

discussions que nous avons eues avec lui et pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail, M. G. Bassi du Laboratoire d'Electrostatique et de Physique du Métal de Grenoble qui nous a permis de mesurer les intensités sur un diffractomètre automatique et de la Société Roussel-Uclaf en la personne de M. R. Bucourt qui nous a fourni l'oestradiol.

#### Références

- AHMED, F. R. (1966). NRL Crystallographic program on the IBM-360 system. Dans *World List of Crystallographic Computer Programs*: Edité par D. P. SHOEMAKER. Utrecht: Oesthoek.
- BAULIEU, E. E., ALBERGA, A. & JUNG, I. (1967). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **265**, 501.
- BAULIEU, E. E., ALBERGA, A. & JUNG, I. (1971). *Rec. Progr. Horm. Res.* Sous presse.
- BURNS, D. M., FERRIER, W. G. & McMULLAN, J. T. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 623.
- BUSETTA, B. & HOSPITAL, M. (1969). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **263**, 1300.
- BUSETTA, B. & HOSPITAL, M. (1969). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **268**, 2011.
- BUSETTA, B. & HOSPITAL, M. (1969). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **269**, 1521.
- COOPER, A., NORTON, D. & HAUPTMAN, H. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 814.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. ORNL 3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- NORTON, D. A., KARTHA, G. & CHIA TANG LU (1964). *Acta Cryst.* **17**, 77.
- SCHOMAKER, V. & TRUEBLOOD, K. N. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 63.
- SCHOMAKER, V., WASER, J., MARSH, R. E. & BERGMAN, G. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 600.
- SMILEY, I. E. & ROSSMAN, M. G. (1969). *Chem. Commun.* p. 198.
- TSUKUDA, Y., SATO, T., SHIRO, M. & KOYAMA, H. (1968). *J. Chem. Soc. (B)*, p. 1387.
- WEEKS, C. M., COOPER, A. & NORTON, D. A. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 429.

*Acta Cryst.* (1972). **B28**, 567

## Konformation und Kristallstruktur von 4,4-Dichlor-2a-aza-A-homo-koprostan-3-on, einem weiteren modifizierten Steroid mit $\epsilon$ -Lactamgruppierung\*

VON HORST ALTENBURG UND DIETRICH MOOTZ†

*Abteilung für Röntgenstrukturanalyse, Gesellschaft für Molekularbiologische Forschung m.b.H., 3301 Stöckheim über Braunschweig, Deutschland*

UND BERNHARD BERKING

*Department of Crystallography, University of Pittsburgh, Pittsburgh, Pa. 15213, U.S.A.*

(Eingegangen am 16 Juni 1971)

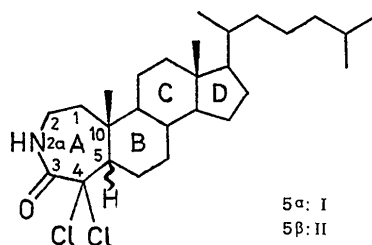
The 2:1-adduct of 4,4-dichloro-2a-aza-A-homo-coprostan-3-one with acetone crystallizes in space group  $P2_12_12_1$  with four formula units  $2C_{27}H_{45}NOCl_2 \cdot (CH_3)_2CO$  in the unit cell. The lattice parameters are  $a = 7.944$ ,  $b = 44.904$  and  $c = 15.937$  Å. The crystal structure was determined using the tangent formula and refined by the method of block-diagonal least squares. With 2615 independent diffractometer data the final  $R$ -value was 0.059. In agreement with conclusions from optical rotatory dispersion and circular dichroism of this and related compounds the  $\epsilon$ -lactam ring was found to be in the half-chair form. Hydrogen bonds  $NH \cdots O$  link molecules around screw axes parallel to  $a$  into two independent kinds of unlimited chains.

Für konstitutions- und konfigurationsisomere  $\alpha$ -chlorierte Steroid- $\epsilon$ -lactame (Ring A) der Cholestan- und der Koprostan-Reihe wurde auf Grund ihrer chiroptischen Eigenschaften (optische Rotationsdispersion,

Zirkulardichroismus) die Konformation des heterocyclischen Ringes bestimmt (Wolf & Schulze, 1968; Wolf, Schinkel & Woltersdorf, 1970). Die Ergebnisse dieser Konformationsanalysen und damit auch die Gültigkeit des verwendeten spektroskopischen Korrelationsschemas sollten durch Kristallstrukturanalyse eines Vertreters jeder Reihe überprüft werden, und zwar des 4,4-Dichlor-2a-aza-A-homocholestan-3-ons (I) und des ebenso substituierten und modifizierten Koprostan (II):

\* In grösserem Zusammenhang vorgetragen auf der Chemiedozententagung 1971 in Hamburg, Deutschland (Mootz & Wolf, 1971).

† Sonderdrucke von D. Mootz; neue Adresse: Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, 7 Stuttgart 1, Heilbronner Strasse 69, Deutschland.



In der ersten dieser Arbeiten (Mootz & Berking, 1970) wurde die für I spektroskopisch ermittelte Sesselform des  $\epsilon$ -Lactamringes mit C(10) als Spitze bestätigt. Durchführung und Ergebnisse der Kristallstrukturanalyse von II werden im folgenden beschrieben.

Auch hier sollte der angegliederte Ring B und die bekannte Tendenz zur Planarität der Gruppierung C-NH-CO-C eine konformative Starrheit des  $\epsilon$ -Lactamringes bewirken und damit die Übertragung seiner aus der Kristallstrukturanalyse gewonnenen Konformation auf den gelösten Zustand der Substanz gestatten. Für den letzteren hatte das spektroskopische Korrelationsschema zu einer Halbsesselform des heterocyclischen Ringes mit C(10) auf der zweizähligen Symmetrieachse geführt.

