

NAKAHARA, A., HIDAKA, J. & TSUCHIDA, R. (1956). *Bull. Chem. Soc. Japan*, **29**, 925–928.
 NASH, C. P. & SCHAEFER, W. P. (1969). *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 1319–1324.
 TAKENAKA, A. (1972). *DEAM. Schematic Drawing of Crystalline and Molecular Structures Containing Atomic Thermal Motions*. Apply 270/23-503-001, Tokyo: Fujitsu Ltd.

TOMITA, K. (1961). *Bull. Chem. Soc. Japan*, **34**, 297–300.
 TOMITA, K. (1965). *Joken-hansha (Jap. J. Brain Physiol.)* **61**, 1–4.
 TOMITA, K. & FUJIWARA, T. (1971). Private communication.
 VAN DER HELM, D. & HOSSAIN, M. B. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 457–463.
 WILSON, A. J. C. (1942). *Nature, Lond.* **150**, 151–152.

Acta Cryst. (1973). **B29**, 514

Die Strukturbestimmung der Isomaltulose, $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$

VON WOLFGANG DREISSIG* UND PETER LUGER

Institut für Kristallographie der Freien Universität Berlin, 1 Berlin 33, Takustrasse 6, Deutschland

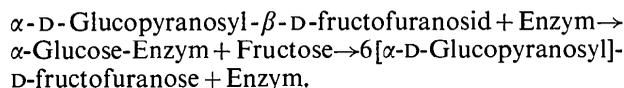
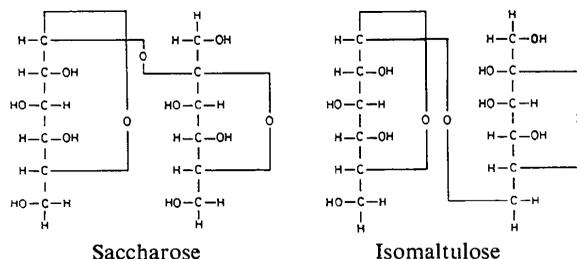
(Eingegangen am 19. Mai 1972; angenommen am 9. Oktober 1972)

The crystal structure of 6-[α -D-glucopyranosyl]-D-fructofuranose, chemical formula $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$, also called isomaltulose, has lattice parameters $a = 9.052$, $b = 12.155$, $c = 14.127$ Å, space group $P2_12_12_1$. The phase problem could be solved by application of the tangent formula. The refinement of the diffractometer data by least-squares methods led to a final R value of 0.039. The conformation of the furanosyl ring is ${}_3T^+$, but very near to E_3 . The (1 \rightarrow 6) linkage between the pyranosyl and furanosyl parts of the molecule is found to be different from the comparable bond in planteose. One intramolecular and several intermolecular hydrogen bonds could be found. Every oxygen atom of an O-H group participates in two hydrogen bonds, as donor as well as an acceptor.

Die Isomaltulose entsteht bei der Einwirkung von aus dem Zuckerfabrikationsprozess stammenden Bakterien auf Saccharose in einer bakteriell-enzymatischen Transferierungsreaktion (Weidenhagen & Lorenz 1957a, b). Die dabei wirkende Transglucosylase spaltet zuerst die Saccharose unter Bildung eines Glucose-Enzym-Komplexes und freier D-Fructose. In einem zweiten Reaktionsschritt wird dann die gebundene D-Glucose auf freie Fructose in 1,6-Position unter Bildung von Isomaltulose übertragen (Mauch & Schmidt-Berg-Lorenz, 1964a, b).

Grunde wurde vorübergehend sogar eine chemische Bindung des Wassers als Ketohydrat diskutiert. Durch chemische Nachweismethoden konnte jedoch eine solche Acetalbindung später ausgeschlossen werden (Loss, 1967).

Obwohl die Konstitution des Moleküls bereits weitgehend mit chemischen Methoden untersucht war, sollten durch die Röntgenstrukturanalyse weitere Informationen sowohl über den Molekülaufbau, als auch über das Kristallgitter und die darin vorliegenden Wasserstoffbrückenbindungen gewonnen werden.



Auffallend ist die ausserordentlich feste Bindung von 1 Mol Wasser an die Isomaltulose, das erst im Vakuum bei hoher Temperatur kurz unterhalb des Schmelzpunktes vollständig abgegeben wird. Aus diesem

Experimente

Die Kristalle wurden vom Institut für Zuckerindustrie der Technischen Universität Berlin gezüchtet und uns freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

Aus orientierenden Drehkristall- und Weissenberg-aufnahmen konnten vorläufige Gitterkonstanten und wegen der rhombischen Intensitätssymmetrie und der Auslöschungen $h00$, $0k0$ und $00l$ für ungerade Ordnungen die Raumgruppe zu $P2_12_12_1$ bestimmt werden.

Auf einem automatischen Einkristalldiffraktometer der Fa. Siemens (AED) wurden die genauen Gitterkonstanten und die Intensitäten der unabhängigen Reflexen nach der Fünfwertmethode vermassen. Hierbei wurde ein Kristall einer Grösse von ca $0,2 \times 0,2 \times 0,3$ mm verwendet. Als unbeobachtet wurden Reflexe eingestuft, deren Intensität kleiner als der doppelte statistische Fehler war. Auf eine Absorptionskorrektur wurde wegen der isotropen Kristallform und des relativ geringen linearen Absorptions-Koeffizienten verzichtet.

