

Beiträge zur Lösung
strukturchemischer Probleme durch die
Einkristall-Röntgenstrukturanalyse

Habilitationsschrift

Fachbereich Chemie
der
Universität Hamburg

vorgelegt von

Dr. rer. nat. Jürgen Kopf

Hamburg 1986

Copyright © MCMLXXXVI by J. Kopf

Gesetzt mit T_EX, Rechenzentrum der Universität Hamburg.

Meiner lieben Frau

Danksagungen

Die vorliegende Arbeit wurde in den Jahren 1975 bis 1977 und von 1979 bis 1984 am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. *E. Weiß*

danke ich für die wohlwollende Förderung und die großzügige Unterstützung dieser Arbeit.

Den Herren Dr. *K. von Deuten* und Dr. *W. Hinrichs* möchte ich für ihre Mithilfe bei der Verfeinerung der B₁₂-Strukturen, den Herren cand. chem. *H. Ramcke* und Dipl. Ing. *E. Voß* für die Mithilfe bei Programmierungsarbeiten danken. Für die Überlassung von Substanzen bin ich den Herren Dr. *R. Bieganski*, Prof. Dr. *W. Friedrich* und Prof. Dr. *P. Köll* zu großem Dank verpflichtet. Herr *A. W. Burmeister* hat freundlicherweise das Manuskript gelesen und Fehler korrigiert; für verbleibende Fehler bin alleine ich verantwortlich.

Die Arbeit wurde außerdem von Mitarbeitern des Regionalen Rechenzentrums der Universität Hamburg unterstützt; ohne sie hätte so manche aufwendige Rechnung nicht durchgeführt werden können. Weiterhin gilt mein Dank den Mitarbeitern des Fachbereichs Chemie und des Mineralogisch-Petrographischen Instituts der Universität Hamburg, die meine Arbeit unterstützt haben.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG), Bonn-Bad Godesberg, bin ich für die Gewährung eines Stipendium für einen Forschungsaufenthalt an der Universität von Kalifornien in Berkeley, USA im Jahre 1978 zu großem Dank verpflichtet.

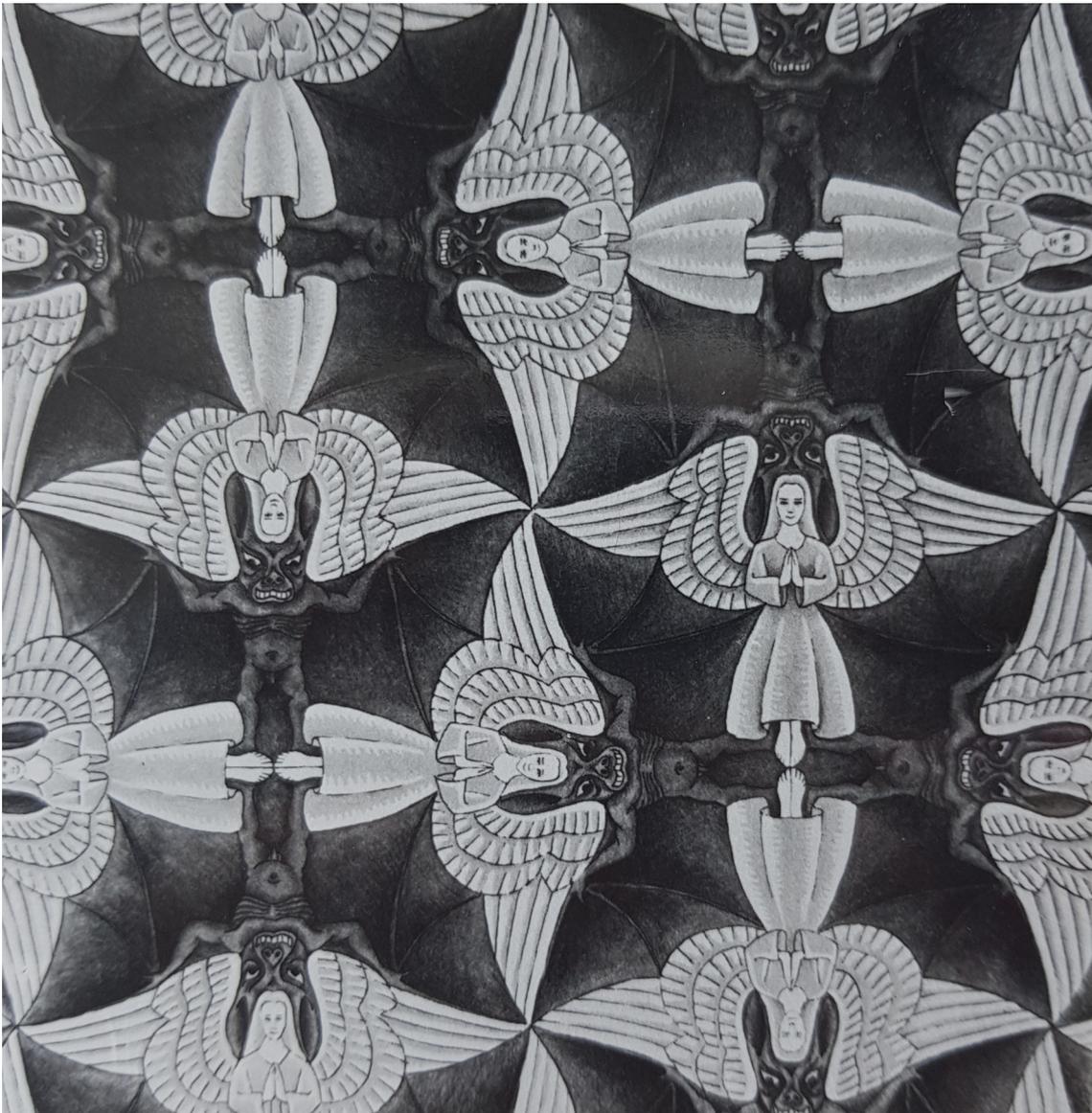
“Lange bevor es Menschen auf Erden gab, wuchsen in der Erdkruste schon die Kristalle. Eines Tages sah ein Mensch zum ersten Mal solch ein glitzernes Stück Regelmäßigkeit liegen, oder er stieß darauf mit seiner steinernen Hacke, und es brach ab und fiel vor seine Füße. Er hob es auf und betrachtete es in seiner offenen Hand, und er wunderte sich.”

M. C . Escher

Motto des Buches
“Die Welten des M. C. Escher”

H. Moos Verlag, München 1971

Flächengruppe *p4gm* No. 12¹⁸⁾



“Studie einer regelmäßigen Flächenaufteilung mit Engeln und Teufeln“, 1941

Original-Größe 360 x 268
Nummer 127c, Katalog der Ausstellung des
Gemeentemuseums, Den Haag, 1968

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1	Einleitung	1
2	Überblick über die Methode der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse	4
2.1	Vergleich Mikroskop - Einkristall-Röntgenstrukturanalyse	4
2.2	Grundlagen und wichtige Definitionen	8
3	Entwicklung der Röntgenstrukturanalyse im Fachbereich Chemie	15
3.1	Allgemeine Bemerkungen	15
3.2	Das HILGER & WATTS (Y290) Diffraktometer	17
3.2.1	Entwicklung der Hardware	17
3.2.2	Zur Theorie des HILGER & WATTS (Y290) Diffraktometers	23
3.2.3	Programmentwicklung für das PDP8E/RK05-System	34
3.2.4	Ergebnisse	44
3.3	Das SYNTEX P2 ₁ (FORTRAN) Diffraktometer	46
3.3.1	Allgemeine Bemerkungen	46
3.3.2	Zur Theorie des SYNTEX P2 ₁ Diffraktometers	47
3.3.3	Programmentwicklung für das SYNTEX P2 ₁ Diffraktometer	51
3.2.4	Ergebnisse	54
3.4	Zusammenspiel beider Diffraktometer	58
3.5	Regionales Rechenzentrum der Universität Hamburg	59
3.5.1	Allgemeine Bemerkungen	59
3.5.2	System TR 440	61
3.5.3	SIEMENS 7.882	62
3.6	Programmsysteme	66
3.6.1	SHELX-76	66
3.6.2	SHELXS-84	67
3.6.3	PATSEE	69
3.6.4	MITHRIL	71
4	Strukturchemische Untersuchungen an Vitamin B ₁₂ -Derivaten	75
4.1	Allgemeine Bemerkungen	75
4.2	“Partitioned Distance Matrix“-Analyse	78
4.3	Strukturen mit Nucleotid-Schleife	79
4.4	Dimethylphosphito-P'-cobalamin	80
4.5	Fluoromethylphosphito-P'-cobalamin	88
4.6	Monocarbonsäure	94
4.7	Vergleich der Strukturen mit Methylcobalamin	101
4.7.1	Koordination um das Cobaltatom	101
4.7.2	Corrin-Ring	103
4.7.3	Konformation der D- Ribofuranose	108

5	Konformationsuntersuchungen an Methyl-3,6-Anhydrofuranosiden	109
5.1	Allgemeine Bemerkungen	109
5.2	Struktur des Methyl-3,6-anhydro- β -L-gulofuranosids	116
5.3	Vergleich der Ringkonformationen	123
5.4	Wasserstoffbrückenbindungen in Methyl-3,6-anhydrofuranosiden	125
6	Zusammenfassung	129
7	Literaturverzeichnis	132

Anhang

A	Verwendete Symbole in dieser Arbeit	141
B	Auflistung des Assembler-Programms Y294.PA	143

1 Einleitung

Seit der Durchführung des ersten Röntgenbeugungsexperimentes durch *M. von Laue et al.*¹⁾ im Jahre 1912 sind inzwischen über 70 Jahre vergangen. In dieser Zeit hat sich die Methode der Röntgenstrukturanalyse (engl. X-Ray Crystallography) von einer esoterischen Wissenschaft, die nur von wenigen, interdisziplinär ausgerichteten Spezialisten beherrscht wurde, fast schon zu einer Standardmethode zur Strukturaufklärung kompliziertester Moleküle entwickelt. Die steigende Flut wissenschaftlicher Publikationen mit strukturanalytischem Inhalt aus chemischen Fachbereichen beweist das weltweite große Interesse an dieser aktuellen Disziplin.

Zwei Entwicklungen waren letztlich entscheidend für diesen Fortschritt:

1. Die Entwicklung leistungsfähiger Digitalrechner und die Entstehung der dazugehörigen Software in den fünfziger und sechziger Jahren, sowie
2. die Konstruktion von computergesteuerten Einkristall-Diffraktometern ebenfalls in den sechziger Jahren. Sie reduzieren erheblich die mühselige Meßarbeit am Kristall.

Wichtige Formeln der Röntgenstrukturanalyse und deren erste praktische Anwendung waren zum Teil schon sehr lange vor diesen Entwicklungen bekannt. 1913 führte *W. L. Bragg*²⁾ die erste röntgenographische Strukturbestimmung durch. 1921 formulierte dann *P. P. Ewald*³⁾ sein geniales Konzept vom reziproken Gitter. Um 1925 benutzten *R. J. Havighurst* und *W. L. Bragg*⁴⁾ die Fourier-Synthese zur Berechnung einer dreidimensionalen Elektronendichte-Verteilung. 1934 führte *A. L. Patterson*⁵⁾ die nach ihm benannte "Patterson-Synthese" in die Röntgenographie ein. Um 1950 schließlich begann die Entwicklung der "direkten Methode", die hauptsächlich mit den Namen *D. Sayre*, *J. Karle* und *H. A. Hauptman*⁶⁾ verbunden ist. Die Bedeutung dieser Entwicklung wird durch die Verleihung des Chemie-Nobelpreises 1985 an *J. Karle* und *H. A. Hauptman* unterstrichen.

Doch nur die Entwicklung der Rechner und Diffraktometer hat die Röntgenstrukturanalyse in den letzten 15 Jahren zu einer Reife geführt, die es auch dem Chemiker erlaubt, routinemäßig diese Methode zur Klärung struktureller Probleme einzubinden.

Als Grenzgebiet zwischen Chemie, Physik, Mathematik, Informatik und Kristallographie eröffnet die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse allen Chemikern vielfältige neue Erkenntnisse. So hilft sie nicht nur den "Jägern und Sammlern"* , die unerwartete Verbindungen erhalten haben, sondern auch dem systematisch arbeitenden Chemiker, der seine Verbindungen genau strukturell charakterisieren möchte. Unter der Voraussetzung, daß von der zu untersuchenden chemischen Verbindung definierte Einkristalle

* Im Fachbereich Chemie der Universität Hamburg gebräuchliche Bezeichnung für Chemiker, die unsystematisch Forschungsergebnisse einsammeln.

gewonnen werden können, lassen sich heutzutage mit vertretbarem Zeit- und Personalaufwand genaue Informationen über die Konstitution, Konformation und sogar absolute Konfiguration erhalten.

Das klassische Beispiel für die Aufklärung einer Konstitutionsformel mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse ist die Strukturermittlung des Vitamin B₁₂ durch *Dorothy C. Hodgkin et al.*⁷⁾ in den Jahren von 1948 bis 1955⁸⁾. Die Bestimmung der absoluten Konfiguration der Weinsäure wurde zum erstenmal durch *Bijvoet et al.*⁹⁾ am Beispiel des NaRb(+)-tartrats 1951 durchgeführt.

Aufgrund der Erfolge, die diese Methode in den letzten Jahrzehnten erzielt hat, ist es nicht erstaunlich, daß Chemiker im Zusammenhang mit einer vollständig durchgeführten, dreidimensionalen Röntgenstrukturanalyse gerne von einem "Strukturbeweis" reden, was auch die Beliebtheit der **ORTEP**-¹⁰⁾ und **SCHAKAL**-¹¹⁾Plots erklärt.

Ist die Röntgenstrukturanalyse damit der Weisheit letzter Schluß? * Sicherlich nicht, gilt doch nach wie vor die Einschränkung, daß die aus einem Beugungsexperiment gewonnenen Aussagen streng genommen nur für einen Einkristall gelten und eine Verallgemeinerung der Strukturergebnisse z. B. auf Lösungen nicht ohne weitere experimentelle Untersuchungen möglich ist. Auch muß immer wieder betont werden, daß die Molekülstruktur des Einzelmoleküls tatsächlich einer Mittelung über alle Moleküle des Kristalls entspricht. Weiterhin zeigen neuere Arbeiten von *Jagodzinski et al.*¹²⁾ über Fehlorderungen und diffuse Streuung, sowie *Shechtman* und *Levine*¹³⁾ über quasiperiodische Kristalle und deren Theorie, dass auf diesem Gebiet noch zahlreiche Probleme zu bewältigen sind.

In der vorliegenden Arbeit wird über die Entwicklung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse im Fachbereich Chemie der Universität Hamburg berichtet. Grundlagen dafür waren:

1. Beschaffung und Installation computergesteuerter Einkristall-Diffraktometer im Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, und zwar:
 - a) HILGER & WATTS (Y290) [im folgenden als "System (Y290)" bezeichnet] im Mai 1971 durch die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* (DFG), sowie:
 - b) SYNTEX P2₁ [im folgenden als "System P2₁" bezeichnet] im Mai 1977 durch das *Hochschulbau-Förderungsgesetz* (HBFG).
2. Bereitstellung leistungsfähiger Großrechner im Regionalen Rechenzentrum der Universität Hamburg, und zwar:
 - a) TELEFUNKEN TR 440 [im folgenden als "System TR 440" bezeichnet] im Mai 1971, sowie:
 - b) SIEMENS 7.882 [im folgenden als "System 7.882" bezeichnet] im August 1982.

* Nobelpreis für Chemie 1964.

* "Röntgenstrukturanalyse - der Weisheit letzter Schluß?" Workshop über Problemstrukturen von *G. M. Sheldrick*, Pfingsten 1982.

Der erste Teil der Arbeit beschreibt die Entwicklung und das Zusammenspiel der beiden in der Abteilung für Spezielle Anorganische und Analytische Chemie (Leiter: Prof. Dr. *E. Weiß*) installierten Diffraktometer, ohne die die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse nicht sinnvoll durchführbar ist. Weiterhin werden die für die Auswertung der Diffraktometermessungen wichtigen, auf dem neuen Großrechner SIEMENS 7.882 implementierten Programmsysteme vorgestellt und erläutert. Mit beiden Diffraktometern wurden im Fachbereich Chemie der Universität Hamburg über 800 Kristalle vermessen und mit den Auswertesystemen die entsprechenden Kristall- und Molekülstrukturen bestimmt und verfeinert. Die Ergebnisse dieser Messungen und Auswertungen sind in vielen Diplom- und Doktorarbeiten des Fachbereichs Chemie dokumentiert, sowie in zahlreichen Publikationen veröffentlicht.

Im zweiten Teil wird anhand von Strukturuntersuchungen an zwei Substanzklassen aus dem Bereich der bioanorganischen und der organischen Chemie beschrieben, wie mit dem entwickelten Meß- und Auswertesystem im einzelnen gearbeitet werden kann.

Aus der Bioanorganischen Chemie/Biochemie wurden vier Derivate des Vitamin B₁₂ untersucht. Während es beim Faktor A (2-Methyladeninyl-cyanocobamid) und der Cobalamin-monocarbonsäure (*E*₂ bzw. *cMS*₁) um die Konstitution dieser Verbindungen ging, sollten die beiden erstmalig von *R. Bieganowski* dargestellten Phosphito-Derivate des Vitamin B₁₂ strukturanalytisch charakterisiert werden.

Aus der organischen Chemie wurde - in Zusammenarbeit mit *P. Köll* von der Universität Oldenburg - die Klasse der 3,6-Anhydrohexofuranosen untersucht. Von acht insgesamt möglichen isomeren Methyl-3,6-anhydrohexofuranosiden konnten sechs röntgenographisch konformativ bestimmt werden.

Die zwei Substanzklassen wurden auch deswegen ausgewählt, weil an ihnen die Vielfalt und Möglichkeiten, aber auch die Grenzen der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse aufgezeigt werden können.

2 Überblick über die Methode der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse

2.1 Vergleich Mikroskop - Einkristall-Röntgenstrukturanalyse

Ziel der Röntgenstrukturanalyse für den Chemiker ist es, ein “Abbild” der Atomanordnung “seines” Moleküls innerhalb des Kristalls zu erhalten. Anschaulich läßt sich die Methode gut mit den physikalischen Vorgängen in einem Mikroskop vergleichen*. In der Abbildung 1 ist der optische Vorgang in einem Mikroskop schematisch dargestellt:

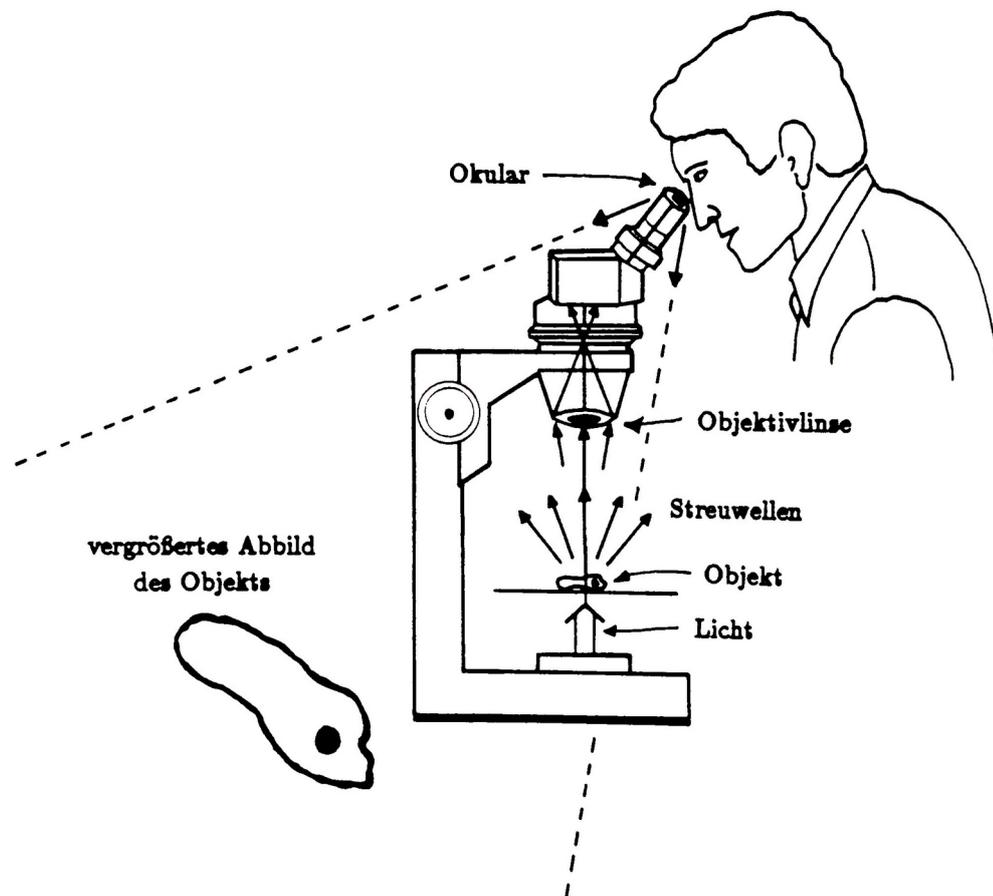


Abb. 1: Schematische Darstellung eines Mikroskopes.

In einem Lichtmikroskop wird das zu untersuchende Objekt von Licht durchstrahlt, wobei Streuwellen entstehen. Diese werden dann durch die Objektivlinse phasenrichtig zum Bild überlagert, das durch das Okular weiter vergrößert betrachtet werden kann. Je näher die Objektivlinse dabei am Objekt ist, desto lichtintensiver ist das Bild, weil damit

* Die Idee für diesen Vergleich entstammt dem Buch: “*Crystal Structure Analysis: A Primer*”¹⁴⁾ von J. P. Glusker und K. N. Trueblood. Dieses Buch eignet sich hervorragend als Einführung in die Methode der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse.

der Winkel, der die Streuwellen einfängt, größer wird. Das Auflösungsvermögen eines Mikroskopes liegt bekanntlich in der Größenordnung der Wellenlänge des verwendeten Lichtes (ungefähr $5000 \text{ \AA} \cong 500 \text{ nm}$). Die Entstehung des vergrößerten Abbildes kann mathematisch durch eine Fourier-Synthese beschrieben werden.

In der Röntgenstrukturanalyse ist das zu untersuchende Objekt meist ein Einkristall. Hier werden aber Röntgenstrahlen als "Licht" verwendet, deren Wellenlänge im Bereich von 0.5 bis 2.0 \AA liegt. Für dieses Licht ist die Verwendung von Linsen nicht möglich, weil der Brechungsindex für alle Stoffe sehr nahe bei eins liegt. Da aber die Wirkung der Linse mathematisch bekannt ist, kann sie numerisch rechnerisch simuliert werden. Voraussetzung dafür ist, daß das dreidimensionale Beugungsmuster elektronisch oder auch photographisch aufgezeichnet wird. Leider geht aber bei dieser "Messung" eine wichtige Information verloren, nämlich die Phasenbeziehung zwischen den verschiedenen gebeugten Strahlen. Jedoch kann dieses "Phasenproblem" heutzutage mit Hilfe eines Computers und eines Kristallographen in den meisten Fällen gelöst werden. Der Computer wirkt vor allem als gewaltiger Rechenverstärker.

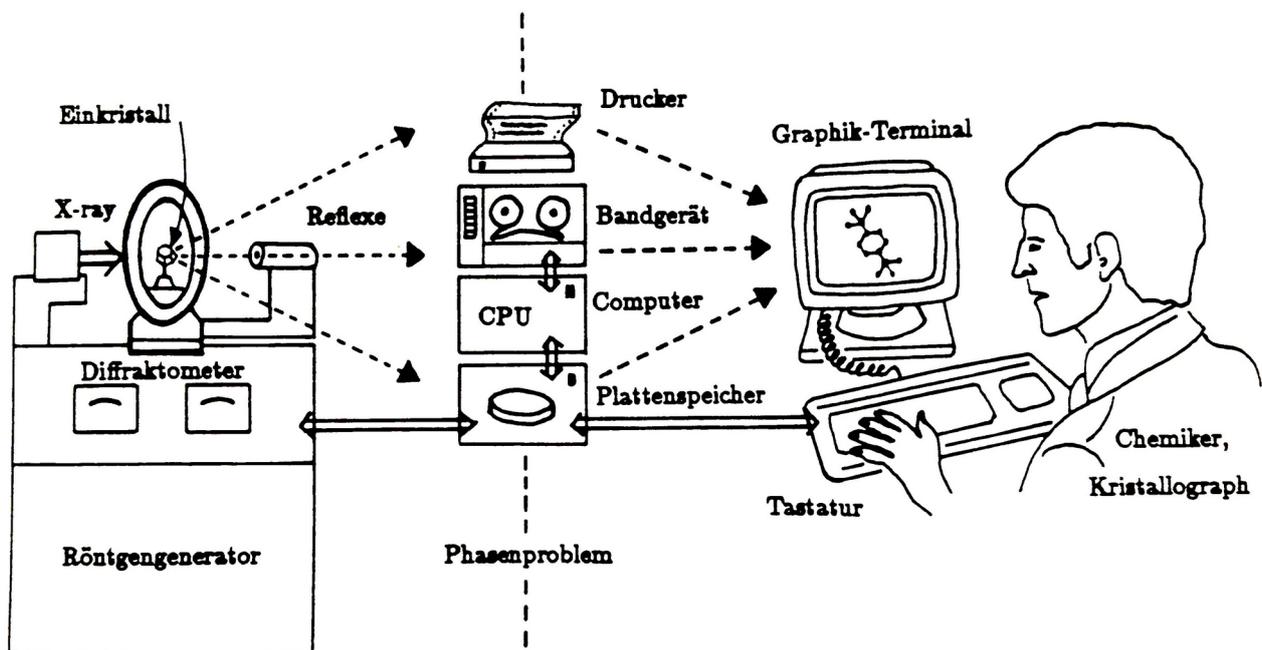


Abb. 2: Schematische Darstellung der Röntgenstrukturanalyse.

Wie die Abbildung 2 zeigt, ist das Ergebnis einer Röntgenstrukturanalyse ein zwei-dimensionales, meist sogar farbiges Kalotten- oder Kugelstab-Modell auf dem Bildschirm eines Graphikterminals oder auf einem Plotter. Obwohl hier nur als flaches

Abbild wiedergegeben, ist das Ergebnis dennoch dreidimensional räumlich*. Da die Beugung der Röntgenstrahlen nämlich an den Elektronen der Atome in der Elementarzelle erfolgt, liefert die ebenfalls mit dem Computer berechnete Fourier-Synthese eine dreidimensionale Elektronendichteverteilung in der Elementarzelle. Diese Tatsache wird durch Erhöhung der Meßgenauigkeit inzwischen dazu verwendet, sogenannte Elektronen-Deformationsdichten¹⁵⁾ zu berechnen, die damit einen direkten experimentellen Zugang zur Beschreibung chemischer Bindungen liefern¹⁶⁾.

Es soll hier aber auch deutlich auf die Unterschiede beider Verfahren hingewiesen werden¹⁷⁾. In der Röntgenstrukturanalyse kann ein isoliertes Molekül nicht abgebildet werden, weil die Wechselwirkung der Röntgenstrahlen mit den Elektronen eines einzigen Moleküle viel zu gering ist. Die Streuwellenverteilung eines Moleküls ist auch mit dem empfindlichsten Detektor nicht registrierbar.

Ein weitere Schwierigkeit ist bei den gegebenen Vergrößerungsverhältnissen das "Auffinden" eines isolierten Moleküle und dessen Fixierung. Bei der Beschreibung der Röntgenstrukturanalyse wurde schon erwähnt, daß das zu untersuchende Objekt ein Einkristall ist. Eine notwendige Bedingung für das Gelingen eines Röntgenbeugungsexperimentes ist tatsächlich, daß von der Verbindung definierte Einkristalle erhalten werden können. Hiermit löst die Natur die beiden oben erwähnten Probleme, denn das fundamentale Merkmal des festen, kristallinen Zustandes ist sein hoher Ordnungsgrad.

Ein Einkristall ist eine bestaunenswerte und wunderbare Leistung der Natur. Sind doch in einem solchen Kristall Millionen und Abermillionen (ungefähr 10^{18}) identischer Moleküle fast unendlichfach periodisch angeordnet! Dadurch werden die Moleküle, abgesehen von Temperaturschwingungen, starr fixiert und die Intensität der Streuwellen eines einzelnen Moleküls wird um den Faktor der Zahl der gleichartig angeordneten Moleküle "verstärkt". Erst diese Wiederholung des einzelnen Motive der Struktur durch den gesamten Kristall hindurch führt tatsächlich zu dem besonderen Beugungseffekt. Das Ergebnis der Darstellung eines Einzelmoleküls auf dem Bildschirm entspricht also tatsächlich einer Mittelung über alle Moleküle des Kristalle, wodurch auch leicht "Fehlordnungen"¹²⁾ mit ins Spiel kommen können.

Ein weiterer wichtiger Unterschied zum Mikroskop besteht darin, daß die Streustrahlen nicht kontinuierlich über den gesamten Raum verteilt sind, sondern auf diskrete Raumrichtungen beschränkt sind. Erst diese Tatsache erlaubt es, einen Einkristall mit einem Diffraktometer zu vermessen. Aus der Geometrie des Beugungseffektes kann dabei auf die Elementarzellen-Geometrie bzw. auf die Geometrie der Motivwiederholung im Kristall geschlossen werden. Um das Motiv selbst zu bestimmen, müssen aber auch

* Es gibt Geräte, sogenannte Stereoskope, die es erlauben, mit Hilfe von Stereo-Zeichnungen¹⁰⁾ einen perfekten räumlichen Eindruck von dem zu untersuchenden Molekül zu erzeugen. Ebenfalls hervorragend geeignet ist das Stereo-Monokel der Firma *F. Forster*, Randenstr. 220, Schaffhausen, Schweiz.

noch die einzelnen Intensitäten vermessen werden. Beide Messungen werden heutzutage auf computergesteuerten Einkristall-Diffraktometern mehr oder weniger “automatisch” durchgeführt.

Eigentlich müßten bei der Vermessung des Einkristalls auch die Phasenverschiebungen der Reflexe registriert werden. Dies ist aber bei Verwendung von klassischen Röntgenröhren, wie sie heute in der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse üblich sind, prinzipiell nicht möglich. Erst mit Hilfe eines “Röntgenlasers”, der noch nicht erfunden ist, werden die Phasen der gebeugten Strahlen experimentell zugänglich.

2.2 Grundlagen und wichtige Definitionen

Die kristallographisch, physikalischen Grundlagen, sowie der mathematische Formalismus der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse sind in zahlreichen Lehrbüchern und in vielen Publikationen abgehandelt worden¹⁸⁻²⁵⁾. Dennoch sollen hier zum besseren Verständnis einige kristallographische Terme und röntgenographische Begriffe, so weit sie für das Verständnis wichtig sind, gegeben werden. Eine Liste der in dieser Arbeit verwendeten Symbole findet sich im Anhang A.

Absolute Konfiguration. Die räumliche Anordnung eines \Rightarrow *Enantiomeren*, die unabhängig von irgendwelchen Achsensystemen ist. Die absolute Konfiguration eines Enantiomeren ist verschieden von der Konfiguration des entsprechenden Spiegelbildes. Bild und Spiegelbild lassen sich nicht ineinander überführen.

Absorption. Schwächung der Röntgenstrahlen beim Durchgang durch einen Kristall. Für diese Schwächung gilt das Absorptionsgesetz: $I = I_0 \cdot e^{-\mu t}$, wobei μ der lineare Absorptionskoeffizient ist und t die Weglänge durch den Kristall repräsentiert. Die Absorption ist auch abhängig von der Wellenlänge λ der verwendeten Röntgenstrahlung.

Anisotropie. Richtungsabhängigkeit physikalischer Eigenschaften in Kristallen.

Asymmetrische Einheit. Kleinster Teil der \Rightarrow *Kristallstruktur*, der keine kristallographische Symmetrie mehr besitzt.

Atomparameter. Komponenten des Ortsvektor, die die Position eines Atoms in der \Rightarrow *Elementarzelle* angeben, bezogen auf ein Koordinatensystem im Kristall (Kristallraum), dessen Achsen parallel zu den Translationsvektoren **a**, **b** und **c** verlaufen.

Atomformfaktor. Faktor, der die Tatsache berücksichtigt, daß Atome eine räumliche Ausdehnung haben.

Ausbreitungskugel. Kugel, die bei der verwendeten Wellenlänge λ , die Zahl aller theoretisch möglichen Reflexe enthält. Der Radius dieser Kugel beträgt $2/\lambda$ (\Rightarrow *Ewaldsche Lagekugel*).

Beugung. (engl. *diffraction*) Ist die bei jeder Welle auftretende Abweichung von der Geradlinigkeit der Ausbreitung, falls es sich um begrenzte Strahlenbündel handelt.

Braggsche Gleichung. Der Beugungseffekt eines Einkristalls kann nach Bragg auch als "Reflexion" gedeutet werden. Die Braggsche Gleichung lautet:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta,$$

wobei n die Ordnung, λ die Wellenlänge des Röntgenstrahls, d der Abstand zweier benachbarter Netzebenen und θ der Glanzwinkel bedeuten.

Bravais-Gitter. Eines von 14 möglichen Punktgittern.

Chiralität. (von griech. χείρ [cheir] Hand). Moleküleigenschaft, die besagt, daß Bild und Spiegelbild des Moleküls nicht überlagert werden können (\Rightarrow *Absolute Konfiguration* und \Rightarrow *Enantiomere*).

Datenreduktion. Rechnerische Behandlung der Meßdaten eines Diffraktometers, wie z. B. die Mittelung symmetrieverwandter Reflexe.

Differenz-Synthese. \Rightarrow *Fourier-Synthese*, in der die *Fourier*-Koeffizienten durch die Differenzen zwischen beobachteten und berechneten Strukturamplituden ersetzt sind.

Diffraktometer. Instrument zur Messung des Beugunseffektes.

Direkte Methoden. Mathematisch kristallographische Methoden zur direkten Bestimmung der Phasen einer Struktur aus den gemessenen Intensitäten (normalisierten Strukturamplituden).

Elektronendichte. Zahl der Elektronen pro Einheitsvolumen (meist in [Elektronen/Å³]).

Elementarzelle. Fundamentaler Baustein der Kristallstruktur. Durch unendlichfache Translation entlang der drei Basisvektoren **a**, **b** und **c**, die diesen Baustein beschreiben, wird die Kristallstruktur wiedergegeben.

Enantiomere. Stereoisomere, die eine Bild-Spiegelbild-Beziehung zueinander haben.

Enantiomorphie. Phänomen der Bild-Spiegelbild-Beziehung. Quarzkristalle z.B. können in zwei spiegelbildlichen (“enantiomorphen”) Formen kristallisieren.

Ewaldsche Lagekugel. (engl. *sphere of reflection*) Geometrische Konstruktion, die den Beugungseffekt im reziproken Raum erklärt. Im Mittelpunkt der Lagekugel mit dem Radius $1/\lambda$ (Dimension: Å⁻¹) bzw. 1 (Dimension: r. l. u.) liegt der Einkristall. Der Ursprung des zugehörigen reziproken Gitters liegt dort, wo der Primärstrahl, der entlang dem Durchmesser verläuft, die Lagekugel verläßt. Ein “Reflex” tritt dann auf, wenn bei der Drehung des Kristalle, ein reziproker Gitterpunkt des dazu synchron drehenden reziproken Gitters die *Ewaldsche* Lagekugel schneidet.

Fehlordnung. Diskontinuität in der periodischen Wiederholung (Anordnung) der internen Molekülstruktur im Kristall.

Fourier-Synthese. Da sich die Atome der Elementarzelle im Gitter periodisch in allen drei Raumrichtungen wiederholen, ist damit auch die Elektronendichte ρ eine periodische Funktion. Solche Funktionen können nach *Fourier* durch sogenannte *Fourier*-Reihen beschrieben werden. Es gilt:

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} F(hkl) \cdot \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)]$$

Es bedeutet:

$$\begin{aligned}\rho &\hat{=} \text{Elektronendichte [Elektronen/\AA}^3\text{]}, \\ xyz &\hat{=} \text{fraktionelle Koordinaten [dimensionslos]}, \\ V &\hat{=} \text{Volumen der Elementarzelle [\AA}^3\text{]}, \\ hkl &\hat{=} \text{Millersche Indizes [dimensionslos]}, \\ i &\hat{=} \text{Imaginäre Einheit,} \\ F(hkl) &\hat{=} \text{Strukturfaktor, hier } \textit{Fourier}\text{-Koeffizient [Elektronen]}.\end{aligned}$$

Sind die Strukturfaktoren bekannt (das Phasenproblem muß gelöst sein), dann kann die obige *Fourier*-Reihe dazu benutzt werden, die Elektronendichte in der Elementarzelle zu berechnen. Eine solche Summation nennt man auch *Fourier*-Synthese.

Fraktionelle Koordinaten. Synonym für \Rightarrow *Atomparameter*. Dienen auch zur Beschreibung eines beliebigen Punktes in der Elementarzelle.

Gitterkonstanten. Länge bzw. Betrag der drei Basisvektoren **a**, **b** und **c**. Sie bilden die \Rightarrow *Elementarzelle* (meist in Å oder pm).

Goniometer. Instrument zur Winkelmessung.

Goniometerkopf. Dient zur Orientierung bzw. Zentrierung des zu untersuchenden Einkristalls im Mittelpunkt des Diffraktometers.

Isomorphie. Ähnlichkeiten der Kristallform, der Gitterkonstanten und der Struktur zwischen Verbindungen verschiedener Zusammensetzung.

Isotropie. Eigenschaften von Kristallen, die nicht richtungsabhängig sind.

Kleinste-Fehlerquadrat-Methode. Mathematische Methode zur Anpassung von berechneten an beobachtete Werte. Bei diesem von *Gauß* eingeführten Verfahren wird die Summe der quadratischen Abweichungen zwischen beobachteten und berechneten Größen minimalisiert. In der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse ist diese Methode meist das rechen- und zeitaufwendigste Verfahren.

Koordinatensystem. Mathematisches System zur Beschreibung von Punkten im Raum mit Hilfe von Koordinatenachsen.

Kristall. Festkörper, der durch (dreidimensionale) räumliche Periodizität von Atomen, Ionen oder Molekülen ausgezeichnet ist.

Kristallgitter. Kristalle bestehen aus Atomen, Ionen oder Molekülen, die periodisch mit derselben Orientierung in der gesamten Struktur vorkommen. Besonders für Symmetriebetrachtungen ist es oft ausreichend, z. B. die Atome eines Moleküls zu einer Gruppe zusammenzufassen, die durch einen Punkt repräsentiert wird. Die Sammlung dieser Punkte, die gleiche Umgebung besitzen, formen ein Gitter, das Kristallgitter.

Kristallraum. Der durch die Gittervektoren \mathbf{a} , \mathbf{b} und \mathbf{c} aufgespannte Raum wird auch als Kristallraum bezeichnet.

Kristallstruktur. Die gegenseitige räumliche Anordnung von Atomen, Ionen oder Molekülen in der Elementarzelle.

Kristallsystem. System zur Klassifizierung von Kristallen aufgrund von Symmetrieeigenschaften. Es gibt sieben Kristallsysteme: triklin, monoklin, orthorhombisch, tetragonal, trigonal, hexagonal und kubisch.

Matrix. Rechteckiges, bzw. quadratisches Zahlenschema in der Mathematik zur Beschreibung von Abbildungen und \Rightarrow *Transformationen*.

Millersche Indizes. Eine Netzebenenschar im Kristallgitter wird durch die drei Indizes h , k und l beschrieben. Die drei Gitterachsen der Elementarzelle werden von den parallelen Ebenen der Netzebenenschar mit dem interplanaren Abstand a/h , b/k und c/l geschnitten. In den Millerschen Indizes ist die Ordnung n der Beugung enthalten (\Rightarrow *Braggsche Gleichung*).

Monochromator. Meist ein Graphit-Kristall zur Erzeugung einer Röntgenstrahlung mit nur einer einzigen Wellenlänge.

Netzebene. Eine Ebene, die mit Atomen (Gitterpunkten) besetzt ist, bezeichnet man als Netzebene.

Orthogonales System. Ein \Rightarrow *Koordinatensystem* in dem die Koordinatenachsen rechtwinklig aufeinander stehen.

Orthonormiertes System. Ein \Rightarrow *orthogonales System*, in dem zusätzlich auf allen Achsen die gleiche Metrik (Norm, Länge) gilt.

Patterson-Synthese. *Fourier-Synthese*, in der die Quadrate der \Rightarrow *Strukturamplituden* als *Fourier-Koeffizienten* aufsummiert werden. Es gilt:

$$P(uvw) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} |F(hkl)|^2 \cdot \exp[-2\pi i(hu + kv + lw)] .$$

Unter der Voraussetzung, daß das *Friedelsche Gesetz* erfüllt ist, kann diese Formel²⁶⁾

$$P(uvw) = \frac{1}{V} [|F(000)|^2 + 2 \cdot \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} |F(hkl)|^2 \cdot \cos 2\pi(hu + kv + lw)]$$

umgeschrieben werden. Da die Werte von $|F(hkl)|^2$ aus den Intensitäten direkt berechnet werden können, kann die *Patterson-Synthese* fast voraussetzungslos am Anfang jeder Strukturbestimmung berechnet werden. Die Maxima der *Patterson-Synthese*

repräsentieren Differenz-Vektoren zwischen den Atomen, bezogen auf einen gemeinsamen Ursprung. Die Höhe der Maxima ist proportional dem Produkt aus der Anzahl der Elektronen der beteiligten Atome.

Phase. Dient zur Beschreibung des Schwingungszustands einer Welle. Die Phase ist der Abschnitt von einem definierten Startpunkt bis zum ersten Wellenberg einer gegebenen Welle. Als Phase wird manchmal auch die Differenz zwischen zwei Wellenbergen zweier Wellen gleicher Frequenz bezeichnet. Die Phase ist eine dimensionslose Zahl und wird in Winkelmaß gemessen (Bogenmaß oder Grad).

Phasenproblem. Problem der Röntgenstrukturanalyse, für die experimentell zugänglichen \Rightarrow *Strukturamplituden* $|F(hkl)|$ den Phasenanteil $\varphi(hkl)$ zu bestimmen, damit die \Rightarrow *Strukturfaktoren* $F(hkl)$ für die Berechnung der \Rightarrow *Fourier-Synthese* bekannt sind:

$$F(hkl) = |F(hkl)| \cdot \exp[i\varphi(hkl)].$$

Punktgruppe. Gruppe von Symmetrieoperationen zur Beschreibung von Symmetrieeigenschaften von Molekülen, in der stets mindestens ein Punkt des Raumes fest bleibt. In der Kristallographie gibt es 32 Punktgruppen, die sogenannten *Kristallklassen*.

Raumgruppe. Die Gruppe der Symmetrieoperationen, die die Symmetrieeigenschaften einer Kristallstruktur genau beschreiben, wird als Raumgruppe bezeichnet. Es gibt insgesamt 230 dreidimensionale Raumgruppen. Diese sind in sieben \Rightarrow *Kristallsysteme* unterteilt.

Reflexion. In der Röntgenographie gebräuchliche Bezeichnung für einen gebeugten Strahl. Die Beugung kann nach *Bragg* als "Reflexion" gedeutet werden (\Rightarrow *Braggsche Gleichung*).

Reziprokes Gitter. Jedem Kristall kann ein reziprokes Gitter zugeordnet werden. Dieses Gitter wird durch die Vektoren \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* und \mathbf{c}^* aufgespannt, wobei gilt, daß \mathbf{a}^* senkrecht auf \mathbf{b} und \mathbf{c} , \mathbf{b}^* senkrecht auf \mathbf{a} und \mathbf{c} und \mathbf{c}^* senkrecht auf \mathbf{a} und \mathbf{b} stehen. Für die Länge dieser reziproken Gittervektoren gilt, daß sie umgekehrt proportional (daher der Name *reziprokes Gitter*) dem Netzebenenabstand der Ebenennormalen sind. Das reziproke Gitter kann mathematisch sehr elegant beschrieben werden:

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j^* = 1 \quad \text{für } i=j, \quad \text{sonst } \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j^* = 0, \quad i, j = 1, 2, 3.$$

Jeder Punkt im reziproken Gitter entspricht einer Netzebenenschar im Kristallgitter und umgekehrt. Mit Hilfe des reziproken Gitters läßt sich der Beugungseffekt besonders einfach geometrisch beschreiben.

Röntgenstrahlen. (engl. *X-rays*) Elektromagnetische Strahlung im Wellenlängenbereich von 0.1 bis 100 Å.

R-Wert. Gütefaktor zur Beschreibung der Korrektheit einer Kristallstruktur. Es sind zwei Definitionen gebräuchlich:

$$R = \frac{\sum |\Delta F|}{\sum |F_o|} = \frac{\sum \left| |F_o| - |F_c| \right|}{\sum |F_o|}$$

und

$$R_w = \sqrt{\frac{\sum w \left(\left| |F_o| - |F_c| \right| \right)^2}{\sum w |F_o|^2}}$$

mit:

$$w = \frac{1}{\sigma^2(|F_o|)}, \quad F_o \hat{=} \text{beobachteter und } F_c \hat{=} \text{berechneter Strukturfaktor.}$$

Schweratom-Methode. Methode zur Bestimmung von Phasen mit Hilfe der \Rightarrow Patterson-Synthese.

Strukturfaktor. Komplexe Zahl zur Beschreibung der Struktur in der Elementarzelle. Es gilt:

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^n f_j \cdot \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)]$$

mit:

$f_j \hat{=} \text{Atomformfaktor des } j\text{-ten Atoms [Elektronen]},$

$x_j y_j z_j \hat{=} \text{fraktionelle Koordinaten des } j\text{-ten Atoms [dimensionslos]},$

$j \hat{=} \text{Summationsindex},$

$n \hat{=} \text{Zahl der Atome in der Elementarzelle.}$

Temperaturfaktor. Parameter in dem Exponentialausdruck, der berücksichtigt, daß die Intensitäten der gebeugten Strahlen durch die Temperaturbewegung der Atome im Kristall geschwächt werden. Für eine isotrope Temperaturbewegung der Atome ist der Exponentialausdruck $\exp(-8\pi^2 U_{\text{iso}} \sin^2 \theta / \lambda^2)$, mit U_{iso} als Temperaturfaktor. Im anisotropen Falle enthält der Exponentialausdruck sechs Parameter, die dann eine ellipsoide Temperaturbewegung (Hauptachsentransformation) beschreiben. Es gilt:

$$\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{23}klb^*c^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{12}hka^*b^*)].$$

Symmetrie. Eigenschaft einer Figur (zweidimensional) oder eines Körpers (dreidimensional), nach einer bestimmten Bewegung oder Translation mit sich selbst zur Deckung zu kommen.

