

## Die Kristall- und Molekülstrukturen von verzweigten Zuckern der L-Streptose-Reihe. I. 5-Desoxy-3-C-formyl-1,2-O-isopropyliden- $\beta$ -L-lyxofuranose-trimethylendithioacetal\*

VON WULF DEPMEIER† UND OTTO H. JARCHOW

Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität Hamburg, D-2 Hamburg 13, Grindelallee 48, Deutschland (BRD)

(Eingegangen am 24. Juli 1974; angenommen am 29. Oktober 1974)

5-Desoxy-3-C-formyl-1,2-O-isopropylidene- $\beta$ -L-lyxofuranose trimethylenedithioacetal ( $C_{12}H_{20}O_4S_2$ ) crystallizes in space group  $P2_1$  with cell dimensions  $a=6.610$  (1),  $b=21.459$  (3),  $c=5.415$  (1) Å and  $\beta=111.86$  (3)° with one molecule in the asymmetric unit. The structure was derived by a multi-solution method. The least-squares refinement including hydrogen atoms led to the final value of the residual  $R=0.035$  based on 1373 counter data. The hydrogen-bonded molecules form infinite chains parallel to the  $c$  axis. The conformation of the furanose ring is  ${}^3T_4$ .

### Einführung

Der zentrale Baustein des Antibiotikums Streptomycin ist der aldehydgruppenverzweigte Zucker L-Streptose, der bisher nicht durch Hydrolyse aus Streptomycin gewonnen werden konnte (Paulsen, Sinnwell & Stadler, 1972). Diese Autoren geben ein Verfahren an, nach dem L-Streptose synthetisiert werden kann. Eine wesentliche Zwischenstufe ist dabei die Titelsubstanz (Fig. 1), welche im folgenden IDTS (Isopropylidendithianstreptose) genannt werden soll. Diese liefert durch Entschwefelung und anschließende saure Hydrolyse die freie L-Streptose als Sirup.

Furanosen spielen in biochemischen Systemen eine nicht unwesentliche Rolle, und die biochemische Wirkung könnte mit der Konformation korreliert sein.

Als flexibles Ringsystem reagiert der Furanosering konformativ empfindlich auf verschiedene Substituenten und eine Seitenkette sollte einen besonders starken Einfluss ausüben. Deshalb wurde mit IDTS und 5-Desoxy-3-C-formyl- $\beta$ -L-lyxofuranose-trimethylendithioacetal (Depmeier & Jarchow, 1975) erstmals von zwei verzweigten Zuckern der Streptoserie eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt (Strahs, 1970).

Die vorliegende Arbeit soll die Molekül- und Kristallstruktur von IDTS beschreiben. Die Diskussion der Konformation und insbesondere der Vergleich mit der Konformation von 5-Desoxy-3-C-formyl- $\beta$ -L-lyxofuranose-trimethylendithioacetal wird an anderer Stelle veröffentlicht (Depmeier, Jarchow, Stadler, Sinnwell & Paulsen, 1974).

### Experimentelles

Die verwendeten Kristalle wurden freundlicherweise von Dipl. Chem. P. Stadler zur Verfügung gestellt. Das gut kristallisierte Material war aus Essigester/Petrol-

äther umkristallisiert worden und bildete in Richtung  $c$  gestreckte Prismen. Aus Schwenk-, Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen konnten grobe Gitterkonstanten und die Lauegruppe  $2/m$  bestimmt werden. Systematische Auslöschungen für  $0k0$ -Reflexe mit  $k=2n+1$  und Berücksichtigung der optischen Aktivität ergaben als Raumgruppe eindeutig  $P2_1$ . Die genaue Vermessung der Gitterkonstanten erfolgte auf einem Einkristalldiffraktometer (Fa. Siemens) und ergab die in Tabelle 1 aufgeführten Daten. Die dort angegebenen Fehlergrenzen sind Schätzwerte.

Tabelle 1. Kristallographische Daten

$a=6,610$ (1) Å	$Z=2(C_{12}H_{20}O_4S_2)$
$b=21,459$ (3)	$V=712,84$ Å <sup>3</sup>
$c=5,415$ (1)	$D_x=1,363$ g cm <sup>-3</sup>
$\beta=111,86$ (3)°	$\mu=34,0$ (Cu $K\alpha$ )
	Molekulargewicht: 292,4

Die Sammlung der Intensitäten fand auf dem erwähnten Einkristalldiffraktometer mit Ni-gefilterter Cu  $K\alpha$ -Strahlung statt. Die Rohdaten wurden wie üblich korrigiert, auf seine Absorptionskorrektur wurde verzichtet. Die Programme für die Datenkorrektur wurden von Eck (1970) geschrieben. Es standen insgesamt 1373 der 1634 möglichen symmetrieunabhängigen Reflexe zur Verfügung.

