

Michael Röhrl und Walter Hoppe

Die Kristall- und Molekülstrukturanalyse des γ -Rhodomycinons, eines Anthracyclinons

Aus der Abteilung für Röntgenstrukturforschung am Max-Planck-Institut für Eiweiß- und Lederforschung, München, und der Abteilung für Strukturforschung am Physikalisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 25. Juni 1970)



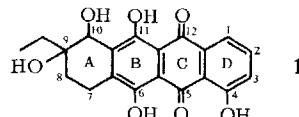
Die Struktur und relative Konfiguration des γ -Rhodomycinons wurde durch eine dreidimensionale Röntgenstrukturanalyse unter Anwendung der automatisierten Faltmolekülmethode ermittelt.

The Crystal and Molecular Structure Analysis of γ -Rhodomycinone, an Anthracyclonone

The structure and the relative configuration of γ -rhodomycinone has been determined by a threedimensional X-ray analysis using the convolution molecule method.



In der vorliegenden Arbeit wird die röntgenographische Strukturanalyse des γ -Rhodomycinons, $C_{20}H_{18}O_7$, beschrieben. γ -Rhodomycinon, das Aglykon der γ -Rhodomycine, wurde von Brockmann, Boldt und Niemeyer als Begleiter des β -Rhodomycinons aus *Streptomyces purpurascens*-Kulturen isoliert¹⁾. Die Struktur dieses Anthracyclinons wurde durch chemische und physikalische Untersuchungen aufgeklärt²⁻⁵⁾; die von Brockmann und Mitarbeitern vorgeschlagene Struktur gibt die Formel 1 wieder.



Die vorliegende Arbeit sollte auf unabhängigem Wege diese Ergebnisse überprüfen, besonders auch die *trans*-Stellung der Hydroxylgruppen an C 9 und C 10 sowie die 4-Stellung der phenolischen Hydroxylgruppe am Ring D. Darüber hinaus ergaben sich im Verlauf der Analyse interessante Folgerungen über die Konfiguration der Wasser-

¹⁾ H. Brockmann, P. Boldt und J. Niemeyer, Chem. Ber. 96, 1356 (1962).

²⁾ H. Brockmann jr. und M. Legrand, Naturwissenschaften 49, 374 (1962); Tetrahedron [London] 19, 395 (1963).

³⁾ H. Brockmann und E. Wimmer, Chem. Ber. 98, 2797 (1965).

⁴⁾ H. Brockmann, R. Zunker und H. Brockmann jr., Chem. Ber. 99, 145 (1966).

⁵⁾ H. Brockmann und J. Niemeyer, Chem. Ber. 100, 3578 (1967).

stoffatome und über die inter- und intramolekularen Wasserstoffbrücken in diesem Naturstoff. Interessant war ferner ein Vergleich der Stereochemie des Cyclohexenringes in den beiden Molekülen der asymmetrischen Einheit.

Experimentelles

γ -Rhodomycinon⁶⁾ kristallisiert aus Eisessig/Wasser (10:1 Vol.-%) in roten Plättchen, die sich bei 230–240° zersetzen.

Je nach Kristallisationstemperatur fallen dabei zwei verschiedene Modifikationen an, bei 20° eine trikline, bei 45° eine monokline. Die triklinen Kristalle (Raumgruppe P1) sind verzwilligt und daher für eine Röntgenstrukturanalyse unbrauchbar. Die kristallographischen Daten der in dieser Strukturanalyse verwendeten monoklinen Rhodomycinonkristalle, Raumgruppe P 2₁, sind:

$$\begin{array}{ll} a = 9.193 \pm 0.006 \text{ \AA} & \\ b = 29.530 \pm 0.012 \text{ \AA} & \beta = 98.89 \pm 0.03^\circ \\ c = 5.994 \pm 0.006 \text{ \AA} & \end{array}$$

Die Dichte wurde nach der Schwebemethode in einer Kaliumjodidlösung zu 1.53 g/cm³ bestimmt. Mit vier Molekülen in der Elementarzelle, d. h. zwei Molekülen pro asymmetrischer Einheit, errechnet sich die röntgenographische Dichte zu 1.53 g/cm³.

Der lineare Absorptionskoeffizient beträgt für $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung 7.62 cm⁻¹. Das für die Intensitätsmessungen benutzte Kriställchen hatte die Dimension 0.4 × 0.5 × 0.075 mm.

Die Intensitäten wurden mit einem automatischen Vierkreis-Einkristalldiffraktometer (Siemens AED) nach der Fünfpunktmeßmethode registriert. Erfasst wurden alle mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung messbaren Reflexe bis zu einem Θ von 70°. Wir hielten eine Absorptionskorrektur der Meßdaten auf Grund der Kristallgeometrie für erforderlich und nahmen sie mit einem an unserem Institut entwickelten Programm vor⁷⁾.

Die Intensitäten wurden mit den üblichen Faktoren korrigiert und aufeinander skaliert. Es lag zuletzt ein Satz von 3096 unabhängigen Strukturfaktoren vor.

Bestimmung und Verfeinerung der Struktur

Bei bekannter sterischer Konfiguration eines Molekülteils können mit Hilfe der von einem von uns angegebenen Faltmolekülmethode⁸⁾ Orientierung und Lage des Teilmoleküls in der Elementarzelle bestimmt werden. Man kann dann eine auf der Struktur des Teilmoleküls basierende Phasenberechnung durchführen und sich schließlich — wie bei der Schweratomtechnik — mit sukzessiven Fouriersynthesen zur Gesamtstruktur vorarbeiten. Wir haben diese Methode auch in der vorliegenden Strukturanalyse angewandt.

Abbildung 1 stellt das Molekülfragment von γ -Rhodomycinon dar, das als Modell für die Faltmolekülauswertung diente. Es sind darin nur Atome enthalten, deren Lage ganz sicher erschien. Die verwendeten Atomabstände sind Analysen ähnlicher Verbindungen entnommen.

Die dreidimensionale Faltmolekülauswertung, sowohl bei der Orientierungs- wie Translationsbestimmung, wurde mit einem von *Huber*⁹⁾ erstellten Rechenprogramm

⁶⁾ Wir danken Herrn Prof. Dr. *H. Brockmann* für die uns zur Untersuchung überlassene Substanz.

⁷⁾ *G. Kopfmann* und *R. Huber*, Acta crystallogr. [Copenhagen] **A 24**, 348 (1968).

⁸⁾ *W. Hoppe*, Acta crystallogr. [Copenhagen] **10**, 750 (1957).

⁹⁾ *R. Huber*, Acta crystallogr. [Copenhagen] **19**, 353 (1965).

Beobachtete und berechnete Strukturfaktoren ($\times 10$)

	FO	FC		FO	FC		FO	FC		FO	FC		FO	FC	
	H _{12,1}			H ₁₂			H _{13,1}			H _{12,2}			H _{13,2}		
-2	161	153	-1	47	77	6	221	231	-6	41	41	-10	229	209	9
-2	171	162	-2	135	141	5	49	49	-11	30	1	-9	44	5	107
-2	171	162	-6	46	45	5	129	132	-6	31	30	-7	249	246	65
0	211	196	-2	124	126	2	52	52	-6	31	32	-5	42	37	12
1	637	531	-6	51	47	1	53	57	-5	91	92	-7	42	6	74
2	234	222	-7	156	143	6	148	148	-6	19	18	-6	108	103	97
3	445	422	-8	35	29	-1	107	109	-3	31	32	-5	43	54	105
4	46	33	-9	43	39	-2	62	56	-2	61	56	-1	71	53	35
5	117	118	H _{13,1}			-3	211	214	-1	78	79	-3	83	70	144
6	64	68	H _{13,1}			-3	160	160	-1	37	41	-2	265	261	89
7	11	16	H _{13,1}			-5	121	123	1	44	36	-1	264	247	326
8	48	48	H _{13,1}			-8	96	96	2	40	40	0	259	251	106
9	69	64	H _{13,1}			-7	10	15	3	67	66	1	109	109	99
10	29	32	H _{13,1}			-7	242	228	-4	44	45	4	59	65	2
			-6	311	312	-5	76	80	5	76	80	3	95	91	-3
			H _{13,2}			-6	137	132	H _{13,2}			4	76	74	5
			-1	146	146	-5	106	106	H _{13,2}			5	164	164	26
9	34	34	H _{13,2}			-3	45	48	-8	25	29	6	219	214	34
8	82	81	H _{13,2}			-7	129	121	5	46	56	1	77	78	90
7	115	113	H _{13,2}			-1	156	154	-6	49	53	8	56	54	9
6	50	56	H _{13,2}			-9	107	107	3	31	31	-10	62	61	45
5	44	47	H _{13,2}			-1	27	24	5	100	100	10	21	22	H _{8,2}
4	92	93	H _{13,2}			-3	123	122	1	16	25	H _{3,2}		-10	30
3	443	432	H _{13,2}			-2	282	284	0	25	25	-2	146	146	25
2	100	100	H _{13,2}			-1	107	107	1	107	107	2	139	143	14
1	788	775	H _{13,2}			-6	67	70	-2	45	43	10	26	23	51
0	244	246	H _{13,2}			1	89	90	-3	53	58	9	16	16	51
-1	126	132	H _{13,2}			2	94	98	-4	76	69	8	31	37	167
-2	111	112	H _{13,2}			3	65	66	-5	63	64	7	138	138	33
-3	88	88	H _{13,2}			4	17	16	-6	140	140	5	129	129	128
-4	52	53	H _{13,2}			5	75	69	H _{32,1}			5	93	93	40
-5	103	101	H _{14,1}			6	94	87	-5	38	33	4	253	246	208
-6	10	6	H _{14,1}			7	32	28	4	32	32	-1	146	146	47
-7	54	55	H _{14,1}			8	36	36	-4	39	39	2	139	143	59
-8	53	48	H _{14,1}			9	131	131	-3	15	17	1	121	127	321
-9	33	31	H _{14,1}			10	137	135	-2	74	73	0	324	336	1
-10	23	28	H _{14,1}			11	93	90	-1	101	104	-1	97	87	2
			H _{14,1}			12	62	70	0	28	32	-2	146	146	32
			H _{14,1}			13	24	17	2	15	17	2	215	215	118
			H _{14,1}			14	45	46	3	21	13	-4	181	180	92
			H _{14,1}			15	17	13	4	23	38	-6	181	180	96
-10	51	49	H _{14,1}			16	189	192	3	96	99	-3	35	33	37
-9	20	38	H _{14,1}			17	58	51	2	169	163	4	160	163	50
-8	49	49	H _{14,1}			18	104	104	3	172	172	7	145	145	81
-7	82	80	H _{14,1}			19	113	112	0	19	19	-8	267	259	9
-6	33	29	H _{14,1}			20	210	214	-1	11	11	-9	49	50	86
-5	185	184	H _{14,1}			21	41	45	-2	86	92	-5	28	31	10
-4	197	195	H _{14,1}			22	57	57	1	12	12	-10	166	158	H _{9,2}
-3	184	168	H _{14,1}			23	14	14	-1	101	104	-1	97	87	140
-2	155	164	H _{14,1}			24	67	70	0	28	32	-2	146	146	32
-1	373	358	H _{14,1}			25	44	46	1	149	152	-10	111	103	45
0	286	272	H _{14,1}			26	88	90	-7	54	57	-2	181	180	139
1	50	56	H _{14,1}			27	30	26	-8	48	45	8	236	235	501
2	335	313	H _{14,1}			28	24	26	-9	161	171	-1	77	77	459
3	524	520	H _{14,1}			29	71	71	-1	74	74	-7	40	45	52
4	282	286	H _{14,1}			30	71	71	-2	66	69	H _{34,1}		5	84
5	134	155	H _{14,1}			31	6	7	-3	77	78	4	281	281	137
6	53	63	H _{14,1}			32	22	24	-4	47	45	-3	96	96	123
7	61	54	H _{14,1}			33	159	154	-5	48	50	-2	137	134	31
8	52	51	H _{14,1}			34	6	46	-6	149	152	-10	201	195	139
9	52	52	H _{14,1}			35	119	113	-7	54	57	-1	74	74	47
			H _{14,1}			36	240	246	-8	161	171	1	77	77	139
			H _{14,1}			37	92	99	-1	74	71	2	227	214	114
9	53	55	H _{14,1}			38	117	114	0	30	39	3	86	89	63
8	84	80	H _{14,1}			39	10	20	1	110	113	H _{35,1}		4	192
7	79	80	H _{14,1}			40	23	23	2	103	112	5	111	111	15
6	150	147	H _{14,1}			41	32	41	3	123	125	-1	201	195	108
5	165	152	H _{14,1}			42	73	70	6	104	105	-2	147	147	71
4	183	172	H _{14,1}			43	275	273	-1	74	71	2	227	214	H _{10,2}
1	243	248	H _{14,1}			44	7	90	93	H _{27,1}		-10	52	52	56
0	111	94	H _{14,1}			45	18	17	0	103	116	5	122	122	30
-1	127	133	H _{14,1}			46	50	45	-1	104	101	10	55	56	61
-2	204	206	H _{14,1}			47	37	43	-2	110	113	8	28	32	39
-3	37	39	H _{14,1}			48	2	2	-1	94	94	7	61	61	77
-4	44	47	H _{14,1}			49	149	174	-2	174	179	5	69	69	143
-5	61	62	H _{14,1}			50	95	115	-3	64	61	4	56	58	181
-6	74	69	H _{14,1}			51	156	169	-4	131	114	3	158	155	84
-10	37	37	H _{14,1}			52	138	140	-5	93	95	2	235	234	118
1	112	113	H _{14,1}			53	82	82	-6	235	230	1	275	284	384
2	121	123	H _{14,1}			54	10	10	1	15	16	-1	220	205	43
3	203	201	H _{14,1}			55	47	47	2	95	98	-2	360	358	91
4	29	32	H _{14,1}			56	30	28	3	14	15	-3	286	286	52
5	93	93	H _{14,1}			57	165	171	4	195	195	-7	60	60	21
6	40	407	H _{14,1}			58	221	224	-5	196	188	8	24	25	206
7	37	45	H _{14,1}			59	6	42	-6	142	140	9	54	60	203
8	47	55	H _{14,1}			60	96	98	-7	35	35	-5	355	355	132
9	58	55	H _{14,1}			61	66	61	-8	139	137	1	109	109	126
10	225	226	H _{14,1}			62	63	9	-9	188	179	2	209	207	197
-3	156	157	H _{14,1}			63	69	69	10	8	5	-10	36	9	15
-2	209	219	H _{14,1}			64	63	68	11	11	11	-1	283	280	196
-1	61	61	H _{14,1}			65	59	63	12	23	23	-2	225	215	232
0	151	156	H _{14,1}			66	59	63	13	27	27	-3	284	284	127
1	130	134	H _{14,1}			67	103	116	10	19	18	-10	36	34	73
2	73	66	H _{14,1}			68	39	45	9	15	15	-9	31	4	70
3	165	160	H _{14,1}			69	2	2	9	14	14	-8	27	27	27
5	165	170	H _{14,1}			70	153	153	-7	45	49	2	206	203	80
6	89	91	H _{14,1}			71	59	62	6	101	96	-5	367	357	99
7	29	24	H _{14,1}			72	52	50	7	128	129	-4	437	437	132
8	26	14	H _{14,1}			73	25	25	8	137	137	-5	447	447	126
9	15	17	H _{14,1}			74	549								