* Gegenwärtige Anschrift: Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, 1 Berlin 33, Faradayweg 4–6, Deutschland.

Tabelle 1. *Kristallographische Daten*

Summenformel $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$
 Molekulargewicht 360
 $a = (9,052 \pm 0,004) \text{ \AA}$
 $b = (12,155 \pm 0,005)$
 $c = (14,127 \pm 0,005)$
 $V = 1557 \text{ \AA}^3$
 Raumgruppe: rhombisch, $P2_12_12_1$
 $z = 4$
 $\rho_x = 1,53 \text{ g cm}^{-3}$
 $F(000) = 768$
 Anzahl der Reflexe: 1706, davon 131 unbeobachtet
 θ -Bereich: $5-70^\circ$
 Cu-K α -Strahlung (Ni-gefiltert)
 Linearer Absorptions-Koeffizient $\mu = 12,3 \text{ cm}^{-1}$

Strukturbestimmung

Die Phasenbestimmung wurde mit der Multisolution-Methode (Woolfson & Germain, 1968) unter Anwendung der Tangens-Formel (Karle & Hauptman, 1956) mit den Programmen *NORMSF*, *SIGMA* und *TANGEN* des Programmsystems X-ray 70 (Hall, 1970) durchgeführt. Neben drei Reflexen zur Nullpunktbestimmung und einem zur Festlegung der enantiomorphen Form wurden zwei Reflexe mit speziellen Phasen und ein allgemeiner Reflex für den Anfangssatz der Tangens-Verfeinerung ausgewählt, wodurch sich 16 mögliche Phasenkombinationen ergaben (Tabelle 2). Die mit einem * versehenen Phasen ergaben bei der Tangens-Verfeinerung der 404 Reflexe mit $|E| > 1,2$ einen R_E -Wert von 16% (Karle & Karle, 1966). Die mit diesen Phasen berechnete E -Map zeigte gut aufgelöst das Molekül; das nächstgrösste Maximum war nur halb so hoch wie das kleinste Kohlenstoff-Maximum.

Tabelle 2. *Anfangsphasen für die Tangensverfeinerung*

Die Numerierung ergibt sich aus der Grösse der E Werte

Nr.	Indices	Anfangsphase	
1	1 0 13	90°	Nullpunkt
2	0 5 11	90°	Nullpunkt
4	2 0 1	90°	Nullpunkt
8	1 12 0	90°	Enantiomorph
5	0 12 1	$0^\circ, 180^\circ$	Variabel
6	0 4 6	$0^\circ, 180^\circ$	Variabel
3	5 6 8	$45^\circ, 135^\circ, 225^\circ, 315^\circ$	Variabel

Struktur-Verfeinerung

Isotrope und anschliessend anisotrope Kleinste-Quadrate-Verfeinerung der Sauerstoff- und Kohlenstoff-Atome ergab einen R -Wert von 0.083. In einer Differenzfouriersynthese konnten einwandfrei sämtliche 22 Wasserstoff-Atome des Isomaltulose-Moleküls lokalisiert werden. Schwierigkeiten ergaben sich bei der Bestimmung der Wasserstofflagen des Wassermoleküls. Die Differenzsynthese zeigte in der Umgebung des Sauerstoffatoms drei Maxima mit Elektronendichten von $0,4 \text{ e\AA}^{-3}$ [im folgenden mit H(24) bezeichnet], $0,6 \text{ e\AA}^{-3}$ [H(25)] und $0,3 \text{ e\AA}^{-3}$ [H(23)]. Sie wurden mit den festen Multiplizitäten 0,6 [H(24)] und 0,9 [H(25)] bzw. 0,5 [H(23)] in die weiteren Verfeinerungen einbezogen, die mit anisotropen Schweratomparametern und isotropen Temperaturfaktoren für die Wasserstoffatome durchgeführt wurden. In den Kleinste-Quadrate-Rechnungen wurden alle Reflexe mit gleichem Gewicht behandelt. Die endgültigen Atomparameter zeigt Tabelle 3, die Strukturparameter Tabelle 4 (Formfaktoren für Sauerstoff und Kohlenstoff nach *International Tables for*

Tabelle 3. *Endgültige Atomparameter der Kohlenstoff und Sauerstoffatome ($\times 10^4$)*

