# 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- $\beta$ -L-lyxofuranose trimethylenedithioacetal ( $C_9H_{16}O_4S_2$ ) crystallizes in space group  $P2_1$ . Lattice parameters are  $a=5\cdot634$  (1),  $b=8\cdot105$  (1),  $c=12\cdot718$  (2) Å and  $\beta=98\cdot22$  (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 hydrogenbonded 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- $\beta$ -L-lyxofuranosetrimethylendithioacetal 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-Oisopropyliden-\(\beta\)-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)	$V = 574,7 \text{ Å}^3$
c = 12,718(2)	$D_x = 1,458 \text{ g cm}^{-3}$
$\beta = 98,22 (3)^{\circ}$	Molekulargewicht: 252,4

Die Sammlung der Intensitäten fand auf dem oben erwähnten Diffraktometer unter Verwendung von Mo Kα-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  $E \ge 1,25$  verwendet. Anschliessend wurden einige sehr wahrscheinliche Phasen festgehalten und der Reflexsatz auf 195 Reflexe mit  $E \ge 1,0$  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-

<sup>\*</sup> Teil der Dissertation von Wulf Depmeier.

<sup>†</sup> 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 Rechen-

Tabelle 2. DTS, Positionsparameter (×10³) 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 (I)
C(4)	162 (1)	448 (1)	704 (1)
C(5)	165 (2)	312 (2)	779 (1)
C(6)	553 (2)	627 (1)	730 (1)
<b>C</b> (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)

anlage TR 440 des Rechenzentrums der Universität Hamburg durchgeführt.

Tabelle 4. DTS, Positionsparameter (×10²) der Wasserstoffatome

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

	X	ŗ	Ξ
H(6)	70 (2)	64 (1)	70 (1)
H(4)	9 (2)	55 (1)	73 (1)
$\mathbf{H}(1)$	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)
<b>C</b> (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.

Ebene I: 
$$-0.543x + 2.419y + 0.029z = 1$$
  
Ebene II:  $-1.044x + 2.196y + 0.247z = 1$ .

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 herausge-

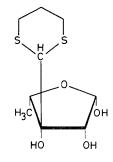


Fig. 1. Strukturskizze von DTS.

drängt. '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.

# 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

$$O(1) \rightarrow C(1)$$
  $-14,0^{\circ}$   
 $C(1) \rightarrow C(2)$   $+32,8$   
 $C(2) \rightarrow C(3)$   $-37,5$   
 $C(3) \rightarrow C(4)$   $+29,4$   
 $C(4) \rightarrow O(1)$   $-9,7$ 

Tabelle 8. Häufigkeiten intermolekularer Abstände in Intervallen

Abstand (Å)	$O\cdots O$	$O\cdots H$	$C\!\cdots\!H$	$H\cdots H$	$S\cdots H$
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

