

- [5] *M. Brufani, S. Cervini, W. Fedeli, F. Mazza & R. Muntwyler*, *Helv.* 55, 2094 (1972).
- [6] *H. Hoeksema, M. E. Bergy, W. G. Jackson, J. W. Shell, J. W. Hinman, A. E. Fonken, G. A. Boyack, E. L. Caron, J. H. Ford, W. H. Devries & G. F. Crum*, *Antibiotics and Chemotherapy* 6, 143 (1956).
- [7] *L. J. Haynes & J. R. Plimmer*, *Quart. Rev.* 14, 292 (1960).
- [8] *E. B. Reid & G. H. Denny*, *J. Amer. chem. Soc.* 81, 4632 (1959).
- [9] *J. B. Stothers & P. C. Lauterbur*, *Canad. J. Chemistry* 42, 1563 (1964).
- [10] *P. W. Clutterbruck, H. Raistrick & F. Reuter*, *Biochem. J.* 29, 1300 (1935).
- [11] *U. E. Matter, C. Pascual, E. Preitsch, A. Pross, W. Simon & S. Sternhell*, *Tetrahedron* 25, 691 (1969).
- [12] *G. B. Savitsky & K. Namikawa*, *J. physic. Chemistry* 68, 1956 (1964); *D. H. Marr & J. B. Stothers*, *Canad. J. Chemistry* 43, 596 (1965); *J. W. Emsley, J. Feeney & L. H. Sutcliffe*, «High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy», Vol. 2, S. 988, Pergamon Press 1966.
- [13] *D. M. Grant & E. G. Paul*, *J. Amer. chem. Soc.* 86, 2984 (1964).
- [14] *F. Feist*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 44, 135 (1911).
- [15] *W. E. Bachmann & J. C. Sheehan*, *J. Amer. chem. Soc.* 63, 2598 (1941); *H. Adkins & G. F. Hager*, *ibid.* 71, 2965 (1949).
- [16] *O. Brunner & F. Grof*, *Mh. Chem.* 64, 76 (1934); *L. I. Smith & C. P. Lo*, *J. Amer. chem. Soc.* 70, 2209 (1948).
- [17] *W. E. Bachmann & D. G. Thomas*, *J. Amer. chem. Soc.* 63, 598 (1941).
- [18] *R. Kuhn, H. Egge, R. Brossmer, A. Gauhe, P. Klesse, W. Lochinger, E. Röhn, H. Trischmann & D. Tschampel*, *Angew. Chem.* 72, 805 (1960).
- [19] *W. Keller-Schierlein, R. Muntwyler & H. Zähler*, *Experientia* 25, 786 (1969).
- [20] *M. Brufani, W. Keller-Schierlein, W. Löffler, I. Mansperger & H. Zähler*, *Helv.* 51, 1293 (1968).

201. Stoffwechselprodukte von Mikroorganismen

108. Mitteilung ¹⁾

Kristallstrukturanalyse des Chlorothricolid-methylesters

von **M. Brufani, S. Cerrini, W. Fedeli, F. Mazza** und **R. Muntwyler**

Istituto di Chimica Farmaceutica e Tossicologica dell'Università, Roma
 Laboratorio di Strutturistica Chimica «Giordano Giacomello», CNR, Roma
 Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich

(2. VI. 72)

Summary. The X-ray crystal structure analysis of the Caesium salt of Chlorothricolide methylester, derived from the aglycone of the antibiotic chlorothricin, is described.

1. Einleitung. – Das Antibioticum Chlorothricin [2] gab bei der Methanolyse neben zwei Methylglykosiden den Methylester eines Aglykons, Chlorothricolid-methylester, $C_{30}H_{38}O_8$ [1, 2]. Während die Zuckerbausteine sowie der Aufbau des Antibioticums aus den Bausteinen durch chemische Abbauersuche und spektroskopische Untersuchungen aufgeklärt werden konnten, liess sich das Aglykon bisher durch die chemischen Untersuchungen nur bruchstückweise erfassen [1]. In dieser Arbeit beschreiben wir die Röntgen-Strukturanalyse eines Derivates des Aglykons,

¹⁾ 107. Mitt., s. [1].

die zur vollständigen Strukturaufklärung führte. Von den verschiedenen Schweratom-Derivaten gab das Caesiumsalz besonders gut ausgebildete Kristalle, die für die Strukturanalyse eingesetzt wurden.

2. Methoden. – *Herstellung des Caesiumsalzes.* 300 mg Chlorthricolid-methylester (0,57 mMol) in 3 ml Methanol und 95,8 mg Caesiumhydroxid-dihydrat (0,57 mMol) in 0,5 ml Wasser wurden vereinigt, mit 3 ml Wasser verdünnt und langsam verdunsten gelassen. Nach mehreren Tagen kristallisierten bis zu 2 mm lange farblose Prismen aus.

