

DIE KRISTALLSTRUKTUR EINES DERIVATS DER N-ACETYL-4-DESOXY-4-IODNEURAMINSÄURE*

PETER LUGER, CHAKIB ZAKI,

Institut für Kristallographie der Freien Universität Berlin, D-100 Berlin 33 (Bundesrepublik Deutschland)

HEINZ-WERNER HAGEDORN UND REINHARD BROSSMER

Institut für Biochemie II der Universität Heidelberg, D-6900 Heidelberg 1 (Bundesrepublik Deutschland)

(Eingegangen am 15. Oktober 1986; angenommen in revidierter Form am 3. Februar 1987)

ABSTRACT

Methyl (methyl 5-acetamido-3,4,5-trideoxy-4-iodo-8,9-O-isopropylidene- α -D-manno-2-nonulopyranosid)onate crystallizes in the orthorhombic space group $P2_12_12_1$ with four molecules in the unit cell. The pyranosyl ring is in the expected 2C_5 (D) conformation and the dioxolane, five-membered ring in the side chain has a form between twist and envelope, as indicated by a puckering phase-angle of $312.9(9)^\circ$. Of the side chain atoms, C-8 is *trans* and O-7 *gauche* to the ring atom C-5. This is the most stable conformation, as was demonstrated by a superposition of the four sialic acid structures available so far. Nevertheless, molecular-mechanic calculations suggest a flexibility of the side chain greater than that observed until now by X-ray analysis.

ZUSAMMENFASSUNG

Methyl-(methyl-5-acetamido-3,4,5-trideoxy-4-iodo-8,9-O-isopropyliden- α -D-manno-2-nonulopyranosid)onat kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Der Pyranosytring nimmt die erwartete 2C_5 (D) Konformation ein und der Dioxolan-Fünfring hat eine zwischen Twist und Envelope liegende Form, wie der Ringfaltungs-Phasenwinkel von $312.9(9)^\circ$ belegt. Die Seitenkettenatome C-8 bzw. O-7 stehen *trans* bzw. *gauche* zum Ringatom C-5. Dies ist die bisher ausschließlich gefundene Anordnung, wie eine computergraphisch erzeugte Überlagerung der vier Sialinsäure-Strukturen demonstriert, deren Kristallstrukturdaten bisher verfügbar sind. Nichtsdestoweniger zeigt eine molekülemechanische Rechnung, daß entlang der Seitenkette energetisch durchaus eine größere Flexibilität möglich ist, als bisher bei den Röntgenstrukturanalysen beobachtet wurde.

*Zum Andenken an den 100. Geburtstag von Karl Freudenberg.

EINFÜHRUNG

Konfigurative und konformative Einflüsse spielen bei der Wechselwirkung zwischen Sialinsäuren und ihren katabolen und anabolen Enzymen, aber auch in noch komplizierteren, Sialinsäure-abhängigen biologischen Systemen wie Hormon-Zellrezeptor und Influenzavirus-Wirtszelle eine wichtige, im Detail nicht bekannte Rolle.

Im Rahmen eines Programms zum Problem „chemische Struktur-biologische Aktivität“ bei Analogen der Sialinsäure haben wir u.a. auch die *N*-Acetyl-4-desoxy-*D*-neuraminsäure (5-Aacetamido-3,4,5-tridesoxy-*D-manno*-2-nonulopyranosäure) dargestellt¹. Im Verlauf dieser Synthese fiel als Zwischenprodukt das Methyl- α -glycosid des *N*-Acetyl-4-desoxy-4-iod-*D*-neuraminsäure-methylesters in Form des *O*-Isopropylidenderivats an [Methyl(methyl-5-acetamido-3,4,5-tridesoxy-4-iod-8,9-*O*-isopropyliden- α -*D-manno*-2-nonulopyranosid)onat; 1]. Diese Verbindung kristallisierte aus Dichlormethan-Hexan in wohl ausgebildeten Quadern. Da bis heute kein vergleichbares Sialinsäureanalogon mit Halogen an C-4 bekannt ist, schien eine ausführliche Strukturaufklärung wünschenswert. Besondere Aufmerksamkeit galt der Röntgenstrukturanalyse, zumal hiervon auf dem Gebiet der Sialinsäuren nur wenige Beispiele beschrieben sind.

