

toluene–tetramethoxysilane (1:1) solution yielded large transparent orange crystals, which upon cleavage produced some specimens with an adequate bias (~ 30/70%) towards one of the two twinned components. The degree of their 'monoclinic' character (*2/m* Laue symmetry) was tested through the screening of their (*h0l*) diffraction pattern and a small crystal was chosen to attempt the structure solution. Direct methods processing of a preliminary data set resulted in a clear *E* map which distinctly suggested the whole non-H structure out of its ghost image. A second, complete data set was then gathered on a robust perfectly twinned (52/48% after refinement) specimen, for which the previous model was refined by full-matrix least squares making use of the *SHELXL93 TWIN* option (Sheldrick, 1993). Non-H atoms were refined anisotropically, while H atoms were added at their expected positions and allowed to ride on their host atoms with an overall isotropic displacement parameter of 0.08 Å<sup>2</sup>. Almost no remaining electron density could be found in the unusually flat final difference Fourier map.

Data collection: *P3/P4-PC Diffractometer Program* (Siemens, 1991). Cell refinement: *P3/P4-PC Diffractometer Program*. Data reduction: *XDISK* in *SHELXTL/PC* (Sheldrick, 1991). Program(s) used to solve structure: *XS* in *SHELXTL/PC*. Program(s) used to refine structure: *SHELXL93*. Molecular graphics: *XP* in *SHELXTL/PC*. Software used to prepare material for publication: *CIFTAB* in *SHELXL93*.

The authors would like to thank Fundación Andes for the purchase of the single-crystal diffractometer currently operating at the Universidad de Chile. MP is a member of the Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas.

Lists of structure factors, anisotropic displacement parameters, H-atom coordinates and complete geometry have been deposited with the IUCr (Reference: SZ1025). Copies may be obtained through The Managing Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

## References

- Antolini, L., Fabretti, A. C., Franchini, G., Menabue, L., Pellacani, G. C., Desseyn, H. O., Dommissie, R. & Hofmans, H. C. (1987). *J. Chem. Soc.* pp. 1921–1928.
- Baggio, R. F., Perec, M. & Garland, M. T. (1995). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 987–992.
- Drew, M. G. B., Kisenyi, J. M. & Willey, G. R. (1982). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 1729–1732.
- Drew, M. G. B., Kisenyi, J. M., Willey, G. R. & Wandiga, O. S. (1984). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 1717–1721.
- Green, M. R., Jubran, N., Buersten, B. E. & Busch, D. H. (1987). *Inorg. Chem.* **26**, 2326–2332.
- Servaas, P. C., Stufkens, D. J., Oskam, A., Vernooijs, P., Baerends, E. J., De Ridder, D. J. A. & Stam, C. H. (1989). *Inorg. Chem.* **28**, 4104–4113.
- Sheldrick, G. M. (1991). *SHELXTL/PC*. Version 4.2. Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Sheldrick, G. M. (1993). *SHELXL93. Program for the Refinement of Crystal Structures*. Univ. of Göttingen, Germany.
- Siemens (1991). *P3/P4-PC Diffractometer Program*. Version 4.27. Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Wheatley, P. J. (1965). *J. Chem. Soc.* pp. 396–402.

*Acta Cryst.* (1995). **C51**, 2184–2186

## 2 $\alpha$ ,5 $\alpha$ ,9 $\alpha$ -Trihydroxy-10 $\beta$ ,13 $\alpha$ -diacetoxy-4 $\beta$ ,20-epoxy-taxa-11-en, ein neues Taxan aus *Taxus chinensis*

HELMUT WIEDENFELD

*Pharmazeutisches Institut der Universität,  
An der Immenburg 4, D-53121 Bonn, Deutschland*

FALK KNOCH

*Anorganische Chemie II, Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstr. 1, D-91058 Erlangen, Deutschland*

ZONG PING ZHANG

*Pharmazeutisches Institut der Universität,  
An der Immenburg 4, D-53121 Bonn, Deutschland*

(Eingegangen am 11. Oktober 1994; angenommen am 23. März 1995)