### Strukturbestimmung und -verfeinerung

Mit den 1373 Reflexen wurde mit Hilfe des Programms *FAME* (Dewar, 1970) ein Wilson-Angleich (Wilson, 1949, 1950) gerechnet, um einen Skalierungsfaktor und einen allgemeinen Temperaturfaktor sowie daraus die  $E$ -Werte zu berechnen. Die Verteilung der  $E$ -Werte war in sehr guter Übereinstimmung mit den theoretischen Werten für den azentrischen Fall (Karle, Dragonette & Brenner, 1965).

Die Strukturbestimmung gelang auf direktem Wege mit dem Programm *MULTAN* von Germain, Main & Woolfson (1971), wobei 210 Reflexe mit  $E \geq 1,30$  benutzt wurden. Von den resultierenden Lösungsvor-

\* Teil der Dissertation von Wulf Depmeier.

† Gegenwärtige Anschrift: Universität Konstanz, Fachbereich Chemie, Postfach 7733, D-775 Konstanz, BRD.

schlägen wurden *E*-Maps mit Hilfe des Fourier-Programms von Kopf (1973) gerechnet. Auf einem dieser *E*-Maps liessen sich zwei starke Maxima erkennen, die in etwa den erwarteten Schwefel-Schwefel-Abstand des Dithianringes voneinander hatten. Mit den Koordinaten dieser Lagen begann die weitere Strukturbestimmung und -verfeinerung. Alternierende Least-squares- und Fourierrechnungen zeigten zunehmend alle Nichtwasserstoffatome, wobei endständige Atome und solche mit grossem Temperaturfaktor erst gegen Ende des Verfahrens auftauchten. Die LSQ-Rechnungen wurden mit dem Programm von Busing, Martin & Levy (1962) ausgeführt. Die dazu benötigten Atomstreurollen wurden den *International Tables for X-ray Crystallography* (1968) entnommen.

Bei Einbeziehung aller Daten und nach Umwandlung der isotropen in anisotrope Temperaturfaktoren konvergiert die Verfeinerung bei einem *R*-Wert von 0,050;  $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ . Dabei waren zehn offensichtlich extinktionsgeschädigte Reflexe aus dem Datensatz entfernt worden. Mit den Phasen aus dieser Rechnung wurde eine Differenz-Fouriersynthese gerechnet, bei der nur Reflexe mit  $\theta < 35^\circ$  berücksichtigt wurden. Darin konnten die 20 Wasserstoffatome lokalisiert werden. Eine abschliessende LSQ-Rechnung mit anisotropen Temperaturfaktoren der Nichtwasserstoffatome und isotropen Temperaturfaktoren der Wasserstoffatome konvergierte bei  $R=0,035$ . Dabei waren die Temperaturfaktorkoeffizienten der Wasserstoffe einheitlich gleich 3,0 gesetzt und nicht verfeinert worden. Die Parameteränderungen waren erheblich kleiner als die zugehörigen Standardabweichungen. Lediglich bei den Wasserstoffen lagen sie im Grössenordnungsbereich der  $\sigma$ -Schranken. Da aus programmtechnischen Gründen nicht alle Parameter im gleichen Zyklus verfeinert werden konnten, sind die Standardabweichungen der Atomparameter etwas unterschätzt und damit auch die der Bindungslängen und -winkel. Alle Rechnungen wurden auf der Rechenanlage TR440 im Rechenzen-

trum der Universität Hamburg durchgeführt. Die Atomparameter stehen in den Tabellen 2 bis 4, die beobachteten und berechneten Strukturformeln in Tabelle 5.

Tabelle 2. *IDTS, Verfeinerte Positionsparameter* ( $\times 10^4$ ) der Nichtwasserstoffatome

Die in Klammern angeführten Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte Stelle der jeweiligen Werte.

	x	y	z
S(1)	-3565 (1)	840 (1)	1556 (1)
S(2)	819 (1)	358 (1)	2126 (1)
C(1)	-395 (5)	2512 (1)	616 (5)
C(2)	-1287 (4)	2169 (1)	2464 (5)
C(3)	153 (4)	1583 (1)	3379 (5)
C(4)	2279 (4)	1785 (1)	3020 (5)
C(5)	3976 (5)	2085 (2)	-4584 (7)
C(6)	-842 (6)	3195 (1)	3650 (6)
C(7)	-3138 (9)	3451 (2)	2369 (14)
C(8)	669 (11)	3594 (2)	-4135 (9)
C(9)	-919 (4)	1045 (1)	1491 (5)
C(10)	-742 (6)	-59 (2)	-894 (7)
C(11)	-4478 (5)	366 (2)	-1402 (6)
C(12)	-3053 (6)	-209 (1)	-1213 (8)
O(1)	1533 (3)	2197 (1)	738 (4)
O(2)	438 (3)	1391 (1)	-4020 (4)
O(3)	93 (5)	3119 (1)	1691 (5)
O(4)	-891 (4)	2582 (1)	4639 (4)

