Acta Cryst. (1975). B31, 945

Die Kristall- und Molekülstrukturen von verzweigten Zuckern der L-Streptose-Reihe. II. 5-Desoxy-3-*C*-formyl-β-L-lyxofuranose-trimethylendithioacetal*

VON WULF DEPMEIER† UND OTTO H. JARCHOW

Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität Hamburg, D-2 Hamburg 13, *Grindelallee* 48, *Deutschland* (*BRD*)

(*Eingegangen am* 24. *Juli* 1974; *angenommen am* 29. *Oktober* 1974)

5-Desoxy-3-*C*-formyl-β-L-lyxofuranose trimethylenedithioacetal ($C_9H_{16}O_4S_2$) crystallizes in space group $P2_1$. Lattice parameters are $a=5{\cdot}634$ (1), $b=8{\cdot}105$ (1), $c=12{\cdot}718$ (2) Å and $\beta=98{\cdot}22$ (3)°. There is one molecule in the asymmetric unit. The structure was derived by a multi-solution method and tangent-formula refinement. The final R value was 0·0399 based on 514 counter data. The hydrogen-bonded molecules form infinite chains parallel to the a axis. The conformation of the furanose ring is ${}^2T_3$.

Einführung

Fünfgliedrige Ringe sind wegen ihrer Verbreitung in biochemischen Systemen von einigem Interesse. Dies führte zur Untersuchung der Abhängigkeit der Konformation solcher Ringe von den Substituenten. Bei einer Untersuchung der Kristall- und Molekülstrukturen von verzweigten Zuckern der L-Streptose-Reihe wurde auch an 5-Desoxy-3-*C*-formyl-β-L-lyxofuranose-trimethylendithioacetal eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Dieses L-Streptosederivat, welches im folgenden DTS genannt werden soll (nach Dithianstreptose) lässt sich aus 5-Desoxy-3-*C*-formyl-1,2-*O*-isopropyliden-β-L-lyxofuranose-trimethylendithioacetal durch saure Hydrolyse gewinnen (Paulsen, Sinnwell & Stadler, 1972). Die Kristall- und Molekülstruktur der letzteren Substanz wurde in Teil I dieser Reihe veröffentlicht (Depmeier & Jarchow, 1975).

Ein Vergleich der Konformation beider Substanzen findet an anderer Stelle statt (Depmeier, Jarchow, Stadler, Sinwell & Paulsen, 1974).

DTS lässt sich als L-Streptose beschreiben, deren Carbonylgruppe durch die 1,3-Dimercaptopropangruppe geschützt ist. Fig. 1 zeigt eine schematische Zeichnung von DTS.

Experimentelles

Das Material war gut kristallisiert und bildete halbmondförmige Plättchen. Schwenk-, Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen ergaben ungefähre Gitterkonstanten und die Lauegruppe $2/m$. Systematische Auslöschungen wurden für $0k0$-Reflexe mit $k=2n+1$ beobachtet. Unter Berücksichtigung der optischen Aktivität erhält man als Raumgruppe eindeutig $P2_1$.

Durch Messung auf einem Vierkreiseinkristalldiffraktometer (Fa. Hilger und Watts) wurden die genauen Gitterkonstanten nach der Methode der kleinsten Fehler-Quadrate bestimmt. Die kristallographischen Daten sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die angegebenen Fehlergrenzen sind Schätzwerte.

Tabelle 1. *Kristallographische Daten*

$a=5{,}634$ (1) Å	$Z=2(C_9H_{16}O_4S_2)$
$b=8{,}105$ (1)	$V=574{,}7$ Å^3
$c=12{,}718$ (2)	$D_x=1{,}458$ g cm^{-3}
$\beta=98{,}22$ (3)°	Molekulargewicht: 252,4

Die Sammlung der Intensitäten fand auf dem oben erwähnten Diffraktometer unter Verwendung von Mo $K\alpha$-Strahlung statt. Mit Programmen von Eck (1970) wurden die Daten wie üblich korrigiert; auf eine Absorptionskorrektur wurde jedoch verzichtet. Von 1071 symmetrieunabhängigen Reflexen waren 514 signifikant von Null verschieden.

