

to those of the octanoate but differ significantly from those of the decanoate. It is not clear whether the difference between the structure of the decanoate and the other two copper alkanoates arises from the different method of preparation of the decanoate crystals or whether it is a consequence of the longer chain length.

As in copper decanoate none of the bond lengths or angles in the hydrocarbon chain differ significantly from the commonly accepted values, the observed mean values being  $1.53 \pm 0.04$  Å and  $113 \pm 3^\circ$ . The large temperature factors associated with several of the carbon atoms correspond to r.m.s. displacements of the order of 0.8 Å, which is rather high for random ther-

mal motions of the atoms. It is thus possible that the displacements are due to static disorder in this crystal, but the exact nature of the displacements and the precise crystal structure cannot be determined until better methods of growing good-quality single crystals become available.

## References

- BIRD, M. J. & LOMER, T. R. (1972). *Acta Cryst.* B28, 242-246.  
 LOMER, T. R. & PERERA, K. (1974). *Acta Cryst.* B31, 2912-2913.

*Acta Cryst.* (1974). B30, 2915

3-Methyl-2,4-dicarbomethoxy- $\Delta$ 3-cephem

VON E. F. PAULUS

Hoechst AG, 6230 Frankfurt (Main) 80, Deutschland (BRD)

(Eingegangen am 5. Juni 1974; angenommen am 19. Juli 1974)

**Abstract.** Monoclinic,  $P2_1/c$ ,  $a = 6.708$  (9),  $b = 17.75$  (2),  $c = 10.59$  (1) Å,  $\beta = 97.0$  (1)°,  $C_{11}H_{13}NO_5S$ ,  $Z = 4$ ,  $M = 271.3$ ,  $D_x = 1.439$  g cm<sup>-3</sup>, racemic, m.p. 113-115°C. The configuration is (2*RS*, 5*RS*, 6*SR*). The nitrogen atom of the  $\beta$ -lactam ring is 0.196 Å above the plane of its ligands. The methoxycarbonyl group in position 4 makes an angle of 40.4° with the  $\Delta$ 3-double-bonding system and the resulting steric hindrance with the methyl group in position 3 causes the  $sp^2$ -planes of C(2) and C(3) to be inclined at 7.9° to each other.

**Einführung.** Die Kristalle wurden von Herrn Dr Kühlein (Hoechst AG) hergestellt.

Die Röntgenintensitäten erfassten wir auf einem Siemens-Einkristalldiffraktometer [on-line Betrieb; Fünfwertmessung (Hoppe, 1965); Mo  $K\alpha$ -Strahlung; von 2970 theoretisch zu vermessenden Reflexen erreichten 2337 in einer Grobmessung eine vorgegebene Mindestintensität und wurden zu Ende vermessen; 1851 Reflexe hatten einen aus der Zählstatistik ermittelten relativen Fehler  $r < 15\%$ ; systematische Auslöschungen:  $0k0: k = 2n + 1$ ,  $h0l: l = 2n + 1$ ]. Das Strukturproblem konnte mit Hilfe der Methoden zur direkten Phasenbestimmung (Germain & Woolfson, 1968; Germain, Main & Woolfson, 1970) gelöst werden. Die Strukturparameter wurden nach der Methode der Kleinsten-Quadrate (volle Matrix) verfeinert. Die Wasserstoffatome liessen sich aus einer Differenz-Fouriersynthese der Elektronendichte in chemisch sinnvoller Lage ermitteln. Der endgültige  $R$ -Faktor ( $R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|} \times 100\%$ )\* ist 4,1% (2337 Reflexe). Die zehn

Tabelle 1. Atomkoordinaten und isotrope Temperaturkoeffizienten für  $C_{11}H_{13}NO_5S$

Die isotropen Temperaturkoeffizienten stellen die Werte vor der anisotropen Verfeinerung der Temperaturkoeffizienten dar. Den Wasserstoffatomen sind die um 1 Å<sup>2</sup> erhöhten Temperaturkoeffizienten der Atome zugeordnet, an denen sie gebunden sind. Die Standardabweichungen sind in Klammern in Einheiten der letzten Dezimalstelle aufgeführt.