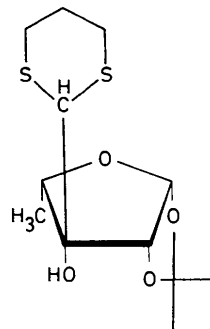


Fig. 1. Skizze der IDTS-Struktur.

Tabelle 3. *Anisotrope Temperaturfaktorkoeffizienten der Nichtwasserstoffatome*

Die in Klammern angeführten Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle. Die  $B_{ij}$  beziehen sich auf den Ausdruck  $\exp[-\frac{1}{4}(B_{11}h^2a^{*2} + B_{22}k^2b^{*2} + B_{33}l^2c^{*2} + 2B_{12}hka^*b^* + 2B_{13}hla^*c^* + 2B_{23}klb^*c^*)]$  für den Temperaturfaktor.

	$B_{11}$	$B_{22}$	$B_{33}$	$B_{12}$	$B_{13}$	$B_{23}$
S(1)	2,42 (3)	3,32 (2)	3,75 (4)	0,53 (5)	1,44 (4)	0,56 (4)
S(2)	2,63 (3)	2,58 (2)	3,87 (4)	-0,37 (5)	0,54 (4)	0,47 (4)
C(1)	3,51 (15)	2,76 (2)	2,08 (13)	-0,05 (10)	1,13 (12)	-0,13 (13)
C(2)	2,57 (12)	2,21 (2)	2,34 (12)	-0,10 (10)	1,16 (11)	0,13 (9)
C(3)	2,47 (14)	2,21 (2)	1,88 (12)	0,10 (10)	0,84 (10)	0,09 (9)
C(4)	2,27 (14)	2,95 (2)	2,99 (13)	0,05 (10)	1,05 (11)	0,13 (9)
C(5)	2,68 (15)	4,05 (2)	3,67 (17)	0,68 (16)	0,36 (14)	0,17 (13)
C(6)	5,39 (23)	2,21 (2)	3,12 (17)	-0,32 (16)	2,19 (17)	-0,22 (13)
C(7)	6,43 (35)	3,68 (2)	10,43 (50)	-2,21 (21)	3,21 (35)	-1,68 (30)
C(8)	10,34 (44)	2,76 (2)	4,10 (21)	1,15 (21)	2,42 (26)	0,52 (17)
C(9)	2,18 (14)	2,21 (2)	2,25 (12)	0,10 (10)	0,70 (10)	0,09 (9)
C(10)	4,86 (21)	2,95 (2)	4,09 (22)	0,05 (16)	1,58 (18)	0,78 (17)
C(11)	3,04 (15)	3,68 (2)	3,69 (17)	0,37 (16)	0,31 (14)	0,30 (17)
C(12)	5,34 (21)	2,58 (2)	4,09 (20)	0,47 (16)	0,80 (17)	0,43 (13)
O(1)	3,27 (11)	3,68 (2)	2,72 (10)	0,26 (10)	1,73 (9)	0,04 (9)
O(2)	3,57 (14)	2,58 (2)	2,00 (11)	0,10 (10)	0,94 (10)	-0,13 (9)
O(3)	6,28 (18)	2,76 (2)	3,61 (14)	0,47 (10)	2,84 (14)	-0,13 (9)
O(4)	4,61 (14)	2,39 (2)	2,57 (10)	-0,10 (10)	1,97 (10)	0,09 (9)

## Die Molekülstruktur

Die schematischen Fig. 2 und 3 zeigen das IDTS-Molekül mit den gefundenen Werten für Bindungslängen und -winkel. Das Stereobild 4 wurde mit Hilfe des Pro-

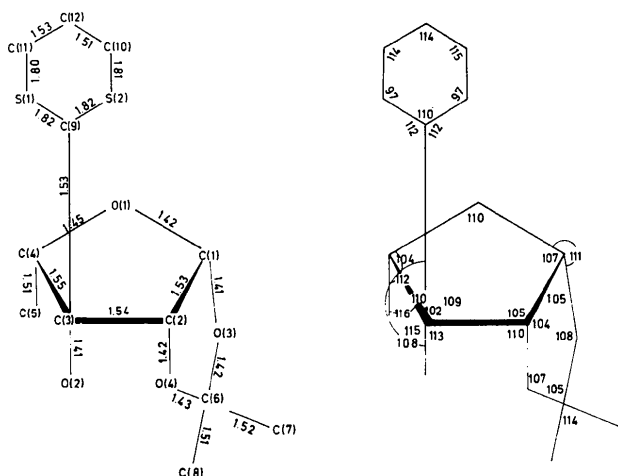


Fig. 2. IDTS, Bindungslängen und -winkel (ohne Wasserstoffe).