Aus *N*-Acetylneuraminsäure lässt sich in vier Schritten, Methylester, β -Aceto-chlorverbindung, Methyl- α -glycosid und 8,9-*O*-Isopropylidenderivat, Methyl(methyl-5-acetamido-3,5-didesoxy-8,9-*O*-isopropyliden- α -*D-glycero-D-galacto*-2-nonulopyranosid)onat gewinnen. Dessen Umsetzung mit Methansulfonylchlorid führt zu einem chromatographisch glatt trennbaren Gemisch aus 4-*O*-Methylsulfonyl- (51%) und 4,7-Di-*O*-methylsulfonyl-derivaten (15%). Finkelsteinreaktion des Monomethansulfonats mit Natriumiodid liefert, neben Methyl(methyl - 3,4,5 - tri-

TABELLE I

KRISTALLDATEN VON 1^a

Summenformel	$C_{16}H_{26}INO_8$
Gitterkonstanten (pm)	<i>a</i> 1882.3(5) <i>b</i> 1166.7(4) <i>c</i> 940.3(2)
Zellvolumen (pm ³)	V 2065.10 ⁹
Formeleinheiten/Zelle	<i>Z</i> 2
Röntgendiffektivität (g.cm ⁻³)	ρ_x 1.567
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Kristallabmessungen (mm)	$0.5 \times 0.6 \times 0.55$
Zahl der gemessenen Reflexe	2689
(<i>h</i> , <i>k</i> \geq 0, <i>l</i> \leq 0), davon unbeobachtete (<i>I</i> < 2 σ)	91
Linearer Absorptionskoeffizient (Mok α , cm ⁻¹)	16.13
<i>R</i> -Wert (<i>R</i> _w) ^b	0.034 (0.042)

^aStandardabweichungen in Klammern. ^bMinimalisiert wurde die Funktion $\Sigma w(|F_0| - |F_c|)^2$, $w = 1/\sigma^2(F_0)$.

desoxy-4,′,5′-dihydro-8,9-O-isopropyliden-2′-methyloxazolo-[5,4-d]- α -D-glycero-D-talo-2-nonulopyranosid)onat (25%), die gewünschte 4-Iod-Verbindung¹(20%).

KRISTALLDATEN UND STRUKTURBESTIMMUNG

Die wesentlichen kristallographischen Daten für 1 sind in Tabelle I angegeben. Die Röntgenexperimente wurden bei Raumtemperatur auf einem Siemens-Vierkreis-Diffraktometer mit Zr-gefilterter Mok α -Strahlung (λ 71.609 pm) durchgeführt. Die Gitterkonstanten wurden aus 43 Reflexen mit $12^\circ \leq \vartheta \leq 17^\circ$ ermittelt. Die Intensitäten wurden bis zu einem maximalen $\sin\vartheta/\lambda$ -Wert von $6.5 \cdot 10^{-3}$ pm⁻¹ im $\omega - 2\vartheta$ scan Modus gemessen. Die Kontrolle über zwei Referenzreflexe (-660 und -10-7) zeigte nur geringfügige Intensitätsschwankungen innerhalb der statistischen Fehler. Von einer Absorptionskorrektur wurde abgesehen. Das Phasenproblem wurde mit der Patterson-Methode durch Anwendung unseres Programms IMPAS gelöst², das auf einer systematischen Suche nach intermolekularen Pattersonvektoren beruht. Die Verfeinerung wurde nach der Methode der Kleinsten Quadrate mit anisotropen Temperaturfaktoren für C, O, N und I sowie isotropen für die H-Atome gerechnet (X-RAY76-Programme³). Die endgültigen Atomparameter sind in Tabelle II angegeben*.

DISKUSSION

Ein Stereobildpaar⁴ der Molekülstruktur ist in Abb. 1a dargestellt, der Abb. 2 können Bindungslängen und die verwendete Atomnumerierung entnommen werden.

Wie erwartet, liegt der Pyranosylring in der 2C_5 (D)-Konformation vor, wobei die Ringtorsionswinkel (Tab. III) und die Cremer-Pople Ringfaltungsparameter^{7,8} [Q 58.1(5) pm, Φ 59.5(5) $^\circ$, ϑ 175.0(4) $^\circ$] auf eine weitgehend ungestörte Sesselgeometrie hinweisen. Die CO₂Me-Gruppe ist axial an C-2 substituiert, die Methoxygruppe äquatorial, was dem Vorliegen der α -Form für diese Verbindung entspricht. Alle anderen Substituenten stehen äquatorial.