FO	FC	FO	FC	FO	FC	FO	FC	FO	FC	FO	FC	FO	FC	FO	FC					
H,1,2		1	66	71	2	222	213	-2	56	61	5	117	124	-1	FO	FC				
-3	36	-2	75	128	-3	212	211	-3	23	26	4	70	70	6	291	295				
-7	40	-2	71	125	-4	195	196	-4	31	28	5	76	75	1	241	245				
-4	88	-2	54	46	-2	151	147	-5	74	75	2	165	172	2	110	127				
-5	29	-2	156	164	-3	11	4	H,31,2	-	-	1	159	167	3	83	86				
-4	154	152	-2	245	239	-4	137	142	-5	224	222	-2	274	263	5	76	71			
-3	79	-2	6	110	117	-5	74	36	-5	64	69	-3	29	243	7	20	26			
-2	42	-2	75	89	-5	30	34	-6	62	61	-3	65	72	-4	195	192				
-1	217	221	-2	75	85	-7	62	61	-3	65	72	-4	128	122	-5	46	44			
0	313	322	-2	91	97	-8	15	13	-2	128	122	-5	46	44	9	16	18			
1	131	135	-2	47	47	-9	95	89	-1	95	95	-6	37	34	-7	34	34			
2	97	97	H,18,2	-	-	-	-	-	5	53	43	-7	81	87	-	1,9,3	-			
3	400	396	-2	29	21	-4	31	39	2	28	30	-9	77	79	8	16	12			
4	205	205	-2	56	56	-7	15	15	-5	44	47	-10	46	48	7	14	51			
5	51	51	-2	71	98	-6	21	26	-2	20	15	H,4,3	-	5	88	86				
6	51	67	-2	71	98	-6	21	26	-2	20	15	-	4	50	61	-	-			
7	23	22	-2	135	154	-5	43	49	H,32,2	-	-	-	-	-	-	-	-			
8	16	16	-2	313	366	-4	82	80	H,33,2	-	-	-	-	-	-	-	-			
9	45	45	-2	47	47	-3	95	89	-10	9	7	-	-	-	-	-	-			
10	39	39	-2	319	352	-2	89	85	-4	103	97	-8	71	70	-2	204	210			
11	2	127	118	-1	188	167	-3	68	83	-8	222	215	1	252	246	-	-			
12	85	91	-1	308	291	-2	112	114	-7	239	234	0	196	190	-	-				
13	46	47	1	197	147	-1	24	24	-6	449	459	-1	140	131	-	-				
14	87	83	4	89	83	5	67	66	2	129	131	-2	21	21	-	-				
15	49	51	3	111	113	4	63	50	2	31	25	-3	254	256	-4	73	77			
16	320	331	4	104	108	5	56	51	3	64	61	-2	429	416	-5	190	193			
17	471	471	5	26	26	7	24	23	H,33,2	-	-	-	-	-	-	-	-			
18	145	157	7	21	18	-	-	-	1,109	105	-7	154	163	-	-	-	-			
19	215	240	8	49	41	H,25,2	2	71	69	2	32	30	-9	91	94	-	-			
20	144	150	-	-	-	1	29	29	3	98	95	-10	45	47	-	-	-			
21	105	105	H,19,2	6	54	49	0	3	4	4	42	-	-	-	-	-	-			
22	40	46	5	45	45	-1	47	48	5	15	13	H,10,3	-	-	-	-	-			
23	133	142	8	91	85	-2	61	57	6	93	95	-	-	-	-	-	-			
24	77	75	7	63	61	3	40	40	-5	58	60	0	74	79	-1	163	170			
25	29	29	6	64	60	2	132	143	H,34,2	9	39	40	-8	23	-	-	-			
26	17	15	5	57	56	1	27	27	H,34,2	-	-	-	-	-	-	-	-			
27	19	20	4	53	51	0	72	67	-2	81	77	H,5,3	-	-	-	-	-			
28	46	48	3	71	71	-1	36	33	-2	81	77	-	-	-	-	-	-			
29	110	115	2	74	74	-2	52	52	H,5,3	-	-	-	-	-	-	-	-			
30	25	21	1	129	126	-3	103	140	0	95	95	9	15	11	-6	30	35			
31	80	87	-4	17	20	1	84	75	7	40	42	-2	129	127	-	-	-			
32	1	42	34	-5	43	50	H,9,3	-	-	6	61	62	-1	141	145	-	-			
33	2	156	149	-5	43	48	50	H,20,2	-	-	5	114	109	0	112	118	-	-		
34	1	47	47	-2	27	23	H,27,2	-10	69	66	5	102	100	1	411	402	-	-		
35	9	44	46	-4	405	475	H,26,2	-9	97	99	3	137	133	2	158	164	-	-		
36	8	43	51	-5	205	221	-8	154	152	2	189	206	3	56	55	-	-			
37	61	56	-6	267	261	H,28,2	-9	85	92	1	117	113	4	49	55	-	-			
38	53	45	-7	72	73	-1	27	30	-7	95	95	6	57	57	5	149	150			
39	44	46	3	31	32	-1	17	17	-2	92	99	-1	495	494	6	31	26			
40	81	81	-4	48	46	-5	30	29	H,29,3	-2	435	427	7	20	23	-	-			
41	55	51	H,20,2	-3	87	87	-5	106	109	-5	217	225	8	19	24	-	-			
42	2	24	25	-5	31	31	H,27,2	-4	75	75	4	109	105	H,11,3	-	-	-			
43	195	194	-9	50	50	-1	77	76	-1	25	33	-9	49	50	H,11,3	-	-			
44	166	155	-6	25	28	0	299	277	0	95	98	-6	97	95	-	-	-			
45	132	129	-7	67	72	1	143	150	1	89	87	-7	221	219	8	15	16			
46	134	144	1	184	187	3	27	27	9	14	22	-5	219	229	-4	132	136			
47	11	9	6	47	44	2	56	56	2	207	212	-6	95	97	7	35	27			
48	67	81	7	90	92	1	200	207	7	80	82	-9	29	26	6	94	91			
49	204	204	8	172	186	-2	207	206	3	311	358	-2	139	137	-7	130	133			
50	74	71	9	72	65	-1	72	65	5	114	117	-1	271	270	-8	87	93			
51	81	81	-4	34	40	5	28	29	5	19	14	0	212	210	-9	174	177			
52	255	255	3	87	87	-5	31	31	H,27,2	-	-	5	53	54	1	406	405			
53	2	2	2	2	2	H,21,2	8	66	69	-10	9	5	1	406	405	-	-			
54	3	3	3	3	3	-2	31	31	H,21,2	9	27	31	-9	15	14	0	51	46		
55	84	85	5	61	61	6	51	51	H,11,3	-	-	5	53	54	1	225	225			
56	5	5	5	5	5	5	31	31	H,11,3	-	-	5	145	145	2	176	176			
57	9	32	30	6	99	95	4	23	23	H,11,3	-	-	6	112	107	-3	17	10		
58	48	49	5	42	45	3	27	27	H,11,3	-	-	6	125	125	5	48	55			
59	7	11	9	6	47	44	2	56	56	H,11,3	-	-	6	129	129	5	44	55		
60	6	87	81	7	90	92	1	200	207	8	60	62	-2	139	137	-7	130	133		
61	102	113	5	35	31	4	38	48	3	32	34	-9	29	26	6	94	91			
62	5	26	25	4	31	31	H,28,2	-4	64	64	4	272	261	5	104	101	-	-		
63	266	266	1	84	83	4	64	64	H,28,2	-4	64	64	-7	217	217	-7	161	161		
64	53	53	-1	334	329	5	57	57	H,28,2	-4	64	64	-7	217	217	-7	161	161		
65	65	64	-1	334	324	4	55	57	H,28,2	-4	64	64	-7	217	217	-7	161	161		
66	52	54	-1	334	324	4	55	57	H,28,2	-4	64	64	-7	217	217	-7	161	161		
67	20	20	4	31	31	H,28,2	-4	64	64	H,28,2	-4	64	64	-7	217	217	-7	161	161	
68	29	28	4	31	31	H,28,2	-4	64	64	H,28,2	-4	64	64	-7	217	217	-7	161	161	
69	2	16	15	4	31	31	H,28,2	-4	64	64	H,28,2	-4	64	64	-7	217	217	-7	161	161
70	7	7	7	7	7	H,28,2	-4	64	64	H,28,2	-4	64	64	-7	217	217	-7	161	161	
71	4	4	4	4	4	H,28,2	-4	64	64	H,28,2	-4	64	64	-7	217	217	-7	161	161	
72	1	1	1	1	1	H,28,2	-4	64	64	H,28,2	-4	64	64	-7	217	217	-7	161	161	
73	6	6	6	6	6	H,28,2	-4	64	64	H,28,2	-4	64	64	-7	217	217	-7	161	161	
74	1	1	1	1	1	H,28,2	-4	64	64	H,28,2	-4	64	64	-7	217	217	-7	161	161	
75	1	1	1	1	1	H,28,2	-4	64	64	H,28,2	-4	64	64	-7	217	217	-7	161	161	
76	1	1	1	1	1	H,28,2	-4	64	64	H,28,2	-4	64	64	-7	217	217	-7	161	161	
77	1	1	1	1	1	H,28,2	-4	64	64	H,28,2	-4	64	64	-7	217	217	-7	161	161	
78	1	1	1	1	1	H,28,2	-4	64	64	H,28,2	-4	64	64	-7	217	217	-7	161	161	
79	1	1	1	1	1	H,28,2	-4	64	64	H,28,2	-4	64	64	-7	217	217	-7	161	161	
80	1	1	1	1	1	H,28,2	-4	64	64	H,28,2	-4	64	64	-7	217	217	-7	161	161	
81	1	1	1	1	1	H,28,2	-4	64	64	H,28,2	-4	64	64	-7	217	217	-7	161	161	
82	1	1	1	1	1	H,28,2	-4	64	64	H,28,2										