Die Standardabweichungen in Klammern sind auf die letzte angegebene Stelle bezogen. Die $\beta(ij)$ beziehen sich auf den anisotropen Temperaturfaktor $f_T = \exp [-(h^2\beta(11) + k^2\beta(22) + l^2\beta(33) + 2hk \cdot \beta(12) + 2hl \cdot \beta(13) + 2kl \cdot \beta(23))]$

	x	y	z	$\beta(11)$	$\beta(22)$	$\beta(33)$	$\beta(12)$	$\beta(13)$	$\beta(23)$
C(1)	1046 (5)	3572 (4)	7301 (3)	87 (5)	40 (3)	34 (2)	2 (3)	-3 (3)	7 (2)
O(1)	0914 (4)	4405 (3)	7988 (2)	171 (5)	33 (2)	44 (2)	18 (3)	-20 (3)	-0 (2)
C(2)	1291 (4)	2461 (4)	7783 (2)	56 (4)	31 (2)	24 (2)	6 (3)	-1 (2)	-1 (2)
O(2)	1587 (3)	1647 (3)	7084 (2)	66 (3)	52 (2)	29 (1)	7 (2)	-0 (2)	-11 (1)
C(3)	48 (4)	2098 (3)	8464 (2)	52 (4)	30 (2)	22 (2)	-1 (3)	2 (2)	-4 (2)
O(3)	-1069 (3)	1487 (3)	7985 (2)	49 (3)	45 (2)	37 (2)	-2 (2)	-9 (2)	-5 (1)
C(4)	861 (4)	1395 (4)	9186 (2)	51 (4)	29 (2)	25 (2)	-2 (3)	-2 (2)	2 (2)
O(4)	214 (3)	1399 (3)	10095 (2)	74 (3)	56 (2)	21 (1)	-16 (2)	1 (2)	4 (1)
C(5)	2370 (4)	1957 (3)	9246 (2)	50 (4)	36 (2)	22 (2)	-2 (3)	1 (2)	-4 (2)
O(5)	2566 (3)	2537 (2)	8363 (2)	45 (3)	38 (2)	27 (1)	-5 (2)	-6 (2)	7 (1)
C(6)	3645 (5)	1190 (3)	9409 (3)	77 (5)	29 (2)	25 (2)	6 (3)	-10 (3)	-8 (2)
O(6)	3619 (3)	369 (2)	8682 (2)	50 (3)	28 (2)	32 (1)	6 (2)	-3 (2)	-11 (1)
C(7)	5001 (4)	24 (3)	8356 (2)	54 (4)	23 (2)	26 (2)	3 (3)	3 (2)	0 (2)
O(7)	5698 (3)	-713 (2)	9003 (2)	46 (3)	32 (2)	26 (1)	1 (2)	-5 (2)	-1 (1)
C(8)	4702 (4)	-546 (3)	7416 (2)	51 (4)	32 (2)	24 (2)	2 (3)	2 (2)	7 (2)
O(8)	4075 (3)	203 (2)	6749 (2)	75 (3)	33 (2)	30 (1)	7 (2)	7 (2)	5 (1)
C(9)	3752 (4)	-1566 (4)	7576 (2)	54 (4)	28 (2)	21 (2)	3 (3)	1 (2)	-5 (2)
O(9)	3490 (3)	-2167 (3)	6726 (2)	87 (3)	41 (1)	-20 (1)	-15 (2)	1 (2)	-5 (1)
C(10)	4530 (4)	-2312 (3)	8287 (3)	47 (4)	28 (2)	27 (2)	-0 (2)	4 (2)	-1 (2)
O(10)	3586 (3)	-3219 (2)	8485 (2)	77 (3)	25 (2)	34 (2)	-11 (2)	9 (2)	3 (1)
C(11)	4845 (4)	-1675 (3)	9207 (2)	53 (4)	33 (2)	25 (2)	-2 (3)	0 (2)	-2 (2)
C(12)	5735 (5)	-2362 (4)	9901 (3)	96 (5)	43 (3)	23 (2)	4 (3)	-11 (3)	3 (2)
O(12)	5749 (4)	-1807 (4)	10798 (2)	79 (4)	86 (3)	24 (1)	-3 (3)	-5 (2)	-1 (2)
O(13)	2673 (4)	4715 (3)	9642 (3)	111 (4)	69 (3)	54 (2)	44 (3)	-4 (3)	-10 (2)

Tabelle 3 (Fort.)

Endgültige Atomparameter der Wasserstoffatome ($\times 10^3$). Die Standardabweichungen in Klammern sind auf die letzte Stelle bezogen.

B gehört zu dem isotropen Temperaturfaktor $\exp[-B \sin^2\theta/\lambda^2]$

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> [Å ²]
H(1)	199 (5)	367 (4)	686 (3)	3,7 (10)
H(2)	8 (5)	351 (4)	690 (3)	2,7 (9)
H(3)	90 (5)	508 (4)	774 (3)	4,8 (11)
H(4)	96 (4)	161 (3)	676 (2)	2,0 (7)
H(5)	-26 (3)	276 (3)	874 (2)	0,1 (5)
H(6)	-17 (5)	171 (4)	803 (3)	3,6 (10)
H(7)	100 (5)	61 (4)	900 (3)	3,7 (10)
H(8)	-44 (5)	95 (4)	1012 (3)	2,9 (9)
H(9)	24 (4)	254 (4)	976 (2)	1,4 (7)
H(10)	455 (4)	167 (4)	934 (2)	1,9 (7)
H(11)	351 (4)	90 (3)	1008 (2)	2,3 (7)
H(12)	565 (4)	67 (4)	829 (2)	1,7 (7)
H(13)	576 (5)	-81 (4)	714 (3)	3,1 (9)
H(14)	344 (5)	39 (4)	696 (3)	2,6 (8)
H(15)	275 (4)	-133 (4)	793 (2)	1,9 (7)
H(16)	364 (8)	-171 (6)	629 (4)	8,7 (18)
H(17)	540 (4)	-258 (3)	802 (2)	1,4 (7)
H(18)	391 (5)	-370 (5)	855 (3)	3,5 (10)
H(19)	381 (5)	-139 (4)	953 (3)	3,1 (9)
H(20)	536 (6)	-318 (5)	991 (3)	5,5 (12)
H(21)	684 (4)	-242 (4)	963 (2)	2,0 (8)
H(22)	667 (8)	-175 (6)	1091 (4)	9,1 (17)
H(23)	209 (6)	465 (5)	917 (3)	4,5 (—)
H(24)	237 (8)	438 (7)	980 (5)	4,5 (—)
H(25)	212 (7)	503 (6)	990 (5)	4,5 (—)