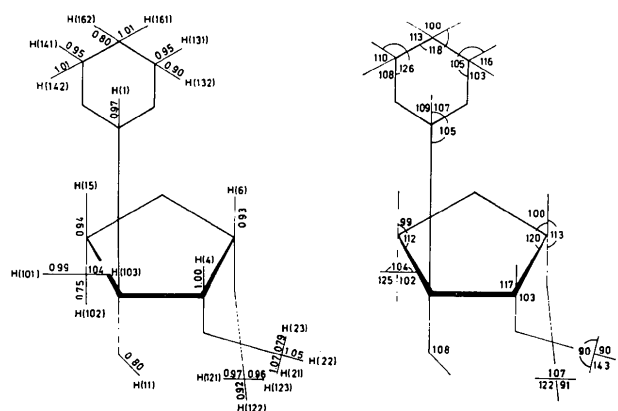


Fig. 3. IDTS, Bindungslängen und -winkel. Nur Wasserstoffe berücksichtigt.

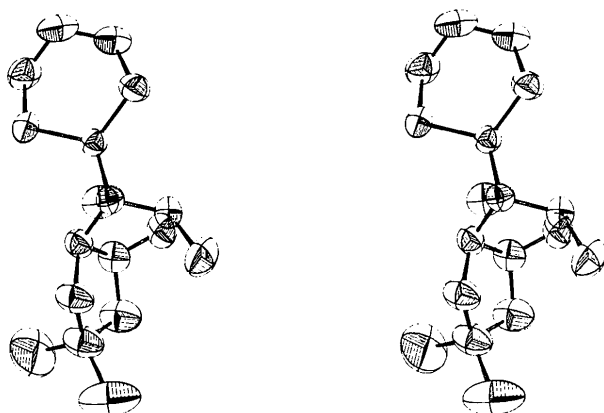


Fig. 4. ORTEP-Stereobild von IDTS.

Tabelle 4. Positionsparameter der Wasserstoffe ( $\times 10^3$ )

Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle. Der dem Ausdruck  $\exp(-B \sin^2 \theta/\lambda^2)$  entsprechende Temperaturfaktor-Koeffizient  $B$  wurde einheitlich gleich 3,0 gesetzt und nicht verfeinert.

	$x$	$y$	$z$
H(161)	-353 (8)	-46 (2)	-289 (10)
H(162)	-303 (8)	-47 (2)	-17 (10)
H(131)	-5 (9)	-45 (2)	-73 (10)
H(132)	-66 (8)	19 (2)	-219 (9)
H(141)	439 (8)	-433 (2)	263 (9)
H(142)	396 (8)	25 (2)	-180 (10)
H(1)	-110 (8)	119 (2)	-26 (10)
H(4)	-291 (8)	210 (2)	179 (10)
H(15)	285 (8)	146 (2)	229 (10)
H(11)	83 (8)	169 (3)	-307 (10)
H(101)	453 (8)	174 (2)	-331 (10)
H(102)	359 (8)	239 (2)	-426 (10)
H(103)	-468 (8)	222 (2)	498 (10)
H(6)	-116 (8)	251 (2)	-121 (10)
H(121)	75 (8)	402 (2)	-468 (10)
H(122)	188 (8)	339 (2)	-295 (10)
H(123)	0 (8)	360 (2)	-285 (10)
H(21)	-420 (8)	308 (2)	140 (10)
H(22)	-272 (8)	391 (2)	209 (10)
H(23)	-402 (8)	358 (2)	290 (10)

gramms ORTEP (Johnson, 1965) gezeichnet. Fig. 5 enthält zusätzlich die Numerierung der Atome. Die Standardabweichungen betragen 0,003–0,006 Å für Bindungslängen zwischen Nichtwasserstoffatomen und 0,2° für die Winkel. Bei Einschluss der Wasserstoffatome sind die entsprechenden Werte 0,05 Å bzw. 3–4°.

