

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-1.

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-1.

EINLEITUNG

Die konformativen Verhältnisse bei Alditolen sind möglicherweise sowohl in Lösung als auch im Kristall komplexer als bisher angenommen¹. 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 werden². In Einzelfällen werden in Sichelkonformationen entsprechende $C//O$ -Wechselwirkungen geduldet, wie Angyal *et al.* im Falle des D-Glycero-L-alloheptitols³ und wir im Falle des D-Altritols⁴ 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-Arabinitals, für dessen Racemat eine entsprechende Untersuchung vorliegt⁵.

* Korrespondenzautoren.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

D-Arabinitol ($C_5H_{12}O_5$) kristallisiert aus feuchtem Ethanol in der Raumgruppe $P1$ mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Die Sammlung der Röntgendiffraktionsdaten 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-Arabinitols 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

Kristallographische Daten für D-Arabinitol^a

Summenformel	$C_5H_{12}O_5$
Molmasse (Da)	152.15
Schmp. (°)	102–103
Kristallgröße (mm)	0.5 × 0.4 × 0.2
Raumgruppe	$P1$
Elementarzelleninhalt (Z)	2
Gitterkonstanten (pm bzw. Grad)	
a	482.3(1)
b	767.5(1)
c	970.5(1)
α, β, γ	96.13(1); 96.04(1); 106.82(1)
Zellvolumen (V) (pm ³ × 10 ⁶)	338.40(9)
F(000)	164
Dichte D_x (g × cm ⁻³)	1.493
Absorptionskoeffizient μ (cm ⁻¹)	11.2
Wellenlänge λ (pm) der verwendeten Strahlung (Cu- $K_{\alpha 1}$)	154.051
2 θ_{\max} (Grad) (θ_{\min} 4.5°)	153
Gesamtzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe im vermessenen 2 θ -Bereich	1412 (2973 gemessene Reflexe insgesamt)
Signifikant hier von [F > 3 σ(F)]	1411
Zahl der verfeinerten Parameter	275
R-Wert der Endverfeinerung	
R	0.028
R_w	0.037
Diffraktometer	Enraf-Nonius (CAD 4)

* Standardabweichungen in Klammern.

* Die hinterlegten Listen zur Kristallstrukturanalyse (15 Seiten) des D-Arabinitols 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 den entsprechenden isotropen Temperaturfaktoren U_{eq} ($\times 10^3$) sowie der H-Atome ($\times 10^3$) mit den isotropen Temperaturfaktoren U_B ($\times 10^3$) in d-Arabinitol^a

Atom	Molekül I				Molekül II			
	x	y	z	$U_{\text{eq}} (U_B)$	x	y	z	$U_{\text{eq}} (U_B)$
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)

^a Standardabweichungen in Klammern.

beiden unabhängigen Molekülen wurden ebenfalls hinterlegt, da keine Besonderheiten beobachtet wurden. Die räumliche Struktur der Moleküle des d-Arabinols kann der Abb. 1 (Schakal-Plot⁸) 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-Arabinols 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-Arabinols 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.