#### Experimentelles und kristallographische Daten

In einer Lösung der Substanz in Aceton-Wasser bildeten sich beim Abkühlen und Stehenlassen kleine linealförmige Kriställchen mit einem Schmelzpunkt von 157–159°C. Weissenberg- und Oszillationsaufnahmen ergaben rhombische Symmetrie und die Raumgruppe  $P2_12_12_1$ . Die Gitterkonstanten wurden diffrak-

tometrisch und durch eine Ausgleichsrechnung bestimmt zu  $a=7,944$  Å,  $b=44,904$  Å und  $c=15,937$  Å. Die Standardabweichungen liegen bei *ca.* 0,004 Å. Bei einem Zellvolumen von 5685,0 Å<sup>3</sup> führt die Annahme von acht Molekülen C<sub>27</sub>H<sub>45</sub>NOCl<sub>2</sub> ( $M=470,6$ ) pro Elementarzelle zu dem plausiblen Wert von 1,10 g·cm<sup>-3</sup> für die Dichte der Substanz (bzw. 1,17 g·cm<sup>-3</sup> bei vier zusätzlichen Molekülen Kristall-Aceton; siehe unten!). Zum Vergleich beträgt die berechnete Dichte des entsprechenden Cholestan-Derivats 1,17 g·cm<sup>-3</sup> (Substanz I der Einleitung; Mootz & Berking, 1970).

Die Reflexintensitäten wurden auf einem automatischen Einkristalldiffraktometer der Fa. Siemens (AED nach W. Hoppe) mit Cu K $\alpha$ -Strahlung im  $\theta:2\theta$ -Betrieb nach der sog. Fünfwertmethode bis zu  $\theta_{\max}=50^\circ$  gesammelt. Hierzu wurden wegen der festgestellten Schädigung im Röntgenstrahl insgesamt sechs verschiedene Kristalle benutzt, deren einander überlappende und zum Teil auch vollständige Datensätze nach der Datenreduktion (ohne Absorptionskorrektur) einer kritischen Auswahl und Mittelung unterzogen wurden. Das Resultat war ein einziger vollständiger Satz aus 2615 unabhängigen beobachteten Strukturamplituden. Nicht beobachtete Reflexe [ $I < 2\sigma(I)$ ] wurden aus Gründen rechen technischer Wirtschaftlichkeit verworfen.

#### Strukturbestimmung und Verfeinerung

Mehrere Versuche zur Bestimmung der Struktur nach der Schweratommethode mussten erfolglos abgebrochen werden, da sich die Pattersonfunktion auch nach Anschärfung für eine eindeutige Lokalisierung aller vier unabhängigen Chloratome als nicht ausreichend konturiert erwies. Zum Ziele führte die Anwendung

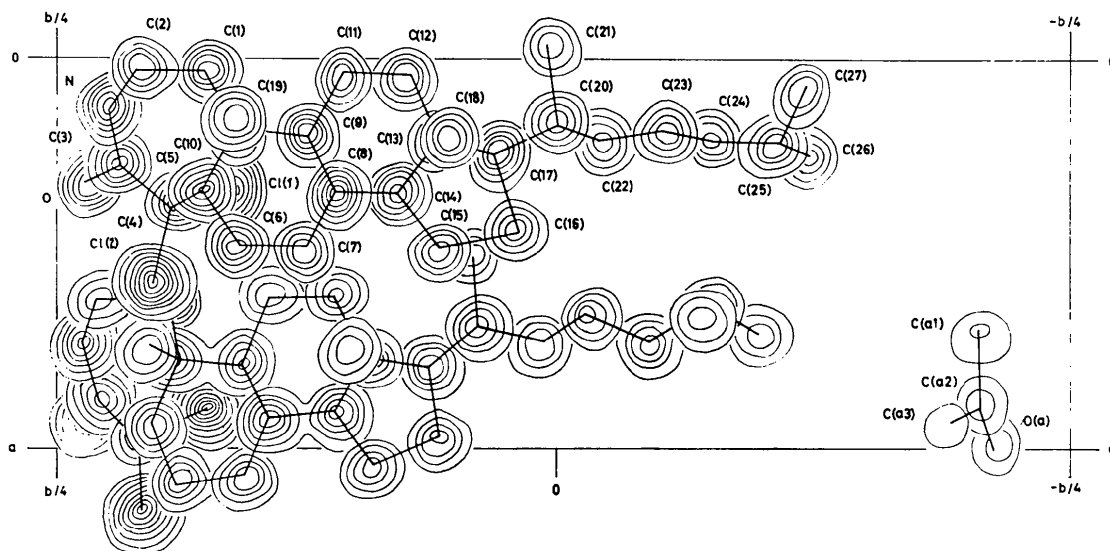


Fig. 1. Elektronendichtefunktion. Die Phasierung erfolgte noch ohne das Aceton-Molekül. Das mit Atomsymbolen versehene Molekül ist das Molekül 1. Bezogen auf die Koordinaten in Tabelle 1 ist das Molekül 2 in  $\frac{1}{2}+x$ ,  $\frac{1}{2}-y$ ,  $-z$  gezeichnet. Die positive  $z$ -Achse geht hinter die Zeichenebene. Die äussersten Konturlinien entsprechen einer Elektronendichte von  $2e \cdot \text{Å}^{-3}$ ; das Inkrement für die Chloratome beträgt ebenfalls  $2e \cdot \text{Å}^{-3}$ , für alle übrigen Atome die Hälfte.