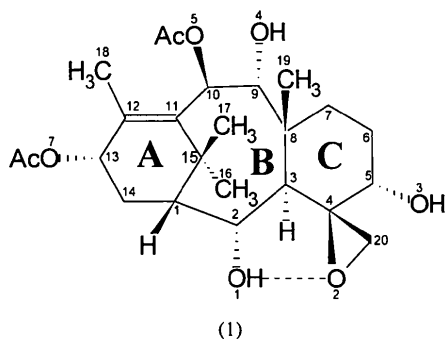
## Abstract

The title compound, 2,3,4a,5,6,7,8,11,12,12a-decahydro-3,5,12-trihydroxy-9,12a,13,13-tetramethyl-6,10-methano-[benzocyclodecene-4(1*H*)-spiro-2'-oxirane]-8,11-diyl diacetate, C<sub>24</sub>H<sub>36</sub>O<sub>8</sub>, is a structurally new taxane from *Taxus chinensis*. This X-ray diffraction study reveals the configurations at positions 2, 5, 9, 10 and 13 (IUPAC numbering: 5, 3, 12, 11 and 8, respectively), thus establishing that the investigated compound is the 2,9-desacetyl derivative of the already known taxane Baccatin I. Notably, the positions of the methyl groups of the dimethylmethano bridge of the cyclodecene ring (C16 and C17), which have been the subject of conflicting discussions in some papers, are proven, as is the *trans* junction of the *B/C* rings. Furthermore, the *trans* positioning of the substituents at C atoms 9 and 10 is shown. The six-membered rings adopt chair conformations and the eight-membered *B* ring is severely puckered.

## Kommentar

Taxane spielen in der Therapie der malignen Tumore eine wichtige Rolle. Seit den ersten Untersuchungen zur Wirksamkeit von Extrakten der Rinde von *Taxus brevifolia* und der Isolierung der aktiven Komponente Taxol und deren Röntgenstrukturanalyse (Wani, Taylor, Wall, Coggon & McPhail, 1971) sind eine Vielzahl von Untersuchungen zur Gewinnung und Darstellung von Taxanen publiziert worden. Hierbei zeigte es sich, daß lediglich Taxol und sein strukturell verwandtes Molekül Taxotere eine ausreichende Wirksamkeit aufweisen. Problematisch hierbei ist jedoch die Gewinnung aus der

natürlichen Quelle (Rinde der Pflanze), so daß ein starkes Interesse an solchen Verbindungen besteht, die einfacher zugänglich sind und als Synthesestufe für eine Partialsynthese der biologisch aktiven Komponenten eingesetzt werden können. Im Rahmen dieser Überlegungen wurden aus den Nadeln von *Taxus chinensis* vier verschiedene Taxane isoliert (Zhang, Wiedenfeld & Roeder, 1994), von denen zwei eine neuartige Struktur aufweisen. Nach chromatographischer Auftrennung und Reinigung konnte die hier untersuchte Verbindung (1) aus *n*-Hexan/EtOAc kristallin erhalten werden.



Die hier durchgeführte Analyse zeigt, daß (1) und das Taxol bezüglich der Ringkonfiguration und der Substitution Übereinstimmung aufweisen: Transverknüpfung der Ringe B und C sowie  $\alpha$ -Stellung der Substituenten an C2 und C13 sowie  $\beta$ -Stellung des Substituenten an C10 und des Protons an C1. Die Positionen der beiden Methylgruppen C16 und C17 wurden sichergestellt, die man in der Literatur teilweise kontrovers zugeord-

net findet. Die Bindungslängen liegen trotz der stark verwinkelten Struktur mit *ca* 1,54 für C—C und 1,44 Å für C—O im Normbereich. Vergleichbares gilt auch für die Bindungswinkel.

Die beiden sechs-Ringe zeigen Sesselkonformation (Ring C: Torsionswinkel *ca* 57°), bzw., bedingt durch die Doppelbindung C11—C12, Halbsesselkonformation für Ring A (Torsionswinkel: C11—C12—C13—C14 -41,3, C12—C13—C14—C1 30,1, C13—C14—C1—C15 20,1, C14—C1—C15—C11 -60,1, C1—C15—C11—C12 54,2, C15—C11—C12—C13 -3,8°). Der acht-Ring B weist eine der Sesselform analoge energetisch begünstigte Konformation mit Torsionswinkeln um 50–70° (bzw. *ca* 110–115° für C1—C2—C3—C8 und C10—C11—C15—C1) auf. Im Kristall kann lediglich eine intramolekulare Wasserstoffbrücke O1—H...O2 von 2,61 Å Länge gefunden werden. Inter-molekulare H-Brücken treten nicht auf.

