

Note

Die überraschende Konformation des *L-galacto-D-galacto*-Decitols im Kristall

Peter Köll ^a, Jürgen Kopf ^b, Martina Morf ^b, Bärbel Zimmer ^b
und John S. Brimacombe ^c

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

^b Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität, Martin-Luther-King-Platz 6,
D-W 2000 Hamburg 13 (Deutschland)

^c Department of Chemistry, The University, GB-Dundee DD1 4HN (United Kingdom)

(Eingegangen am 5. Juli 1991; angenommen am 5. Februar 1992)

Bisher wurde angenommen, daß die Konformation von Zuckeralkoholen (Alditolen) im Kristall durch das Vermeiden 1,3-paralleler Wechselwirkungen zwischen Sauerstoffatomen ("O//O") eindeutig bestimmt ist. Durch Abknicken aus der gestreckten *Zick-Zack*- in *Sichel*-Konformation sollte diesen in jedem Fall ausgewichen werden unter Umgehung dann möglicher 1,3-paralleler C//O-Wechselwirkungen¹. Die Kristallstrukturanalysen des *D-glycero-L-allo*-Heptitols², des *D-glycero-D-manno*-Heptitols³ sowie des *D*-Altritols ("D-Talitols")⁴ zeigten jedoch bereits, daß durchaus C//O-Wechselwirkungen in Einzelfällen toleriert werden, wobei in beiden letzteren Fällen leicht eine alternative, von derartiger Wechselwirkung freie *Sichel*konformation hätte eingenommen werden können.

O//O-Wechselwirkungen wurden bisher jedoch noch nicht in unsubstituierten, freien Alditolen beobachtet. Allerdings wurden von uns in der Reihe der 1-Desoxy-1-nitroalditole mehrere Beispiele gefunden, wo die Moleküle in planarer Geometrie eine, oder, wie im Falle des 1-Desoxy-1-nitro-*D*-iditols, sogar zwei derartiger Wechselwirkungen akzeptieren⁵.

Wir berichten jetzt über die Struktur des *L-galacto-D-galacto*-Decitols⁶. Es ist dies die erste Kristallstrukturbestimmung eines freien Decitols überhaupt, vor dem Hintergrund, daß lediglich erst ganz wenige der 120 denkbaren Isomere (8 *meso*-Verbindungen, 56 Enantiomerenpaare, davon 8 mit *C*₂-Symmetrie) bisher synthetisiert wurden⁶.

Correspondence to: Professor Dr. P. Köll, Fachbereich Chemie der Universität, Organische Chemie, Carl-von-Ossietzky-Str. 9–11, D-W2900 Oldenburg, Deutschland; or to: Privatdozent Dr. J. Kopf, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität, Martin-Luther-King-Platz 6, D-W 2000 Hamburg 13, Deutschland; or to: Professor J.S. Brimacombe, Department of Chemistry, The University, GB-Dundee DD1 4HN, United Kingdom.

TABELLE I

Kristallografische Daten für 1-galacto-D-galacto-Decitol ^a

Summenformel	C ₁₀ H ₂₂ O ₁₀
Molekülmasse (Da)	302.28
Schmp. (°C)	225 (aus EtOH)
Kristallgröße (mm)	0.9 × 0.4 × 0.4
Raumgruppe	C2
Elementarzelleninhalt (Z)	2
Gitterkonstanten (pm, Grad)	
<i>a</i>	2748.3(3)
<i>b</i>	487.5(1)
<i>c</i>	487.7(1)
β	98.72(1)
Zellvolumen (<i>V</i>) (pm ³) × 10 ⁶	645.9(2)
<i>F</i> (000)	324
Dichte <i>D</i> _x (g × cm ⁻³)	1.554
Absorptionskoeffizient μ (cm ⁻¹)	1.3
Wellenlänge λ (pm) der verwendeten Strahlung (Mo)	70.9261
Gesamtzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe im vermessenen 2 θ-Bereich (2θ _{max} 70°)	1519
Signifikant hiervon (> 3σ)	1411
Zahl der verfeinerten Parameter	134
<i>R</i> -Wert der Endverfeinerung	
<i>R</i>	0.043
<i>R</i> _w	0.040
Diffraktometer	Hilger & Watts Y290 (mit Schrittmotoren modifiziert)

^a Standardabweichungen in Klammern.

Die Röntgenstrukturbestimmung erfolgte in üblicher Weise mittels direkter Methoden⁷ wobei auch alle H-Atome in die Verfeinerungsrechnungen einbezogen wurden. Alle einschlägigen Ergebnisse finden sich in den Tabellen I und II, bzw. sind deponiert *. Die Abbildung 1 zeigt die Titelverbindung. In diese ORTEP-Zeichnung⁸ sind auch die Bezifferungen der Atome eingetragen. Aufgrund der Symetrie des Moleküls, die auch kristallografisch realisiert ist, wurden nur die Atome der asymmetrischen Einheit vollständig beschriftet. Es ist ersichtlich, daß alle C-Atome in einer *Zick-Zack*-Anordnung vorliegen, wobei es zu zwei 1,3-parallelen Wechselwirkungen zwischen O-4 und O-6 bzw. O-5 und O-7 kommt. Der Abstand zwischen den Sauerstoffatomen beträgt 299.9(2) pm. Aufgrund dieser Wechselwirkungen ist die Kohlenstoffkette jedoch halbmondförmig⁹ gekrümmt. Der Winkel zwischen den besten Ebenen gebildet aus C-1 bis C-5 bzw. C-6 bis

* Die hinterlegten Listen zur Kristallstrukturanalyse der Titelverbindung (13 Seiten) 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/515/Carbohydr. Res., 237 (1992) 289–293.