Strukturbestimmung und -verfeinerung

Mit Hilfe des Programms *FAME* (Dewar, 1970) wurde ein Wilson-Angleich durchgeführt (Wilson, 1949, 1950) und die 514 signifikant von Null verschiedenen Daten in normalisierte Strukturfaktoren (E-Werte) umgewandelt. Die Verteilung der E-Werte stimmte gut mit dem theoretischen azentrischen Fall überein.

Die Strukturbestimmung gelang auf direktem Wege durch Verwendung des Programms *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1971). Es wurden zunächst 97 Reflexe mit $E\geq 1{,}25$ verwendet. Anschliessend wurden einige sehr wahrscheinliche Phasen festgehalten und der Reflexsatz auf 195 Reflexe mit $E\geq 1{,}0$ erweitert. Es resultierten zwei Lösungsvorschläge, deren Phasen sich nur wenig unterschieden. Entsprechend unterschieden sich auch die mit beiden Sätzen gerechneten E-Maps kaum. Vierzehn Maxima konnten entsprechend der Molekülvorstellung interpretiert werden. Ein fünfzehntes, das dem Methylkohlenstoff zugeschrieben wurde, erwies sich als falsch. Die Strukturfaktorrechnung ergab zu diesem Zeitpunkt einen R-

* Teil der Dissertation von Wulf Depmeier.

† Gegenwärtige Anschrift: Universität Konstanz, Fachbereich Chemie, Postfach 7733, D-775 Konstanz, BRD.

Wert von 0,117; $R=\sum||F_o|-|F_c||/\sum|F_o|$. Eine mit den vierzehn Atomen gerechnete Fouriersynthese zeigte auch das fehlende C-Atom. Nach einigen Verfeinerungszyklen wurden Differenzsynthesen gerechnet, die Hinweise auf ungefähre Wasserstofflagen gaben. Durch kombinierte Least-squares- und Abstandsrechnungen wurde die Wasserstofflagen bestimmt. Die isotropen Temperaturfaktorkoeffizienten der Wasserstoffatome wurden einheitlich gleich 3,0 gesetzt und nicht verfeinert. Eine abschliessende LSQ-Rechnung ergab einen *R*-Wert von 0,0399. Die Änderungen der Parameter waren in den letzten Zyklen sehr viel kleiner als die Standardabweichungen. Die verfeinerten Atomparameter sind in den Tabellen 2, 3 und 4 enthalten. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte Stelle. Da nicht alle Parameter gleichzeitig freigegeben werden konnten, sind die Standardabweichungen etwas unterschätzt. Tabelle 5 enthält die berechneten und beobachteten Strukturamplituden. Die LSQ-Rechnungen wurden mit dem Programm von Busing, Martin & Levy (1962) und die Fouriersynthesen mit dem Programm von Kopf (1973) durchgeführt. Alle Rechnungen wurden auf der Rechenanlage TR 440 des Rechenzentrums der Universität Hamburg durchgeführt.

Tabelle 2. *DTS, Positionsparameter* ($\times 10^3$) *der Nichtwasserstoffatome*

Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

	x	*y*	*z*
S(1)	644 (1)	561 (1)	866 (1)
S(2)	405 (1)	827 (1)	725 (1)
C(1)	105 (1)	434 (1)	514 (1)
C(2)	315 (1)	550 (1)	551 (1)
C(3)	403 (1)	492 (1)	663 (1)
C(4)	162 (1)	448 (1)	704 (1)
C(5)	165 (2)	312 (2)	779 (1)
C(6)	553 (2)	627 (1)	730 (1)
C(7)	655 (2)	946 (1)	789 (1)
C(8)	742 (2)	900 (2)	902 (1)
C(9)	843 (3)	728 (1)	912 (1)
O(1)	6 (1)	400 (1)	609 (1)
O(2)	539 (1)	347 (1)	663 (1)
O(3)	497 (1)	546 (1)	487 (1)
O(4)	169 (1)	294 (1)	463 (1)

Tabelle 4. *DTS, Positionsparameter* ($\times 10^2$) *der Wasserstoffatome*

Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

	x	*y*	*z*
H(6)	70 (2)	64 (1)	70 (1)
H(4)	9 (2)	55 (1)	73 (1)
H(1)	96 (2)	48 (1)	47 (1)
H(2)	23 (2)	66 (1)	54 (1)
H(13)	21 (2)	26 (1)	51 (1)
H(12)	49 (2)	48 (1)	45 (1)
H(11)	62 (2)	38 (1)	64 (1)
H(51)	27 (2)	34 (1)	83 (1)
H(52)	20 (2)	22 (1)	74 (1)
H(53)	1 (1)	30 (1)	80 (1)
H(71)	77 (2)	95 (1)	75 (1)
H(72)	60 (2)	7 (1)	78 (1)
H(81)	63 (2)	89 (1)	93 (1)
H(82)	92 (2)	95 (1)	95 (1)
H(91)	88 (2)	68 (1)	98 (1)
H(92)	103 (2)	74 (1)	86 (1)