	FO	FC		FO	FC		FO	FC		FO	FC		FO	FC	
$H_{13,7,5}$	-4	46	191	6	52	45	-4	17,4	0	40	4	0	35	29	
-5	59	112	1	37	32	1	-1	101	93	-1	60	48			
-9	78	85	-1	29	30	2	137	137	-10	28	24	-2	77	75	
-7	58	62	-7	58	62	3	122	129	-9	71	63	-3	41	39	
$H_{14,3}$	-5	27	49	4	91	97	-4	49	44	-5	44	49	-3	11	7
-5	46	48	5	46	48	-7	50	44	-5	85	90	-5	42	43	
9	53	57				-6	283	251	-6	79	81	-6	15	10	
7	35	20				-5	148	142	-7	33	35	-7	102	104	
-7	44	32	-8	44	52	5	8	3	-3	66	71	-8	23	23	
-4	32	29	-5	36	47	4	43	41	-5	47	52	-8	27	27	
-5	74	66	-5	75	75	-5	136	134	-1	22	20				
-4	172	180	-5	73	75	2	98	94	0	53	47				
-3	65	71	-4	225	214	2	144	138	1	42	42	-9	31	30	
-2	56	56	-3	111	118	3	122	129	-2	152	162	-8	17	22	
-1	131	137	-2	125	125	3	97	98	3	93	95	-6	129	133	
0	92	94	-1	167	162	-1	59	55	3	43	45	-7	63	69	
1	52	48	0	73	79	-2	132	122	4	116	116	-6	129	127	
2	57	51	1	134	134	-3	32	31	5	82	82	-6	129	129	
3	57	51	2	58	58	-4	45	45	6	76	76	-4	24	24	
4	53	57	3	59	59	-5	52	52	7	72	79	-3	153	177	
5	141	141	4	27	14	-6	48	49	8	137	144	-2	89	94	
6	38	37	5	72	67				-1	60	56	-1	43	43	
7	120	131	6	35	34				1	19	19	-1	49	45	
8	26	31	7	23	21				1	89	85	1	50	58	
									2	160	164	2	58	61	
									3	117	115	3	58	57	
									4	120	122	4	57	57	
$H_{14,3}$						-4	32	29	5	24	24	5	54	53	
						-5	24	25	6	16	16	5	55	51	
6	20	26	7	36	32	-1	52	41	4	112	115	6	17	14	
7	136	124	8	9	7	-1	62	62	3	122	121	7	23	32	
6	87	80	9	75	75	-2	42	39	2	35	33		7	49	
5	91	98	10	20	20	-3	52	51	1	158	158				
4	47	54	11	36	65	-4	52	51	2	178	178				
5	98	95	12	50	57	3	76	74	0	273	273				
2	149	149	1	121	121	4	41	42	-1	123	131	7	54	51	
1	126	127	0	174	171	-2	92	102	6	65	65	6	21	21	
0	139	146	-1	103	103				5	23	27	5	32	26	
									6	238	237	6	59	64	
						-4	234	237	4	85	84	3	27	27	
-2	36	30	-3	69	72	4	36	33	-5	117	118	3	201	196	
-3	93	93	-5	91	98	3	33	44	-6	440	443	2	82	82	
-4	66	70	-6	51	54	2	42	44	-7	72	75	1	129	129	
-5	15	91	-7	157	159	1	157	158	-8	36	37	0	47	47	
-6	48	48	-8	72	72	0	10	6	-9	35	36	-1	52	53	
-7	136	152	-8	25	23	-1	106	99	-10	41	37	-2	57	60	
-8	35	43	-9	25	30	-2	40	36	-11	40	36	-3	248	249	
						-3	40	36	1	49	51	-4	51	52	
						-4	32	31	2	49	51	-5	77	83	
						-5	51	50	-5	192	207	-5	124	142	
						-6	55	54	-6	85	90	-6	56	64	
						-7	56	55	-7	138	145	-7	31	31	
						-8	52	51	-8	52	54	-8	33	35	
									9	124	124				
$H_{16,3}$	-8	17	16	-5	51	-19	17	16	-6	55	56	-6	56	64	
-7	37	30	29	-6	51	-19	17	18	-7	138	145	-7	31	31	
						-8	52	51	-8	52	54	-8	33	35	
									9	124	124				
									10	124	124				
									11	124	124				
									12	124	124				
									13	124	124				
									14	124	124				
									15	124	124				
									16	124	124				
									17	124	124				
									18	124	124				
									19	124	124				
									20	124	124				
									21	124	124				
									22	124	124				
									23	124	124				
									24	124	124				
									25	124	124				
									26	124	124				
									27	124	124				
									28	124	124				
									29	124	124				
									30	124	124				
									31	124	124				
									32	124	124				
									33	124	124				
									34	124	124				
									35	124	124				
									36	124	124				
									37	124	124				
									38	124	124				
									39	124	124				
									40	124	124				
									41	124	124				
									42	124	124				
									43	124	124				
									44	124	124				
									45	124	124				
									46	124	124				
									47	124	124				
									48	124	124				
									49	124	124				
									50	124	124				
									51	124	124				
									52	124	124				
									53	124	124				
									54	124	124				
									55	124	124				
									56	124	124				
									57	124	124				
									58	124	124				
									59	124	124				
									60	124	124				
									61	124	124				
									62	124	124				
									63	124	124				
									64	124	124				
									65	124	124				
									66	124	124				
									67	124	124				
									68	124	124				
									69	124	124				
									70	124	124				
									71	124	124				
									72	124	124				
									73	124	124				
									74	124	124				
									75	124	124				
									76	124	124				
									77	124	124				
									78	124	124				
									79	124	124				
									80	124	124				
									81	124	124				
									82	124	124				
									83	124	124				
									84	124	124				
									85	124	124				
									86	124	124				
									87	124	124				
									88	124	124				
									89	124	124				
									90	124	124				