Symmetrieelement. Geometrisches Gebilde (z. B. Spiegelebene), an dem eine \Rightarrow *Symmetrieoperation* durchgeführt wird.

Symmetrieoperation. Die tatsächliche oder hypothetische Bewegung eines Körpers bis zu einer Stelle, an der der Körper eine von der ursprünglichen Stelle ununterscheidbare Erscheinung annimmt.

Transformation. Bezeichnung für eine mathematische Abbildung.

Translation. Eine Bewegung eines Körpers im Raum, in der alle Punkte des Körpers in eine Richtung bewegt werden.

Vektor. In der Mathematik und Physik eine gerichtete Größe, oft repräsentiert durch einen Pfeil. Element eines Vektorraums.

Vierkreis-Diffraktometer. Instrument, mit dem die *Braggschen* Reflexe nach Geometrie und Intensität untersucht werden können. Es ist aus vier ineinander gestellten Kreisen aufgebaut, die zur Bewegung des Zählrohrs und des Einkristalls dienen.

3 Entwicklung der Röntgenstrukturanalyse im Fachbereich Chemie

3.1 Allgemeine Bemerkungen

Als im Jahre 1971 auf Antrag der Professoren *E. Weiß* (Institut für Anorganische und Angewandte Chemie) und *H. Saalfeld* (Mineralogisch-Petrographisches Institut) das erste Einkristall-Diffraktometer* im Fachbereich Chemie installiert wurde, existierte weder ein geeignetes Datenreduktionprogramm noch war ein brauchbares *Fourier*-Programm vorhanden. So war eine der ersten Aufgaben die Bereitstellung geeigneter Programme²⁶⁾ für den damals ebenfalls neu installierten Großrechner TR 440. Die Programme wurden aus internen Gründen (Compiler usw.) in der problemorientierten Programmiersprache ALGOL 60 geschrieben. Hauptziel war dabei, zusammen mit den ebenfalls beschafften und vorhandenen Programmen MULTAN²⁷⁾ und LSAM²⁸⁾ und dem LSQ-Programm ORXFLS²⁹⁾ ein möglichst flexibles System zu erhalten, wobei aber der Umgang mit den unterschiedlichen Ein-Ausgabeformaten für FORTRAN und ALGOL sehr hinderlich war. Weiterhin erwiesen sich die Einzelschritte der Strukturauswertung als zu unübersichtlich.

Es wurde daher schon frühzeitig – auch aus didaktischen Gründen – nach einem einheitlichen Programmsystem Ausschau gehalten. Dabei sollten die folgenden Bedingungen erfüllt sein:

- Große Flexibilität
- Einfache formatfreie Eingabe
- Benutzerfreundlichkeit
- Alle Raumgruppen in allen Aufstellungen
- Datenreduktion mit numerischer Absorptionskorrektur
- Direkte Methoden
- *Fourier*- und *Patterson*-Synthesen mit Peaksearch
- Flexible LSQ-Methoden mit “constraints and restraints”
- “Rigid group refinement”
- Ausdruck der Strukturaktoren usw.

Diese Forderungen wurden in idealer Weise von dem Programmsystem SHELX³⁰⁾ von *G. M. Sheldrick* (damals Cambridge, jetzt Göttingen) erfüllt. Es ist daher nicht verwunderlich, wenn ab 1975 nach anfänglichen Testrechnungen sehr intensiv mit diesem System im Fachbereich Chemie gearbeitet wurde.

Als im Mai 1977 das zweite Einkristall-Diffraktometer im Fachbereich Chemie installiert wurde (nach Hochschulbau-Förderungsgesetz), erhöhte sich die Zahl der vermessenen Kristalle durch die größere Leistungsfähigkeit des Systems *P2₁* und durch

* Das Diffraktometer wurde nach dem “Normalverfahren“ von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* (DFG) bewilligt, ab 1979 Eigentum der Universität Hamburg.

die gemeinsame Aufstellung beider Diffraktometer in einem Raum³³⁾ erheblich, was wiederum einen erhöhten Bedarf an Rechenleistung bei der Strukturauswertung erforderte. Dieser Bedarf konnte nur durch den Einbau eines zweiten Prozessors in das System TR 440 und durch systematische Ausnutzung und Anwendung der Möglichkeiten des SHELX Programmsystems gedeckt werden.

Weiterhin wurde versucht, die beiden Diffraktometersysteme in Richtung auf flexibelste Anwendbarkeit des SHELX Systems zu optimieren. So wurde das Programm DATRED²⁶⁾ durch das verbesserte Programm ALDASO³¹⁾ ersetzt. Später kam noch das wichtige Programm DATEX³²⁾ dazu. Das Programm ALDASO ist in ALGOL 60, das Programm DATEX in FORTRAN IV geschrieben.

Leider wurde die Entwicklung eines einheitlichen Systems dadurch erschwert, daß im Jahre 1982 anstelle des veralteten Systems TR 440 der neue Großrechner SIEMENS 7.882 im Regionalen Rechenzentrum der Universität Hamburg installiert wurde. Auf diesem neuen Großrechner gibt es keinen vernünftigen ALGOL-Compiler und auch keinen brauchbaren Lochstreifenleser, so daß das bewährte Datenreduktionsprogramm ALDASO³¹⁾ durch große Systemänderungen am HILGER & WATTS (Y290) Diffraktometer ersetzt werden mußte. Es wurden — wie später gezeigt wird — die Datenreduktionsmöglichkeiten des SHELX Programmsystems genutzt (siehe Kapitel 3.2.3, Seite 40).

Im folgenden soll nun beschrieben werden, wie das Gesamtsystem, bestehend aus den beiden Diffraktometern und den System-, Auswerte- und Zeichenprogrammen im Fachbereich Chemie aufgebaut wurde. Diese Darstellung beginnt bei dem inzwischen über 15 Jahre alten Einkristall-Diffraktometer HILGER & WATTS (Y290), das auch noch heute hervorragende Meßdatensätze erzeugt.

3.2 Das HILGER & WATTS (Y290) Diffraktometer

3.2.1 Entwicklung der Hardware

Das HILGER & WATTS (Y290) System gehört zu den Vierkreis-Einkristalldiffraktometern der ersten Generation³⁾. Das eigentliche Diffraktometer ist eine Konstruktion von *U. W. Arndt*³⁴⁾ und besitzt als einziges (käufliches) System eine direkte Winkelablesung (*Moiré-Fringe-Technik*) auf allen vier Kreisen. Diese Konstruktion erlaubt genaueste Positionierung und hohe Fahrgeschwindigkeiten von 1200°/min (keine Schrittmotoren). Die Übersetzungsgetriebe sind aber nicht federverspannt; deshalb sind sehr schnelle Scans ($> 12^\circ/\text{min} \equiv 0.1 \text{ sec/Schritt}$) meßtechnisch nicht sinnvoll. Im neuen Programm NDC für die Datensammlung ist deswegen die maximale Scangeschwindigkeit auf $12^\circ/\text{min} \equiv 0.1 \text{ sec/Schritt}$ festgesetzt worden (siehe Kapitel 3.2.3, Seite 39).

Die Steuereinheit dieses Systems bestand aus einem Computer PDP8/I mit 4 K 12-Bit-Worte und einer Festkopffplatte DF32 (im folgenden kurz als "DF32" bezeichnet) der Firma. DEC. Zum Zeitpunkt der Beschaffung des Systems (Y290) war aber die Platteneinheit noch nicht eingebaut. Die Hardware des Diffraktometers zum damaligen Zeitpunkt ist in der folgenden Abbildung wiedergegeben:

Blockdiagramm des
HILGER und WATTS (Y290)

(Konfiguration Mai 1971)

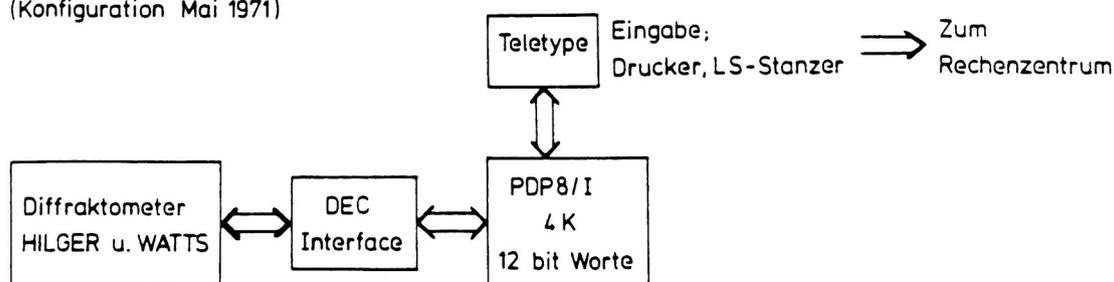


Abb. 3: Das HILGER & WATTS (Y290) Diffraktometer zum Zeitpunkt der Installation.

Die Steuer-, Auswerte- und Meß-Software [(Version: LOAD I (Juni 1968) und LOAD II (Oktober 1968)] existierte nur in binärer Form auf 8-Kanal Lochstreifen. Die Eingabe dieser Software (das Laden) erfolgte mit Hilfe des 8-Kanal Lochstreifenlesers mit 10 Zeichen/sec. Damit dauerte das Laden nach einem Computer- oder Bedienungsfehler über 20 min.

Die Bestimmung der Elementarzeldimensionen mußte vor der Vermessung mit Drehkristall- und Weissenberg-Aufnahmen durchgeführt werden. Das Auffinden der "richtigen" Orientierungsmatrix, die Verfeinerung der Gitterkonstanten und die anschließende Messung des Kristalls auf dem Diffraktometer war mit nur 4 Kernspeicher

entsprechend kompliziert und zeitaufwendig. Die Datenaufzeichnung und -sicherung geschah während der Messung über den 8-Kanal Lochstreifenstanzer. Immerhin gelang es in der Zeit von Mai bis Dezember 1971 elf Kristalle mit über 25 000 Reflexen zu vermessen.

Die folgende Abbildung zeigt das System (Y290) im Januar 1972, nachdem die Platteneinheit DF32 eingebaut worden war.

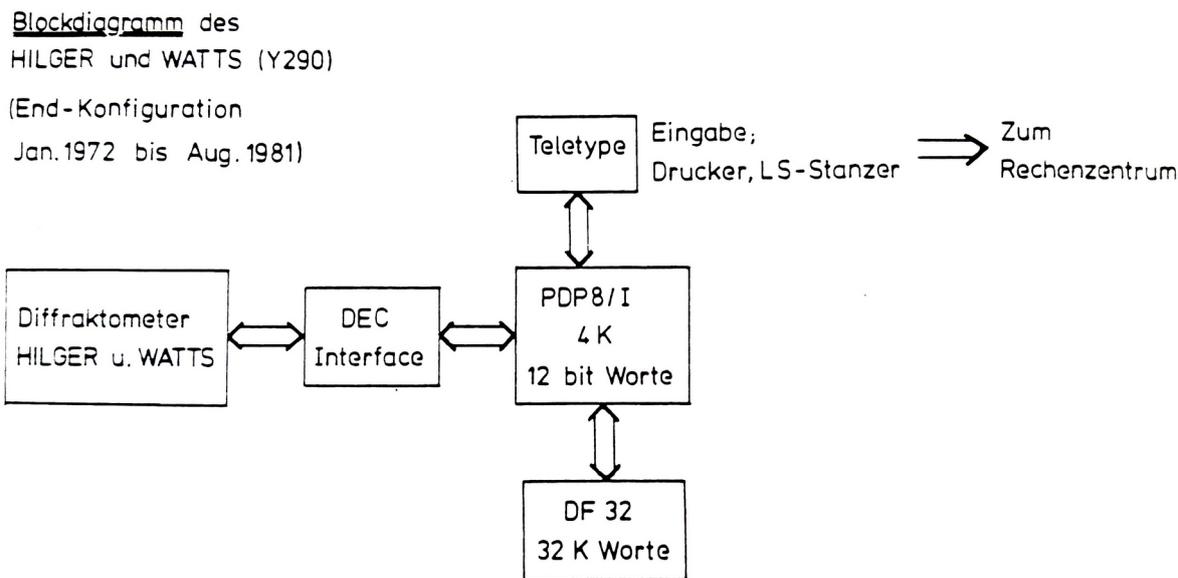


Abb. 4: Das HILGER & WATTS (Y290) Diffraktometer von Januar 1972 bis August 1981.

Nach dem Einbau der Platte ergaben sich erhebliche Verbesserungen in der Anwendung der Meßroutinen, doch war die für das Plattensystem entwickelte Software insgesamt nicht genügend ausgereift. Der Umfang der "neuen" Steuer- und Auswertesoftware betrug ungefähr 20 K 12-Bit-Worte, wovon 16 K in dem schreibgeschützten Bereich der DF32 gespeichert waren. Diese Software war relativ komfortabel, besaß aber noch viele Fehler. Ein weiterer entscheidender Nachteil war, daß auch diese Software nur aus binären Maschinenprogrammen (sogenannten SAVE-Files) bestand. Es gab weiterhin kein geeignetes Betriebssystem, keinen Assembler und keinen Text-Editor. Fehlerbeseitigungen und Programmänderungen waren damit entsprechend mühselig und zeitaufwendig.

Die Meßdaten wurden wie in der ersten Ausbaustufe auf 8-Kanal-Lochstreifen aufgezeichnet. Das Einschalten von Schwächungsfiltern wurde durch entsprechende Flags (z. B. ...ATT3) angezeigt, die Aufzeichnung von Reflexprofilen war sehr umständlich. Die Daten-Lochstreifen wurden auf dem Großrechner TR 440 des Regionalen Rechenzentrum der Universität Hamburg mit den Programmen DATRED²⁶⁾ bzw. ALDASO³¹⁾ ausgewertet.

In dieser Ausbaustufe wurden bis August 1981 immerhin über 250 Kristalle (Meßreihen) mit mehr als 750 000 Reflexen vermessen. Die Ergebnisse dieser Messungen und Auswertungen sind in vielen Diplom- und Doktorarbeiten des Fachbereichs Chemie dokumentiert, sowie in zahlreichen Publikationen veröffentlicht. Auch die Forschungsberichte der Universität Hamburg³⁵⁾ geben sehr gut Aufschluß über die Meßaktivität auf diesem Diffraktometer.

Leider fiel im August 1981 die DF32 aus. Die Platte wurde ausgebaut und nach München in die DEC Reparaturzentrale geschickt. Die Firma DEC machte ein Reparaturangebot über 20 000,- DM ohne allerdings eine Garantie zu übernehmen, daß die reparierte Platteneinheit im Diffraktometer-System auch wirklich arbeiten würde. Da nach der Indienstellung des Systems *P2₁* im Jahre 1977 zu erkennen war, wie komfortabel Diffraktometer-Steuerprogramme sein können und auch abzusehen war, daß der Personalbedarf zur Bedienung der alten Konfiguration von Mai 1971 nicht erfüllt werden konnte, wurde beschlossen, das HILGER & WATTS (Y290) Diffraktometersystem nach zehn Betriebsjahren außer Dienst zu stellen.

Ende 1981 wurde dann der Abteilung ein Computer PDP8/E mit einem Kernspeicherumfang von 24 K Worte zu je 12-Bit, eine RK05j Wechselplatte mit 2.5 Mbyte Speicherkapazität, zwei TU56 DEC Tape und ein Lineprinter der Firma TELEPRINT von der Forschungsgruppe Prof. *Brunnstein* aus dem Fachbereich Informatik geschenkt. Damit war die Chance gegeben, das System (Y290) mit einem moderneren Rechner wieder in Betrieb zu nehmen.

Doch bevor mit Messungen begonnen werden konnte, mußten erhebliche Schwierigkeiten bewältigt werden. Zwar besitzt die PDP8/E den selben Instruktionssatz wie die PDP8/I, dennoch konnte die alte DF32 Overlay-Software nicht direkt übernommen werden, weil dort Plattentransfer-Befehle eingebaut waren, die für die modernere und größere RK05j nicht verständlich waren.

Eine weitere Schwierigkeit bestand im Anschluß des Diffraktometers an den neuen Rechner PDP8/E. Zwar ist — wie schon erwähnt — die Maschinsprache und damit auch der Assembler PAL III bzw. PAL8 fast identisch (“aufwärts” kompatibel), aber die interne Hardware der PDP8/E entspricht der neuen TTL Logik. Es mußte daher ein weiteres Interface für das HILGER & WATTS (Y290) Diffraktometer gebaut werden, das die alte DEC Logik (0V high, -3V low) auf die TTL Logik (+5V high, 0V low) umsetzte. Ein solches Interface wurde vom *Deutschen Elektronensynchrotron* (DESY), Hamburg, gebaut und im Februar 1982 in das PDP8/E Gehäuse eingesetzt und mit dem alten HILGER & WATTS Interface “verbunden” (Kosten: 4 000,- DM).

Die Funktionsfähigkeit des neuen Interfaces konnte sehr gut mit dem Maintenance-Programm MAIN, das bereits vorher in den neuen Rechner eingegeben worden war, getestet werden. Dieses Programm arbeitet ohne Plattenzugriffe und testet alle Funktionen wie z. B. Motorsteuerung, Datumspunkte, Fringe-signs und X-ray Accessories. Da dieses Programm einwandfrei arbeitete, konnte davon ausgegangen werden, daß das

Diffraktometer mit der PDP8/E steuerbar sein würde.

Das HILGER & WATTS (Y290) Diffraktometer-System hatte damit folgendes Aussehen:

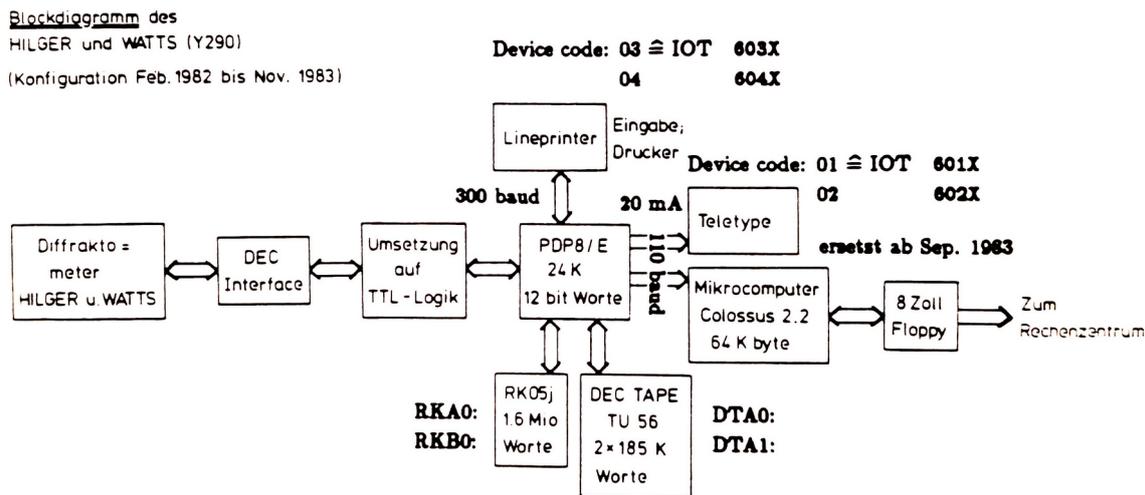


Abb. 5: Das HILGER & WATTS (Y290) Diffraktometer von Februar 1982 bis November 1983.

Bevor mit dieser Hardware-Konfiguration dann ab November 1982 gemessen werden konnte, mußten allerdings noch weitere Änderungen durchgeführt werden.

Die erste Schwierigkeit bestand in der Übertragung und dem Transfer der alten Software (20 K-Version) der DF32 auf den neuen Rechner, weil dieser keinen 8-Kanal Lochstreifen-Leser besaß. Die Software existierte nur — wie auch schon erwähnt — in Form von 17 binären Lochstreifen-Programmen (die letzte Systemversion war im September 1979 auf Lochstreifen kopiert worden!). Das *Deutschen Elektronensynchrotron* (DESY), Hamburg, vermittelte dann auch das Überspielen dieser 17 Lochstreifen-Programme auf DEC Tape mit einer funktionsfähigen PDP8/I mit Lochstreifenleser und DEC Tape. Nachdem die 17 Programme auf DEC Tape gespeichert waren, wurden sie mit dem neuen Betriebssystem OS/8 auf die System-Platte RKA0: transferiert.

Eine weitere Schwierigkeit, die vor der Wiederinbetriebnahme im November 1982 überwunden werden mußte, war der Anschluß der TELETYPE ASR33 an die PDP8/E zur Ausgabe der Datenlochstreifen, bzw. später zur Aufzeichnung der Daten auf Diskette. Der Rechner PDP8/E war bereits mit einem Drucker mit Eingabetastatur der Firma TELEPRINT verbunden. Dieses Gerät ist mit einem eigenen I/O-Controller (Device-code: 03 und 04, IOT-instructions: 603X und 604X) an den Rechner angeschlossen (Übertragungsrate: 300 baud $\hat{=}$ 30 Zeichen/sec). Die damals ebenfalls von der Forschungsgruppe Prof. *Brunnstein* übergebenen zwei TELETYPE I/O-Controller waren aber auf den selben Device-code 03 und 04 fest (programmiert) verdrahtet. Es

mußte also der Device-code geändert werden und gleichzeitig mußte die 20mA Stromschleife so ausgelegt werden, daß der Magnet des Lochstreifenstanzers genügend fest anzog, um den Daten-Lochstreifen stanzen zu können. Es wurde entschieden als Device-code: 01 und 02 (IOT-instructions: 601X und 602X) fest auf der Platine zu verdrahten (codieren).

Nach einer endgültigen Fein-Justage des Diffraktometers konnte mit all diesen Änderungen das System (Y290) am 22. November 1982 wieder in Betrieb genommen werden. Bis Ende April 1983 wurden dann 19 Lochstreifen-Messungen mit über 40 000 Reflexen erfolgreich durchgeführt.

Durch die Großrechnerumstellung im Regionalen Rechenzentrum der Universität Hamburg vom System TR 440 auf SIEMENS 7.882 war es ab Mai 1983 nicht mehr möglich, Daten-Lochstreifen einzulesen, weil der neue Lochstreifenleser nicht akzeptable Bedingungen besitzt. Das neue System SIEMENS 7.882 kann nur kurze Lochstreifen mit maximal 500 Reflexen bei langsamen Lesegeschwindigkeiten von 30 Zeichen/sec verarbeiten. Es wurde daher nach Auswegen für die Speicherung von Diffraktometerdaten gesucht. Als Lösung bot sich an, einen Mikrocomputer mit 8-Zoll Floppy-Laufwerk anstelle der TELETYPE ASR33 zu installieren. Erste Probemessungen mit einem solchen System (Colossus 2.2 Mikrocomputer, Software: *D. Zierahn*) im September 1983 waren erfolgreich. Zudem hatte diese Datenaufzeichnung den Vorteil, daß die 8-Zoll-Disketten direkt auf den "intelligenten" Terminals SIEMENS 6.611 lesbar waren. Damit konnten dann die Meßdaten des Diffraktometers auf den Großrechner transferiert werden (siehe Kapitel 3.2.3, Seite 42).

Messungen im Oktober und November 1983 zeigten aber, daß der Mikrocomputer als direkter Ersatz für die TELETYPE ungünstig angeschlossen war. Der Mikrocomputer mußte während der gesamten Meßzeit von manchmal mehr als einer Woche "mitlaufen". Weiterhin wurde je nach Parameter-Einstellung der Meßbedingungen ungefähr alle 1.5 min ein Reflex mit den sechs Werten: H K L UNT1 INT UNT2 auf die Diskette geschrieben. Dafür mußte die Meßdatei auf der Floppy im Directory gesucht, für das Beschreiben geöffnet und schließlich nach Ende der Ausgabe wieder geschlossen werden. Da außerdem kein Eingabeterminal für den Mikrocomputer vorhanden war, konnte die jeweilige Messung sehr schlecht überprüft werden.

Als im Mai 1983 durch einen Bedienungsfehler das DEC-Tape TU56 ausfiel, mußte ein "Backup"-Device (Ersatzgerät für System-Generierungen) beschafft werden. Die Firma DEC bot anstelle einer gebrauchten TU56 zum Preis von 4 500,- DM eine gebrauchte Festplatte RK05f mit 5 Mbyte Speicherkapazität zu einem Preis von 5 500,- DM an. Nachdem geprüft worden war, ob der Einbau einer solchen zweiten Platte technisch möglich ist, wurde dann entschieden, anstelle der Bandmaschine TU56 eine Platte RK05f zu kaufen. Diese Platte wurde im November 1983 in das System eingebaut. Gleichzeitig wurde auch ein Ein-Ausgabe-Terminal TELEVIDEO 910+ für den Mikrocomputer beschafft. Mit dieser Konfiguration ergab sich nun die Möglichkeit

alle Diffraktometer-Daten während der Messung auf der zusätzlichen Festplatte RK05f zu speichern. Damit ist der Mikrocomputer nur noch für den eigentlichen Datentransfer zum System 7.882 erforderlich. Der Mikrocomputer ist damit auch frei für andere Aufgaben wie zum Beispiel für Textverarbeitung oder als Terminal für CAS ONLINE.

Die Endausbaustufe des HILGER & WATTS (Y290) Diffraktometers ab November 1983 bis heute ist in der folgenden Abbildung gezeigt:

Blockdiagramm des
HILGER und WATTS (Y290)
(Konfiguration ab Nov. 1983)

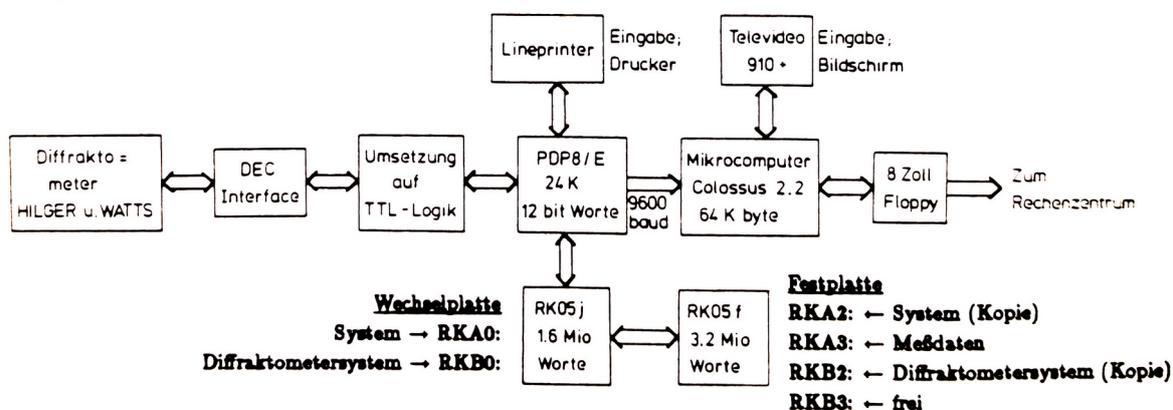


Abb. 6: Endausbaustufe des HILGER & WATTS (Y290) Systems.

In der zweiten Hälfte des Jahres 1983 wurde beschlossen, die Diffraktometer-Software noch einmal völlig umzustellen. Wie schon mehrmals erwähnt, waren in der alten HILGER & WATTS Software nur binäre SAVE-Files vorhanden und Änderungen fast nicht möglich. Es wurde deshalb schon im April 1983 damit begonnen, Teile des Programms ADC (Automatic Data Collection) als Text-File neu zu schreiben. Ab November kam die Aufgabe hinzu, die Daten in komprimierter Form auf die Platte RK05f zu schreiben. Damit wurde ein völlig neues Datensammelprogramm erstellt.

Das Datensammelprogramm NDC (New Data Collection, Version: Januar 1984) ist seit Februar 1984 im Einsatz. Es wurden damit bis Ende des Jahres 1984 insgesamt 25 Kristalle (Meßreihen) mit über 130 000 Reflexen vermessen.

3.2.2 Zur Theorie des HILGER & WATTS (Y290) Diffraktometers

Im vorhergehenden Kapitel wurde die Hardware-Entwicklung des HILGER & WATTS Diffraktometers beschrieben. Aufgrund dieser Entwicklung war es nicht möglich, wichtige Meßinformationen, die während der Messung anfallen und später bei einer genauen Datenanalyse benötigt werden, in geeigneter Form auf den vorhandenen Datenträgern (früher 8-Kanal Lochstreifen, ab Oktober 1983 dann 8-Zoll Disketten) zu speichern.

Zum Beispiel hätte die zusätzliche Speicherung des "Reflexprofiles" von 100 Meßschritten pro Reflex die mögliche Zahl der Reflexe pro Datei erheblich reduziert. Ebenso hätte die "Weitergabe" der Einstellwinkel des Diffraktometers oder die Berechnung und Weitergabe der SHELX-Richtungskosinusse die mögliche Zahl der Reflexe pro Datei reduziert, bzw. hätte erheblichen Programmieraufwand in der Assemblersprache PAL8 bedeutet. 8-Kanal Lochstreifen bzw. 8-Zoll Disketten sind zwar vergleichsweise billige Datenträger, was aber die Datenmenge betrifft, so können sie nicht ohne weiteres mit einem Magnetband konkurrieren. Außerdem ist der Investitionsaufwand für eine Bandstation mit ungefähr 20 000,- bis 30 000,- DM erheblich.

Es wurde daher schon frühzeitig nach Auswegen gesucht: Eine "on-line" Profilanalyse wie sie *W. Clegg*³⁶⁾ vorschlägt, kam aber wegen des erheblichen Entwicklungs- und Programmier-Aufwandes nicht in Frage. Da in dem LSQ-Teil³⁷⁾ des Programms ALDASO³¹⁾ schon die Einstellwinkel aus der Orientierungsmatrix berechnet wurden, konnte diese Möglichkeit der "Informationsbeschaffung" genutzt werden.

Die 3x3-Orientierungsmatrix ist fundamental für das gesamte Beugungsexperiment. Sie muß für jeden auf das Diffraktometer gesetzten Kristall neu bestimmt werden. Aus dieser Matrix können dann die Diffraktometerwinkel, aber auch die SHELX-Richtungskosinusse ohne Probleme berechnet werden.

Da außerdem die Einstellwinkel des Systems (Y290) erheblich optimiert werden konnten, wird in diesem Kapitel die Theorie eines Vierkreis-Einkristalldiffraktometers näher beschrieben werden. Die grundlegenden Definitionen und Gleichungen, die für Vierkreis-Diffraktometer gelten, sind schon in sehr frühen Veröffentlichungen³⁸⁾ zu finden. Fundamentale Arbeit haben aber sicher *Busing* und *Levy*³⁹⁾ auf diesem Gebiet geleistet.

Ein weiterer Grund für die eingehende Darstellung ist, daß es in der Literatur⁴⁰⁻⁴²⁾ weder eine Standarddefinition für den Drehsinn der vier Kreise noch ein einheitliches Koordinatensystem für die Berechnung der Einstellgeometrie gibt. Nicht einmal die Hersteller⁴¹⁾ geben den Drehsinn der vier Kreise ihres Diffraktometers richtig in der Literatur wieder. Weiterhin gibt es auch zwei verschiedene Definitionen für den Winkel ω . Bei der gebräuchlichen Definition gilt: $\omega = \theta$ für die symmetrische Einstellung und nicht $\omega = 0^\circ$. Auf diese Problematik wird später noch näher eingegangen.

In der Abbildung 7 ist das HILGER & WATTS (Y290) Diffraktometer perspekti-

visch in der sogenannten Nullstellung* dargestellt:

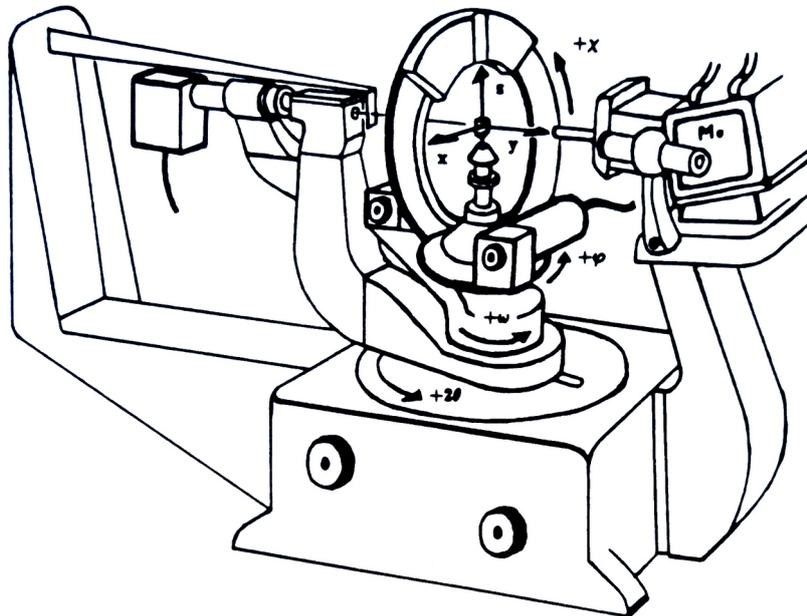


Abb. 7: Perspektivische Darstellung des HILGER & WATTS Diffraktometers mit einem orthonormierten Koordinatensystem und positiven Drehsinn aller vier Kreise.

Der Drehsinn der vier Kreise des HILGER & WATTS Diffraktometers und die Nullpunkte sind folgendermaßen festgelegt:

- 2θ -Kreis: **x** geht über in **y** für eine positive Drehung.
Das Zählrohr steht hinter dem Primärstrahlfänger, $2\theta = 0^\circ$.
- ω -Kreis: **x** geht über in **y** für eine positive Drehung.
Der χ -Kreis steht senkrecht auf dem Primärstrahl, $\omega = 0^\circ$.
- χ -Kreis: **z** geht über in **x** für eine positive Drehung.
Die φ -Achse koinzidiert mit der 2θ - und ω -Achse, $\chi = 0^\circ$.
- φ -Kreis: **x** geht über in **y** für eine positive Drehung.
Der Nullpunkt ist willkürlich festgesetzt.

Zur Beschreibung der Geometrie und zur Berechnung der Einstellwinkel und SHELX-Richtungskosinusse sind fünf Koordinatensysteme besonders wichtig und gebräuchlich. Weitere Koordinatensysteme³⁹⁾ können für besondere Anwendungen definiert werden,

* Diese Nullstellung ist definiert durch die Winkel: $2\theta = 0^\circ$, $\omega = -17^\circ$, $\chi = 0^\circ$ und $\varphi = 0^\circ$. In dieser Position blickt man mit dem Fernrohr genau senkrecht auf den χ -Kreis. Damit ist dann eine genaue Zentrierung des Kristalls im Fadenkreuz bzw. im Mittelpunkt des Diffraktometers durch einfaches Drehen des φ -Kreises um jeweils $\pm 90^\circ$ möglich.

spielen aber in dieser Abhandlung keine Rolle. Die fünf Koordinatensysteme sind folgendermaßen definiert:

1. Das "Diffraktions"-Koordinatensystem ist zur Kennung mit dem Index D versehen. Dieses orthonormierte System besteht aus drei Einheitsvektoren \mathbf{x}_D , \mathbf{y}_D und \mathbf{z}_D , die so gewählt sind, daß der Vektor \mathbf{z}_D immer mit der Hauptachse des Diffraktometers koinzidiert. Das bedeutet, daß die beiden Vektoren \mathbf{x}_D und \mathbf{y}_D immer in der äquatorialen Meßebe des Instrumentes liegen. Die wichtigste Eigenschaft dieses "Diffraktions"-Koordinatensystems ist aber, daß der Vektor \mathbf{x}_D so definiert wird, daß er parallel zum Beugungsvektor \mathbf{h} liegt. Mit dieser speziellen Wahl des D -Systems ergeben sich dann sehr einfache Ausdrücke für die Komponenten des Vektors \mathbf{h} bzw. der Einheitsvektoren entlang des Primärstrahls und des gebeugten Strahls in diesem System.
2. Das "Kristall"-Koordinatensystem ist zur Kennzeichnung mit dem Index C (crystal) versehen. Dieses zweite orthonormierte System ist mit dem Goniometerkopf und dadurch auch mit dem Kristall fest verbunden. Die drei orthonormalen Basisvektoren \mathbf{x}_C , \mathbf{y}_C und \mathbf{z}_C sind so definiert, daß \mathbf{z}_C entlang der φ -Achse des Diffraktometers verläuft und \mathbf{y}_C in den Primärstrahl zeigt, wenn die Einstellwinkel φ und χ gleich Null sind. Wie in der Abbildung 8 gezeigt, koinzidieren beide Koordinatensysteme, wenn alle vier Diffraktometerwinkel gleich Null sind.

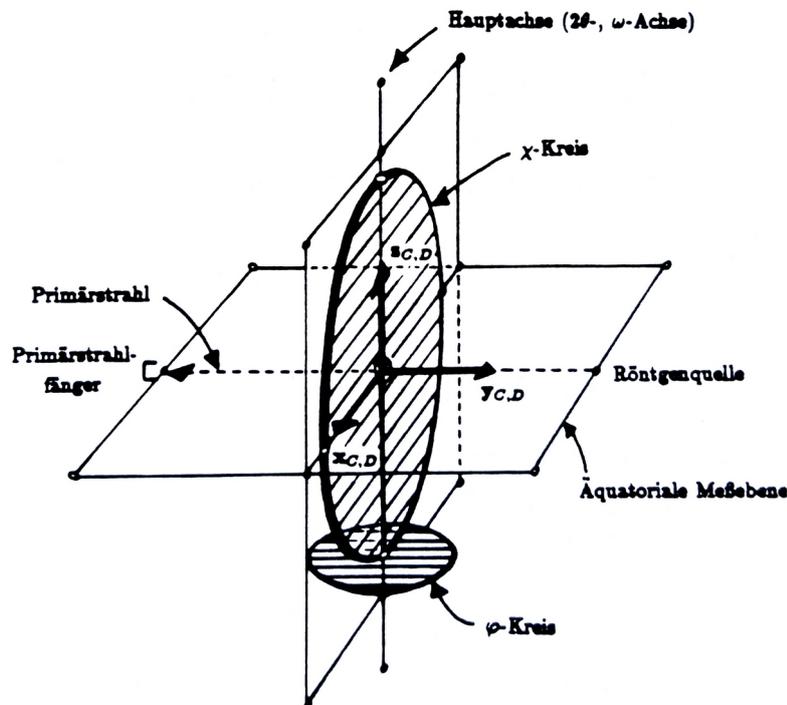


Abb. 8: Schematische Darstellung des HILGER & WATTS Diffraktometers, wenn allen vier Kreisen in der Nullposition stehen. Weitere wichtige Definitionen sowie die beiden orthonormierten Koordinatensysteme mit dem Index C und D sind eingezeichnet.

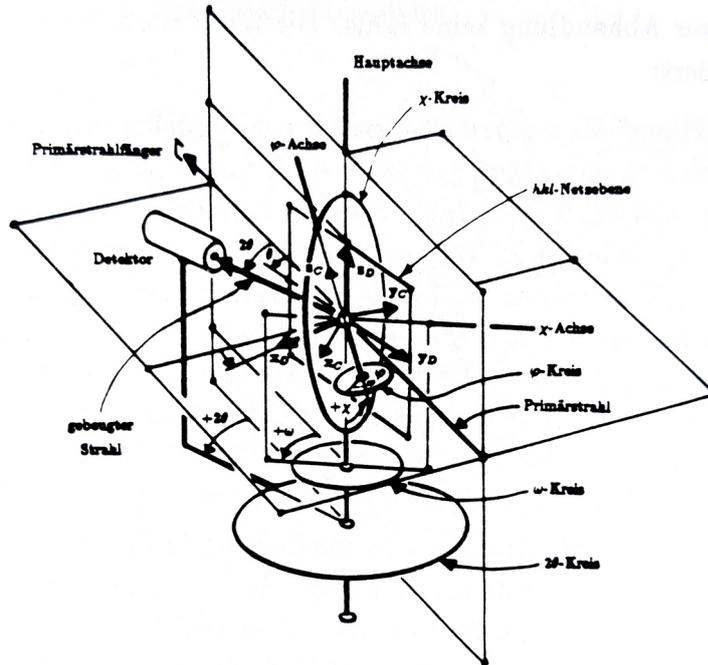


Abb. 9: Perspektivische schematische Darstellung des HILGER & WATTS Diffraktometers, wenn alle vier Kreise sich im ersten Quadranten befinden. Das

Diffraktometer steht in diesem Falle nicht in der symmetrischen Einstellung.

- Das reziproke Achsensystem ist bekanntlich nicht orthonormiert. Es ist aber ebenfalls kristall-fixiert und besteht aus den Achsen der reziproken Elementarzelle \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* und \mathbf{c}^* . Dieses Achsensystem ist besonders geeignet zur Beschreibung der Braggschen Beugungsbedingung. Ein Reflex mit den Millerschen Indizes (hkl) ist nämlich genau dann in "Reflexions"-Stellung, wenn der entsprechende Vektor

$$\mathbf{h} = \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix} = \mathbf{a}^*h + \mathbf{b}^*k + \mathbf{c}^*l$$

(1)

im reziproken Achsensystem die Ewaldsche Kugel schneidet³⁾.

- Ein weiteres, orthogonales Koordinatensystem mit dem Index B ist für die Berechnung der Einstellwinkel wichtig. Auch dieses System ist kristall-fixiert und so definiert, daß \mathbf{x}_B entlang \mathbf{a}^* , \mathbf{y}_B in der $\mathbf{a}^* \mathbf{b}^*$ -Ebene liegt und \mathbf{z}_B zum "Rechtssystem" vervollständigt.
- Das morphologische Achsensystem \mathbf{x}^* , \mathbf{y}^* und \mathbf{z}^* dient zur Beschreibung der Kristallflächen und des äußeren Habitus⁴³⁾. Auch dieses Koordinatensystem ist kristall-fixiert; in diesem System finden alle Rechnungen zur numerischen Absorptionskorrektur statt.

Die Beziehungen zwischen den beiden ersten orthonormierten Koordinatensystemen sind relativ einfach, hängen aber entscheidend vom Drehsinn der Kreise und von der Wahl des Diffraktions-Koordinatensystems ab. Wenn nun der Drehsinn des HILGER &

WATTS Diffraktometers wie auf Seite 24 definiert ist, dann können diesen Drehungen die folgenden symmetrischen 3x3-Rotationsmatrizen* zugeordnet werden:

$$\mathbf{R}(\omega) = \begin{pmatrix} \cos(\omega - \theta) & \sin(\omega - \theta) & 0 \\ -\sin(\omega - \theta) & \cos(\omega - \theta) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (2)$$

$$\mathbf{R}(\chi) = \begin{pmatrix} \cos \chi & 0 & -\sin \chi \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \chi & 0 & \cos \chi \end{pmatrix}, \quad (3)$$

$$\mathbf{R}(\varphi) = \begin{pmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi & 0 \\ -\sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (4)$$

Der allgemeine Fall einer Drehung um alle drei Achsen wird dann durch eine Rotationsmatrix beschrieben, die dem Matrizenprodukt der drei einzelnen Matrizen entspricht:

$$\mathbf{S} = \mathbf{R}(\varphi) \cdot \mathbf{R}(\chi) \cdot \mathbf{R}(\omega), \quad (5)$$

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} \cos \varphi \cos \chi \cos \Omega - \sin \varphi \sin \Omega & \cos \varphi \cos \chi \sin \Omega + \sin \varphi \cos \Omega & -\cos \varphi \sin \chi \\ -\sin \varphi \cos \chi \cos \Omega - \cos \varphi \sin \Omega & -\sin \varphi \cos \chi \sin \Omega + \sin \varphi \cos \Omega & \sin \varphi \sin \chi \\ \sin \chi \cos \Omega & \sin \chi \sin \Omega & \cos \chi \end{pmatrix} \quad (6)$$

mit

$$\Omega = (\omega - \theta).$$

Der Gittervektor \mathbf{h} sei im ersten D -Koordinatensystem als \mathbf{h}_D und im zweiten C -System als \mathbf{h}_C repräsentiert. Die Transformation dieses Vektors \mathbf{h} vom D -System in das C -System ergibt sich demnach zu:

$$\mathbf{h}_C = \mathbf{S} \cdot \mathbf{h}_D \quad (7)$$

oder in Komponentenschreibweise:

$$\mathbf{h}_C = \begin{pmatrix} x_C \\ y_C \\ z_C \end{pmatrix} = \mathbf{S} \cdot \begin{pmatrix} x_D \\ y_D \\ z_D \end{pmatrix} \quad \text{mit} \quad \begin{pmatrix} x_D \\ y_D \\ z_D \end{pmatrix} = \mathbf{h}_D. \quad (8)$$

Umgekehrt können leicht die Komponenten eines Punktes im C -System in die Koordinaten eines Punktes des D -Systems umgerechnet oder transformiert werden:

$$\mathbf{h}_D = \mathbf{S}^{-1} \cdot \mathbf{h}_C \quad (9)$$

oder ausführlich geschrieben:

$$\begin{pmatrix} x_D \\ y_D \\ z_D \end{pmatrix} = \mathbf{S}^{-1} \cdot \begin{pmatrix} x_C \\ y_C \\ z_C \end{pmatrix}. \quad (10)$$

* Der Grund, warum in der Matrix $\mathbf{R}(\omega)$ anstelle des Drehwinkels ω der Winkel $(\omega - \theta)$ steht, wird auf der Seite 30 erläutert.

