

Konformationsanalyse, VIII¹⁾

Tri-axiale Konformation des 1-(Tri-*O*-acetyl- α -D-xylopyranosyl)-imidazols im Kristall

Peter Luger*, Gabriele Kothe* 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

1-(Tri-*O*-acetyl- α -D-xylopyranosyl)imidazol (**1**) liegt im Kristall auch ohne wesentlichen Beitrag eines inversen anomeren Effektes in der ¹C₄-Konformation **1b** mit drei axialen Acetyl- und äquatorialer Imidazolgruppe vor. Sterische Gründe sollten hierfür bestimmend sein. In Lösung liegt der Anteil an ¹C₄-Konformation **1b** zwischen 35 und 85%. Die dreidimensionale Röntgenstrukturanalyse von **1** (Raumgruppe rhombisch *P* 2₁2₁2) zeigt, daß infolge 1,3-*syn*-diaxialer Wechselwirkung der 2-OAc- und 4-OAc-Gruppe das C4 des Pyranosesessels von **1b** abgeflacht ist. Der Imidazolring steht senkrecht zum Pyranosering und senkrecht auf der abgedrehten 2-OAc-Gruppe. Die Methylgruppe der 2-OAc-Gruppe weist eine, die der 3-OAc- und 4-OAc-Gruppe zwei statistisch verteilte Wasserstofflagen auf.

Conformational Analysis, VIII¹⁾

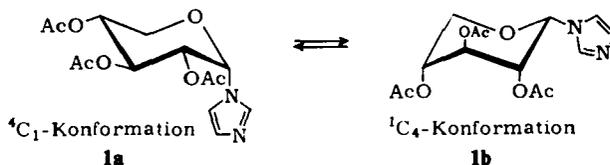
Tri-axial Conformation of 1-(Tri-*O*-acetyl- α -D-xylopyranosyl)imidazole in Crystall

In the crystalline state 1-(tri-*O*-acetyl- α -D-xylopyranosyl)imidazole (**1**) adopts the ¹C₄ conformation **1b** with three axial acetoxy groups and one equatorial imidazol group without considerable contribution of an inverse anomeric effect. This is a consequence of predominant steric effects. In solution the amount of ¹C₄ conformation **1b** varies from 35--85%. The three dimensional X-ray structure analysis of **1** (space group rhombic *P* 2₁2₁2) shows that owing to a 1,3-*syn*-diaxial interaction of the 2-OAc and the 4-OAc groups the pyranose chair of **1b** is flattened at C4. The plane of the imidazol ring is perpendicular to the pyranose chair and also perpendicular to the turned 2-OAc group. The methyl group of the 2-OAc group exhibits one, those of the 3-OAc and 4-OAc groups exhibit two statistically distributed hydrogen positions.

Das Problem, wieweit im kristallinen Zustand sich ausbildende konformative Anordnungen auch bevorzugt in Lösung vorliegen, ist allgemein von erheblicher Bedeutung. Da Strukturelemente im Kristall durch Röntgenstrukturanalyse sehr viel exakter als in Lösung erfassbar sind, stellt sich oft die Frage, in welchem Rahmen der-

¹⁾ VII. Mitteil.: P. Luger, P. L. Durette und H. Paulsen, Chem. Ber. 107, 2615 (1974), vorstehend.

artige Ergebnisse auf die Verhältnisse in Lösung übertragbar sind²⁾. Eine in dieser Hinsicht interessante Verbindung ist das 1-(Tri-*O*-acetyl- α -D-xylopyranosyl)imidazol (**1**)³⁾, bei dem in Lösung vergleichbare Anteile beider Sesselkonformationen **1a** und **1b** vorhanden sind und es somit offen ist, in welcher der Konformationen die Kristallisation erfolgt.



Der Imidazolrest in **1** sollte nach unseren Überlegungen³⁾ nur einen schwachen anomeren oder inversen anomeren Effekt ausüben, so daß sterische Wirkungen auf das Konformationsgleichgewicht ${}^4C_1 \rightleftharpoons {}^1C_4$ an Einfluß gewinnen. Der sterische Einfluß des Imidazols scheint erheblich zu sein, denn in Chloroform findet man bereits 65% Anteil der inversen 1C_4 -Konformation **1b**. Überraschenderweise zeigt das Konformerengleichgewicht ${}^4C_1 \rightleftharpoons {}^1C_4$ eine deutliche Lösungsmittelabhängigkeit³⁾. Die Anteile an 1C_4 -Konformation **1b** betragen in:

[D ₆]Aceton	85%	1C_4 -Form 1b
CDCl ₃	65%	1C_4 -Form 1b
Tetrachlorkohlenstoff	35%	1C_4 -Form 1b

Offenbar sind aber nicht allein sterische Effekte für die Gleichgewichtsverteilung maßgebend. Vermutlich ist noch ein schwacher anomerer Effekt und die 1,3-diaxiale Wechselwirkung wirksam, die beide mit steigender Polarität des Lösungsmittels abnehmen, was zu einer Verschiebung in Richtung **1b** führen müßte³⁾.

