

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 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

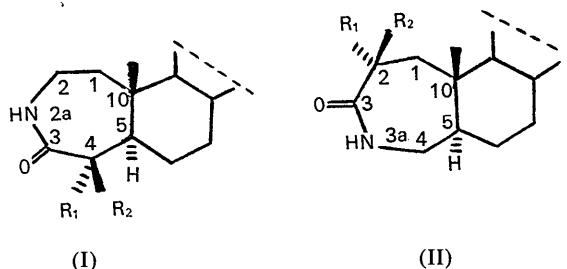
(Eingegangen am 22. April 69)

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 $c = 35.889 \text{ \AA}$. 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 $\text{NH} \cdots \text{O}=\text{C}$ 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 Zirkular-dichroismus (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 5α -Cholestanreihe (Wolf & Schulze, 1967) wurde

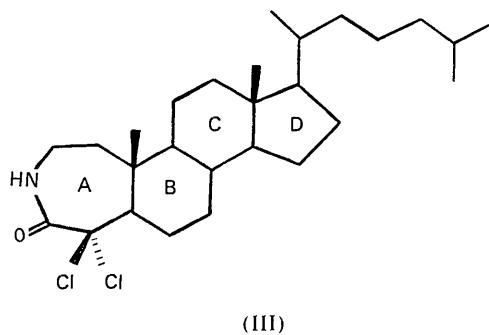


	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
R_1 :	Cl	Cl	H
R_2 :	Cl	H	Cl

von Wolf (1968) auf Grund vergleichender spektropolarimetrischer 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-

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 ungenaue Messungen erfolgten automatisch auf Grund von zählstatistischen Kriterien.



barkeit des Ergebnisses vom kristallinen auf den gelösten Zustand der Molekül erscheint zulässig, da der angegliederte Ring *B* des Steroidgerüstes 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 linealformigen Kristallen. Weissenberg-Aufnahmen ergaben orthorhomatische 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) Moleküle $C_{27}H_{45}NOCl_2$ ($M = 470,6$) und $F(000)$ beträgt 1024.

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

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 $|F_0|$ -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 von der Waalschen Radius des Chloratoms entsprachen.

Durch sukzessive Fouriersynthesen und Strukturfaktorberechnungen 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 Blockdiagonannäherung 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 Strukturfaktorbeiträge 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. $(18)^2/|F_0|^2$ für $|F_0| < 18$ 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 Strukturfaktoren. Fig. 1 zeigt die abschliessend berechnete Elektronendichte-funktion.

Tabelle 1. Die Atomlagen und ihre Standardabweichungen

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

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
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

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
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 \AA^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)

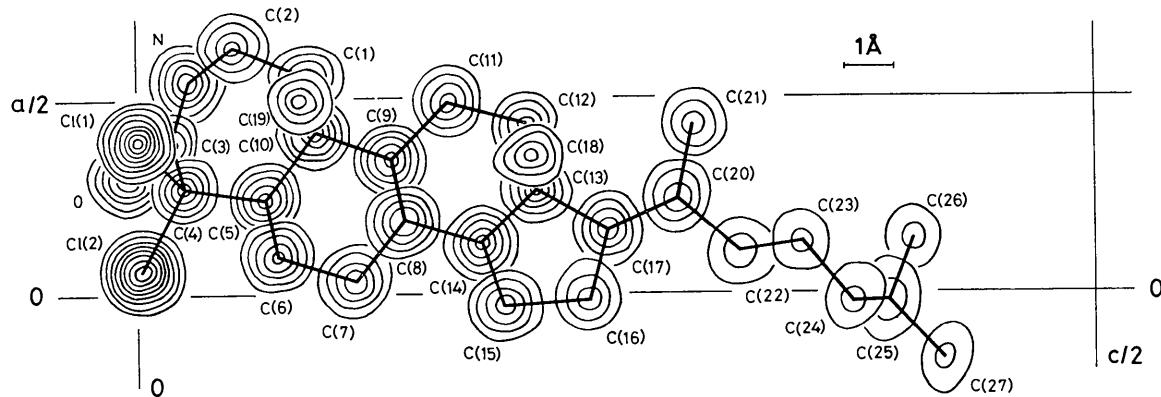


Fig. 1. Mit den endgültigen Atomparametern phasierte Elektronendichtheftfunktion. Die Höhenlinien beginnen bei $1,5 \text{ e.} \cdot \text{\AA}^{-3}$, das Inkrement beträgt bei den Chloratomen $2,0 \text{ e.} \cdot \text{\AA}^{-3}$ und bei allen anderen Atomen $0,5 \text{ e.} \cdot \text{\AA}^{-3}$.