TABELLE II

Atomparameter der C- und O-Atome ($\times 10^4$) mit equivalenten isotropen Temperaturfaktoren U_{eq}^a ($\times 10^3$) sowie der H-Atome ($\times 10^3$) mit isotropen Temperaturfaktoren U_B ($\times 10^3$) in L-galacto-D-galacto-Decitol ^b

Atom	x	y	z	U_{eq} / U_B
O-1	2519(1)	5109(5)	1501(3)	35(1)
O-2	3488(1)	3667(4)	547(3)	27(1)
O-3	3954(1)	3980(4)	6071(3)	26(1)
O-4	4205(1)	9585(4)	1687(3)	26(1)
O-5	4694(1)	1000 ^c	7130(3)	27(1)
C-1	2939(1)	5490(6)	3540(4)	31(1)
C-2	3404(1)	5949(5)	2256(4)	22(1)
C-3	3848(1)	6432(5)	4506(4)	21(1)
C-4	4314(1)	7168(5)	3275(3)	20(1)
C-5	4753(1)	7587(5)	5562(3)	21(1)
H-O-1	247(1)	633(1)	–9(1)	66(1)
H-O-2	365(1)	240(1)	156(1)	52(1)
H-O-3	377(1)	386(1)	726(1)	66(1)
H-O-4	440(1)	965(1)	65(1)	56(1)
H-O-5	451(1)	1098(1)	604(1)	41(1)
H-11	298(1)	379(1)	463(1)	24(1)
H-12	290(1)	698(1)	467(1)	29(1)
H-2	335(1)	745(1)	107(1)	27(1)
H-3	378(1)	781(1)	556(1)	17(1)
H-4	438(1)	566(1)	207(1)	25(1)
H-5	478(1)	590(1)	674(1)	19(1)

^a $U_{eq} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$. ^b Standardabweichungen in Klammern. ^c Diese Koordinate wurde festgelegt.

C-10 beträgt $155.6(2)^\circ$. Aus der Tabelle III, in der die wesentlichen Torsionswinkel aufgelistet sind, kann entnommen werden, daß die beobachtete Krümmung der zentralen Kette um C-4–C-5 bzw. C-5–C-6 erfolgt.

Wie in allen Kohlenhydraten mit freien Hydroxylgruppen sind die Moleküle der Titelverbindung durch ein komplexes Netz von Wasserstoffbrücken verbunden, das alle Sauerstoffatome als Donatoren und Akzeptoren umfaßt (vergl. Tabelle IV). Zusätzlich werden jedoch weitere *intramolekulare* (somit "gegabelte") H-Bindun-

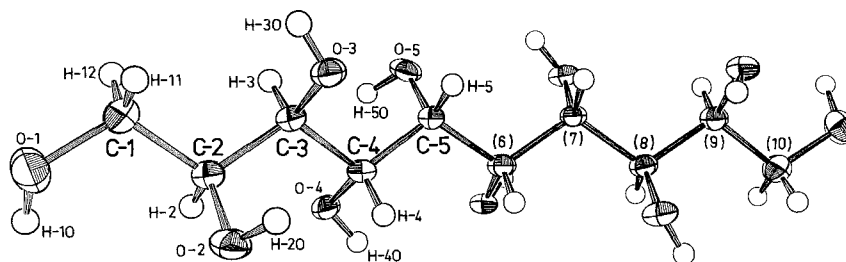


Abb. 1. ORTEP-Darstellung⁸ des L-galacto-D-galacto-Decitols mit Bezifferung der Atome in der asymmetrischen Einheit.

TABELLE III

Ausgewählte Torsionswinkel (°) in *L-galacto-D-galacto-decitol* ^a

(a) In der Kette		(c) Zwischen O-Atomen	
O-1–C-1–C-2–C-3	178.4(2)	O-1–C-1–C-2–O-2	–58.5(3)
C-1–C-2–C-3–C-4	–174.7(2)	O-2–C-2–C-3–O-3	–55.7(2)
C-2–C-3–C-4–C-5	–179.0(2)	O-3–C-3–C-4–O-4	179.2(2)
C-3–C-4–C-5–C-6 ^b	165.2(2)	O-4–C-4–C-5–O-5	50.2(2)
C-4–C-5–C-6–C-7 ^c	–163.4(2)	O-5–C-5–C-6 ^b –O-6 ^b	–54.8(2)
(c) Zwischen H-Atomen			
H-11–C-1–C-2–H-2	173.5(8)		
H-12–C-1–C-2–H-2	–66.6(9)		
H-2–C-2–C-3–H-3	64.8(13)		
H-3–C-3–C-4–H-4	–178.0(10)		
H-4–C-4–C-5–H-5	–65.5(12)		
H-5–C-5–C-6 ^b –H-6 ^b	65.0(7)		

