

ZnS is also operative for the present alloy systems. A study of crystal growth in the Friauf-Laves phase may be a key to solving the problem.

Diffuse streaks due to stacking faults are often observed in X-ray and electron-diffraction photographs. It is not known whether the kind of stacking fault derives from growth faults during crystallization or from deformation faults after growing the crystallites. However, even such a long-period stacking variant as 21R shows weak diffuse streaks, indicating that the phase is not metastable. The nature and analysis of the stacking faults will be discussed in a further publication.

The authors wish to express their gratitude to Mr Mitarai for his cooperation in part of this work. All the calculations were carried out on a TOSBAC-3400 computer at the Computing Center of Hiroshima University. The present work has been supported partly by a Scientific Research Grant from the Ministry of Education, to which the authors' thanks are due.

References

- ALLEN, C. W., DELAVIGNETTE, P. & AMELINCKX, S. (1972). *Phys. Stat. Sol. (a)*, **9**, 237–246.
- BLANDIN, A., FRIEDEL, J. & SAADA, G. (1966). *J. Phys. Radium*, **27**, 128–136.
- HAVINGA, E. E., VAN VUCHT, J. H. N. & BUSHOW, K. H. J. (1969). *Philips Res. Rep.* **24**, 407–426.
- HODGES, C. H. (1967). *Acta Metall.* **15**, 1787–1794.
- KITANO, Y., KOMURA, Y. & KAJIWARA, H. (1977). *Trans. Japan Inst. Met.* **18**, 39–45.
- KOMURA, Y. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 770–778.
- KOMURA, Y., KISHIDA, E. & INOUE, M. (1967). *J. Phys. Soc. Japan*, **23**, 398–404.
- KOMURA, Y., MITARAI, M., NAKATANI, I., IBA, H. & SHIMIZU, T. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 666–668.
- KOMURA, Y., MITARAI, M., NAKAUE, A. & TSUJIMOTO, S. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 976–978.
- KOMURA, Y., NAKAUE, A. & MITARAI, M. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 727–732.
- KRIPYAKEVICH, P. I. & MELNYK, E. B. (1974). *Metallofiz. Kiev (USSR)*, **52**, 71–74.
- LAVES, F. & WITTE, H. (1936). *Metallwirtschaft*, **15**, 840–842.
- LIESER, K. H. & WITTE, H. (1952). *Z. Metallkd.* **43**, 396–401.
- RAMSDALL, L. S. (1947). *Amer. Min.* **32**, 64–82.
- SCHUBERT, K. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1538–1540.
- ZHDANOV, G. S. (1945). *C. R. Acad. Sci. URSS*, **48**, 40–43.

Acta Cryst. (1977). **B33**, 2501–2505

Conformation de Thio-Sucres Acycliques.

III.* (Chloro-6 Puriny-9)-1 Désoxy-1 Ethylthio-1 aldéhydo-D-Glucose Aldéhydrol

PAR ARNAUD DUCRUIX ET CLAUDINE PASCARD

Institut de Chimie des Substances Naturelles, CNRS, Laboratoire de Cristalochimie, 91190 Gif/Yvette, France

(Reçu le 24 janvier 1977, accepté le 7 février 1977)

The crystal structure of 1-(6-chloropurin-9-yl)-1-deoxy-1-ethylthio-*aldehydo*-D-glucose aldehydrol (C₁₂H₁₉ClN₄O₅S) has been determined by direct methods. The crystals are monoclinic, $a = 5.537$, $b = 9.010$, $c = 16.848$ Å, $\beta = 94.63^\circ$, $Z = 2$ in space group $P2_1$. The intensities were collected on a four-circle diffractometer, with Mo $K\alpha$ radiation. The final R index is 0.06. The C chain of the sugar residue adopts a bent conformation with C(1) out of the plane defined by the other five C atoms. The configuration at the acetal C atom is (1S).

