

the solubility diagram, and Dr Riche for measuring the intensities.

### References

- ADRIANI, J. H. (1900). *Z. Phys. Chem. Leipzig*, **33**, 453–476.  
 ANDRÉ, D., FOURME, R. & RENAUD, M. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 2371–2380.  
 BAERT, F. & FOURET, R. (1975). *Cryst. Struct. Commun.* **4**, 307–310.  
 HANSON, H. P., HERMAN, F., LEA, J. D. & SKILLMAN, S. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1040–1044.  
 JACQUES, J. & GABARD, J. (1972). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 342–350.  
 KITAIGORODSKY, A. I. (1973). *Molecular Crystals and Molecules*. London, New York: Academic Press.  
 KROON, J., VAN GURP, P. R. E., OONK, H. A., BAERT, F. & FOURET, R. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 2561–2564.  
 OONK, H. A. J. & KROON, J. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 500–504.  
 OONK, H. A. J., TJOA, K. H., BRANTS, F. E. & KROON, J. (1977). *Thermochim. Acta*, **19**, 161–171.

*Acta Cryst.* (1978). **B34**, 226–232

## Strukturaufklärung von 5-Azido-5-desoxy-1,2-*O*-isopropyliden-3-*O*-mesyl- $\beta$ -L-iduronsäurediethylamid

VON ROLF KLASKA\* UND OTTO JARCHOW

Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität Hamburg, D-2000 Hamburg 13, Grindelallee 48, Bundesrepublik Deutschland

UND CHRISTINE GÜNTHER UND HANS PAULSEN

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg, D-2000 Hamburg 13, Martin-Luther-King-Platz 6, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 22. März 1977; angenommen am 8. Juli 1977)

5-Azido-5-desoxy-1,2-*O*-isopropylidene-3-*O*-mesyl- $\beta$ -L-iduronic acid diethylamide (ADIMID) crystallizes in space group  $P2_1$  with four molecules per unit cell. Lattice constants are  $a = 12.650$  (4),  $b = 10.753$  (2),  $c = 15.208$  (4) Å,  $\beta = 106.94$  (2)°. The structure was solved by direct methods and refined to a final  $R$  value of 0.05. The  $R$  configuration exists at C(5) of the compound. The two symmetrically independent molecules in the crystal have a different arrangement of the azido groups and different conformations of the furanose rings. The furanose ring has  $E_4$  conformation (phase angle  $P = 55^\circ 51'$ ) in one molecule and  ${}^3T_4$  conformation (phase angle  $P = 35^\circ 59'$ ) in the other molecule.

### Einleitung

5-Amino-hexuronsäuren sind Hauptbausteine der bakteriell und fungizid wirksamen Antibiotika des Polyoxin-Komplexes, die zur Bekämpfung von Pilzkrankheiten der Reispflanzen eingesetzt werden (Isono, Asahi & Suzuki, 1969). Freie 5-Amino-Zucker zeigen ferner ein Gleichgewicht zwischen stickstoff- und sauerstoffhaltigen Halbacetalformen (Paulsen & Todt, 1968; Paulsen & Mäckel, 1973). Synthetische Untersuchungen in dieser Substanzklasse sind somit von erheblichem Interesse. Um zu einer 5-Amino-hexuronsäure zu gelangen, haben wir nach Fig. 1 1,2-*O*-Isopro-

pyliden-3,5-di-*O*-mesyl- $\alpha$ -D-glucuronsäurediethylamid (I) mit Natriumazid zu einem 5-Azido-Zucker (II) umgesetzt (Paulsen & Günther, 1977). Azido-Zucker

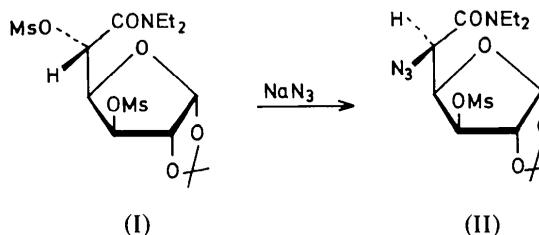


Fig. 1. Reaktion von 1,2-*O*-Isopropyliden-3,5-di-*O*-mesyl- $\alpha$ -D-glucuronsäurediethylamid (I) zu 5-Azido-5-desoxy-1,2-*O*-isopropyliden-3-*O*-mesyl- $\beta$ -L-iduronsäurediethylamid (II) (abgekürzt ADIMID).

\* Gegenwärtige Anschrift: Ruhr-Universität Bochum, Institut für Mineralogie, Postfach 2148, D-4630 Bochum 1, Bundesrepublik Deutschland.

sind leicht durch Hydrierung in Amino-Zucker überführbar. Unklar bei dieser Reaktion war die Konfiguration des Produktes am C(5). Die Substitution der *O*-Mesyl-Gruppe am C(5) konnte unter normaler  $S_{N2}$ -Reaktion mit Inversion (Damodaran, Jones & Moffatt, 1971) oder unter Nachbargruppenbeteiligung der Amidgruppe nach Miljković, Miljković, Jokić, Andrejević & Davidson (1971) mit Retention ablaufen. Im ersten Fall würde ein Produkt der *L-ido*-, im zweiten Fall eines der *D-gluco*-Konfiguration gebildet.