Tabelle 1. Die Koordinaten der Atome (ohne H-Atome) und ihre Standardabweichungen ( $\times 10^4$ )

Molekül 1				Molekül 2		
	x	y	z	x	y	z
Cl(1)	3429 (3)	1645 (1)	5365 (1)	4357 (4)	3312 (1)	599 (1)
Cl(2)	5935 (3)	2022 (1)	4622 (2)	7112 (3)	2914 (1)	846 (2)
O	3346 (9)	2346 (2)	5321 (5)	4596 (9)	2650 (2)	-58 (4)
N	1263 (9)	2242 (2)	4422 (5)	2521 (9)	2625 (2)	864 (4)
C(1)	358 (10)	1746 (2)	3884 (6)	1548 (11)	2992 (2)	1912 (6)
C(2)	290 (11)	2084 (2)	3795 (6)	1545 (13)	2664 (2)	1621 (7)
C(3)	2732 (12)	2183 (2)	4753 (6)	3966 (11)	2732 (2)	620 (5)
C(4)	3784 (9)	1894 (2)	4526 (6)	4959 (11)	2967 (2)	1123 (5)
C(5)	3524 (11)	1769 (2)	3627 (5)	4754 (10)	2968 (2)	2090 (5)
C(6)	5038 (10)	1593 (2)	3285 (6)	6250 (12)	3112 (2)	2570 (6)
C(7)	5163 (10)	1284 (2)	3631 (6)	6206 (11)	3446 (2)	2599 (6)
C(8)	3580 (10)	1102 (2)	3419 (5)	4601 (11)	3554 (2)	2993 (5)
C(9)	1977 (10)	1260 (2)	3718 (5)	3055 (11)	3431 (2)	2553 (5)
C(10)	1862 (10)	1598 (2)	3446 (5)	3064 (11)	3084 (2)	2471 (5)
C(11)	392 (11)	1081 (2)	3489 (6)	1393 (13)	3556 (2)	2895 (7)
C(12)	526 (12)	754 (2)	3793 (6)	1321 (12)	3895 (2)	2944 (6)
C(13)	2111 (11)	594 (2)	3500 (5)	2893 (12)	4026 (2)	3409 (6)
C(14)	3589 (11)	788 (2)	3771 (5)	4467 (11)	3896 (2)	2974 (6)
C(15)	5157 (11)	593 (2)	3635 (6)	5905 (12)	4086 (2)	3343 (6)
C(16)	4512 (13)	278 (2)	3865 (6)	5142 (12)	4398 (2)	3442 (7)
C(17)	2529 (11)	303 (2)	3994 (5)	3195 (12)	4367 (2)	3262 (6)
C(18)	2121 (13)	528 (2)	2556 (6)	2826 (15)	3953 (2)	4345 (6)
C(19)	1581 (13)	1624 (2)	2486 (5)	2816 (15)	2943 (2)	3335 (6)
C(20)	1640 (13)	17 (2)	3793 (6)	2155 (12)	4595 (2)	3763 (6)
C(21)	-310 (14)	47 (2)	3777 (7)	200 (15)	4561 (3)	3600 (8)
C(22)	2220 (14)	-231 (2)	4400 (7)	2716 (14)	4914 (2)	3494 (7)
C(23)	1963 (15)	-551 (2)	4153 (7)	1899 (14)	5165 (2)	4001 (7)
C(24)	2114 (13)	-764 (2)	4883 (6)	2609 (13)	5463 (2)	3725 (7)
C(25)	2297 (12)	-1086 (2)	4708 (6)	1752 (12)	5735 (2)	4139 (8)
C(26)	2559 (13)	-1260 (2)	5538 (7)	2468 (17)	6024 (4)	3760 (9)
C(27)	0892 (15)	-1212 (2)	4195 (7)	1895 (16)	5742 (3)	5066 (8)
O(a)	10221 (11)	-2209 (2)	7039 (5)			
C(a1)	7377 (15)	-2123 (3)	6849 (9)			
C(a2)	9117 (14)	-2084 (2)	6613 (7)			
C(a3)	9551 (18)	-1918 (3)	5817 (9)			

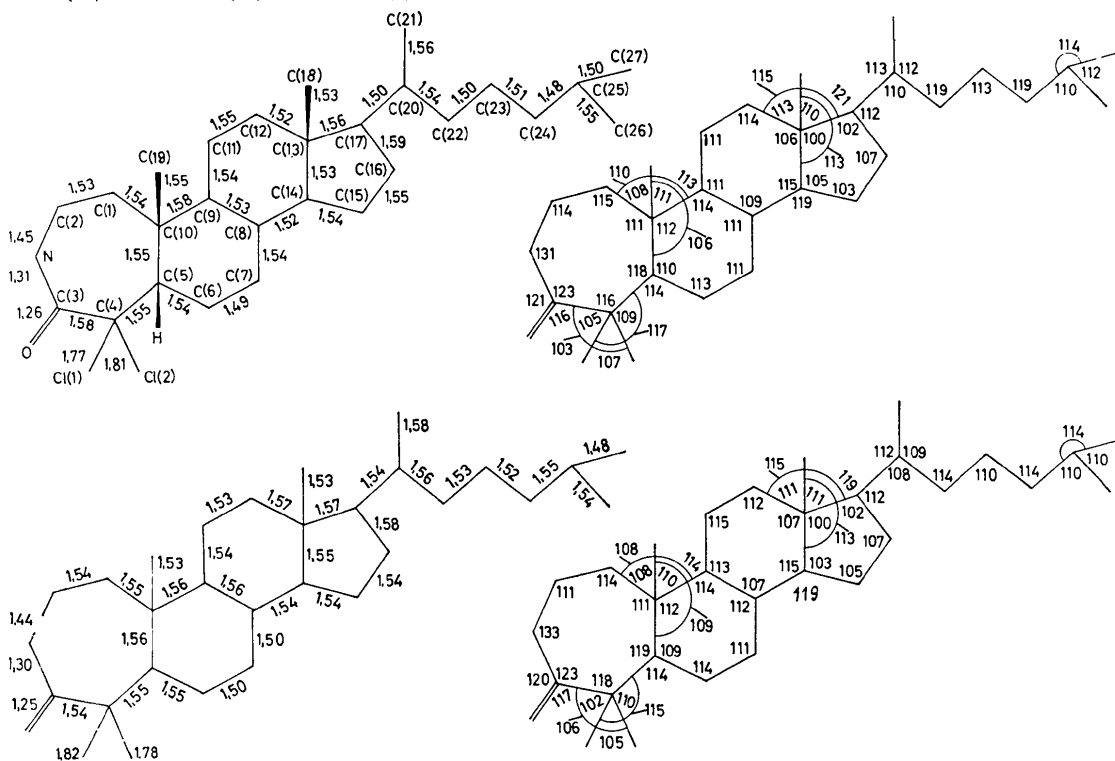


Fig. 2. Bindungslängen und Bindungswinkel. Oben Molekül 1, unten Molekül 2.