Hierbei ist wichtig, daß für die Rotationsmatrizen $\mathbf{R}(\omega)$, $\mathbf{R}(\chi)$, $\mathbf{R}(\varphi)$ und \mathbf{S} gilt:

$$\mathbf{R}(\omega)^{-1} = \tilde{\mathbf{R}}(\omega), \dots, \mathbf{S}^{-1} = \tilde{\mathbf{S}}, \quad (11)$$

wobei $\tilde{\mathbf{X}}$ die transponierte Matrix von \mathbf{X} bedeutet. Dies gilt aber nur für sogenannte orthogonale Matrizen.

Ebenso gilt für die Transformation des Vektors \mathbf{h} in das B -System:

$$\mathbf{h}_B = \mathbf{B} \cdot \mathbf{h} \quad (12)$$

mit:

$$\mathbf{B} = \begin{pmatrix} a^* & b^* \cdot \cos \gamma^* & c^* \cdot \cos \beta^* \\ 0 & b^* \cdot \sin \gamma^* & -c^* \cdot \sin \beta^* \cdot \cos \alpha \\ 0 & 0 & 1/c \end{pmatrix}. \quad (13)$$

Aufgrund der speziellen Wahl des D -Koordinatensystems ist es nun sehr einfach, Ausdrücke für die drei Vektoren \mathbf{h} , \mathbf{s}_0 und \mathbf{s} im D -System anzugeben.

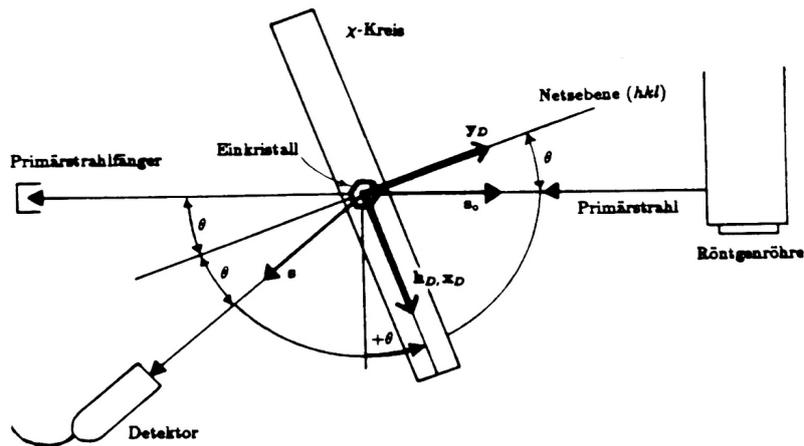


Abb. 10: Blick entlang der Hauptachse des HILGER & WATTS Diffraktometers auf die Meßebe des Gerätes.

Wie sich aus der Abbildung 10 ergibt, sind die Komponenten des Vektors \mathbf{h}_D :

$$\mathbf{h}_D = \begin{pmatrix} d^* \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{mit} \quad d^* = \frac{1}{d} = 2 \cdot \sin \theta / \lambda. \quad (14)$$

Ebenso einfach ergeben sich die Komponenten der Einheitsvektoren des umgekehrten Primärstrahls \mathbf{s}_0 und des gebeugten Strahls \mathbf{s} im D -System:

$$\mathbf{s}_0 = \begin{pmatrix} \sin \theta \\ \cos \theta \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \mathbf{s} = \begin{pmatrix} \sin \theta \\ -\cos \theta \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (15)$$

Für diese Ausdrücke wird nicht vorausgesetzt, daß das Diffraktometer in der sogenannten symmetrischen Einstellung (engl. *bisecting position*) steht.

Für einen reziproken Gittervektor in Diffraktionsstellung ergibt sich damit nun:

$$\mathbf{h}_C = \begin{pmatrix} x_C \\ y_C \\ z_C \end{pmatrix} = \mathbf{S} \cdot \begin{pmatrix} d^* \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (16)$$

oder ausführlich geschrieben:

$$\begin{aligned} x_C &= 2 \cdot \sin \theta / \lambda [\cos \varphi \cdot \cos \chi \cdot \cos(\omega - \theta) - \sin \varphi \cdot \sin(\omega - \theta)], \\ y_C &= 2 \cdot \sin \theta / \lambda [-\sin \varphi \cdot \cos \chi \cdot \cos(\omega - \theta) - \cos \varphi \cdot \sin(\omega - \theta)], \\ z_C &= 2 \cdot \sin \theta / \lambda [\sin \chi \cdot \cos(\omega - \theta)]. \end{aligned} \quad (17)$$

Die Komponenten des Vektors \mathbf{h}_C in Diffraktionsstellung sind also in Termen von θ , ω , χ und φ bekannt. Wenn daher umgekehrt die Komponenten x_C , y_C und z_C berechnet werden können, dann können die drei obigen Gleichungen (17) dazu benutzt werden, die Einstellwinkel 2θ , ω , χ und φ zu erhalten.

Wie können aber nun diese Komponenten x_C , y_C und z_C erhalten werden? Wenn es eine Matrix \mathbf{X} gäbe, die den Vektor \mathbf{h} nach \mathbf{h}_C transformiert, dann ist diese Frage gelöst. Durch die Matrix \mathbf{B} wird der Vektor \mathbf{h} schon nach \mathbf{h}_B transformiert. Gesucht wird also noch eine Matrix \mathbf{U} , die das orthogonale B -Koordinatensystem in Koinzidenz mit dem orthogonalen C -System bringt. Diese Drehung (Drehmatrix) transformiert dann den Vektor \mathbf{h}_B in den gewünschten Vektor \mathbf{h}_C , und es gilt für jeden Reflex \mathbf{h} :

$$\mathbf{h}_C = \mathbf{U} \cdot \mathbf{h}_B = \mathbf{U} \cdot \mathbf{B} \cdot \mathbf{h} \quad (18)$$

mit:

$$\mathbf{X} = \mathbf{U} \cdot \mathbf{B}. \quad (19)$$

Diese 3x3-Matrix \mathbf{UB} ist die schon erwähnte Orientierungsmatrix. Sie ist von fundamentaler Bedeutung für das Beugungsexperiment, erlaubt sie doch durch Kombination der Gleichungen (17) und (18) die Einstellwinkel für den Reflex \mathbf{h} zu berechnen:

$$\mathbf{UB} \cdot \mathbf{h} \Rightarrow \begin{pmatrix} x_C \\ y_C \\ z_C \end{pmatrix} \Leftarrow \begin{pmatrix} 2 \sin \theta / \lambda [\cos \varphi \cos \chi \cos(\omega - \theta) - \sin \varphi \sin(\omega - \theta)] \\ 2 \sin \theta / \lambda [-\sin \varphi \cos \chi \cos(\omega - \theta) - \cos \varphi \sin(\omega - \theta)] \\ 2 \sin \theta / \lambda [\sin \chi \cos(\omega - \theta)] \end{pmatrix}. \quad (20)$$

Für die Berechnung der gewünschten Diffraktometerwinkel können zunächst zwei einfache Möglichkeiten angegeben werden. Der Winkel θ ergibt sich aus der *Bragg*schen Gleichung zu:

$$\theta = \omega = \sin^{-1}(\sqrt{x_C^2 + y_C^2 + z_C^2} \cdot \lambda / 2). \quad (21)$$

Fall 1: (symmetrische Einstellung)

Bedingung: $(\omega - \theta) = 0^\circ \Rightarrow \sin(\omega - \theta) = 0$.

$$\mathbf{UB} \cdot \mathbf{h} \Rightarrow \begin{pmatrix} x_C \\ y_C \\ z_C \end{pmatrix} \Leftarrow \begin{pmatrix} 2 \cdot \sin \theta / \lambda \cdot \cos \varphi \cdot \cos \chi \cdot \cos(\omega - \theta) \\ 2 \cdot \sin \theta / \lambda \cdot -\sin \varphi \cdot \cos \chi \cdot \cos(\omega - \theta) \\ 2 \cdot \sin \theta / \lambda \cdot \sin \chi \cdot \cos(\omega - \theta) \end{pmatrix}. \quad (22)$$

Hieraus folgt:

$$\varphi = \tan^{-1} \left(\frac{-y_C}{x_C} \right) \quad (23)$$

und

$$\chi = \tan^{-1} \left(\frac{z_C}{+\sqrt{x_C^2 + y_C^2}} \right) . \quad (24)$$

Fall 2: (parallele Einstellung)

Bedingung: $\chi = 90^\circ \Rightarrow \cos \chi = 0$.

$$\mathbf{UB} \cdot \mathbf{h} \Rightarrow \begin{pmatrix} x_C \\ y_C \\ z_C \end{pmatrix} \Leftarrow \begin{pmatrix} 2 \cdot \sin \theta / \lambda \cdot -\sin \varphi \cdot \sin(\omega - \theta) \\ 2 \cdot \sin \theta / \lambda \cdot -\cos \varphi \cdot \sin(\omega - \theta) \\ 2 \cdot \sin \theta / \lambda \cdot \sin \chi \cdot \cos(\omega - \theta) \end{pmatrix} . \quad (25)$$

Hieraus folgt:

$$\varphi = \tan^{-1} \left(\frac{x_C}{y_C} \right) \quad (26)$$

und

$$\omega = \theta + \tan^{-1} \left(\frac{+\sqrt{x_C^2 + y_C^2}}{z_C} \right) \quad (27)$$

In beiden Fällen ergeben sich Mehrdeutigkeiten, die aber dadurch behoben werden können, daß nur die positive Wurzel berücksichtigt wird. Dies führt dazu, daß das System (Y290) in der symmetrischen Stellung nur χ Winkel zwischen $\pm 90^\circ$ ansteuert.

Wichtiger Hinweis: Die sogenannte symmetrische Einstellung ist dadurch definiert, daß der Beugungsvektor \mathbf{h} in der Ebene des χ -Kreises liegt, d. h. die Ebene liegt symmetrisch zwischen dem Primärstrahl und dem gebeugten Strahl. Durch die spezielle Wahl des Vektors \mathbf{x}_D des D -Systems scheint es nun, daß die Röntgenröhre um den Winkel θ gegen den Vektor \mathbf{x}_D bewegt werden müßte (siehe Abbildung 10). Da die Konstruktion des Diffraktometers diese Bewegung aber nicht erlaubt und die Röhre feststehend eingebaut ist, wird statt dessen der ω -Kreis um den Winkel $+\theta$ um die ω -Achse gedreht. Dies ist auch der Grund, warum in der Rotationsmatrix $\mathbf{R}(\omega)$ der Drehwinkel mit $(\omega - \theta)$ angegeben wird.

Die mechanische Drehachsen-Konstruktion des Systems (Y290) erlaubt es, den 2θ -Kreis am ω -Kreis vorbeizubewegen, ohne daß die Gefahr einer Kollision besteht. Diese Möglichkeit der Hardware wurde daher software-mäßig benutzt, um die Einstellwinkel zu optimieren. Falls die symmetrische Einstellung Diffraktometerwinkel ergibt, die nicht realisierbar sind, wird auch der parallele Einstellmodus getestet. Dies erlaubt, daß besonders bei θ -Werten $> 30^\circ$ bis zu 30% mehr Reflexe in Diffraktionsstellung gebracht und damit auch ihre Intensitäten gemessen werden können

Die beiden oben erwähnten Einstellmodi sind nun aber nicht die einzige Möglichkeit einen Reflex \mathbf{h} einzustellen. Da vier unabhängige Kreise vorhanden sind, kann theoretisch um den Beugungsvektor \mathbf{h} beliebig gedreht werden. Diese Drehung wird als ψ -Drehung, der Drehwinkel als "Azimutalwinkel" ψ bezeichnet. Das System (Y290)

besitzt jedoch keine mechanische Drehachse, die dieser Drehung entspricht. Eine Drehung um ψ kann aber durch eine Kombination von Drehungen um φ , χ und ω realisiert werden. Es gilt:

$$\begin{aligned} r &= \sqrt{x_C^2 + y_C^2 + z_C^2} \quad , \\ \theta &= \sin^{-1}(r \cdot \lambda / 2) \quad . \\ \varphi &= \tan^{-1}\left(\frac{-y_C}{x_C}\right) + \tan^{-1}\left(\frac{-r \cdot \sin \psi}{|z_C| \cdot \cos \psi}\right) \quad , \\ \chi &= \tan^{-1}\left(\frac{z_C}{-(y_C \cdot \sin \phi - x_C \cdot \cos \phi)}\right) \quad . \\ \omega &= \theta + \tan^{-1}\left(\frac{-(x_C \cdot \sin \phi + y_C \cdot \cos \phi)}{z_C / \sin \chi}\right) \quad . \end{aligned} \quad (28)$$

Eine wichtige Anwendung von Messungen bei verschiedenen Azimutalwinkeln ist die empirische Absorptionskorrektur nach *North et. al.*⁴⁴⁾. Bei diesem Verfahren werden ungefähr zehn mittelstarke Reflexe bei verschiedenen ψ -Werten (meist $\Delta\psi = 10^\circ$) vermessen, die im 2θ -Bereich für die Datensammlung repräsentativ sind. Aus den Intensitätsvariationen werden optimale Parameter berechnet, die die Absorption empirisch mehr oder weniger genau beschreiben.

Eine weitere Anwendung von Intensitätsmessungen bei verschiedenen ψ -Werten ist das Erkennen von Umweganregung⁴⁵⁾.

Da in der DF32-Software eine Berechnung der Einstellwinkel bei verschiedenen Azimutalwinkeln ψ nicht vorhanden war, wurde das Assemblerprogramm AZI.PA (Source file) geschrieben, daß nach Eingabe des Operateurbefehls /AZ H K L ψ die vier Einstellwinkel 2θ , ω , χ und φ berechnet, allerdings nicht nach den Gleichungen (28) sondern nach der Methode von *Busing* und *Levy*³⁹⁾.

Für die Berechnung der SHELX Richtungskosinusse wurden schon die Komponenten des umgekehrten Primärstrahls \mathbf{s}_0 und des gebeugten Strahls \mathbf{s} im D -System angegeben. Da die Richtungskosinusse aber im $\mathbf{x}^*\mathbf{y}^*\mathbf{z}^*$ -Koordinatensystem benötigt werden, müssen die beiden Einheitsvektoren zweimal transformiert werden. Zunächst müssen die beiden Vektoren \mathbf{s}_0 und \mathbf{s} in das C -System überführt werden. Es gilt:

$$\mathbf{s}_{oC} = \mathbf{S} \cdot \mathbf{s}_0 \quad \text{und} \quad \mathbf{s}_C = \mathbf{S} \cdot \mathbf{s} \quad (29)$$

oder ausführlich geschrieben:

$$\begin{pmatrix} x_{oC} \\ y_{oC} \\ z_{oC} \end{pmatrix} = \mathbf{S} \cdot \begin{pmatrix} \sin \theta \\ \cos \theta \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \begin{pmatrix} x_C \\ y_C \\ z_C \end{pmatrix} = \mathbf{S} \cdot \begin{pmatrix} \sin \theta \\ -\cos \theta \\ 0 \end{pmatrix} \quad . \quad (30)$$

Wenn die Gleichungen (30) ausführlich geschrieben werden, dann ergibt sich mit Hilfe

der Additionstheoreme:

$$\begin{aligned}
 x_{oC} &= \cos \varphi \cos \chi \cos (\omega - \theta) \sin \theta - \sin \varphi \sin (\omega - \theta) \sin \theta \\
 &+ \cos \varphi \cos \chi \sin (\omega - \theta) \sin \theta + \sin \varphi \cos (\omega - \theta) \cos \theta \\
 &= \cos \varphi \cos \chi \sin \omega + \sin \varphi \cos \omega, \\
 y_{oC} &= -\sin \varphi \cos \chi \cos (\omega - \theta) \sin \theta - \sin \varphi \sin (\omega - \theta) \sin \theta \\
 &- \cos \varphi \cos \chi \sin (\omega - \theta) \sin \theta + \sin \varphi \cos (\omega - \theta) \cos \theta \\
 &= \cos \varphi \cos \chi \sin \omega + \sin \varphi \cos \omega, \\
 z_{oC} &= \sin \chi \cos (\omega - \theta) \sin \theta + \sin \chi \cos (\omega - \theta) \sin \theta \\
 &= \sin \chi \sin \omega
 \end{aligned} \tag{31}$$

und

$$\begin{aligned}
 x_C &= \cos \varphi \cos \chi \cos (\omega - \theta) \sin \theta - \sin \varphi \sin (\omega - \theta) \sin \theta \\
 &- \cos \varphi \cos \chi \sin (\omega - \theta) \cos \theta - \sin \varphi \cos (\omega - \theta) \cos \theta \\
 &= -\cos \varphi \cos \chi \sin (\omega - 2\theta) - \sin \varphi \cos (\omega - 2\theta), \\
 y_C &= -\sin \varphi \cos \chi \cos (\omega - \theta) \sin \theta - \cos \varphi \sin (\omega - \theta) \sin \theta \\
 &+ \sin \varphi \cos \chi \sin (\omega - \theta) \cos \theta - \cos \varphi \cos (\omega - \theta) \cos \theta \\
 &= \sin \varphi \cos \chi \sin (\omega - 2\theta) - \cos \varphi \cos (\omega - 2\theta), \\
 z_C &= \sin \chi \cos (\omega - \theta) \sin \theta - \sin \chi \sin (\omega - \theta) \cos \theta \\
 &= -\sin \chi \sin (\omega - 2\theta).
 \end{aligned} \tag{32}$$

Die Vektoren s_{oC} und s_C müssen nun noch in das $x^*y^*z^*$ -Koordinatensystem umgerechnet werden. Die entsprechende Transformationsmatrix \mathbf{A} ergibt sich aus der Orientierungsmatrix \mathbf{UB} , die ja für die Messung bekannt sein muß, durch Transponieren und Normieren⁴³⁾.

Die Richtungskosinusse werden im Datensicherungsprogramm XTRANS auf dem Großrechner SIEMENS 7.882 aus der gültigen Orientierungsmatrix berechnet. Der Grund, warum diese Berechnung erst am Ende der Datenreduktion geschieht, ist, daß auf diese Art und Weise der Datenumfang der zu übertragenden Dateien relativ gering gehalten wird. Wie die Datenreduktion des Systems (Y290) geschieht, wird ausführlich im nächsten Kapitel beschrieben.

In der folgenden Übersicht sollen noch einmal die Beziehungen zwischen den verschiedenen Koordinatensystemen, die verwendet wurden, zusammengefaßt werden.

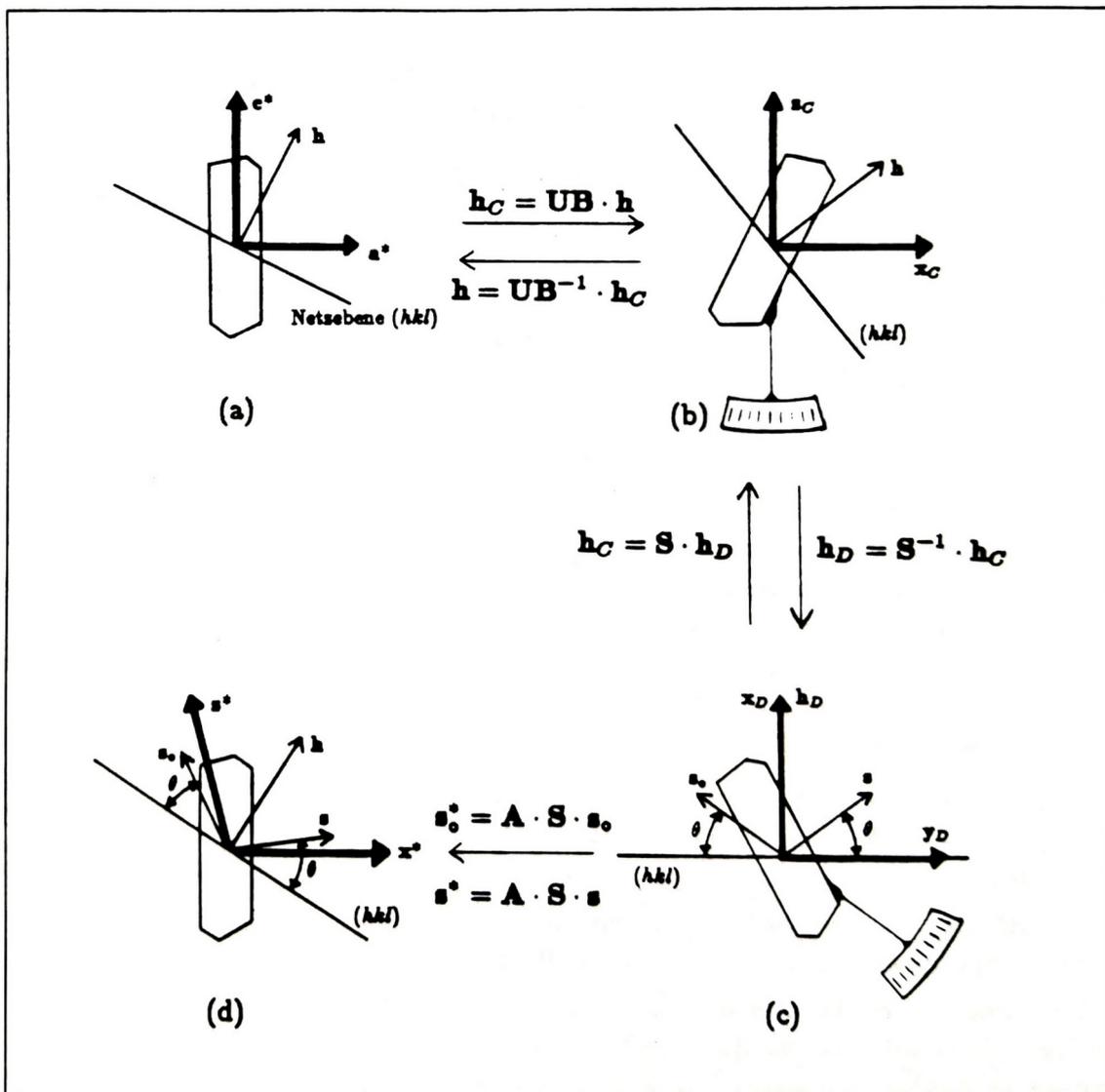
In diesem Schema 1⁴⁶⁾ haben die vier Kristallzeichnungen die folgende Bedeutung:

(a) Einkristall mit "natürlichen" Flächen, dem Beugungsvektor \mathbf{h} und dem reziproken Achsensystem.

(b) Der selbe Kristall, bezogen auf das "Kristall"-Koordinatensystem mit dem Index: C . Diese Position entspricht der Stellung, in der alle vier Kreise in der

Nullposition stehen und der Kristall im Fadenkreuz justiert wird, so daß er sich im Mittelpunkt des Diffraktometers befindet.

- (c) Kristall, bezogen auf das "Diffraktions"-Koordinatensystem, wenn der Kristall auf dem Diffraktometer in der Diffraktionsstellung steht. Die beiden Einheitsvektoren s_0 und s sind eingeseichnet.
- (d) Kristall mit den beiden Einheitsvektoren s_0 und s relativ zum $x^*y^*z^*$ -Koordinatensystem.



Schema 1: Beziehungen zwischen den verschiedenen Koordinatensystemen.

3.2.3 Programmentwicklung für das PDP8E/RKO5-System

Wie schon im Kapitel 3.2.1 und 3.2.2 beschrieben, mußten für die Software des Systems (Y290) immer wieder erhebliche Programmierarbeiten erledigt werden³³⁾. In diesem Kapitel sollen nun die Software-Entwicklungen beschrieben werden, die notwendig war, um das HILGER & WATTS Diffraktometer ab Ende 1982 mit dem neuen Steuerrechner PDP8/E wieder in Betrieb zu nehmen.

Von entscheidender Bedeutung war dabei, daß nach der Übergabe des Rechners PDP8/E eine System-Wechselplatte mit einem OS/8-Betriebssystem⁴⁷⁾ von der Firma DEC beschafft werden konnte. Dieses Betriebssystem enthielt endlich alle Funktionen, die zu einem modernen Rechner gehören, wie z. B.:

- Text-Editor zum Bearbeiten von (Assembler-)Quellprogrammen (TECO)
- PAL8 Assembler
- Programm zum Laden von binären Programmen (ABSLDR)
- File-Transfer-Programm (FOTP)
- Directory-Listings (DIRECT)
- Programm zur Systemgenerierung (BUILD)
- Programm zur oktalen Fehlersuche (ODT)
- Programm zur Verlagerung von SAVE-Files (GET, SAVE).

Weitere Hauptkomponenten des OS/8-Systems⁴⁷⁾ sind:

- Keyboard Monitor
- Concise Command Language
- Command Decoder
- Library of System Programs
- Device Handler
- User Service Routine (USB).

Es existiert sogar ein BASIC Interpreter und ein FORTRAN IV Compiler. Damit bestand die Möglichkeit ein FORTRAN Diffraktometer-Steuerprogramm wie für das System P2₁ zu schreiben. Aufgrund der Personalsituation in der Abteilung wurde davon Abstand genommen und ein anderer Weg beschritten, der schneller zum Erfolg (weiterhin brauchbare Meßdatensätze zu erstellen) führte.

Zum besseren Verständnis muß zunächst die in der DF32-Software verwendete Overlay-Technik erläutert werden. Da der Kernspeicher des Rechners PDP8/I (an heutigen Maßstäben gemessen) nur 4 K 12-Bit-Worte umfaßte, mußte mit diesem minimalsten Speicherplatz sehr ökonomisch umgegangen werden. Die Lösung für solche Probleme war und ist die Overlay-Technik. Dabei wird das vorhandene Memory in sogenannte "Core-Residente"- und sogenannte "Overlay"-Bereiche eingeteilt. Im residenten Bereich liegt dann eine Platten-I/O-Routine, die den Overlay-Bereich bei Bedarf "überschreibt". In der DF32-Software war die Verteilung des Kernspeichers folgendermaßen:

Tab. 1: Overlay-Technik der DF32-Software.

<i>Oktal Adressen</i>	<i>Name</i>	<i>Aufgabe</i>
7777 7600	MONITOR, UP	Monitor zum Betriebssystem bzw. Platten-I/O-Routine
7577 5200	FPNT	Floating-Point Package sin, cos exp, usw.
5177 2600	OVERLAY	Matrizenmultiplikation, Orientierungsmatrix-Berechnung, Datensammlung, usw.
2577 0000	MOON	Interrupt Handling, Positionierung, Diffraktometer-Kontrollprogramm, Page Zero, usw.

Mit dieser Verteilung des Kernspeichers arbeitete das System dann folgendermaßen: Nach dem Plattenbootstrap meldete sich der Monitor (Betriebssystem des DEC Rechners) mit einem Punkt. Dann mußte der Operateur den Befehl Y290 in die TELETYPE eingeben und die Programme MOON, FPNT, sowie die Subroutine UP wurden neu von der DF32 in den Kernspeicher geladen. Nach dem Laden wartete das System auf weitere Eingabe von Befehlen durch den Operateur. Dabei waren in der alten Software insgesamt 31 verschiedene Kommandos möglich. Je nach Kompliziertheit der Befehle wurden in den Overlay-Bereich von der Platte verschiedene Programme oder Programmsegmente geladen, wie z. B. das "Matrix-Package" MXPg, wenn eine neue oder eine "verbesserte" Orientierungsmatrix aus zwei eingegebenen Reflexen berechnet werden sollte. Der Subroutine UP kam dabei entscheidende Bedeutung zu. Diese hatte die Aufgabe, den Daten- und Programm-Transfer zwischen PDP8/I und DF32 zu erledigen. Der Subroutinen-Aufruf im Programm hatte dabei folgende Form:

Tab. 2: Aufruf der Subroutine UP.

<i>Location</i>	<i>Content</i>	<i>Assembler-Instruction</i>	<i>/Comment</i>
XXX1	4466	JMS I Z66	/AUFRUF DER SUBROUTINE
XXX2	4203	4203	/BLOC # AND CODE FOR READ, WRITE
XXX3	4000	4000	/LINE # AND CODE FOR NEW START
XXX4	0011	0011	/WORD COUNT
XXX5	3745	3745	/CORE ADDRESS
XXX6	2600	2600	/NEW START ADDRESS (optional)
XXX7	7300	CLL CLA	/NEXT INSTRUCTION
XX10	5XXX	JMP XXX	/JUMP

Es muß erwähnt werden, daß es mit dieser Subroutine durchaus möglich war, von der Platte DF32 ein einzelnes Wort (eine Instruktion) zu lesen oder umgekehrt ein Wort vom Memory zur Platte zu schreiben. Bei der wesentlich moderneren RK05j ist es nun aber prinzipiell nicht mehr möglich, einzelne 12-Bit-Worte zu transferieren. Der

Transfer von und zur Platte erfolgt nur noch "sektorenweise", d. h. 256 Worte zu je 12-Bit werden in einem Schritt behandelt.

Die Hauptschwierigkeit bei der Umstellung der alten DF32-Software auf die neue RK05 bestand nun darin, die Subroutine UP für die DF32 durch eine neue Subroutine mit entsprechenden Aufgaben für die RK05 zu ersetzen. Dabei mußte als größte Einschränkung gefordert werden, daß genau die Zahl von Instruktionen verwendet wird, die in der alten Software zum Aufruf benötigt wurde, weil eine Verschiebung um nur eine Instruktion nach hinten, die "absolute" Adressierung der Maschinenbefehle verändert hätte. Nach einer genauen Inspektion der alten Software konnte festgestellt werden, daß die Subroutine UP zwei Aufgaben hatte:

- a) *Programmtransfer* für die Overlay-Technik mit mindestens einem meist aber mehreren Blöcken zu je 128 Worten und
- b) *Datentransfer* für "datenintensive" Programme wie z. B. Peakfinder (PF) oder das LSQ-Programm (LSQ) mit zum Teil nur einem einzigen Wort.

Aufgrund dieser Tatsache wurde entschieden, die alte DF32-Software (nach vielen Verbesserungen³³⁾ im wesentlichen bewährt) zu übernehmen und die Subroutine UP durch zwei Subroutinen zu ersetzen, die den beiden oben beschriebenen Aufgaben angepaßt war. Hierbei wurden natürlich viele Möglichkeiten, die der neue Steuerrechner mit 24 K Kernspeicher besitzt, nicht ausgenutzt. Wegen der vielen Kristalle im Fachbereich Chemie, die für eine Vermessung vorgesehen waren, wurde eine schnelle Wiederinbetriebnahme des HILGER & WATTS Diffraktometers angestrebt. Später zeigte sich, daß der Kernspeicher als Zwischenspeicher für die Datensammlung benötigt wurde (siehe Programm NDC).

Weiterhin wurde entschieden, daß das OS/8-Betriebssystem und weitere wichtige Systemprogramme (Hardware-Testprogramme usw.) und Systemdateien auf der RKA0: und das neu zu konzipierende Diffraktometer-Steuerprogramm auf der RKB0: gespeichert werden sollten. Die RKA0: wurde damit zur "System"-Platte. Es wurde auch eine neue Reihenfolge der Steuer- und Auswerte-Programme auf der Platte festgelegt. Da die Subroutine UP – wie oben beschrieben – im wesentlichen zwei Aufgaben hatte, wurden die beiden folgenden Ersatz-Routinen geschrieben:

- a) Subroutine UPD (Core Resident; Oktal-Adresse: 1500 im Programm DRIVER).
Aufgabe: Diese Subroutine schreibt und liest die Daten der datenintensiven Programm von und zum Feld 3 des Memories. Die alte Blocknummer wird dabei als "Core Address" interpretiert. Das Feld 3 ist fest für diese Daten reserviert. Hier werden gespeichert: Wellenlänge, Gitterkonstanten, Matrix **B**, Orientierungsmatrix **UB** und andere wichtige Parameter für Messungen auf dem Diffraktometer. Die neu programmierten Diffraktometer-Befehle /FW (File Write) und /FR (File Read) sichern diese Parameter und Daten auf einer Systemdatei mit dem Namen USER.DT auf der RKA0: und/oder lesen von dieser.

b) Subroutine UPP (Core Resident; Oktal-Adresse: 2400 im Feld 1).

Aufgabe: Diese Subroutine liest die Overlay-Programmteile von der RK05j (alle achtzehn Programme [Version Januar 1984] haben einen fest reservierten Platz auf der RKBO:) und transferiert die benötigten RK05-Blöcke zum Feld 2. Anschließend werden die tatsächlich benötigten Teile in den Overlay-Bereich 2600-5177 des Feldes 0 geladen.

Beide Programme liegen als Quellprogramme im Assembler PAL8 unter dem Namen DRIVER.PA und Y294.PA auf der System-Platte RKA0:. Im Anhang B befindet sich eine Auflistung des Programms Y294.PA mit dem dazugehörigen Assembler-Lauf (siehe weiter unten 4a). Dieses Programm ist deswegen wichtig, weil es zum Starten des gesamten Diffraktometersystems dient und die entscheidende Subroutine UPP enthält. Es soll exemplarisch gezeigt werden, welche Schwierigkeiten zu überwinden waren, bis dann gegen Ende 1982 mit dem System (Y290) wieder gemessen werden konnte. Im einzelnen waren folgende Schritte zu bewerkstelligen:

1. Vollständige Beschreibung der Aufgaben, die das Programm erfüllen soll (eventuell Erstellung und Zeichnung von Flußdiagrammen).
2. Schreiben des Programms mit Übersetzen der Aufgaben in die Assembler-Sprache PAL8.
3. Eingabe dieses Assembler-Listings in die Quelldatei Y294.PA auf der RKA0: mit dem Texteditor TECO des OS/8-Betriebssystems.

OS/8-Befehl:

Erklärung:

.DATE/cr	Ausdruck des Datums
.R TECO/cr	Editieren des Quellprogramms: Y294.PA
*EBRKA0:Y294.PA\$\$/cr	auf der RKA0:.

4. Assemblieren der Quelldatei (des Programms).

a) .R PAL8/cr	Assemblieren der Quelldatei: Y294.PA
*,TTY:<RKA0:Y294.PA/cr	und Erzeugung eines Listings auf dem Drucker

b) Ausführliche Fehlerbeseitigung. Falls das Programm dann fehlerfrei ist, muß ein "Absolut Binary"-File (File Extension *.BN auf der RKA0: erzeugt werden.

c) .R PAL8/cr	Assemblieren der Quelldatei Y294.PA
*RKA0:Y294.BN<RKA0:Y294.PA/cr	und Erzeugung eines "Absolut Binary" Files auf der RKA0:.

5. Laden des Binary-Files in das Memory.

.R ABSLDR/cr	Mit diesem Befehl wird das Binary-File
.RKA0:Y294.BN\$/cr	von der RKA0: in das Memory geladen.

6. Eventuelle oktale Korrektur des durch den Binary-Loader ABSLDR erzeugten SAVE-Files. Dieser Schritt muß vor dem SAVE-Befehl immer gegeben werden, damit alle Instruktionen an die richtige Stelle des Kernspeichers geladen werden.

```
.ODT/cr
```

Aufruf des Octal-Debuggers ODT.

7. Sichern des SAVE-Files mit dem SAVE-Befehl des OS/8-Betriebssystems:

```
.SAVE RKA0:Y294.SV 03000-03577;12400;03000=7000/cr
```

Dieser Befehl sichert das SAVE-File Y294.SV auf der RKA0:. Soll das Programm gestartet werden, so ist

```
.R Y294/cr
```

einzugeben, und das OS/8-Betriebssystem lädt alle Programmteile automatisch an die richtige Stelle; also auch die Subroutine UP? nach 2400 im Feld 1, wo sie resident lagert. Anschließend startet das Programm Y294 bei 3000 im Feld 0 und lädt wie in der DF32-Software die Programme FPNT und DRIVER (überarbeitete Version des Programms MOON). Danach wartet das System auf die weitere Eingabe von Befehlen durch den Operateur.

Neben vielen weiteren Software-Problemen wie z. B. die Behandlung von Interrupts im Falle eines Kernspeicherumfangs von mehr als 4 K und das Schreiben des schon erwähnten Programms AZI.PA, war die Entwicklung und Konzeption des neuen Datensammelungsprogramms NDC die zeitaufwendigste Tätigkeit. Dabei ging es hauptsächlich darum, den völlig veränderten Hardware-Konfigurationen am Diffraktometer und im Regionalen Rechenzentrum der Universität Hamburg gerecht zu werden. Das neue Programm basiert auf dem alten Automatic Data Collection-Programm ADC (operator request : 03) der DF32-Software, enthält aber gegenüber diesem wesentliche Verbesserungen. Wegen der Kompliziertheit und auch aus Testgründen wurde das Programm NDC in ein System von sechs Assembler-Programmen: NDC1.PA . . . ,NDC6.PA aufgeteilt. Diese Programm-Segmente liegen als Textfiles auf der Systemplatte RKA0: und können jederzeit verändert, editiert und neu assembliert werden. Als Verbesserungen wurden in das Programm eingearbeitet:

1. Menü-gesteuerte Eingabe der Parameter für die Intensitätsmessung.
2. Messung von drei Standardreflexen je 97 Reflexe zur Überprüfung der Meßstabilität.
3. Variable Scangeschwindigkeit zur Einsparung von Meßzeit und Korrektur der Totzeit des Zählrohrs.
4. Berechnung der Nettointensität auf dem Steuerrechner.
5. Speicherung der gesamten Meßdaten als OS/8-Systemdatei unter dem Namen USER.DA auf der RKA3:.
6. Verbesserter Output auf dem Lineprinter zur Kontrolle der laufenden Messung.
7. Unterbrechungsmöglichkeit der laufenden Messung durch den Befehl CTRL/G.

Einige dieser Punkte sollen näher erläutert werden.

Zu 2: Zu Beginn jeder Messung werden zunächst drei Standard-Reflexe vermessen, die in der Dateneingabe des Programms NDC als "Checks" bestimmt werden und zur Kontrolle der Meßstabilität dienen. Von diesen drei Standard-Reflexen werden die Nettointensitäten und die Profile im Memory gespeichert. Nach jeweils 97 normalen Reflexen wird zunächst die Referenz-Operation für die Winkelkontrolle und dann wieder die drei Check-Reflexe vermessen, so daß insgesamt immer Blöcke von 100 Reflexen entstehen. Danach kann dann anhand der Nettointensitäten und der Profile entschieden werden, ob der Kristall sich zersetzt hat oder eventuell wackelt und damit die Orientierungsmatrix nicht mehr gültig ist. Falls innerhalb vorgegebener Toleranzen die Messung in Ordnung ist, werden die zuletzt gemessenen 100 Reflexe in die Systemdatei USER.DA auf der RKA3: geschrieben. Anderenfalls werden die beiden ersten Standard-Reflexe nachzentriert, daraus eine "neue" Orientierungsmatrix berechnet und die Messung der letzten 100 Reflexe wiederholt. Falls dann nach 100 Reflexen wieder eine größere Abweichung festgestellt wird, hält das Diffraktometer-Programm an und wartet auf den Operateur.

Zu 3: Der Reflex wird mit einer stationären Ein-Punkt-Messung an der Stelle α_1 des Peak-Maximums und einer entsprechenden Messung des Untergrunds im höheren 2θ -Bereich des Reflexes vorgemessen. Daraus resultiert eine Zählrate, die ein grobes Maß für die zu erwartende Nettointensität des Reflexes ist. Nun wird entschieden, wie der Reflex in der folgenden, sorgfältigen Messung zu behandeln ist. Da die Schneckengetriebe des HILGER & WATTS Diffraktometers nicht federverspannt sind, wurde die maximale Scangeschwindigkeit auf $12^\circ/\text{min} \hat{=} 0.1 \text{ sec/Schritt}$ festgesetzt. Aus diesem Grunde wurde auch auf einen Vorscan verzichtet und statt dessen nur die gegen Justierungs- und Zentrierungsfehler empfindlichen Punktmessung programmiert. Fehlerhafte Vormessungen werden aber durch die folgende Totzeit-Korrektur der Hauptmessung vollständig ausgeglichen.

Anhand der ermittelten Zählrate aus der Vormessung wird entschieden, ob ein Schwächungsfilter vorgeschaltet werden muß und welche variable Scangeschwindigkeit zu wählen ist. Dabei ist ein Kompromiß zu schließen zwischen einer möglichst großen Zählrate (kleiner Fehler) und dem merklichen Beginn von Totzeit im Zählrohr und der Elektronik. Aufgrund sorgfältiger experimenteller Messungen an einem Rubin-Einkristall* wurden die Filterfaktoren der beiden Schwächungsfilter ATT1 und ATT2 und die Totzeit des Szintillationszählers bestimmt⁴⁸⁾. Die beiden Filter bestehen aus mehreren Ni-Filterplättchen der

* Zwei rundgeschliffene Rubin-Einkristalle ($\varnothing \approx 0.15 \text{ mm}$) wurden an alle Teilnehmer des XII. International Congress of Crystallography, Ottawa, Canada, 1981 verteilt. Einer dieser Einkristalle dient als Test- und Justierkristall für beide Diffraktometer.

ungefähren Stärke von 0.05 mm⁴⁹⁾. Die Filterfaktoren wurden zu FF1 = 8.36 und FF2 = 4.96; die Totzeit des Zählrohrs zu $\tau = 0.000005$ bestimmt. Es wurde weiterhin entschieden, daß bei einer resultierenden Zählrate von mehr als 8 000 counts/sec der Filter ATT2, bei mehr als 30 000 counts/sec der Filter ATT1 und bei mehr als 60 000 counts/sec beide Filter (ATT3) in den Primärstrahl eingeschaltet werden. Dazwischen wird jeweils eine variable Scangeschwindigkeit gewählt und zwar so, daß möglichst hohe Zählraten resultieren.

Weiterhin wurde in die Integrationsroutine eine Totzeit-Korrektur nach der Formel:

$$r_o = \frac{r}{(1 - r \cdot \tau)}$$

eingebaut, mit:

$$\begin{aligned} r_o &\hat{=} \text{wahre Impulsrate/sec,} \\ r &\hat{=} \text{tatsächlich gezählte Impulsrate/ sec,} \\ \tau &\hat{=} \text{Totzeit der Zählkette.} \end{aligned}$$

Bevor integriert (aufsummiert) wird, wird die wahre Intensität/Schritt nach der obigen Formel berechnet. Diese Totzeit-Korrektur ist deswegen besonders wichtig, weil die Ein-Punkt-Messung wegen möglicher schlechter Zentrierung des Kristalle bzw. fehlerhafter Orientierungsmatrix zu wenig Intensität in der Vor-messung anzeigt und den Filter nicht verwendet, der eigentlich vorgeschaltet werden müßte.

Zu 4: Die Nettointensitäten und die Standardabweichungen $\sigma(I)$ werden auf dem Steuerrechner PDP8/E berechnet, weil die Meßdaten anschließend mit dem SHELX Programmsystem reduziert werden. Auf diese Art und Weise wurde das Entwickeln und Schreiben eines neuen Datenreduktionsprogramms (als Ersatz für das Programm ALDASO) vermieden.

Das SHELX Programmsystem besitzt hervorragende Datenreduktionsmöglichkeiten. Besonders hervorzuheben ist die Möglichkeiten, eine numerische Absorptionskorrektur mit Hilfe einer relativ einfachen Dateneingabe durchzuführen. Weiterhin wird eine Mittelung der symmetrieverwandten Reflexe unter Berechnung eines internen Mittelungs-R-Werts (R_{int}) und die Bereitstellung eines LFD-sparenden kondensierten Datensatzes durchgeführt. Auch Umindizierungen für Nicht-Standard-Aufstellungen von Raumgruppen sind ohne Schwierigkeiten möglich.

Ein weiterer Vorteil der Berechnung der Nettointensitäten auf der PDP8/E ist die Verminderung des zu transferierenden Datenumfangs. Die Nettointensitäten sind gegen variable Scangeschwindigkeit, Filterfaktoren und Totzeit des Zählrohrs korrigiert. Die LP-Korrektur für die HILGER & WATTS-Geometrie des Monochromators wird im Programm XTRANS auf dem Großrechner SIEMENS 7.882 (siehe Seite 43) durchgeführt.

Zu 5: Auf der Platte werden gespeichert: H, K, L, INT und SIGMA(INT). Die Daten werden als ASCII-Zeichen in unformatierter, komprimierter Form, d. h. mit nur einem Leerzeichen (blank) zwischen den Zahlen gespeichert. Diese Form der Datenspeicherung gestattet es, auf der Platte RKA3: Datensätze bis zu 25 000 Reflexe* zu sammeln. Oft werden auf der RKA3: bis zu zehn Meßdaten-Files gehandhabt, die bei Bedarf durch das Systemprogramm FOTP (File Oriented Transfer Program) in andere Bereiche (z. B. RKB3:) verlagert werden können, wenn die Aufbewahrung der Meßdaten wünschenswert erscheint. Am Anfang jeder Datei wird die Orientierungsmatrix gespeichert. Diese dient – wie schon erwähnt – zur Berechnung der Einstellwinkel bzw. der SHELX-Richtungskosinusse auf dem Großrechner SIEMENS 7.882.

Zu 6: Auf dem Lineprinter werden für jeden Reflex ausgegeben: Laufende Nummer, h, k, l, Untergrund vor dem Reflex, integrierte Intensität, Untergrund hinter dem Reflex, Meßzeit/Schritt, Zeitfaktor, Zahl der Schritte, Nettointensität, $\sigma(I)$ und Schwächungsfilter-Flag (z. B. ATT2 falls der Filter 2 während der Messung dieses Reflexes vorgeschaltet war). Diese ausführliche Aufzeichnung erlaubt eine laufende Kontrolle des Meßvorgangs.

Zu 7: Jede Messung kann mit CTRL/G unterbrochen werden. Nach CTRL/G wird eine Flag gesetzt, der laufende Reflex zu Ende gemessen und dann die Messung abgebrochen. Die zu Beginn der Messung kreierte und eröffnete Datei mit dem Namen USER.DA, wobei USER eine beliebige Kombination von Buchstaben und Ziffern repräsentiert, wird anschließend geschlossen und damit im OS/8-System permanent. Natürlich wird die Datei USER.DA auch am Ende jeder normalen Messung geschlossen, wenn innerhalb der θ -Grenzen keine neuen Reflexe mehr generiert werden können.