Introduction

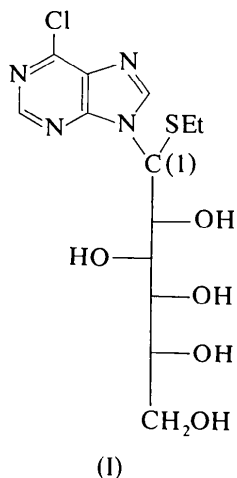
Les observations faites par Horton & Wander (1969, 1974) sur les sucres acycliques ainsi que celles de Jeffrey & Kim (1970) sur les alditoles à l'état cristallin ont montré que la conformation privilégiée d'un sucre acyclique est celle pour laquelle les atomes de carbone de la chaîne carbonée adoptent un arrangement plan, sauf si cette conformation est destabilisée par une ou

plusieurs interactions parallèles éclipsées entre les substituants portés par des atomes de carbone en position alternée. Dans ce dernier cas, la molécule adopte une conformation plus stable en opérant une rotation de 120° autour d'une liaison C–C, ce qui conduit à une conformation dite 'repliée'.

Le dérivé étudié (I) se compose d'une chaîne acyclique et d'une base chloro-6 purine. Il est obtenu par condensation du chloro-6 (chloro-mercure)-9 purine sur le dérivé monobromé et thioalkylé du D-glucose. La résolution de cette structure qui se situe dans le cadre

* Partie II: Ducruix & Pascard-Billy (1975b).

d'une étude sur les analogues de nucléosides et leurs précurseurs (Ducruix & Pascard-Billy, 1974, 1975a,b; Ducruix, Riche & Pascard, 1976) a été entreprise afin de lever les ambiguïtés concernant les points suivants: fixation du sucre sur la base; stéréochimie en C(1); conformation de la chaîne carbonée.



Partie expérimentale

Les cristaux ont été obtenus par évaporation lente dans l'éthanol. Les paramètres de la maille ont été mesurés sur un diffractomètre automatique à quatre cercles Philips, avec la radiation Mo $K\alpha$ sélectionnée par un monochromateur au graphite. Les intensités ont été enregistrées dans les mêmes conditions par la méthode de balayage $\theta/2\theta$, sur un cristal de $0,5 \times 0,2 \times 0,1$ mm. Chaque réflexion a été mesurée sur une largeur de $1,5^\circ$ à la vitesse de $0,025^\circ \text{ s}^{-1}$ et le fond continu pendant 30 s de part et d'autre de la tache. Les principales données expérimentales sont résumées dans le Tableau 1.

Tableau 1. Principales données expérimentales

Formule brute	$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{ClSN}_4$
Masse moléculaire	378
Système cristallin	Monoclinique
Groupe spatial	$P2_1$
<i>a</i>	5,537 (4) Å
<i>b</i>	9,010 (3)
<i>c</i>	16,848 (3)
β	$94,63^\circ$
Volume	838 \AA^3
Nombre de réflexions	857 ($>3\sigma$)
<i>Z</i>	2
Radiation utilisée	Mo $K\alpha$ ($\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$)
Densité calculée	$1,49 \text{ g cm}^{-3}$
Densité mesurée	1,47

Détermination de la structure et affinement

La structure a été résolue par la méthode de la multi-solution (Germain, Main & Woolfson, 1971). Les différents paramètres ont été affinés par la méthode des moindres carrés. Les facteurs de diffusion utilisés sont ceux de Doyle & Turner (1968) pour tous les atomes à l'exception des atomes d'hydrogène pour lesquels les valeurs de Stewart, Davidson & Simpson (1965) ont été adoptées. Nous avons effectué une série de cycles en matrice complète sur les coordonnées et les facteurs d'agitation thermique isotrope, puis nous avons introduit les atomes d'hydrogène en position théorique en les affectant d'un facteur de température égal à celui de l'atome porteur. Leurs coordonnées n'ont pas été affinées.

Du fait du faible nombre de données expérimentales (857), nous n'avons tenu compte que de l'agitation thermique anisotrope des atomes de soufre et de chlore, ce qui a conduit à un facteur *R* final de 0,063.*

