

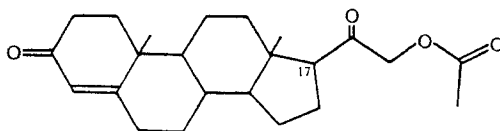
## 192. Zur Krystallstruktur einiger Sterine und verwandter Verbindungen.

### 1. Desoxy-corticosteron-acetat

von W. Nowacki.

(30. IX. 44.)

Desoxy-corticosteron-acetat [vgl. *M. Steiger* und *T. Reichstein*<sup>1)</sup>, *T. Reichstein* und *J. v. Euw*<sup>2)</sup>] krystallisiert aus Hochvakuumsublimation in farblosen feinen Nadeln vom Smp. 157—159°. Unter dem Polarisationsmikroskop zeigt sich eine kleine Licht- und eine mittelstarke Doppelbrechung neben einer sehr starken Dispersion  $\nu < \rho$ ; wie sich zeigen wird, ist der Krystall orthorhombisch, optiv positiv, mit  $n_\alpha \parallel a$ ,  $n_\beta \parallel b$  = Nadelachse,  $n_\gamma \parallel c$ , optische Achsenebene also  $\parallel ac$  und  $\perp b$ , gerade Auslöschung, der Beobachtung entsprechend.



Konstitutionsformel von Desoxy-corticosteron-acetat. (Die Formel soll über die absolute Konfiguration, insbesondere an C 17 nichts aussagen.)

Die Flächen ( $//b$ ) einer Nadel von etwa 0,2 mm Querschnittsdimension und 1,5 mm Länge wurden auf dem einkreisigen Reflexionsgoniometer vermessen. Es wurden bei mittelschlechten Reflexen nur die Form  $\{101\}$  mit  $c/a = 0,534:1$  beobachtet (optische Achsen  $\sim \perp (101)$ ); die übrigen ergaben allzu schlechte Reflexe, um verwertet werden zu können. Als Nadelendbegrenzung treten manchmal (OkI)-Flächen auf, die ihrer Kleinheit wegen auch nicht genauer bestimmt werden konnten.

Für alle Röntgenaufnahmen wurde ein und derselbe Krystall von obigen Dimensionen verwendet. Die nötige Justierung wurde mittels eines Ein- und Zweikreisgoniometers erreicht. Drehaufnahmen (D-Aufnahmen) und *Schiebold-Sauter*-Röntgengoniometeraufnahmen (S-Aufnahmen) des Äquators um die drei kristallographischen Achsenrichtungen mit Cu- und Fe-Strahlung ergaben die Gitterkonstanten

$a = 22,34 \pm 0,03$ ,  $b = 7,578 \pm 0,003$ ,  $c = 12,056 \pm 0,004$  Å,  $a:b:c = 3,017:1:1,587$ ,  $c/a = 0,5262:1$  (makr. 0,534:1), Volumen der Elementarzelle =  $V = 2083,7 \pm 4,2$  Å<sup>3</sup>; mit  $Z = 4$  Molekeln pro Zelle ergibt sich eine röntgenographisch bestimmte Dichte von  $d = 1,179$  gcm<sup>-3</sup>, in sehr guter Übereinstimmung mit dem nach der Schwebemethode erhaltenen Wert von  $d_{21} = 1,180 \pm 0,06^3)$ .

Die S-Diagramme wurden immer mit der rotierenden Scheibe in „45°-Stellung“ aufgenommen. Auch die höheren Schichtlinien der D-Aufnahmen können ohne weiteres (wie dies in anderen Fällen geschehen ist) aufgenommen und ausgewertet werden, so dass diese Methode im allgemeinen ebenso leistungsfähig wie diejenige des *Weissenberg*-Röntgen-goniometers ist. Es ist daher zu bedauern, dass sie in dem neuen Buche von *M. J. Buerger*.

<sup>1)</sup> *M. Steiger, T. Reichstein*, *Helv.* **20**, 1164 (1937).

<sup>2)</sup> *T. Reichstein, J. v. Euw*, *Helv.* **21**, 1197 (1938).

<sup>3)</sup> Diese Dichtebestimmung wurde in den Laboratorien der „Ciba“ ausgeführt.

X-ray crystallography<sup>1)</sup> nicht ausführlicher zur Sprache kommt. Einzig die Interpretation der Intensitäten ist zeitraubender, da dieselben bei den S-Diagrammen auf gleichen Abstand Krystall-Film umgerechnet werden müssen, was aber mit einer einmal berechneten Tabelle leicht zu machen ist.

An Auslöschungen wurden gefunden: (h00) nur mit  $h = 2n$  vorhanden, (0k0) nur mit  $k = 2n$  vorhanden und (00l) nur mit  $l = 2n$  vorhanden; Raumgruppe =  $D_{2h}^4 - P 2_1 2_1 2_1$  (mit  $Z = 4$  Molekeln pro Zelle, wie oben angenommen).