X-ray Crystallography (1962); für die Wasserstoffatome nach Stewart, Davidson & Simpson, 1965). Der *R*-Wert betrug 3,9% für die beobachteten Reflexe, 4,0% unter Einschluss der unbeobachteten Reflexe mit $|F_{\text{calc}}| > |F_{\text{min}}|$. Sämtliche Rechnungen wurden mit Hilfe des *Program System for X-ray Crystallography* (1967) an der Rechenanlage IBM 360-67 des Fachbereiches Kybernetik der Technischen Universität Berlin durchgeführt.

Diskussion der Ergebnisse

Fig. 1 gibt eine stereoskopische Darstellung des Moleküls. Der Fig. 2 kann die Bezeichnung der Atome entnommen werden. Man erkennt deutlich den sesselförmigen Sechsring der Glukose, der über O(6) mit dem Fructoseteil verbunden ist. Die beiden Ringe bilden zusammen mit den sie verbindenden Atomen C(6) und O(6) eine kreisförmige Anordnung, die durch eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung O(8)–H(14)···O(2) geschlossen wird [s. auch Fig. 5(a), (b)].

Fig. 3 zeigt die Bindungslängen und -winkel des Moleküls. Die C–C-Bindungen liegen im Mittel bei 1,526(11) Å, wobei die in Klammern angegebene Streuung *s* aus den Abweichungen $v_i = \bar{x} - x_i$ der einzelnen Bindungslängen vom Mittelwert durch $s = \sqrt{\sum v_i^2} / \sqrt{n}$ berechnet ist.

Die mittlere C–O(H)-Bindung beträgt 1,422(9) Å; praktisch gleich ist die mittlere C–O(C)-Bindung mit 1,425(15) Å. Bei der letzteren ist die Streuung relativ hoch, wofür vor allem die beiden C–O(C)-Bindungen

im Fünfring verantwortlich sind. Die Bindung C(5)–O(5) (1,444 Å) ist um 6σ grösser als C(2)–O(5) (1,418 Å). Dieser anomere Effekt, der auch bei zahlreichen anderen Saccharidstrukturen beobachtet wurde (Berman, Chu & Jeffrey, 1967; Jeffrey & Park, 1972; Rohrer, 1972), beeinflusst offensichtlich auch noch die Bindung C(5)–C(6), die mit 1,501 Å um 5σ kleiner als der Mittelwert ist. Während dieser Effekt bisher auch immer im Pyranosylring beobachtet wurde, tritt in der vorliegenden Struktur kein signifikanter Unterschied in den C–O(C)-Bindungen am O(7) auf. Der Pyranosylring besitzt die übliche Sesselkonformation ⁴C₁ (Hough & Richardson, 1964) mit Torsionswinkeln zwischen 56,0 und 59,5° (Mittelwert 57,5°). Bei den OH-Gruppen sind die Bindungen C(8)–O(8) und C(9)–O(9) äquatorial, C(10)–O(10) und das Brückenatom O(6) axial angeordnet. Beim Furanosylring kann nicht eindeutig zwischen den Konformationen *E*₃ und ³T⁴ unterschieden werden. Die Abstände der Atome C(3) bzw. C(4) von der Ebene C(2)–O(5)–C(5) betragen 0,444 bzw. 0,108 Å, entsprechend einer ³T⁴-Konformation. Da andererseits die vier Atome C(2), O(5), C(5), C(4)