10 mg Caesiumsalz wurden in wenig Wasser mit verd. Salzsäure angesäuert, mit Äthylacetat ausgezogen und der gewaschene und getrocknete Extrakt im Vakuum eingedampft. Der kristalline Rückstand war nach Dünnschichtchromatographie und IR.-Spektrum identisch mit Chlorthricolid-methylester. Es war somit bei der Herstellung des Caesiumsalzes keine strukturelle Änderung des Anions eingetreten.

Für die Röntgen-Strukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch langsames Abkühlen aus einer Lösung in Wasser/Methanol erhalten. Die Prismen hatten sich entlang der c-Achse schön entwickelt.

Kristalldaten. $(C_{30}H_{37}O_8Cs)_2 \cdot 6 H_2O$; Formelgewicht 1425. Triklin, $a = 11,698 \pm 0,008$, $b = 11,533 \pm 0,008$, $c = 14,931 \pm 0,010$ Å, $\alpha = 107,3 \pm 0,05^\circ$, $\beta = 125,0 \pm 0,05^\circ$, $\gamma = 94,3 \pm 0,05^\circ$; $U = 1496$ Å³. Raumgruppe P 1 (C_1^1 , No. 1), $Z = 1$; $D_x = 1,58$. $F(000) = 732$. $\mu = 13,2$ cm⁻¹ für MoK_α-Strahlung.

Die Zellkonstanten wurden mit einem automatischen Siemens AED Vierkreis-Diffraktometer mit MoK_α-Strahlung ($\lambda = 0,07107$ Å) gemessen. Die nichtzentrosymmetrische Raumgruppe wurde im Hinblick auf die Chiralität des optisch aktiven Naturstoffes angenommen.

Daten wurden an einem Kristall von $0,2 \times 0,5 \times 0,6$ mm gesammelt, der so orientiert war, dass seine c-Achse mit der ϕ -Achse des Diffraktometers zusammenfiel. Intensitäten wurden mittels Zr-gefilterter MoK_α-Strahlung im ω -Scan-Verfahren bis zu $\theta/\lambda = 0,59$ gemessen. Von den 4056 gemessenen unabhängigen Reflexen waren 346 kleiner als 3σ und wurden vernachlässigt.

Um der Abnahme des Streuvermögens des Kristalls während der Zeitdauer der Datensammlung Rechnung zu tragen, wurden die Intensitäten von drei Standardreflexen periodisch kontrolliert. Die beobachteten Reflexe wurden auf eine gemeinsame Skala gebracht.

Die von Furnas [3] vorgeschlagene halbempirische Absorptions-Korrekturmethode wurde benutzt, um den unterschiedlichen Dimensionen ($0,2 \times 0,6$ mm) des Kristalls Rechnung zu tragen. Die durch Absorption verursachte maximale Variation der integrierten Intensität über den ganzen Bereich des ϕ -Kreises betrug etwa 20%.

Die Intensitätsdaten wurden schliesslich für Lorenz- und Polarisierungseffekte korrigiert, in Strukturamplituden umgewandelt und mittels Wilson-Statistik auf annähernd absolute Werte gebracht.

Strukturanalyse und Verfeinerung. – Die Struktur wurde durch die Schweratom-Methode aufgeklärt. Da der Ursprung der vorliegenden Raumgruppe willkürlich festgesetzt werden kann, wurden die Koordinaten eines Caesiumatoms auf (0, 0, 0) fixiert, während das andere auf Grund des Caesium-Caesium-Vektors – erhalten aus einer dreidimensionalen Patterson-Synthese – festgelegt wurde. Wie erwartet, verursachte das scheinbare Symmetriezentrum in der Mitte zwischen den beiden Caesiumatomen eine Verdoppelung aller Maxima in der ersten Fourier-Synthese, welche mit den Phasen der beiden Schweratome berechnet wurde. Um die Zahl der möglichen Maxima zu reduzieren, wurden anhand der Fourier-Synthese und der Patterson-Synthese 160 Maxima ausgewählt, d.h. so viele, wie in den beiden Molekeln der Elementarzelle und ihren zentrosymmetrischen Abbildungen vorhanden sind. Chemisch signifikante Molekelfragmente wurden ausfindig zu machen versucht, da weder ein Molekelmodell noch genügend chemische Kenntnisse als Startpunkt verfügbar waren. Eine erste Strukturfaktorberechnung, welche die beiden Schweratome und 15 weitere mögliche Atomlagen einschloss, ergab einen R-Wert von 0,30.

