

Robert A. Welch Foundation of Houston, Texas. One of us (J.W.E.) is grateful to the National Science Foundation for a Traineeship during the period 1965–68. The IBM 7094 computer calculations were done at the Common Research Computer Facility, located in the Texas Medical Center, and supported by USPH Grant FR-00254.

References

- BENT, H. A. (1961). *Chem. Rev.* **61**, 275.
 BOND, W. L. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 375.
 BUGG, C., DESIDERATO, R. & SASS, R. L. (1964). *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 3157.
 BUGG, C. & SASS, R. L. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 591.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS, a FORTRAN Crystallographic Least-squares Program*. ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). *ORFFE, a FORTRAN Crystallographic Function and Error Program*. ORNL-TM-306, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104.
 DESIDERATO, R. & SASS, R. L. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 1.
 DEWAR, R. B. K. & STONE, A. (1965). *FAME, MAGIC, LINK, SYMPL*, Univ. of Chicago, Chicago, Illinois.
 DICKERSON, R. E. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 610.
 DYKE, M. & SASS, R. L. (1968). *J. Phys. Chem.* **72**, 266.
 EVANS, H. T. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 689.
 GOLDSTEIN, P., SEFF, K. & TRUEBLOOD, K. N. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 778.
 HOLDEN, J. R. & DICKERSON, C. (1968). *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 1975.
 HAUPTMAN, H. & KARLE, J. (1953). *Solution of the Phase Problem. I. The Centrosymmetric Crystal*. ACA Monograph No. 3. Pittsburgh: Polycrystal Book Service.
 KARLE, J. & KARLE, I. L. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 849.
 LADELL, J. (1965). *Norelco Reporter*, **12**, 35.
 SASS, R. L. & BUGG, C. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 282.
 SCHOMAKER, V., WASER, J., MARSH, R. E. & BERGMAN, G. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 600.
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175.
 STEWART, J. (1964). *X-ray 63*, Technical Report TR-64-6, Nos. 6-398, Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.
 WILLIAMS, J. K., WILEY, D. W. & MCKUSICK, B. C. (1962). *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 2216.

Acta Cryst. (1970) **B26**, 1362

Konformation und Kristallstruktur von 4,4-Dichlor-2a-aza-A-homo-cholestan-3-on, einem modifizierten Steroid mit ϵ -Lactamgruppierung

VON DIETRICH MOOTZ UND BERNHARD BERKING

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

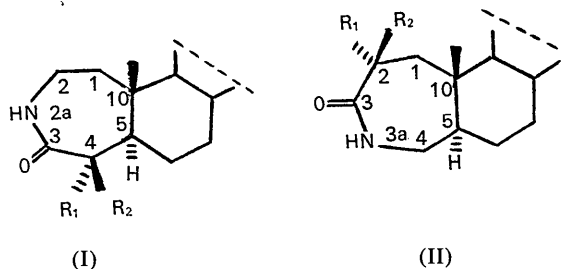
(Eingegangen am 22. April 69)

The compound 4,4-dichloro-2a-aza-A-homocholestan-3-one, $C_{27}H_{45}NOCl_2$, crystallizes in space group $P2_12_12_1$ with four molecules in the unit cell. The lattice parameters are $a=7.492$, $b=9.910$, and $c=35.889$ Å. The crystal structure has been determined from three-dimensional X-ray diffraction data collected on an automatic diffractometer. The final R index of 1148 observed independent reflexions was 0.079. In agreement with optical rotatory dispersion and circular dichroism of this and related compounds the ϵ -lactam ring is in the chair form, the configuration C–NH–CO–C being planar within the limits of error. A hydrogen bond $NH \cdots O=C$ links molecules into unlimited chains around screw axes parallel to a .

Einleitung

Für Konfigurationsbestimmungen optisch aktiver Lactone und Lactame durch Untersuchung ihrer optischen Rotationsdispersion (Crabbé, 1965) und ihres Zirkulardichroismus (Velluz, Legrand & Grosjean, 1965) scheint die Kenntnis der Konformation des heterocyclischen Ringes notwendige Voraussetzung zu sein (Wolf, 1966; Wolf & Schulze, 1967; Klyne, Scopes, Sheppard & Turner, 1968).

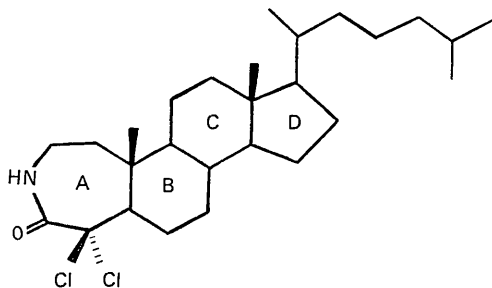
Für sechs konstitutionsisomere bzw. epimere α -chlorierte ϵ -Lactame, nämlich die 4-Chlor-2a-aza-3-ketone (Ia, b, c) und die 2-Chlor-3a-aza-3-ketone (IIa, b, c) der 5 α -Cholestanreihe (Wolf & Schulze, 1967) wurde



	a	b	c
R_1 :	Cl	Cl	H
R_2 :	Cl	H	Cl

von Wolf (1968) auf Grund vergleichender spektralpolarimetrischer Untersuchungen in methanolischer Lösung Sessel-Konformation des ϵ -Lactamringes mit C(10) als Spitze ermittelt und Halbsessel- und Boot-Konformation ausgeschlossen.

Dieser Befund und damit die Gültigkeit des verwendeten Korrelationsschemas (Wolf, 1968) sollte durch die Kristallstrukturanalyse eines Vertreters dieser Reihe, und zwar des 4,4-Dichlor-2a-aza-*A*-homo-cholestan-3-on (III=Ia), überprüft werden. Die Übertrag-



(III)

barkeit des Ergebnisses vom kristallinen auf den gelösten Zustand der Molekül erscheint zulässig, da der angegliederte Ring *B* des Steroidgerüsts und die zu erwartende Planarität der Gruppierung C–NH–CO–C eine gewisse konformative Starrheit des ϵ -Lactamringes bedingen.