Die Konformeranteile wurden aus den ¹H-NMR-Spektren aus den „average“-Kopplungskonstanten $J_{4,5}$ und $J_{4,5'}$ unter Zugrundelegung von Standard-Werten³⁾ für die reinen Konformeren bestimmt. Die Ergebnisse ließen sich bestätigen durch Bestimmung der $J_{C1,H1}$ -Kopplungskonstanten aus den nicht rauschenkoppelten ¹³C-NMR-Spektren. Nach *Bock* und *Pedersen*⁴⁾ lassen sich für die Kopplungen $J_{C1,H1e}$ und $J_{C1,H1a}$ charakteristische Standardwerte angeben (≈ 170 Hz und 160 Hz). Die gemessenen $J_{C1,H1}$ -„average“-Kopplungen liefern dann in entsprechender Weise die Konformeranteile⁵⁾.

Bei Protonierung des Imidazolringes in **1**, z. B. durch Zugabe von Trifluoressigsäure wird zusätzlich ein inverser anomerer Effekt⁶⁾ wirksam. Der inverse anomere Effekt tritt bei Anwesenheit von positivierten N-Substituenten am anomeren C-Atom auf und wirkt in dem Sinne, daß der N-Substituent möglichst eine äquatoriale Stellung

²⁾ G. A. Jeffrey, Carbohydrates in Solution, Advan. Chem. Series No. 117, Spezial Issue Amer. Chem. Soc. S. 177, Washington 1973.

³⁾ H. Paulsen, Z. Györgydeák und M. Friedmann, Chem. Ber. **107**, 1590 (1974).

⁴⁾ K. Bock, I. Lundt und C. Pedersen, Tetrahedron Lett. **1973**, 1037; K. Bock und C. Pedersen, J. C. S. Perkin II, **1974**, 293.

⁵⁾ Diese Vergleichsmessungen wurden dankenswerterweise von Dr. Bock und Prof. Dr. Pedersen, Kopenhagen, durchgeführt.

⁶⁾ R. U. Lemieux, Pure Appl. Chem. **27**, 527 (1971); S. S. Saluja, Ph. D. Thesis, Univ. Edmonton 1971.

einnimmt^{3,6)}. Aus diesem Grunde wird durch Protonierung des Imidazolringes, z. B. in Chloroformlösung, das Gleichgewicht $1a \rightleftharpoons 1b$ vollständig in Richtung zur 1C_4 -Konformation **1b** verschoben³⁾.

Gute Einkristalle ließen sich aus Benzol gewinnen, in dem ähnlich wie in Chloroform zu etwa 60–65% die 1C_4 -Form **1b** in Lösung vorliegt. Aus Tetrachlorkohlenstoff, in dem der Anteil an 1C_4 -Form **1b** mit 35% am geringsten ist, gewonnene Kristalle wiesen völlig gleichartige Kristallgitterdaten auf. Demnach ist die Art der Anordnung im Kristall bei **1** vom Lösungsmittel unabhängig, auch wenn die Konformeranteile in Lösung variieren. Aus Äthanol kristallisiert **1** mit einem Moläquiv. Kristalläthanol³⁾. Die genaue Struktur dieser Verbindung ist noch unbekannt.

Kristalldaten und Strukturbestimmung

Das 1-(Tri-*O*-acetyl- α -D-xylosyl)imidazol, $C_{14}H_{20}N_2O_7$ (**1**), kristallisiert in der rhombischen Raumgruppe $P 2_12_12$ mit 4 Molekülen in der Elementarzelle. Die ermittelten Kristalldaten lauten:

Gitterkonstanten: $a = 18.673$ (5) Å, $b = 10.400$ (5) Å, $c = 8.185$ (4) Å ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$). Zellvolumen $V = 1589.5$ Å³. Dichte (mittlere): $\rho_x = 1.36$ g cm⁻³. Anzahl der Elektronen in der Einheitszelle $F(0,0,0) = 668$. Linearer Absorptionskoeffizient für $Cu_{K\alpha}$ -Strahlen: $\mu = 9.5$ cm⁻¹.