^a Standardabweichungen in Klammern. ^b Kristallografisch sind dies C-5, O-5 bzw. H-5 mit Symmetrieoperation $-x+1, y, -z+1$. ^c Kristallografisch ist dies C-4 mit genannter Symmetrieoperation.

gen ausgebildet, die wesentlich zur Stabilisierung der beobachteten Konformation beitragen sollten. Diese Bindungen gehen von H-2O zu O-3 (entsprechend H-9O zu O-8), von H-4O zu O-6 (entsprechend H-7O zu O-5) und von H-5O zu O-4 (entsprechend H-6O zu O-7).

Diese Untersuchung belegt in Zusammenhang mit zitierten Arbeiten^{2–5} erneut, daß der Einfluß 1,3-paralleler Wechselwirkungen zwischen Schweratomen in offenkettigen Polyhydroxyverbindungen überschätzt wurde¹ und daß diese

TABELLE IV

Wasserstoffbrücken in *L-galacto-D-galacto-Decitol* (lediglich asymmetrische Einheit) ^a

Abstände (pm)	Symmetrieoperation	Abstände (pm)	Winkel (°)	"Gabelungswinkel"
D–H···A	bezüglich A	O···O	O–H···O	O···H···O
O-1 ⁹⁷⁽¹⁾ H-1O ¹⁹⁷⁽¹⁾ O-1	$1/2-x, 1/2+y, -z$	283.7(3)	148(1)	
O-2 ⁸⁷⁽¹⁾ H-2O ²³⁶⁽¹⁾ O-3	intramolekular	280.6(2)	112(1)	
O-2 ⁸⁷⁽¹⁾ H-2O ²⁰⁵⁽²⁾ O-4	$x, y-1, z$	279.6(2)	143(1)	92(1)
O-3 ⁸³⁽²⁾ H-3O ¹⁸⁸⁽²⁾ O-2	$x, y, z+1$	269.8(2)	166(2)	
O-4 ⁸⁰⁽²⁾ H-4O ²⁰¹⁽¹⁾ O-5	$x, y, z-1$	277.4(2)	161(2)	
O-4 ⁸⁰⁽²⁾ H-4O ²⁵⁵⁽²⁾ O-6 ^b	intramolekular	299.9(2)	117(1)	83(1)
O-5 ⁸³⁽¹⁾ H-5O ²¹¹⁽²⁾ O-3	$x, y+1, z$	280.2(2)	140(1)	
O-5 ⁸³⁽¹⁾ H-5O ²²⁶⁽¹⁾ O-4	intramolekular	279.5(2)	122(1)	93(1)

^a Standardabweichungen in Klammern. ^b Kristallografisch ist dies O-5 mit Symmetrieoperation $-x+1, y, -z+1$.

Verbindungen nicht nur in Lösung¹⁰, sondern auch im Kristall größere konformative Freiräume haben, als bisher angesichts der relativ geringen Zahl publizierter Strukturbestimmungen gerade auch höherer Alditole angenommen werden konnte.

DANK

J.K. und P.K. danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für die gewährte Unterstützung.

LITERATUR

- 1 G.A. Jeffrey, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 46 (1990) 89–103.
- 2 S.J. Angyal, J.K. Saunders, C.T. Grainger, R. LeFur und P.G. Williams, *Carbohydr. Res.*, 150 (1986) 7–21.
- 3 P. Köll, H. Komander, S.J. Angyal, M. Morf, B. Zimmer und J. Kopf, *Carbohydr. Res.*, 218 (1991) 55–62.
- 4 J. Kopf, M. Bischoff und P. Köll, *Carbohydr. Res.*, 217 (1991) 1–6.
- 5 J. Kopf, H. Brandenburg, W. Seelhorst und P. Köll, *Carbohydr. Res.*, 200 (1990) 339–354; P. Köll, B. Malzahn und J. Kopf, *ibid.*, 205 (1990) 1–17.
- 6 J.S. Brimacombe, A.K.M.S. Kabir und I.D. Taylor, *Carbohydr. Res.*, 140 (1985) c9–c12; J.S. Brimacombe und A.K.M.S. Kabir, *ibid.*, 152 (1986) 335–338.
- 7 G.M. Sheldrick, *SHELX-76*, Programs for crystal structure determination, University of Cambridge, England, 1976; G.M. Sheldrick, *SHELXS-90*, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 46 (1990) 567–473.
- 8 C.K. Johnson, *ORTEP*, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, U.S.A., 1965.
- 9 P. Köll, M. Oelting und J. Kopf, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 222–223; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 242–243.
- 10 G.E. Hawkes und D. Lewis, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, (1984) 2073–2078; D. Lewis, *ibid.*, (1986) 467–470; D. Lewis und S.J. Angyal, *ibid.*, (1989) 1763–1765.