

Röntgenstrukturanalyse von Tri-*O*-acetyl- β -D-xylopyranosylazid zur Untersuchung des *exo*-anomeren Effekts der Azidogruppe

VON PETER LUGER

Institut für Kristallographie der Freien Universität Berlin, 1 Berlin 33, Takustrasse 6, Deutschland (BRD)

UND HANS PAULSEN

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

(Eingegangen am 29. Januar 1976; angenommen am 15. April 1976)

Tri-*O*-acetyl- β -D-xylopyranosyl azide crystallizes in space group $P2_1$ with four molecules per unit cell. Lattice constants are $a=18.596$ (4), $b=7.330$ (5), $c=11.148$ (4) Å, $\beta=95.11$ (2)°. The structure was solved by direct methods. The diffractometer data were refined by least-squares methods to a final $R=6.0\%$. The pyranosyl chair has the usual 4C_1 conformation with all substituents in an equatorial position. The azido group is orientated towards the ring O with dihedral angles $O(6)-C(1)\cdots N(1)-N(2)$ of -51.4 and -67.9° for the two independent molecules. This orientation proves the existence of the *exo*-anomeric effect for the azido group. The acetyl groups are planar and have the usual arrangement with the carbonyl bond and the C-H bond of the corresponding ring atom nearly syn-parallel.

Einleitung

Unter den Effekten, die die Konformation von Kohlenhydratverbindungen beeinflussen, spielt der anomere Effekt eine wichtige Rolle (Lemieux, 1963, 1971). Er wirkt sich bei Pyranosen in der Weise aus, dass bei Verbindungen mit elektronegativen Substituenten am anomeren C(1) die Anordnung mit axialer Stellung dieses Substituenten energetisch günstiger als die in äquatorialer Stellung ist. *Ab initio*-Rechnungen von Jeffrey, Pople & Radom (1972) an der Modellspezies Formaldehydhydrat haben gezeigt, dass im wesentlichen der Einfluss eines Dipol-Dipol-Wechselwirkungsterms als Ursache des anomeren Effekts angesehen werden kann. Die Formaldehydhydrat-Gruppierung tritt am anomeren Zentrum von Pyranosen wieder auf. Man kann daher die erhaltenen Ergebnisse auf die Gruppierung $O(6)-C(1)-OR$ sinngemäss übertragen, wobei in der Numerierung der Atome des Pyranosylrings das anomere Kohlenstoffatom als C(1) und der Sauerstoff als O(6) bezeichnet werden sollen.

Diese Überlegungen sollen am Beispiel des Methylglycosids erläutert werden. Betrachtet man die Energieabhängigkeit bezüglich des Torsionswinkels τ um die Bindung $O(6)-C(1)$, so findet man ein Maximum in den Fällen der syn- und antiperiplanaren Konformationen ($\tau=0$ und $\tau=180^\circ$), während das Minimum etwa bei $\tau=60^\circ$, also der *gauche*-Anordnung liegt. Für Pyranosen folgt hieraus die Bevorzugung der axialen Position. Dies ist aus Fig. 1, (I) und (II) erkennbar, die eine Projektion mit Blick auf die $C(1)-O(6)$ -Bindung bei α - und β -Methylglycosid zeigt. Bei (I) ist der Torsionswinkel 180° . Es liegt die ungünstigere β -Form vor. Die günstigere α -Form mit axialer OCH_3 -Gruppe nimmt den Torsionswinkel 60° und damit eine *gauche*-Konformation ein.

Überträgt man die gleichen Überlegungen auf die Bindung von C(1) zu dem *exo*-gebundenen Sauerstoffatom O(1) der OCH_3 -Gruppe, so gelangt man zum *exo*-anomeren Effekt. Es liegt auch hier, nur um ein Atom versetzt, eine mit dem Formaldehydhydrat vergleichbare Gruppierung vor, und es sollte daher auch hier eine *gauche*-Anordnung favorisiert sein. Eine Projektion mit Blick auf die Bindung $O(1)-C(1)$ in Fig. 1, (III), zeigt die drei möglichen gestaffelten Stellungen (a), (b), (c), die ein Substituent (Methylgruppe beim Methylglycosid) an einem äquatorial gebundenen Sauerstoff O(1) einnehmen kann. Schliesst man aus sterischen Gründen die Lage (c) aus, so ist von den beiden verbleibenden Möglichkeiten bei Vorliegen des *exo*-anomeren Effekts eindeutig die Lage (a) begünstigt, da dann die günstige *gauche*-Stellung (60°) zwischen (a) und dem Ringsauerstoff eingenommen wird. Bei Methylglycosid wird in der Tat eine erhebliche Bevorzugung dieser Konformation (a) beobachtet.