FO	FC	FO	FC	FO	FC	FO	FC	FO	FC	FO	FC	FO	FC
H _{19,4}		H _{19,4}		H _{19,4}		H _{19,4}		H _{19,4}		H _{19,4}		H _{19,4}	
-7 24 59	59	-6 17 33	33	-5 17 33	33	-5 17 33	33	-5 17 33	33	-5 17 33	33	-5 17 33	33
-8 25 61	61	-7 21 33	33	-6 21 33	33	-6 21 33	33	-6 21 33	33	-6 21 33	33	-6 21 33	33
-7 22 46	46	-7 22 46	46	-7 22 46	46	-7 22 46	46	-7 22 46	46	-7 22 46	46	-7 22 46	46
-11 20,4		-11 23 49	49	-11 23 49	49	-11 23 49	49	-11 23 49	49	-11 23 49	49	-11 23 49	49
-7 3 36	36	-1 28 36	36	-1 28 36	36	-1 28 36	36	-1 28 36	36	-1 28 36	36	-1 28 36	36
-6 25 26	26	-6 25 26	26	-6 25 26	26	-6 25 26	26	-6 25 26	26	-6 25 26	26	-6 25 26	26
-6 49 46	46	-6 49 46	46	-6 49 46	46	-6 49 46	46	-6 49 46	46	-6 49 46	46	-6 49 46	46
-11 18 48		-11 18 48	48	-11 18 48	48	-11 18 48	48	-11 18 48	48	-11 18 48	48	-11 18 48	48
-7 125 76	76	-1 26 27	27	-1 26 27	27	-1 26 27	27	-1 26 27	27	-1 26 27	27	-1 26 27	27
-1 139 130	130	-1 66 43	43	-1 66 43	43	-1 66 43	43	-1 66 43	43	-1 66 43	43	-1 66 43	43
0 166 153	153	-1 95 85	85	-1 95 85	85	-1 95 85	85	-1 95 85	85	-1 95 85	85	-1 95 85	85
1 140 54		-1 29 36	36	-1 29 36	36	-1 29 36	36	-1 29 36	36	-1 29 36	36	-1 29 36	36
-8 89 59	59	-8 93 93	93	-8 93 93	93	-8 93 93	93	-8 93 93	93	-8 93 93	93	-8 93 93	93
-4 80 77		-4 110 54	54	-4 110 54	54	-4 110 54	54	-4 110 54	54	-4 110 54	54	-4 110 54	54
4 87 92		-4 110 54	54	-4 110 54	54	-4 110 54	54	-4 110 54	54	-4 110 54	54	-4 110 54	54
5 27 25		-1 138 121	121	-1 138 121	121	-1 138 121	121	-1 138 121	121	-1 138 121	121	-1 138 121	121
H _{21,4}		H _{21,4}		H _{21,4}		H _{21,4}		H _{21,4}		H _{21,4}		H _{21,4}	
5 34 31	31	-5 15 35	35	-5 15 35	35	-5 15 35	35	-5 15 35	35	-5 15 35	35	-5 15 35	35
6 68 64	64	-6 15 35	35	-6 15 35	35	-6 15 35	35	-6 15 35	35	-6 15 35	35	-6 15 35	35
1 141 117		-8 23 35	35	-8 23 35	35	-8 23 35	35	-8 23 35	35	-8 23 35	35	-8 23 35	35
2 154 144	144	-7 26 26	26	-7 26 26	26	-7 26 26	26	-7 26 26	26	-7 26 26	26	-7 26 26	26
1 84 87	87	-6 16 16	16	-6 16 16	16	-6 16 16	16	-6 16 16	16	-6 16 16	16	-6 16 16	16
0 52 48	48	-5 42 44	44	-5 42 44	44	-5 42 44	44	-5 42 44	44	-5 42 44	44	-5 42 44	44
-2 124 125	125	-3 15 16	16	-3 15 16	16	-3 15 16	16	-3 15 16	16	-3 15 16	16	-3 15 16	16
-3 43 44	44	-2 79 87	87	-2 79 87	87	-2 79 87	87	-2 79 87	87	-2 79 87	87	-2 79 87	87
-102 125		-1 119 119	119	-1 119 119	119	-1 119 119	119	-1 119 119	119	-1 119 119	119	-1 119 119	119
-15 40 42	42	-1 31 18	18	-1 31 18	18	-1 31 18	18	-1 31 18	18	-1 31 18	18	-1 31 18	18
-7 8 0	0	-2 69 69	69	-2 69 69	69	-2 69 69	69	-2 69 69	69	-2 69 69	69	-2 69 69	69
H _{22,4}		H _{22,4}		H _{22,4}		H _{22,4}		H _{22,4}		H _{22,4}		H _{22,4}	
4 18 29	29	-5 8 8	8	-5 8 8	8	-5 8 8	8	-5 8 8	8	-5 8 8	8	-5 8 8	8
5 9 9	9	-5 40 43	43	-5 40 43	43	-5 40 43	43	-5 40 43	43	-5 40 43	43	-5 40 43	43
-6 6 6	6	-6 67 72	72	-6 67 72	72	-6 67 72	72	-6 67 72	72	-6 67 72	72	-6 67 72	72
-7 25 26	26	-3 24 25	25	-3 24 25	25	-3 24 25	25	-3 24 25	25	-3 24 25	25	-3 24 25	25
-5 9 7	7	H _{11,5}		2 51 50	50	2 51 50	50	2 51 50	50	2 51 50	50	2 51 50	50
-7 72 68	68	-1 17 76	76	-1 17 76	76	-1 17 76	76	-1 17 76	76	-1 17 76	76	-1 17 76	76
-5 54 55	55	6 16 21	21	6 16 21	21	6 16 21	21	6 16 21	21	6 16 21	21	6 16 21	21
-2 36 43	43	5 19 19	19	-1 167 161	161	-1 167 161	161	-1 167 161	161	-1 167 161	161	-1 167 161	161
-1 21 14	14	4 82 86	86	-2 85 88	88	-2 85 88	88	-2 85 88	88	-2 85 88	88	-2 85 88	88
0 132 127		3 95 95	95	-3 95 95	95	-3 95 95	95	-3 95 95	95	-3 95 95	95	-3 95 95	95
-2 141 135	135	1 80 77	77	-4 115 125	125	-4 115 125	125	-4 115 125	125	-4 115 125	125	-4 115 125	125
3 86 91	91	0 117 125	125	-5 123 74	74	-5 123 74	74	-5 123 74	74	-5 123 74	74	-5 123 74	74
4 160 152	152	-1 62 72	72	-7 56 56	56	-7 56 56	56	-7 56 56	56	-7 56 56	56	-7 56 56	56
5 92 32	32	-4 85 83	83	-4 85 83	83	-4 85 83	83	-4 85 83	83	-4 85 83	83	-4 85 83	83
H _{23,4}		H _{23,4}		H _{23,4}		H _{23,4}		H _{23,4}		H _{23,4}		H _{23,4}	
-4 125 123	123	-4 125 123	123	-4 125 123	123	-4 125 123	123	-4 125 123	123	-4 125 123	123	-4 125 123	123
5 52 64	64	-4 111 109	109	-4 111 109	109	-4 111 109	109	-4 111 109	109	-4 111 109	109	-4 111 109	109
6 168 157	157	-3 25 25	25	-3 25 25	25	-3 25 25	25	-3 25 25	25	-3 25 25	25	-3 25 25	25
3 34 36	36	-8 63 56	56	-8 63 56	56	-8 63 56	56	-8 63 56	56	-8 63 56	56	-8 63 56	56
2 203 196	196	-9 11 11	11	-9 11 11	11	-9 11 11	11	-9 11 11	11	-9 11 11	11	-9 11 11	11
-1 23 12	12	H _{22,5}		-3 121 124	124	-3 121 124	124	-3 121 124	124	-3 121 124	124	-3 121 124	124
-1 19 14	14	-2 67 59	59	-2 67 59	59	-2 67 59	59	-2 67 59	59	-2 67 59	59	-2 67 59	59
-2 69 62	62	-9 26 20	20	-1 162 158	158	-1 162 158	158	-1 162 158	158	-1 162 158	158	-1 162 158	158
-3 124 129	129	-8 51 56	56	-9 47 51	51	-9 47 51	51	-9 47 51	51	-9 47 51	51	-9 47 51	51
-4 69 67	67	-7 51 56	56	-7 51 56	56	-7 51 56	56	-7 51 56	56	-7 51 56	56	-7 51 56	56
-5 19 17	17	-6 49 43	43	-6 49 43	43	-6 49 43	43	-6 49 43	43	-6 49 43	43	-6 49 43	43
-6 4 57	57	-5 91 93	93	-5 91 93	93	-5 91 93	93	-5 91 93	93	-5 91 93	93	-5 91 93	93
-4 255 253	253	4 41 43	43	-4 41 43	43	-4 41 43	43	-4 41 43	43	-4 41 43	43	-4 41 43	43
H _{24,4}		H _{24,4}		H _{24,4}		H _{24,4}		H _{24,4}		H _{24,4}		H _{24,4}	
-2 57 57	57	-6 22 22	22	-6 22 22	22	-6 22 22	22	-6 22 22	22	-6 22 22	22	-6 22 22	22
-5 32 33	33	-5 25 31	31	-5 25 31	31	-5 25 31	31	-5 25 31	31	-5 25 31	31	-5 25 31	31
-6 45 46	46	-5 20 52	52	-4 45 43	43	-4 45 43	43	-4 45 43	43	-4 45 43	43	-4 45 43	43
4 229 226		3 140 141	141	-6 192 195	195	-6 192 195	195	-6 192 195	195	-6 192 195	195	-6 192 195	195
3 240 234	234	-2 142 172	172	-6 192 195	195	-6 192 195	195	-6 192 195	195	-6 192 195	195	-6 192 195	195
-2 111 111	111	-7 49 51	51	-7 49 51	51	-7 49 51	51	-7 49 51	51	-7 49 51	51	-7 49 51	51
-1 111 111	111	-1 35 40	40	-1 35 40	40	-1 35 40	40	-1 35 40	40	-1 35 40	40	-1 35 40	40
-2 26 29	29	-2 26 29	29	-2 26 29	29	-2 26 29	29	-2 26 29	29	-2 26 29	29	-2 26 29	29
-1 19 19	19	-4 20 27	27	-2 26 29	29	-2 26 29	29	-2 26 29	29	-2 26 29	29	-2 26 29	29
-1 55 49	49	-7 21 59	59	-7 21 59	59	-7 21 59	59	-7 21 59	59	-7 21 59	59	-7 21 59	59
-2 29 32	32	-6 85 89	89	-6 85 89	89	-6 85 89	89	-6 85 89	89	-6 85 89	89	-6 85 89	89
-1 32 33	33	-6 85 89	89	-6 85 89	89	-6 85 89	89	-6 85 89	89	-6 85 89	89	-6 85 89	89
-2 5 5	5	-6 322 236	236	-6 322 236	236	-6 322 236	236	-6 322 236	236	-6 322 236	236	-6 322 236	236
-3 13 21	21	-3 30 40	40	-3 30 40	40	-3 30 40	40	-3 30 40	40	-3 30 40	40	-3 30 40	40
H _{25,4}		H _{25,4}		H _{25,4}		H _{25,4}		H _{25,4}		H _{25,4}		H _{25,4}	
-5 24 31	31	-5 24 31	31	-5 24 31	31	-5 24 31	31	-5 24 31	31	-5 24 31	31	-5 24 31	31
-4 27 27	27	-4 27 27	27	-4 27 27	27	-4 27 27	27	-4 27 27	27	-4 27 27	27	-4 27 27	27
-3 6 6	6	-9 32 42	42	-1 31 21	21	-6 32 42	42	-1 31 21	21	-6 32 42	42	-1 31 21	21
-2 19 19	19	-4 20 27	27	-2 26 29	29	-2 26 29	29	-2 26 29	29	-2 26 29	29	-2 26 29	29
-1 55 49	49	-7 21 59	59	-7 21 59	59	-7 21 59	59	-7 21 59	59	-7 21 59	59	-7 21 59	59
-2 29 32	32	-6 85 89	89	-6 85 89	89	-6 85 89	89	-6 85 89	89	-6 85 89	89	-6 85 89	89
-1 32 33	33	-6 85 89	89	-6 85 89	89	-6 85 89	89	-6 85 89	89	-6 85 89	89	-6 85 89	89
-2 13 13	13	-2 26 29	29	-2 26 29	29	-2 26 29	29	-2 26 29	29	-2 26 29	29	-2 26 29	29
-1 13 13	13	-1 35 40	40	-1 35 40	40	-1 35 40	40	-1 35 40	40	-1 35 40	40	-1 35 40	40
H _{26,4}		H _{26,4}		H _{26,4}		H _{26,4}		H _{26,4}		H _{26,4}		H _{26,4}	
-5 21 21	21	-5 21 21	21	-5 21 21	21	-5 21 21	21	-5 21 21	21	-5 21 21	21	-5 21 21	21
-4 24 24	24	-4 24 24	24	-4 24 24	24	-4 24 24	24</td						

FO		FO		FO		FO		FO		FO		FO					
FC	FC	FC	FC	FC	FC	FC	FC	FC	FC	FC	FC	FC	FC				
H _{1,10,6}		1	20	1	9	1	7	0	24	1	77	7	H _{1,7,7}				
		2	15	16	-1	51	44	1	77				H _{3,7}				
-4	41	37		3	46	-2	54	60					-4	24	25		
-3	125	142		1	48	-3	65	69	H _{19,6}				-2	24	19		
	68	82				-4	65	69					-1	73	22		
	84	70				5	40	37					3	54	59		
0	36	36	3	23	27				-1	88	82	0	34	0	71		
1	36	36	2	9	11	4,16,6			-2	39	28	H _{6,7}	1	53	71		
2	26	27	1	10	9				-3	7	10						
3	29	29	0	35	36	-5	23	27				0	43	43	H _{2,7}		
4	37	35	-1	71	13	-6	8	6	H _{20,6}			-1	42	44			
			-2	28	31	-3	32	27				-2	32	34	1		
H _{11,6}		-3	90	87	-2	28	27		-2	44	29	-3	8	9	0		
		-4	61	61	-1	70	59	H ₁₅	1	15	4	-4	22	26	-1		
5	18	14	-5	75	65	0	24	27	0	53	43	H _{6,5,7}	-3	36	37		
6	26	26	-6	8	17	1	30	32				-2	3	6			
7	16	11				2	76	74	H _{10,7}			-4	53	60			
8	11	11							-4	13	12				H _{1,17}		
									-5	9	8						
									-2	23	19						
									-1	29	26						
										0	160	163					
										1	23	23					
											1	17	17				
											0	29	37				
											1	33	2				
H _{12,6}		0	47	74	-3	57	57	-1	53	46							
		1	23	22	-4	8	8				1	34	46				
		-6	54	62	3	23	22				0	129	140	H _{0,7}			
		5	8	7		37	53	H _{18,6}				-1	62	53			
		44	54	50													
		-3	67	65	H _{15,6}	-4	19	20	-1	123	123		-3	37	37		
		50	74	74					-2	42	43	-4	21	21			
		49	49	2	0	27	27	-3	8	8			-1	1	1		
		0	19	16	1	3	8	-1	20	22			-2	26	26		

automatisch durchgeführt. Um Faltmolekül und Patterson-Funktion vergleichen zu können, sind in diesem Programm bestimmte Zuverlässigkeitsfunktionen $R(\Psi, \theta, \phi)$ bzw. $R(x, y, z)$ definiert, die im wesentlichen ein Maß der Differenz des Faltmoleküls von der Patterson-Funktion darstellen (Ψ, θ, ϕ sind die drei Euler-Winkel, x, y, z die Translationsparameter). Minima der Zuverlässigkeitsfunktionen zeigen richtige Orientierungen bzw. Translationen der Faltmoleküle (und damit der Teilmoleküle) an. Die Zuverlässigkeitsfunktionen in Abhängigkeit von den Orientierungsparametern oder Translationsparametern lassen sich sehr übersichtlich in Form von Schichtlinienkarten darstellen.

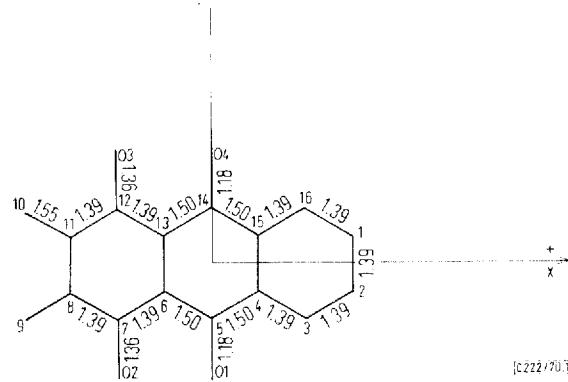


Abbildung 1. Modell von γ -Rhodomycinon zur Faltmolekülrechnung

Die Abbildungen 2 und 3 zeigen Ergebnisse der Orientierungs- und Translationsbestimmung von γ -Rhodomyccinon mit der automatisierten Faltmolekülmethode.

Nach Bestimmung der Teilmolekülstruktur (40 Atome) gelangten wir durch Anwendung von sukzessiven Fouriersynthesen zur Gesamtstruktur (54 Atome).