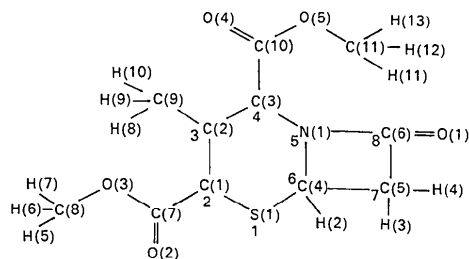
	x	y	z	B [Å <sup>2</sup> ]
S(1)	0,33847 (8)	0,13040 (3)	0,31879 (6)	3,15 (4)
O(1)	0,2103 (3)	0,3590 (1)	0,4366 (2)	5,1 (1)
O(2)	0,8351 (2)	0,1097 (1)	0,4251 (1)	3,9 (1)
O(3)	0,7305 (2)	0,0264 (1)	0,2737 (1)	3,9 (1)
O(4)	0,6702 (3)	0,3926 (1)	0,2281 (2)	4,7 (1)
O(5)	0,6689 (2)	0,3931 (1)	0,4372 (1)	3,4 (1)
N(1)	0,4503 (2)	0,2639 (1)	0,4201 (2)	2,6 (1)
C(1)	0,5793 (3)	0,1458 (1)	0,2588 (2)	2,6 (1)
C(2)	0,6526 (3)	0,2262 (1)	0,2606 (2)	2,7 (1)
C(3)	0,5826 (3)	0,2803 (1)	0,3305 (2)	2,6 (1)
C(4)	0,3961 (3)	0,1883 (1)	0,4584 (2)	2,8 (1)
C(5)	0,2126 (4)	0,2236 (1)	0,5100 (2)	3,4 (2)
C(6)	0,2767 (3)	0,2969 (1)	0,4524 (2)	3,1 (1)
C(7)	0,7318 (3)	0,0934 (1)	0,3297 (2)	2,8 (1)
C(8)	0,8576 (5)	-0,0309 (2)	0,3408 (3)	5,0 (2)
C(9)	0,8205 (3)	0,2382 (1)	0,1801 (2)	3,3 (2)
C(10)	0,6445 (3)	0,3609 (1)	0,3239 (2)	2,9 (1)
C(11)	0,7354 (5)	0,4707 (1)	0,4389 (3)	4,4 (2)
H(1)	0,562 (4)	0,129 (1)	0,164 (3)	3,6
H(2)	0,499 (4)	0,167 (2)	0,514 (2)	3,8
H(3)	0,225 (4)	0,224 (2)	0,601 (3)	4,4
H(4)	0,082 (4)	0,208 (2)	0,472 (3)	4,4
H(5)	0,856 (5)	-0,072 (2)	0,288 (3)	6,0
H(6)	1,003 (5)	-0,014 (2)	0,353 (3)	6,0
H(7)	0,802 (5)	-0,036 (2)	0,430 (3)	6,0
H(8)	0,772 (4)	0,231 (2)	0,090 (3)	4,3
H(9)	0,920 (4)	0,202 (2)	0,201 (3)	4,3
H(10)	0,880 (4)	0,283 (2)	0,186 (3)	4,3
H(11)	0,874 (5)	0,472 (2)	0,417 (3)	5,4
H(12)	0,732 (4)	0,486 (2)	0,536 (3)	5,4
H(13)	0,648 (5)	0,498 (2)	0,400 (3)	5,4

\* Die Atomformfaktoren und die entsprechenden realen und imaginären Korrekturen für die anormale Dispersion wurden der Literatur (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1962) entnommen.

grössten Peaks einer abschliessenden Differenz-Fouriersynthese der Elektronendichte hatten Höhen von 0,17–0,28 e Å<sup>-3</sup>. Die Ergebnisse der Strukturanalyse sind in den Tabellen 1 bis 3 und in den Fig. 1 bis 2 zusammengefasst.\*

Die Berechnungen wurden auf einem Siemens 4004/46-Computer mit einem gemeinsam mit Herrn D. Kobelt (Hoechst AG) entwickelten Programmsystem durchgeführt.

### Diskussion. Die Verbindung



(die Lage von H(1) und die fragliche Doppelbindung sind hier nicht eingezeichnet) entsteht aus 3-Methyl-4-carbomethoxy- $\Delta^3$ -cephem und CO<sub>2</sub> in alkalischem Medium und anschliessende Methylierung. Es wäre eine Carboxylierung in 4-Stellung zu erwarten gewesen. Es wäre ausserdem ein  $\Delta^2$ -Cephem zu erwarten, da dieses normalerweise aus einem  $\Delta^3$ -Cephem bei der Behandlung mit Alkali entsteht. Durch eine Röntgenstrukturanalyse sollte auch die relative Konfiguration an den 3 Chiralitätszentren bestimmt und der Planaritätsgrad des  $\beta$ -Lactamstickstoffatoms ermittelt wer-

\* Die Liste der Strukturdaten ist bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30588: 15 pp., 1 microfiche) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, England.

den um Vergleiche mit Cephalosporinen (Sweet & Dahl, 1970) und  $\Delta^2$ -Cephemen (Kobelt & Paulus, 1974a, b) anstellen zu können.