Im Anschluß an eine Messung werden die Daten der Systemdatei USER.DA mit dem OS/8-Systemprogramm FLOPPY (Autoren: E. Voß, J. Kopf; Version April 1984) auf den Mikrocomputer Colossus 2.2 übertragen (20 mA [TTY]-Schnittstelle; Übertragungsrate: 9600 baud $\hat{=}$ 1200 Zeichen/sec). Auf dem Mikrocomputer werden die Daten von dem Programm floppy2 (Autor: H. Ramcke; Version April 1984) empfangen. Die Speicherung der Daten erfolgt sodann auf einer 8-Zoll-Diskette (Single Sided, Single Density) unter dem Betriebssystem CP/M. Genaue Zahlen für den Speicherumfang auf der Diskette sind: Floppy max. 233 kbyte; 1000 Reflexe belegen \approx 20 kbyte.

In der nachfolgenden Tabelle 3 wird eine Übersicht über Datensammlung, Datentransfer und Datenreduktion für das System (Y290) gegeben:

* Genaue Zahlen sind: RKA3: mit max. 3148 blks; 1000 Reflexe belegen \approx 130 blks.

Tab 3: Übersicht über Datensammlung, Datentransfer, Datenreduktion und Datensicherung für das HILGER & WATTS (290) Diffraktometersystem.

Institution, Rechner und Programmiersprache	Programm File	Aufgaben, Bemerkungen
Diffraktometerraum AC007a, Institut für Anorg. und An- gew. Chemie PDP8/E (Assembler: PAL8)	<div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block;">NDC</div> ↓ <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block;">USER.DA auf RKA3:</div> ↓ <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block;">FLOPPY</div> ⇓	Datensammlung. Autor: <i>J. Kopf</i> ; schreibt h, k, l, Int und $\sigma(Int)$ auf die Platte (RKA3:). Datentransfer. Autoren: <i>E. Voß</i> , <i>J. Kopf</i> ; holt die Systemdatei USER.DA von der RKA3: und gibt die Daten an die 20 mA Schnittstelle (mit checksum).
20 mA Schnittstelle, (9600 baud)		
Mikrocomputer Colossus 2.2 64 kbyte Z80 Assembler	<div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block;">floppy2</div> ⇓ <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block;">user auf CP/M Floppy</div>	Datensicherung auf CP/M Floppy. Autor: <i>H. Ramcke</i> ; empfängt die Daten von der 20 mA Schnittstelle (prüft checksum) und schreibt die Daten auf 8-Zoll CP/M Floppy.
Transfer der Floppy in den Terminalraum		
Terminalraum (Org. Chemie) SIEMENS 6.611 Software	<div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block;">user auf CP/M Floppy</div> ↓ <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block;">EMOS 2.2</div> ⇓	Transferfunktion (Systemdiskette); überträgt die Daten von der CP/M Floppy direkt auf die Datei IN- FLOPPY.DATA im RRZ.
Verbindung: Knoten - Großrechner, (48 kbaud)		
↓		

Tab. 3: (Fortsetzung) Datensammlung, Datentransfer und Datensicherung für das HILGER & WATTS (Y290) Diffraktometersystem.

Institution, Rechner und Programmiersprache	Programm File	Aufgaben, Bemerkungen
↓		
Verbindung: Knoten - Großrechner, (48 kbaud)		
↓		
Regionales Rechenzentrum	INFLOPPY . DATA auf LFD550	
↓		
SIEMENS 7.882 FORTRAN	XTRANS	Datensicherung auf Magnetband (Statistik). Autor: <i>H. Ramcke</i> ; Vorlage: MAGTAP3 ⁵⁰
↓		
Datenband: b00xxx Ersatzband: b00xx(x+1)		Aufgaben: 1. Meßstatistik (Datum, Name, Arbeitskreis) 2. LP-Korrektur für HILGER 3. Zersetzungskorrektur (optional) 4. Richtungskosinusse (optional) 5. Für $Int < 0.25 \cdot \sigma(Int) \Rightarrow$ $Int = 0.5 \cdot \sigma(Int)$.
↓		
	SHELX-76	Strukturlösung, -verfeinerung. Autor: <i>G. M. Sheldrick</i> ;
↓		
	kondensierte Daten	Aufgaben: 1. Numer. Abskor. (optional) 2. Aussortieren systematisch aus- gelöschter Reflexe 3. Mittelung sym.verw. Reflexe 4. $F_o = \sqrt{Int}$; $\sigma(F_o) = [0.5 \cdot \sigma(Int)/F_o]$.

3.2.4 Ergebnisse

Wie schon im Kapitel 3.2.1 erwähnt, wurden in der Zeit von November 1982 bis Ende 1984 mit dem modifizierten System (Y290) 44 Messungen mit über 170 000 Reflexen durchgeführt. Bei den untersuchten Verbindungen handelt es sich um Kristallstrukturen, die zwischen 2 und 65 unabhängige Atome (außer Wasserstoff) in der asymmetrischen Einheit enthalten. Für ausreichend gute Kristalle liegen die endgültigen R -Werte zwischen 2 und 5%.

Im September 1983 wurde mit einer ersten Testversion des neuen Datensammelungsprogramms NDC die Intensitäten des Rubin-Einkristalls (siehe Seite 39) vermessen. Die Gitterkonstanten dieser Messung können mit den in Ottawa ermittelten Werten nicht verglichen werden, weil der Rubin-Testkristall nämlich dazu verwendet wurde, die Nullpunkte des 2θ - und ω -Kreises so einzustellen, daß genau die in Ottawa gefundenen Gitterkonstanten* erhalten werden. Bei dieser Justage des Diffraktometers wurde auch darauf geachtet, daß die Auswahl der zu zentrierenden Reflexe in dem θ -Bereich liegt, der später für normal streuende Kristalle verwendet wird (22 Reflexe mit $22^\circ \leq \theta \leq 32^\circ$). In der Tabelle 4 sind die Kristalldaten des Rubin-Einkristalls angegeben

Tab. 4: Kristalldaten des vermessenen Rubin-Einkristalls.

Durchmesser:	0.151 ± 0.003 mm
Zusammensetzung:	Al ₂ O ₃ ; Cr 0.46 ± 0.03 %
Raumgruppe:	$R\bar{3}c$, No. 167
a (pm)	476.0
c (pm)	1299.5
V (10⁶·pm³)	254.99
Z	6
gemessene Reflexe	3605 (mit Standardreflexen)
symmetrie-unabhängige Reflexe	396
Parameter	10
	Al in Position 12c 0,0,z
	O in Position 18e x,0,1/4

Die Datensammlung erfolgte mit Hilfe der $2\theta/\theta$ -Scan-Technik mit variabler Scangeschwindigkeit. Es wurde mit Graphit-monochromatisierter Mo-K $_{\alpha}$ -Strahlung gearbeitet; die Röntgenröhre wurde mit 50 kV und 30 mA betrieben. Es wurden die Intensitäten aller Reflexe (R -Gitter) gemessen, die im 2θ -Bereich von 6° bis 114° einstellbar waren. Anzahl der insgesamt vermessenen Reflexe: 3605 (mit Standard-Reflexen). Index-Bereich der Reflexe: h: -9 bis +9, k: -9 bis +9 und l: -32 bis +32. Dies ergibt 396 symmetrie-unabhängige Reflexe mit einem R_{int} von 0.0296. In der nachfolgenden

* Die Werte sind beim System (Y290) tatsächlich etwas kleiner, weil die Meßtemperatur im klimatisierten Meßraum AC007a nur 22°C beträgt (Ottawa 26°C).

Tabelle werden die mit diesen Meßdaten erhaltenen Ergebnisse der Strukturverfeinerung (SHELX-76³⁰⁾) mit denen von *E. J. Gabe*⁵¹⁾ verglichen:

Tab. 5: Ergebniss der Strukturverfeinerung mit Standardabweichungen in Klammern; die Daten von *E. J. Gabe*⁵¹⁾ sind über vier Kristalle gemittelt.

Parameter	diese Arbeit	<i>E. J. Gabe</i>
Reflexe	396	413
<i>R</i>	0.0177	0.0162
<i>R_w</i>	0.0197	0.0280
Al <i>z</i>	0.35218(2)	0.35227(2)
Al <i>U₁₁</i>	0.00271(5)	0.00307(8)
Al <i>U₃₃</i>	0.00296(7)	0.00352(10)
O <i>x</i>	0.69367(6)	0.69377(12)
O <i>U₁₁</i>	0.00313(7)	0.00363(12)
O <i>U₃₃</i>	0.00359(10)	0.00363(13)
O <i>U₁₂</i>	0.00174(9)	0.00168(13)
O <i>U₁₃</i>	0.00030(4)	0.00029(6)

Im Dezember 1984 wurde der Kristall QUAD vermessen. Bei diesem Kristall handelte es sich um die Verbindung $(C_5H_5)_2TiSe_5$ mit einem linearen Absorptionskoeffizienten von $\mu = 129.47 \text{ cm}^{-1}$. Da QUAD einen plättchenförmigen Habitus besaß, wurde diese Verbindung zum Testen der SHELX-Richtungskosinusse für das System (Y290) verwendet. Die normale Verfeinerung dieser Kristallstruktur ergab die *R*-Werte: $R = 0.0988$ und $R_w = 0.1153$; mit numerischer Absorptionskorrektur unter Ausnutzung der SHELX-Richtungskosinusse $R = 0.0587$ und $R_w = 0.0637$ ⁵²⁾.

3.3 Das SYNTEX P2₁ (FORTRAN) Diffraktometer

3.3.1 Allgemeine Bemerkungen

Das SYNTEX P21 Diffraktometer wurde Ende 1976 aus Mitteln des *Hohechulbau-Förderungsgesetz* (HBFG) beschafft. Es wurde im Mai 1977 in der Abteilung für Spezielle Anorganische und Analytische Chemie (Leiter: Prof. Dr. E. Weiß) in Dienst gestellt. Seit dieser Zeit wurden bis Ende 1984 auf diesem Gerät weit über 400 Einkristalle mit über 1 500 000 Reflexen vermessen. Dieses Diffraktometer ist damit das Hauptmeßgerät auf dem Gebiet der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse im Fachbereich Chemie.

Das System P2₁ ist eine Weiterentwicklung des bewährten SYNTEX P₁ Diffraktometers der Firma Syntex Analytical Instruments (jetzt: Nicolet). Das Vierkreis-Diffraktometer wird über federverspannte Schneckengetriebe bewegt. Auch bei diesem Gerät werden wie beim System (Y290) keine Schrittmotoren verwendet. Die Positionierung der Kreise erfolgt über berührungsfrei arbeitende (wartungsfreie) magnetische Encoder, die direkt auf der Antriebsachse des Getriebes sitzen. Diese Konstruktion erlaubt aber im Gegensatz zum System (Y290) nur Fahrgeschwindigkeiten von 234°/min. Allerdings ist es möglich mit diesem Gerät relativ schnelle Scans durchzuführen, was daher die Messung von über 2 000 Reflexen am Tag bei hinreichend gut streuenden Einkristallen erlaubt. Dabei tritt kein merklicher Verlust an Meßgenauigkeit ein (Generator-Einstellung: 50 kV, 30 mA).

Die Steuereinheit dieses Diffraktometers besteht aus einem Computer Nova 1200 mit 24 K 16-Bit-Worte der Firma Data General und einer Wechselplatte Diablo 30 mit einer Speicherkapazität von 2.5 Mbyte. Dieses Einkristall-Diffraktometer war das erste, kommerziell erhältliche Diffraktometer, dessen Steuer- und Meß-Software vollständig in FORTRAN* geschrieben war. Die von R. Sparks⁴¹⁾ entwickelte Software hat sich hervorragend bewährt und macht dieses Diffraktometer damit zu einem der leistungsfähigsten Geräte, die zur Zeit auf dem Markt sind.

Allerdings besitzt auch dieses Gerät Schwachstellen, die immer wieder zu Ausfallzeiten und hohen Reparaturkosten führten. Besonders mit der Platteneinheit Diablo 30 gab es in den letzten drei Jahren erhebliche Schwierigkeiten (head crashes). Auch der Kernspeicher ist nicht sehr zuverlässig und mußte bereits mehrere Male ausgewechselt werden.

Aufgrund der hohen Papierkosten von über 2 000,- DM/Jahr wurde Ende 1982 der Thermoprinter Silent 700 und die Eingabetastatur durch ein Terminal ABM 85 ersetzt. Ein Drucker für das Meßprotokoll ist über den "Auxiliary Port" an das Terminal angeschlossen und protokolliert alle Ein- und Ausgaben des Terminals.

* Das Diffraktometer wird natürlich von einem Programm in Maschinensprache gesteuert, aber die System-Software liegt als FORTRAN-Quelle vor und kann jederzeit neu kompiliert werden.

3.3.2 Zur Theorie des SYNTEX $P2_1$ Diffraktometers

In diesem Kapitel soll die Theorie des Systems $P2_1$ beschrieben werden. Die Ableitung der Richtungskosinusse für dieses Gerät ist ähnlich der Ableitung, wie im Kapitel 3.2.2 beschrieben. Es werden nur noch die Formeln angegeben, die für das Verständnis wichtig sind. Analoge Formeln erhalten die gleichen Nummern wie im Kapitel 3.2.2, sie werden aber zur Abgrenzung hier mit dem Präfix S versehen.

Eine perspektivische Zeichnung des SYNTEX $P2_1$ Diffraktometers mit einem ortho-normierten Koordinatensystem zur Definition des positiven Drehsinns aller vier Kreise ist in der Abbildung 11 dargestellt:

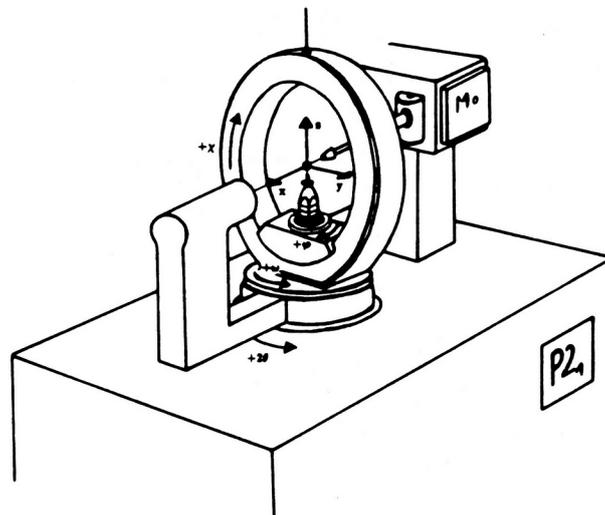


Abb. 11: Perspektivische Darstellung des SYNTEX $P2_1$ Diffraktometers mit einem ortho-normierten Koordinatensystem und positiven Drehsinn aller vier Kreise.

Der Drehsinn der vier Kreise des SYNTEX $P2_1$ Diffraktometers sowie die Nullpunkte sind folgendermaßen festgelegt:

- 2θ -Kreis: x geht über in y für eine positive Drehung.
Das Zählrohr steht hinter dem Primärstrahlfänger, $2\theta = 0^\circ$.
- ω -Kreis: x geht über in y für eine positive Drehung.
Der χ -Kreis steht senkrecht auf dem Primärstrahl, $\omega = 0^\circ$.
- χ -Kreis: z geht über in y für eine positive Drehung.
Die φ -Achse koinzidiert mit der 2θ - und ω -Achse, $\chi = 0^\circ$.
- φ -Kreis: y geht über in x für eine positive Drehung.
Der Nullpunkt ist willkürlich festgesetzt.

Auch bei dieser Ableitung werden fünf Koordinatensysteme zur Berechnung der Richtungskosinusse benötigt. Im Gegensatz zum System (Y290) sind aber in diesem Fall die beiden ersten Koordinatensysteme etwas anders festgelegt. In der Nullposition

des Diffraktometers zeigt x in das Zählrohr und y zur Frontseite des Gerätes. Das "Diffraktions"-Koordinatensystem ist damit so definiert, daß y_D parallel zum Beugungsvektor \mathbf{h} verläuft, nicht x_D . Die beiden folgenden Abbildungen geben die Verhältnisse für das System $P2_1$ wieder. Sie sind ähnlich zu den Abbildungen 8 und 9 (Seite 25/26) angefertigt.

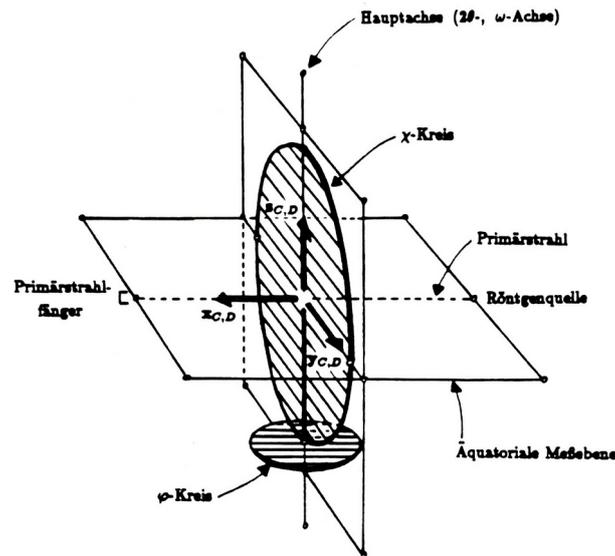


Abb. 12: Schematische Darstellung des SYNTEX Diffraktometers, wenn alle vier Kreise in der Nullposition stehen. Die beiden orthonormierten Koordinatensysteme mit dem Index C und D sind eingezeichnet.

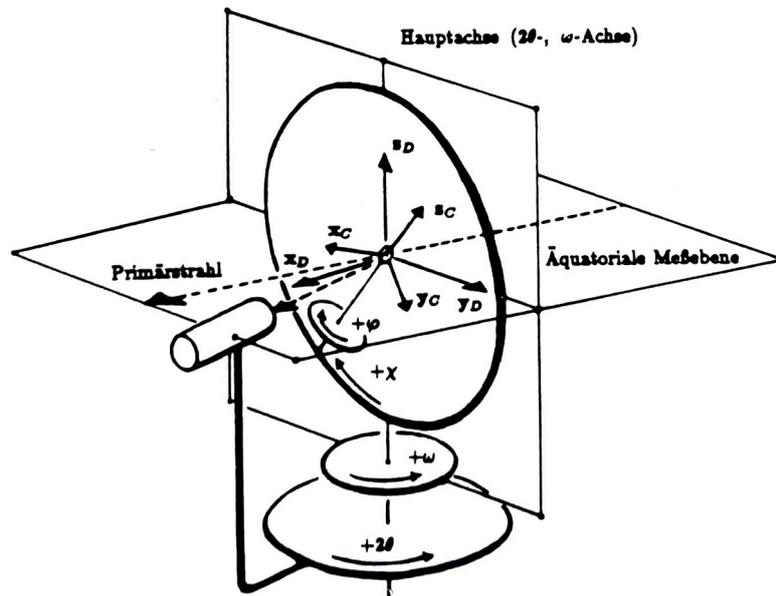


Abb. 13: Perspektivische, schematische Darstellung des SYNTEX Diffraktometers, wenn alle vier Kreise sich im ersten Quadranten befinden.

Aufgrund der anderen Definitionen für Drehsinn und Koordinatensysteme ergeben sich beim System $P2_1$ die folgenden Rotationsmatrizen:

$$\mathbf{R}(\omega) = \begin{pmatrix} \cos(\omega - \theta) & \sin(\omega - \theta) & 0 \\ -\sin(\omega - \theta) & \cos(\omega - \theta) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (S-2)$$

$$\mathbf{R}(\chi) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \chi & -\sin \chi \\ 0 & \sin \chi & \cos \chi \end{pmatrix}, \quad (S-3)$$

$$\mathbf{R}(\varphi) = \begin{pmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi & 0 \\ \sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (S-4)$$

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} \cos \varphi \cos \Omega + \sin \varphi \sin \Omega \cos \chi & \cos \varphi \sin \Omega - \sin \varphi \cos \Omega \cos \chi & \sin \varphi \sin \chi \\ \sin \varphi \cos \Omega - \cos \varphi \sin \Omega \cos \chi & \sin \varphi \sin \Omega + \cos \varphi \cos \Omega \cos \chi & -\cos \varphi \sin \chi \\ -\sin \chi \sin \Omega & \sin \chi \cos \Omega & \cos \chi \end{pmatrix} \quad (S-6)$$

mit

$$\Omega = (\omega - \theta).$$

Die Komponenten der drei Vektoren \mathbf{h} , \mathbf{s}_0 und \mathbf{s} im D -Systems für das System $P2_1$ ergeben sich aus der Abbildung 14.

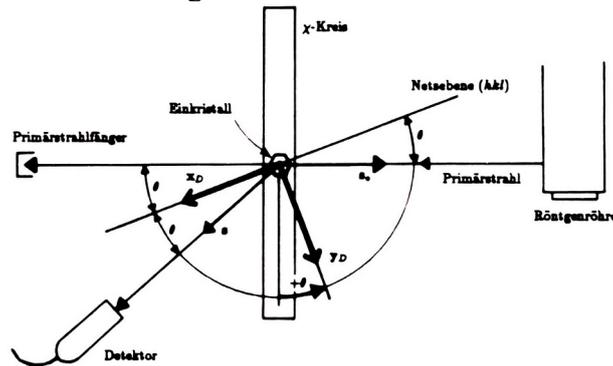


Abb. 14: Blick entlang der Hauptachse des Systems $P2_1$ auf die Meße ebene des Diffraktometers.

Es gilt:

$$\mathbf{h}_D = \begin{pmatrix} 0 \\ d^* \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{mit} \quad d^* = \frac{1}{d} = 2 \cdot \sin \theta / \lambda \quad (S-14)$$

und

$$\mathbf{s}_0 = \begin{pmatrix} -\cos \theta \\ \sin \theta \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \mathbf{s} = \begin{pmatrix} \cos \theta \\ \sin \theta \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (S-15)$$

Die für die Berechnung der Einstellwinkel des Reflexes \mathbf{h} wichtige Gleichung lautet beim SYNTEX $P2_1$ Diffraktometer:

$$\mathbf{UB} \cdot \mathbf{h} \Rightarrow \begin{pmatrix} x_C \\ y_C \\ z_C \end{pmatrix} \Leftarrow \begin{pmatrix} 2 \sin \theta / \lambda [\cos \varphi \sin(\omega - \theta) - \sin \varphi \cos(\omega - \theta) \cos \chi] \\ 2 \sin \theta / \lambda [\sin \varphi \sin(\omega - \theta) + \cos \varphi \cos(\omega - \theta) \cos \chi] \\ 2 \sin \theta / \lambda [\sin \chi \cos(\omega - \theta)] \end{pmatrix}. \quad (S-20)$$

Daraus ergeben sich die beiden folgenden Möglichkeiten:

Fall 1: (symmetrische Einstellung)

Bedingung: $(\omega - \theta) = 0^\circ \Rightarrow \sin(\omega - \theta) = 0.$

$$\mathbf{UB} \cdot \mathbf{h} \Rightarrow \begin{pmatrix} x_C \\ y_C \\ z_C \end{pmatrix} \Leftarrow \begin{pmatrix} 2 \cdot \sin \theta / \lambda \cdot -\sin \varphi \cdot \cos \chi \\ 2 \cdot \sin \theta / \lambda \cdot \cos \varphi \cdot \cos \chi \\ 2 \cdot \sin \theta / \lambda \cdot \sin \chi \end{pmatrix}. \quad (\text{S - 22})$$

Hieraus folgt:

$$\varphi = \tan^{-1} \left(\frac{-x_C}{y_C} \right) \quad (\text{S - 23})$$

und

$$\chi = \tan^{-1} \left(\frac{z_C}{+\sqrt{x_C^2 + y_C^2}} \right). \quad (\text{S - 24})$$

Fall 2: (parallele Einstellung)

Bedingung: $\chi = 90^\circ \Rightarrow \cos \chi = 0.$

$$\mathbf{UB} \cdot \mathbf{h} \Rightarrow \begin{pmatrix} x_C \\ y_C \\ z_C \end{pmatrix} \Leftarrow \begin{pmatrix} 2 \cdot \sin \theta / \lambda \cdot \cos \varphi \cdot \sin(\omega - \theta) \\ 2 \cdot \sin \theta / \lambda \cdot \sin \varphi \cdot \sin(\omega - \theta) \\ 2 \cdot \sin \theta / \lambda \cdot \cos(\omega - \theta) \end{pmatrix}. \quad (\text{S - 25})$$

Hieraus folgt:

$$\varphi = \tan^{-1} \left(\frac{y_C}{x_C} \right) \quad (\text{S - 26})$$

und

$$\omega = \theta + \tan^{-1} \left(\frac{+\sqrt{x_C^2 + y_C^2}}{z_C} \right) \quad (\text{S - 27})$$

Für die Richtungscosinusse ergibt sich beim SYNTEX $P2_1$:

$$\begin{aligned} x_{oC} &= -\cos \varphi \cos \omega - \sin \varphi \cos \chi \sin \omega, \\ y_{oC} &= -\sin \varphi \cos \omega + \cos \varphi \cos \chi \sin \omega, \\ z_{oC} &= \sin \chi \sin \omega \end{aligned} \quad (\text{S - 31})$$

und

$$\begin{aligned} x_C &= \cos \varphi \cos(\omega - 2\theta) + \sin \varphi \cos \chi \sin(\omega - 2\theta), \\ y_C &= \sin \varphi \cos(\omega - 2\theta) - \cos \varphi \cos \chi \sin(\omega - 2\theta), \\ z_C &= -\sin \chi \sin(\omega - 2\theta). \end{aligned} \quad (\text{S - 32})$$

3.2.3 Programmentwicklung für das SYNTEX P2₁ Diffraktometer

Wie schon erwähnt, hat sich die Steuer- und Meß-Software des Systems P2₁ hervorragend bewährt, so daß keine Notwendigkeit bestand, an dieser Software irgendetwas zu ändern. Besonders die Indizierungsroutine IS zur Bestimmung der primitiven Zelle (Auto-Indexing), sowie die Index-Transformationsroutine IT zur Aufstellung des Bravais-Gitters ist ein Beispiel für ausgezeichnete Diffraktometer-Software. Gegenüber den klassischen Verfahren der Gitterkonstantenbestimmung²⁴⁾ mit Hilfe von Drehkristall-, Weissenberg- und/oder Präzessions-Aufnahmen bedeutet dieses Indizierungsverfahren einen erheblichen Zeitgewinn, der vor allem bei luft- und strahlungs empfindlichen Kristallen oft entscheidend ist.

Die theoretischen Grundlagen und praktischen Anwendungen dieses Verfahrens sind in der Literatur⁵³⁻⁵⁷⁾ ausführlich beschrieben worden. Im Idealfall kann dieses Verfahren als black-box Methode arbeiten. Bei erfahrener und geübter Bedienung kann es als absolut "sicher" gelten*. Komplikationen treten in der Praxis nur dann auf, wenn der zu untersuchende Einkristall verzwillingt ist. Aber auch in einem solchen Falle kann das Indizierungsverfahren durch Eingreifen des Diffraktometer-Operators erfolgreich angewendet werden, wenn der Kristall ein "echter" Zwilling ist, d. h., wenn das reziproke Gitter in zwei getrennte Teilgitter zerlegt werden kann⁵⁹⁾.

Dagegen zeigten die für Datenreduktionszwecke zunächst verwendeten Programme TAPER (Lesen der Rohdaten der Messung vom Magnetband, optionale empirische Zersetzungskorrektur, Fehleranalyse), AVEX (Mittelung symmetrieverwandter Reflexe) und GECOR (Berechnung von *F*- und *E*-Werten, sowie Standardabweichungen der *F*-Werte aus der Zählstatistik) der XTL-Software⁶⁰⁾ erhebliche Nachteile. Ein Nachteil war, daß mit den obigen Programmen keine Zersetzungskorrektur im Falle einer langsamen Zersetzung des zu untersuchenden Einkristalls durchgeführt werden konnte. Weiterhin waren die langen Rechenzeiten für die Datenreduktion nachteilig (bei großen Datensätzen bis zu drei Stunden, in denen nicht gemessen werden konnte).

Auch in diesem Falle bot sich an, die Datenreduktionsmöglichkeiten des SHELX-76 Systems zu nutzen (siehe Seite 40). Es wurden daher zwei neue Programme konzipiert (MAGTAP1⁶¹⁾ und MAGTAP2⁶²⁾, die ab 1979 anstelle der Programme TAPER, AVEX und GECOR verwendet wurden. Dabei wurde für das Programm MAGTAP1 die Möglichkeit beibehalten, eine empirische Absorptionskorrektur nach der Methode von North *et al.*⁴⁴⁾ durchzuführen. Diese Methode der Absorptionskorrektur eignet sich besonders für Kristalle, deren äußerer Habitus nur schlecht durch Kristallflächen beschrieben werden kann. Auch für Kristalle, die von Mutterlauge umgeben sind und bei

* In einem Falle eines verdächtigen Bravais-Gitters (*R*-Gitter; Kristallsystem: trigonal; Raumgruppe: *R3c*. No. 161; *a* = 12.400(7), *c* = 56.620(18) Å) konnte die gefundene Elementarzelle mit Hilfe von Drehkristall- und Weissenberg-Aufnahmen nur bestätigt werden⁵⁸⁾.

denen deswegen die Kristallflächen nicht gut zu erkennen sind, ist diese Methode durchaus brauchbar. Allerdings ist dieses Verfahren seitaufwendig und manchmal auch nicht sehr zuverlässig⁶⁵⁾, denn es müssen geeignete Reflexe bei verschiedenen 2θ -Werten aus dem Meßdatensatz herausgesucht werden und dann ihre Intensitäten bei variierenden ψ -Werten vermessen werden.

Da der Datentransfer beim System $P2_1$ mit einem Magnetband durchgeführt wird, wurde entschieden, die SHELX-Richtungskosinusse mit Hilfe des Programms MAGTAP1 berechnen (Subroutine DIRCOS) und durch das Programm MAGTAP2 ebenfalls auf das Transferband schreiben zu lassen.

Wichtiger Hinweis: Im Programm MAGTAP1 werden negativ gemessene Nettointensitäten auf den Wert Null gesetzt. Im Programm XTRANS wird dann (sowohl für das System (Y290), als auch für das System $P2_1$) für alle Intensitäten für die: $Int < 0.25 \cdot \sigma(Int)$ gilt, die Intensität zu: $Int = 0.5 \cdot \sigma(Int)$ gesetzt. Diese geringfügige Manipulation der Meßdaten geht auf *G. M. Sheldrick*⁶³⁾ zurück. Dadurch ergeben sich zwei entscheidende Vorteile:

1. Im Programm SHELX-76 läßt sich immer $F_o = \sqrt{Int}$ berechnen und
2. die Standardabweichungen $\sigma(F_o)$ ergeben keine unsinnig großen Werte, wenn F_o gegen Null geht.

Seit Einbau dieser Datenreduktionsvariante im Jahre 1982 arbeiten die Direktmethoden-Programme: MULTAN, SHELX-76, MITHRIL und SHELXS-84 nachweislich besser. Dies ist auch nicht verwunderlich, spielen doch die schwachen Reflexe (ψ_0 -Reflexe, negative Quartette) hier eine entscheidende Rolle. In der Strukturverfeinerung werden diese Reflexe ohnehin wegen des "OMIT 3"-Befehls nicht berücksichtigt.

Zukünftige Entwicklungen: Das neue Programm SHELXL-90⁶⁴⁾ wird unter anderem auch F^2 -Verfeinerungen erlauben. Damit können dann auch negativ gemessene Intensitäten in die Verfeinerung eingeschlossen werden und es ist nicht mehr notwendig, die Meßdaten in der oben angegebenen Weise zu manipulieren. Dies ist besonders wichtig, wenn zur Bestimmung von Elektronen-Deformationsdichten¹⁶⁾ auch symmetrieverwandte Reflexe mit vermessen werden müssen. Werden in einer solchen Messung die erwähnten Definitionen angewendet, dann werden damit die schwachen Reflexe durch die Mittelung der Intensitäten systematisch zu groß berechnet.

Im Programm SHELXL-90 wird auch eine neue empirische Methode zur Korrektur von Absorptionseffekten für Vierkreisdiffraktometer implementiert sein⁶⁵⁾. Diese elegante Methode benötigt als Eingabedaten nur die Einstellwinkel des Diffraktometers für den betreffenden Reflex.

In der nachfolgenden Tabelle 6 wird eine Zusammenfassung über die Datensammlung, Datentransfer und Datenreduktion für das System $P2_1$ gegeben:

Tab 6: Übersicht über Datensammlung, Datentransfer, Datenreduktion und Datensicherung für das SYNTEX P2₁ Diffraktometersystem.

Institution, Rechner und Programmiersprache	Programm File	Aufgaben, Bemerkungen
Diffraktometerraum AC007a, Institut für Anorg. und An- gew. Chemie; Rohdatenband	P21 ↓ 	Datensammlung. Autor: <i>R. Sparks</i> ; schreibt Rohdaten auf Rohdaten- band.
Nova 1200 (FORTRAN IV)	MAGTAP1 ⇓ Binärfile auf Platte ↓ MAGTAP2 ↓ 	Datenreduktion. Autor: <i>J. Kopf</i> ; Aufgaben: 1. Empir. Abs.korrektur (optional) 2. Zersetzungskorrektur (optional) 3. Richtungskosinusse (optional) 4. LP-Korrektur für SYNTEX. Datentransfer. Autor: <i>J. Kopf</i> ; schreibt Daten auf das Fremdband KOPF01.
Transfer des Fremdbandes KOPF01 in das Rechenzentrum		
Datenband: KOPF01 Regionales Rechenzentrum SIEMENS 7.882 FORTRAN	↓ 	Datensicherung auf Magnetband (Statistik). Autor: <i>H. Ramcke</i> ; Vorlage: MAGTAP3 ⁵⁰ Aufgaben:
Datenband: b00xxx	↓ 	1. Meßstatistik (Datum, Name, Arbeitskreis) 2. Für $Int < 0.25 \cdot \sigma(Int) \Rightarrow$ $Int = 0.5 \cdot \sigma(Int)$.
Ersatzband: bo0xx(x+1)	↓ SHELX-76 ⇓ kondensierte Daten	Strukturlösung, -verfeinerung. Autor: <i>G. M. Sheldrick</i> Aufgaben: wie Tab. 3 (Seite 43)

3.3.4 Ergebnisse

Das SYNTEX $P2_1$ Diffraktometer ist seit 1977 das Hauptmeßgerät auf dem Gebiet der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse im Fachbereich Chemie. Dafür gibt es mehrere Gründe:

1. Benutzerfreundlichkeit: Die von *R. Sparks* entwickelte Software ist einfach zu bedienen und besitzt nur wenige Fehler. Zur Benutzerfreundlichkeit trägt auch das didaktisch hervorragend zusammengestellte Benutzerhandbuch bei.
2. Zuverlässigkeit: Das Diffraktometer ist seit acht Jahren in ununterbrochenem Einsatz. Abgesehen von Stromabschaltungen und Institutsschließung gibt es nur geringe Ausfallzeiten, was auch an der großen Zahl der vermessenen Kristalle abgelesen werden kann.
3. Laufruhe: Bedingt durch die langsameren Fahrgeschwindigkeiten im Vergleich zum System (Y290) läuft dieses Diffraktometer ruhiger. Dies äußert sich auch darin, daß Kristalle auf diesem Gerät weniger häufig wackeln.
4. Kurze Meßzeiten: Der Antrieb der Kreise über federverspannte Schneckengetriebe erlaubt – wie schon erwähnt – relativ schnelle Scans. Mit einer Generator-Einstellung von 50 kV und 30 mA (2.4 kW Feinfokus-Röhre) lassen sich bei gut streuenden Kristallen bis zu 2 000 Reflexe pro Tag messen.
5. Service: Die meisten Hardware-Fehler ließen sich in den letzten Jahren durch einen Telefonanruf bei der Lieferfirma beheben. Dies ersparte dem Institut in vielen Fällen hohe Kosten.

Auf dem SYNTEX $P2_1$ Diffraktometer wurde die Verwendung von SHELX Richtungskosinussen zur numerischen Absorptionskorrektur entwickelt und besonders intensiv getestet. Ein Hauptgrund war, daß die im Kapitel 3.3.2 angegebenen Formeln sehr leicht in der Programmiersprache FORTRAN realisiert werden konnten. Die Entwicklung der Richtungskosinuse wurde parallel zu den Änderungen in der Datenreduktion (siehe Seite 52) im Jahre 1982 durchgeführt und hat sich seit dieser Zeit hervorragend bewährt.

Das Problem der numerischen Korrektur von Absorptionseffekten an Einkristallen mit gut ausgebildetem Habitus kann in zwei Teilprobleme aufgespalten werden. Das erste Teilproblem ist die Existenz eines Programmes für die numerische Absorptionskorrektur und die Bereitstellung geeigneter Richtungskosinuse. Das Programmsystem SHELX-76 besitzt die Möglichkeit, numerische Absorptionskorrekturen durchzuführen. In den Kapiteln 3.2.2 und 3.3.2 wurde die Problematik der Bereitstellung geeigneter Richtungskosinuse ausführlich dargestellt. Wenn die Richtungskosinuse erst einmal richtig programmiert sind, ist dieses Teilproblem gelöst.

Dagegen muß das zweite Teilproblem bei jedem zu vermessenden Kristall neu gelöst werden. Der Einkristall muß nämlich für die numerische Absorptionskorrektur sehr

sorgfältig optisch vermessen werden. Glücklicherweise ist aber diese optische Vermessung und kristallographische Indizierung der Flächen eines Einkristalls umso einfacher je deutlicher die Absorptionseffekte sind. Mit anderen Worten: Bei einem Quader treten größere Absorptionseffekte auf als bei einem Oktaeder oder gar Ikosaeder, dafür ist aber ein Quader (6 Flächen) wesentlich einfacher kristallographisch zu indizieren als ein Ikosaeder (20 Flächen).

Für das System $P2_1$ wurde nun ein Verfahren ausgearbeitet, daß es gestattet, die Einkristalle optisch direkt auf dem Diffraktometer vor oder nach der Messung zu vermessen⁶⁶⁾. Dabei spielte die gute Zugänglichkeit des Vierkreis-Diffraktometers (Grundplatte liegt sehr günstig zur äquatorialen Meßebe) eine entscheidende Rolle. Es wurde ein leistungsstarkes Stereomikroskop der Firma OLYMPUS beschafft (VM-Serie; VMT 1x, 4x; 40- und 80-fache Vergrößerung; Arbeitsdistanz: 90 mm). Um das Zeichnen und Vermessen der Kristalle zu erleichtern, wurde ein Okular mit einer Rastereinteilung (OCM 10/100SQ) ausgestattet.

An zwei Einkristallen wurde das entwickelte Verfahren für die numerische Absorptionskorrektur intensiv getestet. Beim ersten Test handelte es sich um Einkristalle der Verbindung Diiododi-*tert*-butylphosphino(methylthio)methan-*P,S*-palladium(II)⁶⁷⁾. In der nachfolgenden Tabelle 7 sind die kristallographischen Daten dieser Verbindung angegeben.

Tab. 7: Kristalldaten der Verbindung $C_{10}H_{23}I_2PPdS$.

Summenformel	$C_{10}H_{23}I_2PPdS$
Molmasse	$M = 566.53$
Bravais-Gitter	monoklin
Raumgruppe	Cc (No. 9)
Gitterkonstanten	$a = 1216.6(2)$ pm $b = 1130.0(4)$ $c = 1324.5(4)$ $\beta = 107.23(2)^\circ$
Zellvolumen	$V = 1739.15 \cdot 10^6$ pm ³
Zahl der Formeleinheiten	$Z = 4$
Zahl der Elektronen/Elementarzelle	$F(000) = 1064$
linearer Absorptionskoeffizient	$\mu = 44.75$ cm ⁻¹
berechnete Dichte	$\rho_c = 2.16$ gcm ⁻³
Kristallgröße	$0.3 \times 0.3 \times 0.2$ mm ³
2θ-Bereich	$3 \rightarrow 60^\circ$
Wellenlänge	$\lambda = 70.926$ pm
Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	2663
Zahl der signifikanten Reflexe	2625 [$F_o > 3\sigma(F_o)$]
R-Werte	$R = 0.030$ $R_w = 0.030$

Die Verbindung kristallisiert aus CH_2Cl_2 /Ether in Form von oktaedrischen, tiefrotten Kristallen. In der Abbildung 15 ist der vermessene Einkristall von $C_{10}H_{23}I_2PPdS$

in zwei Projektionen einschließlich der Indizierung, so wie er auch vom Programm SHELX-76 wiedergegeben wird, gezeichnet.

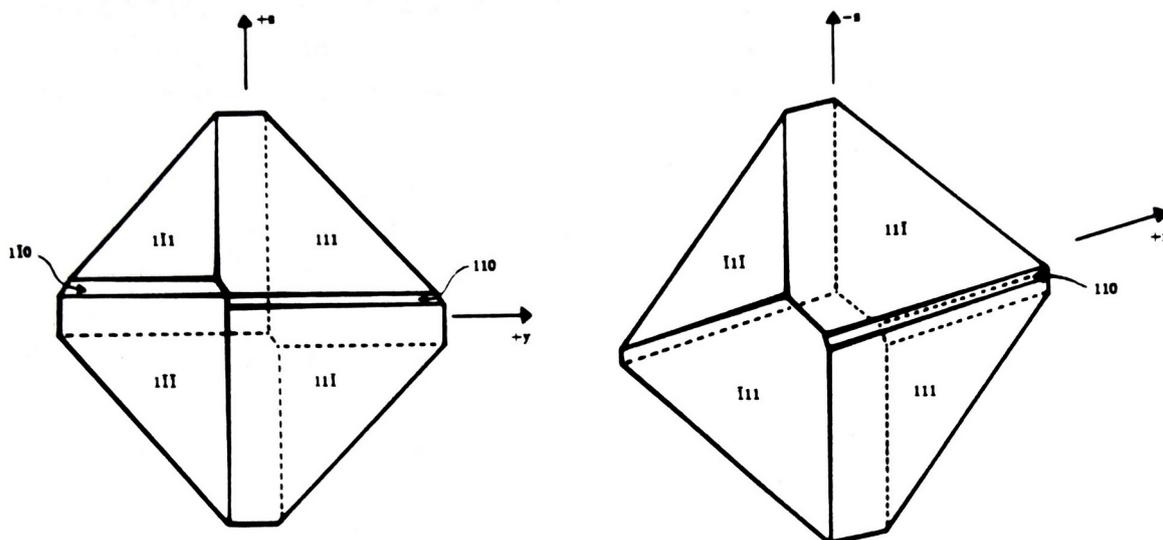


Abb. 15: Zeichnungen des vermessenen Kristalls von $C_{10}H_{23}I_2PPdS$ mit kristallographischer Indizierung der Flächen; Projektion entlang der x-Achse (links) und y-Achse (rechts).

Auf dem SYNTEX $P2_1$ Diffraktometer wurden insgesamt 5561 Reflexe vermessen ($\pm h, \pm k, +l$), von denen 2663 symmetrieunabhängig waren. Weiterhin wurde im Anschluß an diese Messung ein gesonderter Datensatz von elf ausgesuchten Reflexen bei variierenden ψ -Werten gesammelt (siehe Seite 31). Anhand dieses Musterdatensatzes von 396 Intensitätsmessungen wurde die Korrektur der Absorptionseffekte optimiert. Ist der Kristall nämlich "richtig" kristallographisch indiziert, verbleibt als Optimierungsaufgabe, den genauen Abstand vom gemeinsamen Referenzpunkt in der Mitte des Kristalls zur betreffenden Fläche zu finden. Erfahrungsgemäß wird der Kristall optisch zunächst immer etwas zu groß vermessen.

Der erstellte Musterdatensatz ist nach *North et al.* besonders empfindlich gegen Absorptionseffekte. Die "Abstandsparameter" müssen sich also an diesem Datensatz besonders gut verbessern lassen, denn wenn die Absorptionskorrektur richtig ist, dann müssen die Intensitäten eines Reflexes bei verschiedenen ψ -Werten bis auf statistische Schwankungen alle gleich sein. Als Maß für die Güte der Optimierung diente der innere R -Wert R_{int} , und die Übereinstimmung von Computerzeichnung des Kristalls und der Zeichnung per Hand. Nach über zehn Rechnerläufen waren die optimalen Abstände für die zehn Flächen des Kristalls gefunden. Der innere R -Wert konnte dabei von 0.070 auf 0.033 gesenkt werden. Der Musterdatensatz wurde auch deswegen zur Optimierung verwendet, weil die numerische Absorptionskorrektur in Abhängigkeit von der gewünschten Genauigkeit erhebliche Rechenzeiten verlangt. Auf dem System TR 440 dauerte die Korrektur aller Meßdaten mit anschließender zweimaliger Verfeinerung der 136 Atomparameter weit über eine Stunde!

Mit den optimierten Abständen wurde dann die Korrektur der Absorptionseffekte auf den eigentlichen Meßdatensatz von 5561 Reflexen angewendet. Der maximale und minimale Transmissionskoeffizient betragen 0.259 und 0.153, der innere R -Wert betrug 0.0412 (ohne Absorptionskorrektur: 0.0704). An diesen Werten und am linearen Absorptionskoeffizienten von $\mu = 44.75 \text{ cm}^{-1}$ ist zu erkennen, daß in diesem Testfall die Absorptionseffekte nicht allzu groß sind. Daher sind auch die erzielten Verbesserungen der endgültigen R -Werte nur gering.

Dagegen sind die erzielten Verbesserungen im zweiten Testfall besonders eindrucksvoll. Bei diesem Test handelte es sich um einen extrem plättchenförmigen Einkristall der Verbindung $\text{Tl}_{0.82}\text{V}_5\text{S}_{4.36}\text{Se}_{3.64}$ ⁶⁸⁾. Die kristallographischen Daten dieser Verbindung sind in der Tabelle 8 angegeben.

Tab. 8: Kristalldaten von $\text{Tl}_{0.82}\text{V}_5\text{S}_{4.36}\text{Se}_{3.64}$.