### Experimentelles

Isoliert aus den Nadeln von *Taxus chinensis*; nach SC-Trennung und Reinigung Umkristallisation aus *n*-Hexan/EtOH.

#### Kristalldaten

$C_{24}H_{36}O_8$   
 $M_r = 452,53$   
 Orthorhombisch  
 $P2_12_12_1$   
 $a = 8,774 (22) \text{ \AA}$   
 $b = 20,422 (30) \text{ \AA}$   
 $c = 13,172 (21) \text{ \AA}$   
 $V = 2360,2 (78) \text{ \AA}^3$   
 $Z = 4$   
 $D_x = 1,274 \text{ Mg m}^{-3}$

Mo  $K\alpha$  Strahlung  
 $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$   
 Gitterparameter aus 18 Reflexen  
 $\theta = 11\text{--}17^\circ$   
 $\mu = 0,095 \text{ mm}^{-1}$   
 $T = 200 (2) \text{ K}$   
 Prisma  
 $0,50 \times 0,40 \times 0,20 \text{ mm}$   
 Farblos

#### Datensammlung

Siemens P4 Diffraktometer  
 $\omega$  Abtastung  
 Absorptionskorrektur:  
 keine  
 5096 gemessene Reflexe  
 2944 unabhängige Reflexe  
 1206 beobachtete Reflexe  
 $[I > 2\sigma(I)]$   
 $R_{\text{int}} = 0,0493$

$\theta_{\text{max}} = 27,12^\circ$   
 $h = -11 \rightarrow 11$   
 $k = 0 \rightarrow 26$   
 $l = 0 \rightarrow 16$   
 3 Kontrollreflexe  
 gemessen nach je 100 Reflexen  
 Intensitätsschwankung:  
 keine

#### Verfeinerung

Verfeinerung auf  $F^2$   
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,0393$   
 $wR(F^2) = 0,0957$   
 $S = 0,708$   
 2944 Reflexe  
 289 Parameter  
 H-Atome fixiert  
 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0388P)^2]$   
 $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$   
 $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = -0,001$

$\Delta\rho_{\text{max}} = 0,177 \text{ e \AA}^{-3}$   
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0,216 \text{ e \AA}^{-3}$   
 Extinktionskorrektur: keine  
 Atomformfaktoren aus  
*International Tables for Crystallography* (1992, Vol. C, Tabellen 4.2.6.8 und 6.1.1.4)  
 Flack (1983) Parameter = -2,50 (192)

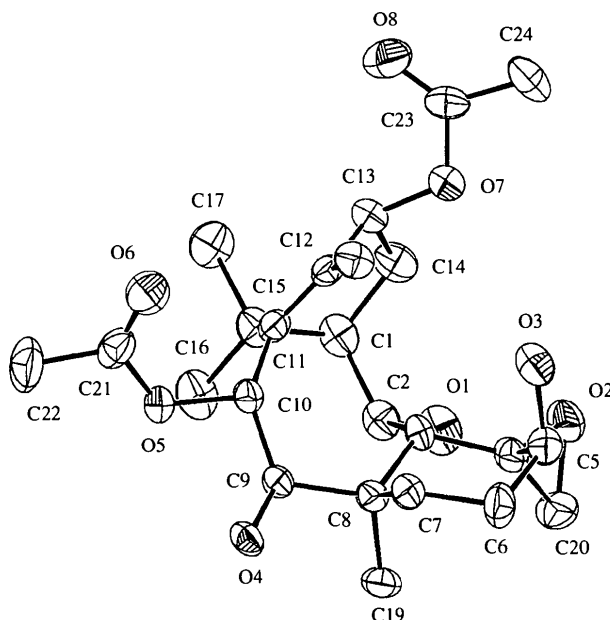


Fig. 1. Molekülstruktur der Verbindung mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide.