Ergebnisse und Diskussion

Die Bindungslängen und Bindungswinkel sind in den Tabellen 5 und 6 und in Fig. 2 zusammengestellt. Die angegebenen Standardabweichungen basieren auf den formal aus der inversen Matrix der 'least-squares'-Verfeinerung errechneten der Atompositionen und sind in Anbetracht der benutzten Blockdiagonalmethode sicher zu optimistisch. Realistischere Werte sind wahrscheinlich durch Verdoppelung zu erhalten, so dass ca. 0,02 bis 0,05 Å für Bindungslängen und 1 bis 3° für Bindungswinkel resultieren. C-H-Bindungslängen stehen in Tabelle 7. Die Standardabweichungen sind hier sicher grösser als 0,1 Å. Fast alle der nicht tabellierten

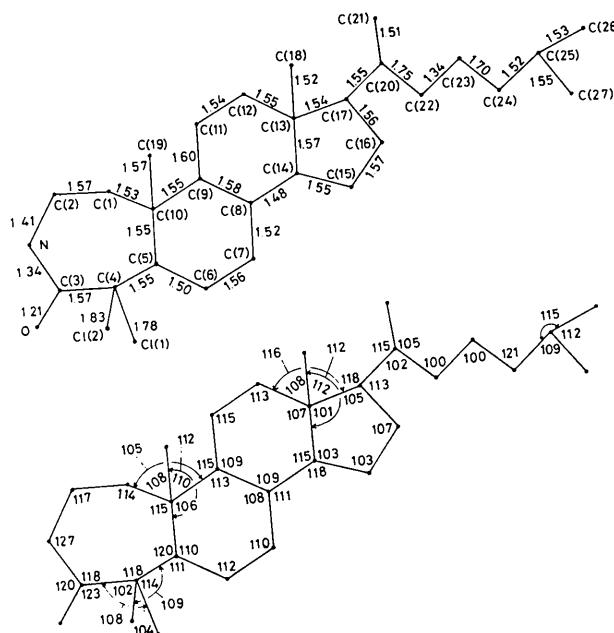


Fig. 2. Bindungslängen (\AA) und Bindungswinkel ($^\circ$). Die Zeichnungen sind nicht massstäblich.

Tabelle 3. Die Parameter der Wasserstoffatome

Die Koordinaten wurden aus einer Differenz-Fouriersynthese ermittelt. Die B -Werte sind entsprechend der Höhe der Maxima in der $F_c - F_c$ -Fouriersynthese geschätzt. Die Parameter wurden nicht zur Verfeinerung freigegeben. Die Liste enthält nur 24 von 45 Wasserstoffatomen.

	x	y	z	B
H(11)	0,556	-0,071	0,099	10,0
H(12)	0,601	-0,026	0,071	10,0
H(21)	0,648	0,046	0,040	10,0
H(22)	0,728	-0,039	0,052	12,5
H(5)	0,200	-0,042	0,073	12,5
H(61)	0,027	0,141	0,059	10,0
H(62)	0,106	0,265	0,067	10,0
H(71)	0,009	0,065	0,121	12,5
H(72)	-0,066	0,220	0,110	12,5
H(8)	0,234	0,280	0,136	10,0
H(9)	0,264	0,000	0,140	12,5
H(111)	0,510	0,173	0,156	10,0
H(112)	0,564	0,009	0,153	10,0
H(121)	0,376	0,040	0,199	12,5
H(14)	0,092	0,085	0,186	10,0
H(151)	-0,038	0,367	0,177	12,5
H(152)	-0,096	0,206	0,189	10,0
H(161)	0,008	0,350	0,236	12,5
H(17)	0,130	0,125	0,260	12,5
H(181)	0,245	0,423	0,204	10,0
H(182)	0,442	0,387	0,222	12,5
H(191)	0,607	0,255	0,060	12,5
H(192)	0,566	0,250	0,100	12,5
H(193)	0,400	0,300	0,080	12,5

Bindungswinkel, an denen die lokalisierten Wasserstoffatome beteiligt sind, liegen zwischen 90 und 120° mit geschätzten Standardabweichungen von über 10°.

Die Höhen der Elektronendichtemaxima (Fig. 1) sowie die Größen der thermischen Parameter und aller Standardabweichungen zeigen das erwartete Bild einer im Vergleich zu den Atomen im und direkt am Steroid-Ringgerüst grösseren thermischen Bewegung und damit ungenauerer Lokalisierbarkeit der Seitenkettenatome. Ob und wie weit ausserdem eine mit dem einfachen Modell harmonischer Temperaturbewegung nicht mehr beschreib- oder auffangbare statische oder dynamische Unordnung der Seitenkette zu diesem

KRISTALLSTRUKTUR VON EINEM MODIFIZIERTEN STEROID

Tabelle 4. Beobachtete und berechnete Strukturfaktoren

Die einzelnen Spalten bedeuten jeweils $1, 10|F_0|, 10|F_C|$ und 1000($a/360$). Die Nullreflexe folgen den beobachteten Reflexen nach dem Trennungsstrich.