Tabelle 4. Gemessene und berechnete Strukturaktoren

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> [Å ²]
H(1)	199 (5)	367 (4)	686 (3)	3,7 (10)
H(2)	8 (5)	351 (4)	690 (3)	2,7 (9)
H(3)	90 (5)	508 (4)	774 (3)	4,8 (11)
H(4)	96 (4)	161 (3)	676 (2)	2,0 (7)
H(5)	-26 (3)	276 (3)	874 (2)	0,1 (5)
H(6)	-17 (5)	171 (4)	803 (3)	3,6 (10)
H(7)	100 (5)	61 (4)	900 (3)	3,7 (10)
H(8)	-44 (5)	95 (4)	1012 (3)	2,9 (9)
H(9)	24 (4)	254 (4)	976 (2)	1,4 (7)
H(10)	455 (4)	167 (4)	934 (2)	1,9 (7)
H(11)	351 (4)	90 (3)	1008 (2)	2,3 (7)
H(12)	565 (4)	67 (4)	829 (2)	1,7 (7)
H(13)	576 (5)	-81 (4)	714 (3)	3,1 (9)
H(14)	344 (5)	39 (4)	696 (3)	2,6 (8)
H(15)	275 (4)	-133 (4)	793 (2)	1,9 (7)
H(16)	364 (8)	-171 (6)	629 (4)	8,7 (18)
H(17)	540 (4)	-258 (3)	802 (2)	1,4 (7)
H(18)	391 (5)	-370 (5)	855 (3)	3,5 (10)
H(19)	381 (5)	-139 (4)	953 (3)	3,1 (9)
H(20)	536 (6)	-318 (5)	991 (3)	5,5 (12)
H(21)	684 (4)	-242 (4)	963 (2)	2,0 (8)
H(22)	667 (8)	-175 (6)	1091 (4)	9,1 (17)
H(23)	209 (6)	465 (5)	917 (3)	4,5 (—)
H(24)	237 (8)	438 (7)	980 (5)	4,5 (—)
H(25)	212 (7)	503 (6)	990 (5)	4,5 (—)

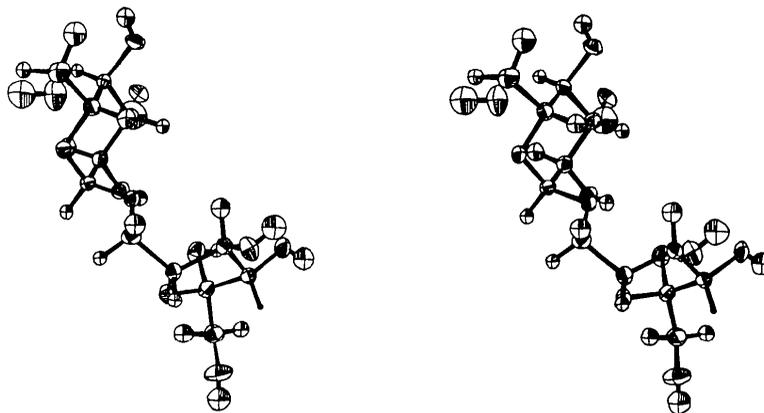


Fig. 1. Stereoskopische Darstellung des Moleküls (Johnson, 1965).

annähernd in einer Ebene liegen ($\delta=0,02 \text{ \AA}$), lässt sich der Furanosylring auch durch ein E_3 -Konformationsmodell beschreiben (Tabelle 5). Die Orientierung der Alkoholgruppen ist bei C(3)–O(3) und C(4)–O(4) axial; C(2)–O(2) ist äquatorial angeordnet.

Tabelle 5. Abweichungen von den Least-Squares-Ebenen des Furanosylringes (\AA)

Die mit * bezeichneten Atome definieren die Ebene.

	${}_3T^4$	E_3
C(2)	0,000*	0,011*
C(3)	0,445	0,532
C(4)	-0,108	-0,013*
C(5)	0,000*	0,022*
O(5)	0,000*	-0,023*

Die beiden Hydroxomethyl-Gruppen des Pyranosyl- und Furanosylringes haben eine unterschiedliche Anordnung. Die Bindung C(12)–O(12) verläuft nahezu parallel zur Bindung C(11)–C(10), wodurch eine sterische Behinderung der beiden OH-Gruppen O(12)–H(22) und O(10)–H(18) vermieden wird (*trans-gauche* Kon-

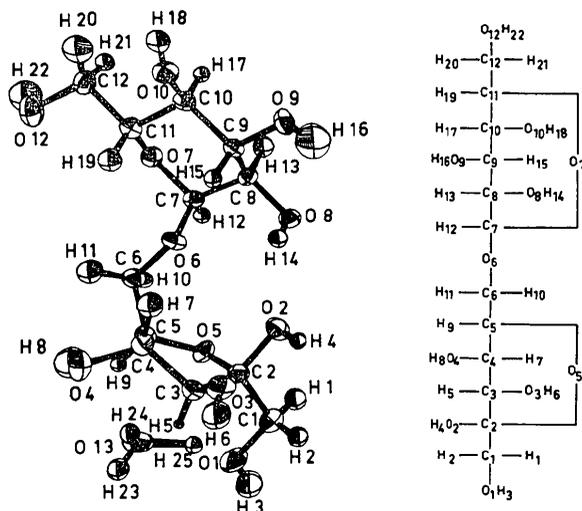


Fig. 2. Isomaltulose-Molekül mit Atomnumerierung.

formation). Die Bindung C(1)–O(1) verläuft dagegen über dem Fünfring etwa in Richtung der Winkelhalbierenden C(3)–C(2)–O(5), entsprechend einer *gauche-gauche*-Stellung [Tabelle 6(a)].