Von der Azido-Verbindung (II), der Titelsubstanz, im folgenden abgekürzt ADIMID genannt, wurde eine Röntgenstrukturbestimmung durchgeführt, weil die Struktur auf keinem anderen Wege bestimmbar war. Wie die vorliegende Arbeit zeigt, liegt eine *L-ido*-Konfiguration der Formel (II) vor. Darüberhinaus lassen sich aus den strukturellen Daten bemerkenswerte Einzelheiten über die Konformation der Azidogruppe und des Furanoseringes ableiten.

### Experimentelles

Einkristalle von ADIMID wurden aus einer mit Diisopropyläther verdünnten Lösung durch Verdunsten bei Zimmertemperatur gewonnen. Die Kristalle sind farblos durchscheinend mit ausschliesslich nadeligem Habitus in der monoklinen Haupttrichtung **b**. Für Beugungszwecke wurde ein reguläres Bruchstück der Kantenlänge 0,5 mm präpariert und wegen der schnellen

Zersetzung an der Luft in eine Glaskapillare eingeschlossen. Erste Informationen über Gitterkonstanten und Symmetrie lieferten Schwenk-, Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen eines nach [010] orientierten Kristalls. Die Laue-Gruppe  $2/m$  und die Auslöschung  $k = 2n + 1$  für  $0k0$  führten in Verbindung mit der beobachteten optischen Aktivität eindeutig zur Raumgruppe  $P2_1$ . Bei einer Dichte von  $1,32 \text{ g cm}^{-3}$  liegen vier Formeleinheiten in der Elementarzelle und somit zwei Moleküle in der asymmetrischen Einheit.

Genauere Gitterkonstanten ergab die Messung von 29 hochindizierten *hkl*-Reflexen auf einem automatischen Einkristalldiffraktometer (AED, Siemens) und die anschliessende Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate (Tabelle 1). Auf dem gleichen Gerät wurden die integralen Reflexintensitäten nach dem Fünfwert-Messverfahren (Hoppe, 1969) gesammelt und anschliessend durch das Programm *NAWAR* (Eck,

Tabelle 1. *Kristallographische Daten von 5-Azido-5-desoxy-1,2-O-isopropyliden-3-O-mesyl-β-L-iduronsäure-diethylamid (ADIMID)*

Summenformel $C_{14}H_{24}O_7N_4S$	$M_r = 392,4$
$a = 12,650 (4) \text{ \AA}$	$V = 1978,9 \text{ \AA}^3$
$b = 10,753 (2)$	Raumgruppe $P2_1$
$c = 15,208 (4)$	Formeleinheiten, $Z = 4$
$\beta = 106,94 (2)^\circ$	$D_x = 1,32 \text{ g cm}^{-3}$
Linearer Absorptionskoeffizient für Cu $K\alpha$ -Strahlung, $\mu = 18 \text{ cm}^{-1}$	

Tabelle 2. *Atomkoordinaten von ADIMID und deren Standardabweichungen, mit  $10^4$  multipliziert*

	Molekül A			Molekül B		
	x	y	z	x	y	z
S(1)	4738 (1)	5553 (8)	4410 (1)	5962 (1)	2703 (8)	8449 (1)
O(8)	5858 (2)	5224 (9)	4849 (2)	5537 (3)	3071 (9)	7507 (3)
O(7)	4282 (3)	5353 (8)	3451 (2)	5819 (3)	3492 (9)	9154 (3)
O(3)	4069 (2)	4809 (8)	4954 (2)	7267 (2)	2538 (9)	8681 (2)
C(10)	4507 (4)	7118 (9)	4667 (3)	5497 (4)	1205 (10)	8598 (4)
C(3)	2851 (3)	4780 (9)	4633 (3)	7714 (4)	1999 (9)	7991 (3)
C(2)	2470 (3)	3727 (9)	3946 (3)	8020 (4)	2998 (9)	7427 (3)
O(2)	1368 (2)	4014 (8)	3419 (2)	8213 (2)	2455 (9)	6650 (2)
C(7)	727 (4)	2901 (10)	3393 (3)	9188 (4)	3012 (9)	6496 (3)
C(8)	-432 (4)	3313 (11)	3344 (5)	8861 (6)	4061 (10)	5817 (4)
C(9)	798 (5)	2110 (10)	2589 (4)	9820 (5)	2011 (10)	6162 (4)
O(1)	1199 (3)	2309 (9)	4236 (2)	9805 (3)	3467 (9)	7382 (2)
C(1)	2329 (4)	2633 (9)	4556 (3)	9189 (4)	3430 (9)	7995 (3)
O(4)	2602 (3)	3032 (8)	5453 (2)	9557 (3)	2537 (9)	8687 (2)
C(4)	2498 (3)	4368 (9)	5453 (3)	8847 (4)	1460 (9)	8509 (3)
C(5)	3169 (4)	4797 (9)	6390 (3)	8908 (4)	870 (9)	9430 (3)
N(1)	2648 (4)	4427 (9)	7083 (3)	10056 (4)	421 (9)	9923 (3)
N(2)	2782 (4)	3321 (10)	7312 (3)	10473 (4)	-314 (10)	9506 (3)
N(3)	2826 (5)	2301 (10)	7599 (4)	10974 (6)	-954 (12)	9181 (5)
C(6)	3179 (4)	6239 (9)	6417 (3)	8088 (4)	-220 (9)	9315 (3)
O(6)	2449 (3)	6802 (8)	5861 (3)	7755 (3)	-719 (9)	8561 (2)
N(6)	4014 (3)	6809 (9)	7036 (3)	7774 (3)	-528 (9)	10038 (3)
C(11)	4918 (4)	6188 (9)	7734 (3)	8194 (5)	17 (10)	10959 (3)
C(12)	5989 (5)	6167 (10)	7460 (5)	7458 (6)	1061 (11)	11106 (4)
C(13)	4027 (5)	8179 (10)	7041 (5)	6932 (5)	-1564 (10)	9922 (4)
C(14)	3493 (5)	8699 (10)	7727 (6)	7493 (6)	-2830 (11)	10140 (5)