	0,0,L	22	191	202	999	22	70	87	999	31	171	187	4	17	123	119	6	2	148	135	897	14	74	78	904
4	897	991	0	25	125	101	999	23	252	251	249	35	88	84	906		3	403	410	172	15	79	85	26	
6	752	775	0	29	177	181	999	24	110	134	0						4	467	359	212	16	90	78	183	
8	726	712	0	30	78	63	3	25	281	250	749						2	72	66	108	6	89	105	81	
10	208	194	0	32	69	72	0	27	92	76	249	3	138	78	249		7	117	128	112	20	81	88	86	
12	992	1008	999	32	69	72	0	27	92	76	249	3	138	78	249		1,4,L	2	72	66	108	6	89	105	81
14	1135	1008	999	1	334	333	749	29	233	187	999	1	292	264	789	5	119	112	911	8	207	211	136		
16	756	713	999	0	5,0,L			29	237	260	249	2	365	372	66	7	115	111	902	9	145	136	873		
18	172	177	999	2	148	135	249	31	114	117	249	4	204	247	784	16	73	46	794	12	123	107	866		
20	490	455	999	4	80	93	249	33	116	116	249	22	226	204	912	17	89	137	75	13	98	84	893		
22	295	259	999	5	213	219	749	7	334	316	749	19	95	93	249	26	93	26	14	94	75	17	4		
24	486	438	999	7	264	261	749	1,1,L				8	294	274	975		15	108	133	953	8	79	91	134	
26	175	160	0	8	105	107	749	0	1218	1218	750	9	354	341	178		16	89	101	10	67	61	60		
28	308	339	999	356	329	749	1	1750	1623	176	10	156	146	877	3	951	899	999	17	133	182	94	11		
30	201	233	750	11	219	249	749	2	768	688	178	11	302	262	212	1	122	132	243	19	164	164	193		
32	151	156	0	13	181	188	749	3	466	403	123	12	56	79	886	2	107	126	899	20	133	121	84		
34	184	170	999	15	285	262	249	4	501	426	229	13	128	158	97	3	90	87	750	22	119	131	124		
36	122	116	999	17	249	253	749	5	458	431	984	14	159	144	844	4	292	307	999	23	113	144	b36		
38	136	126	999	19	339	363	749	6	870	798	787	15	93	82	792	5	853	831	249	24	176	197	180		
1	500	518	249	25	136	129	749	9	249	190	112	20	147	149	783	9	656	703	249	37	70	71	128		
2	1079	1274	750	27	129	118	749	10	651	582	837	21	143	143	114	10	655	599	3	83	81	815			
3	524	670	249	28	168	92	249	11	138	117	193	22	70	47	94	11	511	645	749	2	110	127	79		
4	638	682	750	30	116	124	249	12	483	449	773	23	91	94	96	12	419	391	999	3	66	68	0		
5	585	497	249	13	353	350	176	25	62	51	139	13	106	115	249	1	513	459	761	16	69	60	35		
7	409	445	749	3,6,L	14	407	371	223	26	77	84	198	14	446	377	3	2	527	477	236					
8	735	741	750	0	266	254	999	15	457	474	94	27	108	96	65	15	217	219	749	3	428	419	141		
9	66	76	750	1	128	132	3	16	396	384	184	29	106	103	849	17	88	92	249	5	414	440	295		
10	290	236	249	2	492	477	0	17	415	411	793	33	67	59	154	18	135	117	999	7	336	310	751		
11	283	316	750	3	64	42	999	18	299	262	963	19	184	185	249	8	136	139	913	3,0,L					
13	318	333	249	4	454	457	999	19	138	164	112	20	103	112	999	9	421	441	758	1	60	48	249		
14	375	375	249	5	145	114	0	20	72	87	138	0	398	396	750	21	254	190	749	10	223	213	977		
15	401	436	249	6	508	466	999	22	140	159	897	1	398	415	965	23	93	108	749	11	321	272	236		
16	295	290	249	7	140	140	0	23	56	79	186	2	221	237	76	24	98	130	999	12	273	283	966		
17	233	227	249	8	335	333	0	24	134	134	106	63	4	442	143	123	25	67	82	749	13	275	262	247	
18	178	179	249	9	115	128	0	25	138	138	106	876	5	254	247	895	26	274	237	999	14	260	207	977	
19	53	46	749	10	300	282	999	26	116	128	99	6	122	315	822	27	89	83	249	15	322	344	217		
20	85	90	750	11	157	165	999	27	204	200	124	25	295	269	269	28	108	108	108	16	246	265	5		
21	294	318	750	12	356	345	999	28	132	140	231	8	200	180	199	31	129	129	749	17	168	155	191		
23	66	66	750	13	89	76	0	29	85	95	948	9	205	205	975	34	73	70	70	19	324	335	181		
24	132	109	750	14	209	207	999	30	172	153	764	10	186	203	213	20	157	146	898	14	85	92	0		
25	296	265	750	15	109	111	999	32	91	102	193	11	137	126	9		2,1,L	21	256	265	758	15	262	254	749
26	294	226	249	15	199	250	999	0	351	319	750	14	141	164	118	0	207	191	0	22	247	251	130		
34	79	38	249	17	174	170	0	1,2,L	13	106	101	61	1	261	251	862	23	253	240	760	10	93	92	247	
35	78	77	249	18	257	266	999	0	315	319	750	14	175	189	191	4	395	356	998	26	116	120	24		
22	208	183	999	2	324	276	249	16	175	189	191	3	182	179	35	2	317	306	978	29	75	73	192		
0	995	800	0	24	147	135	0	3	64	54	944	17	76	72	47	5	317	306	978	29	95	92	232		
1	1412	1179	199	26	136	179	999	4	321	265	818	18	118	139	34	6	69	77	877	33	75	73	192		
2	1898	1757	0	27	121	111	999	5	291	247	138	19	95	108	945	7	340	326	177	17	28	132	138		
3	964	801	0	28	180	184	0	6	532	562	177	20	75	72	190	8	155	125	890	24	114	111	0		
4	127	121	999	8	167	162	249	19	162	156	201	4	167	162	123	17	159	117	209	8	232	222	446		
5	652	582	999	1	121	139	249	10	227	190	114	1,6,L	3	448	391	359	3	240	294	6	311	308	66		
8	91	64	0	3	122	126	249	11	108	108	759	1	99	83	756	13	429	365	807	4	363	362	855		
9	557	578	999	4	62	110	249	12	290	312	194	3	222	211	231	18	99	117	188	8	232	222	446		
13	115	139	999	9	88	84	249	13	248	247	247	4	138	123	108	17	169	117	209	20	481	481	186		
14	270	261	999	7	162	156	149	14	515	465	201	5	167	162	123	17	169	135	209	8	232	222	446		
15	115	139	999	9	88	84	249	15	479	456	842	6	167	162	123	18	169	135	209	20	481	481	186		
16	71	84	0	12	169	123	249	16	181	159	36	9	138	123	108	18	169	117	209	20	481	481	186		
17	124	150	999	17	91	98	249	17	170	159	56	11	193	205	999	20	221	233	39	12	129	129	953		
18	287	203	999	6	21	98	84	749	18	234	241	120	12	95	106	772	21	95	94	829	13	117	985		
17	66	83	0	27	109	108	249	19	120	119	179	23	125	116	127	20	107	107	975	14	156	163	552		
18	140	124	999	20	346	346	16	24	85	83	184	25	253	252	995	4</									

