

## Kristall- und Molekülstruktur von D-Altritol (“D-Talitol”)

Jürgen Kopf\*,

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13  
(Bundesrepublik Deutschland)*

Manfred Bischoff und Peter Köll\*

*Fachbereich Chemie der Universität Oldenburg, Organische Chemie, Carl-von-Ossietzky-Str. 9–11, D-2900  
Oldenburg (Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen am 9. Juli 1990; angenommen am 7. Oktober 1990)

### ABSTRACT

The crystal structure of D-altritol ( $C_6H_{14}O_6$ ; space group  $P2_1$ ) was resolved to final residual factors of  $R$  0.054 and  $R_w$  0.032 by direct methods. The molecules showed a sickle conformation in which a parallel 1,3-interaction (C//O) between C-6 and O-3 is tolerated, thus avoiding a parallel interaction (O//O) between O-3 and O-5 in an extended, planar, zig-zag conformation. Surprisingly, a sickle conformation avoiding all such interactions, and which was predicted earlier, was not observed.

### ZUSAMMENFASSUNG

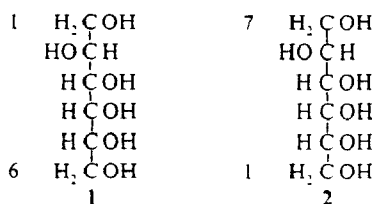
Die Kristallstruktur von D-Altritol ( $C_6H_{14}O_6$ ; Raumgruppe  $P2_1$ ) wurde mittels direkter Methoden gelöst und bis zu  $R$ -Werten von 0.054 bzw.  $R_w$  0.032 verfeinert. Die Moleküle liegen in einer Sichelkonformation vor, in der eine 1,3-parallele Wechselwirkung (C//O) zwischen C-6 und O-3 toleriert und somit eine alternative parallele O//O-Wechselwirkung zwischen O-3 und O-5 in einer planaren Zick-Zack-Konformation vermieden wird. Überraschend wird jedoch nicht eine früher vorausgesagte, derartige Wechselwirkung generell vermeidende andere Sichelkonformation beobachtet.

### EINLEITUNG

In einer bemerkenswerten Arbeit machten Angyal *et al.*<sup>1</sup> darauf aufmerksam, daß die konformativen Verhältnisse bei offenkettigen Zuckerderivaten, insbesondere Alditolen (Zuckeralkoholen) sowohl in Lösung als im Kristall wesentlich komplizierter sind, als noch bis vor kurzem angenommen werden konnte<sup>2</sup>. In genannter Arbeit konnte gezeigt werden, daß 1,3-parallele Wechselwirkungen zwischen C- und O-Atomen (C//O) in offenkettigen Systemen keinesfalls mit entsprechenden 1,3-diaxialen Wechselwirkungen in Cyclohexan(bzw. Pyranose)-Systemen verglichen werden können. Wir

\* Korrespondenzautoren.

finden bei der Röntgenstrukturanalyse von Nitroalditolen<sup>3</sup>, daß gleiches für Wechselwirkungen zwischen Sauerstoffsubstituenten (O//O) gilt. Dies war Anlaß, uns umfassend mit den Kristallstrukturen bisher nicht bearbeiteter Alditole (reine Enantiomere und Racemate- bzw. *meso*-Formen) zu befassen. In der Reihe der Hexitole liegt von Altritol ("Talitol") als einzigem weder von einem reinen Enantiomer, noch dem Racemat bisher eine Strukturuntersuchung vor. Nachfolgend berichten wir über unsere entsprechenden Untersuchungen an D-Altritol (1).



## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

D-Altritol (1) lieferte aus absolutem Ethanol geeignete, wenn auch etwas kleine Kristalle, von denen einer bei Raumtemperatur röntgenographisch vermessen wurde. Einzelheiten zur kristallographischen Analyse finden sich in der Tabelle I. Die Lösung der Struktur erfolgte in üblicher Weise mittels direkter Methoden unter Verwendung der Programmsysteme SHELX-86 (Zit. 4) für das Phasenproblem und SHELX-76 (Zit. 5) (Fullmatrix) für die Verfeinerungsrechnungen. Neben den C- und O-Atomen wurden auch alle H-Atome mitverfeinert. Diese Rechnungen konvergierten bei *R*-Werten von 0.054 bzw. *R<sub>w</sub>* 0.032. Das Verhältnis gewerteter Reflexe zu verfeinerten Parametern liegt bei 5.3.