Das IDTS-Molekül besteht aus zwei Fünfringen und einem Sechsring. Der zentrale Ring ist der Streptose-ring C(1)–C(2)–C(3)–C(4)–O(1). Wie in anderen Furanosederivaten (z.B. Parthasarathy & Davis, 1967) ist er auch hier nichtplanar. Um dieses festzustellen, wurden mit den fünf Atomen Kleinste-Quadrate-Ebenen derart gerechnet, dass jeweils vier Atome die Ebene bildeten und vom fünften nur der Abstand von dieser Ebene bestimmt wurde. Es ergaben sich zwei ähnlich gute 'beste' Vieratom-Ebene:

$$\text{Ebene I: } 0,377x - 3,948y + 0,730z = 1$$

$$\text{Ebene II: } 0,652x - 3,752y + 1,147z = 1.$$

Tabelle 6 zeigt die Abstände der Atome von den beiden Ebenen. Zusätzlich ist eine Ebene III aus C(1), C(2), und O(1) aufgeführt. Die Atome C(3) und C(4) haben zu verschiedenen Seiten dieser Ebene Abstände von 0,17 bzw. 0,36 Å. Dem Furanosering ist daher eine Twist-Konformation  ${}^3T_4$  zuzuordnen. Eine Briefumschlagsform ist auszuschließen.

Aus den Torsionswinkeln der Tabelle 7 lässt sich ebenfalls erkennen, dass der Ring keine reine Briefumschlagsform haben kann, da sonst einer der Winkel 0° sein müsste.

Die Abstände und Winkel im Furanosering zeigen keine abnormen Werte: Die C–C-Einfachbindungen haben einen Mittelwert von 1,54 Å. C(1)–O(1) ist mit 1,42 Å kürzer als C(4)–O(1) mit 1,45 Å. Parthasa-

rathy & Davis (1967) zitieren sechs Furanosederivate mit  $\beta$ -Konfiguration, bei denen C(1)-O(1) ebenfalls kleiner als C(4)-O(1) war. Der Winkel am Ringsauerstoff beträgt  $110^\circ$  und liegt damit im Rahmen der Werte anderer Furanosederivate. Das gleiche gilt für die Winkel an den Ringkohlenstoffen, für die Werte von  $100\text{--}107^\circ$  berichtet werden (Furberg, 1970).

Der Dioxolanring C(1)-C(2)-O(4)-C(6)-O(3) ist ebenfalls nichtplanar. Hier ist eine Vieratom-Ebene die beste, gebildet durch die folgenden Atome (in

Klammern Abstände von der Ebene): C(1) (-0,06); C(2) (0,04); O(3) (0,04); O(4) (-0,03). Die Gleichung der Ebene ist:  $-2,64x - 3,54y - 0,35z = 1$ .

Das acetalische C-Atom, C(6), liegt  $0,46 \text{ \AA}$  außerhalb dieser Ebene. Dass es sich aber auch beim Dioxolanring nicht um eine reine Briefumschlagform handelt, zeigen am besten die Torsionswinkel in Tabelle 8. Die C-O-Abstände sind in diesem Ring im Mittel  $1,42 \text{ \AA}$ . Die Winkel an den Sauerstoffen sind im Mittel  $108^\circ$  und an den Kohlenstoffen  $105^\circ$ .