Tabelle 4 (Fort.)

3+2,L	13	87	85	993	25	139	150	70	6	219	225	998	4	91	86	41	25	C	12	555	1,2,L								
29	122	126	859	14	210	218	794	30	76	26	167	7	147	145	114	27	45	34	32	53	190								
30	91	95	868	15	90	76	197					8	193	184	830	6	123	137	774	28	35	52	60	864					
31	68	57	951	16	168	192	237					9	187	187	750	8	128	129	217	31	43	45	36	0	38	241			
33	67	63	928	17	120	106	26	0	338	352	9	12	167	175	765	9	181	183	936	33	16	51	555						
34	71	68	872	18	130	146	224	1	172	177	822	13	136	137	33	13	93	79	955	34	0	17	555						
				20	107	123	848	2	121	108	28	15	117	112	42	11	159	162	218	35	2	22	599	30	18	25	990		
				21	81	75	990	3	157	165	238	17	124	149	967	12	184	185	937					32	25	50	16		
4	325	327	749	4	228	232	32	18	76	102	927	13	119	182	773	12	184	185	937					33	28	88	999		
1	288	289	783	3,8,L	5	234	221	837	20	161	140	802	14	85	86	854	3	44	37	249	34	32	37	823					
2	192	162	958	0	98	86	249	6	109	100	126	21	139	140	973	21	81	70	135	14	33	28	249	36	24	9	858		
3	385	324	953	4	68	91	753	7	183	199	904	22	116	117	875														
4	316	277	911	8	72	89	199	8	178	189	867	23	139	132	992	6	6,3,L	9	99	96	919	14	49	58	752	6	43	66	956
6	337	320	119	10	76	72	225	9	204	219	757					2	99	96	919	14	49	58	752	6	43	66	956		
7	212	204	903	12	120	138	179	10	245	255	968	5	3,3,L	4	68	39	95	16	9	35	745	16	44	34	792				
8	284	295	207	15	78	67	10	11	270	257	173	0	318	337	249	6	98	99	134	18	9	23	245	19	12	66	987		
9	325	327	949					12	123	121	133	2	383	385	753	7	154	164	245	20	33	21	245	24	0	42	111		
11	233	233	89	4,0,L	13	203	198	791	3	134	132	53	8	197	186	937	22	0	21	245	28	35	24	872					
13	163	148	919	0	135	144	0	14	237	255	33	4	386	362	766	9	91	99	0	24	0	35	245	30	0	34	828		
14	124	134	157	1	577	596	249	15	135	149	155	5	119	110	144	11	86	86	874	26	41	21	745	31	0	49	895		
15	137	136	43	2	234	243	999	16	96	92	16	6	321	311	759	7	154	164	245	20	33	21	245	24	0	42	111		
16	111	116	966	3	408	408	249	17	76	76	201	8	221	210	61	6	6,4,L	31	20	18	745	34	0	33	867				
17	179	177	890	4	168	168	3	19	196	201	820	8	201	201	61	6	123	122	65	32	50	27	745						
18	81	71	72	794	5	352	339	249	20	79	81	210	9	132	134	7	57	52	43	745	21	0	35	72	992				
19	235	240	864	6	330	271	999	21	93	98	704	12	221	235	775	8	75	76	940	0	0	13	0	25	26	44	843		
20	205	218	82	7	399	450	249	23	133	142	780	13	160	150	227	11	75	63	942	0	0	13	0	25	26	44	843		
21	81	73	772	8	99	93	0	25	72	94	129	16	160	167	227	14	79	66	910	19	0	7	0	23	24	28	915		
22	159	156	53	9	524	537	750					16	221	222	776	14	75	63	942	0	0	13	0	25	26	44	843		
23	86	99	972	10	188	185	999	4,5,L	17	76	76	154	0	102	103	242	8	46	85	750	23	0	31	0	26	50	58	813	
25	71	89	112	11	280	259	249	0	111	123	999	18	148	154	170	0	94	85	0	25	33	18	995	27	48	36	238		
