

Table 8. *Intramolecular oxygen-oxygen distances in the estrogens*

4-Bromo-17 β -estradiol	10.95 \pm 0.04 Å	
4-Bromo-estrone	10.78 \pm 0.04	
Estriol (3-17 β), molecule 1	10.952 \pm 0.007	(11.66 \pm 0.05)*
Estriol (3-17 β), molecule 2	11.085 \pm 0.007	(11.45 \pm 0.05)*
Estriol (3-16 α), molecule 1	11.266 \pm 0.007	(10.92 \pm 0.05)*
Estriol (3-16 α), molecule 2	10.859 \pm 0.007	(11.18 \pm 0.05)*

* Distances between the hydroxyl hydrogen atoms.

the intensity data used in this investigation, and to Miss Janet Fisher and Mr H. Hancock, who carried out the programming necessary for the evaluation of the structure factor phases.

This investigation was supported by Public Health Research Grant number CA-06183 from the National Cancer Institute.

References

- BUSH, I. E. (1962). *Brit. Med. Bull.* **18**, 141.
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 896.
 DEMSEY, H. & RICHARDSON HALL, S. (1963). *J. clin. Endocrin. & Metab.* **23**, 173.
 GERSHFELD, N. L. G. & HEFTMANN, E. H. (1963). *Experientia*, **19**, 2.
 GOPALAKRISHNA, E. M., COOPER, A. & NORTON, D. A. (1968). To be published.
 HAUPTMAN, H. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1421.
 JACOBSON, G. M., FREY, M. J. & HOCHBERG, R. B. (1965). *Steroids*, **6**, 93.
 KARLE, J. & HAUPTMAN, H. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 635.
 KEADING, H. H. & SCHULER F. W. (1950). *J. Amer. Pharm. Ass. (b) Sci. Ed.* **39**, 87.
 KLYNE, W. & PRELOG, V. (1960). *Experientia*, **16**, 521.
 KRAUSSE, J. K. VON & DUNKEN, D. D. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 67.
 MUNCH, A. M. (1957). *Biochim. biophys. Acta*, **24**, 507.
 MUNCH, A. M., SCOTT, J. F. & ENGEL, L. L. (1957). *Biochim. biophys. Acta*, **26**, 397.
 NORTON, D. A., LU, C. T. & KARTHA, G. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 89.
 NORTON, D. A., LU, C. T. & KARTHA, G. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 77.
 PARTHASARATHY, R. & DAVIS, R. E. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 1049.
 PUCK, A. P. (1957). *Münch. med. Wschr.* **99**, 1505.
 SCHOMAKER, V. & TRUEBLOOD, K. N. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 63.
 SKARZYNSKI, B. S. (1933). *Nature, Lond.* **131**, 766.
 SUNDARALINGAM, M. S. & JENSEN, L. H. J. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 1053.
 TALALAY, P. T., HURLOCK, B. & WILLIAMS-ASHMAN, H. G. (1958). *Proc. nat. Acad. Sci., Wash.* **44**, 862.

Acta Cryst. (1969). **B25**, 828

Die Kristallstruktur eines substituierten Cyclohexanonoxims

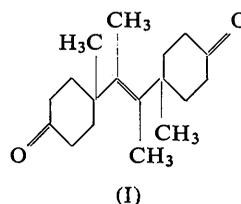
VON DIETRICH MOOTZ UND BERNHARD BERKING

Abteilung für Röntgenstrukturanalyse, Institut für Molekulare Biologie, Biochemie und Biophysik, 3301 Stöckheim über Braunschweig, Deutschland

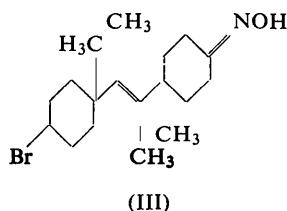
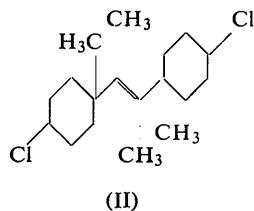
(Eingegangen am 12. März 1968)

2-(*cis*-4-Bromo-1-methylcyclohexyl)-3-(4-hydroxyimino-1-methylcyclohexyl)-*trans*-2-butene, C₁₈H₃₀NOBr, crystallizes in space group *P*2₁/*c* with *a* = 15.47, *b* = 8.65, *c* = 13.79 Å, β = 96.7°, and four molecules in the unit cell. The structure has been determined by the use of 778 three-dimensional photographic intensity data. Both cyclohexane rings in the molecule have the same chair conformation with the methyl groups in equatorial position. The molecules are linked into pairs by intermolecular hydrogen bonds between adjacent oxime groups.