Zusammensetzung	$\text{Tl}_{0.82}\text{V}_5\text{S}_{4.36}\text{Se}_{3.64}$
Molmasse	$M = 849.51$
Bravais-Gitter	monoklin
Raumgruppe	$C2/m$ (No. 12)
Gitterkonstanten	$a = 1784.1(4) \text{ pm}$ $b = 338.3(1)$ $c = 874.1(3)$ $\beta = 104.88(2)^\circ$
Zellvolumen	$V = 509.88 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Zahl der Formeleinheiten	$Z = 2$
Zahl der Elektronen/Elementarzelle	$F(000) = 750$
linearer Absorptionskoeffizient	$\mu = 299.91 \text{ cm}^{-1}$
berechnete Dichte	$\rho_c = 5.532 \text{ gcm}^{-3}$
Kristallgröße	$0.372 \times 0.18 \times 0.019 \text{ mm}^3$
2θ-Bereich	$4.5 \rightarrow 60^\circ$
Wellenlänge	$\lambda = 70.926 \text{ pm}$
Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	871
Zahl der signifikanten Reflexe	842 [$F_o > 3\sigma(F_o)$]
R-Werte	$R = 0.037$ $R_w = 0.035$

Die Datensammlung erfolgte ebenfalls auf dem System $P2_1$ mit Hilfe der $2\theta/\theta$ -Scan-Technik. Es wurden insgesamt 3010 Reflexe vermessen ($h/k/l$ -Bereich: $-24, 24/-4, 4/-11, 11$), von denen 871 symmetrieunabhängig waren. Die Optimierung der sechs Abstandsparameter für die sechs Flächen des Kristalle erfolgte direkt an diesem Datensatz ohne Zuhilfenahme eines Musterdatensatzes wie im ersten Testbeispiel. Der maximale und minimale Transmissionskoeffizient betragen 0.5718 und 0.0679, der innere R -Wert R_{int} , betrug 0.028, ohne Absorptionskorrektur: 0.105. Auf Grund dieser extremen Werte lassen sich die endgültigen R -Werte ohne Absorptionskorrektur für diese Kristallstruktur nicht unter 0.11 verfeinern. Die Rechenzeit auf dem Rechner SIEMENS 7.882 betrug unter 2 min für 3010 Reflexe und 67 Parameter

3.4 Zusammenspiel beider Diffraktometer

Während der Beschaffung des Systems $P2_1$ wurde nach einem geeigneten klimatisierten Meßraum für dieses Diffraktometer gesucht. Es konnte jedoch kein weiterer Raum im Institut für Anorganische Chemie und im Fachbereich Chemie gefunden werden. Es bestand aber die Möglichkeit, durch Umbaumaßnahmen den vorhandenen Diffraktometerraum mit dem System (Y290) so zu erweitern, daß beide Systeme in diesem Raum aufgestellt werden konnten. Der Umbau wurde im April 1977 durchgeführt und im Mai 1977 konnten dann beide Systeme in Betrieb genommen werden.

Die gemeinsame Aufstellung beider Systeme brachte eine erhebliche Steigerung der Meßleistung des Systems (Y290)³³⁾ mit sich. Allerdings wurde die Klimaanlage durch diese Maßnahme bis an die Grenze ihrer Leistungsfähigkeit ausgelastet. Es ergeben sich bei notwendigen Reparaturen immer wieder Probleme wegen der räumlichen Enge. Insgesamt aber hat sich diese gemeinsame Aufstellung hervorragend bewährt.

Der Hauptvorteil dieser gemeinsamen Aufstellung liegt in der Reduktion der "Grundlast" der Einkristall-Messungen. Besonders für gut streuende, fest präparierte Einkristalle hat sich das Verfahren der Gitterkonstantenbestimmung auf dem System $P2_1$ mit anschließender Messung auf dem System (Y290) ausgezeichnet bewährt. Da alles in allem die Bedienung des HILGER & WATTS Diffraktometers immer noch komplizierter und zeitaufwendiger ist als beim SYNTEX $P2_1$ Diffraktometer, lohnt sich das definierte Umsetzen von einem Gerät auf das andere besonders für Kristalle mit mehr als 4 000 Reflexen.

In der Dissertation von *T. Gerdau*⁶⁷⁾ sind von insgesamt sechs vermessenen Kristallen drei Messungen auf diese Art und Weise entstanden. Die R -Werte dieser drei Kristallstrukturen liegen alle zwischen 3 und 4%. Auch in der Dissertation von *B. Just*⁶⁹⁾ ebenfalls aus dem Arbeitskreis von Prof. *Kramolowsky* wurde in zwei von acht Fällen nach diesem Verfahren gearbeitet.

3.5 Regionales Rechenzentrum der Universität Hamburg

3.5.1 Allgemeine Bemerkungen

Nach bisheriger Auffassung ist die Aufgabenstellung der Prozeßrechner mit der Erstellung des Meßdatensatzes erfüllt. Die weitere Auswertung und Bearbeitung einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse erfolgt sodann auf größeren Rechnern meist in Regionalen Rechenzentren.

In zunehmendem Maße erweist sich aber diese Abgrenzung als willkürlich. Spätestens seit die Firma SYNTEX (jetzt NICOLET) vor etwas über 10 Jahren das XTL⁶⁰⁾ Strukturbestimmungs-System auf der Basis von 16-Bit-Rechnern vorgestellt hatte, war offenkundig, daß man auch auf sogenannten "Minirechnern" Strukturauswertungen durchführen kann. Andere Firmen⁷⁰⁾ und auch Universitätsinstitute⁷¹⁾ haben dann vergleichbare Systeme vorgestellt*.

Im Fachbereich Chemie der Universität Hamburg bestand finanziell und personell keine Möglichkeit an dieser Entwicklung zu partizipieren. Es mußte deshalb verstärkt versucht werden, die Vorteile des Regionalen Rechenzentrums der Universität Hamburg nutzbar zu machen.

Generell gelten auch noch heute die folgenden Aussagen:

- ◇ Rechenzentren besitzen in der Regel Hochleistungsrechner, die mit großen Zentraleinheiten und Hauptspeichern ausgestattet sind.
- ◇ Die Rechner verfügen meist über höchste Rechenleistung und -geschwindigkeit.
- ◇ An diese Rechner ist fast immer eine Ausgabeperipherie angeschlossen, die hohen Ansprüchen genügt, wie z. B. Mehrfarben-Plotter, elektrostatische Plotter und Laserdrucker.
- ◇ Rechenzentren verfügen über mehr Dienstleistungssoftware, wie z. B. optimierte Compiler oder aber das Programm TEX1⁶⁾, das Texte wie diesen setzen kann.
- ◇ Wartung und Reparatur der kompletten Hardware gehen zu Lasten des Rechenzentrums.
- ◇ Rechenzentren ermöglichen die Ablage großer Datenmengen, wie z. B. das Datenbanksystem "Cambridge File" oder die Datensicherung aller auf den Diffraktometern erstellten Meßdatensätze.

Alle diese Aussagen treffen für den neuen Großrechner SIEMENS 7.882 des Regionalen Rechenzentrums der Universität Hamburg zu. Für das System TR 440 (siehe Kapitel 3.5.2, Seite 61) konnte dies am Ende seiner "Dienstzeit" nicht mehr behauptet werden.

Es sollen aber auch nicht die Nachteile von Rechenzentren verschwiegen werden: Rechenzentren zeichnen sich meistens nicht gerade durch große Benutzerfreundlichkeit

* Da sowohl von Seiten der Prozeßrechner als auch von Seiten der Großrechner eine technische Annäherung der Systeme erfolgt, ist es wahrscheinlich, daß in naher Zukunft ein Rechnertyp mit 32-Bit Wortlänge beide Aufgaben übernimmt.

aus. Es gibt zu viele Reglementierungen, häufig lange Wartezeiten und oft veraltete Betriebsarten wie z. B. "Stapel"-Verarbeitung statt Dialogbetrieb. Meist können nur durch persönliche Beziehungen gewisse Sonderrechte erreicht werden.

Diese Nachteile der Rechenzentren sind offensichtlich der Grund für die zu Beginn der achtziger Jahre einsetzende Verbreitung von "Personal Computern" und Mikrocomputern. An ihnen kann interaktiv und dialogorientiert gearbeitet werden. Länger dauernde Rechnungen sind dann nicht störend, wenn sie in einer Warteschlange über Nacht abgearbeitet werden können. Die Möglichkeit, durch graphische Darstellung auf den Bildschirmterminals komplizierteste Zusammenhänge sichtbar zu machen, hat diesen Trend noch verstärkt.

Aber auch diese Entwicklung hat gewisse Nachteile, die in der ersten Euphorie über den "eigenen" Rechner leicht übersehen werden: Die Software für Mikrorechner ist oft fehlerhaft und nicht genügend ausgereift. Sie wird vielfach von Nicht-Fachleuten erstellt und ist damit dilettantisch. Hardware- und Softwarekompatibilität ist gewöhnlich nicht gegeben. Nach der Beschaffung des Rechners folgt oft der Wunsch nach Erweiterung: Mehr Hauptspeicher, bessere und schnellere Drucker und ähnliches, d. h. die Beschaffungskosten sind oft nur ein Einstandspreis; auch die Folgekosten werden leicht übersehen.

Aus diesen Gründen verstärkt sich neuerdings der Trend zu sogenannten "intelligenten" Terminals, die über eigene Rechenleistung verfügen, gleichzeitig aber in ein Terminalnetz eingebunden sind, das die Leistungen des Rechenzentrum zur Verfügung stellt. Auf diese Art und Weise können die Vorteile der Zentraleinrichtungen mit den geschilderten Vorteilen der lokalen Verfügbarkeit verknüpft werden. Mit der Beschaffung des Systems 7.882 von der Firma SIEMENS im Jahre 1982 folgte das Regionale Rechenzentrum der Universität Hamburg diesem Trend.

Gute Zusammenarbeit mit einem Rechenzentrum ist von entscheidender Bedeutung: Seit der ersten Einkristall-Röntgenstrukturanalyse im Fachbereich Chemie bestehen sehr gute Beziehungen zu den Mitarbeitern des Regionalen Rechenzentrum der Universität Hamburg. Die Vielzahl der gelösten Kristallstrukturen im Fachbereich Chemie wäre sonst nicht möglich gewesen.

3.5.2 System TR 440

Im Mai 1971 wurde im Regionalen Rechenzentrum der Universität Hamburg das Großrechnersystem TR 440 der Firma TELEFUNKEN COMPUTER GMBH in Betrieb genommen. Nach 12-jährigem Dauerbetrieb wurde das System im Mai 1983 verschrottet.

Das TR 440 Teilnehmer-Rechensystem bestand aus dem zentralen Rechner RD 441, peripheren Einheiten und dem Satelliten-Rechner RD 186. Am Satelliten-Rechner waren die Fernschreib-Terminals der einzelnen Institute der Universität Hamburg und die Datensichtgeräte angeschlossen. Zu den peripheren Einheiten gehörten ein Trommelspeicher, acht Wechselpattenspeicher, vier Magnetband-Einheiten, ein Lochkartenleser und -stanzer, ein Lochstreifenleser und -stanzer, zwei Schnelldrucker und ein BENSON-Dreifarbplotter. Der zentrale Rechner besaß eine Speicherkapazität von 256 K 48-Bit-Worte (1.5 Mbyte).

Da die Benutzung der Fernschreibterminals und Datensichtgeräten im Dialogbetrieb auf 3 min und 60 K Hauptspeicher begrenzt war, blieb keine andere Möglichkeit, als im Stapelbetrieb mit Lochkarten zu arbeiten. Ohnehin benötigten die häufigsten kristallographischen Programme meist 20 und mehr Minuten, so daß in den letzten Jahren diese Jobs nur über Nacht gerechnet werden konnten. Unter Berücksichtigung dieser Rahmenbedingungen wurde für das System TR 440 in den Jahren 1975 und 1976 die Programmbibliothek ACXRAY mit 17 Programmen und Programmsystemen für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse aufgebaut. Alle Programme befanden sich fertig übersetzt und montiert als "Operatoren" in den Programmbibliotheken FC und MI (Mineralogisch-Petrographisches Institut) auf der LFD (Langfristige Datenhaltung). Im Mai 1979 und 1980 wurde das System zum letzten Mal geändert, weil zu diesem Zeitpunkt die Beschaffung des neuen Großrechners SIEMENS 7.882 bereits zugesagt war.

Für die Programmbibliothek ACXRAY wurde zu diesem Zeitpunkt auch ein ausführliches Benutzermanual mit vollständigen Eingabe-Beispielen erstellt. Immerhin wurden mit diesem Auswertesystem bis Mai 1983 weit über 400 Kristallstrukturen gelöst und verfeinert.

3.5.3 SIEMENS 7.882

Im August 1982 wurde der Großrechner SIEMENS 7.882 (FUJITSU M200) im Regionalen Rechenzentrum der Universität Hamburg installiert. Im Januar 1983 folgte dann die Inbetriebnahme des Terminalnetzes mit insgesamt 160 Terminals in den verschiedenen Fachbereichen und Instituten.

Das System Siemens 7.882 besteht aus dem Hauptrechner 7.882, an den folgende Geräte direkt angeschlossen sind: FUJITSU 3886 Terminals (nur im Rechenzentrum), Graphikterminals TEKTRONIX 4027A, Schnelldrucker Ausgabeklassen A und D, Lochkartenleser und Schnelldrucker Ausgabeklasse C ("Cafeteria"), Lochkartenstanzer Ausgabeklasse B, BENSON-Dreifarben-Penplotter Ausgabeklasse P und elektrostatischer Plotter Ausgabeklasse E. Folgende Geräte werden über einen dazwischengeschalteten Knotenrechner SIEMENS 6.660 betrieben: 130 "intelligente" Terminals SIEMENS 6.611 und Drucker-Ausgabeklassen 1,2,3,4.

Dem Fachbereich Chemie stehen von dieser Hardware insgesamt nur die folgenden Geräte zur Verfügung: Vier Terminals SIEMENS 6.611, zwei Matrixdrucker (davon ist ein Drucker nur in lokaler Funktion direkt vom Terminal aus ansprechbar) und ein Graphikterminal TEKTRONIX 4027A. Inzwischen hat der Fachbereich Chemie auch einen "eigenen" Knotenrechner erhalten (Systembezeichnung: RMT23). Vor dieser Installation des Knotenrechners im Institut für Anorganische Chemie waren die drei Terminals SIEMENS 6.61 über den Mineralogie-Knoten mit dem Hauptrechner verbunden. Damit bestand keine Möglichkeit bei einem Systemzusammenbruch am Wochenende den Knoten neu zu starten. Es muß festgehalten werden, daß hinsichtlich der verbrauchten Rechenleistung und – was noch wichtiger ist – der Anzahl der Zugriffe auf das System, der Fachbereich Chemie in der Terminalausstattung unterrepräsentiert ist.

Der zentrale Hauptrechner 7.882 besitzt eine Speicherkapazität von 24 Mbyte (virtueller Adressraum allerdings nur 16 Mbyte). Er ist weiterhin mit zwei Prozessoren ausgestattet. Der Gesamtumfang der zur Verfügung stehenden Speicherkapazität auf den Plattenlaufwerken beträgt 15 Gbyte, davon stehen dem Fachbereich Chemie 330 Mbyte auf einem "eigenen" Laufwerk zur Verfügung (Systembezeichnung: LFD550).

Das Betriebssystem des SIEMENS 7.882 ist das BS3000, das dem IBM-Betriebssystem OS/MVS entspricht. Es überwacht unter anderem die Verbindung der Benutzerprogramme mit der Hardware, steuert Start und Ablauf der einzelnen Jobs und koordiniert eine Reihe weiterer Aktivitäten des Rechners.

Die Kommandosprache JCL (Job Control Language) ist das Kommunikationsmedium zwischen den Benutzerprogrammen und dem Betriebssystem BS3000. Sie dient weiterhin dazu, Jobs in das System einzuschleusen, auszuführen und, falls erforderlich, spezielle Geräte anzufordern (Platten, Magnetbandgeräte, Drucker und ähnliches). Kenntnisse in JCL sind grundlegend für das Arbeiten mit dem System, weil einige Dienstleistungen des Rechners nur über JCL in Anspruch genommen werden können.

Es muß an dieser Stelle einmal gesagt werden, daß das Arbeiten mit dem System 7.882 im Vergleich zum System TR 440 sehr kompliziert ist*. Dafür ist aber die Rechenleistung und -geschwindigkeit erheblich größer als beim System TR 440. FORTRAN Programme laufen auf dem neuen Rechner 7.882 durchweg um den Faktor 40 schneller. Kristallographische Programme, die auf dem System TR 440 auf 60 min begrenzt waren und damit nur über Nacht gerechnet werden konnten, laufen mit dem neuen System 7.882 jetzt unter 3 min und sind damit in einer Jobklasse, die problemlos tagsüber gerechnet wird*. Offenbar ist der Preis, der für diese hohe Rechengeschwindigkeit des Systems 7.882 bezahlt werden muß, die schwierige und komplizierte Bedienung des Rechners.

Im folgenden wird ein kurzer Überblick über die Möglichkeiten zur Bedienung des Rechners SIEMENS 7.882 gegeben. Dabei sind die sieben Punkte nach der Wichtigkeit für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geordnet; für andere Bereiche können sich andere Reihenfolgen ergeben.

1. Dialogsystem PFD (nur an den Terminals 6.611 und FUJITSU 3886):
erlaubt bequemes Arbeiten in Menütechnik. Es dient zum Bearbeiten von Programmen und Daten direkt im Hauptrechner. Kreieren, Löschen und Editieren von Dateien, sowie Abschicken (Submit) von FIB-Jobs (Foreground-Initiated-Background-Jobs), die in einer Datei des Types CNTL liegen und den Auftrag vollständig in der Kommandosprache JCL beschreiben. Diese Möglichkeit zur Bedienung des Rechners 7.882 ist für die Röntgenstrukturanalyse sehr wichtig.
2. Batch-Betrieb (alle Terminals und Lochkarten):
Alle vollständig beschriebenen Aufträge, die mehr als 30 sec Rechenzeit erfordern, können vom System nur im Batch-Modus behandelt werden. Für die wichtigsten Dienstleistungen des Systems und für alle Programme der Röntgenstrukturanalyse wurden JCL-Muster entwickelt, die erlauben, Programme rechnen zu lassen, Ergebnisse anzusehen und Daten auszugeben. Die JCL-Muster liegen in der Datei FC50060.JCL.CNTL.
3. Kommandosprache TSS (alle Terminals):
ist wichtig zum Bearbeiten von Daten und Programmen im Dialogbetrieb direkt im Hauptrechner. Weiterhin erwähnenswert sind hier die RACF-Kommandos für den Datenschutz (z. B. permit) und die TSS-Kommandoprozeduren für

* Es gibt z. B. drei verschiedene Tastaturen an den Terminals, zwei deutsche und eine englische, und drei verschiedene Editoren. Diese Vielfalt trägt nicht gerade zur Benutzerfreundlichkeit bei.

* Diese enorme Rechenleistung erlaubt das Lösen und Verfeinern einer Einkristallstruktur mit ungefähr 20 Atomen in der asymmetrischen Einheit und 3 000 Reflexen an einem Vormittag. Die fertigen SCHAKAL-Plots können dann über Mittag im Regionalen Rechenzentrum, 10 Gehminuten von Fachbereich Chemie entfernt, abgeholt werden.

SCHAKAL¹¹⁾ und ORTEP¹⁰⁾.

4. Netzsoftware BSIMP (nur Terminals 6.611):
dient zur Daten- und Programmübertragung von der Diskette an den Hauptrechner 7.882 und umgekehrt. Die 8-Zoll-Disketten des Terminals SIEMENS 6.611 (1 Mbyte Speicherkapazität) eignen sich hervorragend zur Dokumentation und langfristigen Speicherung von gelösten Einkristall-Röntgenstrukturen.
5. Netzsoftware EMOS 2.2 (nur Terminals 6.611; siehe auch Seite 42):
macht das Arbeiten mit CP/M Disketten möglich. Auf der Systemdiskette befindet sich auch das bekannte Textverarbeitungssystem WORDSTAR. Weitere Möglichkeit zum Dialog zwischen Terminal 6.611 und Hauptrechner.
6. Lokales Arbeiten im Menü LOKALE FUNKTIONEN (nur Terminals 6.611):
Die Systemdiskette BSIMP enthält einen relativ komfortablen Editor zum Bearbeiten von Daten und Texten im lokalen Betrieb ohne Hauptrechner ("intelligentes" Terminal).
7. Lokales Arbeiten im BSIMP (nur Terminals 6.611):
Auch bei diesem Arbeiten wird das Terminal im offline-Modus betrieben. Es besteht keine Verbindung zum Knotenrechner und zum Hauptrechner. Das Rechnen von Programmen ist nicht möglich, außer BASIC).

Für den Rechner SIEMENS 7.882 wurde unter diesen Bedingungen von Januar 1983 bis Juli 1984 ein System von elf Programmen und Programmsystemen installiert. Alle Programme sind fertig übersetzt und gelinkt (sogenannte Lademodule) und liegen in verschiedenen Bibliotheken des Rechners. Alle Programme besitzen generelle "Read-Permits" für die Rechennummern FC und MI (Mineralogisch-Petrographisches Institut).

Die Lademodule sind zwar sehr speicherplatz-intensiv, aber andererseits von Systemänderungen an Compilern und Systembibliotheken nicht betroffen sind. Außerdem entfallen die Übersetzungs- und Linkzeiten, was bei durchschnittlich 5 000 Zugriffen auf das System pro Jahr doch erheblich an Rechenzeit spart.

Auf dem Großrechner SIEMENS 7.882 sind folgende Programme und Programmsysteme installiert:

1. **SHELX-76**. Autor: *G. M. Sheldrick*
Hauptprogramm der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse.
2. **SHELXS-84**. Autor: *G. M. Sheldrick*
Strukturlösung: Schweratom-Patterson-Interpretation und Direkt-Methoden.
3. **PATSEE**. Autor: *E. Egert*
Suche nach chemischen Fragmenten bekannter Geometrie mit Hilfe der Patterson- und Direkt-Methoden. "Patterson-Search".
4. **MITHRIL**. Autor: *C. J. Gilmore*
Neueste Version ("MULTAN-84") des bekannten Programmsystems MULTAN zur automatischen Lösung von Kristallstrukturen.

5. **SCHAKAL**. Autor: *E. Keller*
Molekülzeichenprogramm.
6. **ORTEP**. Autor: *C. K. Johnson*
Molekülzeichenprogramm.
7. **PARST7**. Autor: *M. Nardelli*
Programm zur Berechnung von Abständen, Winkeln, Torsionswinkeln, beste Geraden, beste Ebenen und "Puckering"-Parametern mit Standardabweichungen.
8. **TABELLE**. Autor: *O. Koch*
Diverse Atomparametertabellen für die Publikation.
9. **MODELL**. Autor: *D. Kobelt* [Version: *M. Dräger* (Universität Mainz)]
Modellbauprogramm.
10. **DATEX**. Autor: *O. Koch*
Meßdatenbehandlung. Kondensieren und Dekondensieren von Datensätzen nach *G. M. Sheldrick*.
11. **CAMBRIDGE FILE**. Autoren: *O. Kennard et al.*
Datenbanksystem für organische und metallorganische Kristallstrukturen mit on-line Programmsoftware zur Suche von Kristallstrukturdaten.

Für diese elf Programme und Programmsysteme auf dem neuen Großrechner SIEMENS 7.882 wurde ebenfalls ein ausführliches Benutzermanual mit Eingabe-Beispielen erstellt. Dabei konnte auf Teile des TR 440 Manuals, das bei der Verschrottung des alten Rechners auf den neuen Rechner übertragen worden war, zurückgegriffen werden.

In den folgenden Kapiteln sollen einige der oben erwähnten Programme kurz erläutert werden.

3.6 Programmsysteme

3.6.1 SHELX-76

Wie schon früher (Kapitel 3.1) erwähnt, ist das Programmsystem SHELX das am häufigsten verwendete Programmsystem für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse im Fachbereich Chemie. Es wurde um 1970 von *G. M. Sheldrick* konzipiert und geschrieben. Seit 1974 sind nur noch minimale Änderungen und geringfügige Modifikationen durchgeführt worden. Seit dieser Zeit ist es auch üblich, hinter das Wort SHELX, durch einen Bindestrich abgetrennt, die Jahreszahl der letzten Systemänderung anzuhängen. Es ist auf ungefähr 300 Computern hauptsächlich in Europa installiert. Obwohl das System sich seit etwa 1975 hervorragend bewährt hat, wird es – wie schon auf Seite 52 angedeutet – keine direkte Nachfolge-Version geben⁴³⁾. Die Gründe liegen in der völlig neuen Entwicklung der Programmsysteme SHELXS-84, PATSEE und SHELXL-90, sowie in der Hardware-Entwicklung hin zu 32-Bit-Mikrocomputern.

SHELX⁷²⁾ ist ein vollständiges und integriertes Programmsystem für alle Arten von kristallographischen Berechnungen. Es ist in einer Teilmenge der Programmiersprache FORTRAN (Pidgin FORTRAN) geschrieben und ist deshalb auch einfach zu installieren. Das Programm ist gültig für alle Raumgruppen in allen Aufstellungen. Alle Eingabe-Anweisungen können maschinen- und rechnerunabhängig im freien Format eingegeben werden.

Die Datenausgabe der beiden Einkristalldiffraktometer des Fachbereichs Chemie wurde so umgestellt, daß die Datenreduktion einschließlich numerischer Absorptionskorrektur mit dem Programm SHELX-76 durchgeführt werden kann. Alle Auswertprogramme (SCHAKAL, ORTEP, PARTS7, TABELLE und MODELL) wurden so abgeändert, daß sie direkt die vom Programm SHELX-76 ausgegebenen Daten lesen können.

Das auf dem SIEMENS 7.882 installierte Lademodul ist eine lokal modifizierte Version des Programmsystems SHELX-76. Die Zahl der Parameter, die in einem LSQ-Zyklus verfeinert werden kann, ist auf maximal 600 Parameter erhöht worden. Die maximale Zahl der Atome in der asymmetrischen Einheit ist auf 200 festgesetzt worden. Das Lademodul belegt damit eine "REGION" von 1928 Kbyte im Hauptspeicher des Rechners, d. h. der Batch-Job kommt damit in eine Jobklasse für die keine Restriktionen gegeben sind. Weitere Modifikationen betreffen die Kompatibilität zu den Programmsystemen SHELXS-84 und PATSEE (Einlesen eines zusätzlichen Parameters [Atomgewicht] auf der SFAC-Instruktion), sowie die zusätzliche Ausgabe des Files NEXT zur Wiedereingabe für weitere LSQ-Zyklen (mit BLOC-Instruktion zur Aufrechterhaltung einer gegebenen Blockstruktur)

3.6.2 SHELXS-84

Das Programmsystem SHELXS-84 ist Teil eines neuen Systems von Programmen für Rechner mit einer Wortlänge von mindestens 32 Bit. Dieses System wird von *G. Sheldrick* und *E. Egert* im Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen entwickelt. Das System SHELXS-84 (Crystal Structure Solution) dient ausschließlich der Lösung des Phasenproblems in der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse. Es enthält eine neue Methode der Schweratom-Patterson-Interpretation und die neuesten theoretischen Entwicklungen auf dem Gebiet der Direkt-Methoden.

Bei dem im Fachbereich Chemie vorliegenden Lademodul handelt es sich um eine "Pre-release"-Version von SHELXS-84, die Anfang Juli 1984 von *G. M. Sheldrick* zu Testzwecken zur Verfügung gestellt wurde. Während des XIII. Internationalen Kongresses für Kristallographie der IUCr im August 1984 in Hamburg wurde diese Testversion interessierten Teilnehmern "on-line" vorgestellt. Dabei konnten drei Problemstrukturen, die vorher mit SHELX-76, MULTAN-80 und MITHRIL nicht zu lösen waren, ohne nennenswerte Schwierigkeiten gelöst werden. Eine dieser Kristallstrukturen wird im Kapitel 5 näher beschrieben.

Die Dateneingabe des Programms SHELXS-84 folgt der bekannten SHELX-Methode. Alle Instruktionen werden durch Vier-Buchstaben-Codewörter definiert und vom Programm identifiziert. Eingabe-Parameter, Zahlen und andere Informationen folgen im freien Format. Es wurde versucht, die Dateneingabe so kurz wie möglich zu halten. Wie beim Programm SHELX müssen die Eingaben TITL, CELL, LATT, SYMM, SFAC und UNIT als erstes und in dieser Reihenfolge eingegeben werden. Für die Direkt-Methoden folgt dann üblicherweise der Befehl TREF 100, für die Schweratom-Patterson-Interpretation folgt PATT. Diese beiden Instruktionen erzeugen sodann selbständig Folge-Instruktionen wie z. B. FMAP und PLAN, so daß damit eine weitere Eingabe von Informationen überflüssig ist. Die letzte Instruktion muß – abweichend von SHELX – die HKLF-Instruktion sein.

G. Sheldrick hat sich bemüht, die Dateneingabe zu diesem Programm weitgehend kompatibel zu SHELX-76 zu machen. Die Instruktionen MERG, ANIS, AFIX, FVAR, WGHT usw. dürfen deswegen in der Eingabe-Datei anwesend sein, werden aber vom Programm SHELXS-84 ignoriert. Es gibt eine Ausnahme: Die SFAC-Instruktion, die den Atomformfaktor in Form einer Exponentialreihe berücksichtigt, muß als letzten Parameter zusätzlich das Atomgewicht des betreffenden Elementes enthalten*. Er dient zur Berechnung der röntgenographischen Dichte. Diese Inkompatibilität wird – wie schon erwähnt – im Fachbereich Chemie dadurch behoben, daß das Lademodul SHELX-76 einen Parameter auf der SFAC-Instruktion mehr einliest, ihn aber nicht verwendet.

* Im Member SFAC der Datei FC50060.JCL.CNTL befinden sich die SFAC-Instruktionen in Exponentialform für alle die Elemente des Periodensystems, die nicht explizit im Programm SHELX-76 eingegeben sind.

Es werden deshalb nur noch die "neuen" SFAC-Instruktionen benötigt.

Besondere übersichtlich und Papier sparend ist der Output, den das Programm SHELXS-84 erzeugt. Für die Direkt-Methoden z. B. wird nur noch eine Lösung ausgedruckt, was bedeutet, daß dies dann natürlich die "richtige" Lösung sein muß. Die von *G. Sheldrick* gewählten Gütefaktoren und der daraus berechnete kombinierte Gütefaktor (Combined Figure of Merit; CFOM) sind folgendermaßen definiert:

$$R_{\alpha} = \frac{\sum (\alpha - \hat{\alpha})^2}{\sum \hat{\alpha}^2}$$

$$\text{NQUAL} = \frac{\sum [\sum (E_1 \cdot E_2) \cdot \sum (E_3 \cdot E_4 \cdot E_5)]}{\sum [|\sum (E_1 \cdot E_2)| \cdot |\sum (E_3 \cdot E_4 \cdot E_5)|]}$$

$$\text{CFOM} = \frac{R_{\alpha}}{(1 - wq \cdot \text{NQUAL})^2}$$

Wichtig ist auch die Analyse der Meßdaten zu Beginn des Programms, die erlaubt, die Qualität der zugrundeliegenden Messung schnell zu erfassen. Weiterhin werden in der Peakliste der "gefundenen" Atome neben den Abständen auch die Winkel mit ausgedruckt.

Seit Einführung dieses neuen Programmsystems SHELXS-84 im Juli 1984 gibt es im Fachbereich Chemie keine "Problemstrukturen" mehr. Ein besonders eindrucksvolles Beispiel für die Leistungsfähigkeit dieses Programmsystems ist die Lösung der Kristallstruktur von $(\text{LiC}\equiv\text{C}'\text{Bu})_{12}(\text{thf})_4$ ⁷³⁾.

Das Programmsystem SHELXS-84 hat schließlich noch die Aufgabe, die asymmetrische Einheit der Pattersonfunktion zu berechnen (51 x 51 x N Stützpunkte, N willkürlich) und zusammen mit den in größten *E*-Werten für das Patterson-Suchprogramm PATSEE (Kapitel 3.6.3) auszugeben. Die entsprechende Instruktion lautet: PATT -m 2theta(max). Nachdem mit PATSEE die Fragmentsuche erfolgreich durchgeführt wurde, kann mit SHELXS-84 auch noch die Struktur vervollständigt werden. Die hierfür notwendigen Schritte sind die Eingabe des "gefundenen" Fragmente bzw. der in der Elementarzelle "richtig" lokalisierten Atome sowie die Phasen-Erweiterung mit der Instruktion TEXP. In beiden Fällen werden geeignete Files auf dem Ausgabe-Kanal ausgegeben, die jeweils nur noch wenig editiert werden müssen. Das Zusammenspiel der beiden Programmsysteme SHELXS-84 und PATSEE wird anschaulich im Schema 2 im nächsten Kapitel erläutert.

3.6.3 PATSEE

Das Programmsystem PATSEE⁷⁴⁾ ist ebenfalls Teil des neuen Systems von Programmen aus Göttingen. Es versucht, die Vorteile der Patterson-Funktion mit den Vorteilen der Direkt-Methoden zu kombinieren und ist generell anwendbar für Probleme, in denen die chemische Konformation eines Molekülteils oder ein Fragment bekannter Geometrie vorgegeben sind.

Die sogenannte Patterson-Suchmethode oder "Faltmolekül"-Methode ist schon ausführlich in der Literatur⁷⁵⁻⁷⁹⁾ beschrieben worden. Dabei soll hier die Patterson-Suche im reziproken Raum nicht berücksichtigt werden, weil diese mehr für Proteinkristallographen interessant ist und heutzutage bei den modernen Großrechnern die Speicherung der Patterson-Funktion und der schnelle Zugriff auf diese kein Problem mehr darstellt⁸⁰⁾.

Die Patterson-Suche im Kristallraum kann in folgende Schritte unterteilt werden: (1) Definition eines Suchmodells; (2) Berechnung und Speicherung der Patterson-Funktion; (3) Rotationssuche und (4) Translationssuche. Dabei hängt jeder Schritt vom Erfolg und der Genauigkeit des vorhergehenden Schrittes ab.

Unproblematisch ist eigentlich nur der zweite Schritt. Dabei wurde entschieden, an jeder Stützstelle die Patterson-Funktion durch die Zahlen von 0 bis 7 (Oktalzahlen, 3 Bit) zu repräsentieren. Auf diese Art und Weise wird die gesamte Patterson-Map im Hauptspeicher dicht gepackt. Es stellt dies einen ausreichenden Kompromiß zwischen Genauigkeit der Patterson-Werte und Begrenzung des Speicherplatzes dar.

Für den ersten Schritt gilt, daß wohldefinierte kleine Modelle (z. B. aus dem Cambridge File oder aus einer Kraftfeld-Berechnung) im allgemeinen besser geeignet sind, als große Modelle mit einigen inkorrekten Atomen.

Die anschließende Rotationssuche und Bestimmung der Orientierung des Suchmodells wird durch eine herkömmliche Patterson-Rotationssuche bewerkstelligt, wobei aber im Gegensatz zu anderen Programmen die Suche nicht systematisch (Anfangsorientierung mit schrittweiser Änderung der drei Rotationswinkel), sondern über Zufalls-Orientierungen durchgeführt wird.

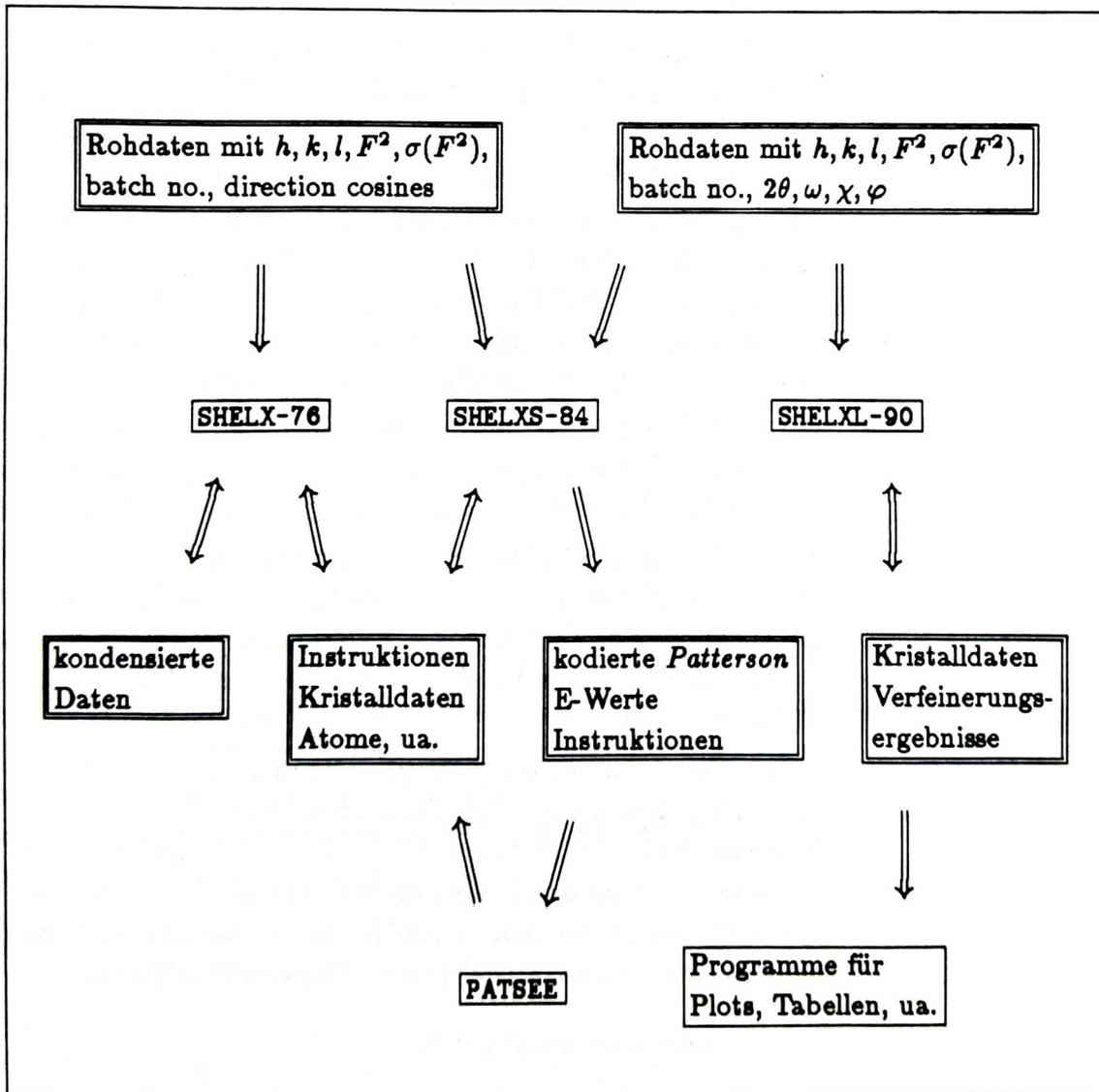
Der letzte Schritt (Translationssuche) ist sehr zeitaufwendig und am wenigsten zuverlässig. *Egert* und *Sheldrick* haben daher für diese Translationssuche eine neue Strategie entwickelt: Ausgehend von einer Zufalls-Translation wird durch Maximierung der gewichteten Summe der Kosinuswerte die endgültige Lage des orientierten Fragmentes in der Elementarzelle bestimmt. Verwendet werden die Kosinus-Werte einer geringen Zahl von besonders translations-empfindlichen Drei-Phasen-Strukturinvarianten:

$$\varphi_{\mathbf{h}} + \varphi_{\mathbf{k}} + \varphi_{-\mathbf{h}-\mathbf{k}} \simeq 0.$$

Dieses Vorgehen vermeidet die zeitaufwendige Verfeinerung im Patterson-Raum und sollte besonders effizient für große Strukturen sein. Schließlich wird die "beste" Lösung

durch einen kombinierten Gütefaktor ausgewählt. Dieser Gütefaktor beruht auf einer Übereinstimmung mit der Patterson-Funktion, Drei-Phasen Konsistenz und einem R_E -Wert, der aus E_{obs} und E_{calc} berechnet wird. Testversuche mit ungefähr 30 bekannten Strukturen unter Verwendung von Suchfragmenten aus der Literatur oder Kraftfeld-Berechnungen haben gezeigt, daß diese neuartige Kombination von Patterson- und Direkt-Methoden zuverlässig und in weiten Bereichen anwendbar ist.

Auch für das Programm PATSEE erfolgt die Dateneingabe nach der bekannten SHELX-Methode. Neben den Start-Instruktionen: TITL, CELL, LATT, SYMM, SFAC und UNIT, sind hier die wesentlichen Befehle ROTS und TRAN, die jeweils die Rotations- und Translationsuche initiieren. Ein weiterer wichtiger Befehl ist die FRAG Instruktion, die erlaubt, Fragmente unter Verwendung von Gitterkonstanten und Atomparametern aus Literaturdaten einzugeben.



Schema 2: Übersicht über das SHELX-Programmsystem.

3.6.4 MITHRIL

Das Programmsystem MITHRIL* wurde von *C. Gilmore*⁸¹⁾ an der Universität von Glasgow auf einem 32-Bit-Minicomputer Gould-SEL 32/27 entwickelt. Auch in diesem Falle wurden die neuesten Entwicklungen auf dem Gebiet der Direkt-Methoden eingearbeitet. Das Programm ist in einer neutralen Teilmenge von FORTRAN IV geschrieben. Es handelt sich um eine Weiterentwicklung des Programmsystems MULTAN80⁸²⁾. Gegenüber MULTAN80 wurden aber wesentliche und entscheidende Verbesserungen in das System eingebaut, wie z. B.: den aktiven und passiven Gebrauch von Quartett- und Quintett-Invarianten, eine neue Methode zur Abschätzung von Triplets, die Programm-Module YZARC und MAGEX, sowie eine Zufallsphasen-Tangens-Verfeinerung. Weiterhin kann das Programm menü-gesteuert interaktiv ablaufen. Es erlaubt verschiedene Stufen von Benutzer-Einwirkungen, die vom normalen Stapel-Betrieb bis zum vollständigen Dialog reichen.

Das im Fachbereich Chemie vorhandene Lademodul ist eine Version von März 1984. Allerdings kann dieses System wegen der 30 sec Zeitbeschränkung an den Terminals fast nur im Batch-Modus ablaufen. Es können aber mit einer von *E. Voß* geschriebenen Graphik-Routine sehr elegant verschiedene Lösungen (E-maps mit Interpretations-Vorschlägen) auf dem Bildschirm ausgegeben werden. Auch dieses Programmsystem wurde interessierten Teilnehmern des XIII. Internationalen Kongresses für Kristallographie der IUCr im August 1984 in Hamburg "on-line" vorgestellt.

Im Programmsystem MITHRIL ist die Dateneingabe wie schon in MULTAN80 formatfrei. Sie folgt im wesentlichen der SHELX-Methode: Mit Hilfe eines aus mindestens vier Buchstaben bestehenden Kommandowortes werden die benötigten Parameter für dieses Kommando formatfrei eingelesen. Dabei wurde darauf geachtet, daß jedes Kommando einen vernünftigen, voreingestellten Wert besitzt und daher der Benutzer nur noch Nicht-Standardwerte eingeben muß. Auch in diesem System startet das Programm automatisch die Teile, die zum Ablauf benötigt werden. Der Benutzer muß also nur die Module spezifizieren, die Nicht-Standard Optionen verwenden.

Schließlich sei erwähnt, daß zusammen mit dem Programmsystem ein ausgezeichnetes Benutzer-Handbuch mitgeliefert wird. Dieses von *C. Gilmore* geschriebene Manual hat sich für den kristallographischen Unterricht über Direkt-Methoden hervorragend bewährt.

* Der Name MITHRIL ist ein Akronym für "Multan with Interactive facilities, Triplet checking, Higher Invariants, Random phasing, Intelligent control of flow and options and Linear equations". (Leser des Buches "Der kleine Hobbit" von Tolkien sollten auch Mithril kennen. Es ist dort das schmiegsame und hämmerbare Metall der Zwerge und Elfen.)

3.6.5 Cambridge File

Das sogenannte "Cambridge File" ist ein Datenbank-System des Cambridge Crystallographic Data Centres (CCDC)⁸³⁻⁸⁵. Der offizielle Name lautet: "Cambridge Structural Database" (CSD) bzw. "Cambridge Crystallographic Database" (CCD).

Das Cambridge Crystallographic Data Centre wurde 1965 unter der Leitung von *O. Kennard* gegründet. Zweck der Gründung war der Aufbau einer Datenbank für Kristallstrukturen mit mindestens einem organischen Kohlenstoffatom. Aufgenommen werden daher alle Röntgen- und Neutronen-Beugungsstrukturen von organischen und metallorganischen Verbindungen. Es werden sogar Metall-Komplexe abgespeichert, wenn sie nur die obige Bedingung erfüllen.

Seit 1967 werden in Cambridge Kristallstrukturen in die Datenbank eingetragen. Dabei wurde versucht sicherzustellen, daß alle publizierten Kristallstrukturen seit 1935 vollständig und fehlerfrei in die Datenbank eingetragen sind. Für einige Zeitschriften dient das CCDC sogar als Hinterlegungseinrichtung. In Artikeln, die Ergebnisse einer Röntgenstrukturanalyse enthalten, werden die Atomkoordinaten der untersuchten Verbindung nicht mehr abgedruckt. Zeitschriften, die sich diesem Hinterlegungsverfahren angeschlossen haben, sind: *Chemical Communications*, *Tetrahedron* und *Tetrahedron Letters*.

Das Cambridge File besteht aus der eigentlichen Datenbank und einem System von Computerprogrammen zur effektiven Suche der eingespeicherten Daten. Aus organisatorischen Gründen ist die Information, die in der Datenbank abgespeichert wird, in drei Computer-Dateien aufgeteilt: (1) Bibliographische Informationen (BIB-File), (2) chemische Verknüpfungs-Informationen (CONN-File) und (3) kristallographische Daten (DATA-File). Als Verbindungsglied zwischen diesen drei Dateien fungiert der sogenannte REFCODE ("Reference-Code"), eine Kombination aus sechs Buchstaben und zwei Ziffern, die in allen drei Files gemeinsam abgespeichert ist. Die Informationen des BIB-Files liegen zusätzlich in gedruckter Form vor. Es handelt sich dabei um die Bände: "*Molecular Structures and Dimensions*". Inzwischen sind über 15 Bände erschienen, die die gesamte Kristallstrukturen-Literatur organischer Verbindungen umfaßt.

