5)	16. (1)	-1.5 (4)	-2.1 (6)	-5.2 (7)
C 23	0.4269 (3)	0.3388 (4)	0.070 (1)	6.3 (4)	7.1 (4)	10.5 (7)	-1.7 (3)	-2.1 (4)	-0.3 (5)
C 26	0.4853 (3)	0.3453 (5)	0.079 (1)	6.3 (4)	9.4 (5)	10.0 (7)	-0.5 (4)	-0.6 (5)	-4.3 (5)
C 27	0.5078 (2)	0.4004 (4)	0.222 (1)	4.0 (3)	0.6 (4)	8.5 (6)	-0.7 (3)	-1.5 (4)	-1.7 (4)
C 31	0.7064 (2)	0.6714 (3)	0.4431 (9)	3.5 (2)	4.2 (2)	5.6 (3)	0.4 (2)	-0.6 (2)	-0.1 (3)
O 31	0.6044 (1)	0.6489 (2)	0.5761 (6)	3.6 (2)	3.5 (2)	4.0 (2)	-0.7 (1)	0.4 (2)	-0.4 (2)
C 32	0.7239 (2)	0.7569 (3)	0.490 (1)	3.4 (2)	3.7 (2)	4.2 (3)	0.1 (2)	-0.3 (3)	0.6 (3)
O 32	0.7259 (1)	0.6284 (2)	0.3033 (7)	4.7 (2)	5.7 (2)	4.7 (2)	-0.7 (2)	-1.1 (2)	-1.1 (2)
C 33	0.7564 (3)	0.7563 (4)	0.3356 (1)	4.9 (3)	5.4 (3)	5.9 (4)	-0.2 (3)	-0.4 (3)	1.0 (3)
C 34	0.7738 (3)	0.9145 (4)	0.377 (2)	5.8 (4)	5.7 (4)	9.0 (6)	-1.1 (3)	-0.1 (4)	3.1 (5)
C 35	0.7604 (3)	0.8742 (4)	0.568 (2)	8.4 (5)	5.8 (5)	11.5 (8)	-1.1 (3)	-1.6 (5)	0.2 (5)
C 36	0.7284 (3)	0.8748 (4)	0.722 (1)	9.0 (5)	4.1 (3)	7.9 (5)	-0.8 (3)	-0.9 (5)	-1.5 (4)
C 37	0.7104 (2)	0.7964 (3)	0.680 (1)	5.9 (3)	4.5 (3)	5.3 (4)	-0.8 (3)	-0.1 (3)	0.0 (3)
C 41	0.6706 (2)	0.3835 (3)	0.4550 (9)	3.2 (2)	3.6 (2)	3.6 (3)	0.1 (2)	-0.4 (2)	0.2 (2)
O 41	0.6539 (1)	0.4262 (2)	0.6303 (6)	3.2 (2)	3.6 (2)	4.5 (2)	-0.3 (1)	0.9 (2)	-0.4 (2)
C 42	0.6592 (2)	0.3056 (3)	0.4380 (9)	3.7 (2)	4.0 (2)	3.9 (3)	0.0 (2)	0.2 (2)	-0.3 (2)
O 42	0.7060 (1)	0.4056 (2)	0.3280 (6)	4.5 (2)	5.2 (2)	3.7 (2)	-0.7 (2)	1.0 (2)	0.1 (2)
C 43	0.6413 (3)	0.2619 (4)	0.745 (1)	4.6 (3)	6.7 (4)	7.7 (5)	-0.9 (3)	1.4 (4)	-2.7 (4)
C 44	0.6118 (3)	0.1904 (5)	0.221 (1)	7.0 (4)	7.6 (5)	9.2 (6)	-2.1 (4)	1.7 (4)	-4.9 (5)
C 45	0.5798 (3)	0.1638 (4)	0.394 (2)	7.2 (4)	5.8 (4)	13.6 (8)	-2.3 (4)	0.9 (6)	-2.5 (5)
C 46	0.5766 (4)	0.2079 (5)	0.581 (2)	10.8 (6)	7.1 (5)	9.9 (7)	-4.9 (5)	2.0 (6)	0.2 (5)
C 47	0.6055 (3)	0.2794 (4)	0.607 (1)	7.7 (4)	5.4 (3)	5.3 (4)	-2.6 (3)	1.2 (4)	-0.0 (3)

13) X-Ray System — Version of June 1972. Technical Report TR-192, Univ. of Maryland 1972.