Im Zusammenhang mit den Versuchen von Inhoffen und Mitarbeitern (siehe z. B. Inhoffen, Müller & Brendler, 1966) zum Aufbau von neuartigen, nicht-steroiden Verbindungen mit androgener Wirksamkeit interessierte die Konformation des Kohlenstoffgerüsts von 2,3-Bis-(4-oxo-1-methylcyclohexyl)-*trans*-2-buten, (I).



Um diese unter dem Einfluss verschiedener molekularer Packungen zu studieren, wurden zwei nicht isomorphe Schweratomderivate von (I) röntgenographisch untersucht, und zwar 2,3-Bis-(*cis*-4-chlor-1-methylcyclohexyl)-*trans*-2-buten, (II), und 2-(*cis*-4-Brom-1-methylcyclohexyl)-3-(4-hydroxyimino-1-methylcyclohexyl)-*trans*-2-buten, (III).



Kristallines (II) zeigt intramolekulare Konformationsisomerie: die beiden Cyclohexanringe im Molekül besitzen konformere Sesselformen. In dem einen Ring steht nämlich das Chloratom axial und die anguläre Methylgruppe äquatorial, während in dem anderen Ring diese Verhältnisse umgekehrt sind (Mootz & Mootz, 1967; Mootz, 1968). Die Strukturanalyse von (III) und ihre Ergebnisse werden im folgenden beschrieben.

Die Substanz kristallisiert aus Äthanol mit einem Schmelzpunkt von 146–147°. Die Gitterkonstanten betragen:

$$\begin{aligned} a &= 15,47(1) \text{ \AA} \\ b &= 8,65(1) \\ c &= 13,79(2) \\ \beta &= 96,7 (1)^\circ \end{aligned}$$

Bei einer gemessenen Dichte von $1,33 \text{ g.cm}^{-3}$ befinden sich 4(4,12) Moleküle $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{NOBr}$ in der Elementarzelle. Die Raumgruppe ist $P2_1/c$.

Zur Datensammlung wurden die Schichtebenen $0k1$ und $1k1$, $h0l$ bis $h4l$ und $hk0$ bis $hk3$ mit Cu-K α -Strahlung auf einer integrierenden Weissenbergkamera nach der Mehrfilmtechnik aufgenommen. Die Kristalle veränderten sich im Röntgenstrahl und wurden daher wiederholt durch neue ersetzt, was wegen des stark verzwilligten Ausgangsmaterials [Zwilligsebene (100)] mit Schwierigkeiten verbunden war. Trotz dieser Massnahme zeigten die Aufnahmen hohen Untergrund, verschwommene Reflexe und einer sehr starken Intensitätsabfall nach höheren Ordnungen. Die Aufnahmen wurden mit einem Mikrodensitometer ausgewertet und mit Programmen für die Electrológica XI (Mootz & Puhl, 1965) in der üblichen Weise zu einem einheitlich skalierten Satz von 778 unabhängigen beobachteten Strukturamplituden verarbeitet. Nullreflexe wurden wegen ihrer hohen Zahl nicht berücksichtigt. Die Struktur wurde mit der Schweratommethode aus der Pattersonfunktion und einer angeschlossenen Fourier-synthese der Elektronendichte bestimmt. Für diese und alle folgenden Berechnungen wurde das Programmsystem X-ray-63 (Stewart & High, 1965) auf einer IBM 7094 benutzt. Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit isotropen thermischen

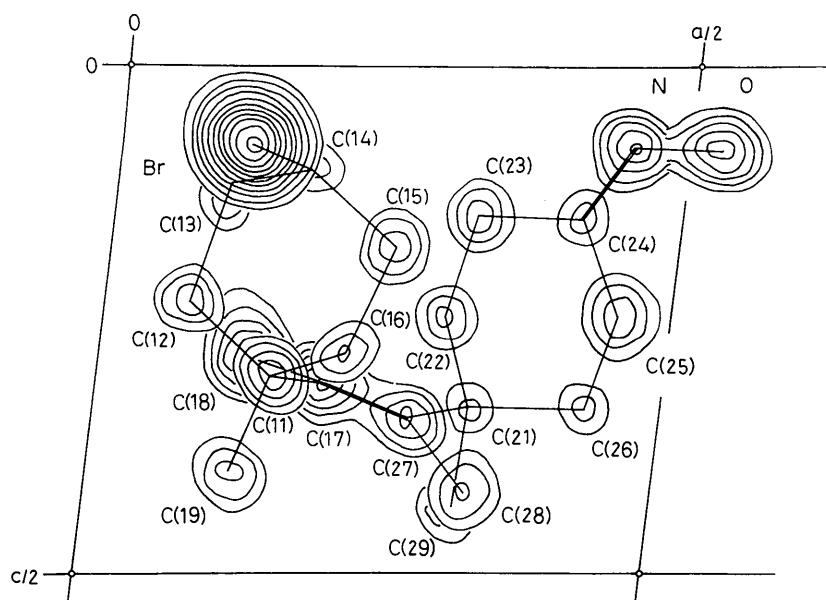


Fig. 1. Elektronendichtefunktion.