Tabelle 5. Beobachtete und berechnete Strukturplutiden von IDTS

Atom	Beobachtet	Berechnet	Atom	Beobachtet	Berechnet	Atom	Beobachtet	Berechnet	Atom	Beobachtet	Berechnet
C1	1,416	1,416	C2	1,416	1,416	C3	1,416	1,416	C4	1,416	1,416
O1	1,416	1,416	O2	1,416	1,416	O3	1,416	1,416	O4	1,416	1,416
H1	1,416	1,416	H2	1,416	1,416	H3	1,416	1,416	H4	1,416	1,416
H5	1,416	1,416	H6	1,416	1,416	H7	1,416	1,416	H8	1,416	1,416
H9	1,416	1,416	H10	1,416	1,416	H11	1,416	1,416	H12	1,416	1,416
H13	1,416	1,416	H14	1,416	1,416	H15	1,416	1,416	H16	1,416	1,416
H17	1,416	1,416	H18	1,416	1,416	H19	1,416	1,416	H20	1,416	1,416
H21	1,416	1,416	H22	1,416	1,416	H23	1,416	1,416	H24	1,416	1,416
H25	1,416	1,416	H26	1,416	1,416	H27	1,416	1,416	H28	1,416	1,416
H29	1,416	1,416	H30	1,416	1,416	H31	1,416	1,416	H32	1,416	1,416
H33	1,416	1,416	H34	1,416	1,416	H35	1,416	1,416	H36	1,416	1,416
H37	1,416	1,416	H38	1,416	1,416	H39	1,416	1,416	H40	1,416	1,416
H41	1,416	1,416	H42	1,416	1,416	H43	1,416	1,416	H44	1,416	1,416
H45	1,416	1,416	H46	1,416	1,416	H47	1,416	1,416	H48	1,416	1,416
H49	1,416	1,416	H50	1,416	1,416	H51	1,416	1,416	H52	1,416	1,416
H53	1,416	1,416	H54	1,416	1,416	H55	1,416	1,416	H56	1,416	1,416
H57	1,416	1,416	H58	1,416	1,416	H59	1,416	1,416	H60	1,416	1,416
H61	1,416	1,416	H62	1,416	1,416	H63	1,416	1,416	H64	1,416	1,416
H65	1,416	1,416	H66	1,416	1,416	H67	1,416	1,416	H68	1,416	1,416
H69	1,416	1,416	H70	1,416	1,416	H71	1,416	1,416	H72	1,416	1,416
H73	1,416	1,416	H74	1,416	1,416	H75	1,416	1,416	H76	1,416	1,416
H77	1,416	1,416	H78	1,416	1,416	H79	1,416	1,416	H80	1,416	1,416
H81	1,416	1,416	H82	1,416	1,416	H83	1,416	1,416	H84	1,416	1,416
H85	1,416	1,416	H86	1,416	1,416	H87	1,416	1,416	H88	1,416	1,416
H89	1,416	1,416	H90	1,416	1,416	H91	1,416	1,416	H92	1,416	1,416
H93	1,416	1,416	H94	1,416	1,416	H95	1,416	1,416	H96	1,416	1,416
H97	1,416	1,416	H98	1,416	1,416	H99	1,416	1,416	H100	1,416	1,416

Tabelle 6. Abstände der Atomschwerpunkte von den Kleinste-Quadrate-Ebenen

Von den mit \* bezeichneten Atomen wurden nur die Abstände berechnet.

	I	II	III
C(1)	0,086 Å	-0,037 Å	0,0 Å
C(2)	-0,050	0,037	0,0
C(3)	-0,480*	-0,025	-0,17*
C(4)	0,044	0,492*	0,36*
O(1)	-0,084	0,024	0,0

Tabelle 7. Torsionswinkel im Furanosering von IDTS

C(1) → C(2)	-6,59°
C(2) → C(3)	+23,98
C(3) → C(4)	-33,11
C(4) → O(1)	+30,99
C(1) → O(1)	-15,50

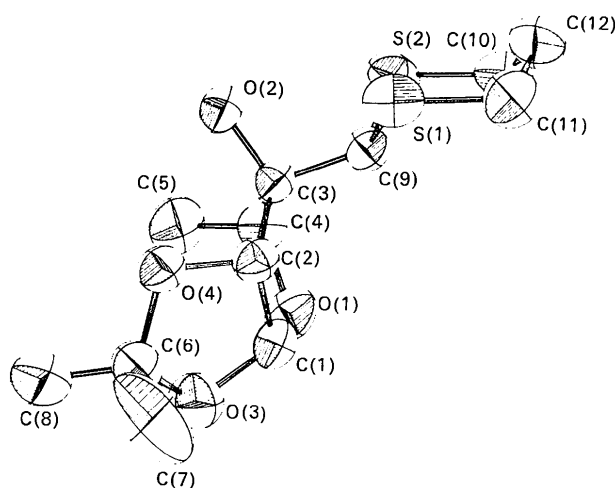


Fig. 5. ORTEP-Zeichnung von IDTS.

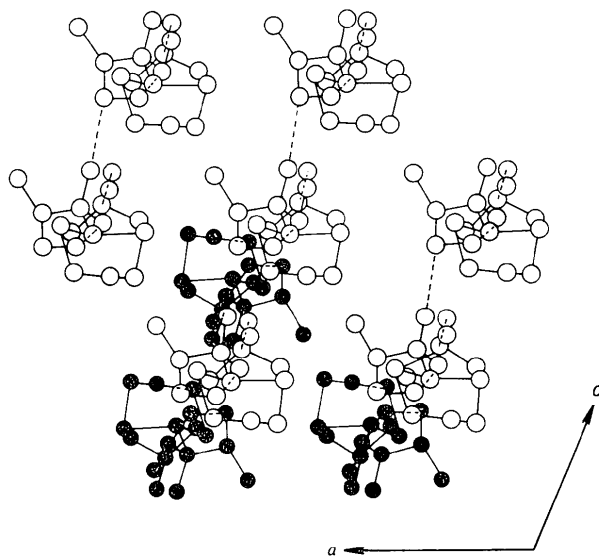


Fig. 6. IDTS, a,c-Projektion der Struktur.