Tabelle 1. Kristallkoordinaten mit geschätzten Standardabweichungen ($\times 10^4$)

	Molekel A				Molekel B				z	y	z	B
	x	y	z	B(Å) ²	x	y	z	B				
C(1)	0,5001 (151)	-0,1217 (129)	-0,1139 (178)	2,4 (2)	0,4510 (169)	-0,1483 (142)	0,3257 (195)	3,1 (2)				
C(2)	0,4860 (160)	-0,2582 (135)	-0,1813 (186)	2,7 (2)	0,4509 (159)	-0,2810 (133)	0,3100 (184)	2,7 (2)				
C(3)	0,3489 (171)	-0,3444 (144)	-0,2189 (198)	3,1 (2)	0,3218 (166)	-0,3711 (140)	0,1907 (191)	2,9 (2)				
C(4)	0,3300 (219)	-0,3388 (184)	-0,1283 (256)	4,6 (3)	0,1825 (190)	-0,3337 (160)	0,1736 (220)	3,7 (3)				
C(5)	0,1825 (231)	-0,4231 (194)	-0,1770 (265)	4,9 (3)	0,0631 (220)	-0,4345 (183)	0,0515 (255)	4,6 (3)				
C(6)	0,1625 (224)	-0,5622 (189)	-0,2455 (265)	4,8 (3)	0,0582 (208)	-0,5745 (176)	0,0193 (241)	4,4 (3)				
C(7)	0,1832 (177)	-0,5663 (147)	-0,3352 (206)	3,2 (3)	0,1949 (202)	-0,5918 (170)	0,0429 (231)	4,1 (3)				
C(8)	0,3281 (166)	-0,4838 (139)	-0,2893 (193)	2,9 (2)	0,3130 (166)	-0,5110 (139)	0,1684 (190)	2,9 (2)				
C(9)	0,3543 (175)	-0,4879 (148)	-0,3747 (205)	3,3 (3)	0,4546 (193)	-0,5326 (160)	0,2004 (223)	3,8 (3)				
C(10)	0,4211 (178)	-0,3868 (151)	-0,3765 (207)	3,3 (3)	0,5710 (199)	-0,4390 (166)	0,2665 (228)	3,9 (3)				
C(11)	0,4853 (178)	-0,2567 (148)	-0,2866 (206)	3,3 (3)	0,5839 (165)	-0,3018 (141)	0,3108 (193)	2,9 (2)				
C(12)	0,4091 (176)	-0,1672 (150)	-0,3422 (206)	3,3 (3)	0,6196 (194)	-0,2348 (162)	0,2476 (221)	3,9 (3)				
C(13)	0,5010 (179)	-0,0319 (152)	-0,2920 (208)	3,4 (3)	0,7185 (226)	-0,1044 (189)	0,3229 (261)	4,7 (3)				
C(14)	0,4154 (181)	0,0504 (152)	-0,3512 (211)	3,4 (3)	0,7483 (220)	-0,0338 (186)	0,2600 (258)	4,7 (3)				
C(15)	0,4932 (202)	0,1184 (171)	-0,2932 (233)	4,1 (3)	0,8537 (226)	0,0994 (188)	0,3394 (260)	4,9 (3)				
C(16)	0,5116 (188)	0,2483 (160)	-0,1802 (220)	3,6 (3)	0,8056 (283)	0,2039 (232)	0,4021 (318)	6,2 (4)				
C(17)	0,6373 (187)	0,3128 (159)	-0,0852 (219)	3,6 (3)	0,6911 (257)	0,2010 (211)	0,3681 (289)	5,5 (4)				
C(18)	0,6644 (178)	0,3664 (150)	0,0313 (206)	3,5 (3)	0,6563 (177)	0,3052 (151)	0,4308 (209)	3,3 (3)				
C(19)	0,7512 (167)	0,5029 (141)	0,0914 (193)	3,0 (2)	0,7501 (165)	0,3492 (140)	0,4858 (190)	2,8 (2)				
C(20)	0,8573 (162)	0,5578 (139)	0,2003 (197)	2,8 (2)	0,7722 (171)	0,5293 (144)	0,5793 (197)	3,1 (2)				
C(21)	0,9020 (185)	0,4908 (157)	0,2816 (214)	3,5 (3)	0,7062 (203)	0,5020 (172)	0,6393 (233)	4,1 (3)				
C(22)	0,7898 (172)	0,3628 (146)	0,2261 (200)	3,2 (2)	0,5910 (179)	0,3789 (154)	0,5690 (210)	3,4 (3)				
C(23)	0,7301 (162)	0,2874 (138)	0,1029 (185)	2,7 (2)	0,6214 (168)	0,2702 (142)	0,5070 (195)	3,0 (2)				
C(24)	0,6311 (164)	0,1646 (139)	0,0606 (191)	2,8 (2)	0,5080 (151)	0,1467 (130)	0,4414 (177)	2,4 (2)				
C(25)	0,6737 (168)	0,0728 (144)	0,0187 (196)	3,0 (2)	0,5709 (156)	0,0583 (134)	0,4750 (181)	2,7 (2)				
C(26)	0,8030 (159)	0,1310 (135)	0,0342 (183)	2,6 (2)	0,7152 (167)	0,1200 (141)	0,5638 (191)	3,0 (2)				