Die Atomparameter der C-, O- und H-Atome der Titelverbindung 1 finden sich in der Tabelle II. Die Listen der zugehörigen anisotropen Temperaturfaktoren wurden zusammen mit den Listen der beobachteten und berechneten Strukturamplituden sowie ergänzender Angaben zur Strukturbestimmung deponiert\*. Beobachtete Bindungsabstände und Bindungswinkel wurden ebenfalls hinterlegt, da keine ungewöhnlichen Verhältnisse vorgefunden wurden. Die räumliche Struktur des D-Altritols (1) im Kristall kann der Abb. 1 (SCHAKAL-Plot<sup>6</sup>) entnommen werden, aus der auch die Bezifferung der Atome hervorgeht. Dieser Abbildung in Verbindung mit den Werten der Tabelle III (Torsionswinkel) kann die Gesamtgeometrie von 1 entnommen werden. D-Altritol vermeidet eine planare gestreckte Zick-Zack-Konformation, die eine 1,3-parallele O//O-Wechselwirkung zwischen O-3 und O-5 beinhalten würde und nimmt stattdessen durch Abknicken an C-5 in eine Sichelkonformation eine 1,3-parallele C//O-Wechselwirkung zwischen C-6 und O-3 hin. Dies ist erstaunlich, da ein Ab-

\* Die hinterlegten Listen zur Kristallstrukturanalyse (13 Seiten) von 1 können erhalten werden von Elsevier Science Publishers B.V., BBA Data Deposition, P.O. Box 1527, Amsterdam, Niederlande. Hierbei sollte Bezug genommen werden auf No. BBA/DD/462/*Carbohydr. Res.*, 217 (1991) 1-6.

TABELLE I

Kristallografische Daten für D-Altritol<sup>a</sup> (1)

Summenformel	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub>
Molmasse	182.17
Schmp. (°)	88
Kristallgröße (mm)	0.4 × 0.3 × 0.2
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub>
Elementarzelleninhalt (Z)	2
Gitterkonstanten	
<i>a</i>	490.1(1)
<i>b</i>	517.5(1)
<i>c</i>	1625.8(5)
β	97.18(2)
Zellvolumen ( <i>V</i> ) (pm <sup>3</sup> × 10 <sup>6</sup> )	409.1(2)
<i>F</i> (000)	196
Dichte <i>D<sub>s</sub></i> (g × cm <sup>-3</sup> )	1.479
Absorptionskoeffizient μ (cm <sup>-1</sup> )	1.2
Wellenlänge λ (pm) der verwendeten Strahlung (MoK <sub>α</sub> )	70.9261
2 θ <sub>max</sub> (Grad)	56
Gesamtzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe in vermessenen 2θ-Bereich	1041
Signifikant hiervon [ <i>F</i> > 3σ ( <i>F</i> )]	863
Zahl der verfeinerten Parameter	164
<i>R</i> -Wert der Endverfeinerung	
<i>R</i>	0.054
<i>R<sub>w</sub></i>	0.032
Diffraktometer	Enraf-Nonius (CAD 4)

<sup>a</sup> Standardabweichungen in Klammern.

knicken an C-5 in entgegengesetzte Richtung auch eine alternative wechselwirkungs-freie Sichelkonformation erlauben würde, die tatsächlich als energiegünstigste lange vorausgesagt wurde<sup>2</sup>. Dieser Befund ist noch überraschender als im Fall des von Angyal *et al.*<sup>1</sup> untersuchten D-glycero-L-allo-Heptitols (2), das grundsätzlich keinerlei 1,3-parallele Wechselwirkungen vermeiden könnte. Interessant ist aber, daß sowohl 1 als auch 2 im fraglichen Molekülteil (vergl. Formeln) die gleiche Konfiguration aufweisen. Auch liegt 1-Desoxy-1-nitro-D-altritol nach bisherigen, nicht vollständig abgeschlossenen Untersuchungen in analoger Konformation vor<sup>7</sup>.

Diese Ergebnisse, sowie die vorstehend zitierten<sup>1,3</sup>, belegen unseres Erachtens in Übereinstimmung mit Angyal *et al.*<sup>1</sup>, daß 1,3-parallele Wechselwirkungen der Art C//O und O//O in offenkettigen Zuckerderivaten überschätzt wurden.