Grundsätzlich steht die Datenbank allen Kristallographen und Chemikern zur Verfügung. Vertrieben wird die Datenbank zusammen mit der Such- und Auswerte-Software durch sogenannte "angeschlossene" Zentren (Affiliated Data Centres). In der Bundesrepublik Deutschland fungiert als angeschlossenes Zentrum das Fachinformationszentrum (FIZ) Energie, Physik, Mathematik GmbH, Karlsruhe und ab Ende 1985 das Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim (Prof. *C. Krüger*). Zweimal jährlich werden die neuesten Daten-Bänder mit Neueintragungen vom CCDC an alle angeschlossenen Zentren zur Verteilung verschickt. Das Fachinformationszentrum in Karlsruhe dient auch als Zentrum für die Hinterlegung von Kristallstrukturdaten im deutschsprachigen Raum. Zeitschriften, die sich diesem Hinterlegung-Verfahren angeschlossen

haben, sind z. B.: *Chemische Berichte*, *Zeitschrift für Naturforschung*, *Angewandte Chemie*. Das Cambridge File enthielt am 1. Jan. 1982 exakt 31 631 Kristallstrukturen von 28 978 verschiedenen Verbindungen⁸⁵⁾. Der Zuwachs an Eintragungen beträgt ungefähr 4 000 Verbindungen pro Jahr.

Für die Suche und Daten-Analyse der eingetragenen Informationen existiert ein System von Computer-Programmen, das mit der eigentlichen Datenbank mitgeliefert wird. Die beiden Haupt-Suchprogramme sind BIBSER (**B**ibliographic Search) und CONNSER (**C**onnectivity Search). Dabei können mit BIBSER bibliographische Begriffe, wie z. B. Namen von Autoren, Verbindungsnamen oder Summenformeln gesucht werden, während mit CONNSER die Suche von chemischen Fragmenten durchgeführt werden kann. Die Ergebnisse und Ausgaben dieser Suchläufe können entweder direkt in Form von ausführlichen Literaturziten verwendet werden, oder sie dienen dazu, mit Hilfe des Subfiles REFCODE die kristallographischen Daten wie z. B. Gitterkonstanten, Raumgruppen, *R*-Werte und sogar Atomkoordinaten der gesuchten Verbindungen aus dem DATA-File "herauszuholen". Dazu dient das Programm RETRIEVE, das mit dem Eingabe-File REFCODE alle kristallographischen Daten der entsprechenden Verbindungen aus dem DATA-File im Subfile DATA für weitere Datenanalysen bereitstellt. Dieses DATA Subfile kann von den Programmen PLUTO78 und GEOM78, sowie von selbst geschriebenen Benutzer-Programmen gelesen werden. Die weitere systematische Analyse der intra- und/oder inter-molekularen Geometrie geschieht aber gewöhnlich mit dem Programm GEOM78. Dabei können mit diesem Programm nicht nur geometrische Berechnungen wie z. B. Abstände, Winkel, Torsionswinkel und beste Ebenen durchgeführt werden, sondern es können sogar systematische Tabellen ausgewählter geometrischer Parameter für (vom Benutzer) definierte Fragmente erstellt werden. Das weiterhin zum Cambridge-System gehörende Zeichenprogramm PLUTO78 wurde im Fachbereich Chemie nicht implementiert, weil das Programm SCHAKAL¹¹⁾ diese Aufgaben übernehmen kann und qualitativ besser ist.

Das Cambridge File wurde zusammen mit der Auswerte-Software erstmals 1979 auf einem Workshop des *Vth European Crystallographic Meeting* in Kopenhagen vorgestellt. 1983 konnte das System nach einigen Kompetenz-Schwierigkeiten über das Regionale Rechenzentrum der Universität Hamburg von Fachinformationszentrum in Karlsruhe gemietet werden. Das System wurde von *H. Ramcke* auf dem SIEMENS 7.882 implementiert. Dabei erwies sich als besonders vorteilhaft, daß die drei großen Datenfiles mit einem Datenumfang von 90 Mbyte vollständig auf der LFD550 des Fachbereichs Chemie gespeichert werden konnte. Damit wurde erstmals ermöglicht, eine wirkliche "on-line" Recherche in einer Datenbank im Fachbereich Chemie durchzuführen.

Nachdem das System im Oktober 1983 implementiert werden war, wurde es in einem dreitägigen Workshop Interessenten des Fachbereichs Chemie und des Mineralogisch-Petrographischen Instituts vorgestellt. Dabei konnte erstmals den 40 Teilnehmern des

Workshops eine Recherche im System on-line auf einer Projektionsleinwand gezeigt werden. Im Jahre 1984 wurden dann über 1 000 Suchläufe in der Datenbank durchgeführt.

Leider wurde das zwischen dem CCDC und dem FIZ Karlsruhe geschlossene Lizenzabkommen von *O. Kennard* zum 31. Dezember 1984 gekündigt. Das bedeutete, daß zu diesem Zeitpunkt die drei großen Dateien BIB-File, CONN-File und DATA-File des Cambridge Files gelöscht werden mußten und damit keine Zugriffe mehr auf das System im Jahre 1985 stattfinden konnten. Inzwischen ist aber ein ähnliches Abkommen mit der Max-Planck-Gesellschaft, München, abgeschlossen worden, so daß das Cambridge File ab 1986 wieder zur Verfügung steht.

4 Strukturchemische Untersuchungen an Vitamin B₁₂-Derivaten

4.1 Allgemeine Bemerkungen

Kurz nach der ersten Kristallisation des Vitamins B₁₂ (gebräuchliches Synonym: Cyanocobalamin)⁸⁶⁻⁸⁷⁾ wurden weitere Vitamin B₁₂-Derivate in kristalliner Form gewonnen⁸⁸⁻⁹⁰⁾. Diese B₁₂-Präparate ließen sich nach den damaligen chromatographischen Methoden weder unterscheiden noch weiter auftrennen. Auch die Strukturaufklärung dieser Verbindungen mit den damals üblichen Abbaumethoden⁹¹⁻⁹³⁾ gelang nicht. Erst die vollständigen, dreidimensionalen Röntgenstrukturanalysen durch *Dorothy C. Hodgkin*^{7, 94-95)} erlaubten die Aufstellung der detaillierten Strukturformel des Vitamins B₁₂.

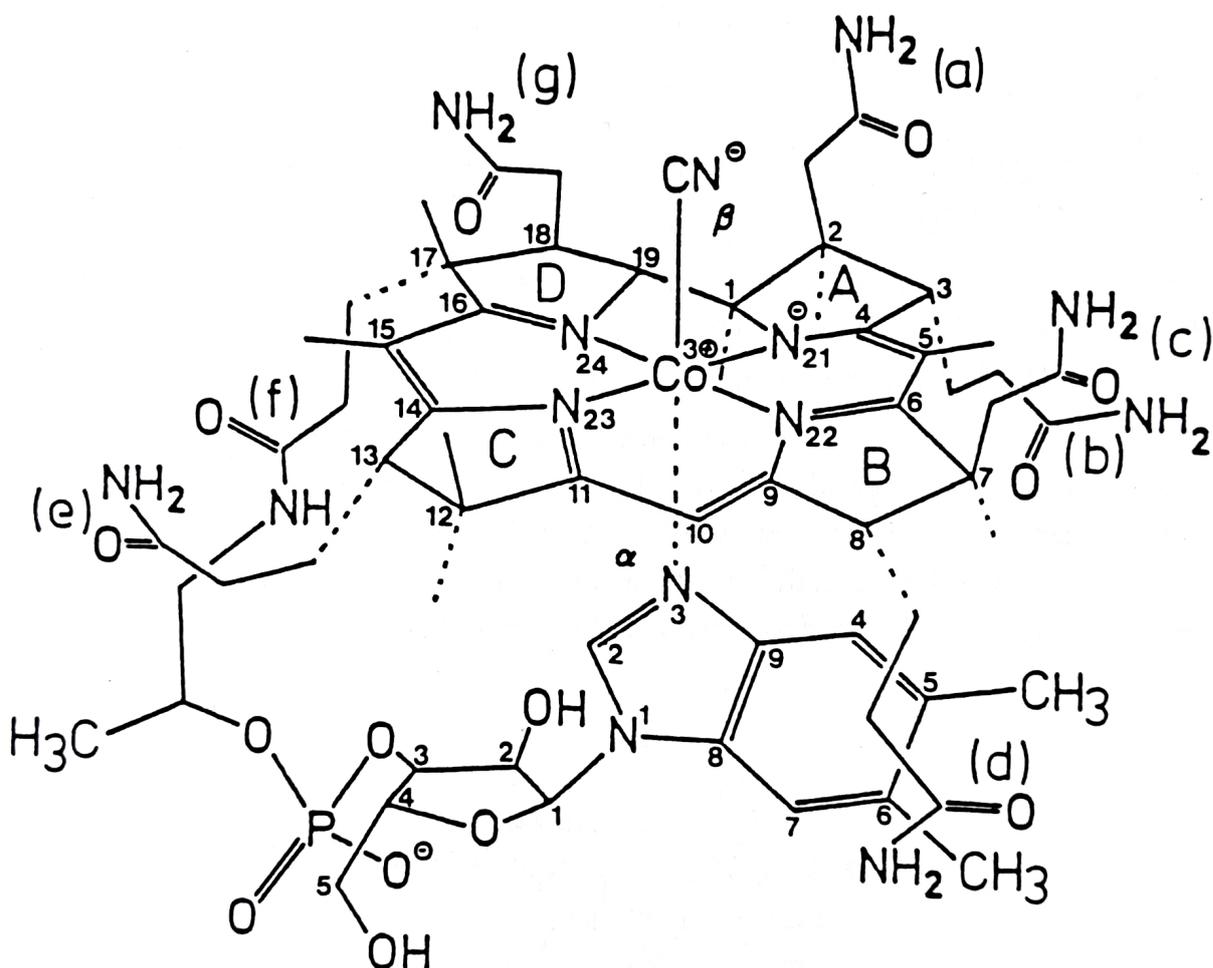


Abb. 16: Strukturformel des Vitamins B₁₂ mit dem inzwischen akzeptierten Nummerierungsschema für Corrinoiden und der Bezeichnung der Seitenketten durch kleine Buchstaben: (a) . . . (g). Es wurde versucht, die stereochemische Anordnung der Atomgruppen "richtig" wiederzugeben. Unterbrochene Linien sollen dabei andeuten, daß die entsprechenden Gruppen unterhalb des Corrinrings liegen.

Vitamin B₁₂ enthält ein als Corrin bezeichneten, fast planares macrocyclisches Ringsystem mit vier zum Zentrum weisenden Stickstoffatomen. Verbindungen mit diesem Ringsystem werden als Corrinoide bezeichnet.

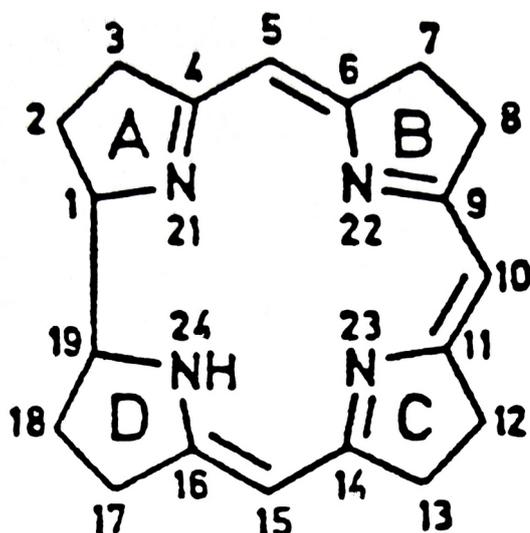


Abb. 17: Corringerrüst. Im Zentrum dieses vierzähligen Liganden kann das Cobalt fest eingebaut werden.

Vom Corrin gelangt man über die Corbyrsäure, Cobinamid und Cobamid zum Cyanocobalamin. Über diesen Weg wurde ausgehend von der Corbyrsäure dann auch das Vitamin B₁₂ synthetisiert⁹⁶⁻¹⁰¹.

In der Corbyrsäure ist der Corrinring an definierten Stellen mit Acetamid [2 (a), 7 (c) und 18 (g)], Propionamid [3 (b), 8 (d) und 13 (e)] und Propionsäure [17 (f)] verknüpft. Konformativ ordnen sich diese Seitenketten [außer (f) und (g)] axial zum Corringerrüst an. Dabei liegen definitionsgemäß die Acetamidgruppen oberhalb und die Propionamidgruppen sowie die Propionsäure unterhalb des Rings.

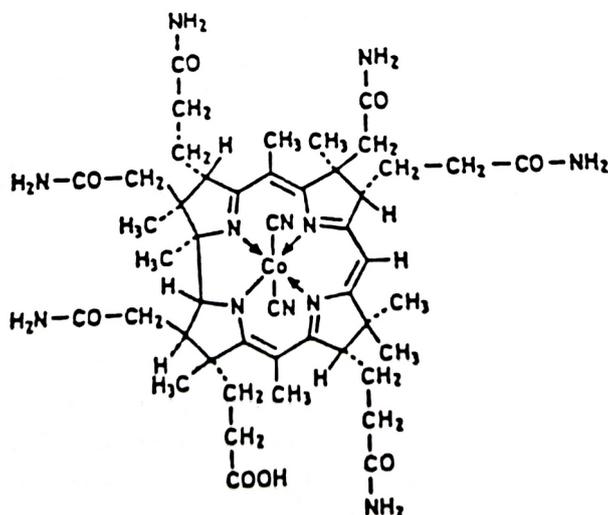


Abb. 18: Corbyrsäure in der Dicyanoform.

Zu den Cobamiden gelangt man, wenn die f-ständige Carboxylgruppe der Corbyrsäure mit D-1-Aminopropan(2)-ol amidiert (Cobinamid) und dann die freie Hydroxylgruppe mit 3'-Phospho-D-ribofuranose verknüpft ist. Ist dann noch α -glykosidisch an die Ribose ein Aglykon (meist 5,6-Dimethylbenzimidazol) gebunden, so hat man komplette Corrinoiden mit vollständigen Nucleotidschleifen vor sich.

Die Vitamin-B₁₂-abhängigen biochemischen Reaktionen werden durch die Coenzyme Methylcobalamin und Adenosylcobalamin veranlaßt. Die Isolierung der beiden Coenzymformen¹⁰²⁻¹⁰³⁾ und deren Strukturaufklärung¹⁰⁴⁻¹⁰⁶⁾ sowie Synthese¹⁰⁷⁾ waren weitere Höhepunkte der Corrinoidchemie.

Die röntgenographische Strukturbestimmung des Adenosylcobalamins ergab zweifelsfrei, daß das Molekül eine Cobalt-Kohlenstoff-Bindung zwischen dem Cobaltatom und dem Riboseteil der Adenosylgruppe enthält. Damit war die erste in der Natur vorkommende metallorganische Verbindung, die sogar gegen Wasser beständig ist, entdeckt worden.

Als 1979 mit der Strukturbestimmung von Vitamin B₁₂-Derivaten im Fachbereich Chemie der Universität Hamburg begonnen wurde, war die Grenze der Leistungsfähigkeit beim System TR 440 erreicht. Betrug doch die Rechenzeit für vier geblockte LSQ-Zyklen (alle Parameter wurden einmal freigegeben) teilweise bis zu 15 Stunden. Außerdem mußte das Montageobjekt des Programmsystems SHELX-76 mit 400 freizugebenden Parametern gestartet werden. Diese Version benötigte aber 130 K 48-Bit-Worte; sie lag damit in einer sehr ungünstigen Jobklasse. Verfeinerungsrechnungen dieses Umfanges wurden - wenn überhaupt - nur noch am Wochenende auf dem System TR 440 ausgeführt.

4.2 “Partitioned Distance Matrix”-Analyse

Röntgenstrukturanalysen liefern in der Regel eine Fülle von detaillierten Informationen. Eine Schwierigkeit ist, wie man verschiedene Strukturen exakt miteinander vergleichen kann. Die klassische Methode ist die Berechnung und der Vergleich aller interatomarer Bindungslängen, Bindungswinkel, Torsionswinkel und Abweichungen von LSQ-Ebenen durch ausgewählte Teile der Moleküle.

Eine neue wichtige Methode ist die “Partitioned Distance Matrix”-Analyse von *M. Liebman*^{104–110}, die an Vitamin B₁₂-Derivaten erstmalig intensiv getestet wurde. Bei dieser Methode handelt es sich um eine Weiterentwicklung der “Distance Matrix”-Methode von *Phillips*¹¹¹. Die Abstandsmatrix (DM) ist eine quadratische Matrix aus $n \times n$ Elementen, wobei n die Anzahl der Atome bzw. im Falle von Makromolekülen die Anzahl von Untereinheiten (z. B. Aminosäuren oder Nucleinsäuren) darstellt. Die Elemente ij der Abstandsmatrix (DM) enthalten den Abstand zwischen dem i -ten und j -ten Atom. Diese Matrix DM ist symmetrisch und enthält in der Hauptdiagonalen die Elemente 0.0. Diese “Distance Matrix”-Analyse ist geeignet für die Repräsentation und den Vergleich von Molekülen, weil sie gegenüber Rotationen und Translationen des gesamten Moleküls invariant ist.

In der “Partitioned Distance Matrix”-Analyse wird jedes Molekül so betrachtet, als wenn es aus verschiedenen Fragmenten aufgebaut wäre. Die Vitamin B₁₂-Derivate kann man sich z. B. aus den Fragmenten Corrinring, Benzimidazol, Ribose usw. aufgebaut denken. Die “Partitioned Distance Matrix” (PM) wird aus der Abstandsmatrix DM gebildet, indem Untermatrizen identifiziert werden, die den gewählten Fragmenten bzw. den Untereinheiten des Moleküls entsprechen. Diese so gebildete Matrix PM ist von der Ordnung m , wobei $m < n$ gilt. Die Elemente von PM werden durch Aufsummieren der Abstände zwischen den entsprechenden Aufteilungen berechnet. Die Matrix PM ist ebenfalls symmetrisch, aber im Gegensatz zur Matrix DM sind die Elemente in der Hauptdiagonalen nicht 0.0.

Diese Methode von *M. Liebman* erlaubt besonders den Vergleich von relativ unterschiedlichen Strukturen und beschreibt die Ähnlichkeiten und Unterschiede von direkt benachbarten, aber auch von räumlich entfernter liegenden Gruppen. Die Aufteilung und Einordnung der Atome in der Matrix PM erlaubt weiterhin die unabhängige Feststellung von Konformationsänderungen in den Fragmenten. Eine anschließende LSQ-Überlagerung zweier Moleküle unter Verwendung eines besonderen Merkmals oder eines Charakteristikums, das in beiden Molekülteilen ähnlich ist wie z. B. der Corrinring, führt dann meist zu einem besseren Fit zwischen den betrachteten Molekülteilen.

4.8 Strukturen mit Nucleotid-Schleife

Röntgenographisch wurden bereits mehrere natürlich vorkommende Corrinoiden mit verschiedenen Variationen in den axialen Liganden und in den Seitenketten untersucht. Dabei ist die konformative Ähnlichkeit der verschiedenen Strukturen immer wieder faszinierend. In einem Übersichtsartikel von *J. P. Glusker*¹¹²⁾ werden die bis einschließlich 1980 bekannten Kristallstrukturen der Derivate des Vitamins B₁₂ ausführlich beschrieben und verglichen.

Seit 1980 sind weitere Derivate des Vitamins B₁₂ in denen die Nucleotidschleife "erhalten" ist, röntgenographisch bestimmt worden. In der Tabelle 9 sind die wichtigsten Daten dieser Strukturen angegeben:

Tab 9: Tabelle der seit 1980 durchgeführten Kristallstrukturen von Vitamin B₁₂ Derivaten mit Nucleotidschleife.

Ia	Faktor A; Zit. 113, 114 2-Methyladeninyl-cyanocobamid $a = 2630.6(15), b = 2210.6(13), c = 1592.1(9)$ pm $P2_12_12_1$ Dichte: $1.34 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 3682 Reflexe $R = 0.166$ $R_w = 0.148$ Kristallwasser: 28 H ₂ O, davon 7 eingegeben	C₆₀H₈₅O₁₄N₁₇PCo Mo-Kα-Strahlung Standardabweichungen C—C: 5 pm
Ib	B12P; Zit. 114 Dimethylphosphito-P'-cobalamin $a = 2438.8(14), b = 2090.5(13), c = 1628.8(9)$ pm $P2_12_12_1$ Dichte: $1.34 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 5545 Reflexe $R = 0.107$ $R_w = 0.088$ Kristallwasser: 13 H ₂ O, davon 11 eingegeben	C₆₄H₉₅O₁₇N₁₃P₂Co Mo-Kα-Strahlung Standardabweichungen C—C: 2 pm
Ic	B12F; Zit. 115 Fluoromethylphosphito-P'-cobalamin $a = 2570.0(14), b = 2241.4(13), c = 1583.0(9)$ pm $P2_12_12_1$ Dichte: $1.33 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 5078 Reflexe $R = 0.153$ $R_w = 0.114$ Kristallwasser: 22 H ₂ O, davon 5 eingegeben	C₆₃H₉₂O₁₆N₁₃FP₂Co Mo-Kα-Strahlung Standardabweichungen C—C: 4 pm
Id	B12N; Zit. 116, 117 Azido-cobalamin $a = 2585.6(9), b = 2252.2(9), c = 1586.1(5)$ pm $P2_12_12_1$ Dichte: $1.32 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 4190 Reflexe $R = 0.2$ $R_w = 0.15$ Kristallwasser: 26 H ₂ O, davon 6 eingegeben	C₆₂H₈₈O₁₄N₁₆PCo Mo-Kα-Strahlung (nicht vollst. verf.)
Ie	Methyl B₁₂; Zit. 106 Methyl-cobalamin $a = 1788.7(6), b = 3268.0(10), c = 1744.7(5)$ pm $P2_12_12_1$ Dichte: $1.34 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 4254 Reflexe $R = 0.146$ Kristallwasser: 40 H ₂ O und 1 CH ₃ COCH ₃	C₆₃H₉₁O₁₄N₁₃PCo Mo-Kα-Strahlung Standardabweichungen C—C: 2 pm

4.2 Dimethylphosphito-P'-cobalamin

Bei der Umsetzung von Aquacobalamin mit PF₃ in Methanol konnte *R. Bieganowski*¹¹³⁾ unerwartet zwei Cobalamine mit Co—P-Bindung isolieren. Die Untersuchung der Produkte ergab, daß das Phosphin unter Fluorverlust, Hydroxylierung und Methylierung an das zentrale Cobalt(III)-Ion gebunden wird und zwar als Dimethylphosphito-P- bzw. als Fluonomethylphosphito-P-Ligand. Beide Verbindungen zeichnen sich durch sehr gute Kristallisierbarkeit aus. Für röntgenographische Untersuchungen brauchbare Einkristalle wurden durch Eindunsten von wäßrig-methanolischer Lösung erhalten.

Ein tiefrot gefärbter Einkristall von Dimethylphosphito-P'-cobalamin wurde zusammen mit Mutterlauge in einer Glaskapillare (0.5 mm Ø) befestigt. Die Vermessung dieses Kristalle erfolgte auf dem SYNTEX P2₁ Diffraktometer wie beim Faktor A¹¹³⁾ ausführlich beschrieben. Die wichtigsten experimentellen Daten der Strukturbestimmung sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt:

Tab. 10: Kristalldaten und Datensammlungs-Informationen der Verbindung Dimethylphosphito-P'-cobalamin C₆₄H₉₅O₁₇N₁₃P₂Co*. Die mit * versehenen Werte sind *ohne* Kristallwasser berechnet.

Summenformel	C₆₄H₉₅O₁₇N₁₃P₂Co*
Molmasse	M = 1439.43*
empirische Summenformel	C₆₄H₉₅O₁₇N₁₃P₂Co·13H₂O
empirische Molmasse	M = 1673.63
Bravais-Gitter	orthorhombisch
Raumgruppe	P2₁2₁2₁ (No. 19)
Gitterkonstanten	a = 2438.8(14) pm b = 2090.5(13) c = 1628.8(9)
Zellvolumen	V = 8304.10 · 10⁶ pm³
Zahl der Formeleinheiten	Z = 4
Zahl der Elektronen/Elementarzelle	F(000) = 3052*
linearer Absorptionskoeffizient	μ = 2.83* cm⁻¹
berechnete Dichte	ρ_c = 1.34 gcm⁻³
beobachtete Dichte	ρ_o = 1.33 gcm⁻³ (Flotation)
Kristallgröße	0.5 × 0.4 × 0.4 mm³
2θ-Bereich	3 → 50°
Wellenlänge	λ = 70.926 pm
Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	8031
Zahl der signifikanten Reflexe	5545 [F_o > 3σ(F_o)]
R-Werte	R = 0.107 R_w = 0.088

Die Strukturbestimmung und -verfeinerung erfolgte mit insgesamt 5545 Reflexen, wobei nur Reflexe mit |F_o| > 3 · σ(F) berücksichtigt und einige wegen Extinktion von der Verfeinerung ausgeschlossen wurden. Die Lage des Cobaltatoms wurde aus

einer *Patterson*-Synthese bestimmt. Anschließende *Differenz-Fourier*-Synthesen ergaben die Lagen aller Nicht-Wasserstoffatome. Von den 13 Kristallwasser-Molekülen, die aufgrund der beobachteten Dichte berechnet worden waren, konnten immerhin 11 Sauerstoffatome relativ sicher lokalisiert werden. Die sonst in diesen Verbindungen häufig vorkommenden Fehlordnungen wurden in diesem Falle nicht beobachtet. Mit Hilfe der *Block-Diagonal-LSQ*-Methode (4 Blöcke³⁰⁾) konnte die Struktur mit anisotropen Temperaturfaktoren bis zu einem *R*-Wert von $R = 0.107$ bzw. $R_w = 0.088$ für 5545 Reflexe verfeinert werden. Dabei wurden 97 Nicht-Wasserstoffatome (anisotrop) und 11 Sauerstoffatome [Kristallwasser] (isotrop) mit insgesamt 918 Parametern berücksichtigt. Das Verhältnis Anzahl der Beobachtungen zu Anzahl der Parameter beträgt 6.0 zu 1.

Die Kernzeit für die abschließende LSQ-Rechnung beträgt auf dem System *SIEMENS* 7.882 ungefähr 705 sec. Eine entsprechende Rechnung, allerdings mit der Erstellung eines Montageobjektes für 400 Parameter, benötigte 34 235 sec auf dem System *TR 440*. Dies entspricht einer Verkürzung der Rechenzeit um den Faktor 49.

Die Abbildung 19 zeigt einen *ORTEP*-Plot¹⁰⁾ von Dimethylphosphito-P'-cobalamin.

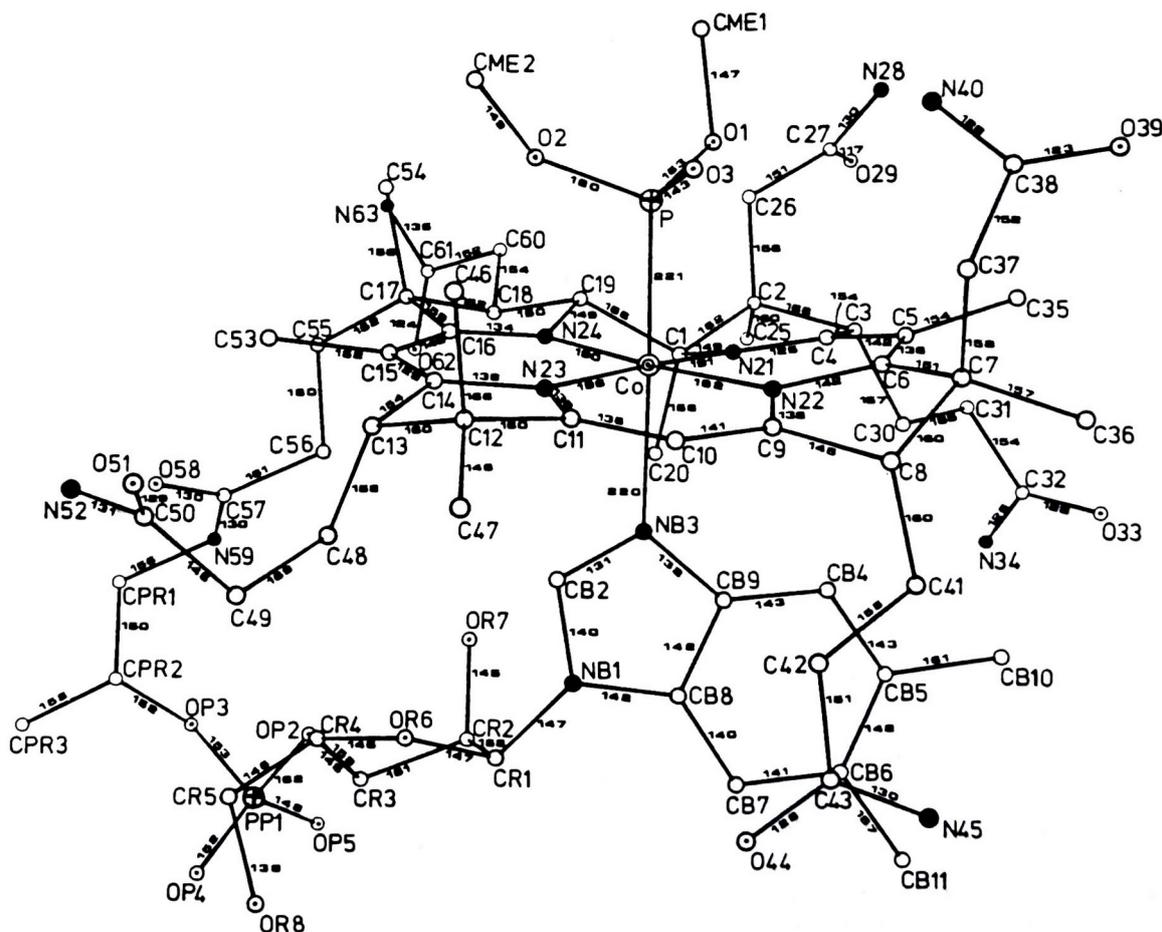


Abb. 19: Nummerierungsschema und wichtige Bindungslängen (pm) der Molekülstruktur von Dimethylphosphito-P'-cobalamin. Die Standardabweichungen betragen Co—N 1 pm; alle anderen ≤ 2 pm.

Tab.11: Atomparameter und Temperaturfaktoren U_{eq} mit Standardabweichungen für die Verbindung Dimethylphospito-P'-cobalamin.

$$U_{eq} = \frac{1}{3}(U_{11} + U_{22} + U_{33}).$$

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Co	0.0389(1)	0.6156(1)	0.4836(1)	0.031(2)
C1	-0.0120(6)	0.5390(7)	0.6097(8)	0.034(6)
C2	0.0002(7)	0.5234(7)	0.7051(8)	0.041(6)
C3	0.0097(6)	0.5979(6)	0.7365(8)	0.033(6)
C4	0.0344(6)	0.6282(6)	0.6585(8)	0.026(6)
C5	0.0618(6)	0.6878(7)	0.6642(8)	0.034(6)
C6	0.0703(6)	0.7239(6)	0.5958(8)	0.029(6)
C7	0.0975(6)	0.7885(7)	0.5864(9)	0.041(6)
C8	0.0750(5)	0.8106(6)	0.4983(8)	0.034(6)
C9	0.0697(6)	0.7485(7)	0.4590(9)	0.038(6)
C10	0.0752(7)	0.7409(7)	0.3734(9)	0.040(6)
C11	0.0673(7)	0.6837(8)	0.3353(9)	0.046(6)
C12	0.0790(7)	0.6758(8)	0.2394(9)	0.061(6)
C13	0.0460(7)	0.6111(7)	0.2228(8)	0.048(6)
C14	0.0425(6)	0.5778(7)	0.3068(8)	0.035(6)
C15	0.0277(6)	0.5190(7)	0.3179(8)	0.036(6)
C16	0.0172(6)	0.4941(7)	0.4004(8)	0.032(6)
C17	0.0028(6)	0.4225(7)	0.4256(8)	0.037(6)
C18	-0.0187(6)	0.4306(6)	0.5127(8)	0.034(6)
C19	0.0135(6)	0.4870(7)	0.5428(8)	0.033(6)
C20	-0.0733(6)	0.5510(7)	0.5887(8)	0.035(6)
N21	0.0204(4)	0.5987(5)	0.5954(7)	0.027(6)
N22	0.0597(4)	0.7008(5)	0.5152(7)	0.030(6)
N23	0.0505(5)	0.6250(6)	0.3651(6)	0.043(6)
N24	0.0183(4)	0.5289(5)	0.4693(7)	0.035(6)
C25	-0.0494(5)	0.4895(6)	0.7529(8)	0.034(6)
C26	0.0564(6)	0.4891(7)	0.7197(8)	0.038(6)
C27	0.0771(7)	0.4889(8)	0.8074(10)	0.049(6)
N28	0.1243(6)	0.5163(7)	0.8163(8)	0.077(6)
O29	0.0509(5)	0.4668(6)	0.8606(7)	0.075(6)
C30	-0.0416(6)	0.6369(7)	0.7666(8)	0.041(6)
C31	-0.0537(6)	0.6168(8)	0.8630(8)	0.050(6)
C32	-0.0977(8)	0.6652(8)	0.8915(9)	0.057(6)
O33	-0.0866(5)	0.7229(5)	0.9111(7)	0.074(6)
N34	-0.1457(6)	0.6439(7)	0.8971(9)	0.094(6)
C35	0.0837(6)	0.7087(7)	0.7488(8)	0.045(6)
C36	0.0861(6)	0.8395(7)	0.6554(8)	0.044(6)
C37	0.1609(6)	0.7828(8)	0.5690(10)	0.053(6)
C38	0.1930(6)	0.7503(9)	0.6371(11)	0.052(6)
O39	0.2073(5)	0.7827(5)	0.6963(7)	0.076(6)
N40	0.2078(5)	0.6917(7)	0.6307(9)	0.068(6)
C41	0.0174(6)	0.8465(6)	0.5058(8)	0.041(6)

C42	-0.0128(7)	0.8441(7)	0.4204(9)	0.046(6)
C43	-0.0692(7)	0.8739(7)	0.4242(10)	0.047(6)
O44	-0.0986(5)	0.8648(5)	0.3602(7)	0.073(6)
N45	-0.0877(5)	0.9078(6)	0.4850(8)	0.055(6)
C46	0.1457(7)	0.6587(8)	0.2383(11)	0.078(6)
C47	0.0671(7)	0.7323(7)	0.1895(9)	0.059(6)
C48	-0.0150(6)	0.6177(7)	0.1903(8)	0.049(6)
C49	-0.0195(6)	0.6370(7)	0.0901(9)	0.047(6)
C50	0.0188(7)	0.6003(8)	0.0406(9)	0.054(6)
O51	0.0616(4)	0.6272(5)	0.0092(6)	0.071(6)
N52	0.0134(6)	0.5395(6)	0.0215(8)	0.066(6)
C53	0.0308(7)	0.4724(7)	0.2464(10)	0.059(6)
C54	0.0603(6)	0.3898(7)	0.4253(9)	0.046(6)
C55	-0.0365(6)	0.3863(7)	0.3695(7)	0.036(6)
C56	-0.0912(7)	0.4275(7)	0.3589(9)	0.053(6)
C57	-0.1219(7)	0.3969(7)	0.2804(10)	0.046(6)
O58	-0.0993(5)	0.3934(6)	0.2084(7)	0.083(6)
N59	-0.1689(6)	0.3704(6)	0.2929(8)	0.058(6)
C60	-0.0093(6)	0.3738(6)	0.5716(8)	0.039(6)
C61	-0.0474(7)	0.3189(7)	0.5498(8)	0.044(6)
O62	-0.0968(5)	0.3278(5)	0.5354(7)	0.072(6)
N63	-0.0257(5)	0.2593(5)	0.5490(7)	0.050(6)
NB1	-0.1193(5)	0.6746(5)	0.3892(7)	0.039(6)
CB2	-0.0709(6)	0.6390(6)	0.3958(8)	0.029(6)
NB3	-0.0435(4)	0.6555(5)	0.4618(6)	0.027(6)
CB4	-0.0678(6)	0.7258(7)	0.5852(8)	0.042(6)
CB5	-0.1090(7)	0.7686(7)	0.6149(9)	0.047(6)
CB6	-0.1590(6)	0.7812(7)	0.5656(9)	0.045(6)
CB7	-0.1653(6)	0.7530(7)	0.4876(10)	0.046(6)
CB8	-0.1228(6)	0.7135(7)	0.4601(9)	0.036(6)
CB9	-0.0750(5)	0.6981(6)	0.5059(8)	0.033(6)
CB10	-0.1013(7)	0.8022(7)	0.7032(9)	0.060(6)
CB11	-0.2037(7)	0.8280(8)	0.6000(10)	0.071(6)
CR1	-0.1673(6)	0.6606(7)	0.3372(8)	0.041(6)
CR2	-0.2008(6)	0.6014(7)	0.3707(8)	0.039(6)
CR3	-0.2233(7)	0.5784(7)	0.2827(10)	0.056(6)
CR4	-0.1720(7)	0.5888(8)	0.2249(9)	0.060(6)
CR5	-0.1795(7)	0.6007(9)	0.1371(10)	0.075(6)
OR6	-0.1443(4)	0.6457(5)	0.2560(6)	0.051(6)
OR7	-0.1617(4)	0.5562(5)	0.4039(6)	0.050(6)
OR8	-0.2158(7)	0.6509(10)	0.1242(8)	0.165(6)
PP1	-0.2906(2)	0.4822(2)	0.2632(3)	0.050(4)
OP2	-0.2308(4)	0.5095(5)	0.2880(7)	0.059(6)
OP3	-0.2764(4)	0.4118(5)	0.2530(6)	0.055(6)
OP4	-0.3056(4)	0.5148(5)	0.1831(6)	0.066(6)
OP5	-0.3290(4)	0.4855(5)	0.3334(6)	0.069(6)

CPR1	-0.2008(7)	0.3377(7)	0.2213(10)	0.060(6)
CPR2	-0.2373(7)	0.3885(8)	0.1864(9)	0.056(6)
CPR3	-0.2738(7)	0.3585(9)	0.1162(10)	0.076(6)
P	0.1260(2)	0.5864(2)	0.4899(3)	0.045(4)
O1	0.1362(5)	0.5593(6)	0.5823(7)	0.085(6)
CME1	0.1886(9)	0.5264(13)	0.5959(13)	0.135(6)
O2	0.1348(4)	0.5267(5)	0.4309(7)	0.058(6)
CME2	0.1829(7)	0.5118(10)	0.3781(11)	0.090(6)
O3	0.1669(4)	0.6337(5)	0.4738(7)	0.064(6)
OW1	0.5890(5)	0.5172(5)	0.5812(7)	0.088(3)
OW2	0.6793(4)	0.5431(5)	0.4779(7)	0.093(3)
OW3	0.7858(5)	0.4850(7)	0.5154(9)	0.142(3)
OW4	0.0938(6)	0.2742(7)	0.2668(9)	0.166(3)
OW5	0.3390(7)	0.4596(8)	0.4927(10)	0.192(3)
OW6	0.1616(8)	0.3157(9)	0.5609(11)	0.227(3)
OW7	0.8257(9)	0.3645(11)	0.6373(13)	0.283(3)
OW8	0.2923(7)	0.1495(9)	0.5229(11)	0.227(3)
OW9	0.1775(7)	0.4700(9)	0.1638(11)	0.217(3)
OW10	0.2783(8)	0.4184(8)	0.2721(11)	0.229(3)
OW11	0.1959(8)	0.3921(9)	0.2095(11)	0.234(3)

Die Tabelle 11 enthält die endgültigen Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren U_{eq} mit Standardabweichungen aller Atome der Verbindung Dimethylphosphito-P'-cobalamin.

Die Abbildung 19 (Seite 81) zeigt deutlich die für das Corrinsystem typische Anordnung der Atome mit dem Dimethylphosphito-P-Ligand als β -ständiger, axialer Ligand oberhalb des ungefähr planaren Corrinrings. Wie schon im Cyanocobalamin⁷⁾ gefunden, liegen die kurzen Seitenketten mit den Methylgruppen C46, C54 und den Acetamidgruppen (a), (c) und (g) oberhalb des Coninrings, während die langen Seitenketten mit den Propionamidgruppen (b), (d), (e) und (f) alle nach unten weisen. Diese unteren Seitenketten kontrollieren zusammen mit der axialen Methylgruppe C20 die Orientierung der Benzimidazolgruppe¹⁰⁶⁾.

Typisch ist auch die Anordnung der Bindungslängen im Corrinsystem. Bemerkenswert ist nämlich, daß bezüglich der Bindungslängen eine ungefähre Spiegelebene durch die Atome Co - C10 existiert. Dies deutet auf eine beachtliche Resonanz innerhalb des Corrinsystems hin.

Entlang der Linie Co - C10 zeigt sich auch deutlich eine Faltung des Corrinrings, wie zuerst *G. Lenhart*¹⁰⁵⁾ bemerkte. Diese Faltung kann am besten durch den Faltungswinkel zwischen zwei Ebenen des konjugierten Doppelbindungssystems beschrieben werden. Die Ebenen sind folgendermaßen definiert: Atome N21, C4, C5, C6, N22, C9 sowie C10 in Ebene 1 und die Atome N24, C16, C15, C14, N23, C11 sowie C10 in Ebene 2. Durch die so definierten Ebenen werden dann "LSQ"-Ebenen berechnet. Der Winkel zwischen diesen besten Ebenen ist der Faltungswinkel. Im Dimethylphosphito-

P'-cobalamin beträgt der Faltungswinkel: 13.4° . Dies ist der bisher kleinste beobachtete Faltungswinkel in Corrinoiden mit Nucleotidschleife¹¹²⁾. Eine Ursache dieses kleineren Faltungswinkels könnte im größeren Raumbedarf des Dimethylphosphito-Liganden liegen.

Eine etwas andere Abschätzung des Faltungseffektes des Corrinrings um die Co — C10 Linie kann durch die Abweichung verschiedener Atome von einer besten Ebene durch die vier äquatorial angeordneten Stickstoffatome verdeutlicht werden. Für das Dimethylphosphito-P'-cobalamin werden folgende Abstände von der "LSQ"-Ebene durch die vier Atome N21, N22, N23 und N24 berechnet: C1 -38 pm, C5 51 pm, C10 -19 pm, C15 -2 pm, C19 37 pm, C35 108 pm und C53 17 pm. In der Regel liegen die Abstände dieser Atome von der besten Ebene in allen Corrinoiden mit Nucleotidschleife in der obigen Größenordnung und gehen auch in die gleiche Richtung. Im Dimethylphosphito-P'-cobalamin zeigen sich aber Unterschiede im Bereich des Atoms C15. Normalerweise liegt nämlich C15 ungefähr 5 pm oberhalb der besten Ebene. Im Adenosylcobalamin, in dem ebenfalls große axiale Liganden vorhanden sind, liegt C15 schon genau in der besten Ebene¹¹²⁾, während im Dimethylphosphito-P'-cobalamin C15 sogar unterhalb der besten Ebene liegt. Auch bei dieser Betrachtungsweise zeigt sich also, daß durch die Raumbeanspruchung zweier sperriger axialer Liganden die Faltung offensichtlich vermindert wird.

Von besonderem Interesse ist daher auch die Frage, inwieweit die Gesamtgeometrie des Cobalamins durch die Größe und Orientierung des asymmetrischen Dimethylphosphito-P-Liganden beeinflusst wird und umgekehrt. Der Ligand selbst besitzt die erwartete Geometrie, wobei die beiden Kohlenstoffatome der Methoxygruppen nach "oben" zeigen (Torsionswinkel: Co-P-O-CH₃ 169° bzw. 143°). Der Abstand P—O3 ist allerdings mit 143 pm relativ kurz. In der Tabelle 12 sind alle intramolekularen Abstände kleiner als 400 pm und die wichtigsten Torsionswinkel aufgelistet:

Tab 12: Intramolekulare Abstände (pm) kleiner als 400 pm des Dimethylphosphito-P-Liganden zum Corrinring und wichtige Torsionswinkel.

O1-C1	367	O1-C2	395	O1-C4	313	O1-C5	351
O1-C19	341	O1-C26	331				
O2-C14	321	O2-C15	320	O2-C16	299	O2-C54	339
O3-C9	338	O3-C10	357	O3-C11	348	O3-C46	391
N21-Co-P-O1		4°		N22-Co-P-O3		-29°	
N23-Co-P-O2		-57°		N24-Co-P-O2		34°	
Co-P-O1-CME1		169°		Co-P-O2-CME2		143°	

Diese Tabelle zeigt, daß die erste Methoxy-Gruppe fast verdeckt und die zweite Methoxy-Gruppe sowie das Atom O3 aber gestaffelt angeordnet sind. Das O1 Atom liegt daher direkt oberhalb des Atoms N21 (Abstand: 295 pm). Da der Winkel zwischen den beiden axialen Liganden NB3-Co-P mit 171° aber deutlich von 180° abweicht, be-

trägt der Abstand O2···N24 trotz der gestaffelten Anordnung nur 291 pm. Das bedeutet, daß der β -ständige Dimethylphosphito-P-Ligand offensichtlich zu den Pyrmlringen C und D hin geneigt ist.