C(27)	0,6146 (192)	-0,3008 (162)	-0,1099 (223)	3,7 (3)	0,4591 (194)	-0,3150 (164)	0,4056 (224)	3,8 (3)
C(28)	0,9310 (163)	0,6917 (140)	0,2418 (191)	2,9 (2)	0,8575 (177)	0,6564 (153)	0,6244 (208)	3,4 (3)
C(29)	1,0473 (226)	0,4758 (191)	0,3234 (261)	4,8 (3)	0,8186 (220)	0,5112 (184)	0,7595 (265)	4,5 (3)
C(30)	1,0867 (231)	0,8781 (194)	0,4073 (266)	4,9 (3)	1,0044 (288)	0,7954 (241)	0,6104 (327)	6,6(5)
O(1)	0,6322 (119)	-0,0565 (99)	-0,0295 (138)	3,3 (2)	0,5197 (114)	-0,0717 (95)	0,4390 (132)	3,1 (2)
O(2)	0,4063 (128)	-0,0753 (105)	-0,1404 (147)	3,7 (2)	0,4085 (123)	-0,1048 (103)	0,2539 (141)	3,4 (2)
O(3)	0,1762 (138)	-0,6931 (119)	-0,3968 (164)	4,4 (2)	0,1900 (143)	-0,7227 (118)	0,0178 (161)	4,5 (2)
O(4)	0,9272 (131)	0,7460 (111)	0,1830 (150)	4,0 (2)	0,8579 (156)	0,7439 (135)	0,6958 (181)	5,3 (2)
O(5)	1,0042 (140)	0,7477 (117)	0,3554 (161)	4,4 (2)	0,9197 (144)	0,6699 (120)	0,5701 (167)	4,6 (2)
O(6)	0,5255 (123)	0,1600 (103)	0,0663 (143)	3,7 (2)	0,3818 (126)	0,1430 (107)	0,3700 (145)	3,6 (2)
O(7)	0,8759 (141)	0,0796 (119)	0,0120 (160)	4,3 (2)	0,8024 (137)	0,0717 (115)	0,6186 (156)	4,3 (2)
O(8)	0,8379 (114)	0,2571 (95)	0,0885 (132)	3,2 (2)	0,7435 (105)	0,2423 (88)	0,5895 (121)	2,6 (2)
O(W1)	1,3641 (174)	-0,0113 (145)	0,0781 (201)	5,9 (3)				
O(W2)	1,0717 (158)	0,1130 (134)	-0,3545 (184)	5,4 (2)				
O(W3)	1,2355 (169)	-0,1025 (144)	-0,1387 (195)	5,7 (3)				
O(W4)	1,2747 (246)	-0,1657 (207)	-0,1679 (291)	8,7 (4)				
O(W5)	1,1715 (189)	0,1719 (158)	0,4039 (216)	6,6 (3)				
O(W6)	1,0913 (196)	-0,1392 (167)	-0,0444 (228)	6,8 (3)				
Cs(1)	1,0710 (*)	-0,0308 (*)	0,1654 (*)	a				
Cs(2)	0,9383 (15)	0,0352 (12)	-0,1643 (16)	b				

Anisotrope Temperaturfaktorcoeffizienten

bij definiert durch $T = \exp -(b_{11}h^2 + b_{12}hk + b_{13}hl + b_{22}k^2 + b_{23}kl + b_{33}l^2)$

	b_{11}	b_{12}	b_{13}	b_{22}	b_{23}	b_{33}
a	0,0163 (2)	0,0013 (2)	0,0094 (2)	0,0108 (1)	0,0093 (2)	0,0087 (1)
b	0,0133 (1)	0,0031 (2)	0,0092 (2)	0,0094 (1)	0,0046 (1)	0,0065 (1)

* Diese Atomlagen wurden wegen der polaren Raumgruppe als fest angenommen.

In diesem Stadium wurde der Ursprung auf den Mittelpunkt zwischen den Caesiumatomen verschoben, und wir begannen mit der Beseitigung des Scheinsymmetriezentrums, indem wir einen zusammenhängenden Satz von Atomlagen wählten. Ansätze dieser Scheinsymmetrie waren durch die ganze Strukturanalyse zu verfolgen. Bis in die letzten Stadien wurden in den *Fourier*- und Differenz-*Fourier*-Synthesen noch Paare von zentrosymmetrischen Dichtemaxima gefunden.

Auf diese Weise wurden etwa 60 Atomlagen ausfindig gemacht. Ein kombiniertes Verfahren, welches Kleinste-Quadrate-Verfeinerung und Differenz-*Fourier*-Synthese einschloss, wurde benützt, um die verbleibenden Atomlagen zu finden. Die Kleinste-Quadrate-Verfeinerung wurde in der block-diagonalen Annäherung angewendet, nachdem die Lageparameter eines Caesiumatoms wegen der polaren Raumgruppe festgelegt worden war. Die Sauerstoffatome wurden schliesslich nach Prüfung der individuellen isotropen Temperaturfaktoren bestimmt. Für alle Atome mit Ausnahme der beiden Caesiumatome wurden isotrope Temperaturfaktoren angenommen. Die Caesiumatome wurden in den letzten Zyklen der Kleinste-Quadrate-Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren versehen.