1970) in korrigierte  $|F|$ -Werte überführt. Auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet. Von 3993 symmetrisch unabhängigen Reflexen aus dem Bereich bis  $\sin \theta/\lambda = 0,615$  genügten 3821 Reflexe dem Signifikanzkriterium  $I_{\text{netto}} > 3\sigma$  mit  $\sigma$  als Standardabweichung einer Poissonverteilung. Die Abnahme des effektiv wirksamen Kristallstreuolumens um ca 30% während der Messung ist mit Hilfe von zwei Referenzreflexen, die jeweils nach 20 gemessenen Reflexen angesteuert wurden, linear korrigiert worden.

### Strukturbestimmung und Verfeinerung

Die direkte Strukturbestimmung erfolgte mit dem Programm *MULTAN* (Main, Woolson, Lessinger, Germain & Declercq, 1974) unter Verwendung der 350 höchsten  $E$ -Werte mit  $|E| > 1,5$ . Da sich aus der Liste aller Maxima des besten *MULTAN*-Vorschlages kein eindeutig bestimmtes Modell ergab, wurden die Reflexe der Startphasen herausgenommen und weitere Vorschläge berechnet. Dieser Prozess der Startphasen-

änderung wurde mehrfach wiederholt, und die Maxima mehrerer Vorschläge wurden miteinander verglichen. Auf diese Weise konnten 13 von 52 Nichtwasserstoffatomen Molekülfragmenten zugeordnet werden, die eine routinemässige Bestimmung der weiteren Struktur über Fourierverfahren mit dem Programmsystem *SHELX* (Sheldrick, 1974) und *MULTAN* gestatteten. Nach Bestimmung aller 52 Nichtwasserstofflagen sind wahrscheinliche Wasserstoffpositionen mit Hilfe des Systems *SHELX* berechnet worden. Die Abschlussverfeinerung nach dem Gauss'schen Ausgleichsverfahren wurde mit dem Programm *ORXFLS 3* (Busing, Martin, Levy, Ellison, Hamilton, Ibers, Johnson & Thiesen, 1971) vorgenommen, wobei die Verfeinerung der Temperaturfaktoren aller Nichtwasserstoffatome anisotrop und die der Wasserstoffatome isotrop erfolgte. Die Atomformfaktoren wurden den *International Tables for X-ray Crystallography* (1968) entnommen. Unter Einbezug aller 3821 beobachteten Reflexe und Verwendung von Einheitsgewichten konvergierte die Verfeinerungsrechnung bei  $R = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o| = 0,05$ .

Tabelle 2 zeigt die Koordinaten der Nichtwasserstofflagen nach Abschluss der Verfeinerung. In Tabelle 3 sind die wichtigsten Torsionswinkel aufgeführt.\*

Tabelle 3. Torsionswinkel in Grad von ADIMID

Die Standardabweichungen in Klammern berücksichtigen auch die Fehler der Gitterkonstanten (Programm *ORFFE*, Busing, Martin & Levy, 1971).