Die Intensitäten der unabhängigen Reflexe wurden in einem Θ -Bereich $4.5^\circ < \Theta < 71^\circ$ auf einem automatischen Einkristalldiffraktometer der Fa. Siemens (AED) mit Ni-gelilterter $Cu_{K\alpha}$ -Strahlung nach der Fünfwertmethode vermessen. Von insgesamt 1533 Reflexen wurden 105, deren Intensitäten kleiner waren als der doppelte statistische Fehler, als unbeobachtet eingestuft. Infolge des relativ geringen linearen Absorptionskoeffizienten konnte auf eine Absorptionskorrektur verzichtet werden.

Die Phasenbestimmung wurde unter Benutzung der Tangens-Formel⁷⁾ mit dem Programm NORMSF, SIGMA und TANGEN⁸⁾ des Programmsystems X-Ray der University of Maryland⁹⁾ durchgeführt. Neben drei Reflexen zur Nullpunktsbestimmung und einem zur Festlegung der enantiomorphen Form wurden noch zwei variable Reflexe für den Anfangssatz der Tangens-Verfeinerung ausgewählt, wodurch sich 8 mögliche Phasenkombinationen ergaben. Der in Tab. 1 aufgeführte Startsatz führte bei einer Tangens-Verfeinerung der 385 Reflexe mit $|E| > 1.2$ zu einem R_E -Wert¹⁰⁾ von 16%. Die Fourier-Transformation der mit diesen Phasen versehenen E -Werte zeigte mit den stärksten 23 Maxima das Molekül.

Isotrope und anschließend anisotrope Kleinste-Quadrate-Verfeinerung der Schweratome ergab einen R -Wert von 9.3%. Aus einer angeschlossenen Differenz-Fourier-Synthese konnten die Wasserstofflagen ermittelt werden, jedoch bereitete die Lokalisierung der Methyl-Wasserstoffe an den Atomen C32 und C42 Schwierigkeiten. Die Differenz-Synthese zeigte in der Umgebung der genannten Atome eine verschmierte Differenz-Elektronendichte. Es wurde angenommen, daß jede Methylgruppe zwei

⁷⁾ J. Karle und H. Hauptmann, Acta Crystallogr. **9**, 635 (1956).

⁸⁾ S. Hall, Crystallographic Computing, Editor F. R. Ahmed, S. 66, Munksgaard, Kopenhagen 1970.

⁹⁾ Program System for X-Ray Crystallography, Technical Report 67–58, Computer Center, Univ. of Maryland 1967.

¹⁰⁾ J. Karle und J. L. Karle, Acta Crystallogr. **21**, 849 (1966).

Tab. 1. Anfangsphasen für die Tangens-Verfeinerung

Nr.	Phase	H	K	L	E-Wert
1	315 Variabel	13	2	4	3.08
2	0	0	6	6	2.99
5	90 Enantiomorph	0	9	1	2.78
8	0	16	0	3	2.69
14	45 Variabel	12	5	4	2.58
87	0	1	7	0	1.82

verschiedene Anordnungsmöglichkeiten zu je 50% besetzen kann, da das benachbarte Kohlenstoffatom nicht tetraedrisch sondern sp²-hybridisiert vorliegt. Dabei steht ein Methylwasserstoffatom entweder ekliptisch mit dem Sauerstoff des Zuckerrestes oder es ist im anderen Fall ekliptisch zur Carbonylgruppe des Acetylrestes angeordnet. Einen ähnlichen Befund lieferte das kürzlich untersuchte Tri-*O*-acetyl- α -D-arabino-pyranosylazid¹¹⁾. Nach Eingabe von je sechs Wasserstofflagen mit der Multiplizität 0.5 an den genannten Atomen C32 und C42 und abschließender Verfeinerung konvergierte der *R*-Wert auf 4.1%.

Die Atomkoordinaten sind in Tab. 2 enthalten. Eine Liste der beobachteten und berechneten Strukturaktoren kann von den Verfassern auf Wunsch erhalten werden.