Wie *J. D. Bernal, D. Crowfoot und I. Fankuchen*<sup>2)</sup> aus der Untersuchung an etwa 80 Sterinen gefolgert haben, sind diese Molekeln von lattenförmiger Gestalt mit den ungefähren Dimensionen  $20 \times 7 \times 4 \text{ \AA}$  (Länge  $L \times$  Breite  $B \times$  Dicke  $D$ ). Je nach der Stellung der Molekeln zu den krystallographischen Achsen ergeben sich verschiedene Typen von Sterin-Krystallstrukturen, die in der Arbeit ausführlich beschrieben sind. Nach Morphologie, Optik, Gitterdimensionen und Röntgenintensitäten (siehe unten) gehört das Desoxy-corticosteron-acetat zum normalen  $\alpha$ -Typus, genauer zum  $a\bar{4}11$ -Typus, welcher bei den „single layer structures“ auftritt, wie es wegen des Fehlens von OH-Gruppen zu erwarten war (vgl. zu dieser Überlegung aber<sup>3)</sup>, S. 165—169). Die Desoxy-corticosteron-acetat-Molekel hat demnach folgende ungefähre Grösse und Orientierung zu den krystallographischen bzw. optischen Hauptachsen:

D	B	L
$a/4$	$b$	$c$
5,6	7,6	12,1 $\text{\AA}$
$n_x$	$n_\beta$	$n_\gamma$
Nadelachse		

Man darf aber diese Grössen nicht allzu starr interpretieren; insbesondere wird sich zeigen, dass die Molekel-Länge grösser als 12,1  $\text{\AA}$ , etwa 14—15  $\text{\AA}$  sein muss, wie es der chemischen Konstitutionsformel entspricht, auf Grund derer man wegen der bekannten Atomradien die Länge berechnen kann.

Zum  $a\bar{4}11$ -Typ gehören laut Tab. 5, S. 155 in<sup>2)</sup> bis jetzt vier Verbindungen, denen man das Desoxy-corticosteron-acetat anfügen kann:

Name	RG	Z	D $a \cdot \sin \beta$	B $b$	L $c$	$\beta$	$a$	$c \cdot \sin \beta$
Pyrocalciferol ? . .	$P2_1$	4	$4 \times 4,55$	7,15	20,5	$92^\circ$	18,20	20,4
Lumisterolacetat . .	$P2_1$	4	$4 \times 5,27$	7,33	17,44	$99^\circ 18'$	21,40	17,2
Oestron 1 <sup>3)</sup> . . .	$P2_1 2_1 2_1$	4	$4 \times 4,07$	7,46	12,15	$90^\circ$	16,28	12,15
Cholesterylen <sup>4)</sup> . .	$P2_1 2_1 2_1$	4	$4 \times 3,97$	7,66	19,25	$90^\circ$	15,85	19,25
Desoxy-corticosteron-acetat .	$P2_1 2_1 2_1$	4	$4 \times 5,59$	7,58	12,06	$90^\circ$	22,34	12,06

<sup>1)</sup> An introduction to the investigation of crystals by their diffraction of monochromatic X-radiation. New York: *J. Wiley & Sons, Inc.*, London: *Chapman & Hall, Ltd.*, 1942, 531 pp., Preis \$ 6.50.

<sup>2)</sup> *J. D. Bernal, D. Crowfoot, I. Fankuchen*, Philos. Trans. Roy. Soc. London [A] 239, 135 (1940). <sup>3)</sup> *J. D. Bernal, D. Crowfoot*, Z. Kr. 93, 464 (1936).

<sup>4)</sup> *J. D. Bernal, D. Crowfoot*, Soc. 1935, 93.

Zur Bestimmung der Anordnung der Molekeln in der Zelle benötigt man die Kenntnis der Symmetrieelemente, welche die Raumgruppe liefert, und diejenige der Röntgenintensitäten in Verbindung mit den optischen Daten. In  $D_2^4$ - $P2_12_12_1$  sind lediglich drei Scharen von zueinander normal stehenden, windschief verlaufenden zweizähligen Schraubungsachsen vorhanden. Der stärkste Reflex ist  $400\text{ sst}^+$ . Die 4 Molekeln sind folglich in 4 Schichten  $\parallel (100)$  angeordnet, was die Molekeldicke  $D = a/4 = 5,6\text{ \AA}$   $\parallel n_\alpha$  ergibt. Der  $b$ -Wert von  $7,6\text{ \AA}$  ist bei allen Sterinen für ihre Breite (hier  $\parallel n_\beta$ ) charakteristisch (hier  $\parallel$  Nadelachse) und  $n_\gamma \parallel c$  deutet auf eine Molekellänge ungefähr  $\parallel c$  hin. Die Molekellängsachse kann aber nicht genau  $\parallel c$  liegen, da  $c = 12,06\text{ \AA}$  für die Desoxy-corticosteron-acetat-Molekel zu klein ist, wie man sich am besten an Hand eines