Die Molekülstruktur

Die schematischen Fig. 2 und 3 geben die errechneten Bindungslängen und -winkel für das DTS-Molekül wieder. Fig. 4 ist eine *ORTEP*-Zeichnung (Johnson, 1965) und enthält zusätzlich die Atomnumerierung. Ebenfalls mit *ORTEP* hergestellt wurde das Stereobild in Fig. 5. Die Standardabweichungen der Bindungslängen und -winkel betragen bei den Nichtwasserstoffatomen 0,02 Å bzw. 1°. Die entsprechenden Werte unter Einschluss der Wasserstoffe betragen 0,1 Å und 4–11°.

Das DTS-Molekül besteht aus dem fünfgliedrigen Furanosering und dem sechsgliedrigen Dithianring. Beide sind über die Bindung C(3)–C(6) miteinander verbunden.

Bindungslängen und -winkel innerhalb des Furanoseringes sind normal. Die Bindungen zu den Hydroxylsauerstoffen an C(2) und C(3) sind dagegen mit 1,40 Å

Tabelle 3. *Anisotrope Temperaturfaktorkoeffizienten der Nichtwasserstoffatome*

Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle. Die B_{ij} beziehen sich auf den Ausdruck $\exp[-\frac{1}{4}(B_{11}h^2a^{*2}+B_{22}k^2b^{*2}+B_{33}l^2c^{*2}+2B_{12}hka^*b^*+2B_{13}hla^*c^*+2B_{23}klb^*c^*)]$ für den Temperaturfaktor.

	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
S(1)	5,35 (12)	4,73 (26)	3,17 (63)	0,18 (18)	−0,03 (28)	0,12 (41)
S(2)	3,36 (12)	2,89 (26)	4,44 (63)	0,72 (18)	0,06 (28)	−0,41 (41)
C(1)	1,87 (50)	1,84 (53)	4,44 (63)	0,36 (36)	−0,08 (56)	−0,41 (41)
C(2)	1,62 (37)	3,15 (53)	3,17 (63)	0,72 (36)	−0,11 (28)	−0,12 (41)
C(3)	2,74 (50)	2,89 (53)	1,90 (63)	−0,72 (36)	0,28 (28)	0,16 (41)
C(4)	2,24 (50)	3,68 (53)	3,80 (63)	0,00 (36)	1,68 (56)	0,82 (41)
C(5)	2,98 (62)	8,15 (79)	5,07 (63)	−0,72 (72)	1,40 (56)	1,63 (82)
C(6)	2,74 (50)	2,63 (53)	3,80 (63)	0,72 (36)	0,56 (56)	0,16 (41)
C(7)	3,73 (75)	3,94 (53)	6,97 (63)	0,18 (54)	0,28 (56)	−0,82 (82)
C(8)	7,84 (99)	5,52 (79)	3,80 (63)	0,72 (72)	−0,28 (56)	−1,63 (41)
C(9)	8,71 (99)	4,47 (79)	3,80 (63)	1,63 (72)	−1,40 (84)	−0,82 (41)
O(1)	1,87 (25)	4,99 (53)	3,80 (63)	−0,90 (18)	0,84 (28)	−0,41 (41)
O(2)	2,24 (25)	1,84 (26)	4,44 (63)	0,54 (36)	0,56 (28)	0,41 (41)
O(3)	2,86 (25)	3,42 (26)	3,17 (63)	−0,54 (36)	1,40 (28)	−0,82 (41)
O(4)	3,11 (37)	2,63 (53)	4,44 (63)	0,00 (36)	0,84 (28)	−0,12 (41)

etwas kürzer als erwartet. Die Hydroxylsauerstoffbindung am anomeren Kohlenstoffatom C(1) ist auf 1,38 Å verkürzt. Wenn diese Verkürzung als signifikant angesehen wird, ist sie in guter Übereinstimmung mit Untersuchungsergebnissen an anderen Kohlenhydraten (Ferrier, 1963; Strahs, 1970), bei denen die an das anomere C-Atom gebundene OH-Gruppe ebenfalls etwa 1,38 Å Abstand hatte. Die grösste Abweichung vom erwarteten Wert zeigt die Bindung C(4)–C(5) mit 1,46 Å.