Tab. 1. Lageparameter und mittlere Fehler $\sigma(x \cdot 10^5)$

Atom	x	$\sigma(x)$	y	$\sigma(y)$	z	$\sigma(z)$
C 11	0.05965	54	0.12500		0.05505	84
C 13	-0.01364	46	0.04905		0.15332	72
C 12	0.01189	45	-0.09524	14	0.06987	66
C 14	0.07143	47	-0.01841	14	-0.05023	71
C 15	-0.01687	47	0.09597		0.18571	75
C 16	-0.09186	44	0.01796	14	0.28640	69
O 11	0.14050	37	-0.03357	11	-0.19921	55
O 12	-0.16380	35	0.03432	11	0.42967	54
C 17	-0.15362	42	-0.06048	13	0.38131	64
C 18	-0.14453	42	-0.10792	13	0.35291	66
C 19	0.13776	51	0.05991	14	-0.14174	76
C110	-0.08213	43	-0.03034	13	0.25252	67
C111	0.13300	57	0.10629	15	-0.10602	85
C112	-0.05851	43	-0.12515	13	0.20313	66
C113	0.06412	47	0.03128	14	-0.01522	74
C114	-0.00057	45	-0.04838	14	0.08867	68
O 13	-0.23234	32	-0.04607	11	0.53984	50
O 14	0.09014	36	-0.11412	11	-0.07900	54
O 15	-0.08797	39	0.11613	11	0.33856	60
C115	-0.03331	52	-0.17637	14	0.18084	70
C116	-0.23044	45	-0.13791	14	0.48944	74
O 17	0.02773	31	-0.19166	11	0.57693	47
C120	-0.11774	57	-0.28358	15	0.51679	87
C119	-0.06718	45	-0.25405	14	0.33700	70
C117	-0.07807	40	-0.20301	13	0.37871	65
C118	-0.23060	45	-0.18735	15	0.41889	76
O 16	-0.12044	48	-0.19173	12	-0.02677	51
O 25	0.57339	39	-0.06927	11	-0.10387	57
C 28	0.43259	54	-0.08026	14	0.18259	81
C 27	0.36087	54	-0.06461	15	0.35222	81
C 21	0.54973	44	0.17058	13	0.09809	65
C 22	0.49054	43	0.09227	13	0.18827	67
C 23	0.48080	43	0.13867	13	0.22755	65
C 24	0.42634	46	0.01139		0.27268	71
C 25	0.41868	45	0.06046	13	0.32170	72
O 21	0.35325	37	0.07389	11	0.47833	55
C 26	0.35647	49	-0.01828	15	0.39742	78
O 22	0.64653	36	0.01421	11	-0.18145	54
C 29	0.63423	43	0.10802	13	-0.11114	66
C210	0.62482	44	0.15516	14	-0.07058	72
C211	0.50225	45	-0.00389	13	0.09844	72
C212	0.57536	45	0.02841	14	-0.03215	70
C213	0.56774	42	0.07658	14	0.01260	68
C214	0.50417	49	-0.05078		0.05477	76

Tab. 1. Fortsetzung

Atom	x	$\sigma(x)$	y	$\sigma(y)$	z	$\sigma(z)$
O 23	0.7029	34	0.09563	11	-0.27702	50
C215	0.52846	47	0.22016	14	0.14420	71
O 24	0.40961	35	0.15525	10	0.38897	52
C216	0.70080	48	0.18723	14	-0.20865	74
O 27	0.38190	32	0.23253	12	0.03912	66
C220	0.64941	48	0.23612	14	-0.18926	77
O 26	0.78063	33	0.24105	12	0.19137	67
C219	0.58569	56	0.31926	15	0.29123	91
C218	0.60770	48	0.30069	14	0.06443	83
C217	0.64278	41	0.24986	13	0.05111	73
H 42	0.66870	788	0.31800	251	0.37930	1110
H 39	0.51050	586	0.30700	193	-0.03730	841
H 35	0.39620	557	0.13100	177	0.46980	864
H 34	0.52710	493	0.22650	158	0.30440	754
H 33	0.70860	663	0.25850	211	-0.28250	987
H 31	0.53990	472	0.23960	159	-0.26220	714
H 30	0.81250	532	0.18540	165	-0.16540	798
H 9	0.51790	731	0.30300	244	0.38870	1025
H 6	0.56970	550	0.35300	176	0.26860	818
H 4	0.61020	515	-0.04370	178	-0.17750	825
H 20	0.42190	500	-0.11270	164	0.15270	790
H 15	0.30810	430	-0.08360	134	0.44570	634
H 12	0.31710	544	-0.00490	171	0.52880	819
H 18	0.69860	721	0.06380	241	-0.29910	1097
H 16	0.68300	669	0.17750	204	-0.36790	982
H 2	0.69010	497	0.31890	163	0.00000	751
H 54	-0.09843	618	-0.27760	203	0.69530	968
H 53	-0.11319	616	0.09620	203	0.40916	958
H 52	0.17800	629	0.12490	200	-0.19790	995
H 51	0.07720	610	-0.18140	203	0.20350	928
H 41	-0.11524	675	-0.25689	231	0.19882	1027
H 38	-0.28340	561	-0.19540	189	0.26370	848
H 37	-0.22420	736	-0.28130	230	0.51910	1108
H 36	0.16870	529	0.04590	169	-0.26240	825
H 32	0.10690	591	-0.09290	188	-0.17600	921
H225	0.06210	790	0.15390	247	0.10340	1169
H214	-0.27030	497	-0.20850	157	0.53270	783
H213	-0.33378	549	-0.12852	184	0.43832	876
H212	0.03325	498	-0.25986	172	0.34361	747
H 8	-0.18460	575	-0.13460	190	0.65190	872
H 14	-0.23600	697	-0.01560	224	0.52260	1077
H 13	-0.09870	618	-0.31187	194	0.49896	947
H 61	-0.08430		-0.18090		-0.16810	
H 67	0.08280		-0.21360		0.65520	

Tab. 2. Temperaturkoeffizienten definiert nach

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

Atom	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
C 11	0.01374	0.00055	0.03230	-0.00041	0.00186	0.00013
C 13	0.00895	0.00056	0.02390	-0.00018	0.00060	0.00025
C 12	0.00980	0.00060	0.01990	0.00002	0.00466	-0.00025
C 14	0.01117	0.00055	0.02140	-0.00014	0.00352	0.00015
C 15	0.01072	0.00053	0.02807	-0.00014	0.00110	0.00005
C 16	0.00847	0.00058	0.02270	0.00003	0.00211	0.00000
O 11	0.01592	0.00074	0.03097	-0.00025	0.01223	-0.00003
O 12	0.01273	0.00062	0.03129	0.00009	0.00820	-0.00061
C 17	0.00840	0.00058	0.02025	0.00033	0.00353	-0.00009
C 18	0.00778	0.00055	0.02014	0.00016	0.00187	0.00034
C 19	0.01320	0.00063	0.02797	-0.00014	0.00558	0.00076
C110	0.00859	0.00056	0.01975	0.00017	0.00203	-0.00005
C111	0.01530	0.00069	0.03201	-0.00086	0.00363	0.00122
C112	0.00852	0.00056	0.02016	0.00008	0.00189	0.00001
C113	0.01008	0.00064	0.02465	-0.00023	0.00198	0.00047
C114	0.00914	0.00067	0.02084	-0.00012	0.00307	0.00000
O 13	0.01207	0.00068	0.02952	0.00049	0.00992	0.00005
O 14	0.01571	0.00062	0.03077	-0.00020	0.01240	-0.00076
O 15	0.01610	0.00053	0.03800	-0.00029	0.00743	-0.00073
C115	0.01424	0.00046	0.02320	0.00007	0.00623	0.00001
C116	0.00924	0.00060	0.02860	0.00052	0.00615	0.00058
O 17	0.01069	0.00064	0.02477	0.00008	-0.00374	-0.00010
C120	0.01571	0.00052	0.03801	-0.00008	0.00664	0.00056
C119	0.01054	0.00057	0.02524	-0.00005	0.00260	0.00009
C117	0.00701	0.00054	0.02240	0.00008	0.00101	-0.00005
C118	0.00866	0.00070	0.03239	-0.00006	0.00477	0.00048
O 16	0.02861	0.00079	0.01937	-0.00088	0.00327	-0.00042
O 25	0.01751	0.00047	0.03584	0.00003	0.00804	-0.00092
C 28	0.01431	0.00041	0.03358	-0.00027	0.00098	-0.00020
C 27	0.01405	0.00059	0.03233	-0.00071	0.00389	0.00091
C 21	0.00910	0.00046	0.02109	-0.00007	0.00147	-0.00016
C 22	0.00892	0.00046	0.02171	-0.00009	0.00317	-0.00018
C 23	0.00906	0.00046	0.02068	-0.00012	0.00305	-0.00025
C 24	0.00995	0.00043	0.02452	-0.00009	0.00221	0.00013
C 25	0.00961	0.00051	0.02629	-0.00015	0.00399	0.00012
O 21	0.01525	0.00075	0.03309	-0.00035	0.01265	-0.00045
C 26	0.01085	0.00070	0.02815	-0.00016	0.00407	0.00079
O 22	0.01414	0.00059	0.03063	0.00003	0.00912	-0.00099
C 29	0.00874	0.00060	0.01985	-0.00010	0.00249	0.00001
C210	0.00834	0.00055	0.02460	-0.00015	0.00119	0.00023
C211	0.00860	0.00056	0.02529	0.00007	0.00123	0.00010
C212	0.00865	0.00061	0.02351	-0.00009	0.00244	-0.00048

Tab. 2. Fortsetzung

Atom	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
C213	0.00777	0.00059	0.02230	-0.00013	0.00189	-0.00017
C214	0.01060	0.00065	0.02924	-0.00028	0.00077	-0.00043
O 23	0.01303	0.00066	0.02609	-0.00011	0.00870	-0.00049
C215	0.01084	0.00050	0.02404	-0.00023	0.00175	0.00039
O 24	0.01411	0.00056	0.02889	0.00016	0.00921	-0.00042
C216	0.01101	0.00060	0.02677	-0.00016	0.00536	0.00041
O 27	0.00766	0.00074	0.06006	0.00046	0.00498	0.00071
C220	0.01148	0.00053	0.03203	-0.00022	0.00494	0.00090
O 26	0.00866	0.00076	0.06023	0.00010	-0.00879	-0.00101
C219	0.01387	0.00059	0.04365	0.00014	0.00472	-0.00055
C218	0.01033	0.00038	0.04011	-0.00033	0.00180	0.00049
C217	0.00680	0.00047	0.03103	-0.00022	-0.00152	0.00019

Die statistische Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Strukturfaktoren, definiert als sog. R_1 -Wert

$$R_1 = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$$

betrug in diesem Stadium $R_1 = 0.279$.

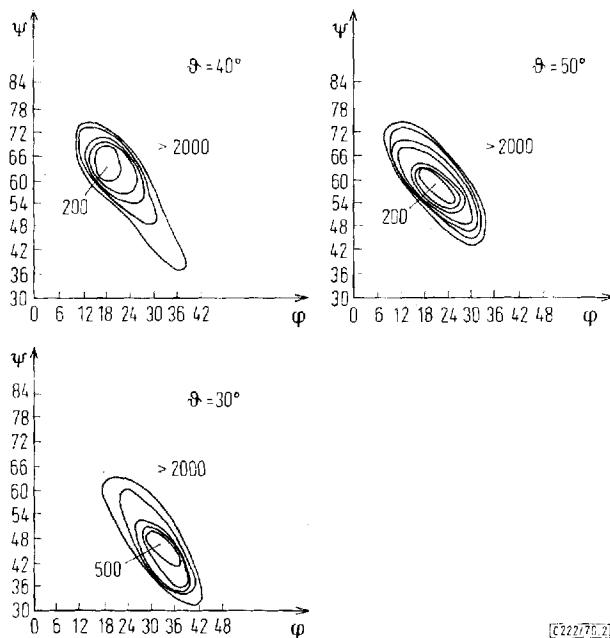
Eine anschließende Kleinste-Quadrate-Verfeinerung der Atome mit isotropen individuellen Temperaturfaktoren erbrachte ein $R_1 = 0.123$.

Nach vier Zyklen anisotroper Verfeinerung ($R_1 = 0.091$) konnten wir mit Hilfe von mehreren Differenz-Fouriersynthesen 34 Wasserstoffatome (von 36 möglichen) festlegen. Die Maxima hatten Höhen von 0.2 bis 0.5 $e/\text{\AA}^3$. Weitere Verfeinerungszyklen, in denen die Kohlenstoff- und Sauerstoffatome anisotrop, die Wasserstoffatome isotrop behandelt wurden, ergaben ein endgültiges $R_1 = 0.047$ (ohne Einführung von Gewichten und ohne Berücksichtigung extinktionsgeschädigter Reflexe).