	Molekül A	Molekül B
am Furanosering		
C(1)–C(2)···C(3)–C(4) $\theta_0$	–19,9 (5)	–29,4 (6)
C(2)–C(3)···C(4)–O(4) $\theta_1$	33,1 (5)	36,1 (4)
C(3)–C(4)···O(4)–C(1) $\theta_2$	–34,8 (5)	–30,4 (7)
C(4)–O(4)···C(1)–C(2) $\theta_3$	22,0 (5)	11,6 (6)
O(4)–C(1)···C(2)–C(3) $\theta_4$	–0,4 (5)	12,4 (5)
der Ringsubstituenten		
O(1)–C(1)···C(2)–O(2)	7,4 (5)	18,9 (6)
O(2)–C(2)···C(3)–O(3)	–158,9 (4)	–167,0 (4)
O(3)–C(3)···C(4)–C(5)	35,5 (7)	37,2 (6)
O(1)–C(1)···C(2)–C(3)	118,4 (9)	132,7 (5)
O(2)–C(2)···C(3)–C(4)	88,9 (7)	80,3 (9)
O(3)–C(3)···C(2)–C(1)	92,3 (9)	83,4 (5)
C(5)–C(4)···C(3)–C(2)	150,6 (4)	152,9 (5)
H(1)–C(1)···C(2)–H(2)	7,6 (6)	26,9 (7)
H(2)–C(2)···C(3)–H(3)	86,9 (8)	83,6 (9)
H(3)–C(3)···C(4)–H(4)	43,9 (7)	37,1 (7)
H(4)–C(4)···C(5)–H(5)	168,0 (1,0)	176,0 (5)
der Seitenketten		
C(2)–C(3)···O(3)–S(1)	87,0 (4)	93,4 (5)
C(3)–O(3)···S(1)–C(10)	73,2 (5)	78,5 (4)
C(3)–C(4)···C(5)–C(6)	58,9 (5)	60,3 (7)
C(4)–C(5)···N(1)–N(2)	77,7 (7)	–56,0 (7)
C(4)–C(5)···C(6)–O(6)	21,7 (8)	21,2 (6)
C(4)–C(5)···C(6)–N(6)	–156,3 (6)	–157,1 (5)
O(6)–C(6)···N(6)–C(11)	179,3 (5)	177,2 (5)
O(6)–C(6)···N(6)–C(13)	0,8 (8)	–0,6 (8)
C(6)–N(6)···C(11)–C(12)	102,5 (6)	95,3 (7)
C(6)–N(6)···C(13)–C(14)	94,4 (7)	90,2 (1,1)
C(1)–C(2)···O(2)–C(7)	–24,2 (4)	–26,3 (5)
C(2)–O(2)···C(7)–O(1)	32,9 (8)	24,1 (5)
O(2)–C(7)···O(1)–C(1)	–28,1 (6)	–11,0 (6)

### Diskussion

Aus der Fig. 2 der beiden Moleküle *A* und *B* geht hervor, dass am C(5) jeweils – relativ zum anderen Molekülteil – eine *R*-Konfiguration vorliegt. Dies bedeutet, dass es sich bei der Verbindung um das  $\beta$ -L-*ido*-Isomere handelt. Die Einführung der Azidfunktion ist also über eine  $S_{\text{N}}2$ -Reaktion mit Inversion gemäss der Gleichung Fig. 1 erfolgt. Die Bindungslängen und Bindungswinkel sind für die Moleküle *A* und *B* in der Fig. 3 zusammengefasst. Für den Furanosering liegen die C–C und C–O-Abstände und die Bindungswinkel im normalen Bereich (Parthasarathy & Davis, 1967; Depmeier & Jarchow, 1975). Die 3-*O*-Mesyl-Gruppe ist annähernd tetraederförmig gebaut mit dem Schwefel als Zentralatom. Die Aufweitung des Winkels O(7)–S(1)–O(8) um ca 10° gegenüber dem Tetraederwinkel ist auf die Coulomb-Abstossung der beiden Sulfonyl-Sauerstoffatome O(7) und O(8), aber auch auf den Doppelbindungscharakter der S–O-Bindung zurückzuführen. Letztere weist gegenüber einer S–O-Einfachbindung eine Verkürzung um 0,3 Å auf. Die *N,N*-

\* Die Listen der Strukturparameter, der Ortsparameter der Wasserstoffatome, der Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren der schweren Atome und der isotropen Temperaturfaktoren der Wasserstoffatome sind bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32902: 33 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, England.

Diethylamidogruppe zeigt eine planare Anordnung der Atome C(5), C(6), O(6), N(6), C(11) und C(13), wie es durch die Amidmesomerie zu erwarten ist. Es zeigt sich eine Verkürzung der Bindung C(6)–N(6) auf 1,34 Å (bzw. 1,32 Å) gegenüber der C–N-Einfachbindung von 1,47 Å. Diese Verkürzung entspricht einer partiellen Doppelbindung mit starkem  $\pi$ -Bindungsanteil (Corey & Donohue, 1950). Die partielle Doppelbindung erklärt die Bevorzugung der ebenen Anordnung und auch die in Lösung beobachtete gehinderte Rotation der Amidgruppe (Zabicky, 1970). Die beiden endständigen Methylgruppen der Diethylamidogruppe sind wechselseitig nach oben und unten aus der Ebene C(11)–N(6)–C(13) herausgedreht.

Am interessantesten ist ein Vergleich der beiden symmetrieunabhängigen Moleküle *A* und *B*. Der gravierendste Unterschied zeigt sich, wie der Vergleich in Fig. 2 erkennen lässt, in der Anordnung der Azidogruppe. Im Molekül *A* wird für den Torsionswinkel C(4)–C(5)⋯N(1)–N(2) 77,7° gefunden. Für das Molekül *B* beträgt der Winkel dagegen –56,0°. Dies wird besonders deutlich an der Newman-Projektion Fig. 4, bei der man auf die Bindung C(5)–N(1) blickt. Die Azidogruppe ist nicht vollständig linear. Die Bindungswinkel für N(1)–N(2)–N(3) betragen 171,5° bzw. 172,3°. Dies sind Werte, wie sie auch bei anderen

Alkylaziden beobachtet werden (Müller, 1973; Luger & Paulsen, 1974).

