

## Kristall- und Molekülstruktur von D-Arabinitol

Jürgen Kopf\*, Martina Morf, Bärbel Zimmer,

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D-W2000 Hamburg  
13 (Bundesrepublik Deutschland)*

und Peter Köll\*

*Fachbereich Chemie der Universität Oldenburg, Organische Chemie, Carl-von-Ossietzky-Str. 9–11, D-W2900  
Oldenburg (Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen am 9. Juli 1990; angenommen in revidierter Form am 23. November 1990)

### ABSTRACT

The crystal structure of D-arabinitol [ $C_5H_{12}O_5$ ; space group  $P1$ ;  $a = 482.3(1)$ ,  $b = 767.5(1)$ , and  $c = 970.5(1)$  pm;  $\alpha = 96.13(1)$ ,  $\beta = 96.04(1)$ , and  $\gamma = 106.82(1)^\circ$ ] has been determined by direct methods. The two independent molecules in the asymmetric unit adopt extended zig-zag conformations but differ in the orientation of OH-I.

### ZUSAMMENFASSUNG

Die Kristallstruktur von D-Arabinitol [ $C_5H_{12}O_5$ ; Raumgruppe  $P1$ ;  $a = 482.3(1)$ ,  $b = 767.5(1)$ ,  $c = 970.5(1)$  pm;  $\alpha = 96.13(1)$ ,  $\beta = 96.04(1)$ ,  $\gamma = 106.82(1)^\circ$ ] wurde mittels direkter Methoden bestimmt. Die zwei unabhängigen Moleküle in der asymmetrischen Einheit liegen beide in der planaren Zick-Zack-Konformation vor, unterscheiden sich allerdings bezüglich der Orientierung von OH-I.

### EINLEITUNG

Die konformativen Verhältnisse bei Alditolen sind möglicherweise sowohl in Lösung als auch im Kristall komplexer als bisher angenommen<sup>1</sup>. So konnten wir an einer Reihe von Nitroalditolen beobachten, daß im Kristall ungünstigen 1,3-parallelen Wechselwirkungen zwischen Hydroxylgruppen (O//O) nicht grundsätzlich durch Abknicken in Sichelkonformationen ausgewichen wird, sondern zugunsten einer planaren Zick-Zack-Konformation in Kauf genommen werden<sup>2</sup>. In Einzelfällen werden in Sichelkonformationen entsprechende C//O-Wechselwirkungen geduldet, wie Angyal *et al.* im Falle des D-Glycero-L-alloheptitols<sup>3</sup> und wir im Falle des D-Altritols<sup>4</sup> beobachten konnten. Dies war für uns Anlaß, ein umfassendes Programm zur Strukturaufklärung bisher nicht bearbeiteter Alditole aufzunehmen. Nachfolgend berichten wir über die Molekülstruktur des D-Arabinitols, für dessen Racemat eine entsprechende Untersuchung vorliegt<sup>5</sup>.

\* Korrespondenzautoren.

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

D-Arabinol ( $C_5H_{12}O_5$ ) kristallisiert aus feuchtem Ethanol in der Raumgruppe  $P1$  mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Die Sammlung der Röntgendaten erfolgte bei Raumtemperatur ( $\sim 22^\circ$ ). Die Lösung der Struktur gelang in üblicher Weise mittels direkter Methoden unter Verwendung der Programmsysteme SHELX-86 (Zit. 6) für das Phasenproblem und SHELX-76 (Zit. 7) (Fullmatrix) für die Verfeinerungsrechnungen. Neben den C- und O-Atomen wurden auch alle H-Atome mitverfeinert. Diese Rechnungen konvergierten bei  $R$ -Werten von 0.028 bzw.  $R_w = 0.037$ . Das Verhältnis gewerteter Reflexe zu verfeinerten Parametern liegt bei 5.1. Alle relevanten Daten zur Kristallstrukturbestimmung sind in Tabelle I zusammengefaßt.