Um die Konformation des Ringes zu ermitteln, wurde mit den fünf Ring-Atomen Kleinste-Quadrate-Ebenen derart gerechnet, dass jeweils vier Atome zur Bestimmung der Ebenengleichung herangezogen wurden und vom fünften lediglich der Abstand von dieser Ebene berechnet wurde. Zwei der fünf LSQ-Vieratomebenen erwiesen sich als ähnlich 'gut' und besser als die anderen.

$$\text{Ebene I:}\quad -0{,}543x+2{,}419y+0{,}029z=1$$
$$\text{Ebene II:}\quad -1{,}044x+2{,}196y+0{,}247z=1\,.$$

Tabelle 6 zeigt die Abstände der Atome von diesen beiden Ebenen. Zusätzlich ist die Ebene III aufgeführt, die aus den Atomen C(1), C(4) und O(1) gebildet wird. Von dieser Ebene haben die Atome C(2) und C(3) einen Abstand von 0,36 bzw. 0,26 Å. Dabei ist C(2) nach 'oben' und C(3) nach 'unten' aus der Ebene herausgedrängt. 'Oben' und 'unten' beziehen sich dabei auf die Standarddarstellung des Ringes in der Kohlenhydratchemie. Man kann daher dem Furanosering die Twistkonformation $^2T_3$ zuordnen. Dass es sich beim Furanosering des DTS um eine Twistform handelt, zeigen auch die in Tabelle 7 aufgeführten Torsionswinkel.

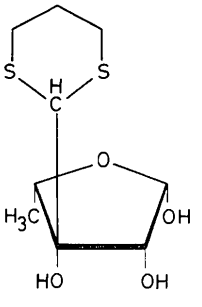


Fig. 1. Strukturskizze von DTS.

Tabelle 6. *Abstände der Atome von den Kleinste-Quadrate-Ebenen*

Von den mit * bezeichneten Atomen wurden nur die Abstände berechnet.

	I	II	III
C(1)	0,03 Å	−0,09 Å	0,00 Å
C(2)	0,56*	0,04	0,36*
C(3)	−0,03	−0,54*	−0,26*
C(4)	0,06	−0,03	0,00
O(1)	−0,06	0,07	0,00

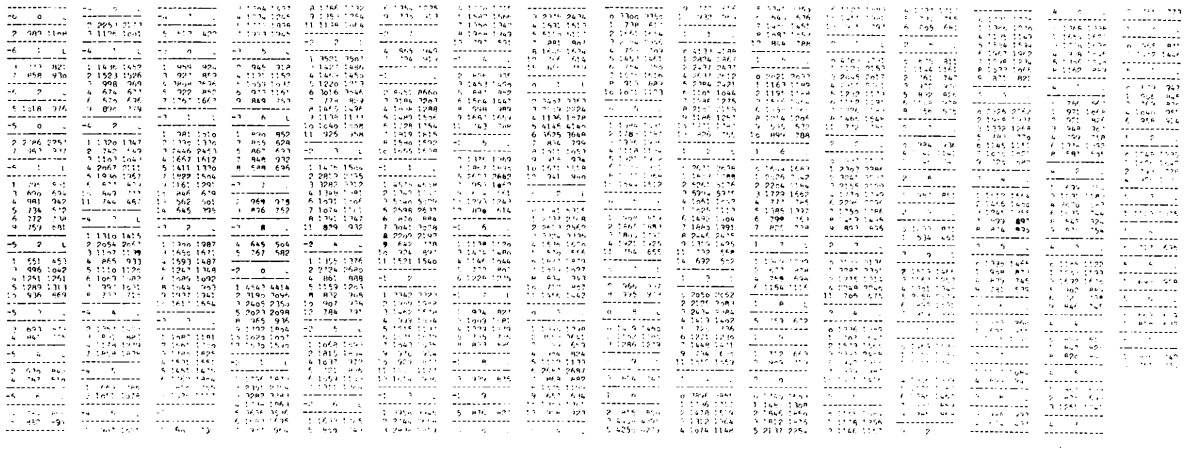
Tabelle 7. *Torsionswinkel im Furanosering von DTS*