Tabelle 1. Atomkoordinaten und isotrope äquivalente Verschiebungsparameter (Å<sup>2</sup>)
$$U_{\text{äq}} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

	x	y	z	$U_{\text{äq}}$
C1	0,6300 (5)	0,6057 (2)	0,3459 (3)	0,0407 (11)
C2	0,6229 (5)	0,5299 (2)	0,3345 (3)	0,0374 (11)
C3	0,4704 (4)	0,5007 (2)	0,2935 (2)	0,0293 (9)
C4	0,3886 (5)	0,4491 (2)	0,3588 (3)	0,0377 (11)
C5	0,2258 (5)	0,4363 (2)	0,3236 (3)	0,0409 (11)
C6	0,2299 (6)	0,4094 (2)	0,2147 (3)	0,0483 (13)
C7	0,3164 (5)	0,4553 (2)	0,1448 (3)	0,0384 (11)
C8	0,4824 (5)	0,4717 (2)	0,1829 (3)	0,0305 (9)
C9	0,5576 (4)	0,5186 (2)	0,1028 (3)	0,0300 (9)
C10	0,4909 (5)	0,5885 (2)	0,0917 (3)	0,0318 (9)
C11	0,4965 (5)	0,6297 (2)	0,1870 (3)	0,0309 (9)
C12	0,3673 (5)	0,6451 (2)	0,2353 (3)	0,0303 (10)
C13	0,3764 (5)	0,6700 (2)	0,3425 (3)	0,0372 (11)
C14	0,4935 (5)	0,6328 (2)	0,4075 (3)	0,0448 (11)
C15	0,6479 (5)	0,6425 (2)	0,2418 (3)	0,0377 (11)
C16	0,7982 (5)	0,6211 (2)	0,1896 (3)	0,0511 (13)
C17	0,6700 (5)	0,7179 (2)	0,2577 (3)	0,0535 (13)
C18	0,2078 (5)	0,6361 (2)	0,1920 (3)	0,0379 (11)
C19	0,5850 (6)	0,4103 (2)	0,1840 (3)	0,0428 (12)
C20	0,4583 (6)	0,3956 (2)	0,4191 (3)	0,0500 (13)
O1	0,6667 (3)	0,50387 (15)	0,4326 (2)	0,0521 (8)
O2	0,3979 (4)	0,45467 (14)	0,4693 (2)	0,0497 (9)
O3	0,1374 (3)	0,49486 (15)	0,3257 (2)	0,0469 (8)
O4	0,5422 (3)	0,48775 (12)	0,0045 (2)	0,0346 (7)
O5	0,5872 (3)	0,61810 (12)	0,0115 (2)	0,0383 (7)
C21	0,5290 (6)	0,6710 (2)	-0,0363 (3)	0,0437 (12)
O6	0,4054 (4)	0,69413 (14)	-0,0174 (2)	0,0548 (9)
C22	0,6392 (6)	0,6953 (2)	-0,1144 (3)	0,065 (2)
O7	0,2304 (3)	0,66016 (13)	0,3956 (2)	0,0426 (8)
C23	0,1407 (5)	0,7133 (2)	0,4094 (3)	0,0428 (11)
O8	0,1747 (4)	0,76708 (15)	0,3792 (3)	0,0731 (12)
C24	0,0017 (6)	0,6953 (2)	0,4667 (3)	0,0570 (14)

Tabelle 2. Torsionswinkel (°)