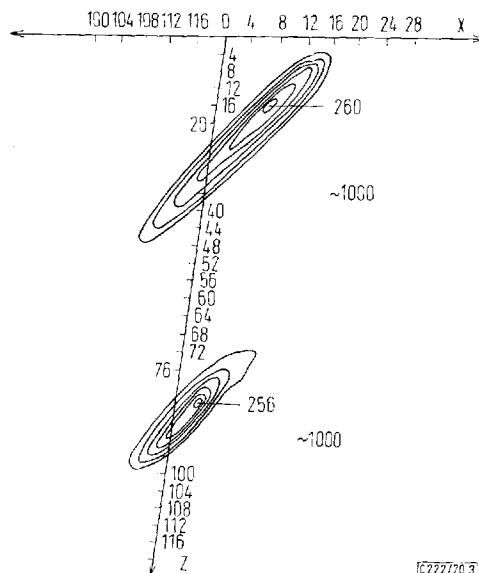
Tab. 1 enthält die Atomparameter der letzten Verfeinerung zusammen mit den mittleren Fehlern. Tab. 2 die anisotropen Temperaturfaktoren der Kohlenstoff- und Sauerstoffatome.

Abbild. 4 zeigt die dreidimensionale End-Fouriersynthese von γ -Rhodomycinon, Abbild. 5 eine dreidimensionale Differenz-Fouriersynthese, in der sich die Wasserstoffatome zeigen.

Die Atombezeichnungen, die in dieser Arbeit verwendet werden, sind aus Abbild. 6 zu entnehmen. Die Abbildung zeigt eine (201)-Parallelprojektion der beiden Moleküle einer asymmetrischen Einheit.



Abbild. 2. Orientierungsbestimmung von γ -Rhodomycinon mit dem Faltmolekül $\rho_1\rho_1^*$.
Abstand der Höhenlinien 100



Abbild. 3. Translationsbestimmung von γ -Rhodomycinon mit dem Faltmolekül $\rho_1\rho_2^*$.
Abstand der Höhenlinien 50

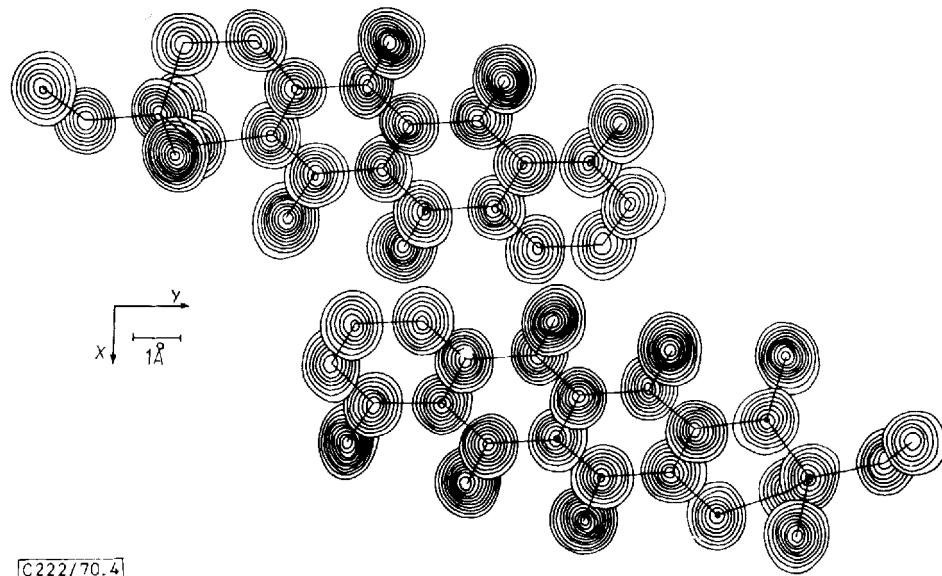


Abbildung 4. Dreidimensionale End-Fouriersynthese von γ -Rhodomycinon
(Linienabstand: $1e/\text{\AA}^3$, die erste Höhenlinie bei $1e/\text{\AA}^3$)

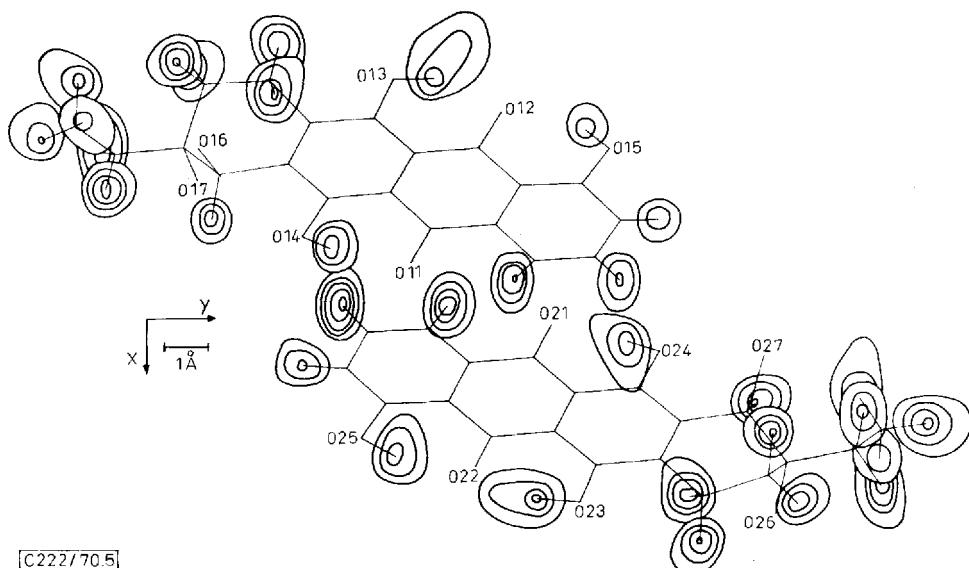


Abbildung 5. Dreidimensionale Differenz-Fouriersynthese von γ -Rhodomycinon
(Linienabstand: $0.1e/\text{\AA}^3$, die erste Höhenlinie bei $0.1e/\text{\AA}^3$)

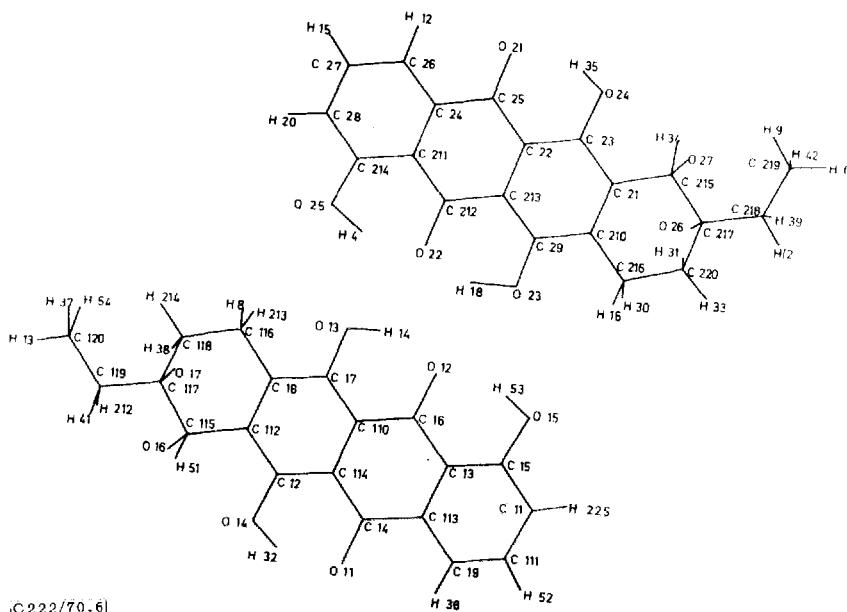
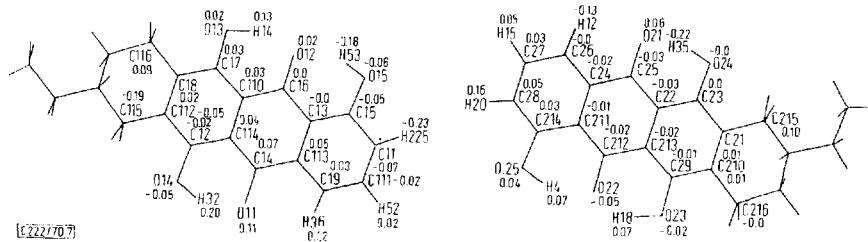


Abbildung. 6. Atombezeichnung für die beiden Moleküle einer asymmetrischen Einheit

Molekülstruktur

Das Kohlenstoffgerüst von γ -Rhodomycinon besteht aus vier linear verknüpften Sechsringen, von denen drei (B, C, D) einem Anthrachinonsystem angehören. Der vierte Ring (A) ist ein alicyclischer Sechsring.



Molekül 1

Molekül 2

Abbildung. 7. „Beste“ Ebene durch die Atome des Anthrachinonsystems.
(Die Abweichungen sind in Å angegeben)

Das Anthrachinonsystem ist, wie zu erwarten, nahezu eben (s. Abbild. 7). Die Atome von Molekül 1 haben von der „besten“ Ebene einen mittleren Abstand von 0.05 Å, die Atome von Molekül 2 einen mittleren Abstand von 0.02 Å (Wasserstoffatome nicht berücksichtigt). Der alicyclische Ring A von γ -Rhodomycinon, der sterisch einem Cyclohexenderivat gleicht, liegt in der Halbsesselkonformation vor. Die Abbild. 8 gibt die Cyclohexenringe von Molekül 1 und 2 unverzerrt wieder. Der Beobachter blickt in Längsrichtung des Moleküls.

Interessant ist, daß die Cyclohexenringe zweier identischer Moleküle im Kristall erhebliche Unterschiede in ihrer Form zeigen. Der Cyclohexenring von Molekül 2

besitzt etwa die theoretisch erwartete Halbsesselform, in der die β -ständigen Kohlenstoffatome C 217 und C 220 annähernd gleichen Abstand zur Anthrachinonebene haben. Im Molekül 1 dagegen liegt der Cyclohexenring als ziemlich deformierter Halbsessel vor, der Abstand des Kohlenstoffatoms C 117 von der Anthrachinon-

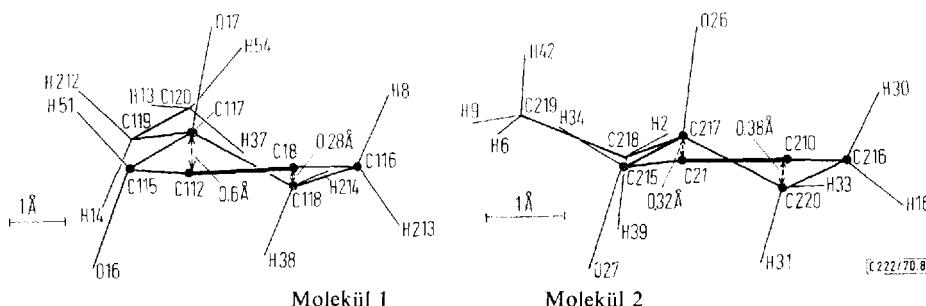


Abbildung 8. Halbsesselkonformation des Cyclohexenrings von γ -Rhodomycinon

ebene beträgt 0.60 Å, der von C 118 0.28 Å. Da die beiden Cyclohexenringe keine signifikanten Unterschiede in den Valenzwinkeln und Bindungslängen zeigen, kann man die Verformung des Halbsessels mit einem teilweisen Umklappen in die Halbwannenform erklären. Der Energieaufwand dazu ist sehr klein und kann im Kristall vielleicht durch die Wasserstoffbrückenbildung der Hydroxylgruppen O 16 und O 17 aufgebracht werden.