Experimentelles und kristallographische Daten

Die Substanz kristallisiert aus Methanol mit einem Schmelzpunkt von 200 bis 202° in farblosen transparenten linealförmigen Kristallen. Weissenberg-Aufnahmen ergaben orthorhombische Symmetrie und die Raumgruppe $P2_12_12_1$. Die Gitterkonstanten wurden aus den gemessenen Diffraktometerwinkeln $(\theta, \chi, \varphi)_{\text{obs}}$ von 20 ausgesuchten Reflexen für den triklinen Fall berechnet, d.h. ohne Vorgabe von α, β, γ als rechte Winkel. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen wurden aus dem Grad der Übereinstimmung zwischen $(\theta, \chi, \varphi)_{\text{obs}}$ und $(\theta, \chi, \varphi)_{\text{calc}}$ geschätzt.

$$\begin{aligned} a &= 7,492(2) \text{ \AA} \\ b &= 9,910(4) \\ c &= 35,889(10) \end{aligned}$$

Bei einem Volumen von $V = 2664,8 \text{ \AA}^3$ und einer gemessenen Dichte von $D_m = 1,14 \text{ g.cm}^{-3}$ enthält die Elementarzelle vier (3,91) Molekeln $\text{C}_{27}\text{H}_{45}\text{NOCl}_2$ ($M = 470,6$) und $F(000)$ beträgt 1024.

Die Intensitätsdaten wurden auf einem automatischen Einkristall-Diffraktometer mit Lochstreifensteuerung der Firma Siemens im θ - 2θ -Betrieb nach der

Methode der sog. 5-Wert-Messung (Fa. Siemens, 1966) gesammelt. Dabei wurde Cu- $K\alpha$ -Strahlung und ein um die a -Achse justierter 0,24 mm langer Kristall mit einem Querschnitt von 0,10·0,06 mm² benutzt. Diese Dimensionen erschienen klein genug, um von einer Absorptionskorrektur ($\mu = 22,6 \text{ cm}^{-1}$) absehen zu können. Gemessen wurden alle Reflexe mit Glanzwinkeln unter 55°. Weissenberg-Aufnahmen hatten gezeigt, dass oberhalb dieses Wertes mit Sicherheit keine signifikanten Intensitäten zu erwarten waren. Die Verarbeitung des Ausgabelochstreifens führte zu 1148 beobachteten und zu 798 nicht beobachteten unabhängigen Strukturamplituden. Die entsprechende Unterscheidung sowie die vorherige Eliminierung einiger offensichtlich ungenauer Messungen erfolgten automatisch auf Grund von zählstatistischen Kriterien.

Strukturbestimmung und Verfeinerung

Die normale Pattersonfunktion erwies sich für eine schlüssige Interpretation als zu schwach konturiert. Zwei versuchte Methoden der Anschärfung, einmal für punktförmige Atome in Ruhe und einmal durch Berechnung einer $|F_o|$ -Pattersonfunktion, brachten jedoch Erfolg und erlaubten die Lokalisierung der beiden Chloratome bei:

$$\begin{aligned} x_1 &= 0,36; & y_1 &= 0,16; & z_1 &= 0,00; \\ x_2 &= 0,06; & y_2 &= 0,00; & z_2 &= 0,00. \end{aligned}$$

Diese Lösung mit speziellen Werten für drei der Koordinaten wurde durch Längen von 2,8 und 3,7 Å der beiden kürzesten Vektoren (beide asymmetrisch) gestützt, die sehr gut dem erwarteten intramolekularen Chlor–Chlor-Abstand und dem doppelten van der Waalschen Radius des Chloratoms entsprachen.

Durch sukzessive Fouriersynthesen und Strukturfactorberechnungen konnte die Struktur in drei Schritten vervollständigt werden. Hierbei wurde mit einem allgemeinen, isotropen thermischen Parameter von $B = 6,1 \text{ \AA}^2$ ein R -Faktor von 0,21 erzielt.

Sechs Verfeinerungszyklen mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate in der Blockdiagonalnäherung mit isotropen thermischen Parametern erniedrigten den R -Faktor auf 0,13, vier weitere Zyklen mit anisotropen Temperaturfaktoren auf 0,10. In einer Differenz-Fouriersynthese konnten 24 der vorhandenen 45 Wasserstoffatome gefunden werden, das sind alle ausser denen der Seitenkette und vier weiteren. Die Berücksichtigung ihrer konstant gehaltenen Strukturfactorbeiträge in zwei weiteren Zyklen führte zu einem R -Faktor von 0,079. Bei Einschluss auch der nicht beobachteten Reflexe war der R -Faktor 0,150. In diesem Stadium wurde aus wirtschaftlichen Gründen die Verfeinerung beendet, obwohl mehrere thermische Parameter von Atomen in der Seitenkette ihre Endwerte offensichtlich noch nicht erreicht hatten.

Als Atomformfaktoren für Chlor, Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff wurden die von Hanson, Herman, Lea & Skillman (1964) angegebenen Werte benutzt, für Wasserstoff die von Stewart, Davidson & Simpson (1965). Die Strukturamplituden wurden bewichtet nach $w=1$ bzw. $(18)^2/|F_o|^2$ für $|F_o| < 18$ bzw. ≥ 18 . Nullreflexe wurden aus der Verfeinerung herausgenommen.

Tabelle 1 enthält die Koordinaten der 31 Nicht-Wasserstoffatome, Tabelle 2 die zugehörigen anisotropen thermischen Parameter, Tabelle 3 die Parameter der lokalisierten Wasserstoffatome und Tabelle 4 die beobachteten und berechneten Strukturformfaktoren. Fig. 1 zeigt die abschliessend berechnete Elektronendichtefunktion.