der Tangensformel (Karle & Hauptman, 1956) in der von Hall (1968) programmierten Fassung.

Ursprung der Elementarzelle und Enantiomorph wurden festgelegt durch Wahl der vier Phasen:

Nr.	<i>h k l</i>	<i>E</i>	$\alpha$
1	0 3 3	3,76	$\pi/2$
9	1 0 2	2,87	0
11	0 2 5	2,82	0
19	7 0 5	2,56	$\pi/2$ .

Zusätzlich konnten vier Phasen durch die  $\sum_2$  Beziehung und symbolische Addition gewonnen werden:

Nr.	<i>h k l</i>	<i>E</i>	$\alpha$
3	7 2 0	3,16	$-\pi/2$
4	3 30 0	3,11	$\pi/2$
12	0 1 11	2,82	$\pi/2$
18	3 34 0	2,60	$-\pi/2$ .

Diese acht Anfangsphasen erwiesen sich für die Anwendung der Tangensformel als nicht ausreichend. Die Lösung gelang mit einem Formalismus, bei dem in iterativen Tangensverfeinerungszyklen der jeweils 'relativ

schlechteste einflussreiche Reflex', dessen Phase aufgrund der Raumgruppensymmetrie nur die Werte 0 oder  $\pi$  sowie  $\pi/2$  oder  $-\pi/2$  annehmen kann, durch Setzen beider Möglichkeiten fixiert und als zusätzliche Anfangsphase in die Tangensformel eingegeben wurde. Dafür wurden Reflexe ausgewählt, die einen hohen beobachteten  $|E|$ -Wert, viele Tripelkombinationsmöglichkeiten, jedoch schlechte Konvergenz bei der Tangensverfeinerung und einen niedrigen berechneten  $|E|$ -Wert besaßen. Eine Analyse von Verlauf und Ergebnissen der Tangensverfeinerung mit Hilfe der Kriterien

$$(1) R_E = \frac{\sum |E_o| - |E_c|}{\sum |E_o|},$$

(2) Konvergenz der Gesamtverfeinerung und auch einzelner Phasen,

(3) Widerspruchsfreiheit, besonders bei strukturinvarianten Phasen,

erlaubte die Auswahl des jeweils geeigneteren Anfangswertes.

Die erste Verfeinerung mit den obigen acht Anfangsphasen konvergierte bei  $R_E = 0,34$  und mit dem 'relativ

Tabelle 2. Die thermischen Parameter der Atome (ohne H-Atome)

Die angegebenen Werte beziehen sich auf  $\exp[-\frac{1}{4}(B_{11}h^2a^2 + 2B_{12}hka^*b^* + \dots)]$  als Ausdruck für den Temperaturfaktor. Die Standardabweichungen liegen zwischen 0,1 und 0,9.