Nach Untersuchungen von Paulsen, Györgydeák & Friedmann (1974) sollte nach den Ergebnissen der Messung des Circular dichroismus auch bei Glycosylaziden ein *exo*-anomeres Effekt wirksam sein. Danach sollte die Azidogruppe in Lösung bevorzugt eine Kon-

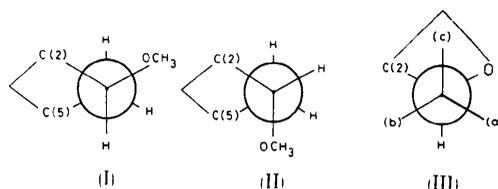


Fig. 1. Newman-Projektionen von α - und β -Methylglycosid; Blickrichtung ist die $C(1)$ -Ringsauerstoff-Bindung [(I) und (II)]. (III) Newman-Projektion mit Blick längs der Bindung $O(1)-C(1)$.

formation einnehmen, in der sie nach (a), vgl. Fig. 1 (III), gerichtet ist. Es war daher von Interesse, die Anordnung der Azidogruppe im Kristall zu studieren. Von den von uns dargestellten Aziden wurde je ein gut kristallisierender Vertreter aus der α - und β -Reihe ausgewählt. Es waren dies Tri-*O*-acetyl- α -D-arabino-pyranosylazid und Tri-*O*-acetyl- β -D-xylopyranosylazid. Die in der 1C_4 Form vorliegende α -Verbindung ist von uns bereits untersucht worden (Luger & Paulsen, 1974). An ihr konnte auch im Kristall deutlich der *exo*-anomere Effekt der Azidogruppe nachgewiesen werden. Gegenstand dieser Arbeit ist der Vertreter der β -Reihe, das Tri-*O*-acetyl- β -D-xylopyranosylazid, das die 4C_1 -Konformation einnimmt.

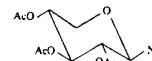


Tabelle 1. Kristallographische Daten

Tri- <i>O</i> -acetyl- β -D-xylopyranosylazid	
Summenformel $C_{11}H_{15}N_3O_7$	Molekulargewicht 301,1
$a = 18,596$ (4) Å	$V = 1514$ Å ³
$b = 7,330$ (5)	$D_x = 1,31$ g cm ⁻³
$c = 11,148$ (4)	Raumgruppe $P2_1$
$\beta = 95,11$ (2)°	$Z = 4$
Anzahl der Reflexe 3059, davon 415 unbeobachtet ($I < 2\sigma$)	
Cu $K\alpha$ -Strahlung (Ni-Filter) $\lambda = 1,5418$ Å	
θ -Bereich $4,5^\circ \leq \theta \leq 71^\circ$	
Linearer Absorptionskoeffizient $\mu = 9,7$ cm ⁻¹ (für Cu $K\alpha$ -Strahlung).	

Tabelle 2. Atomkoordinaten ($\times 10^3$ für H, $\times 10^4$ für C, N, O) und thermische Parameter ($\times 10^2$) von Tri-*O*-acetyl- β -D-xylopyranosylazid mit ihren Standardabweichungen (in Klammern)

Die Temperaturfaktoren werden nach den folgenden Formeln berechnet

$$T_{\text{aniso}} = \exp[-2\pi^2(U_{11}a^{*2}h^2 + U_{22}b^{*2}k^2 + U_{33}c^{*2}l^2 + 2U_{12}a^*b^*hk + 2U_{13}a^*c^*hl + 2U_{23}b^*c^*kl)], \quad T_{\text{iso}} = \exp[-8\pi^2U \sin^2 \theta / \lambda^2].$$

U_{ij} und U in Å².