Weiterhin von Interesse ist die Frage, ob sich zwischen den Sauerstoffatomen des Phosphits und den Amid-Seitenketten Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden. Aus diesem Grund werden in der Tabelle 14 (Seite 87) alle intra- und intermolekularen Kontakte kleiner als 340 pm aufgelistet. Diese Tabelle zeigt einen kurzen (300 pm) intramolekularen Abstand vom Acetamid-Stickstoffatom N40 der Seitenkette (c) zum Atom O3 des Dimethylphosphit-Liganden. Diese Tatsache kann folgendermaßen interpretiert werden:

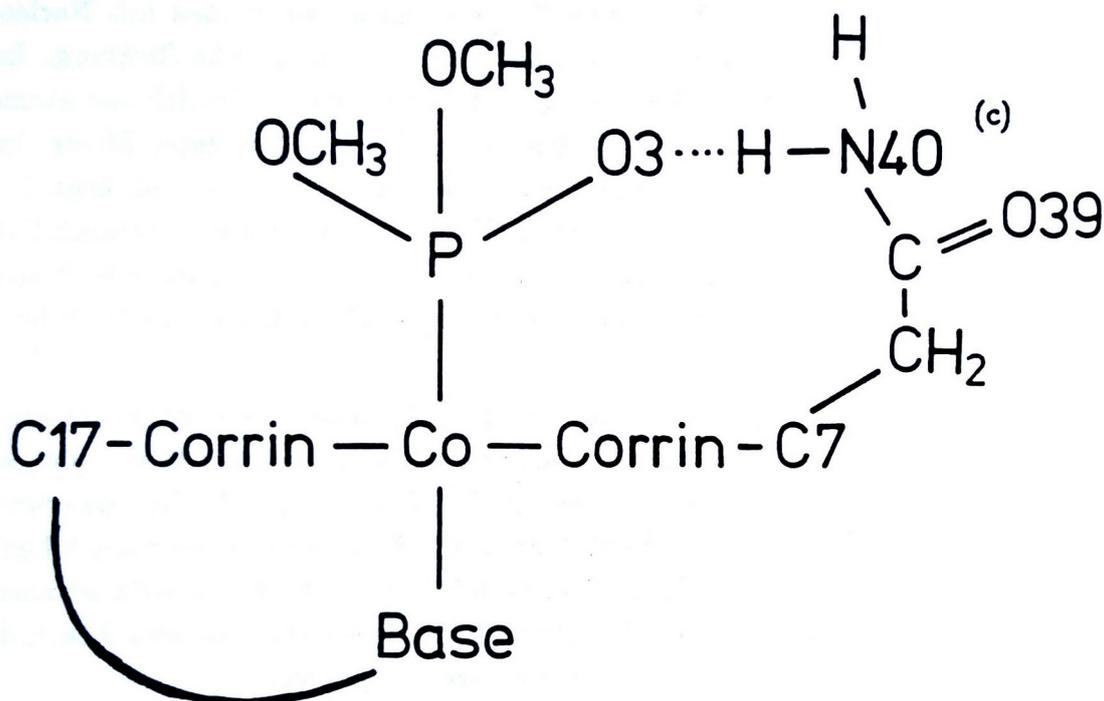


Abb. 20: Mögliche Wasserstoffbrückenbindung zwischen O3 und N40.

Auch an den Torsionswinkeln läßt sich die besondere Konformation der (c)-Seitenkette im Dimethylphosphito-P'-cobalamin ablesen:

Tab 13: Torsionswinkel der (c)-Seitenkette.

Torsionswinkel	B ₁₂ (feucht)	B ₁₂ (trocken)	B12P	B12F
C6-C7-C8-C38	-177°	-64°	-62°	177°
C8-C7-C9-C38	78°	-165°	-169°	72°

Generell läßt sich feststellen, daß trotz unterschiedlicher β -ständiger Liganden nur kleine Differenzen in den Bindungslängen und -winkeln zwischen dem Dimethylphosphito-P'-cobalamin und den übrigen B₁₂-Derivaten mit Nucleotidschleife bestehen. Im Kapitel 4.7 wird ein Vergleich der in Hamburg gelösten und verfeinerten Strukturen mit dem Methylcobalamin durchgeführt.

Tab. 14: Mögliche Wasserstoffbrückenbindungen und andere "kurze" Kontakte in der Verbindung Dimethylphosphito-P'-cobalamin.

Seitenkette	Atome A	B	Abstand (pm)	Symmetrieoperation (B transformiert nach A)
(a)	N28 →H	OW5	305	$1/2 - x, -y, 1/2 + z$
	N28 →H	OW10	283	$1/2 - x, -y, 1/2 + z$
	O29	H ←N45	294	$-x, 1/2 + y, 1/2 - z$
(b)	O33	H ←OW6	270	$-x, 1/2 + y, 1/2 - z$
	N34 →H	OP3	323	$1/2 - x, -y, 1/2 + z$
	N34 →H	OP5	296	$1/2 - x, -y, 1/2 + z$
(c)	O39	H ←OW7	330	$-x, 1/2 + y, 1/2 - z$
	N40	OW10	327	$1/2 - x, -y, 1/2 + z$
	N40 →H	OW11	320	$1/2 - x, -y, 1/2 + z$
	N40 →H	O3	300	x, y, z
	N40	O1	338	x, y, z
(d)	O44	H ←OW4	281	$-x, 1/2 + y, 1/2 - z$
	O44	H ←OW9	295	$-x, 1/2 + y, 1/2 - z$
	O44	H ←OW11	269	$-x, 1/2 + y, 1/2 - z$
	N45 →H	OW5	332	$1/2 + x, 1/2 - y, -z$
	N45 →H	O29	294	$-x, 1/2 + y, 1/2 - z$
(e)	O51	H ←OW5	304	$1/2 - x, -y, 1/2 + z$
	N52 →H	OW1	293	$1/2 - x, -y, 1/2 + z$
	N52 →H	N45	330	$-x, 1/2 + y, 1/2 - z$
(f)	O58	H ←OW1	280	$1/2 - x, -y, 1/2 + z$
	N59 →H	OW8	317	$1/2 + x, 1/2 - y, -z$
(g)	O62	H ←OW8	291	$1/2 + x, 1/2 - y, -z$
	O62	H ←OW7	263	x, y, z
	N63 →H	O33	292	$-x, 1/2 + y, 1/2 - z$
	N63 →H	O51	305	$-x, 1/2 + y, 1/2 - z$
	OR6	H ←OW4	298	$-x, 1/2 + y, 1/2 - z$
	OR7 →H	OW3	267	x, y, z
	OR8 →H	OW7	271	$1/2 - x, -y, 1/2 + z$
	OR8	H ←OW8	304	$-x, 1/2 + y, 1/2 - z$
	OP4	H ←OW3	277	$1/2 - x, -y, 1/2 + z$
	OP4	H ←OW7	268	$1/2 - x, -y, 1/2 + z$
	OW1	OW2	282	x, y, z
	OW2	OW3	293	x, y, z
	OW3	OW8	289	$1/2 + x, 1/2 - y, -z$
	OW5	OW9	318	$1/2 - x, -y, 1/2 + z$
	OW7	OW8	275	$1/2 + x, 1/2 - y, -z$
	OW9	OW10	321	x, y, z
	OW9	OW11	185	x, y, z
	OW10	OW11	232	x, y, z

4.5 Fluoromethylphosphito-P'-cobalamin

Brauchbare Einkristalle von Fluoromethylphosphito-P'-cobalamin wurden durch Eindunsten von wässrig-methanolischer Lösung erhalten. Ein Einkristall wurde zusammen mit Mutterlauge in einer Glaskapillare (0.5 mm Ø) befestigt. Die Vermessung dieses Kristalls erfolgte auf dem SYNTEX P₂₁ Diffraktometer. Die wichtigsten experimentellen Daten sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt:

Tab. 15: Kristalldaten und Datensammlungs-Informationen der Verbindung Fluoromethylphosphito-P'-cobalamin C₆₃H₉₂O₁₆N₁₃FP₂Co*. (* Werte ohne Kristallwasser).

Summenformel	C₆₃H₉₂O₁₆N₁₃FP₂Co*
Molmasse	M = 1427.39*
empirische Summenformel	C₆₃H₉₂O₁₆N₁₃FP₂Co·22H₂O
empirische Molmasse	M = 1823.74
Bravais-Gitter	orthorhombisch
Raumgruppe	P₂₁2₁2₁ (No. 19)
Gitterkonstanten	a = 2570.0(14) pm b = 2241.4(13) c = 1583.0(9)
Zellvolumen	V = 9118.70 · 10⁶ pm³
Zahl der Formeleinheiten	Z = 4
Zahl der Elektronen/Elementarzelle	F(000) = 3020*
linearer Absorptionskoeffizient	μ = 2.59* cm⁻¹
berechnete Dichte	ρ_c = 1.33 gcm⁻³
beobachtete Dichte	ρ_o = 1.33 gcm⁻³ (Flotation)
Kristallgröße	0.5 × 0.4 × 0.3 mm³
2θ-Bereich	3 → 50°
Wellenlänge	λ = 70.926 pm
Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	8775
Zahl der signifikanten Reflexe	5078 [F_o > 3σ(F_o)]
R-Werte	R = 0.153 R_w = 0.114

Die Strukturbestimmung und -verfeinerung erfolgte mit insgesamt 5078 Reflexen, wobei nur Reflexe mit $|F_o| > 3 \cdot \sigma(F)$ berücksichtigt und einige wegen Extinktion von der Verfeinerung ausgeschlossen wurden. Die Lage des Cobaltatoms wurde aus einer Patterson-Synthese bestimmt. Anschließende Differenz-Fourier-Synthesen ergaben die Lagen aller Nicht-Wasserstoffatome. Mit Hilfe der Block-Diagonal-LSQ-Methode (4 Blöcke³⁰) konnte die Struktur mit anisotropen Temperaturfaktoren bis zu einem R-Wert von $R = 0.153$ bzw. $R_w = 0.114$ für 5078 Reflexe verfeinert werden. Dabei wurden 96 Nicht-Wasserstoffatome und 5 Sauerstoffatome (Kristallwasser) anisotrop mit insgesamt 910 Parametern berücksichtigt. Das Verhältnis Anzahl der Beobachtungen zu Anzahl der Parameter beträgt 5.6 zu 1.

Die Kernzeit für die abschließende LSQ-Rechnung beträgt auf dem System SIEMENS 7.882 ungefähr 568 sec. Eine entsprechende Rechnung, allerdings mit der Erstellung eines Montageobjektes für 400 Parameter, benötigte 27 797 sec auf dem System TR 440. Dies entspricht einer Verkürzung der Rechenzeit um den Faktor 49.

Die Abbildung 21 zeigt einen ORTEP-Plot¹⁰⁾ von Fluoromethylphosphito-P'-cobalamin.

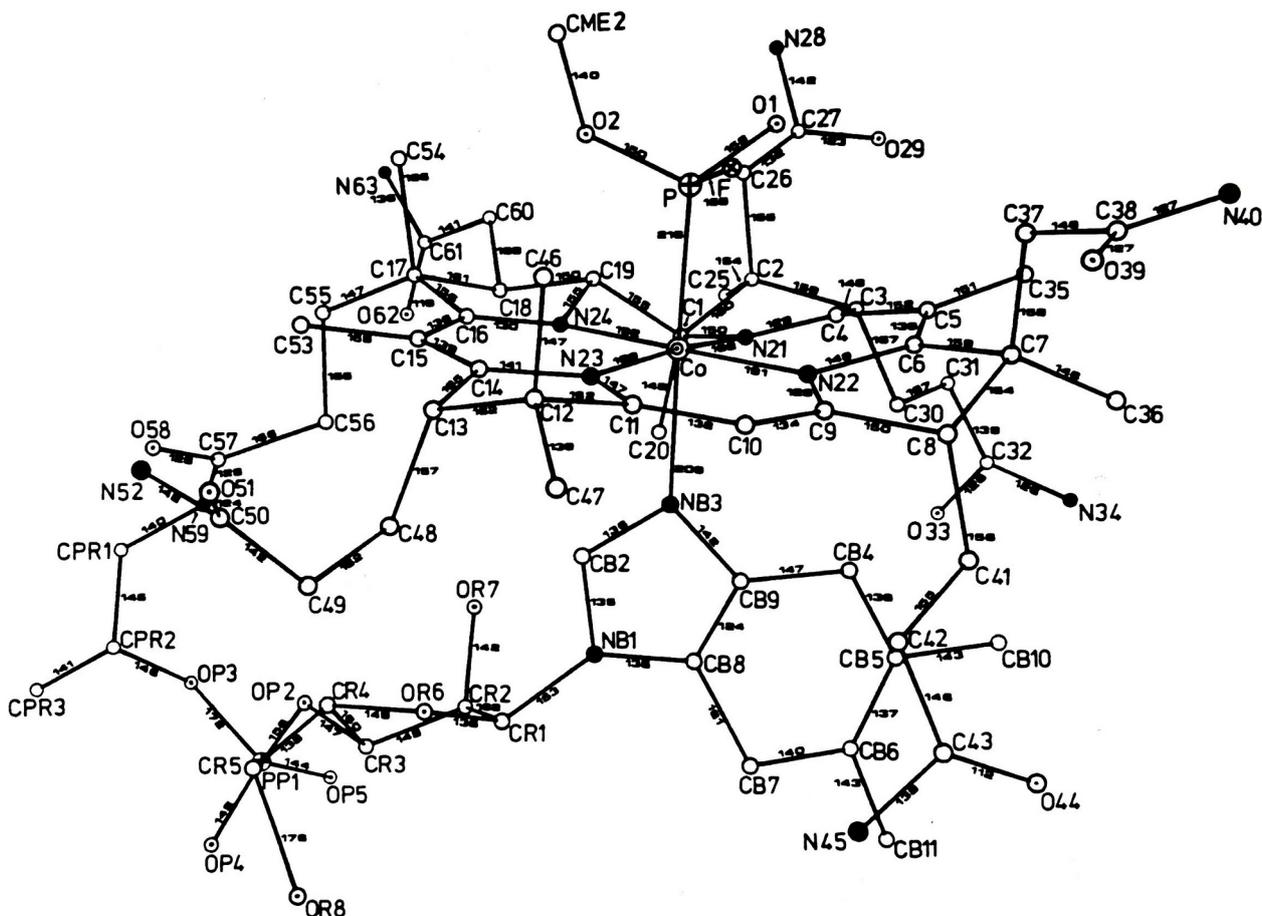


Abb. 21: Numerierungsschema und wichtige Bindungslängen (pm) der Molekülstruktur von Fluoromethylphosphito-P'-cobalamin. Die Standardabweichungen betragen Co—N 2 pm; alle anderen ≤ 4 pm.

Die Abbildung 21 zeigt ebenfalls die typische Anordnung der Atome für Corri-noide mit Nucleotidschleife, wobei in diesem Falle die konformative Anordnung des β -ständigen Fluoromethylphosphito-P-Liganden vergleichbar ist mit der entsprechenden Anordnung im Dimethylphosphito-P'-cobalamin. (Vergleiche Abbildung 19, Seite 81 und Tabelle 17, Seite 92).

Die anschließende Tabelle 16 enthält die endgültigen Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren U_{eq} mit Standardabweichungen aller Atome der Verbindung Fluoromethylphosphito-P'-cobalamin.

Tab.16: Atomparameter und Temperaturfaktoren U_{eq} mit Standardabweichungen für die Verbindung Fluoromethylphospito-P'-cobalamin.

$$U_{eq} = \frac{1}{3}(U_{11} + U_{22} + U_{33}).$$

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Co	-0.0132(1)	0.3551(1)	0.4819(2)	0.042(3)
C1	0.0357(8)	0.4374(9)	0.5960(12)	0.034(9)
C2	0.0239(8)	0.4502(10)	0.6939(13)	0.045(9)
C3	0.0256(9)	0.3858(10)	0.7357(14)	0.053(9)
C4	0.0024(8)	0.3544(11)	0.6630(14)	0.051(9)
C5	-0.0224(9)	0.2940(10)	0.6781(13)	0.051(9)
C6	-0.0305(8)	0.2582(11)	0.6073(16)	0.055(9)
C7	-0.0528(8)	0.1920(9)	0.6099(14)	0.038(9)
C8	-0.0362(8)	0.1723(9)	0.5204(15)	0.051(9)
C9	-0.0341(7)	0.2297(9)	0.4712(14)	0.033(9)
C10	-0.0444(9)	0.2285(10)	0.3882(15)	0.057(9)
C11	-0.0440(8)	0.2785(10)	0.3376(14)	0.048(9)
C12	-0.0651(9)	0.2804(10)	0.2413(14)	0.056(9)
C13	-0.0368(10)	0.3422(11)	0.2149(14)	0.076(9)
C14	-0.0269(10)	0.3810(10)	0.3023(13)	0.058(9)
C15	-0.0172(10)	0.4419(10)	0.3064(15)	0.063(9)
C16	-0.0061(8)	0.4664(8)	0.3831(13)	0.031(9)
C17	0.0004(8)	0.5347(10)	0.3991(13)	0.051(9)
C18	0.0248(8)	0.5302(10)	0.4928(14)	0.057(9)
C19	0.0029(8)	0.4752(10)	0.5340(13)	0.047(9)
C20	0.0917(8)	0.4328(9)	0.5754(13)	0.040(9)
N21	0.0105(7)	0.3774(7)	0.5896(10)	0.039(9)
N22	-0.0253(6)	0.2748(8)	0.5168(12)	0.044(9)
N23	-0.0277(7)	0.3379(8)	0.3674(11)	0.059(9)
N24	-0.0001(7)	0.4367(7)	0.4530(10)	0.053(9)
C25	0.0605(8)	0.4983(10)	0.7304(13)	0.051(9)
C26	-0.0323(9)	0.4748(11)	0.7029(13)	0.062(9)
C27	-0.0396(11)	0.4858(12)	0.7841(18)	0.092(9)
N28	-0.0726(11)	0.5333(12)	0.8107(16)	0.147(9)
O29	-0.0324(8)	0.4610(10)	0.8526(12)	0.132(9)
C30	0.0793(9)	0.3567(11)	0.7601(13)	0.063(9)
C31	0.0933(10)	0.3766(12)	0.8594(16)	0.079(9)
C32	0.1379(13)	0.3444(12)	0.8785(16)	0.093(9)
O33	0.1806(7)	0.3700(10)	0.8625(12)	0.112(9)
N34	0.1395(10)	0.2905(12)	0.8996(16)	0.137(9)
C35	-0.0312(9)	0.2813(10)	0.7705(13)	0.061(9)
C36	-0.0308(9)	0.1529(10)	0.6747(13)	0.061(9)
C37	-0.1137(8)	0.1991(10)	0.6153(15)	0.055(9)
C38	-0.1380(9)	0.1400(12)	0.6140(17)	0.074(9)
O39	-0.1457(8)	0.1146(9)	0.5435(11)	0.111(9)
N40	-0.1530(8)	0.1161(9)	0.6828(13)	0.069(9)
C41	0.0183(9)	0.1422(10)	0.5187(14)	0.061(9)

C42	0.0367(10)	0.1285(11)	0.4275(16)	0.084(9)
C43	0.0833(12)	0.0919(13)	0.4399(17)	0.092(9)
O44	0.0970(8)	0.0608(10)	0.4911(14)	0.140(9)
N45	0.1194(10)	0.1042(12)	0.3782(18)	0.145(9)
C46	-0.1202(10)	0.2929(11)	0.2588(15)	0.084(9)
C47	-0.0512(11)	0.2270(11)	0.2027(15)	0.087(9)
C48	0.0197(9)	0.3422(10)	0.1782(12)	0.059(9)
C49	0.0201(11)	0.3204(12)	0.0804(16)	0.091(9)
C50	-0.0172(11)	0.3478(12)	0.0266(15)	0.083(9)
O51	-0.0523(8)	0.3188(9)	-0.0083(13)	0.128(9)
N52	-0.0147(9)	0.4132(9)	0.0159(13)	0.103(9)
C53	-0.0255(9)	0.4782(9)	0.2255(12)	0.053(9)
C54	-0.0594(8)	0.5613(10)	0.4084(15)	0.065(9)
C55	0.0295(8)	0.5750(9)	0.3435(13)	0.043(9)
C56	0.0824(9)	0.5462(10)	0.3207(14)	0.054(9)
C57	0.1077(9)	0.5839(11)	0.2403(15)	0.058(9)
O58	0.0826(7)	0.5799(8)	0.1704(11)	0.087(9)
N59	0.1519(7)	0.6095(8)	0.2486(11)	0.050(9)
C60	0.0125(9)	0.5927(9)	0.5482(13)	0.051(9)
C61	0.0442(9)	0.6418(11)	0.5266(14)	0.061(9)
O62	0.0890(7)	0.6410(8)	0.5081(11)	0.089(9)
N63	0.0204(9)	0.6958(9)	0.5345(12)	0.090(9)
NB1	0.1324(7)	0.3185(7)	0.3717(11)	0.044(8)
CB2	0.0843(8)	0.3422(10)	0.3792(13)	0.048(9)
NB3	0.0634(6)	0.3293(7)	0.4558(10)	0.043(8)
CB4	0.0977(9)	0.2592(11)	0.5737(14)	0.061(9)
CB5	0.1409(9)	0.2272(11)	0.5931(16)	0.067(9)
CB6	0.1853(9)	0.2220(10)	0.5451(16)	0.062(9)
CB7	0.1880(9)	0.2446(10)	0.4629(14)	0.060(9)
CB8	0.1392(9)	0.2878(9)	0.4450(14)	0.052(9)
CB9	0.1004(7)	0.2899(8)	0.4917(14)	0.041(9)
CB10	0.1390(11)	0.2010(11)	0.6754(15)	0.087(9)
CB11	0.2342(8)	0.1940(12)	0.5628(16)	0.090(9)
CR1	0.1691(9)	0.3396(10)	0.3019(15)	0.062(9)
CR2	0.2017(8)	0.4011(10)	0.3309(13)	0.045(9)
CR3	0.2136(10)	0.4172(11)	0.2420(16)	0.063(9)
CR4	0.1633(10)	0.4039(12)	0.1859(16)	0.077(9)
CR5	0.1765(12)	0.3942(16)	0.1024(18)	0.120(9)
OR6	0.1462(6)	0.3469(8)	0.2250(9)	0.069(8)
OR7	0.1640(5)	0.4351(7)	0.3747(10)	0.058(8)
OR8	0.2240(10)	0.3382(11)	0.0949(13)	0.174(9)
PP1	0.2736(3)	0.5120(4)	0.2232(5)	0.068(7)
OP2	0.2197(7)	0.4823(8)	0.2405(10)	0.074(8)
OP3	0.2538(6)	0.5846(7)	0.2110(10)	0.062(8)
OP4	0.2965(7)	0.4873(8)	0.1446(12)	0.091(9)
OP5	0.3046(6)	0.5099(7)	0.2990(11)	0.078(9)

CPR1	0.1792(9)	0.6352(11)	0.1810(14)	0.059(9)
CPR2	0.2188(9)	0.5990(11)	0.1411(15)	0.057(9)
CPR3	0.2509(10)	0.6297(11)	0.0836(15)	0.080(9)
P	-0.0957(3)	0.3737(3)	0.5023(5)	0.059(6)
O1	-0.1116(7)	0.3782(9)	0.5988(12)	0.109(9)
O2	-0.1156(6)	0.4235(8)	0.4476(12)	0.083(9)
CME2	-0.1673(12)	0.4384(15)	0.4310(21)	0.139(9)
F	-0.1296(5)	0.3191(6)	0.4710(10)	0.081(8)
OW1	0.7817(7)	0.0139(8)	0.0223(12)	0.105(9)
OW2	0.3372(7)	0.3791(9)	0.1355(12)	0.116(9)
OW3	0.3181(8)	0.4956(10)	0.4591(14)	0.152(9)
OW4	0.8004(7)	0.1293(9)	0.0862(12)	0.122(9)
OW5	0.0788(8)	0.4860(10)	0.0504(13)	0.150(9)

Die Orientierung und Anordnung des asymmetrischen Fluoromethylphosphito-P-Liganden kann aus der nachfolgenden Tabelle 17 entnommen werden. Diese Tabelle entspricht der Tabelle 12 auf Seite 85. In ihr sind ebenfalls alle intramolekularen Abstände kleiner als 400 pm und die wichtigsten Torsionswinkel aufgelistet.

Tab. 17: Intramolekulare Abstände (pm) kleiner als 400 pm des Fluoromethylphosphito-P-Liganden zum Corrinring und wichtige Torsionswinkel.

O1-C1	315	O1-C5	322	O1-C19	380	O1-C26	340
O2-C14	338	O2-C15	340	O2-C16	315	O2-C54	347
F-C9	317	F-C10	326	F-C11	318	F-C46	342
N21-Co-P-O1		-18°		N22-Co-P-F		-40°	
N23-Co-P-O2		-60°		N24-Co-P-O2		30°	
Co-P-O2-CME2		165°					

Die kürzesten Abstände betragen: O1-C4 315, O2-C16 315 und F-C9 317 pm. Der Winkel zwischen den beiden axialen Liganden NB3-Co-P beträgt 174°. Diese beiden Tatsachen zeigen, daß der β -ständige Fluoromethylphosphito-P-Ligand im Vergleich zum Dimethylphosphito-P'-cobalamin relativ symmetrisch über der Ebene des Corrinrings angeordnet ist, und nicht geneigt. Ein Grund für diese Tatsache könnte in der unterschiedlichen Konformation der (c)-Acetamid-Seitenkette liegen (vergleiche Tabelle 13 und Abbildung 20 auf Seite 86). Durch die mögliche Wasserstoffbrückenbindung zwischen O3 und N40 der Seitenkette (c) wird der β -ständige Ligand - sozusagen - aufgerichtet.

Schließlich werden in der Tabelle 18 auf Seite 93 alle intra- und intermolekularen Kontakte kleiner als 340 pm aufgelistet. Diese Tabelle entspricht der Tabelle 14 auf Seite 87.

Tab. 18: Mögliche Wasserstoffbrückenbindungen und andere kurze Abstände in der Verbindung Fluoromethylphosphito-P²-cobalamin.

Seitenkette	Atome A	B	Abstand (pm)	Symmetrieoperation (B transformiert nach A)
(a)	N28 →H	O44	326	$-x, 1/2 + y, 1/2 - z$
(b)	O33	OP3	310	$1/2 - x, -y, 1/2 + z$
	O33	OP5	290	$1/2 - x, -y, 1/2 + z$
	O33	H ←OW4	318	$1/2 + x, 1/2 - y, -z$
(c)	O39	H ←OW3	264	$1/2 + x, 1/2 - y, -z$
	O39	CPR3	339	$-x, 1/2 + y, 1/2 - z$
	N40	OP5	304	$1/2 + x, 1/2 - y, -z$
	N40 →H	OW2	289	$1/2 + x, 1/2 - y, -z$
(e)	O51	H ←N63	291	$-x, 1/2 + y, 1/2 - z$
	N52 →H	OW5	296	x, y, z
(f)	O58	H ←OW5	284	x, y, z
	N59 →H	OW4	292	$-x, 1/2 + y, 1/2 - z$
(g)	O62	H ←OW2	281	$1/2 - x, -y, 1/2 + z$
	O62	H ←OW4	322	$-x, 1/2 + y, 1/2 - z$
	OR7	OW1	278	$-x, 1/2 + y, 1/2 - z$
	OR8	OW2	312	x, y, z
	OP4	H ←OW1	267	$1/2 + x, 1/2 - y, -z$
	OP4	H ←OW2	264	x, y, z
	OP5	H ←OW3	258	x, y, z
	OW1	OW3	261	$-x, 1/2 + y, 1/2 - z$
	OW1	OW4	282	x, y, z
	OW3	OW5	304	$1/2 - x, -y, 1/2 + z$

4.6 Monocarbonsäure

Die Säurehydrolyse von Cyanocobalamin unter milden Bedingungen (0.02 N HCl oder 0.05 N H₂SO₃ bei Zimmertemperatur) ergibt eine Mischung aus Mono- und etwas Dicarbonsäuren. Eine der Cobalamin-monocarbonsäuren, genannt E₂¹¹⁹⁾ bzw. cMS₁¹²⁰⁾, bildet sich bevorzugt.

Dieses Hauptprodukt der Säurehydrolyse, kurz genannt "Monocarbonsäure", wurde röntgenographisch untersucht. Ziel der Strukturbestimmung war dabei, diejenige Seitenkette zu bestimmen, an der die Säurehydrolyse zuerst angreift, bzw. die Position festzulegen, an der die Carboxylgruppe in der Cobalamin-monocarbonsäure sitzt.

Die Strukturuntersuchung geht auf eine Arbeit von K. Bernhauer et al.¹²¹⁾ über die Biosynthese von Cyanocobalamin durch *Propionibacterium shermanii* zurück. Diese Mikroorganismen bilden in einer cobalthaltigen Nährlösung hauptsächlich Cobinamid, sowie bei Zugabe von 5,6-Dimethylbenzimidazol auch Cyanocobalamin. Durch Beenden der Fermentation nach bestimmten vorgegebenen Zeiten und anschließende Analyse der Reaktionsprodukte wurden die Synthesen der beiden Stoffe weiter untersucht. Dabei wurde unter anderem auch festgestellt, daß kleine Mengen von Mono-, Di- und Tricarbonsäuren entstehen. Die Carbonsäure-Fraktion, die durch *Propionibacterium shermanii* gebildet wird, besteht zu 92% aus einer der sechs möglichen isomeren Monocarbonsäuren des Cyanocobalamins. Dieses vorherrschende Isomer ist Gegenstand dieser Untersuchung. Es ist deswegen von besonderem Interesse, weil es als Zwischenprodukt bei der Biosynthese des Cyanocobalamins auftritt und weil es im mikrobiologischen Test ein relativ starker Antagonist des Vitamin B₁₂ ist. Weiterhin besitzt die Cobalamin-monocarbonsäure antimetabolische Aktivität gegenüber *Escherichia coli* und *Ochromonas malhamensis*¹²²⁾. Cobalamin-monocarbonsäure ist ein natürliches Produkt und kann aus Faulschlamm isoliert werden.

1966 wurde die Mischung der Mono-, Di- und Tricarbonsäuren von Bernhauer et al. weiter untersucht¹²³⁾. Dabei wurde festgestellt, daß das Monocarbonsäure-Derivat (genannt E₂¹¹⁹⁾ identisch ist mit dem vorherrschenden Isomeren der Monocarbonsäure (genannt cMS₁¹²⁰⁾), das durch *Propionibacterium shermanii* erzeugt wird.

Zum Problem der Positionsbestimmung des Säureangriffs war schon 1953¹²⁴⁾ vorhergesagt worden, daß die Carboxylgruppe wahrscheinlich an einer der drei Propionamid-Gruppen sitzt, weil in den Acetamid-Seitenketten die β-Kohlenstoffatome substituiert sind. Aufgrund des Einflusses der Phosphat-Gruppe schlug Bernhauer¹²³⁾ dann 1966 die Position (e) vor. Weitere Gründe waren der sterische Einfluß der benachbarten Methylgruppen am C12-Atom.

Ebenfalls 1966 versuchten dann auch D. C. Hodgkin et al.¹²⁵⁻¹²⁶⁾ diese Problematik zu klären. Hodgkin et al. begannen mit eingehenden Untersuchungen nach der Methode der Röntgen- und Neutronenbeugung, weil die Cobalamin-monocarbonsäure große monokline Kristalle von fast 4 mm Durchmesser bilden kann. Besonders die

Neutronenbeugungs-Methode versprach eine bessere Unterscheidung zwischen der Carboxylgruppe ($-\text{COOH}$ bzw. $-\text{COO}^-$) und den Amidgruppen ($-\text{CONH}_2$). Ein zunächst erstellter Datensatz von 1516 Neutronenbeugungs-Intensitätsdaten mit einer Auflösung von $d > 1.3 \text{ \AA}$ schien die von *Bernhauer* favorisierte Position (e) zu bestätigen¹²⁶⁾. Eine spätere Erweiterung der Neutronenbeugungs-Intensitäten bis $d > 1.0 \text{ \AA}$ (2993 Reflexe) ergab jedoch, daß das freie Carboxyl vermutlich an der Seitenkette (b) gebunden ist¹²⁷⁻¹²⁸⁾ und die Seitenkette (e) fehlgeordnet ist. Aus den Röntgendaten (3162 signifikante Reflexe, R -Wert 0.142)^{112,125)} ließen sich keine Aussagen über die Position des Säureangriffs machen.

Aufgrund der erfolgreichen Strukturbestimmung des Faktors A und besonders des Dimethylphosphito-P'-cobalamins erschien eine erneute Röntgenmessung mit einem modernen Diffraktometer vielversprechend. Ein Einkristall der Cobalamin-monocarbonsäure wurde in einer Glaskapillare (0.5 mm \varnothing) zusammen mit Mutterlauge präpariert und auf dem SYNTEX $P2_1$ Diffraktometer vermessen. Es ergaben sich folgende Daten:

Tab. 19: Kristalldaten und Datensammlungs-Informationen der Verbindung Monocarbonsäure $\text{C}_{63}\text{H}_{87}\text{O}_{15}\text{N}_{13}\text{PCo}^*$. (* Werte ohne Kristallwaseer).

Summenformel	$\text{C}_{63}\text{H}_{87}\text{O}_{15}\text{N}_{13}\text{PCo}^*$
Molmasse	$M = 1356.38^*$
empirische Summenformel	$\text{C}_{63}\text{H}_{87}\text{O}_{15}\text{N}_{13}\text{PCo} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$
empirische Molmasse	$M = 1608.59$
Bravais-Gitter	monoklin
Raumgruppe	$P2_1$ (No. 4)
Gitterkonstanten	$a = 1476.9(5) \text{ pm}$ $b = 1718.8(6)$ $c = 1625.3(7)$ $\beta = 103.29(3)^\circ$
Zellvolumen	$V = 4015.31 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Zahl der Formeleinheiten	$Z = 2$
Zahl der Elektronen/Elementarzelle	$F(000) = 1436^*$
linearer Absorptionskoeffizient	$\mu = 2.72^* \text{ cm}^{-1}$
berechnete Dichte	$\rho_c = 1.33 \text{ gcm}^{-3}$
beobachtete Dichte	$\rho_o = 1.33 \text{ gcm}^{-3}$ (Flotation)
Kristallgröße	$0.5 \times 0.5 \times 0.4 \text{ mm}^3$
2θ-Bereich	$3 \rightarrow 50^\circ$
Wellenlänge	$\lambda = 70.926 \text{ pm}$
Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	7643
Zahl der signifikanten Reflexe	5405 [$F_o > 3\sigma(F_o)$]
R-Werte	$R = 0.114$ $R_w = 0.087$

Die Strukturbestimmung und -verfeinerung erfolgte mit insgesamt 5405 Reflexen, wobei nur Reflexe mit $|F_o| > 3 \cdot \sigma(F)$ berücksichtigt und einige wegen Ex-

tinktion von der Verfeinerung ausgeschlossen wurden. Die Lage des Cobaltatoms wurde aus einer *Patterson*-Synthese bestimmt und mit dem Literaturwert¹²⁵⁾ verglichen. Anschließende Differenz-*Fourier*-Synthesen ergaben die Lagen aller Nicht-Wasserstoffatome. Mit Hilfe der Block-Diagonal-LSQ-Methode (4 Blöcke³⁰⁾) konnte die Struktur mit anisotropen Temperaturfaktoren bis zu einem *R*-Wert von $R = 0.114$ bzw. $R_w = 0.087$ für 5405 Reflexe verfeinert werden. Dabei wurden 93 Nicht-Wasserstoffatome und 5 Sauerstoffatome (Kristallwasser) anisotrop mit insgesamt 882 Parametern berücksichtigt. Das Verhältnis Anzahl der Beobachtungen zu Anzahl der Parameter beträgt 6.1 zu 1.

Die Abbildung 22 zeigt einen ORTEP-Plot¹⁰⁾ der Cobalamin-monocarbonsäure.

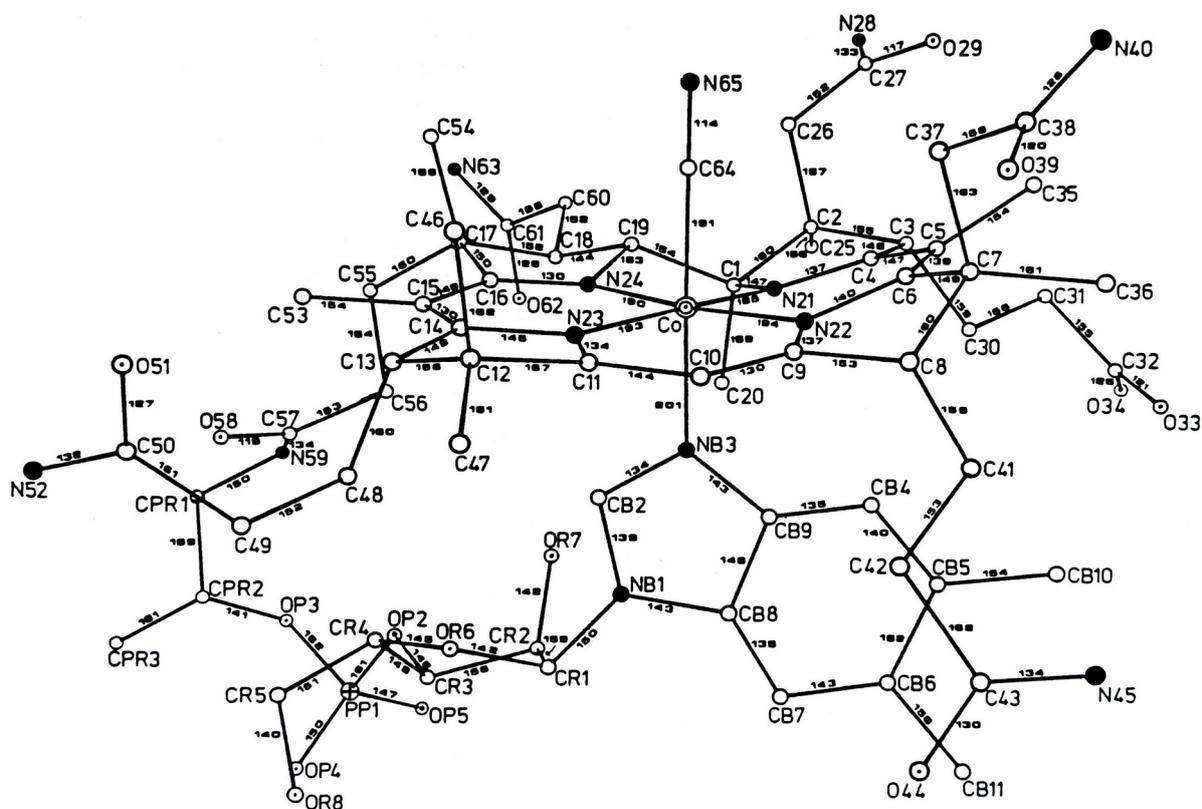


Abb. 22: Numerierungsschema und wichtige Bindungslängen (pm) der Molekülstruktur der Cobalamin-monocarbonsäure. Die Standardabweichungen betragen Co—N 1 pm; alle anderen ≤ 2 pm.

Die Abbildung 22 zeigt wieder die typische Anordnung der Atome für Corrinioide mit Nucleotidschleife. Die Struktur besitzt große Ähnlichkeit mit dem Cyanocobalamin und dem Methylcobalamin (siehe Kapitel 4.7, Seite 101).

Die anschließende Tabelle 20 enthält die endgültigen Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren U_{eq} mit Standardabweichungen aller Atome der Cobalamin-monocarbonsäure.

Tab.16: Atomparameter und Temperaturfaktoren U_{eq} mit Standardabweichungen für die Verbindung Cobalamin-monocarbonsäure.

$$U_{eq} = \frac{1}{3}(U_{11} + U_{22} + U_{33}).$$

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Co	0.6352(1)	0.2500(0)	0.1615(1)	0.039(1)
C1	0.8187(7)	0.2727(6)	0.1350(6)	0.032(3)
C2	0.8569(8)	0.2906(7)	0.0523(7)	0.046(3)
C3	0.7915(8)	0.3561(7)	0.0071(7)	0.051(3)
C4	0.7054(8)	0.3366(7)	0.0347(7)	0.047(3)
C5	0.6117(9)	0.3630(7)	-0.0086(7)	0.058(3)
C6	0.5322(8)	0.3532(8)	0.0229(8)	0.053(3)
C7	0.4339(9)	0.3771(8)	-0.0131(8)	0.079(3)
C8	0.3883(9)	0.3834(7)	0.0666(8)	0.061(3)
C9	0.4516(9)	0.3226(8)	0.1202(8)	0.068(3)
C10	0.4218(9)	0.2832(8)	0.1766(8)	0.072(3)
C11	0.4701(8)	0.2201(8)	0.2266(8)	0.068(3)
C12	0.4220(9)	0.1573(9)	0.2725(10)	0.106(3)
C13	0.5117(8)	0.1174(8)	0.3244(8)	0.068(3)
C14	0.5890(8)	0.1348(7)	0.2830(7)	0.035(3)
C15	0.6697(8)	0.1002(7)	0.2984(7)	0.041(3)
C16	0.7464(8)	0.1234(6)	0.2582(7)	0.035(3)
C17	0.8363(8)	0.0819(7)	0.2593(7)	0.052(3)
C18	0.8901(7)	0.1477(7)	0.2225(7)	0.031(3)
C19	0.8169(8)	0.1877(7)	0.1638(7)	0.044(3)
C20	0.8687(8)	0.3230(7)	0.2146(7)	0.056(3)
N21	0.7204(7)	0.2949(6)	0.1088(6)	0.046(3)
N22	0.5376(7)	0.3191(6)	0.1024(6)	0.048(3)
N23	0.5578(7)	0.2003(6)	0.2272(6)	0.056(3)
N24	0.7360(7)	0.1829(6)	0.2078(6)	0.050(3)
C25	0.9632(8)	0.3072(7)	0.0697(7)	0.064(3)
C26	0.8317(10)	0.2182(7)	-0.0077(7)	0.075(3)
C27	0.8494(9)	0.2330(7)	-0.0949(7)	0.062(3)
N28	0.9324(8)	0.2169(6)	-0.1101(7)	0.078(3)
O29	0.7921(7)	0.2611(7)	-0.1482(5)	0.113(3)
C30	0.8106(9)	0.4447(7)	0.0321(7)	0.064(3)
C31	0.8601(10)	0.4798(8)	-0.0345(9)	0.101(3)
C32	0.8713(11)	0.5688(9)	-0.0217(8)	0.106(3)
O33	0.8020(9)	0.6067(7)	-0.0221(8)	0.151(3)
O34	0.9515(7)	0.5966(5)	-0.0101(6)	0.083(3)
C35	0.6093(10)	0.3865(9)	-0.1006(9)	0.112(3)
C36	0.4181(9)	0.4533(7)	-0.0717(8)	0.071(3)
C37	0.3902(9)	0.3015(8)	-0.0688(9)	0.102(3)
C38	0.2910(10)	0.3257(8)	-0.1227(9)	0.083(3)
O39	0.2287(7)	0.3326(8)	-0.0870(7)	0.142(3)
N40	0.2769(9)	0.3259(7)	-0.2020(7)	0.107(3)
C41	0.4053(10)	0.4672(9)	0.1015(8)	0.099(3)

C42	0.3873(11)	0.4725(9)	0.1904(9)	0.133(3)
C43	0.3830(11)	0.5659(10)	0.2194(11)	0.158(3)
O44	0.3749(9)	0.5723(7)	0.2969(7)	0.139(3)
N45	0.3788(9)	0.6222(7)	0.1620(8)	0.107(3)
C46	0.3797(9)	0.0923(10)	0.2019(9)	0.138(3)
C47	0.3495(10)	0.1911(10)	0.3142(11)	0.219(3)
C48	0.5389(10)	0.1490(9)	0.4194(8)	0.105(3)
C49	0.4909(12)	0.1187(11)	0.4863(10)	0.190(3)
C50	0.4988(10)	0.0255(10)	0.4964(10)	0.190(3)
O51	0.4485(10)	-0.0132(9)	0.4366(8)	0.256(3)
N52	0.5443(12)	-0.0156(11)	0.5612(11)	0.283(3)
C53	0.6836(11)	0.0289(8)	0.3568(9)	0.110(3)
C54	0.8110(8)	0.0095(7)	0.2004(7)	0.055(2)
C55	0.8930(8)	0.0533(7)	0.3499(6)	0.048(2)
C56	0.9126(9)	0.1194(8)	0.4150(7)	0.075(2)
C57	0.9391(9)	0.0836(7)	0.5037(7)	0.063(2)
O58	0.8843(8)	0.0468(8)	0.5314(6)	0.150(2)
N59	1.0298(8)	0.0871(7)	0.5403(6)	0.078(2)
C60	0.9705(8)	0.1217(7)	0.1852(7)	0.056(2)
C61	1.0627(9)	0.0949(9)	0.2453(8)	0.089(2)
O62	1.0994(6)	0.1462(6)	0.2973(5)	0.077(2)
N63	1.0925(8)	0.0254(8)	0.2380(8)	0.124(3)
C64	0.6020(8)	0.1796(7)	0.0688(7)	0.054(2)
N65	0.5788(7)	0.1382(6)	0.0134(7)	0.069(2)
NB1	0.7062(7)	0.3662(6)	0.3911(6)	0.049(2)
CB2	0.6948(7)	0.3019(6)	0.3378(7)	0.038(2)
NB3	0.6677(6)	0.3265(5)	0.2575(5)	0.035(2)
CB4	0.6532(8)	0.4625(7)	0.1948(7)	0.053(2)
CB5	0.6552(8)	0.5421(7)	0.2120(8)	0.066(3)
CB6	0.6714(8)	0.5658(8)	0.3042(8)	0.069(3)
CB7	0.6909(9)	0.5120(7)	0.3731(8)	0.069(3)
CB8	0.6879(7)	0.4378(8)	0.3451(7)	0.051(2)
CB9	0.6663(7)	0.4096(6)	0.2580(6)	0.035(2)
CB10	0.6366(9)	0.6038(8)	0.1410(7)	0.081(2)
CB11	0.6692(9)	0.6548(8)	0.3229(8)	0.078(3)
CR1	0.7466(7)	0.3643(7)	0.4843(6)	0.047(2)
CR2	0.8567(8)	0.3558(7)	0.5009(7)	0.059(2)
CR3	0.8685(7)	0.3050(7)	0.5820(7)	0.056(2)
CR4	0.7892(7)	0.2501(7)	0.5651(6)	0.044(2)
CR5	0.7578(8)	0.2214(7)	0.6417(7)	0.066(2)
OR6	0.7131(6)	0.2953(5)	0.5148(4)	0.063(2)
OR7	0.8836(6)	0.3148(6)	0.4349(5)	0.071(2)
OR8	0.7363(6)	0.2825(6)	0.6913(5)	0.086(2)
PP1	1.0385(3)	0.2710(3)	0.6769(2)	0.067(2)
OP2	0.9570(5)	0.2645(5)	0.5922(4)	0.061(2)
OP3	1.0910(6)	0.1883(5)	0.6756(5)	0.065(2)

OP4	0.9905(6)	0.2788(5)	0.7488(4)	0.074(2)
OP5	1.1050(6)	0.3317(7)	0.6657(6)	0.107(2)
CPR1	1.0654(10)	0.0574(9)	0.6286(7)	0.107(2)
CPR2	1.0435(9)	0.1209(8)	0.6927(7)	0.085(2)
CPR3	1.0881(9)	0.0915(8)	0.7872(7)	0.088(2)
OW1	0.7290(7)	0.4513(7)	0.6663(7)	0.153(2)
OW2	0.9765(8)	-0.1036(6)	0.1381(7)	0.141(2)
OW3	1.1753(9)	0.2528(8)	0.0260(9)	0.235(2)
OW4	1.1813(9)	0.1565(9)	0.4716(7)	0.206(2)
OW5	1.0846(11)	0.3609(11)	0.4882(10)	0.325(2)

Zur Beantwortung der Frage, in welcher Position die Carboxylgruppe sitzt, wurde folgendermaßen vorgegangen: Die Molekülstruktur wurde zunächst als Cyanocobalamin verfeinert, d. h. in allen Seitenketten wurde mit N- und O-Atomen (also Säureamidgruppen) je nach Abstand vom entsprechenden Kohlenstoffatom gerechnet. Am Ende dieser Phase der Strukturverfeinerung wurde versucht, möglichst viele Lösungsmittel-Moleküle (Kristallwasser und eventuell Kristallmethanol) in Differenz-*Fourier*-Synthesen zu lokalisieren. Nachdem fünf Sauerstoffatome (Wasser) mit relativ großer Sicherheit gefunden worden waren, betrug der *R*-Faktor unter Einbeziehung dieser Atome in die letzten LSQ-Zyklen 0.115 bzw. 0.089 (R_w). Zur endgültigen Entscheidungsfindung wurden sodann zwei weitere Differenz-*Fourier*-Synthesen gerechnet, wobei in der ersten die Atome C32, O33 und N34 (Endatome der (b)-Seitenkette) und in der zweiten die Atome C50, O51 und N52 (Endatome der (e)-Seitenkette) in der Atomparameterliste weggelassen wurden. Außerdem wurden die FMAP- und GRID-Parameter des SHELX-76 Systems so gewählt, daß nur die Differenz-Dichten der relevanten Teile der Elementarzelle ausgedruckt wurden ("Lupeneffekt"). Die *R*-Werte der entsprechenden Strukturfaktoren-Rechnungen (ohne LSQ-Zyklen) betragen ohne (b)-Seitenkette: $R = 0.144$, $R_w = 0.170$ und ohne (e)-Seitenkette: $R = 0.128$, $R_w = 0.134$. Schon diese Tatsache zeigt, daß die (b)-Seitenkette in der Molekülstruktur besser repräsentiert ist, denn ohne die Atome C32, O33 und N34 ergibt sich der schlechtere *R*-Wert. Auch in der ausgedruckten Differenz-Synthese zeigten sich dann die fehlenden Atome in (b)-Seitenkette eindeutig besser aufgelöst.