O(1) → C(1)	−14,0°
C(1) → C(2)	+32,8
C(2) → C(3)	−37,5
C(3) → C(4)	+29,4
C(4) → O(1)	−9,7

Tabelle 8. *Häufigkeiten intermolekularer Abstände in Intervallen*

Abstand (Å)	O···O	O···H	C···H	H···H	S···H
2,2–2,3		1			
2,3–2,4				3	
2,4–2,5					
2,5–2,6		1		2	
2,6–2,7		1		1	1
2,7–2,8	1	1			
2,8–2,9	1	1		3	
2,9–3,0		4	2	6	1
3,0–3,1	1		3	4	
3,1–3,2		1	2	3	1
3,2–3,3	1	3	2	4	1
3,3–3,4		2	6	4	2
3,4–3,5	1	4	4	3	2

Tabelle 5. *Beobachtete und berechnete Strukturamplituden von DTS*



Die unterschiedliche Konformation der Furanoseringe von DTS und IDTS (siehe Teil I dieser Reihe) wird sicherlich durch die beim IDTS infolge des ankondensierten Dioxolanringes stark behinderte Drehbarkeit um die Bindung C(1)–C(2) hervorgerufen.

Bindungslängen und -winkel im Dithianring liegen im Rahmen der erwarteten Werte. Der Ring hat Sesselform. S(1), S(2), C(7) und C(9) bilden eine Kleinste-Quadrate-Ebene der Gleichung $-0{,}507x+0{,}284y+1{,}343z=1$, von der C(6) und C(8) 0,90 bzw. 0,68 Å Abstand haben.

Der Dithianring steht quasi-äquatorial zum Furanosering und ist so um die Achse C(3)–C(6) verdreht, dass die Bindung C(3)–C(4) ungefähr in seine Symmetrieebene zu liegen kommt.

Molekülpackung und Wasserstoffbrücken

Fig. 6 zeigt die *a*,*b*-Projektion der DTS-Strukur. Sie lässt erkennen, dass sowohl der Streptose- als auch der Dithianring angenähert ein allseits flächenzentriertes kubisches Gitter bildet. Man kann also von einer dichten Molekülpackung im Sinne Kitaigorodskis (1961) sprechen.

Es wurden sämtliche Atom–Atom-Abstände unter 3,5 Å berechnet. In Tabelle 8 sind die Häufigkeiten intermolekularer Abstände in Intervallen aufgetragen. Darin fällt auf, dass ein O–H-Abstand erheblich vom Mittel aller O–H-Abstände abweicht (2,24 gegen 3,05 Å). Dieser Kontakt besteht zwischen dem Ringsauerstoff O(1′) und dem Hydroxylwasserstoff H(11), welches an O(2) gebunden ist. Der Abstand O(1′)–O(2) beträgt 2,85 Å und der Winkel am Wasserstoff ist auf 149° gestreckt. Diese Werte sind mit einer Wasserstoffbrücke vereinbar, in der O(2) als Donor und O(1′) als Akzeptor auftritt.

Durch diese Wasserstoffbrückenbindung werden die Moleküle zu unendlichen, entlang a verlaufenden Ketten verknüpft. Morphologisch macht sich diese Wasserstoffbrücke dadurch bemerkbar, dass die Kristalle in Richtung a ihre grösste Ausdehnung haben.

Ein weiterer interessanter kurzer Abstand ist S(2)···H(12) mit 2,63 Å. Dies ist deutlich weniger als die

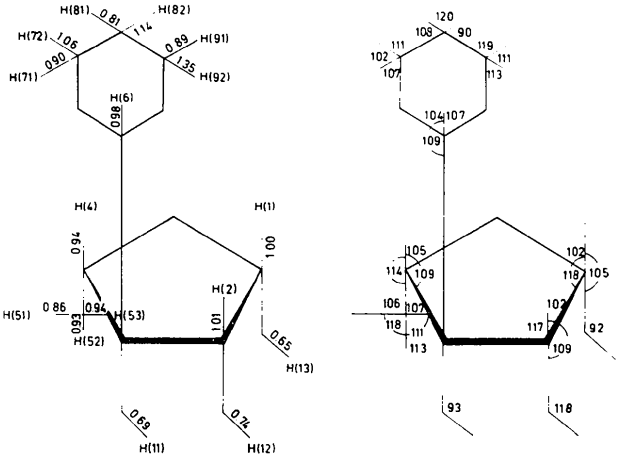


Fig. 3. DTS, Bindungslängen und -winkel (nur Wasserstoffe berücksichtigt).