27	73	53	241	12	249	228	0	1	271	267	756	22	135	142	192	8	91	84	927	29	0	19	0	29	46	99	19		
				206	184	249	3	158	149	776	25	68	77	800	10	103	126	958	31	0	7	595	36	0	53	82			
3,6,L	14	135	122	999	4	79	72	821																31	49	29	214		
0	179	160	249	15	214	206	249	5	163	173	770	5	5,4,L	1	82	76	244	2	7	51	745	33	0	38	798				
1	236	216	979	16	303	284	0	6	91	84	37	0	71	56	749	1	82	76	244	2	7	51	745	33	0	38	798		
2	438	385	906	17	89	112	249	8	92	88	239	1	98	94	956	5	76	69	755	6	0	14	245	0	0	1	249		
3	356	329	976	19	214	241	249	9	183	169	14	2	110	112	213	9	102	103	242	8	46	85	750	1,6,L	0	0	1	249	
4	103	77	171	20	226	232	0	10	153	159	159	3	82	79	99	11	72	82	764	10	0	14	245	0	0	1	249		
5	121	129	117	21	217	238	999	11	155	145	832	4	107	122	139					11	0	1	745	2	50	63	860		
6	121	109	914	23	134	147	249	12	103	103	95	5	69	55	145	7	118	122	999	14	47	55	245	8	55	45	890		
7	173	184	989	24	118	117	999	13	183	173	854	6	174	169	194	6	118	122	999	14	47	55	245	10	42	36	175		
9	144	135	755	27	86	93	249	16	118	126	207	9	86	86	155	16	45	27	745	14	39	31	766						
10	123	115	156	28	85	76	0	17	74	82	136	10	92	97	977	7	18	18	39	245	26	0	64	972					
11	165	157	14	29	105	93	249	20	67	67	110	11	142	146	116	3	93	97	57	19	0	53	745	27	32	49	999		
12	178	84	907	21	21	100	82	844	13	115	112	45	9	89	104	192	20	0	1	21	245	28	0	25	801				
13	151	160	52	60	88	82	249	11	147	145	185	11	208	229	221	9	136	147	881	11	0	1	21	245	27	0	21	152	
14	62	61	136	0	380	388	999	12	61	75	50	12	115	129	89	10	89	89	126	23	45	46	745	33	0	31	815		
15	107	1	135	129	754	3	255	265	148	0	159	171	0	8	81	89	249	7	18	36	745	1,7,L	0	0	1	249			
16	100	77	56	3	255	265	148	1	208	214	219	1	117	114	136	3	92	77	116	26	37	13	745	0	0	55	87	749	
17	243	233	5	4	191	182	16	1	208	214	219	1	117	114	136	3	92	77	116	28	39	15	55	245	19	0	63	775	
18	223	211	5	114	100	230	7	5	116	131	849	4	113	106	234	4	119	106	826	0,8,L	20	57	49	34					
20	84	81	185	7	179	185	219	5	116	131	849	2	137	128	88	27	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	
24	64	64	817	4	205	216	0	4	98	98	114	99	25	37	13	99	9	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31
25	97	109	887	6	298	293	85	7	161	164	749	8	97	98	5	31	55	58	0	12	45	52	245	8	0	19	135		
26	114	120	239	7	273	255	798	11	144	144	249	9	271	278	249	32	3	62	3	13	47	44	245	9	59	73	75		
27	72	72	877	8	74	55	217	25	188	213	0	10	165	189	0	33	36	12	999	15	0	58	245	10	0	11	815		
28	104	113	237	9	156	140	813	21	67	65	249	11	137	148	249	34	0	21	939	17	44	31	245						

KRISTALLSTRUKTUR VON EINEM MODIFIZIERTEN STEROID

Befund beträgt, 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.

Tabelle 4 (Fort.)