Das für die Verfeinerung verwendete Gewichtssystem war $w = 1/\sigma^2(F_0)$ und der Durchschnittswert von $\omega|\Delta F|^2$ wurde über Bereiche von $\sin \theta/\lambda$ mit gleicher Anzahl von Reflexen konstant gehalten. Der Endwert von R beträgt 0,064. Die beobachteten und berechneten Strukturaktoren werden im *Laboratorio di Strutturistica Chimica «Giordano Giacometto»* aufbewahrt und Interessenten auf Wunsch zur Verfügung gestellt.

Atom-Streufaktoren sind der Arbeit von *Cromer* [4] entnommen worden. Die Berechnungen wurden mit einem UNIVAC 1108 Computer der Universität Rom mittels des im *Laboratorio «Giordano Giacometto»* entwickelten Programmsystems durchgeführt.

Tabelle 2. Bindungslängen (in Å).

	Mol. A	Mol. B		Mol. A	Mol. B
C(1)–O(1)	1,25	1,32	C(16)–C(17)	1,24	1,12
C(1)–C(2)	1,53	1,48	C(17)–C(18)	1,49	1,53
C(1)–O(2)	1,17	1,18	C(18)–C(19)	1,48	1,49
C(2)–C(3)	1,51	1,45	C(18)–C(23)	1,52	1,55
C(2)–C(11)	1,57	1,59	C(19)–C(20)	1,24	1,33
C(2)–C(27)	1,49	1,54	C(20)–C(21)	1,50	1,56
C(3)–C(4)	1,48	1,54	C(20)–C(28)	1,46	1,42
C(3)–C(8)	1,55	1,53	C(21)–C(22)	1,52	1,46
C(4)–C(5)	1,53	1,42	C(21)–C(29)	1,48	1,46
C(5)–C(6)	1,54	1,53	C(22)–C(23)	1,45	1,52
C(6)–C(7)	1,50	1,4	C(23)–O(8)	1,45	1,40
C(7)–O(3)	1,44	1,43	C(23)–C(24)	1,46	1,46
C(7)–C(8)	1,49	1,45	C(24)–O(6)	1,28	1,22
C(8)–C(9)	1,46	1,50	C(24)–C(25)	1,34	1,35
C(9)–C(10)	1,37	1,26	C(25)–O(1)	1,35	1,38
C(10)–C(11)	1,45	1,48	C(25)–C(26)	1,47	1,34
C(11)–C(12)	1,53	1,58	C(26)–O(7)	1,21	1,19
C(12)–C(13)	1,51	1,45	C(26)–O(8)	1,33	1,31
C(13)–C(14)	1,52	1,57	C(28)–O(4)	1,21	1,17
C(14)–C(15)	1,47	1,50	C(28)–O(5)	1,28	1,40
C(15)–C(16)	1,50	1,64	C(30)–O(5)	1,42	1,42

3. Diskussion. – Die Einheitszelle, die auch die asymmetrische Einheit ist, enthält zwei Chlorothricolid-methylester-Anionen, zwei Caesiumionen und sechs Molekeln Wasser. Die endgültigen Parameter sind in der Tab. 1 wiedergegeben, während Bindungslängen und -winkel in den Tab. 2 und 3 aufgeführt sind. Die Struktur des

Tabelle 3. *Bindungswinkel* (in Grad)