Die Analyse ergab ein  $\Delta^3$ -Cephem. Die relative Konfiguration ist (2*RS*, 5*RS*, 6*SR*). Der Sechsring ist wie bei den biochemisch aktiven Cephemen in *cis*-Stellung an den  $\beta$ -Lactamring ankondensiert. N(1) liegt 0,196 Å über seiner Ligandenebene. Nur die Carbomethoxygruppe in 2-Stellung nimmt bezüglich der Sechsrings die sterisch günstigste Lage ein, sie bildet mit der besten Ebene durch der Sechsring einen Winkel von 85,5°. Die Carbomethoxygruppe in 4-Stellung dagegen liegt

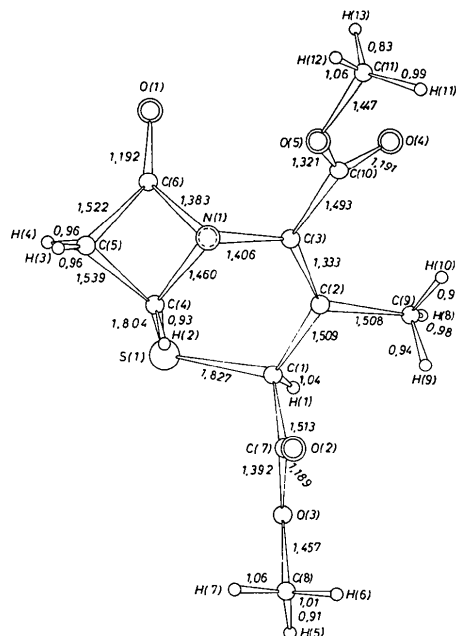


Fig. 1. Bindungslängen in C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>5</sub>S. Projektion auf die Vierring-Ebene. Standardabw.  $\sigma$ : S-C: 0,003; O-C: 0,003; N-C: 0,003; C-C: 0,003; C-H: 0,03. Längenangaben in Å.

Tabelle 2. Anisotrope Temperaturkoeffizienten in C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>5</sub>S (Å<sup>2</sup>)

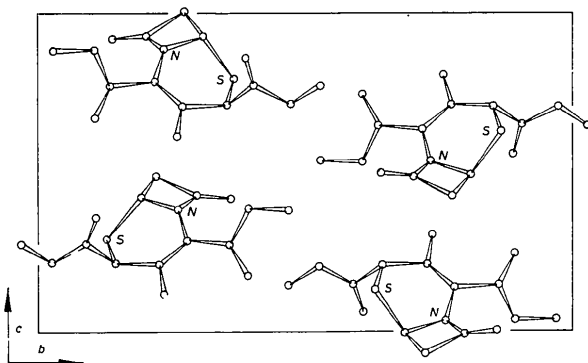
Die Standardabweichungen sind in Klammern in Einheiten der letzten Dezimalstelle angegeben. Für die anisotrope Temperaturfaktorkorrektur gilt der Ausdruck  $\exp[-(b_{11}h^2 + b_{22}k^2 + b_{33}l^2 + 2b_{12}hk + 2b_{13}hl + 2b_{23}kl)]$ . Tabelliert sind die  $B_{ik}$ -Werte [ $B_{ik} = b_{ik} \cdot 4/(a_i^* \cdot a_k^*)$ ;  $a_1^*, a_2^*, a_3^*$  bedeuten die reziproken Gitterkonstanten  $a^*, b^*, c^*$ ].