	x	y	z	U_{11} oder U	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
C(101)	6390 (3)	8361 (-)	7842 (5)	6,4 (3)	4,4 (5)	4,2 (3)	-0,1 (3)	1,1 (2)	0,2 (3)
H(101)	615 (2)	908 (7)	839 (4)	2 (1)					
C(102)	5943 (3)	6690 (10)	7440 (4)	5,5 (3)	4,5 (4)	3,6 (2)	-0,2 (3)	1,0 (2)	-0,7 (3)
H(102)	621 (2)	590 (7)	698 (4)	3 (1)					
C(103)	5868 (3)	5440 (10)	8502 (4)	5,7 (3)	4,1 (4)	3,8 (2)	-0,3 (3)	1,4 (2)	-0,8 (3)
H(103)	566 (2)	580 (7)	896 (4)	3 (1)					
C(104)	6601 (3)	5002 (9)	9127 (5)	6,2 (3)	3,5 (4)	4,5 (3)	0,0 (3)	0,9 (2)	-0,7 (3)
H(104)	688 (2)	407 (7)	863 (3)	2 (1)					
C(105)	7035 (3)	6760 (10)	9396 (5)	6,5 (3)	6,5 (6)	6,2 (3)	-0,3 (4)	-0,6 (3)	-0,1 (4)
H(151)	754 (3)	610 (10)	979 (5)	9 (2)					
H(152)	687 (4)	830 (10)	1002 (6)	16 (3)					
O(106)	7085 (2)	7746 (7)	8304 (3)	5,1 (2)	6,0 (3)	6,1 (2)	-0,4 (2)	0,9 (2)	0,1 (2)
N(101)	6472 (3)	9485 (9)	6799 (4)	9,5 (4)	5,1 (4)	5,7 (3)	-1,9 (4)	0,8 (3)	0,5 (3)
N(102)	6913 (3)	10700 (10)	6944 (4)	8,5 (4)	7,2 (5)	5,4 (3)	-0,9 (4)	2,6 (3)	-0,6 (3)
N(103)	7304 (4)	11880 (10)	6932 (6)	13,4 (6)	12,4 (8)	8,8 (4)	-7,1 (6)	4,9 (4)	-1,7 (5)
O(121)	5227 (2)	7249 (7)	6982 (3)	5,6 (2)	6,4 (3)	3,4 (2)	0,2 (2)	0,5 (1)	-0,4 (2)
O(122)	5487 (2)	6770 (10)	5080 (3)	8,8 (3)	15,2 (6)	3,9 (2)	0,2 (4)	1,1 (2)	-1,4 (3)
C(121)	5049 (3)	7140 (10)	5765 (5)	8,0 (4)	5,9 (5)	4,5 (3)	-1,0 (4)	-0,5 (2)	0,4 (3)
C(122)	4272 (4)	7520 (20)	5480 (7)	7,7 (4)	10,8 (9)	5,7 (4)	-1,0 (5)	-1,2 (3)	1,0 (5)
H(124)	400 (4)	600 (10)	562 (6)	8,2 (-)					
H(125)	417 (4)	780 (10)	491 (6)	8,2 (-)					
H(126)	393 (3)	820 (10)	594 (5)	8,2 (-)					
O(131)	5525 (2)	3837 (6)	8045 (3)	5,6 (2)	4,2 (3)	4,4 (2)	-0,8 (2)	1,3 (1)	-1,3 (2)
C(131)	4966 (3)	3169 (9)	8620 (4)	6,7 (3)	4,3 (4)	4,8 (3)	-0,4 (3)	0,4 (2)	1,3 (3)
O(132)	4775 (2)	3836 (8)	9536 (3)	9,9 (3)	7,6 (4)	5,6 (2)	-2,5 (3)	3,8 (2)	-1,8 (3)
C(132)	4636 (3)	1480 (10)	7980 (5)	7,5 (4)	6,6 (5)	4,6 (3)	-1,6 (4)	0,2 (3)	-0,2 (4)
H(134)	396 (2)	141 (9)	804 (4)	6,2 (-)					
H(135)	482 (2)	47 (8)	852 (4)	6,2 (-)					
H(136)	478 (2)	111 (8)	723 (4)	6,2 (-)					
O(141)	6519 (2)	4186 (7)	10282 (3)	8,1 (3)	3,9 (3)	4,1 (2)	0,7 (2)	0,5 (2)	-0,3 (2)
C(141)	6626 (3)	2400 (10)	10380 (5)	5,1 (3)	5,7 (5)	5,1 (3)	-0,4 (3)	-0,3 (2)	0,5 (3)
O(142)	6773 (3)	1409 (7)	9580 (4)	11,2 (3)	4,6 (3)	6,5 (2)	0,7 (3)	1,9 (2)	-1,2 (3)
C(142)	6527 (4)	1750 (10)	11657 (6)	10,0 (5)	6,8 (6)	5,4 (4)	-0,9 (5)	0,1 (3)	0,7 (4)
H(141)	583 (3)	150 (10)	1118 (5)	7,2 (-)					
H(142)	676 (4)	240 (10)	1207 (5)	7,2 (-)					
H(143)	669 (3)	-8 (9)	1176 (4)	7,2 (-)					
C(201)	1113 (3)	3370 (10)	8209 (6)	5,2 (3)	7,3 (6)	7,6 (4)	-0,4 (4)	0,6 (3)	0,6 (4)
H(201)	83 (2)	428 (8)	759 (4)	6 (1)					
C(202)	1368 (3)	1630 (10)	7555 (5)	4,9 (3)	7,2 (5)	6,3 (3)	0,1 (4)	0,7 (2)	1,5 (4)
H(202)	171 (3)	30 (9)	809 (5)	8 (2)					
C(203)	725 (3)	500 (10)	7076 (5)	5,3 (3)	5,8 (5)	6,1 (3)	1,0 (4)	0,2 (3)	0,3 (4)
H(203)	43 (3)	105 (9)	657 (4)	6 (2)					
C(204)	268 (3)	50 (10)	8105 (5)	5,5 (3)	6,5 (6)	6,7 (3)	-0,3 (4)	0,8 (3)	-0,4 (4)
H(204)	66 (3)	-70 (10)	873 (5)	7 (2)					
C(205)	70 (3)	1830 (10)	8725 (6)	6,6 (4)	9,8 (7)	7,8 (4)	-1,2 (5)	2,3 (3)	-1,1 (5)