2,1,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		24	0	21	14	883	5	50	43	157	3	48	57	924	4	34	11	226									
31	0	25	825					3,8,L		23	0	28	768	11	30	38	781	4	35	42	122	6	0	35	69									
32	0	74	68		2,10,L				24	58	56	212	12	0	16	226	6	0	59	180	7	39	69	167										
33	30	54	162	0	42	4	999	1	60	58	859	24	58	63	806	14	62	94	736	8	53	60	136											
1	0	37	178	3	50	23	76	26	57	38	104	16	0	44	197		6,0,L			10	0	38	235											
2,2,L	2	0	27	93	5	30	62	33		19	32	18	930	5	53	59	249	12	53	44	977													
46	68	774	3	19	31	766	6	11	71	794		24	0	70	776	6	46	51	995															
26	59	55	858	4	6	22	987	7	45	22	884	2	56	13	71	25	0	38	135	12	34	0	7,0,L											
32	55	68	886	5	68	70	203	9	42	49	936	7	37	30	220	26	28	42	169	16	0	42	995	1	0	31	249							
34	0	38	982	6	0	20	239	11	23	847	8	47	34	92	27	60	39	28	15	16	30	5	2	30	4	23	749							
36	28	30	57					13	60	49	999	15	0	44	818	28	56	44	784		22	0	18	0	4	41	67	999						
2,3,L	4	0	13	999	16	32	60	849	17	49	52	161		5,3,L			23	60	88	245	5	0	47	249										
16	27	8	36	5	7	52	249	17	54	66	879	19	38	77	174	1	56	55	120	24	0	0	7	18	18	749								
18	45	46	167	10	0	7	18	16	46	42	235	20	37	58	97	10	33	71	165	25	58	60	249	8	0	23	0							
21	38	73	34	16	24	8	999	19	34	53	986	22	0	55	898	11	50	49	792		9	32	44	749										
26	45	74	889	17	49	6	749	20	0	54	885		15	51	69	970		6,1,L			11	64	74	249										
28	0	55	183	22	0	16	0					4,7,L	19	51	56	42	1	47	5	165	12	45	28	999										
29	0	56	89	23	48	97	249		3,9,L	0	11	46	0	20	61	754	5	60	39	765	13	59	52	249										
31	0	61	245	25	24	13	249	0	10	749	1	41	48	133	21	61	77	71	9	0	45	942	14	0	42	0								
32	34	44	88	29	55	64	749	1	40	20	905	2	0	13	119	23	0	32	993	15	60	87	35	15	25	15	249							
33	23	12	917	31	27	38	249	2	39	26	854	6	39	42	905	24	54	51	783	19	47	48	140	16	0	25	999							
34	24	60	171	33	25	12	749	3	56	4	187	9	42	37	92	26	53	66	782	21	0	31	880	17	0	9	749							
35	53	16	993	34	0	14	999	4	31	48	93	19	49	74	846	27	29	32	970	22	0	72	45	18	23	17	999							
2,4,L	6	0	12	990	14	35	50	40		5,4,L			24	52	58	960		7,1,L			6	20	36	749										
4	38	28	975	3,1,L	7	0	16	900	15	0	59	111	7	0	16	924		6,2,L			1	62	96	952										
6	45	41	246	25	48	62	4	8	0	17	853	16	0	33	945	12	0	18	934		6,2,L			1	24	40	832							
18	0	21	895	27	30	69	12	2	44	189	17	0	70	215	14	51	65	220	3	0	38	754	2	43	40	832								
27	34	22	797	29	23	0	10	50	14	10	18	47	18	799	15	31	47	239	7	0	29	915	4	0	16	5								
28	35	76	210	31	0	36	938	11	0	29	886	19	0	13	246	16	51	102	83	15	51	79	179	5	0	98	939							
30	0	45	138	32	11	32	751	12	50	14	752	20	11	17	816	18	32	71	145	16	45	96	880	6	61	93	837							
31	42	63	248	33	30	46	188		21	18	32	759	19	0	13	199	17	38	53	233	1	0	132	988										
32	24	22	859	35	0	29	837		18	50	57	0	20	50	60	164	18	44	41	338	8	0	95	215										
2,5,L	3,2,L				21	52	19	745	0	4,8,L			24	52	50	22	50	17	785	20	60	62	904	11	0	46	81							
9	45	22	926	6	45	67	846	2	48	5	0	65	999	22	50	17	785	23	24	7	144	22	60	43	1	12	30	63						
11	21	46	59	20	0	26	837	30	39	38	0	2	0	25	63	24	0	35	114	23	29	40	761	13	50	105	22							
19	31	52	812	24	29	56	832	31	0	75	249	3	0	4	0	42	792	25	0	15	774		14	0	7	755								
27	0	4	115	32	31	82	801	32	0	17	0	4	0	43	189		5	0	28	859		6,3,L			16	50	46	200						
31	58	14	967	3,3,L	5	32	39	964	2	44	46	902	7	37	54	215	12	52	51	838	3	46	58	919	0	25	21	749						
2,6,L	10	9	20	893	22	56	48	904	8	0	13	117	13	20	68	808	5	55	35	209	1	29	41	876										
8	0	27	999	12	40	56	881	25	0	13	877	9	43	27	850	14	0	55	827	10	0	18	881	2	8	62	828							
8	25	77	977	24	0	55	217	27	61	95	214	10	0	42	791	15	54	59	132	12	0	28	125	4	56	58	24							
11	43	34	867	26	0	52	64	28	0	10	116	11	21	33	941	16	58	34	243	13	40	46	235	5	6	21	988							
13	41	24	246	27	38	79	972	30	58	12	979	17	0	21	112	17	27	29	234	14	35	30	133	6	6	64	169							
15	0	53	810	28	61	66	998	32	0	37	132	13	40	4	20	424	18	51	54	845	15	0	27	44	7	6	70	171						
22	40	88	170	30	22	49	297	14	50	65	892	2	17	11	77	17	26	29	749	22	34	31	342	14	0	34	219							
23	39	47	914	23	52	60	164	3	35	30	816	2	35	23	988	3	51	8	837	0	51	75	8	0	37	242								
5	19	52	196	25	39	46	916	25	45	393	4	35	30	816	3	51	73	861	2	0	21	47	6	0	44	249								
10	59	73	165	28	36	74	987	25	29	51	193	2	39	3	0	5	55	73	861	2	0	21	47	6	0	44	249							
11	39	82	29	56	56	98	964	29	36	30	790	2	39	3	0	5	55	73	861	2	0	21	47	6	0	44	249							
12	18	49	912	30	32	22	156	29	36	60	17	3	0	6	249	6	57	33	229	3	44	66	923	1	11	28	149							
14	49	73	31	49	55	113	30	39	36	17	3	0	6	0	999	7	0	19	984	4	0	24	947	2	34	66	238							
19	0	22	854	32	35	46	94	31	45	64	795	6	0	0	999	6	0	999	7	0	19	881	5	29	73	899								
21	59	14	161	32	37	19	8	10	29	0	8	10	28	9	36	39	793	9	45	27	208	5	36	70	968									
22	40	33	128	3,5,L	17	27	25	965	24	57	15	202</																						