Tabelle 1. Die Atomlagen und ihre Standardabweichungen

x, y, z sind die Koordinaten in Bruchteilen der Achsenlängen.

	x	y	z
Cl(1)	0,3717 (4)	0,1567 (2)	-0,0008 (1)
Cl(2)	0,0575 (3)	-0,0051 (3)	0,0033 (1)
O	0,3102 (8)	-0,1995 (6)	-0,0035 (2)
N	0,5454 (9)	-0,1231 (8)	0,0272 (2)
C(1)	0,5611 (12)	-0,0112 (10)	0,0906 (2)

Table 1 (Fort.)

x, y, z sind die Koordinaten in Bruchteilen der Achsenlängen

	x	y	z
C(2)	0,6391 (13)	-0,0332 (11)	0,0505 (3)
C(3)	0,3763 (13)	-0,1104 (9)	0,0152 (2)
C(4)	0,2744 (11)	0,0228 (9)	0,0254 (2)
C(5)	0,2465 (10)	0,0560 (8)	0,0671 (2)
C(6)	0,1010 (13)	0,1584 (9)	0,0723 (2)
C(7)	0,0332 (12)	0,1619 (9)	0,1133 (2)
C(8)	0,1863 (12)	0,1940 (9)	0,1398 (2)
C(9)	0,3409 (11)	0,0881 (8)	0,1325 (2)
C(10)	0,4088 (10)	0,0908 (8)	0,0919 (2)
C(11)	0,4922 (12)	0,1063 (11)	0,1635 (3)
C(12)	0,4251 (13)	0,1135 (10)	0,2038 (2)
C(13)	0,2731 (12)	0,2176 (8)	0,2090 (2)
C(14)	0,1271 (12)	0,1843 (8)	0,1790 (2)
C(15)	-0,0338 (13)	0,2710 (11)	0,1914 (2)
C(16)	-0,0224 (15)	0,2647 (15)	0,2352 (3)
C(17)	0,1641 (14)	0,2057 (11)	0,2453 (2)
C(18)	0,3506 (14)	0,3584 (10)	0,2040 (3)
C(19)	0,4863 (13)	0,2341 (10)	0,0824 (3)
C(20)	0,2427 (17)	0,2670 (13)	0,2814 (3)
C(21)	0,4249 (16)	0,2138 (15)	0,2921 (3)
C(22)	0,0971 (23)	0,2049 (20)	0,3154 (4)
C(23)	0,1435 (28)	0,2822 (23)	0,3443 (5)
C(24)	-0,0233 (23)	0,2416 (16)	0,3746 (4)
C(25)	-0,0324 (23)	0,1022 (13)	0,3919 (4)
C(26)	0,1459 (27)	0,0445 (17)	0,4050 (4)
C(27)	-0,1732 (25)	0,1021 (15)	0,4234 (3)

Tabelle 2. Die anisotropen thermischen Parameter U_{ik}

Die Werte sind mit 0,001 zu multiplizieren, die Einheit ist Å^2 . Der Ausdruck für den Temperaturfaktor f_T lautet

$$f_T = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^2 + 2U_{12}hka^*b^* + \dots)]$$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Cl(1)	97 (1)	74 (1)	69 (1)	-10 (1)	16 (1)	15 (1)
Cl(2)	67 (2)	97 (2)	77 (1)	3 (1)	-14 (1)	-17 (1)
O	91 (4)	66 (4)	132 (5)	-3 (4)	-10 (5)	-20 (5)
N	63 (4)	80 (5)	74 (4)	3 (4)	-5 (4)	-12 (4)
C(1)	65 (6)	97 (7)	70 (5)	7 (6)	8 (5)	-15 (5)
C(2)	67 (6)	106 (7)	97 (6)	16 (6)	10 (6)	-14 (6)
C(3)	77 (6)	62 (5)	65 (5)	15 (6)	21 (5)	6 (4)
C(4)	68 (5)	67 (5)	63 (4)	-8 (5)	-3 (4)	11 (5)
C(5)	41 (4)	70 (5)	51 (4)	0 (5)	-1 (4)	-4 (4)
C(6)	81 (6)	84 (6)	64 (5)	28 (6)	-20 (5)	-3 (5)
C(7)	71 (6)	84 (6)	75 (5)	15 (6)	-18 (5)	-1 (5)
C(8)	71 (6)	66 (5)	68 (5)	27 (5)	-1 (5)	2 (4)
C(9)	50 (5)	67 (5)	63 (5)	5 (5)	-4 (4)	12 (4)
C(10)	47 (5)	58 (5)	72 (5)	9 (5)	2 (4)	-5 (4)
C(11)	57 (6)	108 (7)	87 (6)	15 (6)	-13 (5)	-21 (6)
C(12)	84 (7)	94 (7)	73 (5)	8 (6)	-12 (5)	-12 (5)
C(13)	69 (5)	59 (5)	71 (5)	4 (5)	-3 (5)	-1 (4)
C(14)	70 (6)	64 (5)	60 (4)	6 (5)	5 (5)	2 (4)
C(15)	78 (6)	116 (8)	63 (5)	21 (7)	8 (5)	-9 (6)
C(16)	91 (7)	174 (12)	91 (7)	22 (9)	-9 (7)	14 (8)
C(17)	96 (7)	104 (7)	60 (5)	27 (7)	7 (5)	13 (5)
C(18)	95 (7)	73 (6)	102 (7)	9 (7)	-1 (7)	-14 (6)
C(19)	81 (6)	94 (7)	83 (6)	-25 (6)	4 (5)	-8 (6)
C(20)	115 (8)	142 (10)	76 (6)	32 (9)	2 (6)	-17 (7)
C(21)	105 (9)	169 (11)	93 (7)	21 (10)	-20 (7)	-5 (8)
C(22)	172 (14)	233 (16)	122 (10)	34 (16)	-25 (10)	-35 (12)
C(23)	187 (17)	229 (20)	239 (18)	31 (20)	-15 (17)	-35 (17)
C(24)	179 (14)	149 (12)	188 (14)	34 (14)	33 (12)	35 (11)
C(25)	208 (15)	121 (10)	118 (9)	4 (12)	29 (10)	-4 (8)
C(26)	236 (17)	170 (13)	132 (10)	34 (16)	0 (13)	1 (10)
C(27)	219 (16)	168 (12)	87 (7)	-34 (14)	33 (10)	4 (8)

Tabelle 4. Beobachtete und berechnete Strukturformfaktoren

Die einzelnen Spalten bedeuten jeweils 1, |0|F_o|, |0|F_c| und 1000(a/360). Die Nullreflexe folgen den beobachteten Reflexen nach dem Trennungsstrich.