14) MOLPLOT-Programm, G. Huttner und S. Schelle, Techn. Univ. München 1971.

Fortsetzung Tabelle 2:

Atom	x	y	z	$U \cdot 10^2$
H 1	0.546 (2)	0.544 (3)	0.925 (9)	3. (1)
H 2	0.564 (1)	0.623 (2)	0.578 (7)	1. (1)
H 3	0.644 (1)	0.557 (2)	0.414 (7)	1. (1)
H 4	0.713 (2)	0.508 (3)	0.616 (9)	4. (1)
H 23	0.398 (2)	0.478 (3)	0.44 (1)	7. (1)
H 24	0.358 (3)	0.383 (4)	0.20 (1)	10. (2)
H 25	0.412 (2)	0.296 (3)	-0.01 (1)	6. (1)
H 26	0.502 (2)	0.324 (3)	0.02 (1)	7. (1)
H 27	0.548 (2)	0.407 (3)	0.21 (1)	6. (1)
H 33	0.764 (2)	0.774 (3)	0.24 (1)	6. (1)
H 34	0.796 (2)	0.892 (3)	0.29 (1)	6. (1)
H 35	0.773 (2)	0.968 (4)	0.59 (1)	9. (2)
H 36	0.719 (2)	0.901 (4)	0.83 (1)	8. (2)
H 37	0.692 (2)	0.773 (3)	0.754 (9)	4. (1)
H 43	0.659 (2)	0.279 (4)	0.15 (1)	8. (2)
H 44	0.608 (2)	0.163 (4)	0.10 (1)	9. (2)
H 45	0.563 (3)	0.112 (4)	0.42 (1)	12. (2)
H 46	0.560 (2)	0.189 (3)	0.647 (10)	7. (1)
H 47	0.606 (2)	0.314 (3)	0.74 (1)	7. (1)
H 51	0.687 (2)	0.479 (3)	1.01 (1)	7. (1)
H 52	0.686 (2)	0.571 (3)	0.949 (9)	4. (1)

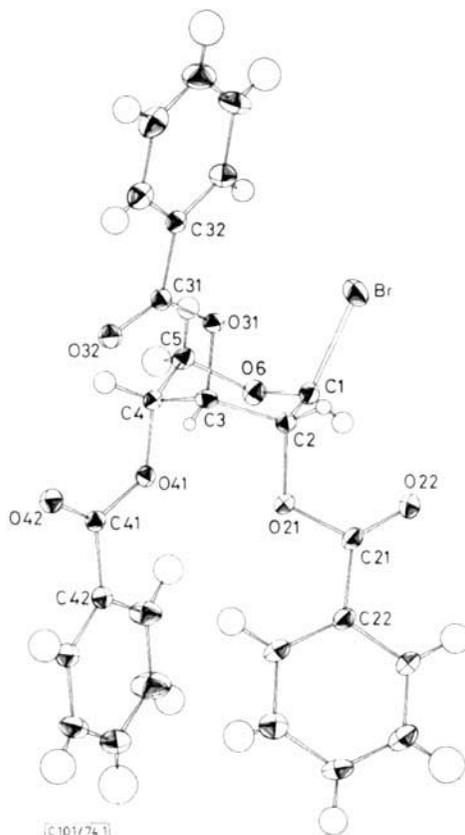


Abb. 1. Schwingungsellipsoide und Atomlagen von Tri-*O*-benzoyl- β -D-xylopyranosylbromid (5)

mengefaßt. In den Benzolringen der drei Benzoylgruppen betragen die C—C-Bindungslängen im Durchschnitt 1.371 (14) Å und die C—C-Bindungswinkel 120.0 (7)°. Die C—H-Abstände der Wasserstoffatome an den Benzolringen betragen im Mittel 0.85 (11) Å. Die bei diesen Mittelwerten angegebenen Streuungen sind nach