Zwischen den beiden bisher untersuchten und der vorliegenden (1 \rightarrow 6)-Bindung sind deutliche Unterschiede festzustellen. Während bei den Strukturen der Raffinose (Berman, 1970) und der Planteose (Rohrer, 1972) die vier Brückenatome C(5), C(6), O(6), C(7) fast in einer Ebene liegen, beträgt bei der Isomaltulose die mittlere Abweichung von der durch diese Atome definierten Ausgleichsebene bereits $0,24 \text{ \AA}$. In Übereinstimmung damit beträgt der Torsionswinkel C(5)–O(6)–O(6)–C(7) $143,5^\circ$ (Fig. 4) gegenüber $172,5^\circ$ bei der Planteose und $-169,5^\circ$ bei der Raffinose.

Beschreibt man die Stellung der C(6)–O(6)-Bindung in Bezug auf den Fünfring wie bei den Hydroxomethylgruppen, so lässt sich bei der Isomaltulose eine *gauche-gauche*-Konformation feststellen, wobei die Bindung C(6)–O(6) im Gegensatz zur Bindung C(1)–O(1) der Hydroxomethylgruppen unter dem Fünfring liegt [Tabelle 6(b)]. Bei der einzigen bisher bekannten (1 \rightarrow 6)-Bindung zwischen einem Sechs- und einem Fünfring der Planteose, liegt dagegen eine *trans-gauche*-Konformation vor. Eher ist die hier gefundene Anordnung noch mit der (1 \rightarrow 6)-Bindung von Raffinose vergleichbar, obwohl dort zwei Sechsringe miteinander verknüpft sind.

Tabelle 6. Torsionswinkel

(a) Torsionswinkel an den Hydroxomethylgruppen

O(1)–C(1) \cdots C(2)–O(5)	$-57,2^\circ$
O(1)–C(1) \cdots C(2)–C(3)	$59,6^\circ$
O(12)–C(12) \cdots C(11)–O(7)	$70,5^\circ$
O(12)–C(12) \cdots C(11)–C(10)	$-169,3^\circ$

(b) Torsionswinkel zwischen Glukose- und Fruktoseteilen

O(6)–C(6) \cdots C(5)–O(5)	$-64,6^\circ$
O(6)–C(6) \cdots C(5)–C(4)	$55,1^\circ$
C(6)–O(6) \cdots C(7)–O(7)	$76,9^\circ$
C(6)–O(6) \cdots C(7)–C(8)	$-162,8^\circ$

Wie bei allen Zuckerverbindungen, sind auch bei der Isomaltulose die Moleküle durch ein komplexes System von Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft.

Sämtliche Sauerstoffatome der O(H)-Gruppen sind an jeweils zwei Wasserstoffbrückenbindungen, einmal als Donator und einmal als Akzeptor, beteiligt.

Von den beiden Ätheratomen wirkt nur O(7) als

Akzeptor in einer Wasserstoffbrückenbindung; O(5) und das Brückensauerstoffatom O(6) gehen keine Brückenbindungen ein. Das Sauerstoffatom des Kristallwassermoleküls ist einmal als Akzeptor und zwei-