Der in der Seitenkette zusätzlich vorhandene Fünfring nimmt mit einem Puckering-Phasenwinkel⁸ von Φ_2 312.9(9) $^\circ$ eine Zwischenstellung zwischen einer Twist-Form (Φ_2 306 $^\circ$) mit C-10 und O-9 als den „out-of-plane“-Atomen und einer Envelope-Form (Φ_2 324 $^\circ$, C-10 out-of-plane) ein.

Bindungslängen (Abb. 2) und -winkel (hinterlegt) entsprechen völlig den Werten, wie sie üblicherweise bei Kohlenhydratstrukturen und speziell bei den bisher untersuchten Neuraminsäuren gefunden wurden. Bis jetzt sind mit der vorliegenden Verbindung fünf Röntgenstrukturen von Neuraminsäurederivaten bekannt (s. For-

*Die vollständige Tabelle der Atomparameter mit anisotropen Temperaturfaktoren, die Tabelle der Bindungswinkel und die Liste der beobachteten und berechneten Strukturfaktoren können bei Elsevier Science Publishers B.V., BBA Data Deposition, P.O. Box 1527, Amsterdam, Niederlande, angefordert werden. BBA/DD/362/Carbohydr. Res. 164 (1987) 49-58.

TABELLE II

ATOMKOORDINATEN VON 1^a

Atom	X	Y	Z	U_{eq} (U) ^b
C-1	0.3199(3)	0.1623(4)	0.5503(6)	4.3(1)
O-11	0.2999(3)	0.0796(4)	0.6136(6)	7.7(2)
O-21	0.3642(2)	0.2399(3)	0.6005(5)	5.4(1)
C-21	0.3886(5)	0.2231(7)	0.7448(8)	6.7(2)
C-2	0.2968(2)	0.1887(3)	0.3951(5)	3.9(1)
O-2	0.3542(2)	0.1489(4)	0.3140(5)	5.8(1)
C-20	0.3471(6)	0.161 (1)	0.162 (1)	9.3(3)
C-3	0.2261(2)	0.1294(4)	0.3596(5)	4.3(1)
C-4	0.1652(2)	0.1847(4)	0.4406(5)	3.5(1)
I-4	0.06536(2)	0.10314(3)	0.38543(4)	5.23(1)
C-5	0.1631(2)	0.3133(3)	0.4090(4)	3.12(9)
N-5	0.1055(2)	0.3687(3)	0.4853(4)	3.44(9)
C-51	0.0628(2)	0.4483(4)	0.4274(5)	4.1(1)
O-51	0.0732(2)	0.4877(3)	0.3058(4)	5.5(1)
C-52	0.0016(4)	0.4854(7)	0.5184(8)	6.3(2)
C-6	0.2360(2)	0.3633(3)	0.4516(4)	2.97(9)
O-6	0.2913(1)	0.3085(2)	0.3725(3)	3.60(7)
C-7	0.2421(2)	0.4930(3)	0.4275(4)	3.5(1)
O-7	0.2223(2)	0.5265(3)	0.2879(4)	4.7(1)
C-8	0.3182(3)	0.5327(4)	0.4553(4)	3.6(1)
O-8	0.3167(2)	0.6532(3)	0.4845(4)	5.3(1)
C-9	0.3694(3)	0.5216(4)	0.3289(5)	4.4(1)
O-9	0.3850(3)	0.6386(3)	0.2899(4)	5.2(1)
C-10	0.3753(3)	0.7057(4)	0.4147(5)	4.4(1)
C-11	0.3531(4)	0.8259(5)	0.3716(9)	6.5(2)
C-12	0.4415(4)	0.7023(6)	0.5064(7)	6.1(2)
H-211	0.350 (4)	0.218 (7)	0.806 (8)	5. (2)
H-212	0.42 (1)	0.15 (2)	0.75 (2)	17. (6)
H-213	0.407 (6)	0.28 (1)	0.76 (1)	10. (3)
H-201	0.295 (7)	0.12 (1)	0.13 (1)	13. (4)
H-202	0.323 (7)	0.24 (1)	0.14 (1)	14. (4)
H-203	0.389 (6)	0.15 (1)	0.13 (1)	9. (3)
H-31	0.231 (4)	0.049 (7)	0.389 (9)	7. (2)
H-32	0.218 (3)	0.135 (5)	0.264 (7)	4. (1)
H-4	0.171 (3)	0.169 (5)	0.538 (6)	4. (1)
H-5	0.155 (3)	0.333 (5)	0.308 (6)	3. (1)
H-5N	0.095 (3)	0.349 (4)	0.568 (5)	2. (1)
H-521	-0.033 (6)	0.508 (9)	0.47 (1)	8. (3)
H-522	-0.025 (7)	0.41 (1)	0.56 (1)	13. (4)
H-523	0.026 (7)	0.53 (1)	0.58 (1)	13. (4)
H-6	0.240 (3)	0.357 (5)	0.548 (6)	4. (1)
H-7	0.217 (3)	0.531 (5)	0.490 (6)	3. (1)
H-70	0.172 (5)	0.522 (8)	0.288 (9)	7. (2)
H-8	0.336 (4)	0.496 (7)	0.534 (8)	6. (2)
H-91	0.415 (3)	0.475 (6)	0.353 (7)	4. (1)
H-92	0.352 (4)	0.482 (7)	0.246 (8)	6. (2)
H-111	0.314 (5)	0.820 (7)	0.320 (8)	6. (2)
H-112	0.343 (3)	0.867 (6)	0.452 (7)	4. (1)
H-113	0.393 (5)	0.860 (8)	0.31 (1)	8. (2)
H-121	0.446 (5)	0.633 (9)	0.54 (1)	8. (3)
H-122	0.480 (4)	0.725 (6)	0.452 (8)	5. (2)
H-123	0.444 (5)	0.755 (8)	0.59 (1)	8. (3)