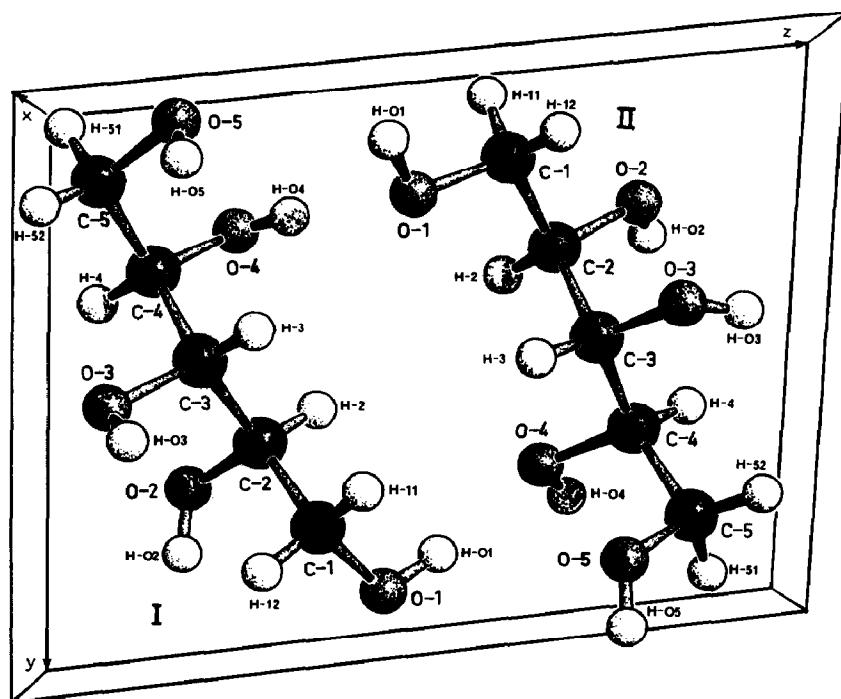


Abb. 1. SCHAKAL-Darstellung^a und Bezifferung der Atome von D-Arabinitol (zwei unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit) mit Lage in der Elementarzelle.

TABELLE III

Ausgewählte Torsionswinkel^a in D-Arabinitol im Vergleich zu entsprechenden Winkeln in D,L-Arabinitol^{b,c}

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)	

^a Grad. ^b Zit. 5. ^c Standardabweichungen in Klammern.

TABELLE IV

Abstände und Winkel in den Wasserstoffbrücken von D-Arabinitol^a

<i>Abstände (pm) im angegebenen Fragment</i>	<i>Symmetrieroberation für Akzeptoratom</i>	<i>Abstände (pm) O.....O</i>	<i>Winkel (Grad) O-H.....O</i>	<i>Gabelungswinkel (Grad)</i>
<i>Molekül I</i>				
O-1 ⁸⁷⁽³⁾ H-O1 ²⁰⁸⁽³⁾ O-4(II)	x,y,z	293.0(2)	165(3)	
O-2 ⁸⁶⁽³⁾ H-O2 ¹⁹²⁽³⁾ O-5	x,y+1,z	277.6(3)	173(3)	
O-3 ¹⁰⁰⁽⁴⁾ H-O3 ¹⁶⁸⁽⁴⁾ O-2	x+1,y,z	268.5(3)	179(4)	
O-4 ⁸⁰⁽⁴⁾ H-O4 ¹⁹⁸⁽⁴⁾ O-1(II)	x,y,z	278.1(3)	173(4)	
O-5 ⁸⁴⁽⁵⁾ H-O5 ¹⁸⁹⁽⁴⁾ O-4	x+1,y,z	272.3(3)	170(4)	
<i>Molekül II</i>				
O-1 ⁹⁴⁽⁴⁾ H-O1 ¹⁸⁹⁽⁴⁾ O-1(I)	x,y-1,z	274.8(2)	150(3)	
O-1 ⁹⁴⁽⁴⁾ H-O1 ²⁵⁵⁽⁴⁾ O-5(I)	x,y,z	309.6(3)	117(3)	89(1)
O-2 ⁸¹⁽³⁾ H-O2 ¹⁹¹⁽³⁾ O-3	x-1,y,z	271.8(3)	175(3)	
O-3 ⁸⁸⁽³⁾ H-O3 ¹⁹⁰⁽³⁾ O-3(I)	x,y,z+1	272.3(3)	156(3)	
O-4 ⁸⁷⁽⁴⁾ H-O4 ¹⁸⁸⁽⁴⁾ O-5	x-1,y,z	274.3(3)	168(4)	
O-5 ⁸⁵⁽³⁾ H-O5 ¹⁹⁵⁽³⁾ O-2	x+1,y+1,z	279.9(3)	175(3)	

^a Standardabweichungen in Klammern.Abb. 1. SCHAKAL-Darstellung⁸ 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.