C1—C2—C3—C4	-123,5	C10—C11—C12—C13	163,9
C1—C2—C3—C8	109,9	C10—C11—C12—C18	-12,7
C2—C3—C4—C5	166,7	C10—C9—C8—C19	-173,6
C2—C3—C4—C20	-38,9	C10—C11—C15—C1	-113,4
C2—C3—C4—O2	34,8	C10—C11—C15—C16	8,8
C2—C3—C8—C7	-170,5	C10—C11—C15—C17	127,2
C2—C3—C8—C9	-50,2	C11—C12—C13—C14	-41,3
C2—C3—C8—C19	67,5	C11—C12—C13—O7	-158,1
C3—C4—C5—C6	61,8	C11—C10—C9—O4	-179,8
C3—C4—C5—O3	58,6	C11—C10—O5—C21	-76,3
C3—C4—C20—O2	104,5	C11—C15—C1—C2	67,2
C3—C4—O2—C20	-119,4	C11—C15—C1—C14	-60,1
C3—C8—C7—C6	-56,0	C12—C13—C14—C1	30,1
C3—C8—C9—C10	-53,3	C12—C13—O7—C23	-104,2
C3—C8—C9—O4	-173,1	C12—C11—C15—C16	176,4
C4—C5—C6—C7	-55,7	C12—C11—C15—C17	-65,2
C4—C3—C2—O1	-0,7	C12—C11—C15—C1	54,2
C4—C3—C8—C7	57,4	C12—C11—C10—O5	132,9
C4—C3—C8—C9	177,8	C13—C14—C1—C2	-107,9
C4—C3—C8—C19	-64,6	C13—C14—C1—C15	20,2
C5—C6—C7—C8	54,7	C13—C12—C11—C15	-3,8
C5—C4—C3—C8	-63,5	C14—C1—C2—C3	51,8
C5—C4—C20—O2	-101,6	C14—C1—C2—O1	-75,0
C5—C4—O2—C20	107,3	C14—C1—C15—C16	171,9
C6—C7—C8—C9	179,4	C14—C1—C15—C17	58,1
C6—C7—C8—C19	64,7	C14—C13—C12—C18	135,6
C6—C5—C4—C20	-96,0	C14—C13—O7—C23	133,8
C6—C5—C4—O2	-162,0	C15—C1—C2—C3	-75,2
C7—C8—C9—C10	67,3	C15—C1—C2—O1	158,1
C7—C8—C9—O4	-52,5	C15—C11—C12—C18	179,6
C7—C6—C5—O3	66,4	C15—C11—C10—O5	-59,7
C8—C9—C10—C11	59,9	C16—C15—C1—C2	-60,8
C8—C9—C10—O5	-180,0	C17—C15—C1—C2	-174,6
C8—C3—C2—O1	-127,2	C18—C12—C13—O7	18,8
C8—C3—C4—C20	91,0	C19—C8—C9—O4	66,6
C8—C3—C4—O2	163,7	C20—C4—C5—O3	143,5

C9—C10—C11—C12	-111,0	O3—C5—C4—O2	77,5
C9—C10—C11—C15	56,3	O4—C9—C10—O5	-59,7
C9—C10—O5—C21	160,5		

Die Listen der Strukturparameter, anisotropen Verschiebungsparameter, H-Atom Koordinaten, und vollständigen geometrischen Daten sind bei der IUCr (Aktenzeichen: SE1076) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Managing Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

## Literatur

- Flack, H. D. (1983). *Acta Cryst.* **A39**, 876–881.  
 Sheldrick, G. M. (1987). *SHELXL-Plus*. Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, VStA.  
 Sheldrick, G. M. (1993). *SHELXL93. Program for the Refinement of Crystal Structures*. Univ. Göttingen, Deutschland.  
 Wani, M. C., Taylor, H. L., Wall, M. E., Coggon, P. & McPhail, A. T. (1971). *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 2325–2327.  
 Zhang, P.-Z., Wiedenfeld, H. & Roeder, E. (1994). *Phytochemistry*, **38**, 667–670.

*Acta Cryst.* (1995). **C51**, 2186–2189

## 1,4,7,10,13-Pentaoxa-16,19-dithiacyclohenicosane Sesquihydrate at 150 K

ALEXANDER J. BLAKE, ROBERT O. GOULD,  
 STEVEN G. HARRIS, SIMON PARSONS,\* CHRISTIAN RADEK  
 AND MARTIN SCHRÖDER

*Department of Chemistry, The University of Edinburgh,  
 West Mains Road, Edinburgh EH9 3JJ, Scotland*

(Received 13 December 1994; accepted 11 April 1995)

## Abstract

Molecules of 1,4,7,10,13-pentaoxa-16,19-dithiacyclohenicosane, [21]aneS<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, are linked in the sesquihydrate, C<sub>14</sub>H<sub>28</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub>·3/2H<sub>2</sub>O, via intermolecular O···H—O hydrogen-bonding interactions with the water of crystallization. The conformation of the macrocycle is discussed in terms of its potential as a multifunctional ligand.

## Comment

The crystal structure of the title compound consists of two crystallographically independent [21]aneS<sub>2</sub>O<sub>5</sub> macrocycles (Fig. 1) linked via hydrogen-bonding interactions to three crystallographically independent water molecules. Each molecule of [21]aneS<sub>2</sub>O<sub>5</sub> is associated with one molecule of water, bridging O10 and O16 or O10' and O16' [see (I) below]. One hydrated macrocycle, [21]aneS<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·H<sub>2</sub>O (labelled with primes in Figs. 1 and 2 and Tables 1 and 2), is fur-