	Molekül 1						Molekül 2					
	<i>B</i> <sub>11</sub>	<i>B</i> <sub>22</sub>	<i>B</i> <sub>33</sub>	<i>B</i> <sub>12</sub>	<i>B</i> <sub>13</sub>	<i>B</i> <sub>23</sub>	<i>B</i> <sub>11</sub>	<i>B</i> <sub>22</sub>	<i>B</i> <sub>33</sub>	<i>B</i> <sub>12</sub>	<i>B</i> <sub>13</sub>	<i>B</i> <sub>23</sub>
Cl(1)	6,67	6,34	3,78	0,22	-0,38	0,03	6,74	4,67	4,72	-0,19	0,60	0,10
Cl(2)	3,72	9,17	7,47	-1,28	-0,34	-1,51	3,41	8,25	7,03	-0,42	0,89	-1,51
O	5,82	6,66	9,30	0,17	-0,89	-1,51	5,32	7,72	6,40	-0,52	0,94	-1,51
N	4,63	5,15	5,34	-0,09	-0,56	-0,75	3,57	5,45	4,36	-0,95	0,51	-0,90
C(1)	2,34	5,22	5,77	0,78	-0,05	-0,68	3,98	6,21	6,28	-1,08	1,51	-1,10
C(2)	3,96	4,51	5,76	0,30	-0,45	-0,00	5,07	6,48	6,80	-1,29	0,76	-1,51
C(3)	5,32	3,61	5,99	-1,51	-0,56	-1,51	4,24	5,25	4,42	1,49	0,17	-0,99
C(4)	1,84	5,23	5,49	-0,11	-0,58	-1,51	4,08	5,73	4,57	-0,74	0,38	-1,50
C(5)	3,51	4,87	3,43	0,14	-0,45	-0,07	3,37	5,08	4,54	-0,33	-0,68	-0,31
C(6)	2,83	5,06	5,17	-0,26	0,74	-0,39	4,46	7,03	5,44	-0,91	-0,57	-0,89
C(7)	2,77	5,77	5,55	0,52	0,74	-0,40	3,79	5,38	5,49	-0,67	-0,68	-1,20
C(8)	2,71	3,47	4,13	-0,46	-0,72	0,02	3,71	5,55	3,16	-0,40	0,11	-0,85
C(9)	2,32	4,41	4,29	-0,22	0,11	-0,37	3,87	5,99	3,42	-1,23	0,87	-1,20
C(10)	3,11	4,54	3,87	0,16	-0,39	-0,67	3,72	6,86	3,56	-0,68	0,12	-0,57
C(11)	3,91	3,86	7,10	0,16	-0,86	-0,34	5,14	7,60	6,90	-0,77	0,66	-1,51
C(12)	3,75	4,76	7,13	-0,46	-0,13	0,21	4,22	5,87	6,39	-0,01	0,53	-1,51
C(13)	4,56	2,77	4,96	-0,20	0,53	-0,06	3,84	5,92	5,13	-1,26	0,14	-1,33
C(14)	3,01	5,84	4,44	0,77	-0,30	-0,50	3,09	5,79	5,15	-0,86	0,47	-1,15
C(15)	3,77	4,21	6,80	0,31	-0,25	-0,18	4,48	5,41	6,89	-1,00	-0,94	-0,54
C(16)	4,89	4,88	6,85	1,19	-0,89	0,23	4,20	6,01	7,46	-0,89	0,42	-1,38
C(17)	4,60	4,10	4,50	0,10	0,03	0,25	4,46	6,22	5,32	-0,85	0,46	-1,51
C(18)	6,80	4,84	4,39	0,19	-0,76	-0,60	7,74	7,41	5,30	-1,44	1,13	-1,42
C(19)	6,73	4,43	4,20	-0,36	-0,94	-0,59	8,31	8,01	4,77	-1,32	1,51	-0,96
C(20)	5,73	4,90	5,47	0,22	-1,01	0,29	3,98	6,62	6,99	0,03	0,16	-1,21
C(21)	6,24	5,27	9,57	-0,83	-0,15	-0,52	5,68	8,61	10,25	-1,51	1,10	-0,87
C(22)	6,70	5,70	7,74	0,41	-0,35	0,52	5,44	6,89	7,03	1,10	0,58	-0,08
C(23)	7,81	4,06	7,68	-0,13	-1,00	1,28	5,67	6,70	7,17	-0,22	0,21	-0,66
C(24)	6,24	4,78	6,03	0,55	-0,42	0,86	5,46	6,27	7,20	-0,39	0,64	-0,79
C(25)	4,51	6,36	4,75	-0,27	0,13	0,35	3,90	7,76	8,72	1,02	-0,85	-0,60
C(26)	6,13	6,51	6,93	0,04	-0,26	1,51	8,78	7,11	10,72	-0,93	-0,38	1,51
C(27)	7,84	6,91	7,49	1,40	-0,87	-1,51	7,49	7,79	8,59	-0,46	-0,18	-0,87
O(a)	10,02	7,53	8,01	1,51	-0,89	-1,51						
C(a1)	6,79	10,52	10,52	-1,51	1,33	-1,51						
C(a2)	6,29	6,17	7,92	-0,49	-0,13	-1,51						
C(a3)	9,66	8,82	9,60	-0,80	-0,83	0,65						

schlechtesten Reflex' 0,20,2 mit  $E_o=2,87$  und  $E_c=0,96$ . Im zweiten Schritt wurden mit der zusätzlichen Anfangsphase  $\alpha(0,20,2)=0$  die obigen drei Kriterien besser erfüllt ( $R_E=0,34$ ) als mit  $\alpha(0,20,2)=\pi(R_E=0,36)$ . Daher wurde  $\alpha(0,20,2)=0$  in den Satz der Anfangsphasen aufgenommen. Im dritten Schritt wurden zusätzlich beide Möglichkeiten für den nunmehr schlechtesten Reflex 3,30,0 gesetzt, und es ergab sich für  $\alpha(3,30,0)=-\pi/2$  schlechte Konvergenz bei  $R_E=0,35$  und für  $\alpha(3,30,0)=\pi/2$  ausgezeichnete Konvergenz bei  $R_E=0,23$ . Eine hierauf basierte  $E$ -Fouriersynthese mit 417 Reflexen mit  $|E| \geq 1,45$  lieferte die Atomposi-

tionen der Ringgerüste sowie Teile der Seitenketten beider unabhängiger Moleküle ( $R=0,50$ ). Mit der konventionellen Kombination von Strukturfaktorrechnung und  $F_o$ -Fouriersynthese wurden die Moleküle vervollständigt ( $R=0,32$ ).

Durch das Setzen zweier Möglichkeiten für die Phase des jeweils 'schlechtesten Reflexes' in der Tangensverfeinerung steigt theoretisch die Zahl der Möglichkeiten in Potenzen von zwei an. Jedoch können zahlreiche dieser Möglichkeiten durch die drei oben genannten Kriterien bereits im reziproken Gitter ausgeschlossen werden, so dass eine Berechnung und Prüfung der ent-