$$\sigma = \sqrt{1/n \sum_i (X_i - \bar{X})^2} \quad \text{zu berechnen.}$$

Aus Abb. 1 ist zu erkennen, daß Verbindung **5** auch im Kristall einwandfrei in der ¹C₄-Konformation mit vier axialen Gruppen vorliegt, von denen die 2-OBz- und 4-OBz-Gruppe nach unten, die 3-OBz-Gruppe und das Brom nach oben gerichtet sind. Auch in diesem extremen Fall besteht Übereinstimmung in dem Verhalten in Lösung und im Kristall. Dies unterstreicht die vielfältig beobachtete Erfahrung¹⁰⁾, daß röntgenstrukturelle Konformationsbestimmungen in angemessenem Rahmen auf Verhältnisse in Lösung übertragbar sind, wenn nicht besondere Solvatationseffekte oder Wasserstoffbrückenbindungen vorliegen¹⁵⁾.

Tab. 3. Abstände und Winkel. Standardabweichungen in Klammern.

Abstände (Å)		Winkel (°)	
Br—C 1	2,005 (0,006)	O 6—C 1—C 2	116,0 (0,4)
C 1—C 2	1,552 (0,006)	C 1—C 2—C 3	112,7 (0,4)
C 1—H 1	0,86 (0,04)	C 2—C 3—C 4	113,6 (0,4)
C 2—C 3	1,526 (0,007)	C 3—C 4—C 5	110,8 (0,4)
C 2—O 21	1,447 (0,006)	C 4—C 5—O 6	109,6 (0,4)
C 2—H 2	0,96 (0,04)	C 5—O 6—C 1	115,3 (0,4)
C 3—C 4	1,497 (0,007)	C 2—O 21—C 21	115,2 (0,4)
C 3—O 31	1,446 (0,005)	O 21—C 21—O 22	123,4 (0,5)
C 3—H 3	0,80 (0,04)	O 21—C 21—C 22	111,1 (0,5)
C 4—C 5	1,505 (0,008)	O 22—C 21—C 22	125,4 (0,4)
C 4—O 41	1,445 (0,006)	C 21—C 22—C 27	123,0 (0,5)
C 4—H 4	0,96 (0,04)	C 21—C 22—C 23	117,9 (0,5)
C 5—O 6	1,459 (0,006)	C 3—O 31—C 31	116,9 (0,4)
C 5—H 51	0,96 (0,06)	O 31—C 31—O 32	124,0 (0,4)
C 5—H 52	0,95 (0,04)	O 31—C 31—C 32	111,1 (0,4)
O 6—C 1	1,371 (0,006)	O 32—C 31—C 32	124,9 (0,5)
O 21—C 21	1,367 (0,005)	C 31—C 32—C 37	122,5 (0,5)
C 21—O 22	1,164 (0,007)	C 31—C 32—C 33	118,5 (0,5)
C 21—C 22	1,463 (0,006)	C 4—O 41—C 41	119,1 (0,4)
O 31—C 31	1,350 (0,006)	O 41—C 41—O 42	124,4 (0,4)
C 31—O 32	1,196 (0,006)	O 41—C 41—C 42	110,3 (0,4)
C 31—C 32	1,491 (0,006)	O 42—C 41—C 42	125,3 (0,5)
O 41—C 41	1,530 (0,006)	C 41—C 42—C 43	119,0 (0,5)
C 41—O 42	1,207 (0,006)	C 41—C 42—C 47	121,4 (0,5)
C 41—C 42	1,491 (0,006)	Br—C 1—C 2	106,6 (0,3)
Br—O 31	3,520 (0,003)	Br—C 1—O 6	111,5 (0,3)
Br—H 52	3,06 (0,04)	Br—C 1—H 1	107,7 (0,5)
C 21—O 21	2,609 (0,004)		

Eine genauere Betrachtung des Pyranosessels von **5** läßt erkennen, daß eine charakteristische Abweichung von der idealen Sesselform vorliegt. Die gut vergleichbare, von *Corfield et al.*¹⁶⁾ vermessene Verbindung **6** (Abb. 2) weist Torsionswinkel am Pyranosering auf, von denen alle sechs Werte zwischen 53° und 56° liegen. Aus Tab. 4 der Torsionswinkel ist zu entnehmen, daß am Pyranosering von **5** die Winkel

¹⁵⁾ G. Strahs, *Advan. Carbohyd. Chem. Biochem.* **25**, 102 (1970).