Parametern führte zu einem unbewichteten R -Faktor von 0,166.

Ein besserer Wert war nicht erwartet worden; denn bereits bei der Schichtebenskalierung war die Übereinstimmung zwischen den skalierten Mehrfachbeobachtungen nicht gut. Dies wird auf die beschriebene begrenzte Qualität der Aufnahmen und die damit verbundene Unsicherheit in den Intensitätsbestimmungen zurückgeführt. Auf eine weitere Verfeinerung mit anisotropen thermischen Parametern wurde verzichtet. Diese hätte sicher den R -Faktor noch herunter gedrückt, erschien aber bei hier nur gut viermal so vielen Beobachtungen wie zu bestimmenden Parametern als nicht gerechtfertigt (die Beobachtungen machen nur *ca.* 20% der maximal mit Kupferstrahlung erfassbaren Reflexe aus).

Die erhaltenen Parameter sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Eine Tabelle mit den beobachteten und berechneten Strukturformfaktoren kann von den Autoren angefordert werden. Fig. 1 zeigt die mit den endgültigen Vorzeichen gerechnete Elektronendichtefunktion und die Nummerierung der Atome.

Tabelle 1. Die Atomparameter

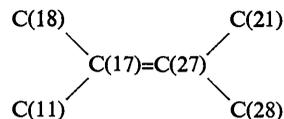
Standardabweichungen sind nur beim Bromatom angegeben. Bei den anderen Atomen betragen sie 0,002 für x und z , 0,003 für y und 0,5 für B . Mit den angegebenen B -Werten lautet der Ausdruck für den Temperaturfaktor $f_T = \exp(-B \sin^2 \theta / \lambda^2)$.

	x	y	z	B
Br	0,1142 (2)	1,1595 (4)	0,0961 (2)	9,75 (14)
O	0,533	0,584	0,101	10,1
N	0,454	0,510	0,097	6,6
C(11)	0,159	0,854	0,329	6,4
C(12)	0,078	0,841	0,250	6,9
C(13)	0,101	0,830	0,139	9,9
C(14)	0,169	0,946	0,121	6,3
C(15)	0,247	0,959	0,195	7,6

Tabelle 1 (Fort.)

	x	y	z	B
C(16)	0,218	0,987	0,300	7,3
C(17)	0,204	0,680	0,333	6,2
C(18)	0,139	0,543	0,315	6,3
C(19)	0,126	0,889	0,425	6,8
C(21)	0,334	0,487	0,358	6,1
C(22)	0,312	0,389	0,273	7,0
C(23)	0,325	0,476	0,171	7,3
C(24)	0,417	0,525	0,174	6,3
C(25)	0,457	0,610	0,265	9,0
C(26)	0,439	0,527	0,358	7,5
C(27)	0,284	0,653	0,371	6,3
C(28)	0,342	0,779	0,437	7,3
C(29)	0,329	0,397	0,454	6,9

Tabelle 2 enthält die Bindungslängen und Bindungswinkel, deren Diskussion sich in Anbetracht der hohen Standardabweichungen erübrigt. In Fig. 2 ist die molekulare Konformation und die Kristallstruktur mit den Wasserstoffbrücken dargestellt. Die Cyclohexanringe besitzen die Sesselform; die Methylgruppen C(19) und C(29) in den 1-Stellungen sind beide äquatorial. Die sechs Kohlenstoffatome an und neben der zentralen Doppelbindung



sind infolge sterischer Behinderung nicht koplanar. Die diedrischen Winkel zwischen den Bindungen C(11)–C(17) und C(27)–C(28) sowie zwischen C(18)–C(17) und C(27)–C(21) betragen 13 bzw. 26°. Durch zwei Wasserstoffbrücken OH...N der Länge 2,87 Å sind die Moleküle über ihre Oximgruppen zu zentrosymmetrischen Dimeren verknüpft. Genau dieser Typ von Dimerisierung und sonst keine weiteren Wasser-

Tabelle 2. Bindungslängen und Bindungswinkel

Die Standardabweichungen liegen bei 0,03 bis 0,04 Å und 2 bis 3°.