Auch der Furanosering zeigt in beiden Molekülen eine unterschiedliche Ringkonformation. Dies folgt aus dem Vergleich der Torsionswinkel am Furanosering und an den Ringsubstituenten (Tabelle 3). Im Molekül *A* ist der Winkel O(4)–C(1)⋯C(2)–C(3) –0,4°, d.h. diese Atome liegen nahezu in einer Ebene. C(4) ist um 20° bis 22° aus dieser Ebene nach unten gedreht. Daraus folgt, dass der Furanosering fast eine ideale Briefumschlag-Konformation  $E_4$  einnimmt. Im Furanosering des Moleküls *B* ist zusätzlich zu C(4) auch C(3) aus der Ebene gedreht, die jetzt von den Ringatomen C(1), C(2) und O(4) gebildet wird. Es liegt damit weitgehend eine  ${}^3T_4$ -Twist-Konformation vor (vgl. Fig. 5). Eine genaue Beschreibung der Ringkonformation ist durch die Bestimmung des Phasenwinkels der Pseudorotation nach Altona & Sundaralingam (1972) möglich. Der Phasenwinkel  $P$  der Pseudorotation legt die genaue Position auf dem Pseudorotationsweg, auf dem alle Konformationen durchlaufen werden, relativ zu einer gewählten Standard-Konformation fest. Diese wird als Twist-Konformation  ${}^3T_2$  angenommen. Der Winkel  $P$  kann leicht aus den Torsionswinkeln nach

$$\tan P = \frac{(\theta_2 + \theta_4) - (\theta_1 + \theta_3)}{2\theta_0(\sin 36^\circ + \sin 72^\circ)}$$

berechnet werden.

Im Molekül *A* ergibt sich für den Furanosering ein Phasenwinkel  $P = 55^\circ 51'$ , im Molekül *B* von  $P = 35^\circ 59'$ . Der ideale Wert für die  $E_4$ -Konformation beträgt 54° und für die  ${}^3T_4$ -Konformation 36°.

Von Interesse ist die Frage, welche der beiden Konformationen bevorzugt in Lösung eingenommen wird. Aus dem NMR-Spektrum einer Chloroformlösung von ADIMID wurden Kopplungskonstanten  $J_{1,2} = 3,7$ ,  $J_{2,3} < 0,5$ ,  $J_{3,4} = 3,2$  und  $J_{4,5} = 8,8$  Hz ermittelt, die den abgeschätzten Torsionswinkeln von 50°, 90°, 57° und 153° entsprechen (Paulsen & Günther, 1977). Diese Winkel weichen von den in Tabelle 3 angegebenen Torsionswinkeln der H-Atome ab und können besser mit einer Bevorzugung der Twist-Konformation  ${}^3T_2$  in Übereinstimmung gebracht werden (vgl. Fig. 5). Diese von den Konformationen im Kristall abweichende  ${}^3T_2$ -Form ist bisher auch in anderen Furanosederivaten gefunden worden (Abraham, Hall, Hough & McLauchlan, 1962). Hier zeigt sich, wie gering die Energieschwelle der Pseudorotation des Furanoserings ist.

#### Molekülpackung und intermolekulare Kontakte

Die Molekülpackung von ADIMID lässt sich am anschaulichsten anhand einer Projektion auf die *ac*-Ebene beschreiben (Fig. 6). Sie verdeutlicht, dass die

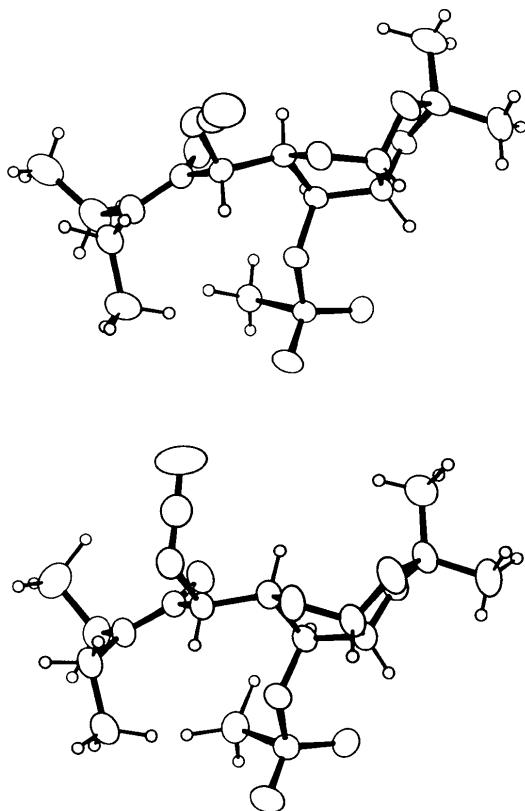


Fig. 2. Darstellungen der Moleküle *A* (oben) und *B* (unten) von ADIMID. Zeichenprogramm ORTEP (Johnson, 1965).