Table with multiple columns containing numerical data for various reflections, including observed and calculated structure factors. The table is organized into sections based on Miller indices (e.g., 0,0,L, 0,1,L, 0,2,L, 0,3,L, 0,4,L).

Befund beiträgt, konnte aus Gründen rechentechnischer Beschränkung nicht untersucht werden. Die unbefriedigenden und als einzige von Standardwerten signifikant verschiedenen Bindungsgrößen in der Kette C(20)-C(22)-C(23)-C(24) legen so etwas jedoch nahe. Ein hier als Eingriff in die Verfeinerung einmal vorgenommener Ausgleich durch Koordinatenänderung der beiden mittleren Atome war offensichtlich keine geeignete Behandlung des Problems, da er durch die nachfolgenden Zyklen wieder rückgängig gemacht wurde.

Alle anderen Bindungslängen und Bindungswinkel sind bei Berücksichtigung ihrer Fehlerbreite als normal zu bezeichnen. So ist die mittlere Länge aller C-C-Einfachbindungen im und unmittelbar am Steroidgerüst 1,548 Å mit einer geschätzten Standardabweichung von 0,027 Å. Die Mittelwerte der Bindungswinkel in den verschiedenen Ringen betragen 118,2° für den Ring A, 109,9° für den Ring B, 111,5° für den Ring C und 103,8° für den Ring D. Von den beiden C-Cl-Bindungen ist die axiale mit 1,783 Å etwas kürzer als die äquatoriale (1,829 Å). Ein entsprechender Unterschied

Tabelle 4 (Fort.)

2,1,1.L	15	42	42	169	24	0	79	198	19	0	35	779	4	23	71	228	2	24	4	110	3	34	62	214			
22	50	82	35	17	0	17	104		22	41	14	883	5	50	43	157	3	48	57	924	4	34	11	226			
31	0	25	825						23	0	28	768	11	30	38	781	4	35	42	122	6	0	35	69			
32	0	74	60						24	58	56	212	12	0	16	226	6	0	59	180	7	39	89	167			
33	30	56	162						25	63	806	16	0	62	97	256	0	0	0	0	8	53	0	136			
									26	57	38	104	16	0	44	197	0	0	0	0	10	0	38	235			
									27	32	18	930	19	32	18	930	5	53	59	245	12	53	44	977			
16	46	88	774						28	0	70	776	24	0	70	776	6	46	51	595							
26	59	55	850						29	4	22	987	2	56	13	71	25	0	38	135	12	34	34	0			
32	55	68	986						30	9	42	936	7	30	30	228	26	28	42	239	0	42	995	2			
34	0	36	982						31	23	13	847	8	47	34	927	10	48	39	2	18	16	30	0			
36	80	30	57						32	13	60	49	959	15	0	44	818	28	56	44	784	20	46	15	0		
									33	60	45	48	16	45	98	52	0	0	18	0	4	41	67	999			
									34	32	60	849	17	49	52	161	1	5,3,L	23	60	88	245	5	0	7		
									35	17	54	66	879	19	38	77	174	1	5,3,L	24	0	0	0	7	18		
									36	46	42	235	20	37	58	97	10	33	71	145	25	58	60	245	8		
									37	51	79	244	21	0	55	898	15	30	49	792	11	51	69	970	6,1,L		
									38	0	54	885	22	0	55	898	10	10	51	56	42	1	47	5	165	12	
									39	0	12	990	14	35	50	40	0	19	61	76	754	5	60	39	765	13	
									40	0	10	749	1	41	48	133	21	61	77	71	9	0	45	942	14	0	
									41	40	20	909	2	0	13	119	23	0	13	119	17	38	53	203	7	0	
									42	39	26	854	6	39	42	905	24	54	51	783	19	47	48	148	16	0	
									43	3	56	4	187	9	42	37	92	26	53	66	782	21	0	31	880	17	0
									44	4	31	48	93	10	49	74	846	27	29	32	970	22	0	72	45	18	
									45	5	0	11	970	12	0	79	210	23	53	45	966	23	53	45	966	18	
									46	0	12	990	14	35	50	40	0	5,4,L	24	52	58	968	24	52	58	968	0
									47	7	0	16	900	15	0	59	111	7	0	16	924	0	20	36	749	7,1,L	
									48	8	17	853	16	0	33	945	12	0	17	934	17	0	17	934	17	0	
									49	9	44	14	892	17	0	70	215	14	51	65	220	3	0	38	754	2	
									50	10	50	14	10	18	47	18	799	15	31	47	239	7	0	29	915	4	
									51	11	0	29	886	19	0	13	246	16	51	102	83	15	51	79	179	5	
									52	12	50	14	752	20	11	17	816	18	32	71	145	16	45	96	886	6	
									53	21	18	32	759	21	18	32	759	19	0	13	199	17	38	53	203	7	
									54	18	50	60	164	18	44	41	238	20	50	60	164	18	44	41	238	16	
									55	0	43	189	21	42	27	42	19	0	8	843	10	0	8	843	10	0	
									56	21	53	19	749	0	37	45	999	22	50	17	785	20	60	62	904	11	
									57	4	0	1	0	1	51	70	786	23	24	7	144	22	60	43	1	12	
									58	2	0	25	63	24	0	25	63	24	0	35	114	23	29	40	761	13	
									59	3	0	75	249	3	0	42	792	25	0	15	774	25	0	15	774	14	
									60	5	0	43	189	4	0	43	189	26	0	43	189	26	0	43	189	16	
									61	6	46	23	122	7	45	52	32	1	23	55	176	0	27	0	27	0	
									62	7	37	54	215	12	52	51	838	3	46	58	915	0	25	21	749	7,2,L	
									63	8	0	13	117	13	20	68	808	5	55	35	209	1	29	41	876	0	
									64	9	43	27	850	14	0	55	927	10	0	18	881	2	0	18	881	2	
									65	10	61	95	214	10	4	59	132	12	0	28	125	6	56	56	24	0	
									66	11	21	33	941	16	58	34	243	13	40	46	235	5	0	21	980	0	
									67	12	0	21	112	17	27	29	234	14	35	30	133	6	0	64	169	0	
									68	13	0	40	224	18	51	54	845	15	0	27	44	7	0	70	94	0	
									69	14	46	36	73	19	50	38	877	16	18	46	956	8	0	70	171	0	
									70	15	0	33	34	20	0	18	183	17	20	43	922	0	0	21	764	0	
									71	0	43	189	21	0	31	716	18	21	6	25	10	0	32	869	10	0	
									72	0	49	12	0	0	0	12	123	20	0	32	929	11	0	74	4	0	
									73	18	35	57	861	0	38	21	0	0	31	40	857	12	0	70	152	0	
									74	0	38	228	1	24	6	182	1	18	32	847	22	26	22	140	13	0	
									75	2	60	65	892	2	17	11	772	0	26	29	749	22	34	31	942	14	
									76	23	52	60	164	3	15	32	213	1	18	32	847	22	34	31	942	16	
									77	24	45	37	493	4	35	30	816	2	35	23	988	16	32	21	247	0	
									78	25	0	43	893	3	51	8	837	0	51	75	0	0	51	75	0	0	
									79	26	29	51	193	4	43	20	215	1	61	68	750	0	61	68	750	0	
									80	29	39	30	790	2	39	3	0	5	55	73	861	2	0	21	47	0	
									81	3	0	6	249	6	57	33	229	3	44	66	923	1	11	28	149	0	
									82	0	0	999	7	0	19	984	4	0	24	947	2	34	66	238	0		
									83	8	10	29	0	8	33	70	881	5	29	73	891	3	28	59	779	0	
									84	9	28	59	249	9	36	39	793	9	45	27	208	5	36	78	908	0	
									85	10	49	43	999	11	0	4	928	10	55	67	861	6	0	78	765	0	
									86	12	33	9	0	12	57	46	944	12	11	39	772	7	0	37	242	0	
									87	5	0	16	232	13	7	10	749	13	31	56	235	0	0	22	137	0	
									88	6	32	22	927	14	26	2	9	14	33	52	75	15	0	36	768	0	
									89	7	0	35	185	15	0	19	249	15	37	18	20	16	0	27	875	10	
									90	12	50	32	221	16	0	7	999	16	34	14	909	17	24	36	232	11	
									91	13	57	62	927	17	23	30	249	17	0	5	71	18	30	57	983	12	
									92	19	45	39	142	18	0	10	0										