	· ·		1 1 204 1 627 4 1 2 34 1 245	A 1184 1192	9 135, 1036	5 1547 1566 1 1547 1566	1 21% 2434	0 7300 7750	9 122 717	4 50g* 1065	Zinnya naga na ganinga	4 102 100	,	4	* *** ***
	2 225 1 2011		1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	11 11 14 1-44		7 1000 1040	4 1531 1517	1 739 61		7 140 1451	3 - 2 - 22	A 599 641	1 1000 1000	1.765 1.136	1 .
2 282 1104	3 1126 1001	i ris fiss	1,100,0,1045		-2 /	# 13cm 1 143	4 King Milit	2 11 11 11 11	1 1 .	P 1481 1461		*************	6 11 /6 1149	1 1644 1641	
				-2 2 t		10 .0. 601	* 20! 9n!	3 / 1m 1156		12 844 788		2 .	5 11 14 16 14	1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	0.564 811
-6 : L	-4 '	-: 0 -	-, 5	1 3521 3502	4 965 1449	-1 4	6 16.5 1624 10 77 614	5 145 1 146	1 2424 1467			*********	4 1967 1962	4 2 4 1 - 4	1.17 1444
1 222 823	1 14 (6 1452	1 959 924	266 312	1 1527 1440	194 917		10 10 114	6 754 756	2 2424 1467		2 1 2 2 2	5 5 5 411	1 10 10 12 24	6 1 86 1544	*********
P58 930	2 1523 1526	3 92 863	1131 1152	4 144 - 1450		2 656 935		7 1612 1516	4 26 17 24:22	0.2021.2033	2045 2017	2 161 747	P 1577 10/6	P 1162 PEG	* 1 .
	3 998 369	1 18 per 26 36	5 1000 1017	5 1220 1213		3 145 1 1454	0 1 1	P 21 1 162 2	5 2104 2421	1 1167 1149	2 2 6 4 7 7 7 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	3 22 25	9 A11 821		C 113 343
-6. 2	4 674 671	5 322 852	5 917 1161	6 3016 3546	2 Fub: P660	5 641 912		16 16 11113	11:05 1096	2 1195 1166	5 12:2 :: 11	5 972 907	1 1		1 256 845
	6 575 696	7 1767 1667	9 849 757	12× 9:9	7 7:04 7267	6 1504 1541	2 2457 2363		1 1546 1275	2 1616 141	6 *** 9 : 2*	6 11 3 500	***************************************	14. 4.	1 22
5 1:018 976	9 896 179			# 1445 1496	4 1n w 1288	a 556 385	3 27 (3 2224	9 9 .	A 2551 (1559)	6 1 (5) 100	1 129, 114	9 156 515	0.0025.0062	971 1666	4 1040 DET
		-9 : :	-7 K L	F 11/19 11 11	5 1489 1556	9 1661 1659	4 1136 1078		9 1186 1251	P 1714 1704	A 46		2 1446 1417	2 201 427	6 956 914
-5 0 .	-4 2			10 1049 1108	6 1729 1754	11 143 THE	5 4145 4140	2 1785 1551	19 1/11 1/91	9 595 539	11 119 144		3 1 332 1264	3 349 36.	
2 2 76 275	1 : 320 1347	1 781 1710	1 PPA 952 7 Ro5 629	11 925 358	1 1919 1615 6 1540 1532	****	6 1625 764A	3	1 : 426 195	16 891 188			5 141 770	4 159 118	
7 443 537	2 752 149	7 7446 2413	5 867 623	-2 3 4	1c 1055 1539	-: 5 .	2 1011 1053	4 1118 11 %	1 2 1	1 6	2	J 335 135	6 1145 1111	V 1994 1999	******
	2 1102 1041	4 :667 1612	7 846 932			2 1 176 1 769	9 4 4 93	5 1 22 14 2			3 345 555 5	4 1 41 1141	7 1615 1651	6 (8) (3)	e 1748 1535
-4 ! !	4 2067 2111	5 (411 1330	R 588 696	1.14 % 150%	-1 1	0.7 1.44	10 1521 1118	A 100 mg 100	4 26.11 16.36	5 1644 1649	2302 2284		9 125 187		1.1516-1566
	5 1930 1367	1 1922 1504		2 28: 2 2 135		5 2601 2662	2 241 940	the first of the second	6-2	2 26 2 -2	5 3241 35 41	2 6	3	2 2	2 22
1 795 515	6 621 624	9 (16) 1291	-2 }	3 3282 1312	1 4579 4538	1 051 1460		1: 1544 1512	2 424.1 51.16	2 22:5	3 2356 2350			1.24	
3 600 604	15 849 222	11 846 610		4 1369 1 40	2 1342 1111	9 7 4 763	. 2 1		7 5914 5314	3 1729 1662	- 177a 114a	1 241 811	1 1112 1414	3 1 2 1 2	
4 981 942	11 744 457	1 562 501	2 969 975	6 1501 1566	3 5140 5179	1 1 1 293 1243			4 1061 1052	4 777 744	6 2214 0004		1416 1426	A 2020 162	