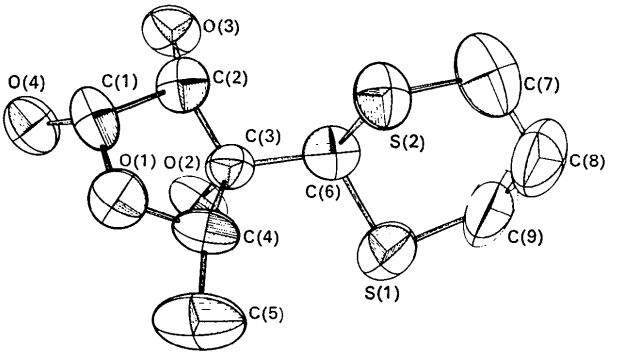


Fig. 4. *ORTEP*-Zeichnung von DTS (Wasserstoffe sind nicht gezeichnet).

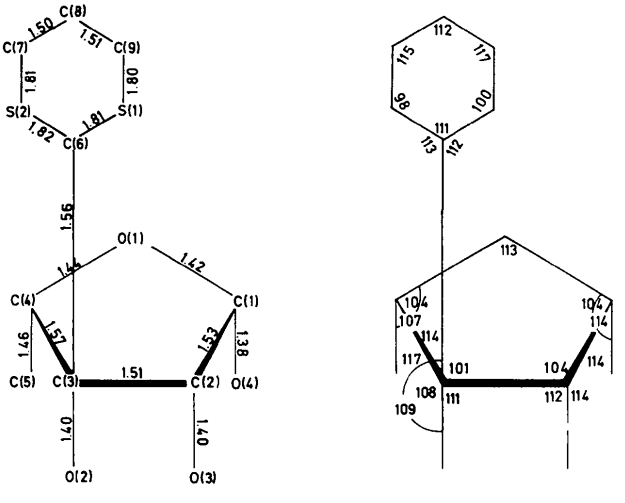


Fig. 2. DTS, Bindungslängen und -winkel (ohne Wasserstoffe).

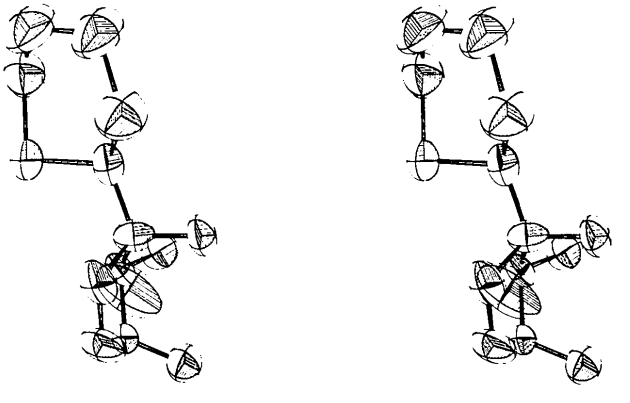


Fig. 5. *ORTEP*-Stereobild von DTS.

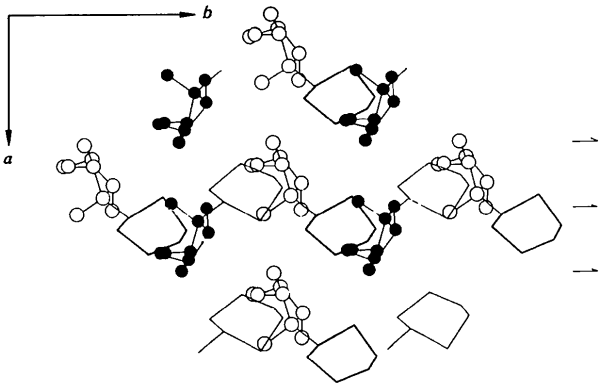


Fig. 6. DTS, *a,b*-Projektion.

Summe der van-der-Waals-Radien (3,1 Å). H(12) ist als Hydroxylwasserstoff an O(3) gebunden. Der Winkel am Wasserstoff beträgt 158°. Möglicherweise besteht hier eine schwache Wasserstoffbrückenbindung O–H···S, in der O(3) als Donor und S(2) als Akzeptor auftritt.