^aStandardabweichungen in Klammern. ^b U_{eq} - (Zit. 6) und U-Werte in Å² × 100.

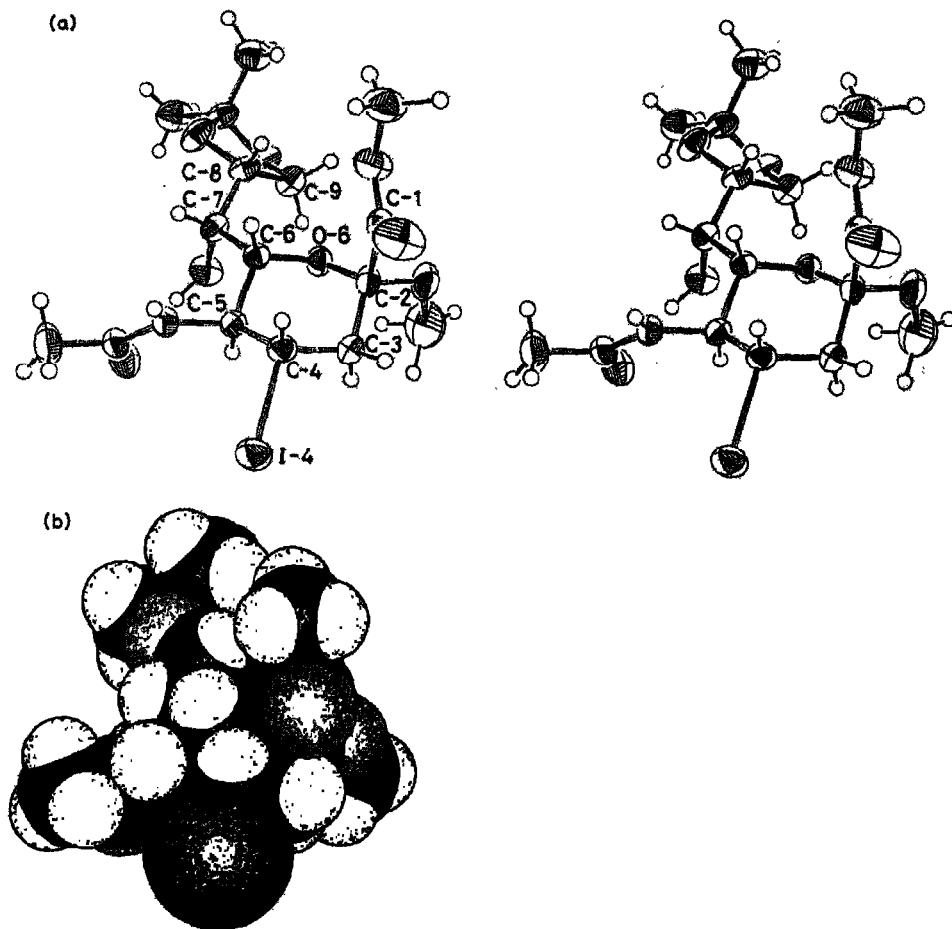


Abb. 1. Stereobildpaar⁴ der Molekülstruktur von 1, die thermischen Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% gezeichnet: (a); Kalottenmodel⁵ von 1 zur Illustration der Raumfüllung des Moleküls: (b).