Tabelle 2 (Fort.)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{11} oder U	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
H(251)	-27 (3)	280 (10)	810 (5)	8 (2)					
H(252)	-29 (3)	170 (10)	940 (5)	10 (2)					
O(206)	719 (2)	2748 (8)	9185 (4)	7,3 (3)	10,1 (5)	7,0 (3)	-0,8 (3)	1,3 (2)	-1,0 (3)
N(201)	1757 (3)	4290 (10)	8718 (6)	6,3 (3)	6,6 (5)	11,7 (5)	0,0 (4)	0,1 (3)	-1,8 (5)
N(202)	1627 (3)	5700 (10)	9213 (8)	5,7 (3)	9,6 (8)	12,9 (7)	0,2 (5)	-0,8 (4)	-2,3 (6)
N(203)	1597 (4)	7040 (20)	9690 (10)	7,4 (4)	15 (1)	21 (1)	-0,3 (7)	-1,2 (5)	-8,1 (9)
O(221)	1730 (2)	2286 (8)	6544 (3)	4,6 (2)	9,0 (4)	7,1 (2)	1,2 (3)	1,2 (2)	2,7 (3)
C(221)	2426 (3)	1740 (20)	6515 (6)	5,0 (3)	17 (1)	8,6 (4)	0,6 (5)	1,4 (3)	3,0 (6)
O(222)	2732 (3)	830 (10)	7247 (5)	7,0 (3)	24 (1)	14,1 (5)	6,1 (4)	2,4 (3)	11,1 (6)
C(222)	2732 (5)	2680 (20)	5460 (10)	6,3 (5)	27 (2)	11,3 (7)	2,0 (8)	3,5 (4)	8 (1)
H(224)	289 (5)	160 (20)	516 (9)	14,0 (-)					
H(225)	332 (4)	340 (10)	559 (7)	14,0 (-)					
H(226)	236 (4)	330 (10)	484 (7)	14,0 (-)					
O(231)	1009 (2)	-1129 (7)	6616 (3)	6,7 (2)	6,5 (4)	6,2 (2)	1,5 (3)	0,3 (2)	0,4 (3)
C(231)	813 (3)	-1600 (10)	5463 (6)	6,9 (4)	8,5 (7)	7,3 (4)	0,3 (5)	1,1 (3)	-0,6 (5)
O(232)	351 (3)	-820 (10)	4833 (5)	12,9 (4)	12,5 (6)	8,4 (3)	3,5 (5)	-2,8 (3)	-1,4 (4)
C(232)	1213 (4)	-3320 (10)	5137 (7)	8,5 (5)	10,4 (8)	10,1 (5)	0,4 (6)	2,0 (4)	-3,2 (6)
H(234)	143 (3)	-350 (10)	431 (5)	9,7 (-)					
H(235)	94 (3)	-450 (10)	495 (5)	9,7 (-)					
H(236)	174 (3)	-390 (10)	561 (5)	9,7 (-)					
O(241)	-410 (2)	-676 (8)	7613 (4)	5,2 (2)	6,7 (4)	8,9 (3)	-0,3 (3)	0,5 (2)	0,3 (3)
C(241)	-497 (4)	-2510 (20)	7776 (7)	5,7 (4)	10,8 (8)	7,8 (4)	-0,3 (5)	1,5 (3)	-2,6 (5)
O(242)	-44 (3)	-3519 (9)	8248 (5)	8,0 (3)	7,8 (4)	11,6 (4)	0,8 (3)	0,4 (3)	-1,6 (4)
C(242)	-1247 (5)	-3070 (20)	7290 (10)	6,7 (4)	9,2 (9)	17 (1)	-2,4 (6)	0,8 (5)	-1,9 (9)
H(241)	-134 (4)	-250 (10)	628 (6)	11,3 (-)					
H(242)	-165 (4)	-200 (10)	776 (6)	11,3 (-)					
H(243)	-142 (4)	-460 (10)	730 (7)	11,3 (-)					

Experimente und Strukturbestimmung

Mit Hilfe von Drehkristall- und Weissenberg-Aufnahmen wurde wegen monokliner Intensitätssymmetrie und der Auslöschung $0k0$ für $k=2n+1$ die Raumgruppe zu $P2_1$ bestimmt. Die kristallographisch noch mögliche Raumgruppe $P2/m$ konnte wegen der optischen Aktivität der Verbindung sofort ausgeschlossen werden.

Die weiteren Röntgenuntersuchungen wurden auf einem Siemens-Vierkreisdiffraktometer (AED) mit Nifilterter Cu $K\alpha$ -Strahlung ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) vorgenommen. Zur genauen Bestimmung der Gitterkonstanten wurden hochindizierte Achsenreflexe vermessen. Der Vergleich des Zellvolumens von 1514 \AA^3 mit dem der mit vier Molekülen in der Elementarzelle kristallisierenden Verbindung Tri-*O*-acetyl- α -D-arabinopyranosylazid ($V=1480 \text{ \AA}^3$) zeigte, dass auch hier die Zelle

vier und daher die asymmetrische Einheit zwei Moleküle enthalten musste. Die integralen Reflexintensitäten wurden nach der Fünf-Wert-Methode bestimmt. Die wichtigsten kristallographischen Daten sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Die Phasen der Strukturamplituden wurden durch Anwendung der Tangens-Formel (Karle & Hauptman, 1956) mit Hilfe der Programme *NORMSF*, *SINGEN* und *TANGEN* des Programmsystems X-RAY 72 (Stewart, Kruger, Ammon, Dickinson & Hall, 1972) bestimmt. Neben den vier Reflexen zur Festlegung von Nullpunkt und enantiomorpher Form wurden drei weitere Reflexe im Startsatz zur Bestimmung der Struktur benötigt. Von den 64 möglichen Lösungen erwies sich die mit dem niedrigsten R_E -Wert (Karle & Karle, 1966) von 20% als richtig. Die daraus unter Einschluss aller E -Werte mit $E > 1,35$ berechnete Elektronendichteverteilung zeigte beide unabhängigen Moleküle, nur

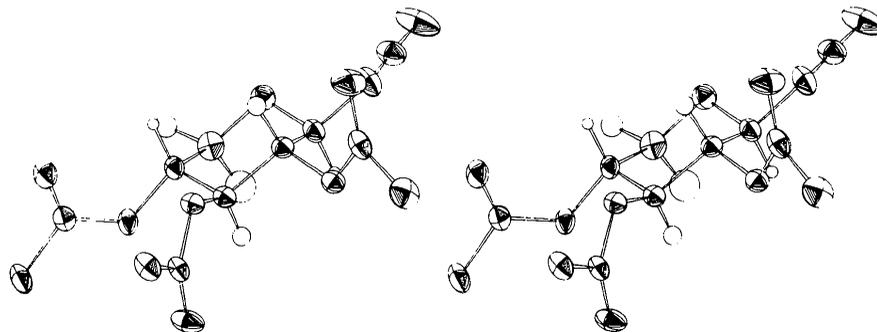


Fig. 2. Stereoskopische Darstellung des Molekülmodells von Tri-*O*-acetyl- β -D-xylopyranosylazid [Plotterprogramm *MOLPLOT*; Huttner & Schelle (1971)].