Tab. 2. Atomparameter nach Abschluss der Verfeinerungen (Standardabweichungen in Klammern)
Die U_{ij} beziehen sich auf den anisotropen Temperaturfaktor (U₁₁ sind mit 100 multipliziert)

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

Atom	x	y	z	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
C 1	0.6663 (2)	0.2149 (3)	0.2938 (5)	3.7 (2)	3.9 (2)	4.3 (2)	-0.2 (1)	0.0 (2)	0.2 (2)
H 11	0.6613 (1)	0.0686 (3)	0.2495 (4)	4.2 (1)	3.4 (1)	5.1 (2)	0.1 (1)	0.1 (2)	3.0 (1)
C 12	0.5923 (2)	0.0432 (3)	0.2542 (6)	4.3 (2)	3.7 (2)	7.8 (3)	-0.4 (2)	0.6 (2)	-0.3 (2)
H 13	0.5892 (2)	-0.0796 (3)	0.2156 (5)	3.3 (2)	4.0 (2)	9.0 (3)	-0.7 (2)	0.1 (2)	-0.4 (2)
C 14	0.6591 (2)	-0.1145 (4)	0.1814 (5)	6.5 (3)	3.6 (2)	7.5 (3)	0.6 (2)	0.0 (3)	-0.3 (2)
C 15	0.7035 (2)	-0.0142 (4)	0.2026 (5)	4.7 (2)	4.1 (2)	5.3 (2)	0.7 (2)	0.0 (2)	-0.5 (2)
C 2	0.6711 (2)	0.3166 (3)	0.1675 (5)	3.6 (2)	4.2 (2)	3.8 (2)	-0.2 (2)	0.3 (2)	-0.2 (2)
C 21	0.5671 (2)	0.3521 (4)	0.3012 (5)	6.3 (2)	3.6 (2)	3.7 (2)	0.7 (2)	-0.3 (2)	0.1 (2)
O 21	0.5941 (2)	0.3212 (2)	0.1500 (3)	3.9 (1)	4.7 (1)	3.3 (1)	-0.4 (1)	-0.2 (1)	0.3 (1)
C 22	0.4878 (2)	0.3316 (5)	0.0000 (6)	6.0 (3)	3.7 (3)	7.4 (3)	-0.3 (2)	-2.5 (3)	1.3 (3)
O 22	0.6029 (2)	0.3908 (3)	-0.1083 (3)	7.8 (2)	9.6 (2)	4.4 (2)	3.1 (2)	1.3 (2)	2.1 (2)
C 3	0.6906 (2)	0.4470 (3)	0.2279 (5)	3.8 (2)	3.6 (2)	4.4 (2)	0.0 (1)	0.5 (2)	0.1 (2)
C 31	0.8136 (2)	0.5435 (4)	0.2013 (5)	5.2 (2)	5.2 (2)	4.6 (2)	-1.1 (2)	0.8 (2)	0.0 (2)
O 31	0.7763 (1)	0.4329 (2)	0.2240 (3)	3.7 (1)	4.6 (1)	3.5 (2)	-0.5 (1)	-0.8 (1)	0.2 (1)
C 32	0.8929 (2)	0.5170 (5)	0.2211 (6)	4.3 (2)	3.6 (3)	8.7 (2)	-1.7 (2)	1.0 (2)	-1.1 (3)
O 32	0.7870 (2)	0.6441 (3)	0.1752 (4)	7.1 (2)	4.2 (2)	8.1 (2)	-1.4 (2)	0.4 (2)	0.9 (2)
C 4	0.6796 (2)	0.4761 (4)	0.4061 (5)	3.3 (2)	4.8 (2)	4.6 (2)	-0.1 (2)	-0.1 (2)	-1.0 (2)
O 41	0.5967 (2)	0.6248 (4)	0.5176 (5)	4.3 (2)	5.1 (2)	5.3 (2)	-0.2 (2)	0.5 (2)	-0.8 (2)
C 41	0.6068 (1)	0.5325 (2)	0.4042 (3)	3.7 (1)	5.1 (2)	4.7 (1)	0.1 (1)	0.1 (1)	-1.5 (1)
C 42	0.5236 (2)	0.6860 (4)	0.4990 (6)	4.3 (2)	7.0 (3)	7.7 (3)	0.9 (2)	0.1 (2)	-1.7 (3)
C 42	0.6395 (2)	0.6534 (3)	0.6203 (4)	5.4 (2)	9.7 (2)	7.5 (2)	1.2 (2)	-1.5 (2)	-4.4 (2)
C 5	0.6850 (2)	0.3590 (4)	0.5132 (5)	5.0 (2)	5.3 (2)	3.6 (2)	-0.5 (2)	-0.2 (2)	-0.4 (2)
O 6	0.6530 (1)	0.2462 (3)	0.4437 (3)	5.0 (1)	4.8 (1)	3.4 (1)	-0.9 (1)	0.2 (1)	0.2 (1)

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

Fortsetzung; Tab. 2.