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32502: 7 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 2. Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) et facteurs de température anisotrope (S et Cl) et isotrope (C, N, O)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	B_{eq}
S	50 (5)	-344 (0)	2814 (2)	245 (9)	71 (3)	21 (1)	0 (6)	-16 (2)	0 (2)	2,6
Cl	-1983 (7)	1537 (6)	-1385 (2)	898 (22)	233 (7)	22 (1)	-1 (12)	-7 (4)	-1 (3)	7,0
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	B_{iso}	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	B_{iso}		
O(2)	3759 (10)	2267 (8)	2470 (3)	2,36 (14)	C(3)	1706 (14)	2656 (10)	3622 (5)	1,37 (17)	
O(3)	3067 (10)	3949 (8)	3874 (3)	2,50 (14)	C(4)	-708 (15)	2735 (10)	4027 (5)	1,82 (18)	
O(4)	-2042 (9)	4036 (7)	3780 (3)	1,69 (12)	C(5)	-293 (15)	2661 (10)	4923 (5)	1,30 (17)	
O(5)	1063 (9)	1350 (7)	5172 (3)	1,96 (13)	C(6)	-2660 (15)	2631 (11)	5331 (5)	2,02 (19)	
O(6)	-4049 (10)	1337 (8)	5097 (4)	2,80 (14)	C(11)	-2800 (20)	-1234 (15)	2468 (7)	5,26 (30)	
N(1')	-4618 (15)	2885 (11)	-384 (5)	3,83 (20)	C(21)	-2948 (23)	-2786 (16)	2866 (7)	6,32 (34)	
N(3')	-4020 (14)	2864 (10)	1043 (5)	3,00 (18)	C(2')	-5214 (19)	3249 (13)	345 (7)	3,87 (25)	
N(7')	708 (14)	627 (10)	303 (5)	3,46 (19)	C(4')	-2062 (15)	2040 (11)	936 (5)	2,09 (19)	
N(9')	-454 (12)	1367 (9)	1499 (4)	1,99 (15)	C(5')	-1309 (16)	1576 (12)	209 (5)	2,74 (20)	
C(1)	-475 (15)	1463 (11)	2365 (5)	2,09 (19)	C(6')	-2735 (19)	2092 (13)	-454 (6)	3,88 (25)	
C(2)	1403 (15)	2562 (10)	2717 (5)	1,66 (18)	C(8')	1100 (17)	526 (12)	1073 (6)	3,10 (22)	

Tableau 3. Distances interatomiques (Å)

S—C(1)	1,81 (1)	N(7')—C(8')	1,30 (1)
S—C(11)	1,82 (1)	N(9')—C(1)	1,46 (1)
Cl—C(6')	1,73 (1)	N(9')—C(4')	1,39 (1)
O(2)—C(2)	1,43 (1)	N(9')—C(8')	1,39 (1)
O(3)—C(3)	1,43 (1)	C(1)—C(2)	1,52 (1)
O(4)—C(4)	1,43 (1)	C(2)—C(3)	1,52 (1)
O(5)—C(5)	1,44 (1)	C(3)—C(4)	1,55 (1)
O(6)—C(6)	1,43 (1)	C(4)—C(5)	1,51 (1)
N(1')—C(2')	1,34 (1)	C(5)—C(6)	1,53 (1)
N(1')—C(6')	1,28 (1)	C(11)—C(21)	1,56 (2)
N(3')—C(2')	1,35 (1)	C(4')—C(5')	1,39 (1)
N(3')—C(4')	1,34 (1)	C(5')—C(6')	1,39 (1)
N(7')—C(5')	1,40 (1)		

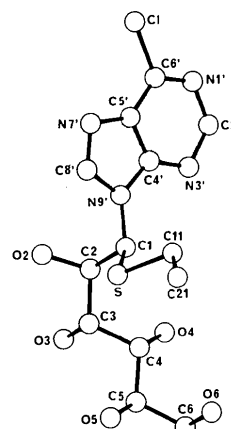


Fig. 1. Représentation en perspective de la molécule.

Tableau 4. Angles de valence (°)

C(1)—S—C(11)	99,0 (5)	C(3)—C(4)—C(5)	111,8 (7)
C(2')—N(1')—C(6')	119,0 (10)	O(5)—C(5)—C(4)	111,1 (7)
C(2')—N(3')—C(4')	111,8 (8)	O(5)—C(5)—C(6)	107,4 (7)
C(5')—N(7')—C(8')	102,8 (8)	C(4)—C(5)—C(6)	112,5 (7)
C(1)—N(9')—C(4')	126,9 (7)	O(6)—C(6)—C(5)	110,6 (7)
C(1)—N(9')—C(8')	127,1 (8)	S—C(11)—C(21)	109,4 (8)
C(4')—N(9')—C(8')	106,0 (7)	N(1')—C(2')—N(3')	126,7 (10)
S—C(1)—N(9')	110,5 (6)	N(3')—C(4')—N(9')	129,3 (8)
S—C(1)—C(2)	109,9 (6)	N(3')—C(4')—C(5')	126,1 (9)
N(9')—C(1)—C(2)	111,5 (7)	N(9')—C(4')—C(5')	104,5 (8)
O(2)—C(2)—C(1)	112,2 (7)	N(7')—C(5')—C(4')	112,1 (8)
O(2)—C(2)—C(3)	105,8 (7)	N(7')—C(5')—C(6')	133,4 (9)
C(1)—C(2)—C(3)	116,3 (7)	C(4')—C(5')—C(6')	114,5 (9)
O(3)—C(3)—C(2)	110,8 (7)	Cl—C(6')—N(1')	120,2 (9)
O(3)—C(3)—C(4)	106,5 (6)	Cl—C(6')—C(5')	117,9 (8)
C(2)—C(3)—C(4)	114,4 (7)	N(1')—C(6')—C(5')	121,8 (10)
O(4)—C(4)—C(3)	110,7 (7)	N(7')—C(8')—N(9')	114,6 (9)
O(4)—C(4)—C(5)	111,1 (7)		