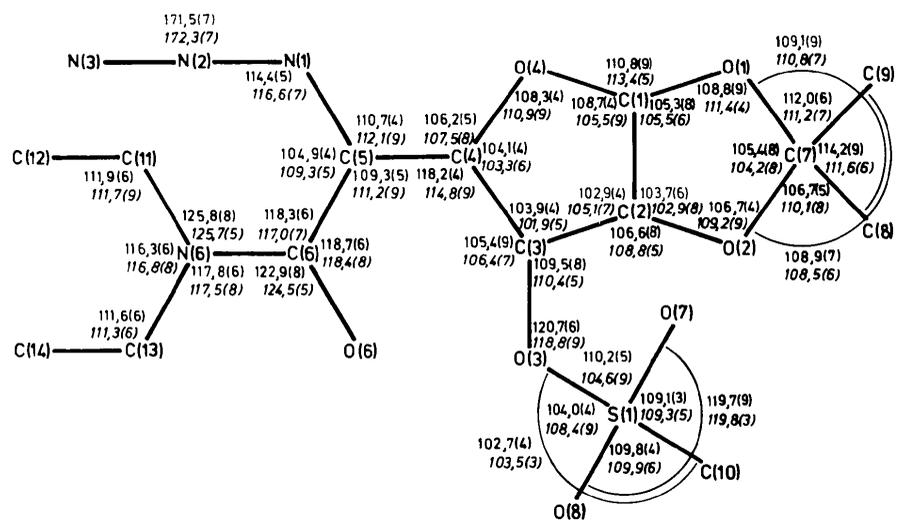
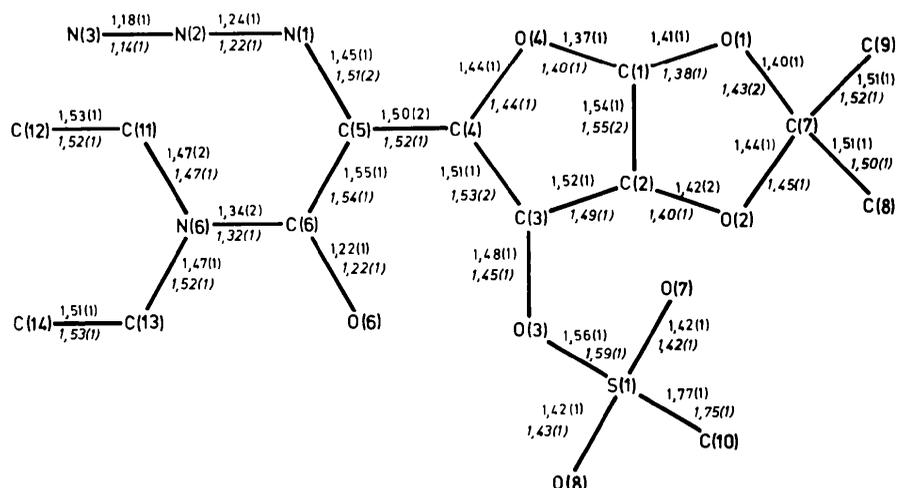


Fig. 3. Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von ADIMID, die Werte für Molekül B in Kursivschrift. Die Standardabweichungen in Klammern berücksichtigen auch die Fehler der Gitterkonstanten. Rechenprogramm ORFFE (Busing, Martin & Levy, 1971).

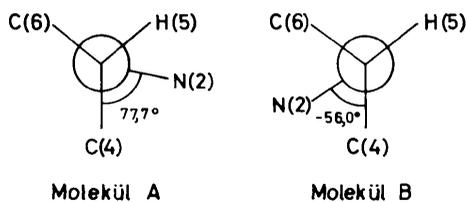


Fig. 4. Newman-Projektion mit Blick auf die Bindung C(5)–N(1), die die Stellung der Azido-Gruppe zeigt.

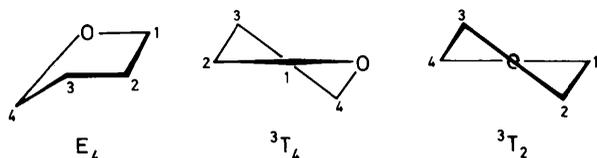


Fig. 5. Konformationen des Furanoseringes in ADIMID.

Struktur aus translativ äquivalenten Schichten parallel (10 $\bar{1}$ ) besteht. Die intermolekularen Abstände in Tabelle 4 sprechen für van-der-Waals-Bindungen zwischen den Molekülen. Kürzere intermolekulare Abstände treten innerhalb der Schichten (Symmetrioperationen I, II, III) häufiger auf als zwischen diesen (Symmetrioperation IV). Innerhalb einer Schicht fallen vor allem die vielfältigen intermolekularen Kontakte zwischen den mit A und B bezeichneten Molekülen auf, die eine Zusammenfassung zu grösseren Moleküleinheiten AB<sup>1</sup> rechtfertigen, wobei B<sup>1</sup> durch die Symmetrioperation I aus B hervorgeht.