Atom	X	Y	Z	U ₁₁₀	Mult.
H 1	0,734 (1)	0,210 (3)	0,316 (4)	2,5 (6)	
H 12	0,551 (2)	0,104 (4)	0,200 (5)	6 (1)	
H 14	0,675 (2)	-0,204 (4)	0,153 (5)	6 (1)	
H 15	0,751 (2)	-0,007 (5)	0,176 (5)	9 (1)	
H 2	0,594 (2)	0,297 (3)	0,041 (4)	2,9 (6)	
H221	0,464 (2)	0,361 (4)	-0,107 (5)	7 (1)	
H222	0,462 (3)	0,257 (5)	0,002 (7)	9 (2)	
H223	0,466 (5)	0,402 (5)	0,075 (7)	11 (2)	
H 3	0,600 (1)	0,513 (3)	0,153 (2)	1,7 (7)	
H 34	0,904 (-)	0,476 (-)	0,361 (-)	6 (2)	0,49 (5)
H 35	0,929 (-)	0,465 (-)	0,146 (-)	4 (2)	0,46 (6)
H 36	0,517 (-)	0,612 (-)	0,196 (-)	6 (2)	0,46 (6)
H 37	0,939 (-)	0,550 (-)	0,073 (-)	6 (2)	0,59 (6)
H 38	0,917 (-)	0,586 (-)	0,306 (-)	6 (2)	0,46 (6)
H 39	0,506 (-)	0,609 (-)	0,252 (-)	6 (1)	0,65 (6)
H 4	0,711 (2)	0,559 (3)	0,451 (4)	5 (1)	
H 44	0,529 (-)	0,751 (-)	0,376 (-)	6 (2)	0,41 (5)
H 45	0,694 (-)	0,651 (-)	0,537 (-)	3 (2)	0,53 (6)
H 46	0,515 (-)	0,755 (-)	0,599 (-)	5 (2)	0,61 (6)
H 47	0,501 (-)	0,690 (-)	0,662 (-)	6 (2)	0,45 (6)
H 48	0,527 (-)	0,600 (-)	0,452 (-)	5 (2)	0,44 (6)
H 49	0,492 (-)	0,639 (-)	0,395 (-)	4 (1)	0,62 (5)
H 51	0,664 (2)	0,302 (3)	0,613 (4)	5 (1)	
H 52	0,741 (2)	0,342 (3)	0,529 (5)	5 (1)	

Diskussion der Struktur

Auf Abb. 1 ist ein mit dem Programm MOLPLOT¹²⁾ gezeichnetes Molekül von **1** wiedergegeben. Abb. 2 enthält die Bindungsabstände, Abb. 3 die Bindungswinkel und in Tab. 3 sind weitere Bindungswinkel und Abstände zusammengefaßt.

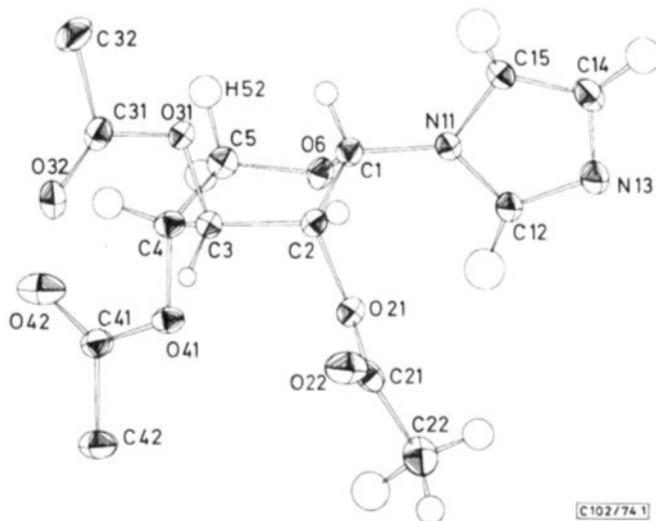
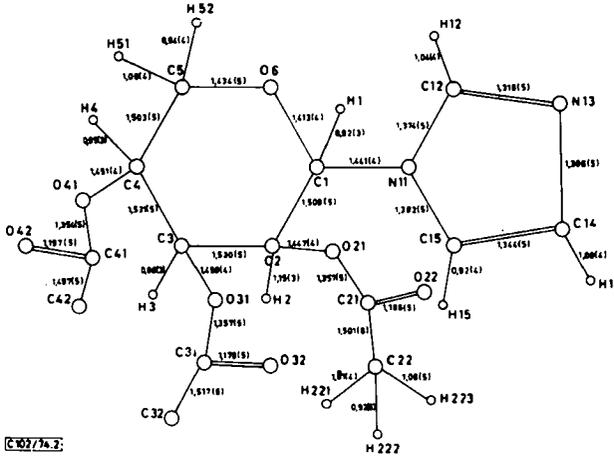
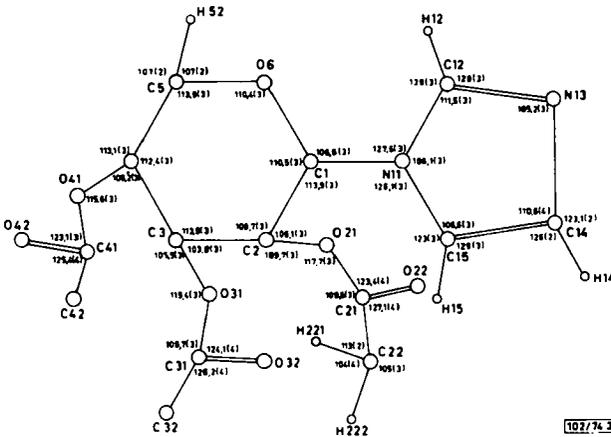