d_{AB} in Molekülhälfte				ABC in Molekülhälfte				
A	B	1	2	A	B	C	1	2
C(1)–C(2)		1,56 Å	1,45 Å	C(2)–C(1)–C(6)			109°	106°
C(2)–C(3)		1,61	1,64	C(2)–C(1)–C(7)			105	122
C(3)–C(4)		1,49	1,48	C(2)–C(1)–C(9)			108	111
C(4)–C(5)		1,50	1,52	C(6)–C(1)–C(7)			115	107
C(5)–C(6)		1,58	1,52	C(6)–C(1)–C(9)			110	105
C(6)–C(1)		1,56	1,65	C(7)–C(1)–C(9)			110	106
				C(1)–C(2)–C(3)			115	112
C(1)–C(7)		1,66	1,65	C(2)–C(3)–C(4)			111	109
C(1)–C(9)		1,51	1,55	C(3)–C(4)–C(5)			118	117
C(7)–C(8)		1,55	1,62	C(4)–C(5)–C(6)			110	112
				C(1)–C(6)–C(5)			111	112
C(14)–Br		2,05		C(1)–C(7)–C(7')			123	123
C(24)–N			1,27	C(1)–C(7)–C(8)			115	114
N—O			1,38	C(8)–C(7)–C(7')			119	122
				C(13)–C(14)–Br			111	
C(17)–C(27)		1,31		C(15)–C(14)–Br			109	
				C(23)–C(24)–N				119
				C(25)–C(24)–N				124
				C(24)–N—O				114

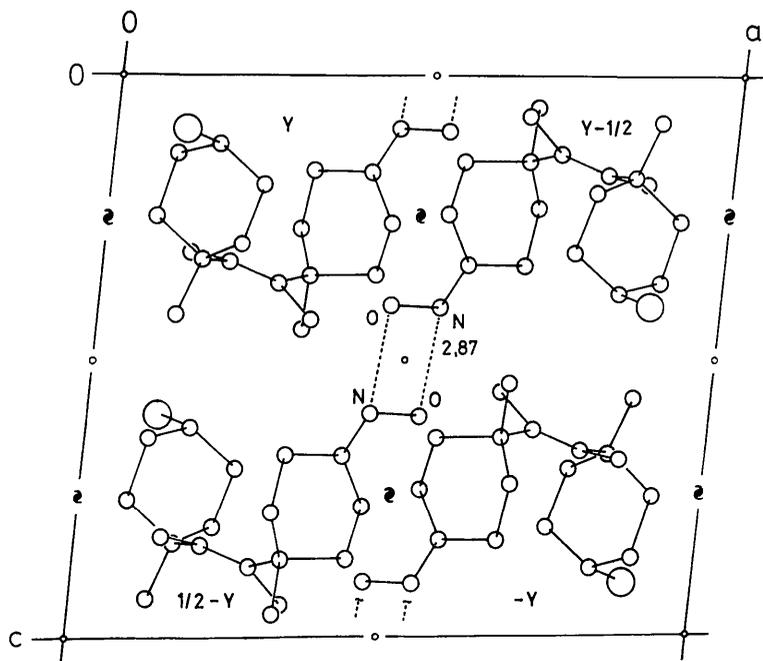


Fig. 2. Kristallstruktur bei Projektion nach [010].

stoffbrücken wurden auch in den Kristallstrukturen zweier anderer Oxime beobachtet: 'syn'-*p*-Chlorbenzaloxim (Folting, Lipscomb & Jerslev, 1964) und Dimethylglyoxim (Hamilton, 1961). Wegen der bifunktionellen Natur der letzteren Molekülstruktur führt hier die Verknüpfung allerdings schliesslich zu endlosen Ketten.

Herrn Professor Inhoffen danken wir für die Substanz, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für Förderung und dem Rechenzentrum der Technischen Hochschule Braunschweig und dem Deutschen Rechenzentrum in Darmstadt für Hilfe bei den Berechnungen.

Literatur

- FOLTING K., LIPSCOMB, W. N. & JERSLEV, B. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1263.
 HAMILTON, W. C. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 95.
 INHOFFEN, H. H., MÜLLER, K. D. & BRENDLER, O. (1966). *Liebigs Ann.* **694**, 31.
 MOOTZ, D. & MOOTZ, E. (1967). *Angew. Chemie* **79**, 408.
 MOOTZ, D. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 839.
 MOOTZ, D. & PUHL, H. (1965). Nicht veröffentlicht.
 STEWART, J. M. & HIGH, D. (1965). *X-ray-63: Program System for X-ray Crystallography*. The Departments of Chemistry at the Univ. of Washington, Seattle, and the Univ. of Maryland, College Park.