¹⁶⁾ P. W. R. Corfield, J. D. Mokren, P. L. Durette und D. Horton, *Carbohyd. Res.* **27**, 158 (1972).

C1—C2...C3—C4 38,2° und O6—C1...C2...C3 37,2° deutlich kleiner sind. Dies bedeutet, daß die Ecke C1 des Sessels, an der das axiale Brom gebunden ist, um etwa 20° in Richtung zur Sesselebene abgeflacht ist. Diese Abflachung wird dadurch hervorgerufen, daß das Brom aus seiner Axialstellung nach außen abgedrängt wird. Offenbar kommt hier eine *syn*-1,3-diaxiale Wechselwirkung zum Zug, die eine noch weitere Annäherung des Broms zur 3-OBz-Gruppe nicht erlaubt. Nur noch der Torsionswinkel C5—O6...C1—C2 48,7° wird durch diese Sesselabflachung leicht in Mitleidenschaft gezogen, die restlichen drei Torsionswinkel entsprechen denen von normalen Pyranoseringen. Dies zeigt bereits, daß eine 1,3-*syn*-diaxiale Wechselwirkung der 2-OBz- und 4-OBz-Gruppe kaum in signifikantem Ausmaß stattfinden kann.

Tab. 4. Torsionswinkel [°]

Torsionswinkel im Pyranosering		Torsionswinkel der Ringsubstituenten	
C1—C2...C3—C4	+ 38.2	Br—C1...C2—H2	-- 20.9
C2—C3...C4—C5	-- 50.4	Br—C1...C2—O21	— 138.3
C3—C4...C5—O6	+ 58.9	H1—C1...C2—O21	— 34.7
C4—C5...O6—C1	-- 59.5	H1—C1...C2—H2	+ 82.8
C5—O6...C1—C2	+ 48.7	H2—C2...C3—H3	-- 75.3
O6—C1...C2—C3	-- 37.2	H2—C2...C3—O31	+ 42.6
Weitere Torsionswinkel		O21—C2...C3—H3	+ 41.6
C2—O21...C21—C22	+ 168.4	O21—C2...C3—O31	+ 159.5
C2—O21...C21—O22	-- 9.3	H3—C3...C4—H4	+ 58.1
C3—O31...C31—C32	+ 177.8	H3—C3...C4—O41	-- 61.4
C3—O31...C31—O32	-- 0.7	O31—C3...C4—H4	-- 59.8
C4—O41...C41—C42	+ 174.9	O31—C3...C4—O41	-- 179.2
C4—O41...C41—O42	+ 4.6	H4—C4...C5—H51	-- 62.7
H2—C2...O21—C21	-- 37.7	H4—C4...C5—H52	+ 60.6
H3—C3...O31—C31	-- 33.6	O41—C4...C5—H51	+ 54.7
H4—C4...O41—C41	-- 33.6	O41—C4...C5—H52	+ 178.0
O22—C21...C22—C23	-- 10.7		
O32—C31...C32—C33	+ 14.3		
O42—C41...C42—C43	-- 14.0		

Zu gleichartigen Überlegungen gelangt man, wenn die Torsionswinkel der Substituenten am Pyranosering (Tab. 4) analysiert werden. Für axiale Substituenten sollte man im Idealfall zu vicinalen Substituenten Torsionswinkel von 60° und 180° finden. Beim Brom sind die entsprechenden Winkel mit 20,9° und 138,3° (Br—C1...C2—H2 und Br—C1...C2—O21) beträchtlich kleiner. Dies zeigt wiederum, daß das Brom aus der Axialstellung durch die 1,3-*syn*-diaxiale Wechselwirkung mit der 3-OBz-Gruppe teilweise nach außen gedrängt wird, was zur Abflachung des Ringes am C1 führt. Die Abweichung des Broms von der idealen Axialstellung beträgt immerhin etwa 40°. Die Sesselabflachung erfolgt am C1 leichter als am C3, da durch den benachbarten Ringsauerstoff hier eine erhöhte Flexibilität besteht.