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(18)–C(13)	1,522 (13)
C(5)–C(10)	1,545 (11)	C(19)–C(10)	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-but en (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, Tomie & 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 spektralpolarimetrischen 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, Tomie & 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 A1 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
O—C(3)–N	119,6	C(13)–C(14)–C(15)	103,3
O—C(3)–C(4)	122,8	C(14)–C(15)–C(16)	102,9
C(10)–C(1)–C(2)	113,6	C(15)–C(16)–C(17)	107,1
C(1)–C(2)–N	116,5	C(16)–C(17)–C(13)	104,5
C(2)–N—C(3)	126,9	C(17)–C(13)–C(14)	101,1
N—C(3)–C(4)	117,5	C(12)–C(13)–C(17)	116,1
C(3)–C(4)–C(5)	118,1		
C(4)–C(5)–C(10)	119,9	C(12)–C(13)–C(18)	108,4
C(5)–C(10)–C(1)	115,0	C(14)–C(13)–C(18)	112,3
		C(17)–C(13)–C(18)	111,8
C(4)–C(5)–C(6)	111,2	C(1)–C(10)–C(19)	108,4
C(10)–C(5)–C(6)	110,5	C(5)–C(10)–C(19)	111,6
C(5)–C(6)–C(7)	111,6	C(9)–C(10)–C(19)	109,9
C(6)–C(7)–C(8)	110,4		
C(7)–C(8)–C(9)	108,0	C(13)–C(17)–C(20)	118,5
C(8)–C(9)–C(10)	112,6	C(16)–C(17)–C(20)	112,8
C(9)–C(10)–C(5)	106,3	C(17)–C(20)–C(21)	114,7
C(9)–C(10)–C(1)	105,3	C(17)–C(20)–C(22)	102,0
		C(21)–C(20)–C(22)	105,3
C(10)–C(9)–C(11)	114,9	C(20)–C(22)–C(23)	100,2
C(8)–C(9)–C(11)	109,2	C(22)–C(23)–C(24)	99,8
C(9)–C(11)–C(12)	115,4	C(23)–C(24)–C(25)	120,6
C(11)–C(12)–C(13)	112,6	C(24)–C(25)–C(26)	115,3
C(12)–C(13)–C(14)	107,0	C(24)–C(25)–C(27)	109,3
		C(26)–C(25)–C(27)	111,9

Tabelle 7. Bindungslängen (\AA), 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 (zweizähnige 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 Vieratomeebenen 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 \AA und beziehen sich auf die kristallographischen Achsen.