melschema). Da von der Verbindung⁹ 5 keine Koordinaten publiziert sind, ist ein quantitativer Vergleich, den wir in Abb. 2 vorgenommen haben, nur mit den Verbindungen 2 (Zit. 10), 3 (Zit. 11) und 4 (Zit. 12) möglich, wegen der wesentlich ungenaueren Röntgenstruktur von 4 (keine H-Atome bestimmt, R 9.5%) *de facto* sogar nur mit 2 und 3.

Die in Abb. 2 eingetragenen Bindungslängen der vorliegenden Struktur zeigen keine signifikanten Abweichungen von den über 1, 2 und 3 gemittelten Werten, sofern die doppelte Standardabweichung als Kriterium angenommen wird. Dies gilt besonders auch für die von C-2 ausgehenden Bindungen. Obwohl zwei der drei beteiligten Verbindungen in der β -Form und eine in der α -Form vorliegen, hat dies auf die Bindungslängen offensichtlich keinen Einfluß. Lediglich die Bindung

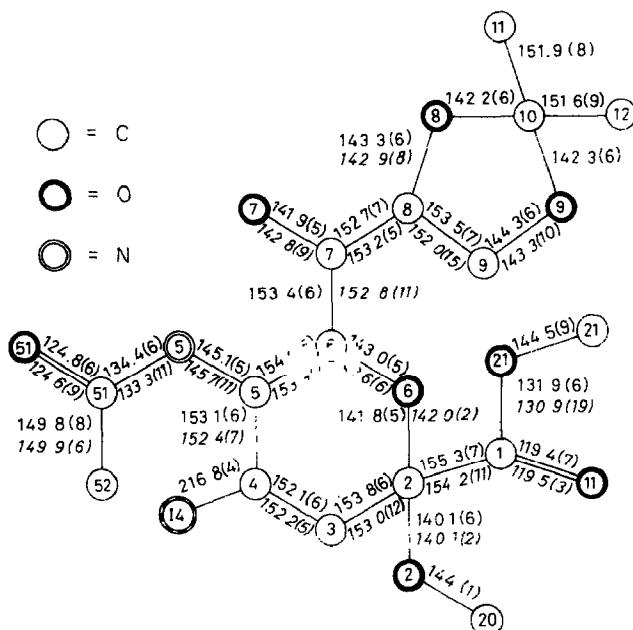


Abb. 2. Atomnumerierung und Bindungslängen (in pm, Standardabweichungen in Klammern) von 1. Die kursiv geschriebenen Werte geben den Mittelwert der entsprechenden Bindungslängen von 1, 2 und 3 an, wobei der Wert in Klammern die maximale Abweichung eines Einzelwerts vom Mittelwert angibt.

C-1-O-21 zeigt eine stärkere Variation. Sie wird länger, wenn an Stelle der Carboxylgruppe (wie in 3, 129.0 pm) der Methylester (wie in 1 und 2, 131.9 und 131.7 pm) vorhanden ist.

Einige konformative Details der Molekülstruktur können mit Hilfe ausgewählter Torsionswinkel studiert werden (Tab. III). Wie der Winkel O-6-C-2-O-2-C-20 – 63.4(7) $^{\circ}$ zeigt, steht die Methoxygruppe *gauche* zum Ringauerstoffatom und folgt damit dem *exo-anomeren Effekt* (siehe auch Abb. 3a). Die planare CO_2Me -

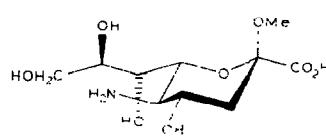
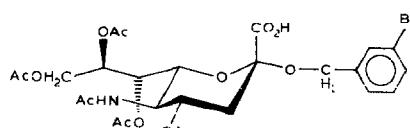
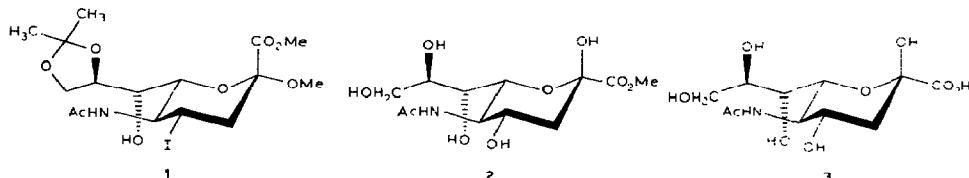