Tabelle 5. *Intramolekulare Bindungslängen in Å mit Standardabweichungen*

Cl(1)–C(4)	1,783 (9)	C(12)–C(13)	1,547 (13)
Cl(2)–C(4)	1,829 (9)	C(13)–C(14)	1,567 (12)
O—C(3)	1,214 (10)	C(14)–C(8)	1,481 (11)
N—C(2)	1,409 (12)	C(14)–C(15)	1,546 (13)
N—C(3)	1,344 (12)	C(15)–C(16)	1,575 (13)
C(1)–C(2)	1,566 (12)	C(16)–C(17)	1,557 (16)
C(3)–C(4)	1,569 (12)	C(17)–C(13)	1,543 (12)
C(4)–C(5)	1,546 (10)	C(13)–C(18)	1,522 (13)
C(5)–C(10)	1,545 (11)	C(10)–C(19)	1,571 (13)
C(5)–C(6)	1,501 (12)	C(20)–C(21)	1,513 (17)
C(6)–C(7)	1,558 (12)	C(20)–C(22)	1,746 (19)
C(7)–C(8)	1,523 (12)	C(22)–C(23)	1,337 (26)
C(8)–C(9)	1,585 (12)	C(23)–C(24)	1,705 (26)
C(9)–C(10)	1,546 (11)	C(24)–C(25)	1,516 (20)
C(9)–C(11)	1,598 (12)	C(25)–C(26)	1,527 (25)
C(10)–C(1)	1,525 (12)	C(17)–C(20)	1,549 (14)
C(11)–C(12)	1,535 (13)	C(25)–C(27)	1,545 (22)

(1,809 und 1,837 Å) wurde im 2,3-Bis-(*cis*-4-chlor-1-methylcyclohexyl)-*trans*-2-buten (Mootz, 1968) beobachtet, wo die Chloratome an verschiedenen Kohlenstoffatomen sitzen. In beiden Fällen ist die Signifikanz dieses Unterschiedes jedoch fraglich. Der C–Cl-Abstand in einem anderen α -Chlorlactam, dem α -Chlor- δ -valerolactam (Romers, Rutten, van Driel & Sanders, 1967), beträgt 1,815(10) Å. Die Bindungsgrößen in der Lactamgruppierung C–NH–CO–C sind im zuletzt genannten Lactam, im hier untersuchten Steroid-Lactam und im ϵ -Caprolactam (Okaya, Tomiie & Nitta, 1964; Okaya, 1969) zum Teil unterschiedlich, worauf

im einzelnen wegen der relativ hohen Standardabweichungen und wegen der im letzteren Fall noch nicht beendeten Verfeinerung nicht eingegangen werden soll.