Die Atomparameter der C-, O-, und H-Atome des D-Arabinols wurden in der Tabelle II niedergelegt. Die Listen der zugehörigen anisotropen Temperaturfaktoren wurden zusammen mit den Listen der beobachteten und berechneten Strukturamplituden sowie ergänzenden Angaben deponiert\*. Die Bindungsabstände und -winkel in

TABELLE I

Kristallografische Daten für D-Arabinol<sup>a</sup>

Summenformel	$C_5H_{12}O_5$
Molmasse (Da)	152.15
Schmp. ( $^\circ$ )	102–103
Kristallgröße (mm)	$0.5 \times 0.4 \times 0.2$
Raumgruppe	$P1$
Elementarzelleninhalt ( $Z$ )	2
Gitterkonstanten (pm bzw. Grad)	
$a$	482.3(1)
$b$	767.5(1)
$c$	970.5(1)
$\alpha, \beta, \gamma$	96.13(1); 96.04(1); 106.82(1)
Zellvolumen ( $V$ ) (pm <sup>3</sup> $\times 10^6$ )	338.40(9)
$F(000)$	164
Dichte $D_x$ (g $\times$ cm <sup>-3</sup> )	1.493
Absorptionskoeffizient $\mu$ (cm <sup>-1</sup> )	11.2
Wellenlänge $\lambda$ (pm) der verwendeten Strahlung (Cu- $K_{\alpha 1}$ )	154.051
$2\theta_{\max}$ (Grad) ( $\theta_{\min}$ $4.5^\circ$ )	153
Gesamtzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe im vermessenen $2\theta$ -Bereich	1412 (2973 gemessene Reflexe insgesamt)
Signifikant hiervon [ $F > 3 \sigma(F)$ ]	1411
Zahl der verfeinerten Parameter	275
$R$ -Wert der Endverfeinerung	
$R$	0.028
$R_w$	0.037
Diffraktometer	Enraf-Nonius (CAD 4)

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

\* Die hinterlegten Listen zur Kristallstrukturanalyse (15 Seiten) des D-Arabinols 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/463/*Carbohydr. Res.*, 218 (1991) 9–13.

TABELLE II

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

Atom	Molekül I				Molekül II			
	x	y	z	$U_{eq} (U_B)$	x	y	z	$U_{eq} (U_B)$
O-1	6820	8945	4586	35(1)	5271(5)	2129(3)	4790(2)	34(1)
O-2	3417(5)	6817(3)	1962(2)	32(1)	1552(5)	2582(3)	7786(2)	25(1)
O-3	7690(5)	5217(3)	1054(2)	28(1)	7715(5)	4496(3)	8247(2)	25(1)
O-4	1547(5)	2358(3)	2472(2)	32(1)	3381(5)	7086(3)	6615(2)	31(1)
O-5	5729(5)	532(3)	1785(2)	30(1)	9548(5)	8752(3)	7638(2)	33(1)
C-1	7735(6)	7655(3)	3733(3)	29(1)	3948(6)	1628(3)	5995(3)	24(1)
C-2	5147(6)	6128(3)	2925(3)	23(1)	3108(6)	3248(3)	6671(3)	20(1)
C-3	6087(6)	4598(3)	2153(3)	20(1)	5752(6)	4919(3)	7224(3)	19(1)
C-4	3458(6)	2958(3)	1470(3)	24(1)	4845(6)	6579(3)	7793(3)	22(1)
C-5	4337(6)	1358(3)	790(3)	29(1)	7389(6)	8193(3)	8537(3)	29(1)
H-11	901(6)	710(4)	430(3)	44(7)	226(6)	47(4)	570(3)	35(7)
H-12	881(5)	829(3)	305(2)	22(5)	518(6)	132(3)	662(3)	29(6)
H-2	394(7)	565(4)	364(3)	37(7)	194(6)	361(4)	601(3)	30(6)
H-3	732(5)	420(3)	286(3)	26(6)	678(5)	517(3)	643(2)	13(5)
H-4	238(6)	339(3)	72(3)	22(5)	350(5)	629(3)	853(3)	26(6)
H-51	249(6)	32(4)	29(3)	37(7)	662(6)	927(4)	884(3)	32(6)
H-52	556(7)	171(4)	13(3)	43(8)	821(8)	790(5)	942(4)	56(10)
H-O1	611(6)	842(4)	528(3)	36(7)	606(8)	121(5)	444(4)	62(10)
H-O2	427(6)	796(4)	195(3)	42(7)	42(7)	315(4)	797(3)	46(8)
H-O3	983(8)	582(5)	140(4)	60(10)	717(6)	470(4)	907(3)	30(6)
H-O4	253(9)	221(6)	314(4)	68(12)	238(8)	773(5)	701(4)	61(10)
H-O5	749(9)	119(6)	193(4)	71(11)	1026(7)	991(4)	770(3)	43(7)