Unter Berücksichtigung des bisher gesammelten Materials<sup>2</sup> können wir darüberhinaus aber im Gegensatz zu Angyal *et al.*<sup>1</sup> keine großen Unterschiede zwischen diesen beiden Arten von Wechselwirkungen erkennen. Es ist wohl vielmehr so, daß eine optimale Packung unter Ausbildung eines komplexen, alle Hydroxylgruppen umfassenden Wasserstoffbrückenbindungsnetzes die Konformation eines offenkettigen Zuckers im Kristall bestimmt und hierbei sowohl C//O als auch O//O-Wechselwirkungen gleichermaßen toleriert werden können.

TABELLE II

Atomparameter der C- und O-Atome ( $\times 10^4$ ) mit Temperaturfaktoren  $U_{eq}$  ( $\times 10^3$ ) sowie der H-Atome mit isotropen Temperaturfaktoren  $U_B$  ( $\times 10^3$ ) in D-Altritol<sup>a</sup>

Atom	x	y	z	$U_{eq}/U_B$
O-1	1443(5)	5241(0)	10001(1)	45(1)
O-2	-1118(5)	6297(7)	8342(1)	31(1)
O-3	3723(5)	5878(8)	7539(1)	29(1)
O-4	-1085(5)	593(8)	7312(1)	31(1)
O-5	3814(5)	21(8)	6481(1)	30(1)
O-6	3523(6)	2946(8)	5027(1)	41(1)
C-1	2820(8)	4849(11)	9283(2)	39(1)
C-2	825(8)	4230(9)	8522(2)	26(1)
C-3	2332(7)	3628(8)	7780(2)	23(1)
C-4	365(8)	2720(1)	7029(2)	26(1)
C-5	1682(7)	1870(9)	6265(2)	26(1)
C-6	2887(8)	4016(9)	5794(2)	33(1)
H-11	382(4)	647(4)	919(2)	72(4)
H-12	408(4)	345(4)	936(2)	62(4)
H-2	-31(3)	279(4)	864(1)	22(4)
H-3	363(3)	231(3)	794(2)	19(4)
H-4	-79(4)	417(4)	688(2)	39(4)
H-5	19(4)	114(4)	588(2)	44(4)
H-61	454(4)	471(4)	613(2)	61(4)
H-62	155(4)	542(4)	570(2)	41(4)
H-O1	69(4)	375(4)	1010(2)	61(4)
H-O2	-57(4)	749(4)	805(2)	55(4)
H-O3	525(4)	566(4)	778(2)	51(4)
H-O4	-255(4)	31(4)	700(2)	60(4)
H-O5	324(4)	-125(4)	671(2)	48(4)
H-O6	483(4)	187(4)	506(2)	58(4)

<sup>a</sup> Standardabweichungen in Klammern.

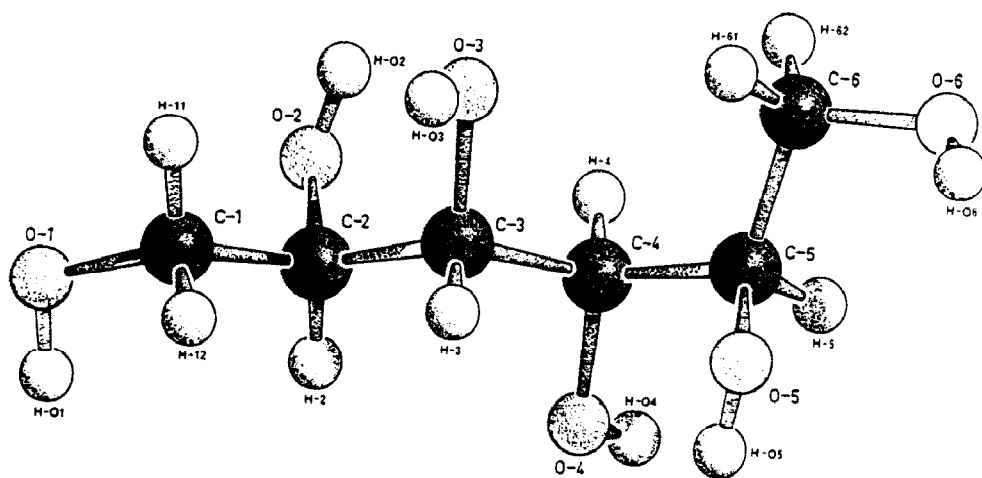


Abb. 1. SCHAKAL-Darstellung<sup>6</sup> und Bezifferung der Atome von D-Altritol (1).