einige Atome an den Acetylgruppen waren zunächst unsicher. Die Kleinste-Quadrate-Verfeinerungen wurden erst mit isotropen, dann mit anisotropen Temperaturfaktoren für die schweren Atome durchgeführt. Die Bestimmung der Wasserstoffpositionen aus Differenzfouriersynthesen verlief für die Wasserstofflagen an den Pyranosylringen ohne Schwierigkeiten, an den Methylgruppen konnten nur sehr verschmierte Maxima gefunden werden. Wir haben daher die Temperaturfaktoren der Methylwasserstoffatome nicht in die Verfeinerung einbezogen. Ihnen wurden die Werte der zugehörigen Kohlenstoffatome zugewiesen. Nach Konvergenz der Verfeinerungen betrug der endgültige *R*-Wert 6,0%. Eine Bewichtung der Reflexe wurde mit Ausnahme der unbeobachteten Reflexe, denen das Gewicht Null zugewiesen wurde, nicht vorgenommen. Sämtliche Rechnungen wurden mit dem Programmsystem X-RAY 72 durchgeführt, dessen Standardroutine im *DATRDN*-Link auch die Formfaktoren entnommen wurden. Die Atomparameter sind in Tabelle 2 angegeben.*

* Die Liste der Strukturparameter ist bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31815: 15 pp., 1 microfiche) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester, CH1 1NZ, England.

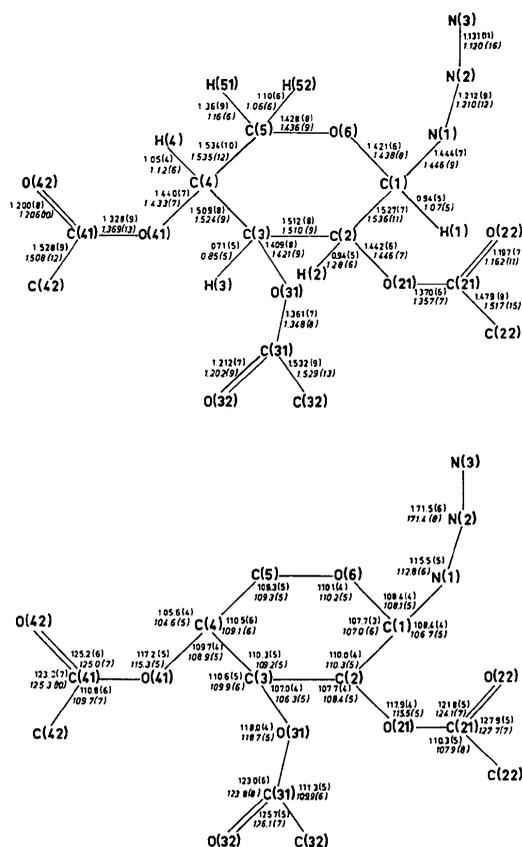


Fig. 3. Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°). Standardabweichungen in Klammern, Daten des Moleküls (II) in Kursivschrift.

Diskussion

Fig. 2 zeigt das Modell von Molekül 1 (Plotter-Programm *MOLPLOT*, Huttner & Schelle, 1971). Fig. 3(a) und (b) gibt die Bindungslängen und -winkel mit Standardabweichungen in Klammern an. Die Atomnumerierung kann dieser Abbildung ebenfalls entnommen werden. Der Bezug zur Atomparameterliste wird hergestellt, indem für Molekül 1 zu jeder Atomnummer 100, für Molekül 2 200 addiert werden.

Die Bindungslängen zu den Methylwasserstoffatomen wurden ebenso wie alle Winkel, an denen Wasserstoffe beteiligt sind, aus Übersichtsgründen nicht in die Zeichnung aufgenommen. Die Durchschnittswerte sind: C–H(Methyl)=1,08 Å, Winkel am Ring 110°, Winkel an Methylgruppen 109°. Die beiden unabhängigen Moleküle zeigen in den Bindungslängen und -winkeln keine wesentlichen Unterschiede.

Der Pyranosylring hat die normale ⁴C₁-Konformation. Die Torsionswinkel am Ring (Tabelle 3) liegen mit Werten zwischen 50,4 und 67,8° und einem Mittelwert von 59,7° im üblichen Bereich. Die äquatorialen Substituenten sind mit Torsionswinkeln zwischen 64

Tabelle 3. Torsionswinkel in Grad

Standardabweichungen in Klammern.

(a) Am Pyranosylring

C(101)–C(102) ··· C(103)–C(104)	– 53,0 (6)
C(201)–C(202) ··· C(203)–C(204)	– 55,4 (7)
C(102)–C(103) ··· C(104)–C(105)	50,4 (6)
C(202)–C(203) ··· C(204)–C(205)	54,6 (7)
C(103)–C(104) ··· C(105)–O(106)	– 56,1 (6)
C(203)–C(204) ··· C(205)–O(206)	– 59,8 (7)
C(104)–C(105) ··· O(106)–C(101)	65,8 (6)
C(204)–C(205) ··· O(206)–C(201)	67,0 (8)
C(105)–O(106) ··· C(101)–C(102)	– 67,8 (6)
C(205)–O(206) ··· C(201)–C(202)	– 65,7 (6)
O(106)–C(101) ··· C(102)–C(103)	60,8 (6)
O(206)–C(201) ··· C(202)–C(203)	60,1 (6)