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

beiden unabhängigen Molekülen wurden ebenfalls hinterlegt, da keine Besonderheiten beobachtet wurden. Die räumliche Struktur der Moleküle des D-Arabinits kann der Abb. 1 (Schakal-Plot<sup>8</sup>) entnommen werden, aus der auch die Bezifferung der Atome hervorgeht. Es ist ersichtlich, daß beide Moleküle ebenso wie das Racemat eine planare Zick-Zack-Konformation einnehmen. Dies ist verständlich, da keinerlei evtl. ungünstige 1,3-parallele Wechselwirkungen (O//O bzw. C//O) eine derartige Geometrie behindern. Dies wird auch durch die ausgewählten Torsionswinkel in Tabelle III belegt. Aus dieser Tabelle und ebenso aus Abb. 1 ist allerdings ersichtlich, daß die Hydroxylgruppen an C-1 in den beiden unabhängigen Molekülen des D-Arabinits unterschiedliche Orientierung aufweisen. Während O-1 in Molekül I  $+g, t$  orientiert ist, ist diese Orientierung in Molekül II ebenso wie im Racemat  $t, -g$ . Die Position von O-5 ist in jedem Fall  $-g, +g$ .

Wie in allen ungeschützten Kohlenhydraten werden auch die Moleküle des D-Arabinits durch ein komplexes System von Wasserstoffbrücken zusammengehalten, in das alle Hydroxylgruppen als Donoren und alle Sauerstoffatome als Akzeptoren eingebunden sind (vergl. Tabelle IV). Die Brücke von OH-1 des Moleküls II ist gegabelt ("bifurcated"). Entsprechend ist O-5 des Moleküls I Akzeptor für zwei Brücken.

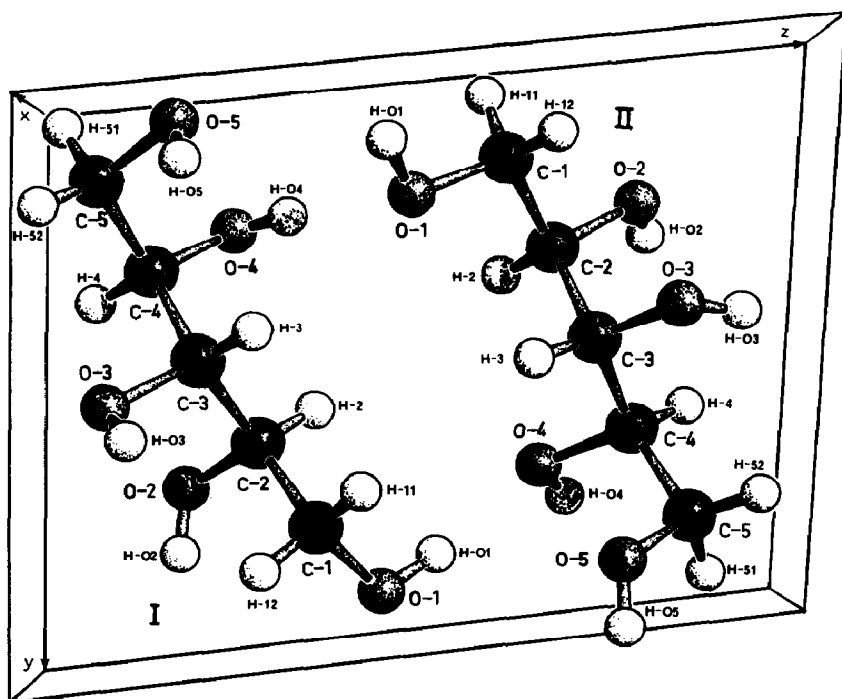


Abb. 1. SCHAKAL-Darstellung<sup>a</sup> und Bezifferung der Atome von D-Arabinitol (zwei unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit) mit Lage in der Elementarzelle.