	$B_{11}$	$B_{22}$	$B_{33}$	$B_{12}$	$B_{13}$	$B_{23}$
S(1)	2,76 (2)	3,18 (2)	4,35 (3)	-0,57 (4)	0,38 (4)	-0,87 (5)
O(1)	5,11 (9)	3,71 (8)	7,79 (12)	1,14 (15)	2,01 (16)	0,17 (16)
O(2)	4,40 (8)	3,71 (8)	4,22 (8)	0,19 (12)	-1,21 (13)	-0,56 (12)
O(3)	5,07 (8)	2,95 (7)	4,31 (8)	0,90 (12)	-0,49 (13)	-0,61 (12)
O(4)	8,55 (12)	3,74 (8)	3,60 (8)	-1,52 (15)	1,25 (15)	0,46 (13)
O(5)	4,77 (8)	2,85 (7)	3,24 (7)	-0,88 (11)	0,29 (11)	-0,07 (11)
N(1)	2,91 (7)	2,56 (7)	2,99 (8)	-0,39 (12)	0,73 (12)	-0,13 (12)
C(1)	2,75 (8)	2,94 (9)	2,98 (9)	0,03 (14)	0,35 (14)	-0,25 (15)
C(2)	2,60 (8)	3,20 (9)	2,66 (9)	-0,04 (15)	0,12 (14)	0,34 (15)
C(3)	2,57 (8)	2,89 (9)	2,67 (9)	-0,23 (14)	0,30 (14)	0,17 (14)
C(4)	2,94 (9)	2,77 (9)	3,22 (10)	-0,55 (15)	0,57 (15)	-0,18 (16)
C(5)	3,31 (10)	3,95 (11)	4,06 (12)	-0,59 (17)	1,22 (18)	-0,46 (19)
C(6)	3,28 (10)	3,54 (11)	3,61 (11)	-0,10 (17)	0,68 (16)	-0,58 (17)
C(7)	3,06 (9)	2,82 (9)	3,32 (10)	-0,12 (15)	0,69 (16)	-0,21 (16)
C(8)	7,27 (18)	3,49 (13)	6,29 (17)	1,93 (25)	-0,84 (31)	-0,25 (24)
C(9)	3,25 (10)	4,35 (12)	3,51 (11)	0,03 (17)	1,02 (17)	0,18 (19)
C(10)	3,06 (9)	3,08 (9)	3,10 (9)	-0,26 (16)	0,42 (14)	0,06 (16)
C(11)	6,08 (16)	3,14 (12)	5,59 (16)	-1,57 (22)	0,57 (25)	-0,52 (22)

Tabelle 3. Bindungswinkel in  $C_{11}H_{13}NO_5S$  (°)

Die Standardabweichungen sind in Klammern in Einheiten der letzten Dezimalstelle angegeben.

C(1)—S(1)—C(4)	95,1 (2)	H(3)—C(5)—H(4)	112,5 (22)
C(7)—O(3)—C(8)	115,9 (2)	O(1)—C(6)—N(1)	131,9 (2)
C(10)—O(5)—C(11)	115,3 (2)	O(1)—C(6)—C(5)	136,8 (2)
C(3)—N(1)—C(4)	125,2 (2)	N(1)—C(6)—C(5)	91,4 (2)
C(3)—N(1)—C(6)	134,3 (2)	O(2)—C(7)—O(3)	124,6 (2)
C(4)—N(1)—C(6)	94,3 (2)	O(2)—C(7)—C(1)	124,2 (2)
S(1)—C(1)—C(2)	116,0 (1)	O(3)—C(7)—C(1)	111,2 (2)
S(1)—C(1)—C(7)	108,0 (1)	O(3)—C(8)—H(5)	107,3 (21)
S(1)—C(1)—H(1)	107,2 (14)	O(3)—C(8)—H(6)	110,2 (19)
C(2)—C(1)—C(7)	112,0 (2)	O(3)—C(8)—H(7)	104,0 (17)
C(2)—C(1)—H(1)	106,0 (15)	H(5)—C(8)—H(6)	105,2 (27)
C(7)—C(1)—H(1)	107,2 (15)	H(5)—C(8)—H(7)	119,7 (28)
C(1)—C(2)—C(3)	123,6 (2)	H(6)—C(8)—H(7)	110,4 (15)
C(1)—C(2)—C(9)	113,0 (2)	C(2)—C(9)—H(8)	110,4 (16)
C(3)—C(2)—C(9)	123,4 (2)	C(2)—C(9)—H(9)	109,4 (17)
N(1)—C(3)—C(2)	121,3 (2)	C(2)—C(9)—H(10)	116,1 (18)
N(1)—C(3)—C(10)	115,6 (2)	H(8)—C(9)—H(9)	106,7 (23)
C(2)—C(3)—C(10)	123,1 (2)	H(8)—C(9)—H(10)	106,2 (24)
S(1)—C(4)—N(1)	109,4 (2)	H(9)—C(9)—H(10)	107,7 (24)
S(1)—C(4)—C(5)	114,9 (2)	O(4)—C(10)—O(5)	123,7 (2)
S(1)—C(4)—H(2)	110,9 (17)	O(4)—C(10)—C(3)	124,2 (2)
N(1)—C(4)—C(5)	87,8 (2)	O(5)—C(10)—C(3)	112,1 (2)
N(1)—C(4)—H(2)	110,9 (17)	O(5)—C(11)—H(11)	108,4 (19)
C(5)—C(4)—H(2)	120,3 (16)	O(5)—C(11)—H(12)	102,2 (17)
C(4)—C(5)—C(6)	85,9 (2)	O(5)—C(11)—H(13)	110,7 (23)
C(4)—C(5)—H(3)	112,4 (17)	H(11)—C(11)—H(12)	110,6 (23)
C(4)—C(5)—H(4)	117,6 (16)	H(11)—C(11)—H(13)	119,9 (30)
C(6)—C(5)—H(3)	114,2 (18)	H(12)—C(11)—H(13)	103,5 (28)
C(6)—C(5)—H(4)	111,9 (17)		