5 134 512		14 545 775	1 #76 752	7 1074 1171	5 2598 2632	10 NOW 414	化压缩性 医软件		1 1625 1113	< 1385 1997	7 1755 1786	2 5	1 1 244 1 164	6 11 15 144	5 5515 5 356
6 772 1W	-4 3 F			A 1741 1747	6 420 884		1 2137 21/4	-9"	6 1492 1 104	6 790 161	P 14.7 14.6		, -77 89"	8 445 324	
9 759 681		-1 2	- ' A .	11 879 932	7 3041 3078	-: 6 .	2 241 1 2562	2 1561 1681	1 1665 1791	7 875 779	a 401 656	3 1, 33 011	B 3'4 435	5 61 150	
	1 1310 1415				£ 2200 2:42	1 1130 1120	2 15 to 160g	1 180 J 1197 4 1971 1975	9 1319 1495			: 534 451			
-5 2 L	2 2054 2nf	1 1700 1987	4 645 504	-2 A	10 304 891	3 1414 1480	4 15 th 16 h	11 154 655	11 12 169	1 7 :	2 2		1 5 .	4 5 .	1 11 1 134
1 551 453	4 e65 911	1593 1487	7 -97 742	1 1 355 1 376	11 1521 1540	8 1184 1086	5 16/11 18/19		692 502	3.339.1099	0 31 10 31 34	: د د			
996 :042	5 1110 1120	5 1247 1348	-? 0 .	2 2124 2580	11 11/11 11/40	777 80	22, 1927		1000		1222 232	2 1513 1411	1 399 1466	6 1105 1122	
9 1251 1261	6 1063 1982	1 1089 1092		4 861 939	-1 2 .	6 1226 1215	H 63- 353	*********		744 494	5 1 936 1 511		5 479 745	5 14 90 14 10	******
5 1289 1113	39 163	B 1064 303	1 4547 4414	5 1159 1201			16 717 967	2 266 217		6 1156 1116	1224 224	4 195 134-	4 14 14 14 15 15 15 15 15 15 15 15 15 15 15 15 15	100 80	1 647 518
15 936 469	B 233 715	9 1997 1941	2 7190 7095	8 872 765	1 2742 2727	+1 7 I	11 1956 1942	4 395 9	1 2050 2152		11 705 575	6 2.66			5 6
		14 1611 1664	3 2405 2350	10 907 774	2 1009 1008				2 2121 2581	: A :	************	€ with 1 + 51		9 847 53	
-5 7 .	-4 A .		5 2023 2098	12 784 77	3 7462 7574	. duf ba.	9 5 .	0 4 .	7 26 to 2 184		9 4 .				
		- 1 1 .	P 365 936		4 779 1114	1999 - 61		**********	4 1417 1402	5 153 612			5	4	P1 m + 10
3 633	1 0		9 1 199 1 094	-2 5 c	5 1015 11 11 6 11 14 11 11	6 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	1 1 420, 1 2 20		6 1271 1236		6 1376 1 149		1 701 211		
F 146	1 0 1 421	1 10P* 1191	10 1020 1001	1 1068 1593	1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	1 A13 A14	453	286 1219	7 1449 1411	1 4	2		2016/01/2016	5 45 4 60	
	7 1818 1876	3 1185 1695		2 1815 1515	9 316 974		4 124 924	1 12 40 12 4	9 736 6-5	1 112 663	3 23 2 25 26	2.165.772		6., 9	
		4 1631 1661	-0 1 1	9 1637 322	15 903 955	-1 6	5 1112 1133		11 1017 1049	5 945 119	4,000	4		6 62c	1 44
2 632 865	-4 5	5 1651 1675		5 121 Hills	15 15 1674		1. 2511 2687		***************************************		1 139 141		100		
4 '67 610		1 1 1 1 1 4 4 4	1 124 141.	f 1559 11 co	12 1624 200	3 379 676	ME9 692	5 65 6 56 5		2 0	10.00	4.500	4 60 . 50		
	1 663 196	and an interpretation	2 2391 2 h w	1.1311.1364			H 1575 1199					7		1 40 1 1 1	
-5 6 .	2 feft tate	, ,	1 3282 3343		-: 1	-: n	9 651 616		0 75045 -544	6 1 159 1494	5 4	1 150 150	5 F	2 40 640	
			- 1114 196 t	-2 K			14 100 1101		1 11 6 1111	1 144 136F		7 117 649		3 1541 1121	
	** 5		4 16.14 15.16		1 1956 Feets	5 H76 -2"	12 2 - 121	5 5.6 650	9 1478 1519	2 1946 1460	e state for a	1 741 41 4	146 277		
- 450 -91			6 11 51 16 75	1.16 (0.1.9.5)	J 3.4"			2 6 4 7 4 7 1	1312 1964	3 1812 1436	1 1116 1256		4.174	4 1	
	100		3. 9. 4	t too ter	C 50 Pr 275 1	9		5 4250 -219	4 1974 1148	5 21 17 225.	2 1146 1157	2 2			