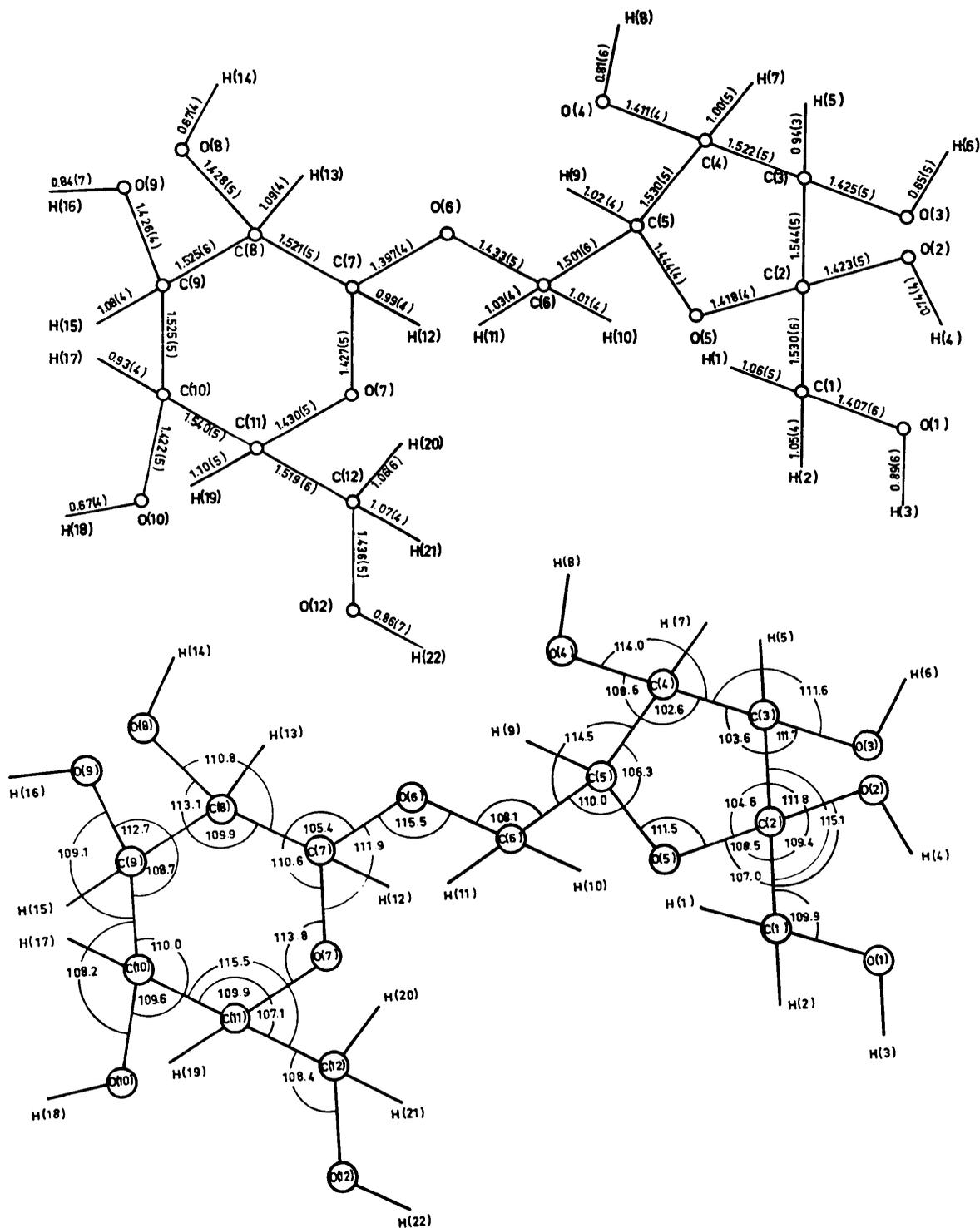


Fig. 3. Bindungslängen und -winkel. Die bei den Bindungslängen in Klammern stehenden Werte geben die Standardabweichungen bezogen auf die letzte angegebene Stelle an. Die Standardabweichung der Winkel betragen im Durchschnitt $0,3^\circ$.

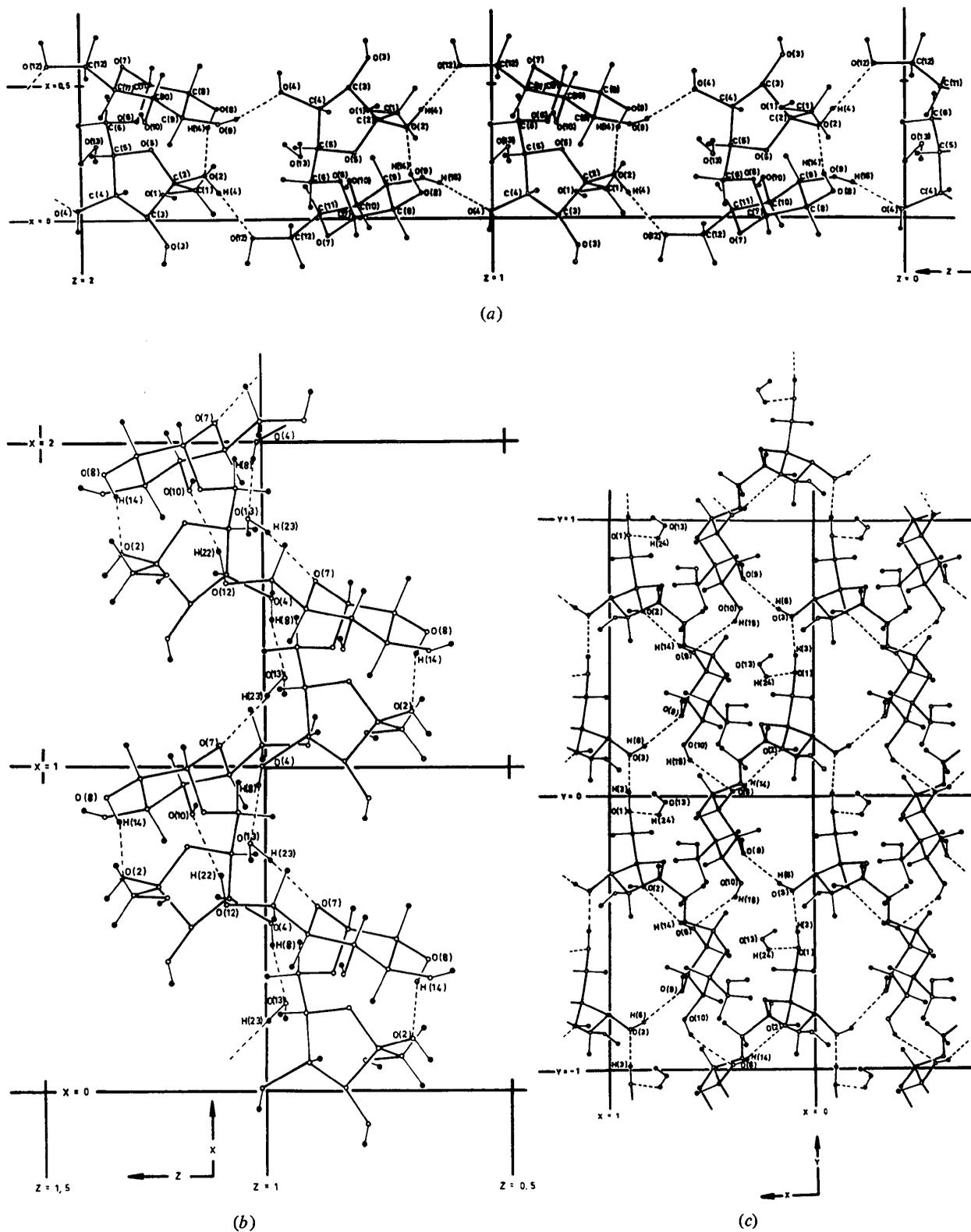


Fig. 5(a) xz -Projektion mit den in z -Richtung verlaufenden Wasserstoffbrückenbindungen. (b) xz -Projektion mit den in x -Richtung verlaufenden Wasserstoffbrückenbindungen. (c) xy -Projektion mit den in y -Richtung verlaufenden Wasserstoffbrückenbindungen.