Tableau 5. Plans moyens définissant la chaîne carbonée, calculés dans un système d'axes orthonormé par l'équation $Ax + By + Cz = D$

Un astérisque indique que l'atome n'est pas inclus dans le calcul du plan moyen.

Distances des atomes aux plans (Å)

C(1)	-1,02 (1)*	1,22 (1)*
C(2)	-0,047 (9)	0,171 (9)*
C(3)	0,012 (9)	0,022 (9)
C(4)	0,082 (9)	-0,024 (9)
C(5)	-0,009 (9)	-0,024 (9)
C(6)	-0,039 (9)	0,026 (9)
O(2)*	-0,315 (6)	0,402 (6)
H(6b)*	-0,08	0,00

Constantes

A	-0,0063	-0,0378
B	0,9999	-0,9984
C	-0,2518	-0,0411
D	-0,5853	-2,6787

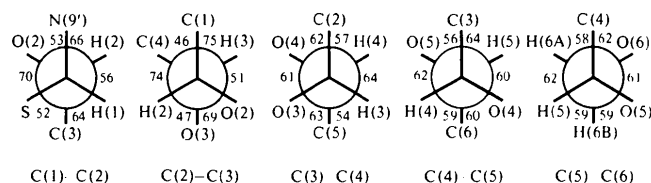


Fig. 2. Projections de Newman autour des liaisons C—C de la chaîne carbonée.

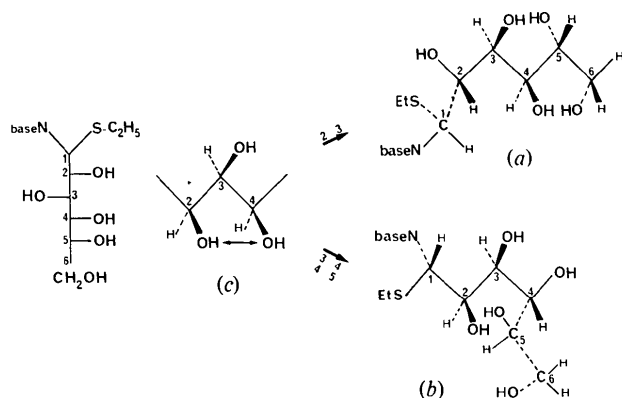
Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique sont donnés par le Tableau 2.

Description de la molécule

Les distances interatomiques et les angles de valence sont indiqués dans les Tableaux 3 et 4. La configuration du carbone C(1) est (1*S*) comme le montre la stéréochimie relative et la configuration absolue déjà connue du carbone C(5).

(a) Chaîne carbonée

Pour les composés de configuration *gluco*, il existe une interaction *syn*-axiale entre O(2) et O(4) dans la conformation plane. Cette contrainte peut être supprimée de deux façons: soit par rotation de 120° autour de C(2)—C(3) [schéma (a)]; soit par une double rotation autour de C(3)—C(4) puis de C(4)—C(5) [schéma (b)]. Dans le premier cas, les atomes C(2) à C(6) sont coplanaires et C(1) se trouve hors du plan. Dans le second cas, la première rotation amène C(5)—O(5) et C(2)—C(3) en interaction parallèle ce qui provoque une seconde rotation pour donner un rotamère plus stable où C(1), C(2), C(3) et C(4) sont dans un plan et C(4), C(5) et C(6) forment un autre plan.