Abb. 1. Schwingungsellipsoide und Atomanordnung von 1-(Tri-*O*-acetyl- α -D-xylopyranosyl)-imidazol (**1**). An der 2-*O*-Ac-Methylgruppe ist die gefundene Wasserstofflage eingezeichnet. An der 3-*O*-Ac- und 4-*O*-Ac-Methylgruppe sind zwei Wasserstofflagen statistisch verteilt vorhanden. Die Wasserstoffatome wurden hier weggelassen

¹²⁾ MOLPLOT-Programm, G. Huttner und S. Schelle, Techn. Univ. München 1971.

Aus Abb. 1 ist ersichtlich, daß 1-(Tri-*O*-acetyl- α -D-xylopyranosyl)imidazol (**1**) im Kristall die inverse 1C_4 -Sesselkonformation einnimmt, in der drei *O*-Acetylgruppen axial und der Imidazolrest äquatorial angeordnet sind. Der Imidazolring steht nahezu senkrecht zur Ringebene und bildet mit einer Ebene durch C2-C3-C5-O6 einen Winkel

Abb. 2. Bindungsabstände in **1**Abb. 3. Bindungswinkel in **1**

von 78.0° . Infolge der 1,3-*syn*-diaxialen Wechselwirkung sind die 2-OAc- und 4-OAc-Gruppe leicht aus ihrer rein axialen Stellung nach außen abgedrängt. Dies führt dazu, daß der Sessel am C4 abgeflacht wird, was sich deutlich aus den verkleinerten Torsionswinkeln am Pyranosering (Tab. 4) C2-C3...C4-C5 von -38.4° , sowie an C1-C2...C3-C4 von $+44.9^\circ$ und C3-C4...C5-O6 von $+45.0^\circ$ zu erkennen gibt. Die Abflachung des Pyranoseringes führt zu Ringspannungen, die durch Vergrößerung des Torsionswinkels C5-O6...C1-C2 auf $+66.8^\circ$ ausgeglichen werden

müssen. Die vier Ringatome C2-C3-C5-O6 liegen, wie es für eine Sesselform gefordert wird, nahezu in einer Ebene (s. Tab. 5, Nr. 1). C1 steht dann 0.69 Å oberhalb, C4 dagegen nur 0.51 Å unterhalb dieser Ebene. Auch hieraus wird die Sesselabflachung am C4 deutlich erkennbar.

Die Bindungslängen und Bindungswinkel aus Abb. 2 und 3 entsprechen etwa den erwarteten Werten. Von Interesse sind die Abstände der 1,3-*syn*-diaxial angeordneten Atome (s. Tab. 3). Der Abstand der beiden axialen Sauerstoffatome der *O*-Acetylgruppen ist mit O21...O41 3.039 Å relativ groß und liegt über der Summe der van der Waals-Radien von 2.80 Å. Beim tetra-axialen Tri-*O*-benzoyl- β -D-xylopyranosylbromid wird zwischen zwei benzoilierten axialen Sauerstoffen eine Annäherung bis auf 2.809 Å gefunden¹⁾. Möglicherweise entspricht dieser Befund der allgemeinen

Tab. 3. Weitere Bindungswinkel und Abstände

Weitere Bindungswinkel [°]			
C2—C1—H1	111 (2)	C3—C4—H4	112 (2)
N11—C1—H1	108 (2)	O41—C4—H4	106 (2)
O6—C1—H1	106 (2)	C5—C4—H4	107 (3)
O21—C2—H2	107 (1)	O6—C5—H51	113 (2)
C3—C2—H2	109 (1)	C4—C5—H51	106 (2)
C1—C2—H2	116 (1)	H52—C5—H51	110 (3)
C2—C3—H3	109 (2)	C21—C22—H223	105 (3)
O31—C3—H3	111 (2)		
C4—C3—H3	113 (2)		
Weitere Abstände [Å]			
	O21—O41	3.039 (5)	
	O31—H52	2.76 (4)	
	H1—H52	2.22 (5)	