Der ϵ -Lactamring, der die Stelle des Ringes *A* im Steroidgerüst einnimmt, ist in Fig. 3 in verschiedenen Projektionen dargestellt. Er besitzt Sesselkonformation. Dieses wichtigste Ergebnis der Strukturanalyse bestätigt die aus spektralanalytischen Untersuchungen gezogenen Schlüsse von Wolf (1968). Das Atom C(10) bildet die Spitze des Sessels, die Atome C(3) und N die untere Kante. Die Lactamgruppierung C–NH–CO–C ist planar (das Proton am Stickstoffatom wurde allerdings nicht lokalisiert), ebenso wie im Grundkörper ϵ -Caprolactam (Okaya, Tomiie & Nitta, 1964; Okaya, 1969).

Quantitative Angaben zur Planarität dieses und anderer Molekülteile und von Atomabständen zu verschiedenen Ausgleichsebenen sind in den Tabellen 8, 9 und 10 enthalten. Es fällt auf, dass auch noch das äquatoriale Chloratom Cl(2) gut in der mittleren Ebene *A*1 durch die Lactamgruppierung liegt. Neben den Bindungslängen und Bindungswinkeln und neben den Abständen der Tabelle 9 werden Feinheiten der molekularen Konformation in anschaulicher Art durch die Winkel zwischen aufeinanderfolgenden Ebenen der Tabelle 8 beschrieben. Fig. 4 zeigt eine Seitenansicht des Moleküls mit einigen dieser interplanaren Winkel. Sie sind alle grösser als der einfache Modellwert von 120°. Das zeigt eine Abflachung des Steroidskeletts an, wie sie

Tabelle 6. *Intramolekulare Bindungswinkel*

Die Standardabweichungen betragen 0,5–0,8° für die Winkel zwischen den Atomen des Steroidgerüsts und 0,85–1,6° für die Winkel zwischen den Atomen der Seitenkette.

Cl(1)–C(4)–Cl(2)	104,3°	C(13)–C(14)–C(8)	115,4°
Cl(1)–C(4)–C(3)	107,7	C(14)–C(8)–C(9)	109,4
Cl(1)–C(4)–C(5)	114,1	C(7)–C(8)–C(14)	110,8
Cl(2)–C(4)–C(3)	101,8		
Cl(2)–C(4)–C(5)	109,4	C(8)–C(14)–C(15)	118,1
		C(13)–C(14)–C(15)	103,3
O—C(3)–N	119,6	C(14)–C(15)–C(16)	102,9
O—C(3)–C(4)	122,8	C(15)–C(16)–C(17)	107,1
C(10)–C(1)–C(2)	113,6	C(16)–C(17)–C(13)	104,5
C(1)–C(2)–N	116,5	C(17)–C(13)–C(14)	101,1
C(2)–N—C(3)	126,9	C(12)–C(13)–C(17)	116,1
N—C(3)–C(4)	117,5		
C(3)–C(4)–C(5)	118,1	C(12)–C(13)–C(18)	108,4
C(4)–C(5)–C(10)	119,9	C(14)–C(13)–C(18)	112,3
C(5)–C(10)–C(1)	115,0	C(17)–C(13)–C(18)	111,8
		C(1)–C(10)–C(19)	108,4
C(4)–C(5)–C(6)	111,2	C(5)–C(10)–C(19)	111,6
C(10)–C(5)–C(6)	110,5	C(9)–C(10)–C(19)	109,9
C(5)–C(6)–C(7)	111,6		
C(6)–C(7)–C(8)	110,4	C(13)–C(17)–C(20)	118,5
C(7)–C(8)–C(9)	108,0	C(16)–C(17)–C(20)	112,8
C(8)–C(9)–C(10)	112,6	C(17)–C(20)–C(21)	114,7
C(9)–C(10)–C(5)	106,3	C(17)–C(20)–C(22)	102,0
C(9)–C(10)–C(1)	105,3	C(21)–C(20)–C(22)	105,3
		C(20)–C(22)–C(23)	100,2
C(10)–C(9)–C(11)	114,9	C(22)–C(23)–C(24)	99,8
C(8)–C(9)–C(11)	109,2	C(23)–C(24)–C(25)	120,6
C(9)–C(11)–C(12)	115,4	C(24)–C(25)–C(26)	115,3
C(11)–C(12)–C(13)	112,6	C(24)–C(25)–C(27)	109,3
C(12)–C(13)–C(14)	107,0	C(26)–C(25)–C(27)	111,9

Tabelle 7. Bindungslängen (Å), an denen Wasserstoffatome beteiligt sind

C(1)—H(11)	0,67	C(11)—H(112)	1,16
C(1)—H(12)	0,77	C(12)—H(121)	0,83
C(2)—H(21)	0,87	C(14)—H(14)	1,05
C(2)—H(22)	0,67	C(15)—H(151)	1,09
C(5)—H(5)	1,06	C(15)—H(152)	0,80
C(6)—H(61)	0,76	C(16)—H(161)	0,88
C(6)—H(62)	1,07	C(17)—H(17)	0,99
C(7)—H(71)	1,02	C(18)—H(181)	1,02
C(7)—H(72)	0,95	C(18)—H(182)	0,99
C(8)—H(8)	0,93	C(19)—H(191)	1,24
C(9)—H(9)	1,08	C(19)—H(192)	0,88
C(11)—H(111)	0,72	C(19)—H(193)	0,92

auch in anderen Fällen beobachtet wurde (z.B. Cooper & Norton, 1968).

Tabelle 10 enthält Ausgleichsebenen und Abstände

für eine Untersuchung der Konformation des Ringes *D*. Ein fünfgliedriger Ring kann als symmetrischer Grenzfall planar sein oder die Form eines Briefumschlages (vier Atome in einer Ebene, das fünfte ausserhalb dieser Ebene) oder eines Halbsessels haben (zweizählige Symmetriachse durch ein Atom und den Mittelpunkt der gegenüberliegenden Bindung). Im vorliegenden Fall scheidet Planarität aus (Abstände von *D2* zu gross), und auch die Beschreibung durch die Briefumschlagform mit C(14) bzw. C(13) als herausragenden Punkten und den Vieratomebenen *D6* bzw. *D7* erscheint unbefriedigend. Vorzeichen und Grössen der Atomabstände von *D2* und von *D4* sowie die annähernde Parallelität von *D2* und *D4* weisen dagegen auf eine fast ideale Halbsesselkonformation hin.