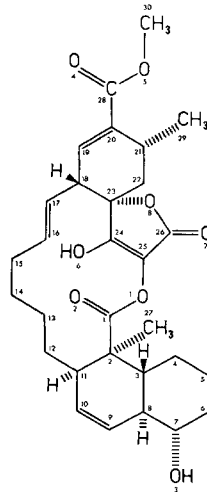
O(1)–C(1)–C(2)	111,1	111,6	C(5)–C(6)–C(7)	108,7	112,0
O(1)–C(1)–O(2)	121,3	119,3	C(6)–C(7)–O(3)	110,9	110,8
C(1)–C(2)–C(3)	106,4	110,4	O(3)–C(7)–C(8)	104,2	110,5
C(1)–C(2)–C(11)	106,1	108,4	C(6)–C(7)–C(8)	117,7	106,7
C(1)–C(2)–C(27)	114,4	113,6	C(7)–C(8)–C(3)	107,8	109,3
C(3)–C(2)–C(11)	115,8	103,9	C(7)–C(8)–C(9)	118,8	109,1
C(3)–C(2)–C(27)	110,1	109,5	C(9)–C(8)–C(3)	109,7	110,9
C(11)–C(2)–C(27)	104,2	110,6	C(8)–C(9)–C(10)	127,2	120,3
C(2)–C(3)–C(4)	119,8	109,5	C(9)–C(10)–C(11)	123,8	126,5
C(2)–C(3)–C(8)	108,5	113,4	C(10)–C(11)–C(2)	108,2	111,7
C(4)–C(3)–C(8)	109,9	107,2	C(10)–C(11)–C(12)	111,4	110,5
C(3)–C(4)–C(5)	115,7	105,6	C(12)–C(11)–C(2)	114,9	117,1
C(4)–C(5)–C(6)	108,0	112,6	C(11)–C(12)–C(13)	118,4	115,6
C(12)–C(13)–C(14)	114,6	116,3	C(18)–C(23)–C(22)	108,3	111,2
C(13)–C(14)–C(15)	117,1	115,7	C(18)–C(23)–C(24)	116,7	113,9
C(14)–C(15)–C(16)	109,1	116,4	C(22)–C(23)–C(24)	107,6	113,1
C(15)–C(16)–C(17)	118,1	127,0	O(6)–C(24)–C(23)	120,5	116,6
C(16)–C(17)–C(18)	120,6	123,4	O(6)–C(24)–C(25)	132,3	133,6
C(17)–C(18)–C(19)	106,3	116,2	C(23)–C(24)–C(25)	107,2	109,8
C(17)–C(18)–C(23)	111,9	113,9	O(1)–C(25)–C(26)	113,0	118,5
C(19)–C(18)–C(23)	116,1	115,8	O(1)–C(25)–C(24)	137,1	134,7
C(18)–C(19)–C(20)	123,2	121,0	C(24)–C(25)–C(26)	109,9	106,8
C(19)–C(20)–C(21)	121,7	123,0	O(7)–C(26)–C(25)	129,1	124,5
C(19)–C(20)–C(28)	114,8	118,4	O(7)–C(26)–O(8)	123,5	124,7
C(21)–C(20)–C(28)	123,4	118,7	C(25)–C(26)–O(8)	107,2	110,4
C(20)–C(21)–C(22)	114,2	114,4	O(4)–C(28)–O(5)	122,9	122,3
C(20)–C(21)–C(29)	109,0	112,1	O(4)–C(28)–C(20)	128,2	123,1
C(22)–C(21)–C(29)	11,1	108,8	O(5)–C(28)–C(20)	109,0	114,4
C(21)–C(22)–C(23)	111,8	113,9	C(1)–O(1)–C(25)	120,9	118,2
O(8)–C(23)–C(18)	104,2	106,0	C(28)–O(5)–C(30)	114,1	116,9
O(8)–C(23)–C(22)	114	111,9	O(7)–O(8)–C(23)	136,7	138,1
O(8)–C(23)–C(24)	105,6	100,0			

Chlorothricolid-methylesters, die in der Formel I wiedergegeben ist, ist auf Grund der verfügbaren Kristallographischen Daten (Elektronendichte der Maxima, Variationen der individuellen Temperaturfaktoren entsprechend der Wahl der Atom-Streufaktoren, Bindungslängen und -winkel und stereochemische Betrachtungen wie etwa die approximative Koplanarität der durch eine Doppelbindung verbundenen Atome) eindeutig festgelegt worden. Sie ist zudem stark untermauert durch chemische und spektroskopische Ergebnisse [1].

Ein sehr interessanter und bemerkenswerter Punkt ist die Tatsache, dass die beiden Chlorothricolid-methylester-Reste der Einheitszelle nicht identische Konformationen besitzen. In der Fig. 1 ist eine perspektivische Ansicht der beiden Molekeln in vergleichbarer Orientierung wiedergegeben, und in der Tab. 4 sind die für die beiden Molekeln berechneten Torsionswinkel einander gegenübergestellt. In den makro-

cyclischen Ringen ist der grösste Unterschied in den Werten der Torsionswinkel um die Bindungen C(15)-C(16) und C(17)-C(18) beobachtet worden. Diese wesentliche Abweichung ist von anderen weniger bedeutenden Unterschieden im Bereich des

Formel I



Makrolidringes begleitet. Im Cyclohexen- und Octalinring sind die Werte innerhalb der geschätzten Fehlergrenzen gleich. Der andere wesentliche Konformations-Unterschied besteht an den Estergruppen an C(20). Sie zeigen in den beiden Molekeln beinahe entgegengesetzte Orientierung: die beiden Torsionswinkel um die Bindung C(20)-C(28) betragen -20° und $+170^\circ$.