Tab. 4. Torsionswinkel [°]

Torsionswinkel im Pyranosering		Torsionswinkel der Ringsubstituenten	
C1—C2...C3—C4	+44.9	H1—C1...C2—H2	-65.0
C2—C3...C4—C5	-38.4	H1—C1...C2—O21	-177.1
C3—C4...C5—O6	+45.0	H2—C2...C3—H3	-60.8
C4—C5...O6—C1	-59.8	H2—C2...C3—O31	+57.8
C5—O6...C1—C2	+66.8	H2—C2...C1—N11	+57.4
O6—C1...C2—C3	-59.0	H3—C3...C2—O21	+55.9
		H3—C3...C4—H4	+76.0
Weitere Torsionswinkel		H3—C3...C4—O41	-54.9
C1—C2...O21—C21	+148.9	H4—C4...C3—O31	-45.8
C3—C2...O21—C21	-93.2	H4—C4...C5—H51	-67.6
C2—C3...O31—C31	+152.4	H4—C4...C5—H52	+49.6
C4—C3...O31—C31	+88.9	H51—C5...C4—O41	+49.1
C3—C4...O41—C41	+147.8	H52—C5...C4—O41	+166.2
C5—C4...O41—C41	-88.4	N11—C1...C2—O21	-60.6
H2—C2...O21—C21	+25.0	O21—C2...C3—O31	+174.5
H3—C3...O31—C31	-35.2	O31—C3...C4—O41	-161.1
H4—C4...O41—C41	+26.1		
C1—N11...C12—N13	+175.7		
C1—N11...C15—C14	-176.6		
C12—N11...C1—O6	-45.3		
C15—N11...C1—O6	+130.4		

Beobachtung, daß die 1,3-*syn*-diaxiale Wechselwirkung zweier *O*-Benzoylgruppen als etwas geringer angesetzt werden kann als die zweier *O*-Acetylgruppen¹³). Der Diaxialabstand von O31 ··· H52 beträgt 2.76 Å, der von H1 ··· H52 2.22 Å.

Die trigonalen Acetylgruppen zeigen, wie erwartet^{11,13}), planare Anordnung. Dies ist an den geringen Abweichungen von den Ausgleichsebenen zu erkennen, die in Tab. 5 durch die Atome O21, C21, O22, C22 bzw. O31, C31, O32, C32 bzw. O41, C41, O42, C42 gelegt wurden. Bezieht man noch die jeweiligen Ring-C-Atome C2 bzw. C3 bzw. C4 in die berechneten Ebenen ein, so ist die Abweichung der fünf Atome von der Planarität nur geringfügig schlechter. Die Bindungen R—O und C—CH₃ im Esterfragment R—O—CO—CH₃ stehen somit nahezu antiparallel. Die Abweichungen von Geraden durch diese Bindungen betragen 11.6° bzw. 8.6° und 5.3°. Alle Acetylebenen sind zueinander um etwa 60° verdreht (s. Tab. 5). Eine derartige Anordnung scheint besonders günstig zu sein.

Die 3-OAc- und 4-OAc-Gruppe sind nahezu senkrecht (Tab. 5, Nr. 1: 82.6° und 85.8°) zum Pyranosering etwa in Richtung der entsprechenden Diagonalen angeordnet, wie es auch bei anderen Zuckeracetaten bisher gefunden wurde^{11,13}). Die Abweichungen von der *syn*-Parallelstellung von Acetylcarbonylgruppe mit dem zugehörigen Ringwasserstoff halten sich, wie die Torsionswinkel H2—C2 ··· O21—C21 (+25.0°), H3—C3 ··· O31—C31 (−35.2°) und H4—C4 ··· O41—C41 (+26.1°) zeigen, noch in Grenzen. Eine Verdrehung weist die 2-OAc-Gruppe in dem Sinne auf, daß sie von der Imidazol-Gruppe weggedreht wird. Der Winkel der 2-OAc-Gruppe zur Pyranoseringebene beträgt nur noch 62.1°; dafür steht die Gruppe jetzt etwa senkrecht zur Ebene des Imidazolringes (s. Tab. 5, Nr. 8: 85.3°).