Ebene	Atome	P	Q	R	S
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

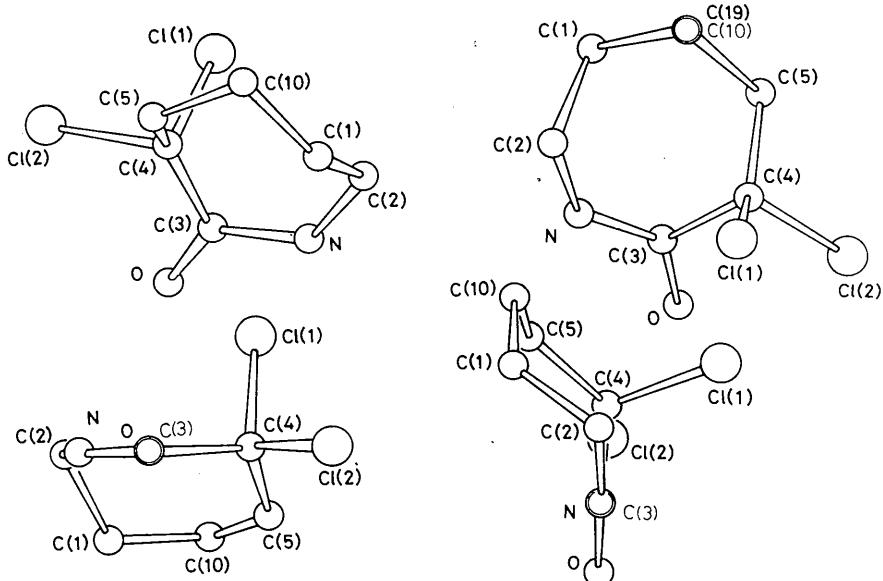


Fig. 3. Projektionen des ϵ -Lactamringes parallel zur c-Achse (links oben), zur Bindung C(19)—C(10) (rechts oben), zur Bindung O=C(3) (links unten) und zur Bindung N—C(3) (rechts unten).

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

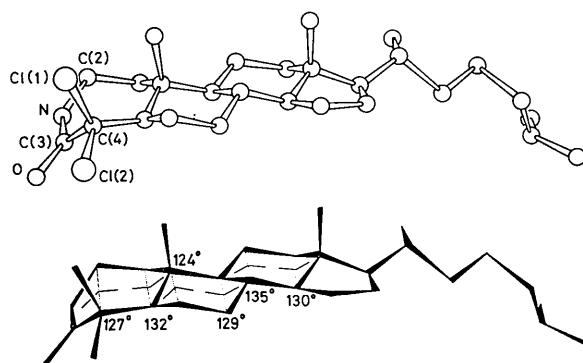


Fig. 4. Seitenansicht des Moleküls und einige interplanare Winkel des Steroidgerüstes.

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

Die Berechnungen der Gitterkonstanten, des Diffraktometer-Steuерstreifens 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 (\AA) einiger Atome von den Ausgleichsebenen

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

	<i>A1</i>	<i>A2</i>	<i>A3</i>	<i>B1</i>	<i>B2</i>	<i>B3</i>	<i>C1</i>	<i>C2</i>	<i>C3</i>
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		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
C(15)							-1,46	-1,35	-0,47
C(16)									-0,30
C(17)									-1,32
C(18)									-1,29
C(19)					1,21	1,26	-1,50		1,23

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	<i>P</i>	<i>Q</i>	<i>R</i>	<i>S</i>	
<i>D</i> 2	C(13), C(14), C(15), C(16), C(17)	2,19	9,45	-2,64	1,82	
<i>D</i> 3	C(13), C(14), C(15), C(16)	1,77	9,42	-7,19	0,90	
<i>D</i> 4	C(13), C(14), C(15), C(17)	2,16	9,46	-2,48	1,85	
<i>D</i> 5	C(13), C(14), C(16), C(17)	1,35	9,64	-5,27	1,14	
<i>D</i> 6	C(13), C(15), C(16), C(17)	1,79	9,55	4,35	3,42	
<i>D</i> 7	C(14), C(15), C(16), C(17)	3,60	8,64	-3,25	1,52	
Atome	<i>D</i> 2	<i>D</i> 3	<i>D</i> 4	<i>D</i> 5	<i>D</i> 6	
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

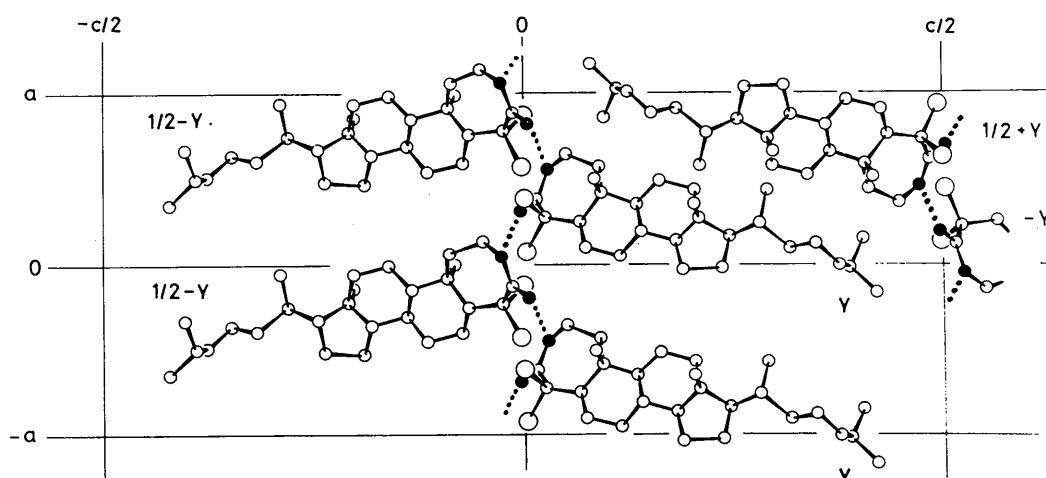


Fig. 5. Die Anordnung der Moleküle im Kristall bei Projektion parallel zur *b*-Achse. Die gepunkteten Linien sind Wasserstoffbrücken $\text{NH} \cdots \text{O}=\text{C}$.

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., TOMII, 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.
 VELLUZ, 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.