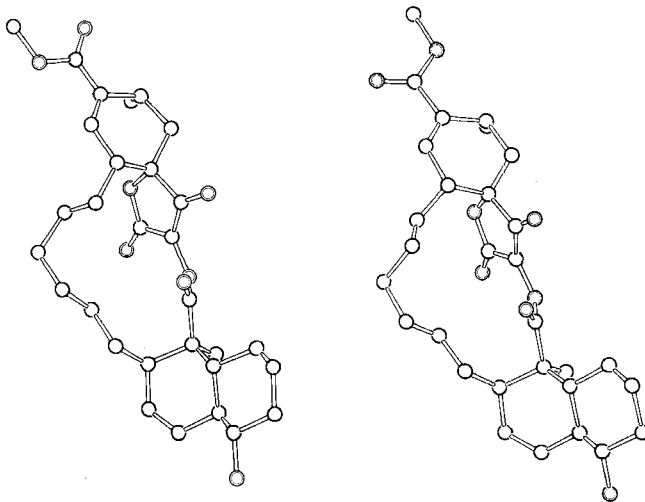


Fig. 1. Räumliches Modell der Struktur zweier unabhängiger Molekeln von Chlorothricolid-methylester

Tabelle 4. Torsionswinkel (in Grad)

	Mol. A	Mol. B		Mol. A	Mol. B
A(1)-A(2)-A(3)-A(4)*			C(4)-[C(5)-C(6)]-C(7)	- 52,1	- 57,8
O(1)-[C(1)-C(2)]-C(11)	- 91,4	- 95,7	C(5)-[C(6)-C(7)]-C(8)	56,9	56,8
C(1)-[C(2)-C(11)]-C(12)	- 34,7	- 37,4	C(6)-[C(7)-C(8)]-C(3)	- 55,7	- 63,2
C(2)-[C(11)-C(12)]-C(13)	91,9	87,2	C(7)-[C(8)-C(3)]-C(2)	- 175,1	- 171,1
C(11)-[C(12)-C(13)]-C(14)	- 178,8	- 176,7	C(8)-[C(3)-C(2)]-C(11)	61,5	64,8
C(12)-[C(13)-C(14)]-C(15)	169,8	- 178,4			
C(13)-[C(14)-C(15)]-C(16)	- 72,7	- 62,2	C(3)-[C(2)-C(11)]-C(10)	- 42,1	- 48,7
C(14)-[C(15)-C(16)]-C(17)	126,5	- 25,6	C(2)-[C(11)-C(10)]-C(9)	8,7	21,9
C(15)-[C(16)-C(17)]-C(18)	- 175,3	- 178,1	C(11)-[C(10)-C(9)]-C(8)	3,7	- 5,7
C(16)-[C(17)-C(18)]-C(23)	101,2	- 101,1	C(10)-[C(9)-C(8)]-C(3)	15,1	17,6
C(17)-[C(18)-C(23)]-C(24)	- 73,9	- 52,0			
C(18)-[C(23)-C(24)]-C(25)	111,6	103,7	C(19)-[C(20)-C(28)]-O(4)	- 19,9	170,4
C(23)-[C(24)-C(25)]-O(1)	178,6	- 175,8	C(19)-[C(20)-C(21)]-C(22)	- 12,1	- 13,7
C(24)-[C(25)-O(1)]-C(1)	49,1	58,7	C(20)-[C(21)-C(22)]-C(23)	43,5	39,7
C(25)-[O(1)-C(1)]-C(2)	160,3	159,3	C(21)-[C(22)-C(23)]-C(18)	- 56,4	- 52,9
			C(22)-[C(23)-C(18)]-C(19)	42,4	40,1
			C(23)-[C(18)-C(19)]-C(20)	- 12,7	- 15,3
C(8)-[C(3)-C(4)]-C(5)	- 57,6	- 62,9	C(18)-[C(19)-C(20)]-C(21)	- 2,9	1,4
C(3)-[C(4)-C(5)]-C(6)	57,4	58,4			

Absolute Konfiguration. - Für die Bestimmung der absoluten Konfiguration wurde die anormale Streuung der Caesiumionen in die Kleinste-Quadrate-Verfeinerung eingeführt. Zwei Koordinatensätze mit entgegengesetzten Vorzeichen wurden verfeinert und zwei verschieden gewichtete R_w -Werte (0,88 bzw. 0,91) erhalten. In Übereinstimmung mit der statistischen Theorie von *Hamilton* [5] ist dieser Unterschied genügend signifikant, um die Konfiguration festzulegen. Die anomale Streuung war auch auf *Weissenberg*-Aufnahmen mit CuK_α -Strahlung, die mit dem gleichen Kristall