Die entsprechenden Torsionswinkel der axialen OBz-Gruppen weichen weit weniger von dem Idealwert ab. Bezieht man die Winkel auf die Substituenten am C3 (3-OBz

und H3), so ergeben sich für die 2-OBz-Gruppe 41.6° und 159.5° ($O21-C2 \cdots C3-H3$ und $O21-C2 \cdots C3-O31$) und für die 4-OBz-Gruppe 61.4° und 179.2° ($H3-C3 \cdots C4-O41$ und $O31-C3 \cdots C4-O41$). Es ist zu erkennen, daß zwischen der 4-OBz- und der 3-OBz-Gruppe eine praktisch ideale Diaxialbeziehung besteht. Zwischen der 2-OBz- und 3-OBz-Gruppe sind die Winkel wenig verkleinert, was darauf beruht, daß beide Gruppen nur leicht nach außerhalb des Ringes gedrängt werden.

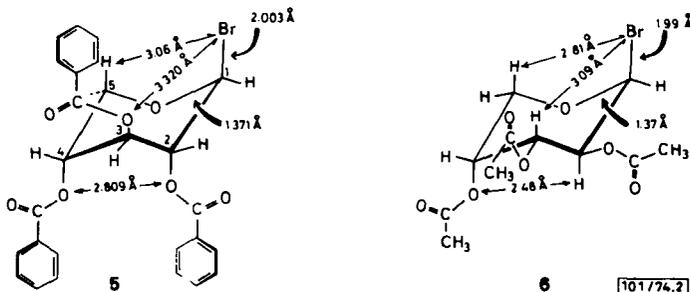


Abb. 2. Links: Anordnung der Benzoylgruppen und 1,3-*syn*-diaxial-Abstände beim Tri-*O*-benzoyl- β -D-xylopyranosylbromid (5).

Rechts: Anordnung der Acetylgruppen und 1,3-*syn*-diaxial-Abstände beim Tri-*O*-acetyl- β -D-arabinopyranosylbromid (6)

Bemerkenswert sind die Abstände der *syn*-diaxialen Substituenten, die auf Abb. 2 für 5 und 6 verglichen werden. Die größeren Abstände vom Brom in 5 von $Br \cdots O31$ 3.320 Å und $Br \cdots H52$ 3.06 Å entsprechen etwa der Summe der van der Waals-Radien von 3.35 Å bzw. 3.15 Å, was zeigt, daß eine weitere Annäherung an das Brom schwer möglich ist. Auch der Abstand der beiden *syn*-diaxialen Sauerstoffe $O21 \cdots O41$ ist mit 2.809 Å kurz und entspricht gerade der Summe der van der Waals-Radien von 2.80 Å. Im *muco*-Inosit¹⁷⁾ und *epi*-Inosit¹⁸⁾, die weitgehend spannungsfreie Systeme darstellen, findet man jeweils einen Abstand der *syn*-diaxialen Sauerstoffe von 2.89 Å bzw. 2.96 Å. Der kürzeste Abstand zweier *syn*-diaxialer Sauerstoffe wurde bisher in dem stark gestauchten System des Methyl-3,6-anhydro- α -D-glucopyranosids mit 2.76 Å gemessen¹⁹⁾. Er ist nicht sehr viel kleiner als bei 5.