Die Autoren danken Frl. B. Cornelisen für die Anfertigung der Zeichnungen sowie den Herren Drs Eck und Adiwidjaja für die Durchführung der Diffraktometermessungen.

Literatur

BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-305.

DEPMEIER, W. & JARCHOW, O. H. (1975). B**31**, 939–944.

DEPMEIER, W., JARCHOW, O. H., STADLER, P., SINNWELL, V. & PAULSEN, H. (1974). *Carbohydr. Res.* **34**, 219.

DEWAR, R. B. K. (1970). In *Crystallographic Computing*, herausgegeben von F. R. AHMED, S. R. HALL & C. P. HUBER, S. 63. Copenhagen: Munksgaard.

ECK, J. (1970). Unveröffentliche Rechenprogramme.

FERRIER, W. G. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1023.

GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* A**27**, 368.

JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-3794, revised.

KITAIGORODSKI, A. J. (1961). *Organic Chemical Crystallography*. New York: Consultants Bureau.

KOPF, J. (1973). Dissertation, Universität Hamburg.

PAULSEN, H., SINNWELL, V. & STADLER, P. (1972). *Chem. Ber.* **105**, 1978–1988.

STRAHS, G. (1970). *Advanc. Carbohydr. Chem.* **25**, 53.

WILSON, A. J. C. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 318–321.

WILSON, A. J. C. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 258–261.

Acta Cryst. (1975). B**31**, 949

Struktur des tetragonalen $(B_{12})_4B_2Ti_{1,3\cdots 2,0}$

VON E. AMBERGER UND K. POLBORN

Institut für Anorganische Chemie der Universität, D-8000 München 2, Meiserstrasse 1, Deutschland (BRD)

(*Eingegangen am* 10. *Juni* 1974; *angenommen am* 31. *Oktober* 1974)

Reduction of gaseous BCl_3 and $TiCl_4$ with H_2 on boron nitride substrate at 1050···1250°C yields twinned tetragonal crystals of the berthollide phase $(B_{12})_4B_2Ti_{1\cdot 3\cdots 2\cdot 0}$. Most of the crystals have twinning angles of 36°52′ and have simulated a tetragonal unit cell with $a_z = 19\cdot 745$ and $c = 5\cdot 072$ Å. However the three-dimensional X-ray analysis at 20 ± 2°C of a crystal $(B_{12})_4B_2Ti_{1\cdot 87}$ with a twinning angle of 28·0 ± 0·2° and unequal proportions of the twin components resulted in the structure of the so-called '*I*-tetragonal boron' with $a = 8\cdot 830$ (9), $c = 5\cdot 072$ (12) Å; $V = 395\cdot 5$ (1·7) Å^3; $\varrho_{exp} = 2\cdot 645$ (5), $\varrho_{calc} = 2\cdot 647$ (11) g cm^{-3}; space group $P4_2/nnm$; $R = 0\cdot 0658$. Forty-eight of the boron atoms are joined together in the form of icosahedra which are arranged in a flat tetrahedron. At its centre – special equivalent position 2(*a*) – lies a titanium atom, with an environment of a 14-corner polyhedron. The single boron atoms occupy the special equivalent position 2(*b*) and have a distorted tetrahedral environment with respect to the boron atoms of the icosahedra. Each titanium atom is equally bonded to two single boron atoms (and *vice versa*) thus forming linear chains TiB, ... parallel to the *c* axis of the unit cell.

Einleitung

Hoard, Hughes & Sands (1958) beschrieben erstmals die Struktur des sogenannten *I*-tetragonalen Bors (α-tetragonales Bor). Spätere Arbeiten von Amberger, Druminski & Dietze (1968), sowie von Ploog & Amberger (1971) zeigten, dass sich diese Struktur nur unter Einbau weniger Fremdatome bildet. Tabelle 1 enthält die bisher dargestellten borreichen Boride mit dieser durch Fremdatome stabilisierten *I*-tetragonalen Struktur. Im Verlauf unserer Überlegungen über supraleitende Verbindungen interessierte uns die durch Titanatome stabilisierte *I*-tetragonale Struktur.

Experimentelles

BCl_3 (Halbleiterqualität, 99,99 %) und $TiCl_4$ (99,99 %) wurden in einem langsamen Strom (3 l/Std.) von nach-