Mit der Moleküleinheit AB<sup>1</sup> lässt sich die Packung folgendermassen beschreiben: innerhalb einer Schicht der Eigensymmetrie p2<sub>1</sub> wird eine AB<sup>1</sup>-Einheit durch 2-Achsen in vier symmetrisch äquivalente Nachbarn überführt. Zwei weitere Nachbarn innerhalb einer

Tabelle 4. Intermolekulare Kontakte bis 3,5 Å

## Symmetrioperationen

(I) $1 - x, \frac{1}{2} - y, 1 - z$	} bei Kontakten in der Schicht
(II) $1 - x, \frac{1}{2} + y, 1 - z$	
(III) $2 - x, \frac{1}{2} - y, 2 - z$	
(IV) $1 - x, \frac{1}{2} - y, 2 - z$	

## von Molekül A zu B (äquivalent B zu A)

N(1)···C(12) <sup>IV</sup>	3,30 Å	C(10)···O(8) <sup>I</sup>	3,45 Å
O(7)···O(8) <sup>I</sup>	3,31	C(10)···O(2) <sup>I</sup>	3,46
O(7)···C(3) <sup>I</sup>	3,33	O(1)···C(8) <sup>II</sup>	3,50
O(7)···C(10) <sup>I</sup>	3,34	N(1)···C(11) <sup>IV</sup>	3,50

## von Molekül A zu A

O(3)···C(10) <sup>II</sup>	3,37	C(1)···O(8) <sup>II</sup>	3,40
O(8)···C(1) <sup>I</sup>	3,40	O(8)···C(10) <sup>II</sup>	3,48
O(7)···C(13) <sup>II</sup>	3,40		

## von Molekül B zu B

O(1)···C(11) <sup>III</sup>	3,44
-----------------------------	------

Schicht ergeben sich durch Anwendung der Translationen  $\pm b$ . Benachbarte Schichten werden durch  $2_1$ -Achsen zwischen den Schichten oder durch  $a$ - bzw.  $c$ -Translationen ineinander überführt. Die Schichten sind so gegeneinander versetzt, dass die Moleküleinheiten der einen Schicht immer in die Lücken der Nachbar-

schicht rasten. Zu den sechs Nachbarn innerhalb einer Schicht kommen insgesamt drei plus drei weitere Nachbarn aus der Koordination benachbarter Schichten hinzu, so dass eine  $AB^I$ -Einheit von insgesamt zwölf anderen  $AB^I$  Moleküleinheiten umgeben ist.

Die Häufigkeit intermolekularer Kontakte zwischen A und B<sup>I</sup> Molekülen lässt auf eine sterische Anpassung beider schließen, die im wesentlichen auf die geringe Energieschwelle für die Pseudorotation des Furanose-ringes zurückzuführen sein dürfte. Dadurch wird eine dichtere Packung von  $AB^I$ -Einheiten erreicht, die gegenüber einer weniger dichten Packung, bestehend aus nur einer Molekülsorte A bzw. B, energetisch günstiger ist.

Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung eines Diffraktometers. Den Mitarbeitern an den Rechenzentren der Universität und des Deutschen Elektronensynchrotrons (DESY) in Hamburg danken wir für ihre freundliche Unterstützung.

## Literatur

- ABRAHAM, R. J., HALL, L. D., HOUGH, L. & McLAUCHLAN, K. A. (1962). *J. Chem. Soc.* pp. 3699–3705.  
 ALTONA, C. & SUNDARALINGAM, M. (1972). *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 8205–8212.