Tabelle 3. Die nicht verfeinerten Parameter der Wasserstoffatome

Die Ortsparameter sind mit $10^3$ multipliziert.								
	Molekül 1				Molekül 2			
	$x$	$y$	$z$	$B$	$x$	$y$	$z$	$B$
H(N)	33	242	482	5,0	200	252	29	5,6
H(11)	-96	164	366	4,0	67	295	235	6,2
H(12)	24	168	444	4,0	151	315	149	6,2
H(21)	78	211	307	5,2	202	260	233	8,3
H(22)	-111	221	382	5,2	22	253	173	8,3
H(5)	337	199	329	4,1	468	275	209	5,3
H(61)	470	158	278	4,7	584	303	304	6,0
H(62)	596	170	342	4,7	722	309	232	6,0
H(71)	620	119	329	5,2	711	353	304	4,8
H(72)	530	124	426	5,2	640	350	209	4,8
H(8)	336	114	289	3,1	444	350	364	4,2
H(9)	216	127	435	4,2	307	352	192	4,6
H(111)	-71	123	360	4,9	149	346	329	8,1
H(112)	53	107	296	4,9	nicht lokalisiert			
H(121)	54	77	440	5,3	138	402	243	6,3
H(122)	-54	66	379	5,3	11	408	320	6,3
H(14)	337	81	444	5,4	431	396	221	5,2
H(151)	578	60	301	6,1	599	399	400	5,9
H(152)	605	67	407	6,1	702	408	295	5,9
H(161)	486	12	336	5,2	531	449	416	6,7
H(162)	538	15	433	5,2	569	430	286	6,7
H(17)	216	28	455	3,8	257	442	267	5,9
H(181)	192	71	220	6,4	401	399	462	7,0
H(182)	91	40	232	6,4	250	379	450	7,0
H(183)	nicht lokalisiert				214	405	438	7,0
H(191)	50	148	232	4,7	361	287	346	7,5
H(192)	148	188	236	4,7	238	267	310	7,5
H(193)	223	153	199	4,7	154	305	374	7,5
H(20)	203	-6	329	6,6	nicht lokalisiert			
H(211)	-107	-18	399	7,6	40	446	399	7,7
H(212)	-41	11	432	7,6	29	463	322	7,7
H(213)	nicht lokalisiert				-48	442	388	7,7
H(221)	355	-19	453	6,8	402	494	361	7,3
H(222)	149	-20	482	6,8	235	490	300	7,3
H(231)	101	-58	387	6,9	73	514	365	6,8
H(232)	290	-65	376	6,9	168	512	465	6,8
H(241)	300	-66	522	7,3	376	540	379	7,4
H(242)	104	-75	536	7,3	228	546	328	7,4
H(25)	312	-112	425	6,5	72	578	380	6,5
H(261)	369	-117	571	7,3	nicht lokalisiert			
H(262)	126	-128	571	7,3	231	605	324	8,5
H(263)	nicht lokalisiert				187	627	377	8,5
H(271)	13	-119	447	7,9	161	558	534	8,5
H(272)	128	-138	394	7,9	174	592	517	8,5
H(273)	124	-112	376	7,9	286	566	518	8,5
H(a11)	686	-226	638	8,0				
H(a12)	757	-214	750	8,0				
H(a13)	726	-193	662	8,0				
H(a31)	1014	-204	593	8,5				
H(a32)	1039	172	612	8,5				
H(a33)	848	189	616	8,5				

sprechenden Elektronendichtefunktion entfällt. Übrigens erhielt im vorliegenden Fall der nach der ersten Verfeinerung 'relativ schlechteste Reflex' (0,20,2) schliesslich doch die Phase  $\pi$ , obwohl sich als zusätzliche Anfangsphase für den zweiten Schritt nur der entgegengesetzte Wert null als brauchbar erwiesen hatte.

Die isotrope Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate in der Blockdiagonalnäherung konvergierte bei einem  $R$ -Wert von 0,18. Darauf wurde in einer Fouriersynthese (Fig. 1) neben den beiden unabhängigen Steroidmolekülen ein nicht erwartetes Molekül Kristall-Aceton entdeckt, mit dem der  $R$ -Wert auf 0,14 und nach drei Verfeinerungszyklen mit nunmehr anisotropen thermischen Parametern auf 0,10 fiel. Eine Differenz-Fouriersynthese erlaubte die Lokalisierung fast aller Wasserstoffatome (90 von 96), die mit den um 1,0 erhöhten letzten isotropen  $B$ -Werten der zugehörigen Schweratome dem Modell zugeschlagen wurden ( $R=0,084$ ). Nach fünf weiteren Zyklen anisotroper Schweratomverfeinerung wurde bei einem  $R$ -Wert von 0,059 abgebrochen, obwohl vor allem einige thermische Parameter ihre Endwerte noch nicht erreicht hatten.

Tabelle 1 zeigt die Koordinaten der Schweratome, Tabelle 2 ihre thermischen Parameter, Tabelle 3 die nicht verfeinerten Parameter der Wasserstoffatome und Tabelle 4 die beobachteten und berechneten Struktur-

faktoren. Als Atomformfaktoren dienten für Chlor, Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff die Werte von Hanson, Herman, Lea & Skillman (1964) und für Wasserstoff die von Stewart, Davidson & Simpson (1965). Die Beobachtungen wurden nach  $w=1$  bzw.  $(40)^2/|F_o|^2$  für  $|F_o| < \text{bzw.} \geq 40$  bewichtet. Die Parameteränderungen wurden mit einem Dämpfungsfaktor von 0,67 beaufschlagt.

### Ergebnisse und Diskussion

Fig. 2 zeigt die Bindungslängen und Bindungswinkel, die sich bei formalen Werten der geschätzten Standardabweichungen von 0,01 bis 0,02 Å und 0,4 bis 1,1° weder in beiden unabhängigen Molekülen noch von Literaturwerten signifikant unterscheiden. Das letztere gilt auch für die nicht gezeigten Abmessungen des Aceton-Moleküls. Eine Diskussion der naturgemäss stark streuenden C-H- und N-H-Bindungslängen erübrigt sich ebenfalls. Von 90 bestimmten Werten mit einem Mittelwert von 1,02 Å liegen acht unter 0,80 Å (Minimum 0,69 Å) und dreizehn über 1,20 Å (Maximum 1,34 Å).