(b) Zur Azidogruppe

O(106)–C(101) ··· N(101)–N(102)	– 51,4 (7)
O(206)–C(201) ··· N(201)–N(202)	– 67,9 (9)
C(102)–C(101) ··· N(101)–N(102)	– 168,1 (6)
C(202)–C(201) ··· N(201)–N(202)	177,3 (7)

(c) An den Acetylgruppen

C(101)–C(102) ··· O(121)–C(121)	108,1 (6)
C(201)–C(202) ··· O(221)–C(221)	122,4 (7)
C(103)–C(102) ··· O(121)–C(121)	– 132,2 (6)
C(203)–C(202) ··· O(221)–C(221)	– 119,3 (7)
H(102)–C(102) ··· O(121)–C(121)	– 21 (4)
H(022)–C(202) ··· O(221)–C(221)	– 15 (3)
C(102)–C(103) ··· O(131)–C(131)	– 133,1 (5)
C(202)–C(203) ··· O(231)–C(231)	– 124,7 (6)
C(104)–C(103) ··· O(131)–C(131)	106,7 (5)
C(204)–C(203) ··· O(231)–C(231)	117,3 (6)
H(103)–C(103) ··· O(131)–C(131)	– 8 (4)
H(203)–C(203) ··· O(231)–C(231)	3 (4)
C(103)–C(104) ··· O(141)–C(141)	104,9 (6)
C(203)–C(204) ··· O(241)–C(241)	107,4 (6)
C(105)–C(104) ··· O(141)–C(141)	– 136,0 (5)
C(205)–C(204) ··· O(241)–C(241)	– 136,1 (6)
H(104)–C(104) ··· O(141)–C(141)	– 17 (2)
H(204)–C(204) ··· O(241)–C(241)	– 12 (4)

Tabelle 3 (Fort.)

(d) Der Ringsubstituenten

N(101)–C(101)···C(102)–O(121)	–63,8 (5)
N(201)–C(201)···C(202)–O(221)	67,3 (6)
O(121)–C(102)···C(103)–O(131)	67,2 (6)
O(221)–C(202)···C(203)–O(231)	70,6 (7)
O(131)–C(103)···C(104)–O(141)	–75,4 (6)
O(231)–C(203)···C(204)–O(241)	–75,7 (6)
H(101)–C(101)···C(102)–H(102)	–172 (4)
H(201)–C(201)···C(202)–H(202)	–179 (1)
H(101)–C(101)···C(102)–O(121)	54 (3)
H(201)–C(201)···C(202)–O(221)	50 (3)
H(102)–C(102)···C(103)–H(103)	–178 (3)
H(202)–C(202)···C(203)–H(203)	–170 (5)
H(102)–C(102)···C(103)–O(131)	–58 (3)
H(202)–C(202)···C(203)–O(231)	–44 (2)
H(102)–C(102)···C(101)–N(101)	70 (3)
H(202)–C(202)···C(201)–N(201)	63 (3)
H(103)–C(103)···C(102)–O(121)	–53 (4)
H(203)–C(203)···C(202)–O(221)	–56 (4)
H(103)–C(103)···C(104)–H(104)	161 (5)
H(203)–C(203)···C(204)–H(204)	177 (4)
H(103)–C(103)···C(104)–O(141)	41 (4)
H(203)–C(203)···C(204)–O(241)	45 (4)
H(104)–C(104)···C(103)–O(131)	44 (3)
H(204)–C(204)···C(203)–O(231)	56 (4)
H(104)–C(104)···C(105)–H(151)	–52 (4)
H(204)–C(204)···C(205)–H(251)	–75 (5)
H(104)–C(104)···C(105)–H(152)	–179 (4)
H(204)–C(204)···C(205)–H(252)	171 (5)
H(151)–C(105)···C(104)–O(141)	65 (3)
H(251)–C(205)···C(204)–O(241)	58 (3)
H(152)–C(105)···C(104)–O(141)	–63 (4)
H(252)–C(205)···C(204)–O(241)	–55 (3)

und 76° etwas stärker gegeneinander verdreht, als bei einer ideal äquatorialen Anordnung (theoretischer Wert 60°) zu erwarten wäre.

Das besondere Interesse dieser Untersuchung gilt der Azidogruppe. Die N–N-Bindungslängen sind deutlich verschieden. Die Werte N(1)–N(2) von etwa 1,21 und N(2)–N(3) 1,13 Å wurden in dieser Grösse auch an dem von uns untersuchten Tri-*O*-acetyl- α -D-arabinyranosylazid gefunden und entsprechen damit auch den für molekulare Azide zu erwartenden Werten (Müller, 1973; Dori & Ziolo, 1973). Die N₃-Gruppe ist nicht linear. Der Winkel am N(2) liegt hier bei $171,5^\circ$. Die Abweichung von 180° ist als signifikant anzusehen.

Die Anordnung der Azidogruppe zum Pyranosylring ist in den beiden Newman-Projektionen der Fig. 4 dargestellt, bei denen man auf die Bindung N(1)–C(1) blickt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Azidogruppe in Richtung zum O(6) geneigt ist. Die Torsionswinkel N(2)–N(1)···C(1)–O(6) haben die Werte $-51,4^\circ$ für Molekül 1 und $-67,9^\circ$ für Molekül 2. Diese Befunde zeigen deutlich, dass bei beiden Molekülen auch im Kristall nahezu die *gauche*-Konformation vorliegt. Der Azidogruppe ist somit auch nach diesen Ergebnissen ein *exo*-anomereffekt zuzuordnen. Bemerkenswert ist, dass in beiden Molekülen nicht genau die gleiche Konformation vorliegt. Die Differenz zwischen den genannten Torsionswinkeln beträgt immerhin $16,5^\circ$. Dies dürfte jedoch auf Kristallkräfte zurückzuführen sein. Die beobachteten Werte

schwanken um den idealen Winkel der *gauche*-Konformation (60°), so dass am Vorhandensein des *exo*-anomeren Effekts kein Zweifel bestehen kann.