TABELLE III

AUSWAHL EINIGER TORSIONSWINKEL VON **1^a**

Sequenz	Winkel (°)
C-2-C-3-C-4-C-5	55.6(5)
C-3-C-4-C-5-C-6	-57.7(4)
C-4-C-5-C-6-O-6	59.3(4)
C-5-C-6-O-6-C-2	-61.2(4)
C-6-O-6-C-2-C-3	57.2(5)
O-6-C-2-C-3-C-4	-53.5(5)
C-51-N-5-C-5-H-5	-13. (3)
C-51-N-5-C-5-C-4	-137.4(4)
O-7-C-7-C-6-C-5	-51.5(5)
O-7-C-7-C-6-O-6	70.9(4)
C-8-C-7-C-6-C-5	-173.2(3)
C-8-C-7-C-6-O-6	-50.8(4)
O-7-C-7-C-8-C-9	-38.9(5)
C-6-C-7-C-8-C-9	85.3(4)
O-7-C-7-C-8-O-8	77.3(4)
C-6-C-7-C-8-O-8	-158.6(3)
C-8-C-9-O-9-C-10	26.1(5)
C-9-O-9-C-10-O-8	-36.1(5)
O-9-C-10-O-8-C-8	32.2(5)
C-10-O-8-C-8-C-9	-15.6(5)
O-8-C-8-C-9-O-9	-6.4(5)

^aStandardabweichungen in Klammern.

Gruppe (siehe Abb. 3b) nimmt mit Torsionswinkeln von etwa $\pm 30^\circ$ zwischen ihren beiden Sauerstoffatomen und den angrenzenden Ringatomen eine Stellung senkrecht zur Bindung C-2-O-2 ein. Dabei ist das Carbonylsauerstoffatom O-11 vom Ringsauerstoff weggerichtet. In 4, der einzigen Vergleichverbindung mit ebenfalls axialer Carboxylgruppe ist, wie Abb. 3b zeigt, eine reine *trans*-Anordnung für das Carbonyl-Sauerstoffatom bezüglich O-6 realisiert. Diese kann in 1 vermutlich wegen einer sterischen Hinderung mit dem Dioxolan-Fünfring nicht eingenommen werden,

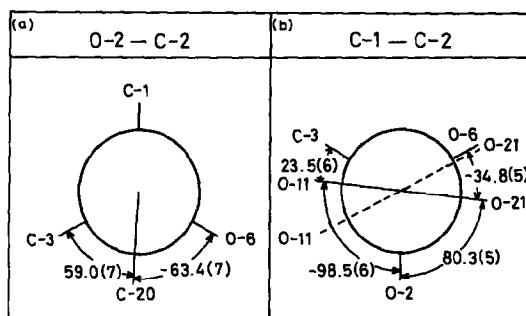


Abb. 3. Newman-Projektionen längs der Bindungen O-2-C-2 (a) und C-1-C-2 (b). Gestrichelt ist in (b) die Carboxylgruppe von 4 zum Vergleich eingezeichnet.

so daß die CO₂Me-Gruppe aus diesem Grund um 30° aus der *trans*-Stellung herausgedreht wird. In dieser Stellung gibt es als kürzesten Kontakt mit dem Fünfring nur den Abstand O-21---H-8 309.8(8) pm, der deutlich oberhalb des van der Waals-Abstandes ist.

Die (planare) *N*-Acetylgruppe an C-5 nimmt mit einer antiparallelen Anordnung der N-5-H- und C-5-H-Bindungen (Torsionswinkel C-51-N-5-C-5-H-5 ≈ 0°) die für diese Gruppe übliche Stellung ein, bei der die Ebene der *N*-Acetylgruppe praktisch senkrecht zu einer mittleren Ebene des Sechsringes steht.

Vor allem zum Vergleich der Anordnung der Seitenkette an C-6 wurden ein überlagertes Modell (Abb. 4) der Verbindungen 1–4 berechnet¹³, wobei der Abgleich bezüglich des Pyranosyrringes durchgeführt wurde.