TABELLE III

Ausgewählte Torsionswinkel<sup>a</sup> in D-Altritol<sup>b</sup>

<i>Winkel</i>			
O-1-C-1-C-2-O-2	59.6(5)	H-O1-O-1-C-1-C-2	65(2)
O-2-C-2-C-3-O-3	58.1(4)	H-O2-O-2-C-2-C-3	-38(2)
O-3-C-3-C-4-O-4	-176.4(3)	H-O3-O-3-C-3-C-4	-142(2)
O-4-C-4-C-5-O-5	-67.8(4)	H-O4-O-4-C-4-C-5	-74(2)
O-5-C-5-C-6-O-6	66.4(3)	H-O5-O-5-C-5-C-6	-176(2)
		H-O6-O-6-C-6-C-5	-69(2)
C-1-C-2-C-3-C-4	174.0(4)		
C-2-C-3-C-4-C-5	-175.7(4)		
C-3-C-4-C-5-C-6	-71.2(5)		

<sup>a</sup> Grad. <sup>b</sup> Standardabweichungen in Klammern.

TABELLE IV

Bindungsabstände und Bindungswinkel in den Wasserstoffbrücken von D-Altritol<sup>a</sup>

<i>Abstände (pm) im angegebenen Fragment</i>	<i>Symmetrieoperation für Akzeptoratom</i>	<i>Abstände (pm) O...O</i>	<i>Winkel (Grad) O-H...O</i>	<i>Gabelungs- winkel (Grad)</i>
O-1 <sup>88(2)</sup> H-O1 <sup>209(2)</sup> O-1'	-x, 1/2+y-1, -z+2	294.9(2)	165(3)	97(1)
O-2 <sup>84(2)</sup> H-O2 <sup>250(2)</sup> O-3	(intramolekular)	285.5(4)	106(2)	
O-2 <sup>84(2)</sup> H-O2 <sup>209(2)</sup> O-4'	x, y+1, z	278.4(5)	154(2)	
O-3 <sup>81(2)</sup> H-O3 <sup>192(2)</sup> O-2'	x+1, y, z	270.5(4)	162(2)	
O-4 <sup>84(2)</sup> H-O4 <sup>188(2)</sup> O-5'	x-1, y, z	270.5(3)	168(2)	
O-5 <sup>82(2)</sup> H-O5 <sup>200(2)</sup> O-3'	x, y-1, z	275.3(5)	152(2)	
O-6 <sup>85(2)</sup> H-O6 <sup>220(2)</sup> O-6'	-x, 1/2+y-1, -z+1	297.2(6)	152(2)	

<sup>a</sup> Standardabweichungen in Klammern.

Ein solches Netz von Wasserstoffbrücken findet sich auch in **1** (vergl. Tabelle IV), wobei die Bindung ausgehend von OH-2 gegabelt ist, unter Ausbildung einer intramolekularen Bindung zu O-3 und einer anderen zu O-4 eines Nachbarmoleküls. O-3 fungiert entsprechend zusätzlich als Akzeptor für eine intermolekulare Brücke von H-O5.

## DANKSAGUNG

Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Kooperation.

## LITERATUR

- 1 S. J. Angyal, J. K. Saunders, C. T. Grainger, R. Le Fur und P. G. Williams, *Carbohydr. Res.*, 150 (1986) 7–21.
- 2 G. A. Jeffrey und H. S. Kim, *Carbohydr. Res.*, 14 (1970) 207–216.
- 3 J. Kopf, H. Brandenburg, W. Seelhorst und P. Köll, *Carbohydr. Res.*, 200 (1990) 339–354; P. Köll, J. Kopf und B. Malzahn, *Carbohydr. Res.*, 205 (1990) 1–17.
- 4 G. M. Sheldrick, *SHELX-86, Programs for Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen, Bundesrepublik Deutschland, 1986.
- 5 G. M. Sheldrick, *SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination and Refinement*, Universität Cambridge, Grossbritannien, 1976.
- 6 E. Keller, *SCHAKAL, A Molecule Plot Program*, *Chem. Unserer Zeit*, 14 (1980) 56–60.
- 7 J. Kopf, B. Malzahn, H. Brandenburg und P. Köll, unveröffentlicht.