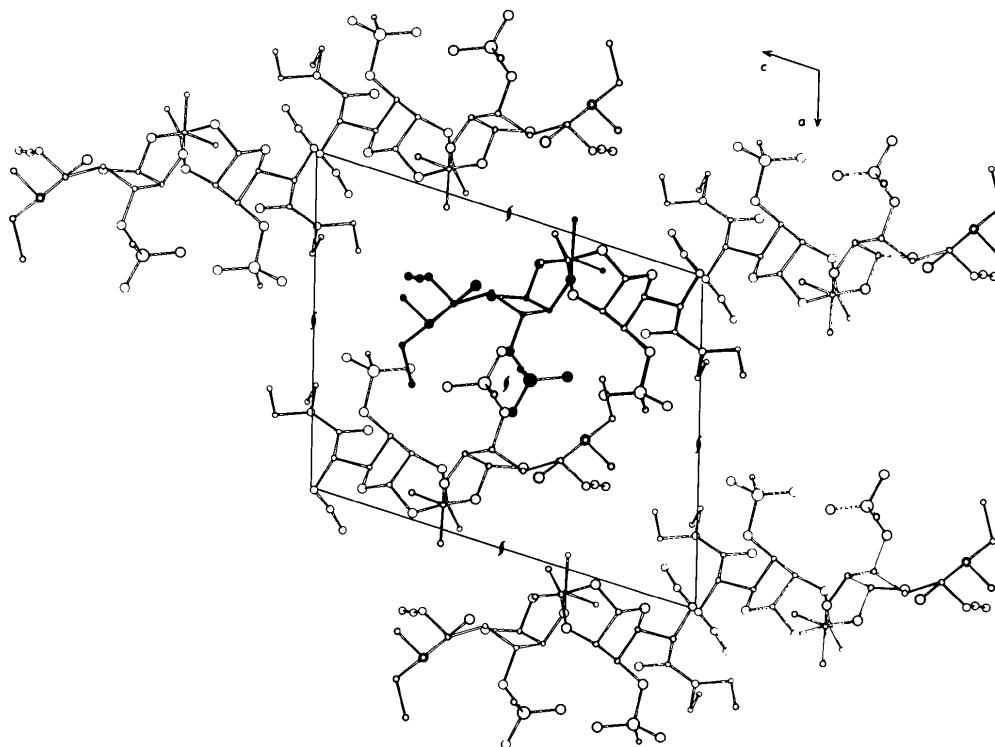


Fig. 6. Die Projektion der Struktur entlang  $b$  auf die  $ac$ -Ebene zeigt Schichten parallel der Ebene  $(10\bar{1})$ . Im Molekül A sind die Atome und im Molekül B<sup>I</sup> die Bindungen geschwärzt.

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1971). *ORFFE*. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O., LEVY, H. A., ELLISON, R. D., HAMILTON, W. C., IBERS, J. A., JOHNSON, C. K. & THIESSEN, W. E. (1971). *ORXFLS 3*. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- COREY, R. B. & DONOHUE, J. (1950). *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 2899–2900.
- DAMODARAN, N. P., JONES, G. H. & MOFFATT, J. G. (1971). *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 3812–3813.
- DEPMEIER, W. & JARCHOW, O. H. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 939–949.
- ECK, J. (1970). *NAWAR*, ein Auswertprogramm für die Fünfwertmessung (unveröffentlicht), Universität Hamburg.
- HOPPE, W. (1969). *Acta Cryst.* **A25**, 67–76.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1968). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- ISONO, K., ASAHI, K. & SUZUKI, S. (1969). *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 7490–7505.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794, revised. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- LUGER, P. & PAULSEN, H. (1974). *Chem. Ber.* **107**, 1579–1589.
- MAIN, P., WOOLFSON, M. M., LESSINGER, L., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J. P. (1974). *MULTAN*. Univ. of York, England, Laboratoire de Chimie-Physique, Institut Lavoisier, Belgien.
- MILJKOVIĆ, M., MILJKOVIĆ, D., JOKIĆ, A., ANDREJEVIĆ, V. & DAVIDSON, E. A. (1971). *J. Org. Chem.* **36**, 3218–3221.
- MÜLLER, U. (1973). *Struct. Bonding (Berlin)*, **14**, 141–172.
- PARTHASARATHY, R. & DAVIS, E. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 1049–1057.
- PAULSEN, H. & GÜNTHER, C. (1977). *Chem. Ber.* Im Druck.
- PAULSEN, H. & MÄCKEL, E. (1973). *Chem. Ber.* **106**, 1525–1536.
- PAULSEN, H. & TODT, K. (1968). *Adv. Carbohydr. Chem.* **23**, 115–232.
- SHELDRIK, G. (1974). *SHELX*. Programme für die Strukturbestimmung. Univ. of Cambridge, England.
- ZABICKY, J. (1970). *The Chemistry of Amides*. New York: Wiley-Interscience.

*Acta Cryst.* (1978). **B34**, 232–237

## Structure Cristalline de la Méloscandonine, $C_{20}H_{20}N_2O_2$ : Alcaloïde du *Melodinus scandens* Forst

PAR N. RODIER

*Laboratoire de Chimie Minérale, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, rue J.-B. Clément, 92290 Chatenay-Malabry, France*

Y. MAUGUEN

*Laboratoire de Physique, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, rue J.-B. Clément, 92290 Chatenay-Malabry, France*

ET M. HACHEM-MEHRI ET M. PLAT

*Laboratoire de Pharmacie Chimique, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, rue J.-B. Clément, 92290 Chatenay-Malabry, France*

(Reçu le 24 juin 1977, accepté le 13 juillet 1977)

The alkaloid meloscandonine crystallizes in the orthorhombic system, space group  $P2_12_12_1$ , with  $a = 12.803$  (5),  $b = 28.99$  (1),  $c = 9.107$  (3) Å,  $Z = 8$ . The structure was solved by direct methods and refined by least-squares procedures to a final  $R$  of 0.042 for 2542 independent reflexions collected using  $Cu K\alpha$  radiation. H atoms were located and their parameters refined. The two independent molecules of the asymmetric unit are linked by hydrogen bonds.

### Introduction

La méloscandonine, alcaloïde du *Melodinus scandens* Forst, a pour formule brute  $C_{20}H_{20}N_2O_2$ . Sa stéréochimie a déjà fait l'objet d'un mémoire de Plat, Hachem-

Mehri, Koch, Scheidegger & Potier (1970). Le but de la présente étude est de confirmer et de préciser par voie cristallographique les résultats obtenus par d'autres méthodes.

Des cristaux ont été préparés en sublimant l'alcaloïde