In Fig. 5 ist die Anordnung der Moleküle im Kristall dargestellt. Sie wird vorwiegend durch die längli-

Tabelle 8. Ausgleichsebenen von der Form $Px + Qy + Rz = S$.

x, y, z gelten in Å und beziehen sich auf die kristallographischen Achsen.

Ebene	Atome		<i>P</i>	<i>Q</i>	<i>R</i>	<i>S</i>
A1	C(2), C(3), C(4), O, N		-2,64	-4,37	29,64	-0,06
A2	C(1), C(2), C(4), C(5)		1,98	9,50	3,84	0,71
A3	C(1), C(5), C(10)		-3,10	-4,97	27,28	0,79
B1	C(5), C(6), C(10)		-2,89	-5,45	26,59	0,77
B2	C(6), C(7), C(9), C(10)		1,98	9,52	3,21	1,96
B3	C(7), C(8), C(9)		-2,99	-6,04	24,60	1,71
C1	C(8), C(9), C(11)		-3,51	-6,56	21,01	1,01
C2	C(8), C(11), C(12), C(14)		2,18	9,42	3,72	2,72
C3	C(12), C(13), C(14)		-3,38	-6,08	23,26	2,61
D1	C(13), C(14), C(15)		-2,46	-7,48	20,36	1,95

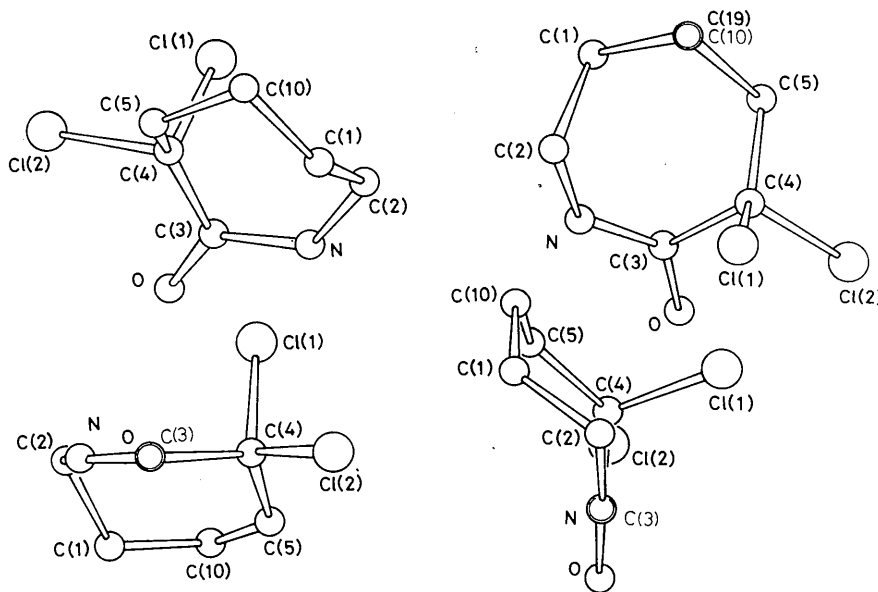


Fig. 3. Projektionen des ϵ -Lactamringes parallel zur *c*-Achse (links oben), zur Bindung C(19)—C(10) (rechts oben), zur Bindung O=C(3) (links unten) und zur Bindung N—C(3) (rechts unten).

che Form der Moleküle und durch intermolekulare Wasserstoffbrücken $\text{NH}\cdots\text{O}$ der Länge 2,78 Å bestimmt. Diese verknüpfen benachbarte Moleküle um

Schraubenachsen herum zu in Richtung der a -Achse unendlichen Verbänden.

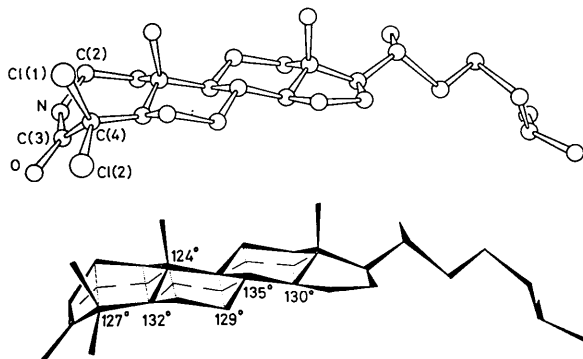


Fig. 4. Seitenansicht des Moleküls und einige interplanare Winkel des Steroidgerüsts.

Die Berechnungen der Gitterkonstanten, des Diffraktometer-Steuerstreifens und der Strukturamplituden erfolgten auf der Electrologica X1 und der ICT 1907 des Rechenzentrums der Technischen Universität Braunschweig. Für die eigentliche Strukturanalyse wurde das Programmsystem X-ray 63 (Stewart & High, 1965) auf der IBM 7094 des Deutschen Rechenzentrums in Darmstadt benutzt. Die Autoren danken beiden Rechenzentren für Hilfe und Rechenzeit, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Stiftung Volkswagenwerk für Leihgaben, Sachbeihilfen und ein Stipendium und den Herren Dozent Dr H. Wolf und Dr K. Schulze vom Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Braunschweig für die Anregung zu dieser Untersuchung und eine Probe der Substanz.

Tabelle 9. Abstände (Å) einiger Atome von den Ausgleichsebenen

Die kursiv gedruckten Werte sind Abstände von Atomen, die an der Ebenengleichung beteiligt sind.