zahlreiche Ratschläge und für eine kritische Durchsicht des Manuskriptes dankbar. Ferner danken wir dem Institut für Zuckerindustrie der TU Berlin, das uns die Kristalle zur Verfügung stellte, und dem Fachbereich Kybernetik der TU Berlin für die Durchführung der Rechnungen. Den Mitarbeitern des Institutes für Kristallographie danken wir für die Hilfe bei der Anfertigung dieser Arbeit.

Literatur

- BERMAN, H. M. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 290–299.
 BERMAN, H. M., CHU, S. C. & JEFFREY, G. A. (1967). *Science*, **157**, 1576–1577.
 HALL, S. (1970). *Crystallographic Computing*, edited by F. R. AHMED, pp. 66–70. Copenhagen: Munksgaard.
 HOUGH, L. & RICHARDSON, A. C. (1967). *Rodd's Chemistry of Carbon Compounds*, Vol. 1F, Ch. 23. Herausgegeben von S. COFFEY. New York: Elsevier.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III, S. 202. Birmingham: Kynoch Press.
 JEFFREY, G. A. & PARK, Y. J. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 257–267.
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
 KARLE, J. & HAUPTMAN, H. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 635–651.
 KARLE, J. & KARLE, I. L. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 849–859.
 LOSS, F. (1967). Dissertation, TU Berlin.
 MAUCH, W. & SCHMIDT-BERG-LORENZ, S. (1964). *Z. Zuckerind.* **89**, 309–315.
 MAUCH, W. & SCHMIDT-BERG-LORENZ, S. (1964). *Z. Zuckerind.* **89**, 375–383.
Program System for X-ray Crystallography (1967). Technical Report 67–58, Computer Science Center, Univ. of Maryland.
 ROHRER, D. C. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 425–433.
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
 WEIDENHAGEN, R. & LORENZ, S. (1957a). *Angew. Chem.* **69**, 641.
 WEIDENHAGEN, R. & LORENZ, S. (1957b). *Z. Zuckerind.* **82**, 533–534.
 WOOLFSON, M. M. & GERMAIN, G. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 91–96.

Acta Cryst. (1973). **B29**, 521

Structure Cristalline et Moléculaire d'un Dérivé Cyclobutanique de 5,6-Dihydrodiméthyluracile

PAR CLAUDINE PASCARD-BILLY

Laboratoire de Cristallochimie, Institut de Chimie des Substances Naturelles, CNRS, 91-Gif-sur-Yvette, France

(Reçu le 19 septembre 1972, accepté le 10 novembre 1972)

Crystals of a photolysis product of dimethyluracil and vinyl carbonate, $C_9H_{10}N_2O_5$, are orthorhombic, $P2_12_12_1$. Cell dimensions are: $a = 6.16$, $b = 12.639$, $c = 12.754$ Å. The crystal structure was solved by symbolic addition and phase function methods. Atomic parameters were refined, using photographic data, to an R value of 0.06. The hydrogen atoms of the cyclobutane ring are all *cis*.

Les modifications apportées à la double liaison 5–6 des pyrimidines jouent un rôle de plus en plus important dans l'action anti-cancer et anti-virus de certains nucléosides et nucléotides.

A l'Institut de Chimie des Substances Naturelles de Gif s/Yvette, des cycloadditions ont été faites (Beugelmans, Fourrey, Gero, Le Goff, Mercier & Ratovelomanana, 1972), par irradiation d'une solution de diméthyl-1,3 uracile-1, en présence de carbonate de vinyle. Le produit formé rappelle les photodimères de

type cyclobutanique tels que: le dimère de diméthylthymine *syn-cis* (Camerman & Camerman, 1968), de méthylthymine *anti-trans* (Camerman & Nyburg, 1969), le dimère de 1,3-diméthylthymine *syn-trans* (Camerman, Weinblum & Nyburg, 1969), le dimère d'uracile *syn-cis* (Adman & Jensen, 1970) etc.

La stéréochimie de ces derniers a été décrite en détail, mais ici, le cyclobutane est formé par la jonction de deux cycles différents. L'analyse cristallographique a donc pour but, d'une part, de déterminer la jonction des cycles (*syn* ou *anti*), d'autre part, de comparer la configuration de cette molécule avec celle de dimères déjà connus.

Partie expérimentale

Les cristaux ont été préparés par M. Fourrey. L'enregistrement du réseau réciproque et la mesure des