Von Bedeutung ist ferner die Frage nach dem Atomabstand $O6-C1$, da sie unmittelbar mit den Theorien über die Ursache des anomeren Effektes in Beziehung gesetzt werden muß. Jeffrey, Pople und Radom²⁰⁾ haben die Energie der Konformationen des Elementes $R^1-O^1-C-O^2-R^2$ bei Drehung um eine C-O-Bindung berechnet und gefunden, daß ein Dipol-Dipol-Wechselwirkungs-Term hierbei den größten Einfluß hat. Die günstigste Konformation ist eine „*gauche*“-Konformation, bei der R^1-O^1 und $C-O^2$ einen Winkel von etwa 60° einnehmen. Die antiperiplanare Stellung ist äußerst ungünstig. Hieraus läßt sich die Bevorzugung der axialen Kon-

17) R. N. Totty, Ph. D. Thesis, Univ. Edinburgh 1968.

18) G. A. Jeffrey und H. S. Kim, Carbohyd. Res. 15, 310 (1970).

19) B. Lindberg, B. Lindberg und S. Svensson, Acta Chem. Scand. 27, 373 (1973).

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

figuration am C1 von Pyranosen und Pyranosiden, wie sie durch den anomeren Effekt hervorgerufen wird, gut verstehen^{20,21)}. Ähnliche Verhältnisse sollten auch bei Pyranosylhalogeniden vorliegen. Für das Element R—O—C—F hat *Wolfe*²²⁾ ebenfalls errechnet, daß die „gauche“-Konformation (R—O und C—F etwa 60°) sehr stark bevorzugt ist.

*Romers, Altona, Buys und Havinga*²³⁾ kommen dagegen aufgrund ihrer Befunde an Chlordioxanen zu der Ansicht, daß zwischen dem axialen freien Elektronenpaar des Ringsauerstoffs und dem antibindenden Orbital eines axialen polaren Substituenten am C1 eine Donatorwirkung erfolgt. Diese Wechselwirkung ist nur bei axialen, nicht bei äquatorialen Substituenten möglich, was sich auch aus Überlegungen der Orbitaltheorie ableiten läßt²⁴⁾. Die Wirksamkeit dieses Terms sollte im Sinne eines anomeren Effektes zu einer Bevorzugung der axialen Konfiguration führen. Eine entsprechende Elektronendelokalisierung würde aber eine Bindungsverkürzung der Bindung O6—C1 bei axialen, nicht aber bei äquatorialen Substituenten erfordern, da im ersteren Fall der O6—C1-Bindung ein gewisser Doppelbindungscharakter zugeordnet werden müßte. *Altona et al.*^{23,25,26)} haben an einer Reihe von Modellsubstanzen, z. B. am *trans*-2,3-Dichlor-1,4-dioxan²⁵⁾ diese Bindungsverkürzung auch aufgefunden. Bei allen Pyranosen und Pyranosiden ist jedoch trotz einwandfreien Vorhandenseins eines anomeren Effektes bei axialen und auch äquatorialen Substituenten keine vergleichbar signifikante Verkürzung der O6—C1-Bindung feststellbar²⁰⁾, so daß die Annahme der Wirksamkeit des oben genannten „Back-Donation“-Effektes hier nicht überzeugend ist. Andere Verhältnisse, die denen der Halogendioxane näher kommen, können jedoch bei den Pyranosylhalogeniden vorliegen.

Wie Tab. 3 zeigt, ist die Bindung O6—C1 mit 1.371 Å in der Tat erheblich verkürzt. Die entsprechende andere Bindung zum Ringsauerstoff C5—O6 zeigt mit 1.459 Å einen normalen Wert. Die Bindung zum Brom Br—C1 ist, wie es die Theorie von *Altona*²³⁾ erfordert, mit 2.003 Å verlängert. Der normale Wert in Alkylbromiden beträgt etwa 1.93 Å²³⁾. Für das einzige bisher vermessene Pyranosylhalogenid, das Tri-*O*-acetyl- β -D-arabinosylbromid (**6**), das auch ein axiales Bromatom enthält, berichtet *Corfield et al.*¹⁶⁾ folgende Abstände: O6—C1 1.37 Å, C5—O6 1.42 Å und Br—C1 1.99 Å. *Altona*²⁶⁾ fand beim *trans*-2,3-Dibrom-1,4-dioxan die folgenden **5** und **6** entsprechenden Werte: O6—C1 1.37 Å, C5—O6 1.47 Å und Br—C1 2.03 Å. Es ist somit eine sehr gute Übereinstimmung der Bindungsabstände bei allen drei Verbindungen festzustellen. *Dieses Ergebnis legt die Vermutung nahe, daß bei Pyranosylhalogeniden für die Wirkung des anomeren Effektes außer dem „gauche“-Effekt*^{20,22)} *in gewissem Maße zusätzlich ein „Back-Donation“-Effekt*²³⁾ *verantwortlich gemacht werden kann. Offen bleibt noch die Frage, ob, wie dann gefordert werden muß*²⁷⁾, *bei*