Von der molekularen Konformation gibt Fig. 3 einen allgemeinen Eindruck. Der  $\epsilon$ -Lactamring befindet sich

### Tabelle 4. Beobachtete und berechnete Strukturfaktoren

Die Spalten bedeuten jeweils  $k$ ,  $10|F_o|$ ,  $10|F_c|$  und  $1000 \frac{\alpha^\circ}{360}$

$k$	$10 F_o $	$10 F_c $	$1000 \frac{\alpha^\circ}{360}$
0	279	282	100
1	112	116	100
2	100	100	100
3	100	100	100
4	100	100	100
5	100	100	100
6	100	100	100
7	100	100	100
8	100	100	100
9	100	100	100
10	100	100	100
11	100	100	100
12	100	100	100
13	100	100	100
14	100	100	100
15	100	100	100
16	100	100	100
17	100	100	100
18	100	100	100
19	100	100	100
20	100	100	100
21	100	100	100
22	100	100	100
23	100	100	100
24	100	100	100
25	100	100	100
26	100	100	100
27	100	100	100
28	100	100	100
29	100	100	100
30	100	100	100
31	100	100	100
32	100	100	100
33	100	100	100
34	100	100	100
35	100	100	100
36	100	100	100
37	100	100	100
38	100	100	100
39	100	100	100
40	100	100	100
41	100	100	100
42	100	100	100
43	100	100	100
44	100	100	100
45	100	100	100
46	100	100	100
47	100	100	100
48	100	100	100
49	100	100	100
50	100	100	100
51	100	100	100
52	100	100	100
53	100	100	100
54	100	100	100
55	100	100	100
56	100	100	100
57	100	100	100
58	100	100	100
59	100	100	100
60	100	100	100
61	100	100	100
62	100	100	100
63	100	100	100
64	100	100	100
65	100	100	100
66	100	100	100
67	100	100	100
68	100	100	100
69	100	100	100
70	100	100	100
71	100	100	100
72	100	100	100
73	100	100	100
74	100	100	100
75	100	100	100
76	100	100	100
77	100	100	100
78	100	100	100
79	100	100	100
80	100	100	100
81	100	100	100
82	100	100	100
83	100	100	100
84	100	100	100
85	100	100	100
86	100	100	100
87	100	100	100
88	100	100	100
89	100	100	100
90	100	100	100

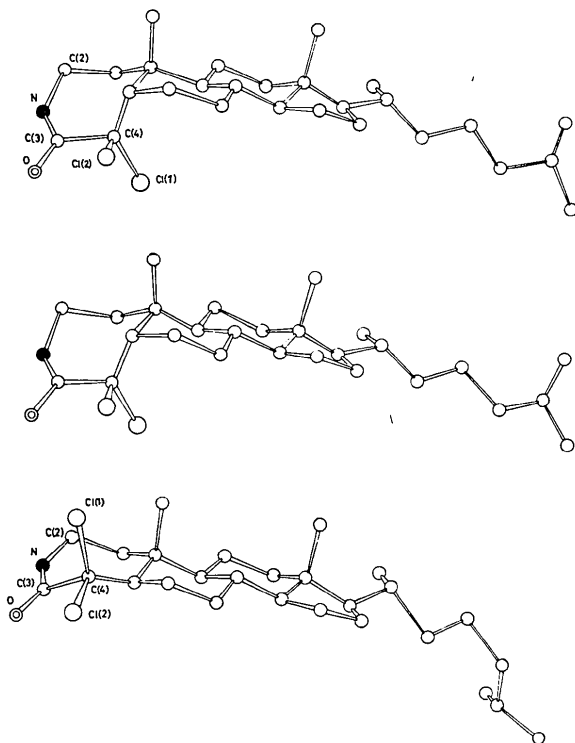


Fig. 3. Zur molekularen Konformation. Oben Molekül 1, in der Mitte Molekül 2, beide mit dem  $\epsilon$ -Lactamring in der Halbsesselform. Unten zum Vergleich das entsprechende Cholestan-Derivat mit dem  $\epsilon$ -Lactamring in der Sesselform (Substanz I der Einleitung).

Tabelle 4 (Fort.)

Table with multiple columns of numerical data, likely representing crystallographic parameters or diffraction intensities. The table is organized into several sections, some labeled with 'Zusatz' (Addition) and 'Zusatz 2' (Addition 2). The data is presented in a dense grid format.

in beiden unabhängigen Molekülen in einander sehr ähnlichen Halbsesselformen, die quantitativ durch die Torsionswinkel in Tabelle 5 charakterisiert werden. Das Resultat der in der Einleitung erwähnten spektral-

polarimetrischen Untersuchungen ist damit bestätigt. Von den übrigen Molekülteilen sollen nur die Fünfringe diskutiert werden. Auch sie besitzen sehr ähnliche Konformationen, wie die weiteren Torsionswinkel in Ta-

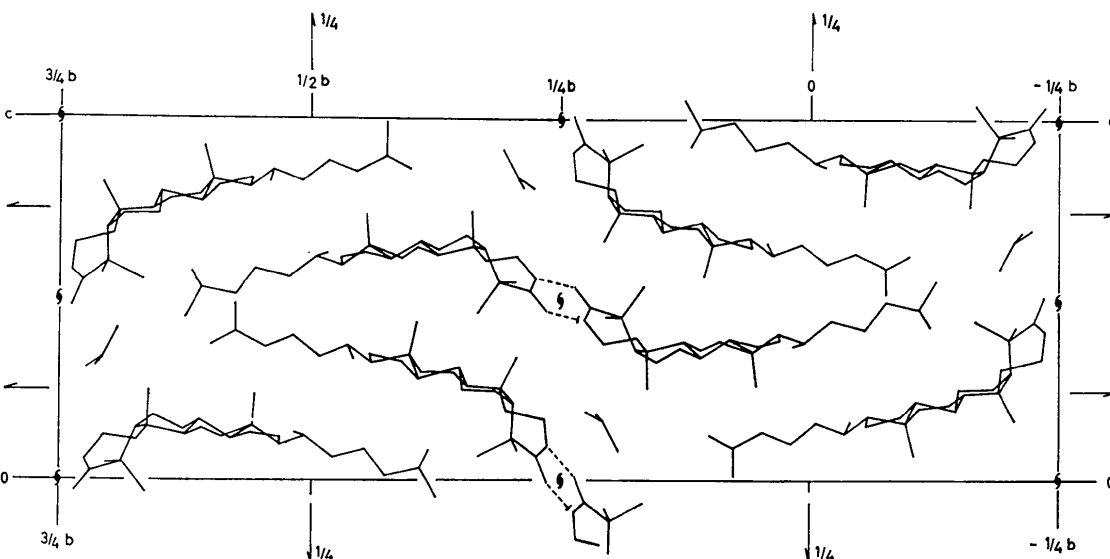


Fig. 4. Kristallstruktur und Wasserstoffbrücken.