Fig. 2.  $C_{11}H_{13}NO_5S$ . Projektion des Elementarzelleninhaltes auf die  $b/c$ -Ebene.

sterisch sehr ungünstig, der entsprechende Winkel beträgt  $40,4^\circ$ . O(4) nähert sich H(10) bis auf  $2,47 \text{ \AA}$ . C(9) versucht diesem Druck auszuweichen, was bewirkt, dass die vier Liganden an der C—C-Doppelbindung nicht mehr zusammen mit den  $sp_2$ -Kohlenstoffatomen in einer Ebene liegen. N(1) und C(9) sind in der einen Richtung aus der besten Ebene durch C(2), C(3) und diesen vier Liganden herausgedrängt ( $0,07$  bzw.  $0,12 \text{ \AA}$ ), C(1) und C(10) nach der entgegengesetzten Richtung ( $0,07$  bzw.  $0,08 \text{ \AA}$ ). Die Ursache für diese sterisch ungünstige Anordnung ist das Bestreben der Carbonylgruppe C(10)—O(4) mit C(2)—C(3)—N(1) ein konjugiertes System auszubilden.

Auch bei anderen  $\Delta 3$ -Cephemen, wie z.B. bei Cephaloridin (Sweet & Dahl, 1969; Sweet & Dahl, 1970) und (+)-7-Benzylidenamino-7-carbomethoxy-4-carbo-

(*p*-methoxy-benzyloxy)- $\Delta 3$ -cephem (Paulus, 1974) wurden ähnliche Werte für den Abstand des  $\beta$ -Lactamstickstoffatoms von seiner Ligandenebene gefunden ( $0,243$  bzw.  $0,187 \text{ \AA}$ ). Bei den  $\Delta 2$ -Cephemen ist dieser Abstand wesentlich kleiner: Bei Phenoxymethyl- $\Delta 2$ -desacetoxycephalosporin (Sweet & Dahl, 1970)  $0,065 \text{ \AA}$ , bei (5*RS*,6*RS*,7*RS*)-7-Phenylacetamino-3-methyl-4,4,7-tricarbomethoxy- $\Delta 2$ -cephem (Kobelt & Paulus, 1974a)  $0,13 \text{ \AA}$  und bei (5*RS*,6*RS*,7*SR*)-3,7-Dimethyl-4,4,7-tricarbomethoxy- $\Delta 2$ -cephem (Kobelt & Paulus, 1974b)  $0,025 \text{ \AA}$ . Der relativ grosse Wert des vorletzten Beispiels ist sterisch bedingt. Die Länge der  $\beta$ -Lactamamidbindung zeigt nicht einen gleich signifikanten Gang:  $1,382$ ,  $1,379$ ,  $1,339$ ,  $1,36$  bzw.  $1,334 \text{ \AA}$ .

Es liegt ein reines Molekülgitter vor (Fig. 2).

#### Literatur

- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1970). *Acta Cryst.* B26, 274–285.  
 GERMAIN, G. & WOOLFSON, M. M. (1968). *Acta Cryst.* B25, 91–96.  
 HOPPE, W. (1965). *Angew. Chem.* 77, 484–492.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.  
 KOBELT, D. & PAULUS, E. F. (1974a). *Acta Cryst.* B30, 1605–1607.  
 KOBELT, D. & PAULUS, E. F. (1974b). *Acta Cryst.* B30, 1608–1610.  
 PAULUS, E. F. (1974). *Acta Cryst.* B30, 2918–2920.  
 SWEET, R. M. & DAHL, L. F. (1969). *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 34, 14–16.  
 SWEET, R. M. & DAHL, L. F. (1970). *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 5489–5507.