Tabelle 8. Torsionswinkel im Dioxolanring von IDTS

C(1) → C(2)	9,1°
C(1) → O(3)	11,7
C(2) → O(4)	24,5
O(3) → C(6)	28,1
O(4) → C(6)	34,2

Der Dithiansechtring S(1)-C(9)-S(2)-C(10)-C(12)-C(11) liegt in der Sesselform vor. Die Atome S(1), S(2), C(10) und C(11) bilden darin eine Kleinste-Quadrate-Ebene der Gleichung

$$46,42x - 335,11y - 69,09z = 1,$$

von der die Atome C(9) und C(12) Abstände von 0,96 bzw. -0,68 Å haben. Abstände und Winkel haben in diesem Ring die erwarteten Werte.

Der Dioxolanring, die Methylgruppe C(5) und die Hydroxylgruppe O(2) stehen in *cis*-Stellung zueinander, während der Dithianring *trans* zu diesen Gruppen steht. Bezogen auf den Furanosering ist die Bindung zur Hydroxylgruppe O(2) quasi-äquatorial und zum Dithianring quasi-axial.

### Molekülpackung und Wasserstoffbrücken

Die Molekülpackung von IDTS lässt sich am besten folgendermassen beschreiben: Fig. 6 zeigt eine *a,c*-Projektion der Struktur, Fig. 7 eine *b,a*-Projektion. Man erkennt deutlich die Anordnung translativ äquivalenter Moleküle in Schichten parallel (010). Die Längsachse der Moleküle zeigt dabei in Richtung *b*, also senkrecht zur Schicht. Durch die Wirkung der  $2_1$ -Achse entstehen oberhalb wie unterhalb der Ausgangsschicht zwei weitere, symmetrisch äquivalente Schichten. Zwei benachbarte Schichten sind so gegeneinander versetzt, dass die Moleküle der einen Schicht über den Lücken der anderen Schicht liegen. Durch den grossen Klinwinkel von 112° hat jedes Molekül innerhalb einer Schicht sechs ungefähr gleichweit entfernte Nachbarmoleküle. Die Schichten oberhalb und unterhalb der Ausgangsschicht steuern je drei weitere Nachbarmoleküle bei, so dass jedes Molekül zwölf nächste Nachbarn hat. Die Stapelfolge der Schichten ist ABA... Dieses Packungsprinzip ist mit dem der hexagonal dichtesten Kugelpackung vergleichbar, und die Moleküle sind im Sinne Kitaigorodskis (1961) dicht gepackt.

Alle intermolekularen Kontakte bis 3,5 Å wurden berechnet. Dabei zeigte sich, dass die mittleren intermolekularen Abstände innerhalb der Schicht kleiner sind als zwischen den Schichten und dass gleichzeitig innerhalb der Schicht die Zahl der intermolekularen Kontakte grösser ist. Dies lässt vermuten, dass der Zusammenhalt innerhalb der Schicht stärker ist als zwischen den Schichten. Weiter zeigte sich, dass Kontakte zwischen benachbarten Schichten hauptsächlich zwischen Methylgruppen C(7) und C(8) und Methylengruppen C(10), C(11), C(12) bestehen.

In Tabelle 9, die die Häufigkeitsverteilung der intermolekularen Kontakte zeigt, fallen zwei  $O \cdots H$

Abstände auf, die erheblich von 3,0 Å, dem Mittel aller intermolekularen O···H-Kontakte abweichen. Der kürzeste Abstand zwischen zwei Nachbarmolekülen besteht zwischen H(11) und O(1') mit 2,22 Å. H(11) ist ein Hydroxylwasserstoff und das an H(11) gebundene O(2) hat von O(1') einen Abstand von 2,96 Å. Der Winkel O(2)–H(11)–O(1') beträgt 153°. Mit diesen Werten ist eine Wasserstoffbrücke vereinbar. Hierin tritt das Ringsauerstoffatom O(1) als Akzeptor und das Sauerstoffatom O(2) der einzigen freien Hydroxylgruppe als Donor auf. In jedem Molekül gibt es ein Akzeptor- und ein Donoratom, so dass auf diese Weise unendliche Ketten von Molekülen entstehen. Die Molekülketten laufen parallel [001] und das ist mit der Beobachtung vereinbar, dass die Kristalle in Richtung [001] gestreckte Prismen bilden.