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

22) *S. Wolfe, A. Rauk, L. M. Tel und I. G. Csizmadia*, J. Chem. Soc. **B1971**, 136.

23) *C. Romers, C. Altona, H. R. Buys und E. Havinga*, Top. Stereochem. **4**, 73 (1969).

24) *S. David, O. Eisenstein, W. J. Hehre, L. Salem und R. Hoffmann*, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 3806 (1973).

25) *C. Altona und C. Romers*, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **82**, 1080 (1963).

26) *C. Altona, C. Kobler und C. Romers*, Acta Crystallogr. **16**, 1217 (1963).

27) *C. Altona und C. Romers*, Acta Crystallogr. **16**, 1225 (1963).

äquatorialer Stellung des Halogens am C1 die Bindungsverkürzung zwischen O6—C1 nicht auftritt. Eine z. Zt. von uns durchgeführte Röntgenstrukturanalyse des Tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosylchlorids soll hierzu die Antwort liefern^{27a)}.

Die Stellung der Benzoylgruppen im Kristall ist auf Abb. 2 in Formel 5 besser sichtbar gemacht. Zur Überprüfung der Stellung der Benzolringe zu den Estergruppen wurden Ausgleichsebenen durch alle drei Benzoylgruppen gerechnet, die in Tab. 5 zusammengefaßt sind.

Die drei Estergruppierungen, Ebene Nr. 2, 6 und 10, sind praktisch planar. Auch wenn man das entsprechende C-Atom des Pyranoseringes mit in die Ebene einbezieht (Ebene Nr. 3, 7 und 11), ist die Planarität weitgehend gewahrt. Dementsprechend sind in dem Esterfragment R—O—CO—C₆H₅ die Bindungen R—O und C—C₆H₅ nahezu antiparallel. Die Winkel zwischen Geraden durch diese Bindungen betragen nur 11.4°, 6.1° und 10.0° (Tab. 5).

Tab. 5. Ausgleichsebenen durch die Benzoylgruppen. Winkel zwischen den Ebenen. Winkel zwischen Geraden.

Nr.	Atome, durch die die Ebene definiert wird	mittlerer Abstand \bar{e} in Å	Winkel [°] mit Ebene Nr.
1	O21, C21, O22	0,0	4 : 11,4
2	O21, C21, O22, C22	0,006	5 : 5,8
3	O21, C21, O22, C22, C2	0,07	1 : 2,7
4	C22, C23, C24, C25, C26, C27 (Phenyl)	0,004	8 : 53,8
5	O31, C31, O32	0,0	6 : 16,4
6	O31, C31, O32, C32	0,009	7 : 0,7
7	O31, C31, O32, C32, C3	0,01	5 : 0,6
8	C32, C33, C34, C35, C36, C37 (Phenyl)	0,006	12 : 10,2
9	O41, C41, O42	0,0	12 : 12,4
10	O41, C41, O42, C42	0,002	11 : 1,7
11	O41, C41, O42, C42, C4	0,05	9 : 1,4
12	C42, C43, C44, C45, C46, C47 (Phenyl)	0,01	4 : 49,3