Für die von C-6 ausgehende Seitengruppe gilt übereinstimmend für alle Verbindungen, daß C-8 *trans* und O-7 *gauche* zu C-5 stehen. Zusammen mit der bevorzugten Anordnung der *N*-Acetylgruppe in einer Ebene senkrecht zum Pyranosyrring wird hierdurch eine intramolekulare Wasserstoffbrücke O-7-H-70···O-51 mit einem H—O-Kontaktabstand von 191.4(9) pm ermöglicht, die sowohl bei 1 als bei 2 realisiert ist. Bei der Verbindung 3 tritt diese nicht auf, dort ist das O-7 Donor einer H-Brücke mit einem Kristallwassermolekül. Bei den Verbindungen 2, 3 und 4 ist jeweils C-9 *trans* zu C-6, nur bei der vorliegenden Verbindung 1, bei der C-9 in den Fünfring integriert ist, ist nicht C-9, sondern O-8 *trans* zu C-6 angeordnet.

Um einen allgemeinen Überblick über die konformative Situation an der Seitenkette zu erhalten, haben wir im Rahmen einer molekulärmechanischen Rech-

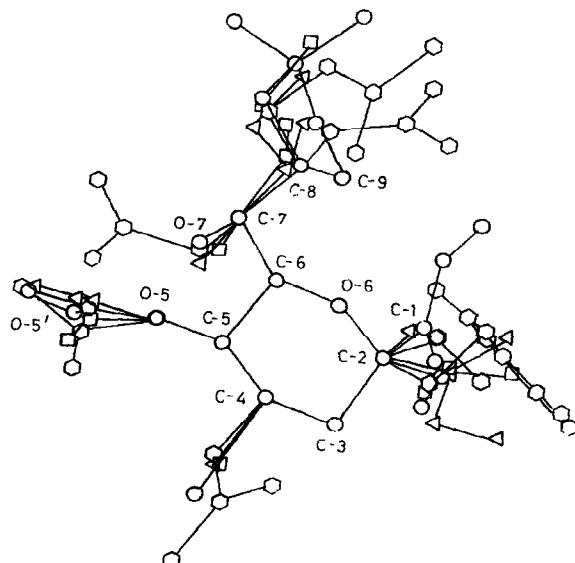


Abb. 4. Überlagerung der Röntgenstrukturen von 1 (Kreise), 2 (Dreiecke), 3 (Quadrat) und 4 (Sechsecke); Zeichnung generiert mit Chemgraf¹³.

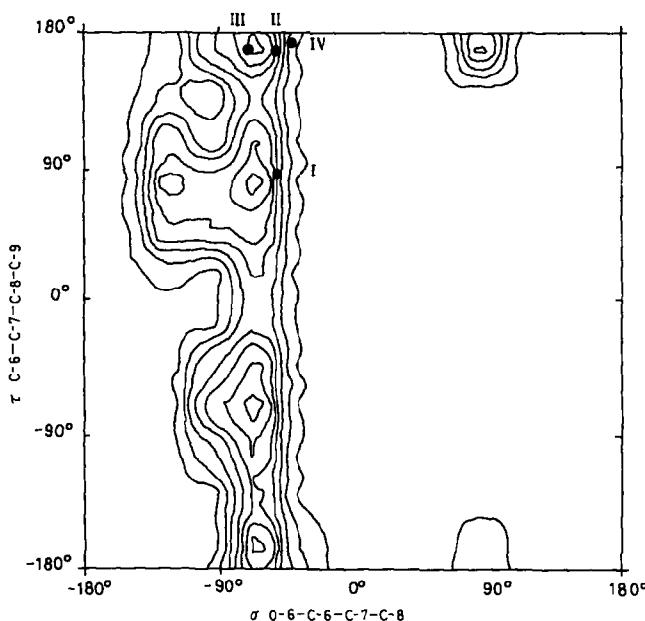


Abb. 5. Zweidimensionale Konformationsenergieverteilung längs der Torsionswinkel σ O-6-C-6-C-7-C-8 und τ C-6-C-7-C-8-C-9, molekulärmechanisch berechnet mit Hilfe des Chemgraf¹³-Kraftfeldes. Konturlinien im Abstand von 8.5 kJ/mol. Die Punkte geben die Konformationen der Röntgenstrukturen von 1, 2, 3 und 4 an.