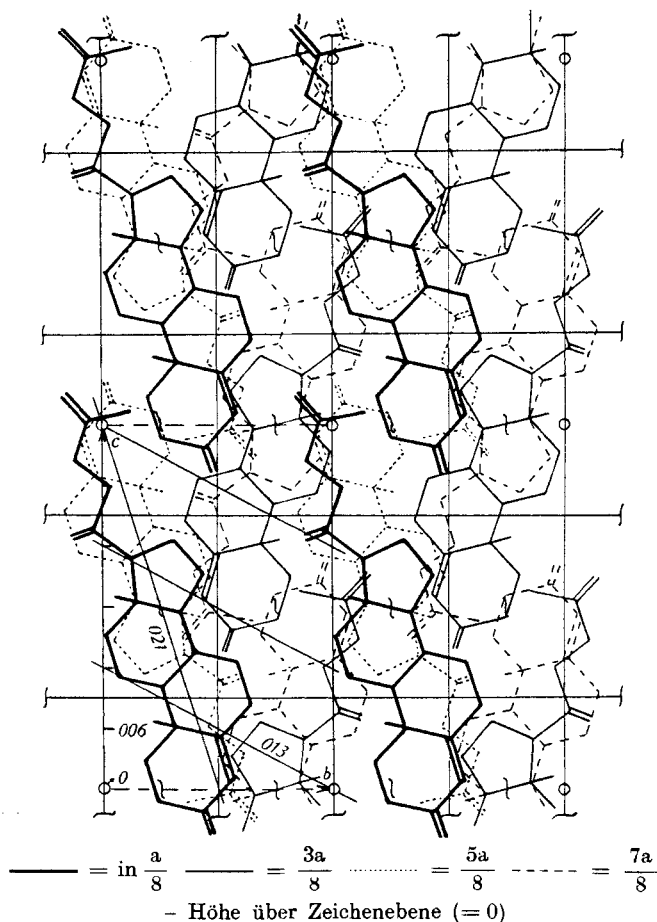


Fig. 1.

Strukturvorschlag für Desoxy-corticosteron-acetat (Aufriss).

Kalottenmodelles überzeugt, vom zwischenmolekularen Abstand (ca. 3,5 Å) ganz abgesehen. Die Längsachse muss daher gegenüber c so weit geneigt sein, dass die Molekeln im Gitter genügend Platz erhalten. Um dem Reflex 021 st<sup>+</sup> zu genügen, wurden daher im Strukturvorschlag (Fig. 1) für Desoxy-corticosteron-acetat die Längsachsen um etwa 17° gegenüber c gedreht. Die in Fig. 1 dargestellte Molekelanordnung erklärt die relativen Intensitäten der beobachteten sehr starken und starken Reflexe in qualitativer Hinsicht. Die Reflexe, welche ein Krystall einer organischen Verbindung mit einer grossen Molekel erzeugt, sind zweierlei Art: es sind einerseits solche, welche von der Anordnung der ganzen Molekeln im Gitter herrühren, und andererseits solche, welche durch die spezielle Konstitution der Molekel (im periodischen Gitterverband) bedingt sind, wobei die beiden Gruppen nicht immer scharf auseinandergehalten werden können. Zur ersten Gruppe gehören: 002 m, 021 st<sup>+</sup>, 020 m, 032 m, 310 sst, 400 sst<sup>+</sup>, 600 m-st, 110 sst, 410 st<sup>-</sup>, 401 sst, 501 sst, 601 st, 702 st, 201 st, 502 st, 102 st, 203 st, 303 st, 503 st; zur zweiten u. a.: 006 sst, 013 sst (vgl. Fig. 1). — Eine Diskussion der Intensitäten aller Reflexe auf quantitativer Grundlage würde einen genaueren Einblick in Einzelheiten der Struktur gestatten.

### Zusammenfassung.

Desoxy-corticosteron-acetat krystallisiert in der Raumgruppe  $D_2^4-P2_12_12_1$  mit den Gitterkonstanten  $a = 22,34 \pm 0,03$ ,  $b = 7,578 \pm 0,003$ ,  $c = 12,056 \pm 0,004$  Å und  $Z = 4$  Molekeln pro Zelle [ $d_{21}$  (Schwebemethode) =  $1,18 \pm 0,06$ ,  $d$  (röntg.) =  $1,179$ ] im normalen, a411-Typus (Dicke =  $a/4 = 5,6$ , Breite =  $b = 7,6$ , Länge =  $c = 12,1$  Å). Die  $\parallel b$  nadelförmigen Krystalle sind optisch positiv mit  $n_\alpha \parallel a$ ,  $n_\beta \parallel b$ ,  $n_\gamma \parallel c$ . Der Strukturvorschlag ist in der Fig. 1 zur Darstellung gebracht.

Der *Gesellschaft für chemische Industrie* in Basel danken wir für die Bereitstellung der Substanz und deren Dichtebestimmung; Herrn Prof. Dr. H. Huttenlocher für die Möglichkeit zur Ausführung dieser Arbeit und das Interesse, das er ihr entgegenbrachte.

Mineralogisches Institut der Universität Bern.