TABELLE III

Ausgewählte Torsionswinkel<sup>a</sup> in D-Arabinitol im Vergleich zu entsprechenden Winkeln in D,L-Arabinitol<sup>b,c</sup>

Winkel	D-Arabinitol		D,L-Arabinitol
	Molekül I	Molekül II	
O-1-C-1-C-2-O-2	63.6(3)	174.6(2)	178.1
O-2-C-2-C-3-O-3	57.8(2)	58.6(2)	59.0
O-3-C-3-C-4-O-4	-174.1(2)	168.9(2)	-175.6
O-4-C-4-C-5-O-5	-57.8(3)	-63.1(2)	-58.6
C-1-C-2-C-3-C-4	173.7(2)	175.4(2)	178.1
C-2-C-3-C-4-C-5	-175.6(2)	172.0(2)	-177.6
H-O1-O-1-C-1-C-2	71(2)	171(3)	
H-O2-O-2-C-2-C-3	-119(2)	84(2)	
H-O3-O-3-C-3-C-4	-152(2)	37(2)	
H-O4-O-4-C-4-C-5	74(3)	-76(3)	
H-O5-O-5-C-5-C-4	-83(3)	139(2)	

<sup>a</sup> Grad. <sup>b</sup> Zit. 5. <sup>c</sup> Standardabweichungen in Klammern.

TABELLE IV

Abstände und Winkel in den Wasserstoffbrücken von D-Arabinitol<sup>a</sup>

Abstände (pm) im angegebenen Fragment	Symmetrieeoperation für Akzeptoratom	Abstände (pm) O····O	Winkel (Grad) O-H····O	Gabelungs- winkel (Grad)
<i>Molekül I</i>				
O-1 <sup>87(3)</sup> H-O1 <sup>208(3)</sup> O-4(II)	x,y,z	293.0(2)	165(3)	
O-2 <sup>86(3)</sup> H-O2 <sup>192(3)</sup> O-5	x,y+1,z	277.6(3)	173(3)	
O-3 <sup>100(4)</sup> H-O3 <sup>168(4)</sup> O-2	x+1,y,z	268.5(3)	179(4)	
O-4 <sup>80(4)</sup> H-O4 <sup>198(4)</sup> O-1(II)	x,y,z	278.1(3)	173(4)	
O-5 <sup>84(5)</sup> H-O5 <sup>189(4)</sup> O-4	x+1,y,z	272.3(3)	170(4)	
<i>Molekül II</i>				
O-1 <sup>94(4)</sup> H-O1 <sup>189(4)</sup> O-1(I)	x,y-1,z	274.8(2)	150(3)	
O-1 <sup>94(4)</sup> H-O1 <sup>255(4)</sup> O-5(I)	x,y,z	309.6(3)	117(3)	89(1)
O-2 <sup>81(3)</sup> H-O2 <sup>191(3)</sup> O-3	x-1,y,z	271.8(3)	175(3)	
O-3 <sup>88(3)</sup> H-O3 <sup>190(3)</sup> O-3(I)	x,y,z+1	272.3(3)	156(3)	
O-4 <sup>87(4)</sup> H-O4 <sup>188(4)</sup> O-5	x-1,y,z	274.3(3)	168(4)	
O-5 <sup>85(3)</sup> H-O5 <sup>193(3)</sup> O-2	x+1,y+1,z	279.9(3)	175(3)	

<sup>a</sup> Standardabweichungen in Klammern.Abb. 1. SCHAKAL-Darstellung<sup>8</sup> und Bezifferung der Atome von D-Arabinitol (zwei unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit) mit Lage in der Elementarzelle.

## DANKSAGUNG

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

## LITERATUR

- 1 G. A. Jeffrey und H. S. Kim, *Carbohydr. Res.*, 14 (1970) 207–216.
- 2 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.
- 3 S. J. Angyal, J. K. Saunders, C. T. Grainger, R. Le Fur und P. G. Williams, *Carbohydr. Res.*, 150 (1986) 7–21.
- 4 J. Kopf, M. Bischoff und P. Köll, *Carbohydr. Res.*, 217 (1991) 1–6.
- 5 F. D. Hunter und R. D. Rosenstein, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 24 (1968) 1652–1660.
- 6 G. M. Sheldrick, *SHELX-86, Programs for Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen, Bundesrepublik Deutschland, 1986.
- 7 G. M. Sheldrick, *SHELX-76, Programs for Crystal Structure Determination and Refinement*, Universität Cambridge, England, 1976.
- 8 E. Keller, *SCHAKAL, A Molecule Plot Program*, *Chem. Unserer Zeit*, 14 (1980) 56–60.