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

C(4)

C(5)

C(5)

C(6)

C(1)

C(2)

C(3)

C(3)

C(4)

C(5)

C(5)

C(5)

C(6)

C(7)

C(8)

C(1)

C(1)

C(1)

C(1)

C(1)

C(2)

C(3)

C(3)

C(4)

C(5)

C(5)

C(5)

C(6)

C(7)

C(8)

C(1)

C(1)

C(1)

C(1)

C(1)

C(2)

C(3)

C(3)

C(4)

C(5)

C(5)

C(5)

C(6)

C(7)

C(8)

C(8)

C(1)

C(1)

C(1)

C(1)

C(1)

C(2)

C(3)

C(3)

C(4)

C(5)

C(5)

C(5)

C(6)

C(7)

C(8)

C(8)

C(1)

C(1)

C(1)

C(1)

C(1)

C(2)

C(3)

C(3)

C(4)

C(5)

C(5)

C(6)

C(7)

C(8)

C(8)

C(8)

C(1)

C(1)

C(1)

C(1)

C(1)

C(2)

C(3)

C(3)

C(4)

C(5)

C(5)

C(6)

C(7)

C(7)

C(8)

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

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

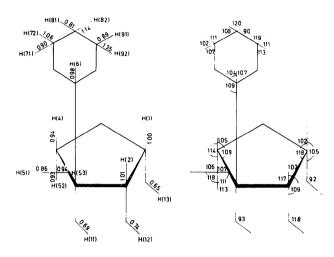


Fig. 3. DTS, Bindungslängen und -winkel (nur Wasserstoffe berücksichtigt).

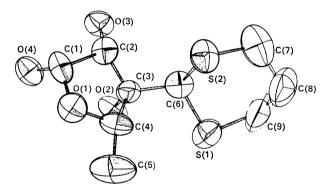


Fig. 4. ORTEP-Zeichnung von DTS (Wasserstoffe sind nicht gezeichnet).

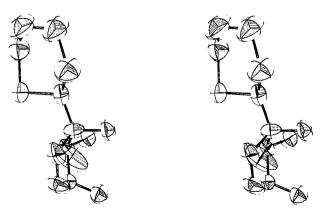


Fig. 5. ORTEP-Stereobild von DTS.

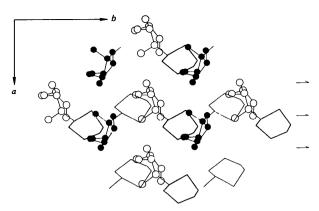


Fig. 6. DTS, a,b-Projektion.

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). B31, 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. A27, 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). B31, 949

# Struktur des tetragonalen (B<sub>12</sub>)<sub>4</sub>B<sub>2</sub>Ti<sub>1,3</sub>...<sub>2,0</sub>

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<sub>3</sub> and TiCl<sub>4</sub> with H<sub>2</sub> on boron nitride substrate at  $1050\cdots1250^{\circ}$ C yields twinned tetragonal crystals of the berthollide phase (B<sub>12</sub>)<sub>4</sub>B<sub>2</sub>Ti<sub>1·3····2·0</sub>. Most of the crystals have twinning angles of  $36^{\circ}52'$  and have simulated a tetragonal unit cell with  $a_z = 19\cdot745$  and  $c = 5\cdot072$  Å. However the three-dimensional X-ray analysis at  $20\pm2^{\circ}$ C of a crystal (B<sub>12</sub>)<sub>4</sub>B<sub>2</sub>Ti<sub>1·87</sub> with a twinning angle of  $28\cdot0\pm0\cdot2^{\circ}$  and unequal proportions of the twin components resulted in the structure of the so-called 'I-tetragonal boron' with  $a=8\cdot830$  (9),  $c=5\cdot072$  (12) Å;  $V=395\cdot5$  (1·7) Å<sup>3</sup>;  $\varrho_{\rm exp}=2\cdot645$  (5),  $\varrho_{\rm calc}=2\cdot647$  (11) g cm<sup>-3</sup>; space group  $P4_2/nnm$ ;  $R=0\cdot0658$ . 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<sub>3</sub> (Halbleiterqualität, 99,99 %) und TiCl<sub>4</sub> (99,99 %) wurden in einem langsamen Strom (3 1/Std.) von nach-