Bei dem Vertreter der α -Reihe, dem Tri-*O*-acetyl- α -D-arabinyranosylazid, war der entsprechende Torsionswinkel grösser, er betrug dort $75,6^\circ$. Weitere Vergleichswerte können aus Röntgenstrukturdaten einiger Methyl- β -D-pyranoside herangezogen werden, die ebenfalls in der 4C_1 -Konformation vorliegen. Der entsprechende Torsionswinkel CH₃–O(1)···C(1)–O(6) ist beim Methyl- β -D-xylopyranosid (Brown, Cox & Lle-

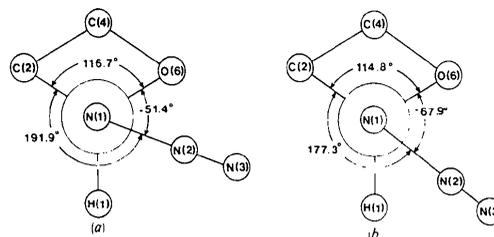


Fig. 4. Newman-Projektion mit Blick auf die Bindung N(1)–C(1) in (a) Molekül 1 und (b) Molekül 2 zur Darstellung des *exo*-anomeren Effekts der Azidogruppe.

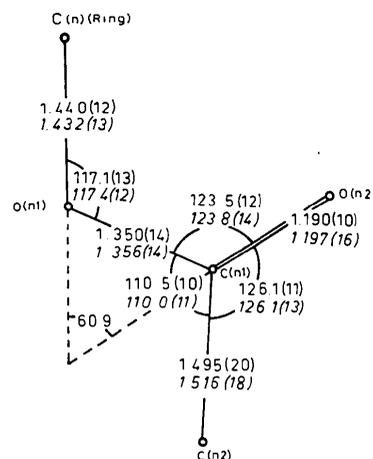


Fig. 5. Mittelwerte der Bindungslängen und -winkel von 37 Acetylgruppen in 10 Verbindungen. Kursiv: Mittelwerte der sechs Acetylgruppen von Tri-*O*-acetyl- β -D-xylopyranosylazid. Die in Klammern angegebenen Zahlen sind als durchschnittliche Abweichungen a der Einzelwerte m_i vom Mittelwert m berechnet nach $a^2 = (1/n) \sum (m_i - m)^2$. Folgende Acetylgruppen wurden herangezogen: (1) Tri-*O*-acetyl- β -D-xylopyranosylazid (diese Arbeit), (2) 1,3,4-Tri-*O*-acetyl-2-desoxy-2-fluor- α -D-xylopyranose (Kothe, Luger & Paulsen, 1976), (3) 2,3,4-Tri-*O*-acetyl- β -D-xylopyranosylchlorid (Kothe, Luger & Paulsen, 1974), (4) 1-(Tri-*O*-acetyl- α -D-xylopyranosyl)imidazol (Luger, Kothe & Paulsen, 1974), (5) Tri-*O*-acetyl- α -D-arabinyranosylazid (Luger & Paulsen, 1974), (6) 1,2,3,4-Tetra-*O*-acetyl- β -D-arabinyranose (James & Stevens, 1974a), (7) 1,2,3,4-Tetra-*O*-acetyl- α -D-arabinyranose (James & Stevens, 1974b), (8) Methyl-2,3,4-Tri-*O*-acetyl- α -D-xylopyranosid (James & Stevens, 1974c), (9) α -Pentaacetyl-idopyranose (Luger & Paulsen, 1976), (10) Tri-*O*-acetyl- β -D-xylopyranosylfluorid (Kothe, 1976).

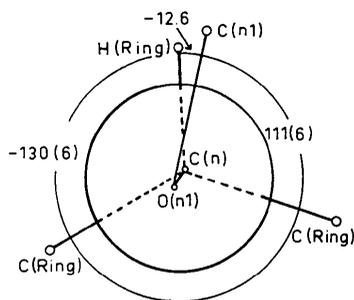


Fig. 6. Newman-Projektion in Richtung der Bindung $O(n1)-C(n)$. Winkelwerte gemittelt über alle sechs Acetylgruppen von Tri-*O*-acetyl- β -D-xylopyranosylazid.

wellyn, 1966) mit 72° , beim Methyl- β -maltopyranosid (Chu & Jeffrey, 1967) mit 70° und beim Methyl- β -allobiopyranosid. CH_3OH (Ham & Williams, 1970) mit 76° angegeben. Bei der hier diskutierten Verbindung liegt also der bisher kleinste Wert für den Torsionswinkel vor.

Die Acetatgruppen sind planar. Die weitgehende Planarität bleibt auch erhalten, wenn man zusätzlich zu der Acetatgruppe das zugehörige Ring-C-Atom mit in die Berechnung einer Ausgleichsebene einbezieht. Die mittleren Abweichungen der Atome von den besten Ebenen betragen bei Einbeziehung von vier Atomen etwa $\pm 0,008 \text{ \AA}$; bei fünf Atomen nehmen sie um den Faktor drei zu. Eine derartige Planarität von fünf Atomen wird in der Regel auch bei einfachen Estergruppierungen gefunden.