	A1	A2	A3	B1	B2	B3	C1	C2	C3
Cl(1)	1,63	-1,52	2,74	2,71					
Cl(2)	-0,03	0,66	0,85	0,82					
O	-0,01		0,85	0,67					
N	0,03	0,90	1,12	0,95					
C(1)	-1,32	0,05	0,0	-0,08	0,66	1,09			
C(2)	-0,02	-0,05	1,22	1,09	0,84				
C(3)	0,00	1,07	0,99	0,84					
C(4)	0,01	0,05	1,06	1,01					
C(5)	-1,16	-0,05	0,0	0,0	0,72	1,13			
C(6)	-1,25	-0,72	-0,08	0,0	0,02	1,19		0,74	
C(7)		-0,46	-1,39	-1,27	-0,02	0,0	-0,19	0,70	1,08
C(8)			-1,48	-1,35	-0,71	0,0	0,0	-0,04	1,17
C(9)		-0,29	-1,33	-1,29	0,02	0,0	0,0		1,22
C(10)	-1,31	-0,61	0,0	0,0	-0,02	1,22		0,63	
C(11)					-0,56	-0,20	0,0	0,03	1,12
C(12)					-0,63	-1,35	-1,04	-0,04	0,0
C(13)						-1,30	-0,99	-0,70	0,0
C(14)					-0,63	-1,20	-1,10	0,04	0,0
C(15)						-1,46	-1,35	-0,47	-0,30
C(16)									-1,32
C(17)								-0,49	-1,29
C(18)									1,23
C(19)			1,21	1,26	-1,50				

Tabelle 10. Gleichungen der Ausgleichsebenen und Abstände der Atome von diesen Ebenen beim Cyclopentanring

Die kursiv gedruckten Werte sind Abstände von Atomen, die nicht an der Ebenengleichung beteiligt sind.

Ebene	Atome	P	Q	R	S
D2	C(13), C(14), C(15), C(16), C(17)	2,19	9,45	-2,64	1,82
D3	C(13), C(14), C(15), C(16)	1,77	9,42	-7,19	0,90
D4	C(13), C(14), C(15), C(17)	2,16	9,46	-2,48	1,85
D5	C(13), C(14), C(16), C(17)	1,35	9,64	-5,27	1,14
D6	C(13), C(15), C(16), C(17)	1,79	9,55	4,35	3,42
D7	C(14), C(15), C(16), C(17)	3,60	8,64	-3,25	1,52

Atome	D2	D3	D4	D5	D6	D7
C(13)	-0,28	-0,14	-0,28	-0,22	-0,06	-0,67
C(14)	0,28	0,22	0,28	0,14	0,65	0,05
C(15)	-0,16	-0,22	-0,16	-0,42	0,06	-0,08
C(16)	-0,01	0,13	-0,02	-0,14	-0,09	0,08
C(17)	0,17	0,43	0,16	0,23	0,09	-0,05

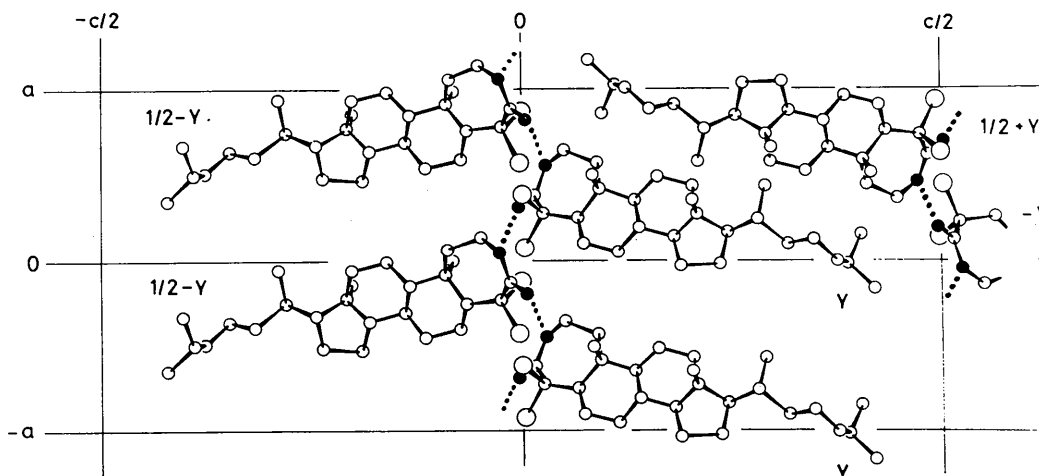


Fig. 5. Die Anordnung der Moleküle im Kristall bei Projektion parallel zur b -Achse. Die gepunkteten Linien sind Wasserstoffbrücken $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}$.

Literatur

- COOPER, A. & NORTON, D. A. (1968). *Acta Cryst.* B24, 811.
- CRABBÉ, P. (1965). *Optical Rotatory Dispersion and Circular Dichroism in Organic Chemistry*. San Francisco: Holden-Day.
- FA. SIEMENS (1966). Eg-Anleitung 4850.
- HANSON, H. P., HERMAN, F., LEA, J. D. & SKILLMAN, S. (1964). *Acta Cryst.* 17, 1040.
- KLYNE, W., SCOPES, P. M., SHEPPARD, R. C. & TURNER, S. (1968). *J. Chem. Soc. (C)*, 16, 1954.
- MOOTZ, D. (1968). *Acta Cryst.* B24, 839.
- OKAYA, Y. (1969). Privatmitteilung.
- OKAYA, Y., TOMIE, Y. & NITTA, I. (1964). Vortrag J-5 auf der Jahrestagung der American Crystallographic Association in Bozeman, Montana.
- ROMERS, C., RUTTEN, E. W. M., VAN DRIEL, C. A. A. & SANDERS, W. W. (1967). *Acta Cryst.* 22, 893.
- 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.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* 42, 3175.
- VELLIZ, L., LEGRAND, M. & GROSJEAN, M. (1965). *Optical Circular Dichroism*. Weinheim/Bergstr.: Verlag Chemie.
- WOLF, H. (1966). *Tetrahedron Letters*, 42, 5151.
- WOLF, H. (1968). Vortrag auf der Chemiedozenten-Tagung in Hamburg.
- WOLF, H. & SCHULZE, K. (1967). Unveröffentlichte Arbeiten.