belle 5 zeigen. Aus ihnen errechnen sich bei ausgezeichneter Konsistenz nach dem von Altona, Geise & Romers (1968) angegebenen Verfahren Puckering-Parameter  $\varphi_m$  von zweimal  $48^\circ$  und Pseudorotations-Phasen  $\Delta$  von  $+15$  und  $+14^\circ$ . Die Konformationen liegen damit, wie auch aus der Berechnung von besten Ebenen durch verschiedene Teile der Fünfringe folgt, zwischen einer idealen Halbsesselform mit der zweizähligen Achse durch C(16) ( $\Delta_{\text{theor.}} = 0^\circ$ ) und einer idealen Briefumschlagform mit der Spiegelebene durch C(13) ( $\Delta_{\text{theor.}} = +36^\circ$ ).

Tabelle 5. Torsionswinkel

$\epsilon$ -Lactamringe:	Molekül	
	1	2
C(2)—N—C(3)—C(4)	$-2^\circ$	$-6^\circ$
C(1)—C(2)—N—C(3)	+39	+42
C(5)—C(4)—C(3)—N	+30	+30
C(10)—C(1)—C(2)—N	-86	-86
C(10)—C(5)—C(4)—C(3)	-75	-73
C(5)—C(10)—C(1)—C(2)	+45	+46
C(1)—C(10)—C(5)—C(4)	+39	+37
Fünfringe:		
	1	2
C(17)—C(13)—C(14)—C(15)	$+49^\circ$	$+49^\circ$
C(13)—C(14)—C(15)—C(16)	-36	-36
C(14)—C(15)—C(16)—C(17)	+8	+9
C(15)—C(16)—C(17)—C(13)	+21	+21
C(16)—C(17)—C(13)—C(14)	-42	-42

Fig. 4 zeigt einen Ausschnitt aus der Kristallstruktur. Beide Moleküle bilden durch Wasserstoffbrücken

NH...O (N...O-Abstände 2,99 und 2,93 Å) von einander getrennte eindimensional unbegrenzte Verbände um die beiden verschiedenen Arten von Schraubachsen parallel zur *a*-Achse.

Die Autoren danken Herrn Professor H. Wolf, Braunschweig, für die Anregung zu dieser Arbeit und eine Probe der Substanz, Frau I. S. Brand für Photoarbeiten und der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für Förderung durch Leihgaben und Sachbeihilfen.

## Literatur

- ALTONA, C., GEISE, H. J. & ROMERS, C. (1968). *Tetrahedron*, **24**, 13.
- HALL, S. R. (1968). *Direct Phasing Methods (DP3, DP5) Program*, UWAC-17, University of Western Australia; modifiziert für die IBM 7090 durch H. M. BERMAN und R. SHIONO.
- HANSON, H. P., HERMAN, F., LEA, J. D. & SKILLMAN, S. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1040.
- KARLE, J. & HAUPTMAN, H. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 635.
- MOOTZ, D. & BERKING, B. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 1362.
- MOOTZ, D. & WOLF, H. (1971). Vortrag auf der Chemie-dozentenagung in Hamburg, Deutschland; Programmheft S. 27.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175.
- WOLF, H., SCHINKEL, K. & WOLTERS DORF, H. (1970). Unveröffentlichte Arbeiten.
- WOLF, H. & SCHULZE, K. (1968). Vortrag auf der Chemie-dozentenagung in Hamburg, Deutschland; Programmheft S. 31.

*Acta Cryst.* (1972). **B28**, 574

## The Crystal and Molecular Structure of 5,5-Dimethyl-2-chloro-2-oxo-1,3,2-dioxaphosphorinane

BY LAWRENCE SILVER AND REUBEN RUDMAN

*Chemistry Department, Brookhaven National Laboratory, Upton, N.Y. 11973, U.S.A.*  
*and Chemistry Department, Adelphi University, Garden City, N.Y. 11530, U.S.A.*

(Received 30 December 1970)

The title compound ( $C_5H_{10}O_3PCl$ ) crystallizes in the orthorhombic system,  $a = 13.06_2$ ,  $b = 11.15_5$ ,  $c = 11.87_9$  Å (with an e.s.d., of 0.01 Å), space group *Pbca*, and  $Z = 8$ , at room temperature with  $D_x = 1.416$  g.cm $^{-3}$  and  $D_m = 1.407$  g.cm $^{-3}$ . Integrated precession photographs were taken at  $-40 \pm 3^\circ$  C, from which 831 (354 unique) reflection data were obtained. The structure was solved from a three-dimensional Patterson map and refined using full-matrix least-squares analysis to a final *R* of 0.100. The phosphorinane ring has a partially flattened chair conformation, with the chlorine atom in the axial position. The P-Cl distance for tetrahedrally coordinated phosphorus is 2.004 (7) Å.

### Introduction

Ring systems containing phosphorus occur in nucleic acids and are involved as intermediates in a number of biological reaction sequences. The chemical reactivity

and conformation of these compounds have recently become the subjects of intensive study (Edmundson, 1964; Edmundson, 1965; Edmundson & Mitchell, 1970; Kainosho, Nakamura & Tsuboi, 1969). Of particular interest are the unsubstituted and 5,5-disubsti-