Um die Ergebnisse an Kohlenhydratderivaten zu resümieren, wurden die Mittelwerte der geometrischen Daten bestimmt, die aus 10 acetylsubstituierten Pyranosen mit insgesamt 37 Acetatgruppen erhalten worden waren, und mit den Mittelwerten der 6 Acetatgruppen dieser Verbindung verglichen (siehe Fig. 5). Es ist zu sehen, dass die Acetatgruppen sich immer so anordnen, dass die $C(\text{Ring})-O$ -Bindung mit der $C=O$ -Doppelbindung einen Winkel von 60° bildet und mit der $C-C(\text{Methyl})$ -Bindung nahezu antiparallel ist.

Eine andere Frage ist die Stellung der Acetatgruppen zum Pyranosering. Auch bei der hier untersuchten Verbindung stehen die Acetatgruppen etwa senkrecht zum Ring in der Weise, dass die Carbonylgruppe des Acetatrestes nahezu synparallel zur $C-H$ -Bindung des Ringes angeordnet ist. Am besten lässt sich dies, wie in Fig. 6 gezeigt wird, an dem Torsionswinkel $C(n \pm 1)(\text{Ring})-C(n)(\text{Ring}) \cdots O(n1)-C(n1)$ von etwa $\pm 120^\circ$ oder $H(n)(\text{Ring})-C(n) \cdots O(n1)-C(n1)$ von etwa 0° erkennen. Bei der hier untersuchten Verbindung liegen die Werte von $C(n+1)-C(n) \cdots O(n1)-C(n1)$ für die Gruppe am C(2) bei $-132,2$ und $-119,3^\circ$, am C(3) bei $106,7$ und $117,3^\circ$ und am C(4) bei $-136,0$ und $-136,1^\circ$. Zieht man hier wiederum die Werte der oben bereits betrachteten 10 Pyranoseacetate (37 Acetatgruppen) heran, so ergeben sich allerdings grössere Schwankungen, und zwar zwischen Beträgen von 80

und 170° für den entsprechenden Winkel. Lässt man jedoch die stark abweichenden Werte (mehr als 30°) unberücksichtigt, so ergibt sich, dass insgesamt etwa 75% der Werte im Bereich von 90 bis 150° liegen. Die beschriebene Anordnung wird also im hohem Ausmass bevorzugt eingenommen.

Miteinander bilden die Acetatgruppen bei der hier untersuchten Verbindung Winkel von etwa 60° . Diese offensichtlich günstige Anordnungsmöglichkeit wurde auch schon häufiger beobachtet, z.B. beim 1-(Tri-*O*-acetyl- α -D-xylopyranosyl)-imidazol (Luger, Kothe & Paulsen, 1974) oder beim 2,3,4-Tri-*O*-acetyl- β -D-xylopyranosylchlorid (Kothe, Luger & Paulsen, 1974).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Unterstützung dieser Arbeit durch Sachmittel gedankt. Frl. E. Müller und Frau H. Bombosch danken wir für die Hilfe bei der Messung und bei den Computerberechnungen.

Literatur

- BROWN, C. J., COX, E. G. & LLEWELLYN, F. J. (1966). *J. Chem. Soc. (A)*, S. 922–938.
- CHU, S. S. C. & JEFFREY, G. A. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 1038–1049.
- DORI, Z. & ZIOLO, R. F. (1973). *Chem. Rev.* **73**, 247–254.
- HAM, J. T. & WILLIAMS, D. G. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 1373–1383.
- HUTTNER, G. & SCHELLE, S. (1971). Plotter-Programm *MOLPLOT*. Technische Univ. München.
- JAMES, V. J. & STEVENS, J. D. (1974a). *Cryst. Struct. Commun.* **3**, 187–190.
- JAMES, V. J. & STEVENS, J. D. (1974b). *Cryst. Struct. Commun.* **3**, 19–22.
- JAMES, V. J. & STEVENS, J. D. (1974c). *Cryst. Struct. Commun.* **3**, 27–30.
- JEFFREY, G. A., POPLÉ, J. A. & RADOM, L. (1972). *Carbohydr. Res.* **25**, 117–131.
- KARLE, J. & HAUPTMAN, H. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 635–651.
- KARLE, J. & KARLE, I. L. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 849–859.
- KOTHE, G. (1976). Privatmitteilung.
- KOTHE, G., LUGER, P. & PAULSEN, H. (1974). *Carbohydr. Res.* **37**, 283–292.
- KOTHE, G., LUGER, P. & PAULSEN, H. (1976). In Vorbereitung.
- LEMIEUX, R. U. (1963). *Molecular Rearrangement*, S. 351. New York: Interscience.
- LEMIEUX, R. U. (1971). *Pure Appl. Chem.* **25**, 527.
- LUGER, P., KOTHE, G. & PAULSEN, H. (1974). *Chem. Ber.* **107**, 2626–2634.
- LUGER, P. & PAULSEN, H. (1974). *Chem. Ber.* **107**, 1579–1589.
- LUGER, P. & PAULSEN, H. (1976). In Vorbereitung.
- MÜLLER, U. (1973). *Struct. Bond.* **14**, 141–172.
- PAULSEN, H., GYÖRGYDEÁK, Z. & FRIEDMANN, M. (1974). *Chem. Ber.* **107**, 1568–1578.
- STEWART, J. M., KRUGER, G. J., AMMON, H. L., DICKINSON, C. H. & HALL, S. R. (1972). The X-RAY system – version of June 1972. Tech. Rep. TR-192. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.