nung¹³ eine systematische Variation der Torsionswinkel längs der Bindungen C-6-C-7 und C-7-C-8 durchgeführt und das Ergebnis im Sinne eines Ramachandran-Diagramms in Abb. 5 aufgetragen. Da 1 wegen des zusätzlichen Fünfrings an C-8 eine gewisse Sonderstellung innerhalb der Neuraminsäurederivate einnimmt, haben wir diese Rechnungen an 2 unter Eingabe der Röntgenstrukturdaten¹⁰ dieser Verbindung ausgeführt. Aufgetragen in Abb. 5 ist die zweidimensionale Konformationsenergieverteilung bezüglich der Torsionswinkel σ O-6-C-6-C-7-C-8 (gleich O-16 in der Arbeit von O'Connell¹⁰) und τ C-6-C-7-C-8-C-9. Die Hauptminima liegen alle etwa bei $\sigma = -65^\circ$, was der allgemein beobachteten Bevorzugung der *trans-gauche* Stellung von C-8 bezüglich C-5 und O-6 entspricht. Es wurden bei diesem σ -Wert insgesamt vier Minima gefunden, die bezüglich τ etwa bei $\pm 165^\circ$ und $\pm 75^\circ$ liegen. Die Minima bei 165° reproduzieren die bei den Kristallstrukturen von 2-4 gefundene *trans* Anordnung von C-9 bezüglich C-6. Eines der beiden anderen Minima (bei $\sigma, \tau = -65^\circ, 75^\circ$) liegt dicht bei der von 1 im Kristall angenommenen Stellung [$\sigma = -50.8(4)^\circ$, $\tau = 85.3(4)^\circ$], so daß auch die in den Fünfring integrierte Seitenkette einer energetisch günstigen Anordnung entspricht. Nicht unerwähnt bleiben dürfen die Nebenminima bei $(\sigma, \tau) = (-120^\circ, 80^\circ)$ und $(85^\circ, 170^\circ)$, die nur vier bzw. 17 kJ/mol oberhalb der Hauptminima liegen. Aus der molekulärmechanischen Rechnung kann daher auf eine größere konformative Flexibilität der Seitenkette geschlossen werden.

als nach den bisherigen Ergebnissen von Röntgenstrukturanalysen zu vermuten ist.

An nennenswerten intermolekularen Kontakten im Kristallgitter ist zu erwähnen, daß neben der bereits genannten intramolekularen Wasserstoffbrücke noch eine intermolekulare H-Brücke N-5-H-5...O-9 mit N-5...O-9 = 286.0(5) pm, H-5...O-9 = 212(5) pm auftritt. Durch diese Brücke erfolgt eine Verknüpfung der Moleküle in z-Richtung. Weitere diskussionswürdige intermolekulare Kontakte sind nicht vorhanden.

DANK

Dem Fond der Chemischen Industrie sei für die Förderung der Untersuchungen gedankt. Frau Eveline Müller danken wir für die Mitarbeit bei der Röntgenstrukturanalyse.

LITERATUR

- 1 H.-W. HAGEDORN UND R. BROSSMER, *Helv. Chim. Acta*, 69(1986) 2127-2132.
- 2 P. LUGER UND J. FUCHS, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 42 (1986) 380-386.
- 3 J. H. STEWART (Ed.), *The X-RAY System, Version 1976, Technical Report TR-446*, University of Maryland, College Park, MD, USA.
- 4 C. K. JOHNSON, *ORTEP Report ORNL-3793*, 2nd revis. edn. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA, 1970.
- 5 E. KELLER, *Chem. unserer Zeit*, 14 (1980) 56-60.
- 6 W. C. HAMILTON, *Acta Crystallogr.*, 12 (1968) 321-324.
- 7 P. LUGER UND R. BÜLOW, *J. Appl. Crystallogr.*, 16 (1983) 431-432.
- 8 D. CREMER UND J. A. POPLE, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 1354-1358.
- 9 A. BIEDL, *Naturwissenschaften*, 58 (1971) 95.
- 10 A. M. O'CONNELL, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 29 (1973) 2320-2328.
- 11 J. L. FLIPPEN, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 29 (1973) 1881-1886.
- 12 H. WAWRA, *Z. Naturforsch., Teil C*, 29 (1974) 317-322.
- 13 E. K. DAVIES, *Chemgraf*, Chemical Crystallography Laboratory, Oxford University, Oxford 1985, developed and distributed by Chemical Design Ltd.