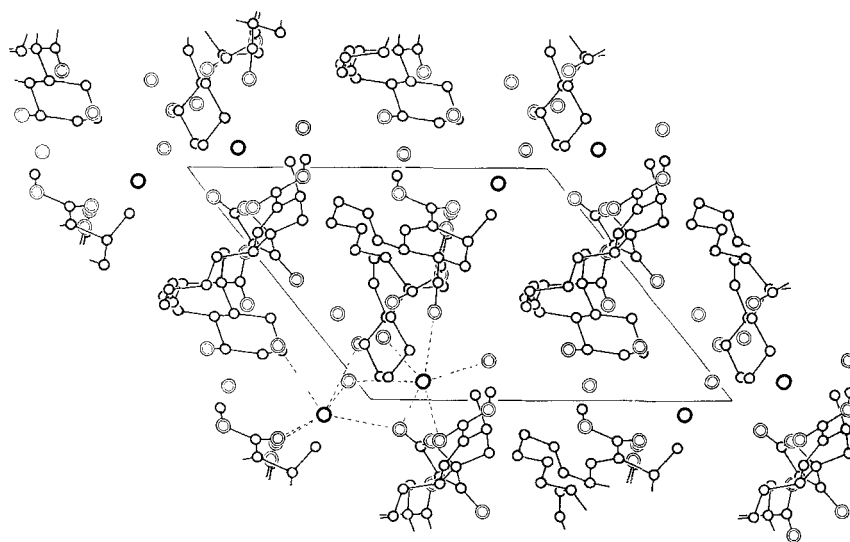


Fig. 2. Packung der Molekeln in der [0 1 0]-Projektion

gemacht wurden, beobachtet worden. Der Vergleich der Intensitäten von 40 *Friedel*-Paaren bestätigte die gefundene absolute Konfiguration [6].

Die in der Tab. 2 wiedergegebenen Koordinaten entsprechen der absoluten Konfiguration.

Packung. – Die Packung im Kristall ist in Fig. 2 gezeigt. Dabei spielen wahrscheinlich die Wechselwirkungen der Sauerstoffatome mit den Caesiumionen und verschiedene Wasserstoffbrücken eine wesentliche Rolle. Beide Caesiumionen sind je von sechs Sauerstoffatomen umgeben, welche entweder zu Chlorothricolid-methylester-Resten oder Wassermolekeln gehören. Die kleinsten Cs-O-Abstände können der Tab. 5 entnommen werden.

Tabelle 5a. Cs-O-Abstände (in Å)

Cs(1)–O(W4)	3,14	Cs(2)–O(W3)	3,28
Cs(1)–O(W5)	3,06	Cs(2)–O(W6)	3,08
Cs(1)–O(W6)	3,16	Cs(2)–O(7A)	3,03
Cs(1)–O(4A) ^I	3,13	Cs(2)–O(3B) ^{III}	2,99
Cs(1)–O(7A)	2,87	Cs(2)–O(4B) ^{IV}	3,13
Cs(1)–O(6B) ^{II}	3,02	Cs(2)–O(7B) ^V	2,87

Tabelle 5b. O–O-Abstände (in Å)

O(2A)–O(6A)	2,89	O(2B)–O(6B)	3,01
O(W1)–O(W3)	3,42	O(W3)–O(2A) ^{II}	2,97
O(W1)–O(W4)	2,71	O(W3)–O(6A) ^{II}	2,81
O(W1)–O(W6)	2,59	O(W3)–O(3B) ^{III}	2,93
O(W1)–O(2A) ^{II}	3,45	O(W4)–O(W6)	3,38
O(W1)–O(6A) ^{II}	2,74	O(W4)–O(3B) ^{III}	2,65
O(W1)–O(2B) ^{II}	2,92	O(W4)–O(6B) ^{II}	2,63
O(W2)–O(W3)	2,69	O(W5)–O(3A) ^{VI}	2,89
O(W2)–O(3A) ^{III}	2,87	O(W5)–O(6B) ^{II}	2,80
O(W2)–O(7B) ^V	2,92	O(W6)–O(4B) ^{IV}	2,90

^I x, y–1, z

^{II} 1+x, y, z

^{III} 1+x, 1+y, z

^{IV} x, y–1, z–1

^V x, y, z–1

^{VI} 1+x, 1+y, 1+z

Zwei Sauerstoffatome, O(W6) einer Wassermolekel und O(7) des Chlorothricolid-methylesters (Molekel A) sind beiden Caesiumionen gleichzeitig koordiniert. Zwei der sechs Sauerstoffatome von Wassermolekeln, O(W1) und O(W2), sind in die Cs-O-Koordination nicht mit einbezogen.

Einige intermolekulare Distanzen zwischen Sauerstoffatomen vom Typ O(Wasser-O(Wasser) oder O(Wasser)-O(Aglykon) sind in der Tab. 5b wiedergegeben. Mehrere davon könnten an Wasserstoffbrücken beteiligt sein.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. Muntwyler & W. Keller-Schierlein, *Helv.* 55, 2071 (1972).
- [2] W. Keller-Schierlein, R. Muntwyler, W. Pache & H. Zähler, *Helv.* 52, 127 (1969).
- [3] T. C. Furnas, Single-Crystal Orienter Instruction Manual, General Electric Company, Milwaukee (1957); A. C. T. North, D. C. Philips & F. Scott Matthews, *Acta Cryst.* A 24, 351 (1968).
- [4] D. T. Cromer & J. B. Mann, *Acta Cryst.* A 24, 321 (1968); D. T. Cromer, *ibid.* 18, 17 (1965).
- [5] W. C. Hamilton, *Acta Cryst.* 18, 502 (1965).
- [6] J. M. Bijvoet, A. F. Peerdeman & A. J. Van Bommel, *Nature* 168, 271 (1951).