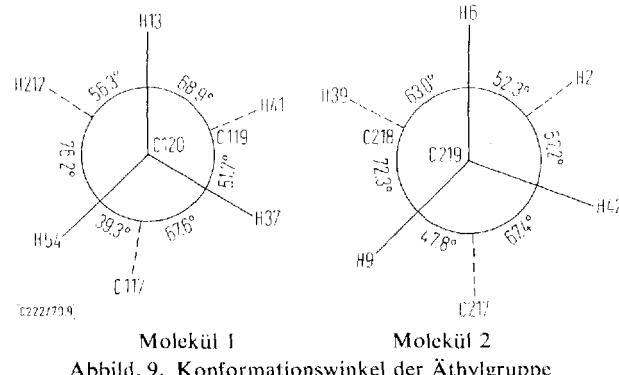


Abbildung 9. Konformationswinkel der Äthylgruppe

Die Äthylgruppe ist in beiden Molekülen etwa äquatorial gerichtet und besitzt antiparallele Konformation. Die beiden Projektionsformeln nach *Newman* in Abbild. 9 enthalten die gefundenen Konformationswinkel der beiden Äthylgruppen. Die H—H-Abstände darin sind:

$$\begin{array}{lll}
 \text{Molekül 1} & \text{H 13—H 41} = 2.41 \text{ \AA} & \\
 & \text{H 13—H 212} = 2.25 \text{ \AA} & \text{Mittel} = 2.43 \text{ \AA} \\
 & \text{H 37—H 41} = 2.41 \text{ \AA} & \\
 & \text{H 54—H 212} = 2.64 \text{ \AA} &
 \end{array}$$

$$\begin{array}{lll}
 \text{Molekül 2} & \text{H 6—H 2} = 2.32 \text{ \AA} & \\
 & \text{H 6—H 39} = 2.28 \text{ \AA} & \text{Mittel} = 2.41 \text{ \AA} \\
 & \text{H 9—H 39} = 2.54 \text{ \AA} & \\
 & \text{H 2—H 42} = 2.51 \text{ \AA} &
 \end{array}$$

Tab. 3. Bindungslängen von γ -Rhodomycinon und mittlere Fehler

Bindung	Bindungs-längen (Å)	Mittlere Fehler $\times 10^{-4}$ (Å)	Bindung	Bindungs-längen (Å)	Mittlere Fehler $\times 10^{-4}$ (Å)
C11-C15	1.418	57	C11-C111	1.375	70
C13-C15	1.400	57	C13-C16	1.474	56
C13-C113	1.424	63	C12-C112	1.413	59
C12-C114	1.394	59	C12-O14	1.350	55
C14-O11	1.255	58	C14-C113	1.485	58
C14-C114	1.443	62	C15-O15	1.350	57
C16-O12	1.258	55	C16-C110	1.445	57
C17-C18	1.415	55	C17-C110	1.406	58
C17-O13	1.346	52	C18-C116	1.509	61
C19-C111	1.387	57	C19-C113	1.381	60
C110-C114	1.427	61	C112-C115	1.539	56
C115-C117	1.531	60	C116-C118	1.520	62
C120-C119	1.521	68	C119-C117	1.533	57
C117-C118	1.530	58	O25-C214	1.339	57
C28-C27	1.375	70	C28-C214	1.390	56
C27-C26	1.381	57	C21-C23	1.430	58
C21-C210	1.386	61	C18-C112	1.381	59
C21-C215	1.478	57	C22-C23	1.374	50
C22-C25	1.456	60	C22-C213	1.449	60
C23-O24	1.355	53	C24-C25	1.469	41
C24-C26	1.386	51	C24-C211	1.425	62
C25-O21	1.263	57	O22-C212	1.264	56
C29-C213	1.384	59	C29-O23	1.348	53
C210-C216	1.505	63	C211-C212	1.457	61
C211-C214	1.391	41	C212-C213	1.440	58
C215-C217	1.561	60	C216-C220	1.523	61
C220-C217	1.526	64	C219-C218	1.537	74
C218-C217	1.536	57	C29-C210	1.409	56
C215-O27	1.443	50	C115-O16	1.444	51
C217-O26	1.432	48	C117-O17	1.453	44
Mittlere Fehler $\times 10^{-2}$ (Å)					
C11-H225	0.90	7	C111-H52	0.92	6
C19-H36	0.92	5	O15-H53	0.78	6
O13-H14	0.91	7	C116-H8	1.00	5
C116-H213	0.99	5	C118-H214	1.03	5
C118-H38	1.01	5	C119-H41	0.88	6
C119-H212	0.93	5	C120-H13	0.86	6
C120-H37	0.98	7	C120-H54	1.07	6
C115-H51	1.02	6	O14-H32	0.88	6
C26-H12	1.00	5	C27-H15	0.97	4
C28-H20	0.98	5	O25-H4	0.96	5
O23-H18	0.95	7	C216-H30	1.02	5
C216-H16	0.99	6	C220-H33	1.07	6
C220-H31	1.04	4	C218-H2	1.05	5
C218-H39	1.02	5	C219-H9	1.04	7
C219-H6	1.01	5	C219-H42	0.86	6
C215-H34	0.98	5	O24-H35	0.88	5

Tab. 4. Bindungswinkel von γ -Rhodomycinon (das mittlere Atom ist das Scheitelatom). Der mittlere Fehler der Bindungswinkel von Kohlenstoff- und Sauerstoffatomen beträgt etwa 0.3°

C15 - C11 - C111	119°	C112 - C12 - C114	122°
C23 - C21 - C215	117°	C15 - C13 - C16	121°
C15 - C13 - C113	119°	C16 - C13 - C113	120°
C113 - C14 - C114	119°	C11 - C15 - C13	120°
C13 - C15 - O15	123°	C11 - C15 - O15	117°
C23 - C22 - C25	120°	C21 - C23 - C22	121°
C25 - C24 - C26	118°	C13 - C16 - C110	120°
C110 - C16 - O12	122°	C13 - C16 - O12	119°
C18 - C17 - O13	116°	C110 - C17 - O13	122°
C22 - C25 - C24	119°	C24 - C26 - C27	119°
C26 - C27 - C28	120°	C18 - C17 - C110	121°
C17 - C18 - C112	120°	C17 - C18 - C116	118°
C112 - C18 - C116	122°	C111 - C19 - C113	119°
C16 - C110 - C17	120°	C16 - C110 - C114	121°
C17 - C110 - C114	119°	C27 - C28 - C214	121°
C11 - C111 - C19	122°	C210 - C29 - C213	121°
C21 - C210 - C29	120°	C21 - C210 - C216	121°
C29 - C210 - C216	119°	C12 - C112 - C115	118°
C24 - C211 - C212	120°	C24 - C211 - C214	118°
C212 - C211 - C214	121°	C14 - C113 - C19	119°
C211 - C212 - C213	120°	C22 - C213 - C29	119°
C22 - C213 - C212	120°	C29 - C213 - C212	121°
C28 - C214 - C211	119°	C12 - C114 - C14	121°
C21 - C215 - C217	112°	C112 - C115 - C117	112°
C18 - C116 - C118	113°	C210 - C216 - C220	112°
C115 - C117 - C118	109°	C115 - C117 - C119	110°
C115 - C117 - O17	107°	C118 - C117 - C119	114°
C118 - C117 - O17	108°	C13 - C113 - C19	120°
C13 - C113 - C14	120°	C113 - C14 - O11	119°
C114 - C14 - O11	121°	C110 - C114 - C14	120°
C110 - C114 - C12	119°	C114 - C12 - O14	121°
C112 - C12 - O14	117°	C18 - C112 - C12	120°
C18 - C112 - C115	122°	C112 - C115 - O16	108°
C117 - C115 - O16	109°	C211 - C214 - O25	124°
C28 - C214 - O25	117°	C213 - C212 - O22	120°
C211 - C212 - O22	120°	C210 - C29 - O23	116°
C213 - C29 - O23	122°	C211 - C24 - C26	122°
C211 - C24 - C25	120°	C24 - C25 - O21	120°
C22 - C25 - O21	121°	C213 - C22 - C25	121°
C213 - C22 - C23	120°	C22 - C23 - O24	122°
C21 - C23 - O24	117°	C210 - C21 - C23	119°
C210 - C21 - C215	123°	C21 - C215 - O27	108°
C217 - C215 - O27	110°	C119 - C117 - O17	108°
C116 - C118 - C117	112°	C117 - C119 - C120	114°
C215 - C217 - C218	112°	C215 - C217 - C220	109°
C215 - C217 - O26	106°	C218 - C217 - C220	111°
C218 - C217 - O26	109°	C220 - C217 - O26	110°
C217 - C218 - C219	117°	C216 - C220 - C217	113°

Tab. 4. Fortsetzung

H15 - C27 - C26	115°	C27 - C26 - H12	125°
C24 - C26 - H12	116°	H35 - O24 - C23	109°
C21 - C215 - H34	113°	H34 - C215 - O27	103°
C218 - C219 - H9	121°	H9 - C219 - H42	86°
C218 - C219 - H42	124°	H6 - C219 - H42	102°
C218 - C219 - H6	106°	H9 - C219 - H6	116°
C219 - C218 - H39	104°	C217 - C218 - H39	109°
C217 - C218 - H2	108°	C219 - C218 - H2	111°
H39 - C218 - H2	108°	H31 - C220 - H33	105°
C216 - C220 - H33	111°	C217 - C220 - H33	116°
H31 - C220 - C217	101°	H31 - C220 - C216	111°
H16 - C216 - H30	104°	H30 - C216 - C220	110°
H16 - C216 - C210	109°	H16 - C216 - C220	110°
H30 - C216 - C210	111°	C29 - O23 - H18	109°
C212 - O22 - H18	102°	O22 - H18 - O23	144°
O22 - H4 - O25	149°	C214 - O25 - H4	104°
H4 - O22 - C212	101°	H20 - C28 - C214	124°
H20 - C28 - C27	115°	H15 - C27 - C28	125°
H53 - O12 - C16	100°	H53 - O15 - C15	105°
C15 - C11 - H225	113°	H225 - C11 - C111	128°
C11 - C111 - H52	120°	C19 - C111 - H52	118°
H36 - C19 - C111	126°	H36 - C19 - C113	113°
H32 - O14 - C12	108°	H51 - C115 - C112	107°
O16 - C115 - H51	119°	O16 - C115 - C117	109°
H51 - C115 - C117	102°	O16 - C115 - C112	108°
C117 - C119 - H41	102°	H212 - C119 - H41	112°
H212 - C119 - C120	106°	C120 - C119 - H41	117°
H212 - C119 - C117	105°	C119 - C120 - H13	112°
C119 - C120 - H37	113°	C119 - C120 - H54	126°
H13 - C120 - H37	107°	H37 - C120 - H54	89°
H54 - C120 - H13	106°	H38 - C118 - H214	107°
H214 - C118 - C116	113°	C117 - C118 - H214	110°
H38 - C118 - C117	96°	H38 - C118 - C116	118°
C217 - C215 - H34	111°	H213 - C116 - C118	103°
C118 - C116 - H8	110°	H213 - C116 - C18	103°
H8 - C116 - H213	121°	H8 - C116 - C18	107°
C14 - O11 - H32	100°	H14 - O13 - C17	104°
O13 - H14 - O12	150°	H14 - O12 - C16	99°
O14 - H32 - O11	143°		

Berücksichtigt man die beschränkte Genauigkeit der Wasserstofflagen bei einer Röntgenstrukturanalyse, so stimmen die gefundenen H—H-Abstände in den beiden Äthylgruppen mit dem theoretischen Wert von 2.49 Å, der beim Äthan angegeben wird, recht gut überein.

Die Tabellen 3 und 4 enthalten Bindungslängen und -winkel der beiden γ -Rhomycinonmoleküle mit Angaben der mittleren Fehler.

Der mittlere Valenzwinkel im Anthrachinonsystem des γ -Rhodomycinins beträgt 120° , der mittlere Bindungswinkel im Cyclohexenring 115° . Die durchschnittliche Bindungslänge in dem aromatischen Teil des Moleküls beträgt 1.40 \AA , während die $\text{C}(\text{sp}^3)-\text{C}(\text{sp}^3)$ -Bindungen eine Länge von 1.52 \AA haben.

Der Atomabstand in den Chinoncarbonylgruppen ist mit 1.25 Å normal; C=O-Abstände der gleichen Größe liegen auch in anderen mehrkernigen α -Hydroxychinonderivaten vor^{10,11}.

Für die alkoholischen Hydroxylgruppen fanden wir einen mittleren C—O-Abstand von 1.44 Å. Die phenolischen Hydroxylgruppen, die bekanntlich auf Grund des partiellen Doppelbindungscharakters gegenüber normalen C—O-Bindungen verkürzt sind, haben den erwarteten Wert von 1.35 Å.

Kristallstruktur

Die γ -Rhodomycinonmoleküle sind im Kristall in parallelen Schichten, mit einem Schichtenabstand von 3.35 Å, angeordnet. Die einzelnen Schichten bestehen aus Einheiten von je zwei Molekülen (Dimeren), die durch Wasserstoffbrücken miteinander verbunden sind (s. Abbild. 10).