Comme le montre la Fig. 1 (Johnson, 1965), la chaîne carbonée adopte une conformation repliée où l'atome C(1) se trouve à une distance de 1 Å du plan défini par les cinq autres atomes de carbone de la chaîne [Tableau 5 et schéma (a)]. Cette conformation a été également observée dans les structures du glucitol (Park, Jeffrey & Rosenstein, 1971) et dans le complexe pyridine-glucitol (Kim, Jeffrey & Rosenstein, 1971). Les projections de Newman autour des liaisons C-C de la chaîne sont représentées sur la Fig. 2.

(b) La base

Comme la plupart des bases purines, la base est pliée autour de la liaison C(4')-C(5'), ce que l'on peut

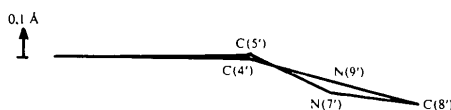


Fig. 3. Pliure de la base purine.

Tableau 6. Principaux plans moyens de la base purine

Un astérisque indique que l'atome n'est pas inclus dans le calcul du plan moyen.

Distances des atomes aux plans (Å)

N(1')	0,001 (9)	-0,138 (9)*
C(2')	-0,004 (11)	-0,161 (11)*
N(3')	-0,002 (8)	-0,101 (8)*
C(4')	0,009 (9)	-0,006 (9)
C(5')	-0,011 (10)	-0,000 (10)
C(6')	0,007 (11)	-0,051 (11)*
N(7')	-0,097 (8)*	0,006 (8)
C(8')	-0,144 (10)*	-0,014 (10)
N(9')	-0,057 (7)*	0,006 (6)
Cl	-0,056 (4)*	-0,088 (4)*
C(1)	-0,098 (9)*	-0,025 (9)*

Constantes

A	0,5643	0,6168
B	0,8251	0,7870
C	-0,0271	-0,0135
D	-0,7484	-0,6483

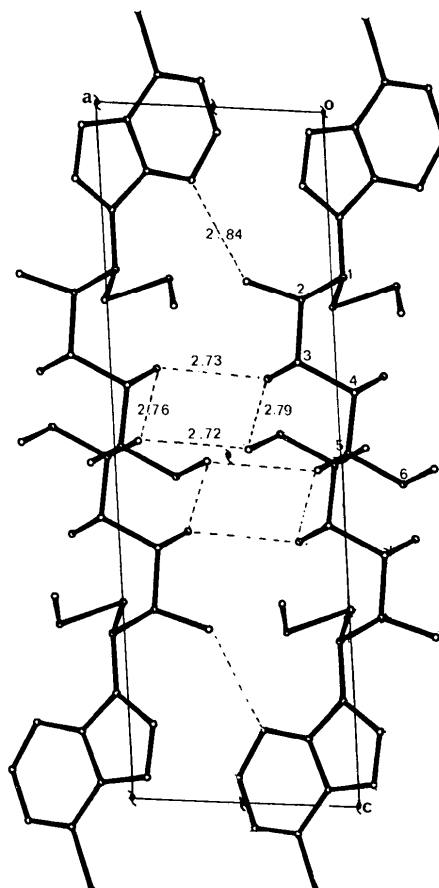


Fig. 4. Disposition des molécules dans la maille: projection parallèle à l'axe b.

Tableau 7. Distances courtes intermoléculaires (Å)

O(2) (x,y,z) ... N(3') (1+x,y,z)	2,839
O(3) (x,y,z) ... O(4) (1+x,y,z)	2,727
O(3) (x,y,z) ... O(6) (-x, 1/2 + y, 1-z)	2,788
O(4) (x,y,z) ... O(3) (1+x,y,z)	2,727
O(4) (x,y,z) ... O(5) (-x, 1/2 + y, 1-z)	2,758
O(5) (x,y,z) ... O(6) (1+x,y,z)	2,719

observer en reportant les déviations des atomes de la base par rapport au plan moyen défini par le cycle à six chaînons (Fig. 3). La valeur de l'angle dièdre (2,7°) est relativement forte comparée à celle généralement observée (Sletten & Jensen, 1969; Ducruix et Pascard-Billy, 1975a). Les principaux plans moyens sont donnés par le Tableau 6. Les distances et angles sont en bon accord avec ceux de Abraham, Rosenstein, Cochran, Leutzinger & Townsend (1971).