Tabelle 9. IDTS, Häufigkeitsverteilung intermolekularer Kontakte

Abstand (Å)	O···H	C···H	H···H
2,2–2,3	1		
2,3–2,4	1		1
2,4–2,5			1
2,5–2,6			3
2,6–2,7	2		3
2,7–2,8			6
2,8–2,9			4
2,9–3,0	1	1	5
3,0–3,1		4	
3,1–3,2	2	4	
3,2–3,3	3	6	
3,3–3,4	2	7	
3,4–3,5	1	13	

Ein weiterer kurzer Abstand tritt mit 2,33 Å zwischen H(6) und O(4') auf. Nun ist aber H(6) kein Hydroxylwasserstoff, sondern an C(1) gebunden. C(1) ist von O(4') 3,13 Å entfernt und der Winkel am Wasserstoff beträgt 145°. Nach Hamilton & Ibers (1968) ist mit diesen Werten eine schwache Wasserstoffbrücke vereinbar, in der Kohlenstoff als Donor fungiert. Nach Sutor (1962) tritt eine mögliche C–H···O-Wasserstoffbrücke dann auf, wenn die ganze C–H-Gruppe eine positive Ladung hat. C(1) hat durch den (–I)-Effekt des O(1) und O(3) sicher eine gewisse positive Ladung, die wohl auch durch den (+I)-Effekt der CH<sub>3</sub>-Gruppe der Isopropylidengruppe nicht ausgeglichen wird.

Ob nun eine C–H···O-Wasserstoffbrücke gebildet wird oder das Wasserstoffatom lediglich eine Lage minimaler Energie im Raum einnimmt, soll nicht entschieden werden. Akzeptiert man diesen Kontakt aber als schwache Wasserstoffbrücke, so lässt sie sich beschreiben als System, das etwa antiparallel zur O(2)–H(11)···O(1')-Bindung verläuft.

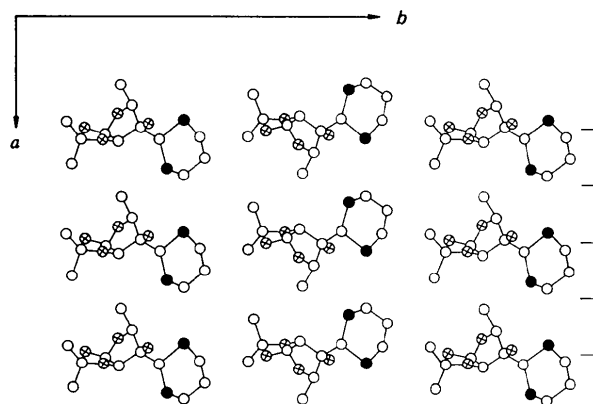


Fig. 7. IDTS, *a,b*-Projektion der Struktur.

Die Autoren danken Frl. B. Cornelisen für die Anfertigung der Zeichnungen, sowie den Herren Drs Eck und Adiwidjaja für die Durchführung der Diffraktometermessungen.

#### Literatur

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-305.
- DEPMEIER, W. & JARCHOW, O. H. (1975). B31, 945–949.
- DEPMEIER, W., JARCHOW, O. H., STADLER, P., SINNWELL, V. & PAULSEN, H. (1974). *Carbohydr. Res.* **34**, 219.
- DEWAR, R. B. K. (1970). In *Crystallographic Computing*, herausgegeben von F. R. AHMED, S. R. HALL & C. P. HUBER, S. 63. Copenhagen: Munksgaard.
- ECK, J. (1970). Unveröffentlichte Rechenprogramme.
- FURBERG, S. (1970). Vortragsskript. V. International Symposium on Carbohydrate Chemistry, Paris.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368.
- HAMILTON, W. C. & IBERS, J. A. (1968). *Hydrogen Bonding in Solids*. New York: Benjamin.
- International Tables for X-ray Crystallography*. (1968). Bd. III, S. 202, 203. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-3794, revised.
- KARLE, I. L., DRAGONETTE, K. S. & BRENNER, S. A. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 713.
- KITAIGORODSKI, A. J. (1961). *Organic Chemical Crystallography*. New York: Consultants Bureau.
- KOPF, J. (1973). Dissertation, Universität Hamburg.
- PARTHASARATHY, R. & DAVIS, E. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 1049.
- PAULSEN, H., SINNWELL, V. & STADLER, P. (1972). *Chem. Ber.* **105**, 1978–1988.
- STRAHS, G. (1970). *Advanc. Carbohydr. Chem.* **25**, 53.
- SUTOR, D. J. (1962). *Nature, Lond.* **195**, 68.
- WILSON, A. J. C. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 318–321.
- WILSON, A. J. C. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 258–261.