Tab. 5. Ausgleichsebenen und Winkel zwischen den Ebenen

Nr.	Atome, durch die die Ebene definiert ist	Abstand σ in Å	Winkel [°] mit Ebene Nr.	
1	C2, C3, C5, O6	0.04	3: 62.1 7: 85.8	5: 82.6 8: 78.9
2	O21, C21, O22, C22	0.001	4: 60.8	5: 60.1
3	C2, O21, C21, O22, C22	0.04	4: 58.9	5: 58.1
4	O31, C31, O32, C32	0.005	6: 60.0	7: 60.9
5	C3, O31, C31, O32, C32	0.03	6: 61.8	7: 62.6
6	O41, C41, O42, C42	0.002	2: 66.2	3: 66.8
7	C4, O41, C41, O42, C42	0.02	2: 65.0	3: 65.5
8	N11, C12, N13, C14, C15	0.007	2: 78.5	3: 85.3

Die 2-OAc-Gruppe nimmt überhaupt eine Sonderstellung ein. Bei ihr ist die Methylgruppe nur in einer Stellung angeordnet, in der ein Wasserstoffatom ekliptisch zur Carbonylgruppe steht (s. Abb. 1). Wenn auch keine Wasserstoffbrückenbindungen zum Imidazolrest nachweisbar sind, so ist trotzdem zu vermuten, daß hier eine Wechselwirkung mit der Imidazolgruppe gegeben ist. Bei der 3-OAc- und 4-OAc-Gruppe werden dagegen, wie oben ausgeführt, statistisch im Verhältnis 1:1 verteilt,

¹³) P. W. R. Corfield, J. D. Mokren, P. L. Durette und D. Horton, Carbohydr. Res. **23**, 158 (1972).

zwei Wasserstofflagen der Methylgruppen eingenommen. In der einen Lage steht ein Wasserstoff ekliptisch zur Carbonylgruppe, in der anderen Lage ekliptisch zum Sauerstoff des Zuckerrestes.

Der Imidazolring ist innerhalb der Fehlergrenze der Bestimmung völlig planar (Tab. 5, Nr. 8). Die Bindungsabstände und Bindungswinkel (Abb. 2 und 3) entsprechen den erwarteten Werten. Mit der Pyranoseebene bildet der Imidazolring einen Winkel von 78.9° . Er steht mit 87.5° ebenfalls etwa senkrecht auf der Ebene der 2-OAc-Gruppe (s. Tab. 5). Die Atome C15–C14 stehen dann oberhalb, die Atome C12–N13 unterhalb der Ringebene des Pyranoseringes, wie es auf der Newman-Projektion (Abb. 4a) zu erkennen ist, bei der man auf die Bindung N11→C1 blickt. Die Torsionswinkel C12–N11···C1–O6 von -45.3° und C15–N11···C1–O6 von $+130.4^\circ$ zeigen, daß der Imidazolring leicht so aus seiner Senkrechtstellung gedreht ist, daß die Atome C12–N11 sich zum Ringsauerstoff O6 neigen (Abb. 4a).

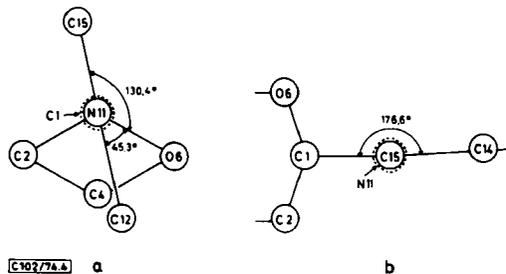


Abb. 4. a) Newman-Projektion mit Blick auf die Bindung N11→C1 zeigt leichte Drehung der Imidazolebene

b) Blick auf die Bindung C15→N11 in Richtung der Imidazolebene zeigt die leichte Auslenkung von C1 aus der Imidazolebene

Das C1 liegt überraschenderweise um 0.077 \AA außerhalb der Ringebene des Imidazols. Die Bindungen am N11 stellen somit eine sehr stark abgeflachte Pyramide mit Torsionswinkel C1–N11···C12–N13 von $+175.7^\circ$ und C1–N11···C15–C14 von -176.6° dar. Dies bedeutet, daß das freie Elektronenpaar des Stickstoffs N11 nicht restlos für das aromatische Imidazolsystem verwendet wird. Die Spitze der Pyramide und somit die Reste des freien Elektronenpaares sind vom Ringsauerstoff O6 abgewendet, wie es auf Abb. 4b gezeigt wird, bei der man auf die Bindung C15→N11 blickt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Unterstützung der Untersuchungen gedankt.

[102/74]