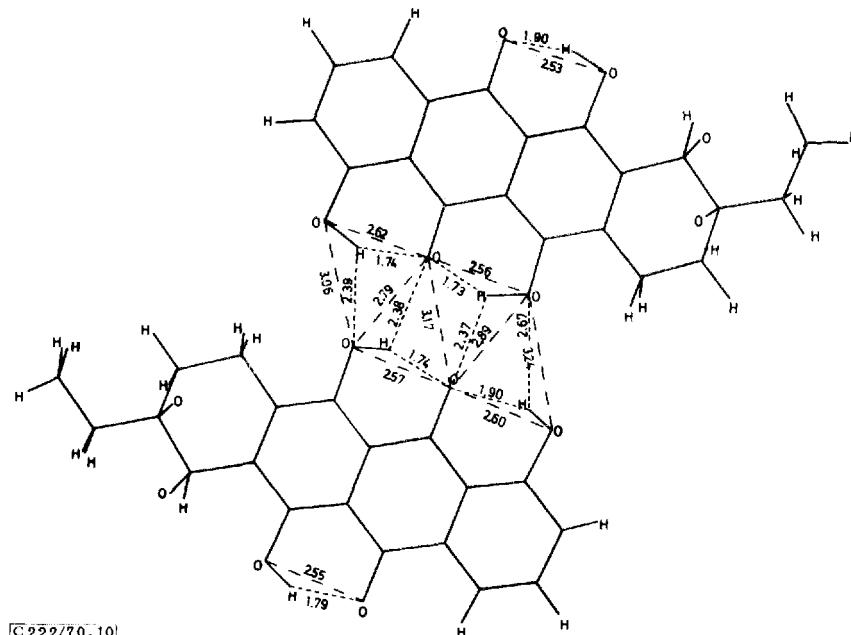


Abbildung 10. Wasserstoffbrücken in den zwei γ -Rhodomycinonmolekülen einer asymmetrischen Einheit

Abbildung 11 zeigt in stereoskopischer Darstellung vier äquivalente Dimere in einer Elementarzelle des γ -Rhodomycinonkristalls¹²⁾.

¹⁰⁾ A. Prakash, Zeitschrift für Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. Bd. 122, 272 (1965).

11) G. H. Stout, Acta crystallogr. [Copenhagen] **15**, 451 (1962).

12) Um den richtigen räumlichen Eindruck zu erhalten, sollte diese Abbildung mit einer Stereobrille betrachtet werden.

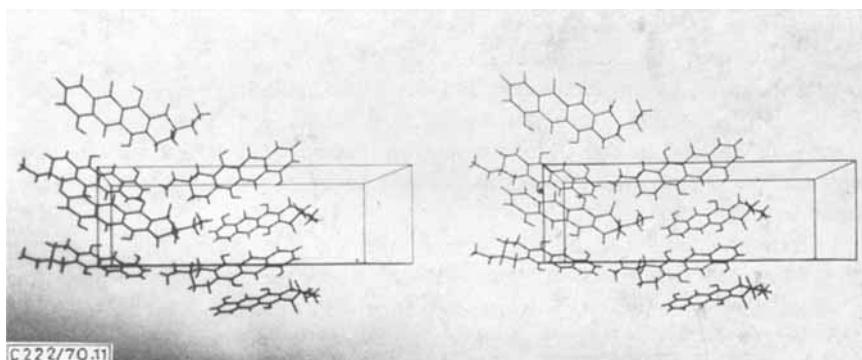


Abbildung 11. (001)-Projektion äquivalenter Dimerer von γ -Rhodomycinon

Im γ -Rhodomycinonmolekül bilden alle Wasserstoffatome der phenolischen Hydroxylgruppen intramolekulare Wasserstoffbrücken mit den Carbonylsauerstoffatomen; dabei wirken Carbonylsauerstoffatome, die zwei Hydroxylgruppen in α -Stellung haben, wie O 12 und O 22, als Akzeptoren für jeweils zwei Wasserstoffatome. Das die Brücke bildende Wasserstoffatom liegt dabei nicht auf der linearen Verbindung zwischen zwei Sauerstoffatomen. Der mittlere R—O—H-Winkel der phenolischen Hydroxylgruppen beträgt 105° .

Die innermolekularen Wasserstoffbrücken sind eindeutig unsymmetrisch. Dieser Befund steht im Gegensatz zu den von *Brockmann* und *Franck*¹³⁾ auf Grund von IR-spektroskopischen Untersuchungen geforderten symmetrischen Wasserstoffbrücken bei mehrkernigen α -Hydroxy-chinonen*).

Ungewöhnlich sind die intermolekularen Wasserstoffbrücken zwischen den beiden Einzmolekülen des Dimeren.

In Abbild. 12 sind die Atome, die an Wasserstoffbrücken beteiligt sind, als Kreise mit von der Waalsschen Wirkungsradien eingetragen. Gestrichelte Kreise bedeuten Sauerstoffatome (Radius 1.4 Å), ausgezogene Kreise Wasserstoffatome (Radius 1.2 Å). Anhand dieser Darstellung läßt sich das Bindungssystem qualitativ gut erklären.

Es überlappen sich Atom H 4 und die Sauerstoffatome O 22 und O 13, Atom H 18 und die Sauerstoffatome O 22 und O 12, Atom H 14 und die Sauerstoffatome O 12 und O 22; das bedeutet, daß die Wasserstoffatome H 4, H 18, H 14 (H 53 unsicher, da die Atomlage vermutlich ungenau) jeweils von zwei Sauerstoffatomen intra- und intermolekular gebunden werden. Man bezeichnet derartige Wasserstoffbrücken als gegabelte Wasserstoffbrücken. Während die Koordinationszahl des Wasserstoffs meist nie größer als 2 ist, wurden doch in seltenen Fällen Ausnahmen davon berichtet^{14–16)}.

*¹³⁾ *Anm. b. d. Korr. (19. 9. 1970):* Unsymmetrische Wasserstoffbrücken bei kondensierten α -Hydroxy-chinonen wurden später auch IR-spektroskopisch nachgewiesen: *H. Musso* und *J. Seeger*, *Chem. Ber.* **93**, 796 (1960).

¹⁴⁾ *H. Brockmann* und *B. Franck*, *Naturwissenschaften* **42**, 45 (1955).

¹⁵⁾ *R. E. Marsch*, *Acta crystallogr. [Copenhagen]* **11**, 654 (1968).

¹⁶⁾ *Y. Itaka*, *Acta crystallogr. [Copenhagen]* **13**, 35 (1960).

¹⁶⁾ *A. W. Hanson*, *Acta crystallogr. [Copenhagen]* **B 24**, 1084 (1968).

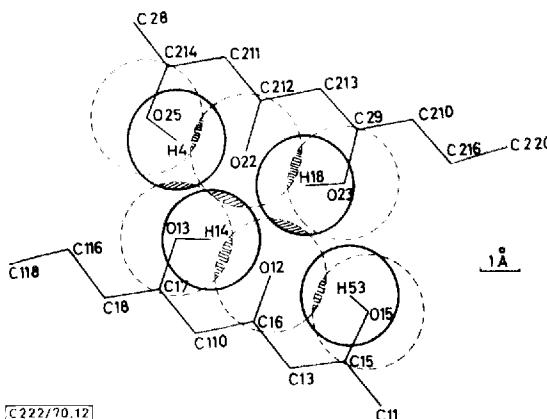


Abbildung 12. Gegabelte Wasserstoffbrücken im dimeren γ -Rhodomycinon, dargestellt in einer (201)-Projektion

In den hier vorliegenden gegabelten Wasserstoffbrücken werden die Wasserstoffatome verschieden stark von den beiden Sauerstoffatomen angezogen; die intramolekularen $O \cdots H$ -Abstände sind bedeutend kürzer als die intermolekularen.

intramolekular

$H\ 4 \cdots \cdots O22 = 1.74 \text{ \AA}$
$H\ 18 \cdots \cdots O22 = 1.73 \text{ \AA}$
$H\ 14 \cdots \cdots O12 = 1.74 \text{ \AA}$

intermolekular

$H\ 4 \cdots \cdots O13 = 2.39 \text{ \AA}$
$H\ 18 \cdots \cdots O12 = 2.37 \text{ \AA}$
$H\ 14 \cdots \cdots O22 = 2.38 \text{ \AA}$

Die drei schwachen intermolekularen Kontakte über die gegabelten Wasserstoffbrücken dürften für die Dimerenbildung verantwortlich sein; in diesem Zusammenhang ist bemerkenswert, daß bei dieser Bindung die von der Waals-Abstände benachbarter H- und O-Atome nicht unterschritten werden (vgl. auch Abbild. 12).

Während die phenolischen Hydroxylgruppen ein zweidimensionales Netz von Wasserstoffbrücken innerhalb der Dimeren ausbilden, verbinden die alkoholischen Hydroxylgruppen am Ring A in einem dreidimensionalen Netz die verschiedenen Schichten untereinander. Drei von vier Hydroxylgruppen nehmen an intermolekularen Wasserstoffbrücken teil.

Abbildung 13 zeigt in einer (010)-Projektion die Schichtstruktur des Kristalls; die zwischen den Schichten vorhandenen Wasserstoffbrücken sind eingezeichnet.

Das Sauerstoffatom O 17 hat in diesen Wasserstoffbrückenbindungen eine zweifache Funktion. Sauerstoffatom O 17 (Symmetrieroberation x, y, z) ist sowohl Akzeptor des Wasserstoffatoms H 61, das kovalent an den Sauerstoff O 16 (Symmetrieroberation $x, y, z + 1$) gebunden ist, als auch Donator des Wasserstoffatoms H 67, das eine Wasserstoffbrücke zu O 26 (Symmetrieroberation $1 - x, y - 1/2, 1 - z$) herstellt.

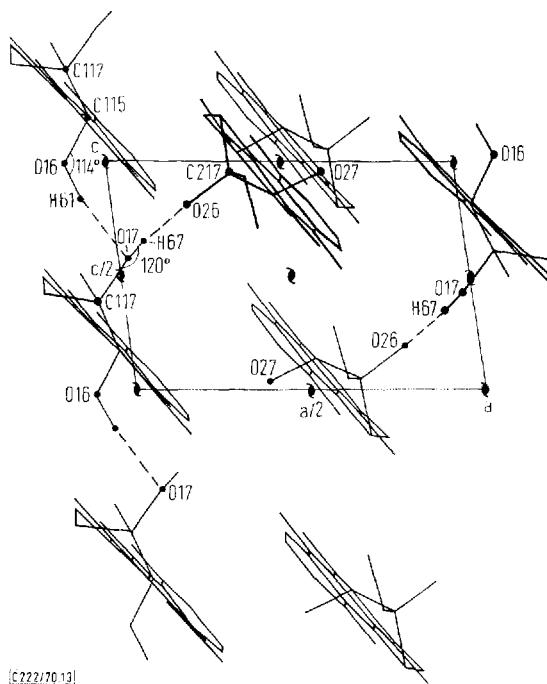
Die Abstände und Winkel entsprechen denen normaler Wasserstoffbrücken.

O 17 $\cdots \cdots$ O 16 = 2.91 Å
O 16 $\cdots \cdots$ H 61 = 1.0 Å
O 17 $\cdots \cdots$ H 61 = 2.0 Å

Symmetrieroberation $x, y, z + 1$

O 17 $\cdots \cdots$ O 26 = 2.87 Å
O 17 $\cdots \cdots$ H 67 = 0.91 Å
O 26 $\cdots \cdots$ H 67 = 1.96 Å

Symmetrieroberation $1 - x, y - 1/2, 1 - z$



Abbild. 13. Schichtstruktur des γ -Rhodomycinonkristalls

Die beiden Wasserstoffbrücken stellen die Vernetzung sowohl zwischen den äquivalenten Dimeren in z -Richtung (Translation) als auch zwischen denen in y -Richtung her (Schraubung um $x = \frac{1}{2}$, $z = \frac{1}{2}$).

Alle Rechnungen wurden an der in Garching bei München am Institut für Plasmaphysik installierten IBM-7090-Rechenmaschine durchgeführt.

Für die Unterstützung unserer Arbeiten auf dem Gebiet der Röntgenstrukturanalyse organischer Verbindungen sind wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemie* und der *Badischen Anilin & Soda-Fabrik* zu Dank verpflichtet.

[222/70]