(c) Edifice cristallin

Les chaînes carbonées se disposent, dans le plan xOz, parallèlement à l'axe c (Fig. 4). Les atomes

d'hydrogène n'ont pas pu être mis en évidence sur les différentes séries différence. Cependant, d'après la disposition relative des atomes d'oxygène et d'azote, on peut déduire facilement que les liaisons hydrogène lient les molécules entre elles par un circuit fermé: O(3)···O(4)···O(5)···O(6)···O(3).

Il existe également une liaison hydrogène entre l'atome d'hydrogène porté par O(2) et le doublet de l'atome d'azote N(3') (Tableau 7).

Références

- ABRAHAM, D. J., ROSENSTEIN, R. D., COCHRAN, T. G., LEUTZINGER, E. E. & TOWNSEND, L. B. (1971). *Tetrahedron Lett.* **26**, 2353–2356.
- DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 390–397.
- DUCRUIX, A. & PASCARD-BILLY, C. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1056–1065.
- DUCRUIX, A. & PASCARD-BILLY, C. (1975a). *Acta Cryst.* **B31**, 1987–1992.
- DUCRUIX, A. & PASCARD-BILLY, C. (1975b). *Acta Cryst.* **B31**, 2250–2256.
- DUCRUIX, A., RICHE, C. & PASCARD, C. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 2467–2471.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
- HORTON, D. & WANDER, J. D. (1969). *Carbohydr. Res.* **10**, 279–288.
- HORTON, D. & WANDER, J. D. (1974). *J. Org. Chem.* **39**, 1859–1863.
- JEFFREY, G. A. & KIM, H. S. (1970). *Carbohydr. Res.* **14**, 207–216.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- KIM, H. S., JEFFREY, G. A. & ROSENSTEIN, R. D. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 307–314.
- PARK, Y. J. A., JEFFREY, G. A. & ROSENSTEIN, R. D. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 2393–2401.
- SLETTEN, J. & JENSEN, L. H. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 1608–1614.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.

Acta Cryst. (1977). **B33**, 2505–2512

Conformation de Thio-Sucres Acycliques.

IV.* Structures du Désoxy-1 Ethylthio-1 (Fluoro-5 Uracil-1-yl)-1 D-Arabinose Aldéhydrol et de son Homologue Tétracétylé

PAR ARNAUD DUCRUIX ET CLAUDINE PASCARD

Institut de Chimie des Substances Naturelles, CNRS, Laboratoire de Cristalochimie, 91190 Gif/Yvette, France

(Reçu le 24 janvier 1977, accepté le 7 février 1977)

The crystal structures of 1-deoxy-1-thioethyl-1-(5-fluorouracil-1-yl)-D-arabinose aldehydrol ($C_{11}H_{17}FN_2O_6S$) and of the corresponding acetylated derivative ($C_{19}H_{25}FN_2O_{10}S$) have been determined by direct methods. The crystals of the free hydroxylated acyclic sugar are hexagonal, space group $P6_3$ with $a = b = 21.150$, $c = 6.066$ Å, $Z = 6$, whereas the acetylated derivative belongs to the monoclinic system, space group $P2_1$ with $a = 8.512$, $b = 16.951$, $c = 9.832$ Å, $\beta = 108.12^\circ$ and $Z = 2$. The intensities were collected on a four-circle diffractometer, with Cu $K\alpha$ radiation. In both structures, the C chain of the sugar moiety is in the extended zigzag conformation, with slight deformations due to the presence of the base. The configuration at C(1) is (*R*). There is an internal hydrogen bond in the free sugar for which the final *R* index is 9%. The final *R* index of the acetylated derivative is 6%.

Introduction

La synthèse d'un analogue de nucléoside, le diéthyl dithioacétal D-arabinose avec une base fluoro-5 uracile, réalisée par Horton & Markovs (1977), a conduit au désoxy-1 éthylthio-1 (fluoro-5 uracil-1-yl)-1 D-arabinose aldéhydrol (I) et à son homologue tétracétylé (II).

Dans la suite du texte, ils seront appelés respectivement SFH et SFAC.

La résolution de ces deux structures avait pour but de lever les ambiguïtés concernant la stéréochimie en C(1) et la conformation de la chaîne.

La structure cristalline et moléculaire d'un analogue de nucléoside, synthétisé à partir du même thioglucide et d'une thiopurine, 'SSAc' (III), avait été résolue précédemment (Ducruix & Pascard-Billy, 1975), don-

* Partie III: Ducruix & Pascard [*Acta Cryst.* (1977). **B3**, 2501–2505].