Winkel zwischen Geraden:			
(C2—O21) — (O21—O22)	59,2	(C3—O31) — (C31—C32)	6,1
(C2—O21) — (C21—C22)	11,4	(C4—O41) — (C41—O42)	65,7
(C3—O31) — (O31—O32)	6,1	(C4—O41) — (C41—C42)	10,0

Die Benzolringe der Benzoylgruppe sind nicht planar mit der zugehörigen Estergruppe, wenn auch die Abweichungen von der Planarität relativ klein sind: 2-OBz 11.4°, 3-OBz 16.4° und 4-Bz 12.4°. Von den Benzolringen ist der der oberen 3-OBz- und der unteren 4-OBz-Gruppe mit einem Winkel von 10.2° sehr nahe parallel angeordnet. Der Winkel zwischen den Benzolringen der beiden unteren 2-OBz- und 4-OBz-Gruppen beträgt 53.8°. Bei Idealanordnung der Benzoylgruppen mit Parallelität

^{27a)} *Anm. b. d. Korr. (1. 6. 74)*: Da, wie wir inzwischen fanden^{11a)}, das Tri-*O*-acetyl- β -D-xylopyranosylchlorid (1) im Kristall in der ⁴C₁-Konformation **1b** vorliegt, und somit das Chlor am C1 äquatorial angeordnet ist, läßt sich diese Information auch hiervon entnehmen. In der Tat ist in **1b** die O6—C1-Bindung nicht verkürzt und die C1—Cl-Bindung nicht gedehnt. Es ergeben sich normale Werte von O6—C1 1.427 Å und C1—Cl 1.754 Å.

zu C2–H2 und C4–H4 wäre ein Winkel von 120° zu erwarten. Dieser ist aber aus sterischen Gründen unmöglich, so daß die beiden nach unten gerichteten Ringe entsprechend auseinandergedreht werden.

Während bei Acetylverbindungen von Pyranosen²⁸⁾, wie z. B. **6**¹⁶⁾, die Acetylcarbonylgruppe und das am gleichen Ringatom gebundene Wasserstoffatom etwa eine *syn*-parallele Stellung einnehmen, ist bei der Benzoylverbindung **5** eine nicht unerhebliche Verdrehung der Estergruppierung am Pyranosering festzustellen. Die entsprechenden Torsionswinkel für die drei Estergruppierungen (H2–C2···O21–C21, H3–C3···O31–C31, H4–C4···O41–C41) betragen 37.7°, 33.6° und 33.6°.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für die Unterstützung der Untersuchungen. Ph. L. Durette dankt der *Alexander von Humboldt-Stiftung* für die Gewährung eines Forschungsstipendiums. Herrn cand. chem. P. Hübener sei für die Mitwirkung an den Untersuchungen, Fräulein E. Müller für die Hilfe bei den Messungen und Computerberechnungen gedankt.

Experimenteller Teil

Tri-O-benzoyl-β-D-xylopyranosylbromid (5): Zu 5.0 g (8.83 mmol) Tetra-*O*-benzoyl-β-D-xylopyranose¹²⁾ in 75 ml absol. Chloroform werden unter Rühren 10.1 g (28.5 mmol) Titan-tetrabromid getropft. Es wird 20 h bei Raumtemp. gerührt, dann zweimal mit Eiswasser gewaschen, die Chloroformphase mit MgSO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer i. Vak. bei höchstens 50°C eingengt. Der Sirup wird mit 50 ml absol. Äther versetzt, wobei spontane Kristallisation einsetzt. Umkristallisation aus Benzol/Hexan, Ausb. 2.8 g (61%). Schmp. 140–142°C; $[\alpha]_D^{25} = -160.5^\circ$ ($c = 0.9$ in Chlf.). Lit.⁵⁾: Schmp. 146–147°C; $[\alpha]_D^{25} = -143^\circ$ ($c = 1.0$). NMR: 1-H δ 6.56, 2-H und 3-H 5.50–5.65, 4-H 5.27, 5e-H 4.17, 5a-H 4.64 ppm. Kopplungen s. Tab. 1.

²⁸⁾ P. Luger und H. Paulsen, Chem. Ber. **107**, 1579 (1974).