Zwar entsprachen in den beiden *Fourier*-Synthesen die drei höchsten Peaks den jeweils fehlenden bzw. herausgenommenen Atomen der Molekülstruktur, aber nur in der (b)-Seitenkette ergab sich die richtige erwartete Rangfolge der Atome. Auch waren die Peaks in dieser Seitenkette eindeutig höher und besser aufgelöst. Allerdings wurde Fehlordnung in der (e)-Seitenkette nicht festgestellt.

Im einzelnen konnten folgende Peaks in den beiden Differenz-*Fourier*-Synthesen lokalisiert werden: 1. (b)-Seitenkette: Zwei fast gleich hohe Peaks (relative Peakhöhe: 178 und 176) im Abstand von 116 pm vom dritthöchsten Peak (relative Peakhöhe: 142), der wiederum vom Atom C31 genau 155 pm entfernt lag. 2. (e)-Seitenkette: Zwei Peaks (relative Peakhöhe: 86 und 77) im Abstand von 121 und 100 pm vom

höchsten Peak (relative Peakhöhe: 105). Dieser Peak lag wiederum im Abstand von 167 pm vom Atom C49 der (e)-Seitenkette entfernt. Damit kann mit einiger Sicherheit die (b)-Seitenkette als die Seitenkette bezeichnet werden, in der die Carboxylgruppe sitzt.

Nach Eingabe aller sechs Peaks als Atome O33, **O34** und C32, sowie O51, N52 und O50 (also (b)-Seitenkette als Säure) und zwei weiteren LSQ-Läufen mit jeweils 4 geblockten Zyklen, ergaben sich die auf Seite 96 erwähnten abschließenden *R*-Werte und die in der Tabelle 20 abgedruckten Atomparameter. Mit dieser erneuten, unabhängigen Strukturbestimmung der Cobalamin-monocarbonsäure wird die schon 1979 von *Hodgkin* geäußerte Vermutung, daß die Carboxylgruppe in der (b)-Seitenkette lokalisiert sei, sehr wahrscheinlich gemacht.

Inzwischen gibt es einen weiteren unabhängigen Beweis für die Richtigkeit dieser Vermutung. In einer experimentellen NMR-Arbeit konnten *Hogenkamp et al.*¹²⁹⁾ unter gewissen Voraussetzungen beweisen, daß die Carboxylgruppe der Cobalamin-monocarbonsäure in der (b)-Seitenkette lokalisiert ist.

4.7 Vergleich der Strukturen mit Methylcobalamin

4.7.1 Allgemeine Bemerkungen

Die Ähnlichkeit in der Konformation der Corrinoiden mit Nucleotidschleife ist schon mehrfach erwähnt worden. In diesem Kapitel sollen die in Hamburg röntgenographisch charakterisierten Corrinoiden mit der Struktur des Methylcobalamins verglichen werden. Dazu werden wichtige interatomare Abstände, Bindungswinkel, Torsionswinkel und Abweichungen von LSQ-Ebenen berechnet und in Tabellen nebeneinander gestellt.

Im folgenden soll zunächst die Koordinationsgeometrie des zentralen Cobaltatoms betrachtet werden.

Abb. 21: Abstände (pm) um das zentrale Cobaltatom; X \equiv β -Ligandenatom, Y \equiv α -Ligandenatom.

	Faktor A	B12P	B12F	B12C^{a)}	Methylcob
β -Ligand	-CN	-PO(OCH ₃) ₂	-PFO(OCH ₃)	-CN	-CH ₃
α -Ligand ^{b)}	A2	Bzm	Bzm	Bzm	Bzm
σ (C-C)	5	2	4	2	2
Co-N21	192	191	188	185	188
Co-N22	197	192	191	194	197
Co-N23	195	196	189	193	193
Co-N24	196	190	192	190	189
Co-X	186	221	218	191	199
Co-Y (N)	212	220	209	201	219

a) diese Arbeit,

b) verwendete Abkürzungen: A2 \equiv 2-Methyladenin, Bzm \equiv 5,6-Dimethylbenzimidazol.

Aus der Tabelle 21 ist ersichtlich, daß im allgemeinen in den Abständen zu den vier äquatorialen Stickstoffatomen keine bedeutenden Abweichungen auftreten. Deutlichere Unterschiede finden sich allerdings bei den Abständen zu den axialen Liganden (Co-X und Co-Y). Dabei kommen die unterschiedlichen σ -Donor- bzw. π -Akzeptoreigenschaften des β -ständigen, axialen Liganden zum Ausdruck, die sich auf den Abstand zwischen dem Cobalt und dem Stickstoffatom des 5,6-Dimethylbenzimidazols (Abstand zur Base) auswirken sollten.

In der nachfolgenden Tabelle 22 (Seite 102) sind daher die Basenabstände nach aufsteigenden Werten, die jeweils zugehörigen β -ständigen Liganden und die pK-Werte der Protonierung der Nucleotidbase (Entfernung des Cobaltatoms) aufgelistet. Es ergibt sich vom Cyanid- über das Fluoromethylphosphit-, Azid-, Methyl-, Dimethylphosphit- zum Adenosyl-Ligand eine Reihenfolge, die der Stellung in der spektrochemischen Reihe entspricht¹³⁰⁾. Auch für die pK-Werte der Protonierung der Base ergibt sich diese Reihenfolge. Insgesamt betrachtet wird der Basenabstand um so kleiner, je besser der

tranständige β -Ligand in der Lage ist, Elektronendichte vom zentralen Cobaltatom abzuziehen.

Abb. 22: Basenabstände (Co- α -Ligand) in Cobalaminen mit Nucleotidschleife und pK-Werte der Protonierung der Nucleotidbase (Entfernung des Cobaltatom).

Verbindung	α -Ligand ^{d)}	β -Ligand ^{d)}	Abstand (pm)	pK-Wert
B ₁₂ (feucht)	Bzm	-CN	197	0.1 ^{a)}
Monocarbons. ^{c)}	Bzm	-CN	201	—
Monocarbons.	Bzm	-CN	203	—
B ₁₂ (trocken)	Bzm	-CN	206	0.1
B12F	Bzm	-PFO(OCH ₃)	209	1.6 ^{b)}
Faktor A	A2	-CN	212	—
B12N	Bzm	-N ₃	214	—
Methylcob ^{d)}	Bzm	-CH ₃	219	etwa 2.5 ^{a)}
B12P	Bzm	-PO(OCH ₃) ₂	220	2.05 ^{b)}
Ado-Cbl ^{d)}	Bzm	-Ado	224	etwa 3.4 ^{a)}

^{a)} Zit. 96 a) Seite 121,

^{b)} Zit. 118,

^{c)} diese Arbeit,

^{d)} verwendete Abkürzungen: A2 $\hat{=}$ 2-Methyladenin, Bzm $\hat{=}$ 5,6-Dimethylbenzimidazol, Ado $\hat{=}$ Adenosyl, Cbl $\hat{=}$ Cobalamin, Methylcob $\hat{=}$ Methylcobalamin.

Tab. 28: Winkel (°) am Cobalt; X $\hat{=}$ β -Ligandenatom, Y $\hat{=}$ α -Ligandenatom.

	Faktor A	B12P	B12F	B12C ^{a)}	Methylcob
β -Ligand	-CN	-PO(OCH ₃) ₂	-PFO(OCH ₃)	-CN	-CH ₃
α -Ligand ^{b)}	A2	Bzm	Bzm	Bzm	Bzm
σ (X-Co-Y)	1	0.5	0.8	0.5	1
N21-Co-N22	92	89	92	91	93
N22-Co-N23	96	98	93	94	95
N23-Co-N24	89	91	90	91	90
N24-Co-N21	84	83	85	83	81
X-Co-N21	92	96	98	89	95
X-Co-N22	87	89	89	88	86
X-Co-N23	90	86	89	95	87
X-Co-N24	90	90	91	88	90
Y-Co-N21	89	90	87	91	93
Y-Co-N22	90	86	87	90	89
Y-Co-N23	89	86	87	86	86
Y-Co-N24	94	96	93	94	95
X-Co-Y	176	171	174	178	171
N21-Co-N23	173	173	171	174	172
N22-Co-N24	175	172	177	173	173

^{a)} diese Arbeit,

^{b)} verwendete Abkürzungen: A2 $\hat{=}$ 2-Methyladenin, Bzm $\hat{=}$ 5,6-Dimethylbenzimidazol.

4.7.2 Corrinring

Der Corrinring ist nur ungefähr planar. Ursache hierfür ist die direkte Verbindung der beiden Pyrrolringe A und D, die durch C1 und C19 – zwei sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatome – gebildet wird. Diese Faltungstendenz steht im Gegensatz zur Abflachung durch das konjugierte Doppelbindungssystem.

In der nachfolgenden Tabelle werden die wichtigsten Bindungslängen des inneren Teils des Corrinrings angegeben.

Tab. 24: Wichtige Bindungslängen (pm) im Corrinring.

	Faktor A	B12P	B12F	B12C ^{a)}	Methylcob
C1–C2	153	162	160	160	160
C1–C19	152	166	155	154	142
C1–N21	148	149	150	147	145
C1–C20	164	156	148	159	164
C2–C3	158	166	159	155	150
C3–C4	154	154	148	148	152
C4–C5	134	142	152	147	141
C4–N21	125	125	129	137	135
C5–C6	146	136	139	139	135
C5–C35	153	154	151	154	158
C6–C7	166	151	159	149	160
C6–N22	141	142	149	140	145
C7–C8	155	160	154	160	150
C8–C9	146	145	150	153	153
C9–C10	132	141	134	130	135
C9–N22	132	138	126	137	127
C10–C11	142	136	138	144	140
C11–C12	152	160	162	157	153
C11–N23	134	138	147	134	134
C12–C13	172	160	162	157	146
C13–C14	146	154	165	148	163
C14–C15	139	129	139	130	132
C14–N23	133	138	141	145	138
C15–C16	138	146	136	149	141
C15–C53	157	152	159	154	141
C16–C17	162	159	156	150	158
C16–N24	129	134	130	130	136
C17–C18	158	152	161	158	154
C18–C19	151	150	150	144	158
C19–N24	152	149	155	153	145

^{a)} diese Arbeit

Die Abstände in dieser Tabelle sind in Übereinstimmung mit den erwarteten Bindungslängen¹³¹⁾ für ein konjugiertes Doppelbindungssystem. Es beginnt beim Atom N21, führt über C4, C5, C6, N22, C9, C10, C11, N23, C14, C15, C16 bis zum Atom

N24. Obwohl die Werte für die Standardabweichungen $\sigma(\text{C-C})$ (siehe Tabelle 21, Seite 101) wegen der fehlgeordneten Kristallwassermoleküle ziemlich hoch sind, entsprechen die gefundenen Werte – besonders wenn sie über mehrere Corrinoidstrukturen gemittelt werden – doch relativ gut der Theorie.

In der Tabelle 25 werden die wichtigsten Bindungswinkel des konjugierten Doppelbindungssystems des Corrinrings angegeben.

Tab. 25: Wichtige Bindungswinkel (°) im Corrinring.

	Faktor A	B12P	B12F	B12C^{a)}	Methylcob.
C19-C1-N21	105	104	102	104	103
C1-N21-C4	113	115	112	110	113
N21-C4-C5	127	128	125	122	124
C4-C5-C6	118	120	117	124	125
C5-C6-N22	130	123	128	121	125
C6-N22-C9	115	110	110	109	113
N22-C9-C10	121	126	128	128	124
C9-C10-C11	130	122	124	126	128
C10-C11-N23	126	131	123	123	125
C11-N23-C14	110	116	113	112	113
N23-C14-C15	125	128	130	128	130
C14-C15-C16	120	121	118	123	120
C15-C16-N24	131	125	125	120	124
C16-N24-C19	121	111	115	110	116
N24-C19-C1	107	100	104	105	111

^{a)} diese Arbeit

Die Faltung des Corrinrings um die Co — C10-Linie ist schon auf Seite 84 erwähnt worden. Sie wird wahrscheinlich durch den Raumbedarf der 5,6-Dimethylbenzimidazolgruppe – besonders durch das H-Atom am Kohlenstoffatom CB4 – verursacht. Die Faltungswinkel der untersuchten Corrinoiden sind in der folgenden Tabelle angegeben.

Tab. 26: Faltungswinkel (°) des Corrinring-Systems.

	Winkel zwischen Ebene 1/Ebene 2	mittl. Fehler der Abw. von Ebene 1 (pm)	mittl. Fehler der Abw. von Ebene 2 (pm)
Faktor A	16.0	6	3
B12P	13.4	6	3
B12F	15.5	6	3
B12C^{a)}	21.0	6	1
Methylcob	15.8	5	2

^{a)} diese Arbeit,

Ebene 1: N21, C4, C5, C6, N22, C9 und C10,

Ebene 2: N24, C16, C15, C14, N23, C11 und C10.

Aus den mittleren Fehlern der Abweichungen von den LSQ-Ebenen kann entnommen werden, daß im allgemeinen die erste Ebene weniger planar ist als die zweite.

In der Tabelle 27 werden die Abweichungen einzelner Atome von der LSQ-Ebene durch die vier äquatorialen Stickstoffatome N21, N22, N23 und N24 angegeben.

Tab. 27: Abweichungen (pm) einzelner Atome von der LSQ-Ebene durch die vier zentralen N-Atome.

	Faktor A	B12P	B12F	B12C^{a)}	Methylcob.
N21	-4	-4	-6	-6	-5
N22	4	4	5	5	4
N23	-4	-5	-6	-6	-4
N24	4	4	6	6	5
Co	-1	2	6	0	-2
C1	-23	-38	-34	-27	-26
C5	57	51	61	69	50
C10	-14	-19	-15	-20	-16
C15	7	-2	3	8	8
C19	47	37	45	37	36
C35	89	108	106	147	113
C53	13	17	15	20	17

^{a)} diese Arbeit

Diese vier Stickstoffatome des Corrinrings sind nicht exakt planar angeordnet und auch das Cobaltatom liegt nicht in der Ebene. Es zeigt sich vielmehr eine leicht tetraedrische Anordnung der vier Stickstoffatome, bei der zwei oberhalb und zwei unterhalb der LSQ-Ebene durch die vier Atome liegen.

Schließlich ist die Faltung der A, B, C und D Pyrrolringe von besonderem Interesse. Die beiden am weitesten vom Stickstoffatom entfernten Kohlenstoffatome (β -Positionen) sind sp^3 -hybridisiert. Bezogen auf diese C–C-Bindungen, liegen die Substituenten in einer "gestaffelten" (staggered) Konformation, die damit zwar die Ringspannung in den Pyrrolringen erhöht, aber andererseits die nichtbindenden Kontakte zwischen den β -Substituenten mindert. In allen Corrinoiden sitzen die größeren der beiden Substituenten jeweils axial an den β -Kohlenstoffatomen, außer im Pyrrolring D, wo die (g)- und (f)-Seitenkette äquatorial angeordnet ist. Die Ursache hierfür ist die axiale Anordnung der Methylgruppe C20. Diese zwingt das Wasserstoffatom am C19 ebenfalls in die axiale Konformation und damit die (g)- und dann die (f)-Seitenkette in die äquatoriale Konformation.

Die Konformation und Faltung der Pyrrolfünfringe wird am besten nach *Cremer* und *Pople*¹³²⁾ beschrieben. Dabei liefert die Berechnung der sogenannten "Puckering"-Parameter detaillierte Aussagen zur Konformation von Fünfringen*. Alle möglichen und denkbaren Fünfringkonformationen lassen sich demnach auf Kreisbögen des Radius

* Tatsächlich lassen sich auch sechs- und höhegliedrige Ringe nach dieser Methode von *Cremer* und *Pople* konformativ beschreiben.

Q zuordnen, wobei Q (in pm) ein Maß für die Größe der Abweichung von der Planarität des Ringes ist. Auf diesen Kreisbögen, die den Pseudorotationszyklus wiedergeben, werden reine Envelope- (Briefumschlags-)Konformationen bei Winkeln ϕ von 0° (Bezeichnung der Konformation: °E), 36° (E₁), 72° (°E), 108° (E₃), 144° (°E) usw. gefunden, während die reinen Twist- (Half-Chair- oder Halbsessel-)Konformationen bei 18° (Bezeichnung der Konformation: °T₁), 54° (°T₁), 90° (°T₃), 126° (°T₃) usw. liegen¹³³). Der Parameter Q (in pm) gibt also die Gesamtdeformation an, und der Parameter ϕ (°) entspricht dem Zentrumswinkel zwischen der Konformation °E und der beobachteten Konformation auf dem Pseudorotationszyklus.

In den nachfolgenden vier Tabellen werden die Torsionswinkel in den Pyrrolringen, die "Puckering"-Parameter und die daraus resultierende beste Beschreibung der Konformation angegeben. Alle Werte der Cobalamin-monocarbonsäure (B12C), die in den folgenden Tabellen angegeben sind, beziehen sich auf Atomparameter dieser Arbeit.

Tab. 28: Konformation des Pyrrolrings A.

	Ring A					Puckering-Parameter		Beschreibung der Konformation
	α	β	γ	δ	ϵ	Q (pm)	ϕ (°)	
Faktor A	-27	20	-4	-15	26	28.7	78	<i>C²E/C²T_{C3}</i>
B12P	-32	25	-5	-18	30	36.2	79	"
B12F	-36	29	-9	-16	32	38.2	81	"
B12C	-30	24	-7	-13	27	31.0	82	"
Methylcob	-29	22	-4	-14	27	30.0	79	"

Torsionswinkel: α C1-C2-C3-C4

β : C2-C3-C4-N21

γ : C3-C4-N21-C1

δ : C4-N21-C1-C2

ϵ : N21-C1-C2-C3

Tab. 29: Konformation des Pyrrolrings B.

	Ring B					Puckering-Parameter		Beschreibung der Konformation
	α	β	γ	δ	ϵ	Q (pm)	ϕ (°)	
Faktor A	-25	28	-17	-1	17	26.9	102	<i>E_{C8}/C⁷T_{C8}</i>
B12P	-31	28	-14	-9	25	32.4	92	<i>C⁷T_{C8}</i>
B12F	-27	26	-12	-8	22	28.3	91	"
B12C	-28	30	-19	-2	21	31.1	103	<i>E_{C8}/C⁷T_{C8}</i>
Methylcob	-27	26	-13	-6	22	28.0	93	<i>C⁷T_{C8}</i>

Torsionswinkel: α C6-C7-C8-C9

β : C7-C8-C9-N22

γ : C8-C9-N22-C6

δ : C9-N22-C6-C7

ϵ : N22-C6-C7-C8

Tab. 30: Konformation des Pyrrolrings C.

	Ring C					Puckering-Parameter		Beschreibung der Konformation
	α	β	γ	δ	ϵ	Q (pm)	ϕ (°)	
Faktor A	-19	19	-10	-6	16	21.8	94	C^2T_{C3}
B12P	-23	21	-10	-6	18	24.6	93	"
B12F	-25	22	-8	-9	21	27.0	90	"
B12C	-21	17	-4	-11	20	21.8	83	"
Methylcob	-16	13	-3	-7	16	16.6	85	"

Torsionswinkel: α C11-C12-C13-C14 β : C12-C13-C14-N23 γ : C13-C14-N23-C11 δ : C14-N23-C11-C12 ϵ : N23-C11-C12-C13

Tab. 31: Konformation des Pyrrolrings D.

	Ring D					Puckering-Parameter		Beschreibung der Konformation
	α	β	γ	δ	ϵ	Q (pm)	ϕ (°)	
Faktor A	-17	23	-24	14	3	23.2	134	C^2E/C^2T_{C3}
B12P	-31	37	-29	8	15	35.7	118	$E_{C18}/C^{19}T_{C18}$
B12F	-31	34	-28	9	13	35.3	120	"
B12C	-34	35	-25	3	19	35.9	112	"
Methylcob	-32	36	-28	8	17	36.8	116	"

Torsionswinkel: α C16-C17-C18-C19 β : C17-C18-C19-N24 γ : C18-C19-N24-C16 δ : C19-N24-C16-C17 ϵ : N24-C16-C17-C18

4.7.3 Konformation der D-Ribofuranose

Auch für die Ribose der Nucleotidschleife kann die Konformation am besten durch "Puckering"-Parameter beschrieben werden. Leider steht diese Beschreibung in einem Gegensatz zu den Konventionen und der Nomenklatur, die für Nucleotide und Nucleinsäuren von einer Kommission der IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) und der IUB (International Union of Biochemistry)¹³⁷⁾ ausgearbeitet wurde. Diese Nomenklatur ist ausführlich in dem Buch von Saenger¹³⁸⁾ erklärt und wird dort durchgehend verwendet.

Danach wird z. B. die Ribose der Nucleotidschleife im Adenosylcobalamin am besten durch die C3'-endo Konformation¹¹²⁾ beschrieben, wobei das Atom CR3 (C3') 75 pm außerhalb der Ebene liegt, die durch die anderen vier Atome des Furanosering beschrieben ist. Dabei liegt das Atom CR3 unterhalb der Ebene und zeigt damit in die selbe Richtung wie die Hydroxylgruppe OR8 am Atom CR5. Im Vitamin B₁₂ (feucht) und Vitamin B₁₂ (trocken)¹¹²⁾ ist der Ribosering C2'-exo.

In der Tabelle 32 sind die Torsionswinkel in der Ribose, die "Puckering"-Parameter und die daraus resultierende beste Beschreibung der Konformation¹³³⁾ angegeben.

Tab. 32: Konformation der Ribose der Nucleotidschleife.

	Ribofuranosering					Puckering-Parameter		Beschreibung der Konformation
	α	β	γ	δ	ϵ	Q (pm)	ϕ (°)	
Faktor A	42	-38	16	12	-33	47.1	-86	CR^3T_{CR2}
B12P	40	-35	13	15	-35	43.1	-91	"
B12F	40	-40	17	8	-30	42.3	-83	CR^3E/CR^3T_{CR2}
B12C^{a)}	40	-35	14	12	-31	40.4	-89	CR^3T_{CR2}
Methylcob	42	-35	12	14	-92	41.2	-92	"

Torsionswinkel: α CR1-CR2-CR3-CR4

β : CR2-CR3-CR4-OR6

γ : CR3-CR4-OR6-CR1

δ : CR4-OR6-CR1-CR2

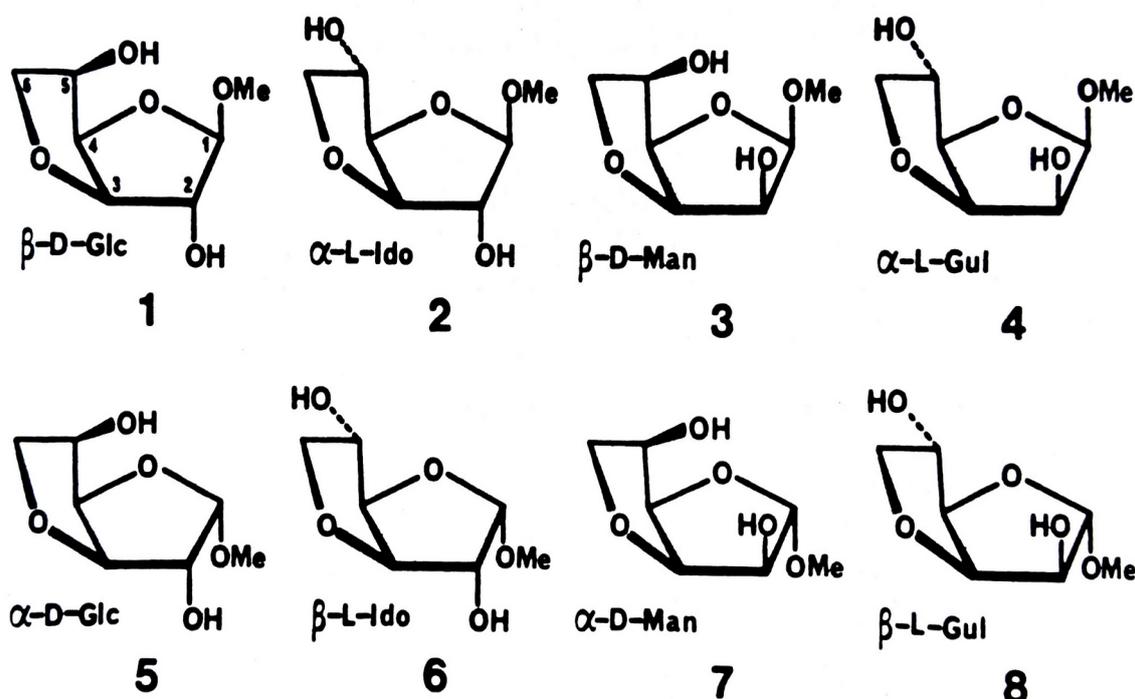
ϵ : OR6-CR1-CR2-CR3

^{a)}diese Arbeit.

5 Konformationsuntersuchungen an Methyl-3,6-Anhydrofuranosiden

5.1 Allgemeine Bemerkungen

Im Rahmen röntgenographischer Konformationsanalysen an verschiedenen Anhydro- und Dianhydrozuckern^{133,139-144)} wurde in Zusammenarbeit mit *P. Köll* von der Universität Oldenburg auch die Klasse der 3,6-Anhydrohexofuranosen untersucht¹⁴⁵⁾. Diese Anhydride lassen sich nur von der Glucose, Mannose, Idose und Gulose¹⁴⁶⁾ ableiten. Die acht möglichen isomeren Methyl-3,6-anhydrohexofuranoside sind im folgenden Formelschema wiedergegeben:



Schema 3: Die acht isomeren Methyl-3,6-anhydrohexofuranoside.

Es handelt sich dabei um folgende Verbindungen: Methyl-3,6-anhydro- β -D-glucofuranosid (1), Methyl-3,6-anhydro- α -L-idofuranosid (2), Methyl-3,6-anhydro- β -D-mannofuranosid (3), Methyl-3,6-anhydro- α -L-gulofuranosid (4), Methyl-3,6-anhydro- α -D-glucofuranosid (5), Methyl-3,6-anhydro- β -L-idofuranosid (6), Methyl-3,6-anhydro- α -D-mannofuranosid (7) und Methyl-3,6-anhydro- β -L-gulofuranosid (8). Die Verbindungen 1-8 wurden von *Köll* et al.¹⁴⁷⁻¹⁴⁹⁾ zum Teil erstmalig synthetisiert. Aus den aufgenommenen ¹H-NMR-Spektren konnten allgemeine Aussagen zur Konformation der Verbindungen in Lösungen abgeleitet werden¹⁴⁷⁾. Durch diese spektroskopischen Untersuchungen konnten in allen Fällen Konformationen des Furanosierings wahrscheinlich gemacht werden, die eine quasi-axiale Orientierung des Aglykons erlauben.

Diese Ergebnisse konnten zusätzlich durch Röntgenstrukturanalysen¹⁴⁵⁾ abgesichert werden. Von den acht Isomeren **1-8** wurden in der Reihe der Anomeren mit *R*-Konfiguration¹⁵⁰⁾ an C-1 die Verbindungen **1**, **2** und **3** mit β -D-gluco-, α -L-ido- und β -D-manno-Konfiguration untersucht. In der Reihe der Verbindungen mit *S*-Konfiguration¹⁵⁰⁾ am Anomeren Zentrum waren dies die Verbindungen **5** und **7** mit α -D-gluco- bzw. α -D-manno-Konfiguration.

In der nachfolgenden Tabelle sind die wichtigsten kristallographischen Daten für die Verbindungen **1**, **2**, **3**, **5** und **7** wiedergegeben:

Tab. 88: Kristallographische Daten der Verbindungen **1**, **2**, **3**, **5** und **7**.

Daten	1	2	3	5	7
Summenformel	$C_7H_{12}O_5$	$C_7H_{12}O_5$	$C_7H_{12}O_5$	$C_7H_{12}O_5$	$C_7H_{12}O_5$
Molmasse	176.17	176.17	176.17	176.17	176.17
Raumgruppe	$P2_12_12_1$	$P2_12_12_1$	$P2_12_12_1$	$P3_1$	$P2_1$
Zellinhalt (<i>Z</i>)	4	4	4	3	2
Gitterkonst.					
<i>a</i> [pm]	682.9(3)	663.9(5)	747.5(4)	1297.4(10)	705.4(3)
<i>b</i> [pm]	1027.7(8)	1018.4(9)	1024.5(8)	1297.4(10)	689.3(2)
<i>c</i> [pm]	1162.9(5)	1170.0(9)	1097.6(8)	472.4(5)	859.0(3)
α (°)	90	90	90	90	90
β (°)	90	90	90	90	107.23(3)
γ (°)	90	90	90	120	90
Volumen $\cdot 10^6$	816.14	791.06	840.56	688.63	398.93
<i>F</i> (000)	376	376	376	282	188
Dichte [g \cdot cm ⁻³]	1.43	1.48	1.39	1.27	1.47
μ [cm ⁻¹]	0.79	0.82	0.77	0.71	0.81
$2\theta_{max}$ (°)	65	70	50	60	60
Reflexe insges.	1716	2014	856	1513	1257
Reflexe beob.	1421	1787	572	1312	1176
Parameter	157	157	157	156	156
Ref./Param.	9.05	11.38	3.64	8.41	7.54
<i>R</i>	0.043	0.038	0.100	0.051	0.029
<i>R_w</i>	0.029	0.032	0.068	0.039	0.026
Diffraktometer	SYNTEX	SYNTEX	Hi. & Wa.	SYNTEX	SYNTEX

Die Kristallstrukturen der Verbindungen **1**, **2**, **3**, **5** und **7** wurden in üblicher Weise ohne nennenswerte Probleme mittels direkter Methoden unter Verwendung der Programme MULTAN80⁸²⁾ und SHELX-76³⁰⁾ gelöst. Die Vervollständigung der gelösten Strukturen (Bestimmung der Wasserstofflagen) und die Verfeinerung wurde mit Hilfe des Programmsystems SHELX-76³⁰⁾ durchgeführt. Bis auf Verbindung **8** konnten gute bis sehr gute *R*-Werte erzielt werden. Die Ergebnisse der Endverfeinerung sind in den Tabellen 34 bis 38 wiedergegeben. Die Abbildungen 23 bis 27 zeigen jeweils die Moleküle der untersuchten Verbindungen in SCHAKAL-Darstellung¹¹⁾. Aus diesen Abbildungen geht auch die Bezifferung der Atome hervor.

Tab. 34: Atomparameter der C- und O-Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren ($\times 10^4$) sowie der H-Atome mit isotropen Temperaturfaktoren ($\times 10^3$) in Methyl-3,6-anhydro- β -D-glucofuranosid (**1**)^a.

Atom	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
C-1	9244(3)	1568(2)	7737(2)	439(10)	459(10)	498(11)	56(8)	-22(9)	42(8)
C-2	8706(3)	1008(2)	6580(2)	445(9)	382(8)	488(10)	26(8)	37(9)	21(8)
C-3	7414(3)	2058(2)	6059(2)	420(9)	437(9)	412(9)	17(8)	17(8)	12(8)
C-4	8109(2)	3311(2)	6626(2)	393(8)	364(8)	521(11)	86(8)	37(8)	-36(7)
C-5	6225(3)	3994(2)	7012(2)	431(9)	373(9)	603(11)	16(9)	-24(9)	32(8)
C-6	4773(3)	2898(2)	7155(2)	368(9)	514(10)	637(13)	-87(10)	22(9)	-22(9)
C-7	8147(6)	1654(4)	9666(2)	968(22)	1094(26)	475(14)	89(15)	45(14)	66(21)
O-1	7789(2)	1201(1)	8523(1)	634(8)	685(9)	452(7)	107(7)	36(7)	-17(7)
O-2	10357(2)	874(2)	5852(1)	546(8)	684(9)	579(8)	72(7)	91(7)	221(8)
O-3	5377(2)	1895(1)	6372(1)	388(6)	426(6)	582(7)	-31(6)	-15(6)	-47(6)
O-4	9334(2)	2937(1)	7582(1)	405(6)	431(6)	618(8)	-37(6)	-76(6)	-11(6)
O-5	6531(2)	4688(1)	8053(2)	509(8)	503(8)	905(11)	-241(8)	-47(8)	82(7)
H-1	1055(2)	136(2)	802(1)	37(4)					
H-2	795(2)	18(2)	666(1)	42(5)					
H-3	754(2)	204(2)	520(2)	53(5)					
H-4	892(3)	387(2)	618(2)	54(5)					
H-5	580(3)	458(2)	644(2)	61(6)					
H-61	345(3)	316(2)	694(2)	58(6)					
H-62	486(3)	257(2)	800(2)	54(5)					
H-71	701(4)	129(3)	1007(2)	99(9)					
H-72	822(4)	262(3)	967(2)	94(10)					
H-73	947(4)	137(3)	993(2)	93(9)					
H-02	1118(3)	44(2)	616(2)	58(8)					
H-05	579(4)	521(3)	813(3)	84(12)					

^aStandardabweichungen in Klammern.

Tab. 35: Atomparameter der C- und O-Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren ($\times 10^4$) sowie der H-Atome mit isotropen Temperaturfaktoren ($\times 10^3$) in Methyl-3,6-anhydro- α -L-idofuranosid (**2**)^a.

Atom	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
C-1	5441(2)	1639(1)	7115(1)	316(7)	289(6)	331(7)	-15(5)	-39(6)	27(6)
C-2	5872(2)	1092(1)	8299(1)	333(7)	292(6)	318(6)	8(6)	14(6)	7(6)
C-3	7303(2)	2109(1)	8819(1)	319(7)	323(6)	308(6)	15(6)	-17(6)	-18(6)
C-4	6719(2)	3388(1)	8219(1)	309(6)	281(6)	349(6)	-32(6)	-13(6)	16(6)
C-5	8734(2)	4016(1)	7906(1)	354(7)	329(7)	323(6)	15(6)	-9(6)	-42(6)
C-6	10117(2)	2846(2)	7781(2)	327(7)	399(8)	444(9)	11(8)	45(7)	-19(6)
C-7	6408(4)	1514(3)	5169(2)	689(15)	738(15)	317(8)	32(9)	-30(9)	147(12)
O-1	6866(2)	1133(1)	6328(1)	448(6)	467(6)	290(5)	-15(5)	-10(5)	118(6)
O-2	3984(2)	1082(1)	8874(1)	353(6)	530(7)	398(6)	19(6)	53(5)	-55(6)
O-3	9369(2)	1853(1)	8542(1)	292(5)	405(6)	625(8)	161(5)	-8(6)	35(6)
O-4	5593(2)	3022(1)	7208(1)	433(6)	270(5)	424(6)	6(4)	-134(5)	28(6)
O-5	9305(2)	4847(1)	8848(1)	444(7)	399(6)	415(6)	-39(5)	-16(6)	-122(6)
H-1	414(3)	150(1)	688(1)	26(4)					
H-2	650(2)	19(1)	824(1)	28(4)					
H-3	711(3)	220(2)	969(1)	33(4)					
H-4	591(3)	397(2)	863(1)	36(4)					
H-5	859(3)	454(2)	722(1)	51(5)					
H-61	1142(3)	314(2)	801(2)	52(6)					
H-62	1001(3)	256(2)	699(1)	39(5)					
H-71	774(4)	134(2)	476(2)	82(8)					
H-72	628(4)	253(3)	507(2)	66(6)					
H-73	504(4)	108(2)	493(2)	67(7)					
H-02	408(4)	78(2)	950(2)	68(7)					
H-05	1046(3)	522(2)	870(2)	70(7)					

^aStandardabweichungen in Klammern.

Tab. 36: Atomparameter der C- und O-Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren ($\times 10^4$) sowie der H-Atome mit isotropen Temperaturfaktoren ($\times 10^3$) in Methyl-3,6-anhydro- β -D-mannofuranosid (**3**)^a.

Atom	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
C-1	5086(13)	2011(10)	9451(9)	351(24)	465(24)	657(25)	-161(24)	-250(24)	60(24)
C-2	5977(15)	966(10)	8231(8)	995(25)	558(24)	317(23)	-70(24)	422(24)	-312(25)
C-3	4075(14)	1475(9)	7913(9)	565(25)	422(24)	363(24)	137(24)	-105(24)	62(24)
C-4	3263(14)	1642(9)	9148(9)	780(25)	352(23)	330(23)	16(24)	-80(25)	-78(25)
C-5	1324(13)	1053(10)	8989(9)	689(25)	571(24)	375(24)	57(24)	183(24)	242(25)
C-6	1643(13)	2(10)	8018(9)	541(25)	543(24)	495(24)	94(24)	17(24)	-166(25)
C-7	5095(14)	-1880(9)	10239(9)	664(25)	623(25)	403(24)	126(24)	48(25)	80(25)
O-1	5211(10)	-1074(6)	9157(6)	796(24)	480(22)	401(21)	-76(22)	-96(23)	41(23)
O-2	6840(10)	249(8)	7297(7)	684(24)	1118(24)	506(23)	-157(23)	127(23)	-161(24)
O-3	3052(9)	512(6)	7283(6)	486(23)	578(23)	337(21)	-54(22)	-56(22)	-96(23)
O-4	4271(9)	918(6)	10002(6)	661(23)	390(22)	325(21)	-13(22)	10(22)	115(23)
O-5	576(9)	602(7)	10103(6)	791(24)	677(23)	433(22)	255(22)	120(23)	-12(24)
H-1	676(3)	12(3)	992(3)	54(3)					
H-2	695(3)	167(3)	842(3)	42(3)					
H-3	417(3)	223(3)	732(2)	50(3)					
H-4	328(3)	250(3)	948(2)	60(3)					
H-5	44(3)	172(3)	863(3)	58(3)					
H-61	54(3)	-26(3)	751(3)	79(3)					
H-62	212(3)	-80(3)	845(3)	67(3)					
H-71	449(3)	-278(3)	997(3)	81(3)					
H-72	447(3)	-151(3)	1101(3)	76(3)					
H-73	646(3)	-199(3)	1050(3)	89(3)					
H-02	609(3)	-11(3)	669(3)	57(3)					
H-05	102(3)	7(3)	1077(3)	55(3)					

^aStandardabweichungen in Klammern.

Tab. 37: Atomparameter der C- und O-Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren ($\times 10^4$) sowie der H-Atome mit isotropen Temperaturfaktoren ($\times 10^3$) in Methyl-3,6-anhydro- α -D-glucufuranosid (**5**)^a.

Atom	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
C-1	745(2)	5002(3)	583(8)	388(14)	531(16)	440(15)	-46(12)	-27(11)	227(13)
C-2	1284(2)	6295(3)	1499(8)	339(12)	495(15)	375(12)	41(12)	-46(11)	139(12)
C-3	296(3)	6286(3)	3318(9)	415(15)	569(17)	557(19)	-113(14)	-59(13)	207(13)
C-4	-786(2)	5065(3)	2853(8)	382(13)	518(16)	329(13)	44(12)	16(11)	180(12)
C-5	-1764(3)	5332(3)	2074(8)	399(15)	631(19)	496(16)	-44(14)	50(13)	258(14)
C-6	-1080(3)	6539(4)	738(10)	607(20)	635(22)	878(24)	26(18)	56(18)	417(19)
C-7	606(5)	3185(4)	1964(17)	752(34)	549(24)	1560(54)	-88(28)	-430(35)	330(24)
O-1	1018(2)	4399(2)	2685(0)	472(11)	495(12)	830(15)	-25(11)	-182(10)	249(10)
O-2	2367(2)	6751(2)	3056(6)	355(10)	535(12)	554(11)	56(10)	-59(9)	120(9)
O-3	-12(2)	7159(2)	2499(9)	593(15)	518(13)	1296(23)	-155(14)	-38(14)	276(12)
O-4	-488(2)	4591(2)	439(6)	388(10)	453(10)	531(10)	-91(8)	-71(8)	212(9)
O-5	-2643(2)	4498(2)	265(7)	389(11)	711(14)	587(12)	-73(11)	-20(10)	265(11)
H-1	98(2)	498(3)	-107(6)	28(6)					
H-2	138(2)	674(3)	-1(6)	30(7)					
H-3	46(4)	646(4)	508(12)	106(14)					
H-4	-100(3)	465(3)	432(6)	58(10)					
H-5	-207(3)	536(3)	388(7)	47(8)					
H-61	-142(4)	703(4)	86(7)	78(11)					
H-62	-84(3)	641(3)	-135(6)	50(8)					
H-71	92(3)	268(3)	354(7)	64(10)					
H-72	103(5)	325(5)	16(11)	91(18)					
H-73	-23(5)	281(4)	220(9)	93(14)					
H-02	306(3)	726(4)	156(8)	85(11)					
H-05	-318(3)	422(3)	133(7)	41(9)					

^aStandardabweichungen in Klammern.

Tab. 38: Atomparameter der C- und O-Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren ($\times 10^4$) sowie der H-Atome mit isotropen Temperaturfaktoren ($\times 10^3$) in Methyl-3,6-anhydro- α -D-mannofuranosid (**7**)^a.

Atom	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
C-1	3463(2)	3772(3)	6793(2)	314(7)	444(9)	356(8)	-9(7)	86(6)	0(7)
C-2	5411(2)	4870(3)	7070(2)	363(8)	374(8)	326(8)	16(7)	85(6)	-21(7)
C-3	6799(2)	3173(3)	6974(2)	348(7)	414(9)	354(7)	-13(8)	131(6)	-16(7)
C-4	5906(3)	1444(3)	7657(2)	378(8)	365(9)	416(9)	-5(7)	115(7)	-20(7)
C-5	7398(3)	1149(4)	9354(2)	416(8)	380(9)	482(9)	77(8)	95(6)	18(7)
C-6	9300(3)	1709(4)	9007(3)	383(9)	484(10)	570(11)	61(9)	124(8)	81(8)
C-7	938(3)	2303(5)	4638(3)	437(10)	655(15)	574(12)	-182(12)	68(9)	-108(11)
O-1	2735(2)	3426(0)	5107(1)	391(6)	589(8)	357(6)	-39(6)	70(4)	-73(6)
O-2	5976(2)	5821(3)	8610(2)	417(6)	394(6)	404(6)	-64(6)	81(5)	-16(6)
O-3	8795(2)	3410(3)	7989(1)	309(5)	509(7)	512(7)	56(7)	123(5)	-12(5)
O-4	3972(2)	2026(3)	7698(1)	332(5)	485(8)	489(7)	92(6)	131(5)	-46(5)
O-5	7085(2)	2511(3)	10502(1)	433(6)	515(9)	394(6)	44(6)	114(5)	-26(6)
H-1	251(2)	445(3)	724(2)	29(4)					
H-2	537(2)	578(3)	627(2)	36(4)					
H-3	670(2)	299(3)	577(2)	33(4)					
H-4	579(2)	24(3)	702(2)	34(5)					
H-5	749(3)	-21(3)	971(2)	44(5)					
H-61	963(3)	69(4)	840(3)	65(7)					
H-62	1036(3)	205(4)	1000(3)	53(6)					
H-71	62(4)	213(5)	358(4)	110(10)					
H-72	-12(5)	299(6)	491(4)	114(10)					
H-73	136(4)	94(6)	511(4)	107(10)					
H-O2	638(3)	498(4)	930(3)	72(8)					
H-O5	609(3)	227(5)	1075(3)	74(8)					

^aStandardabweichungen in Klammern.

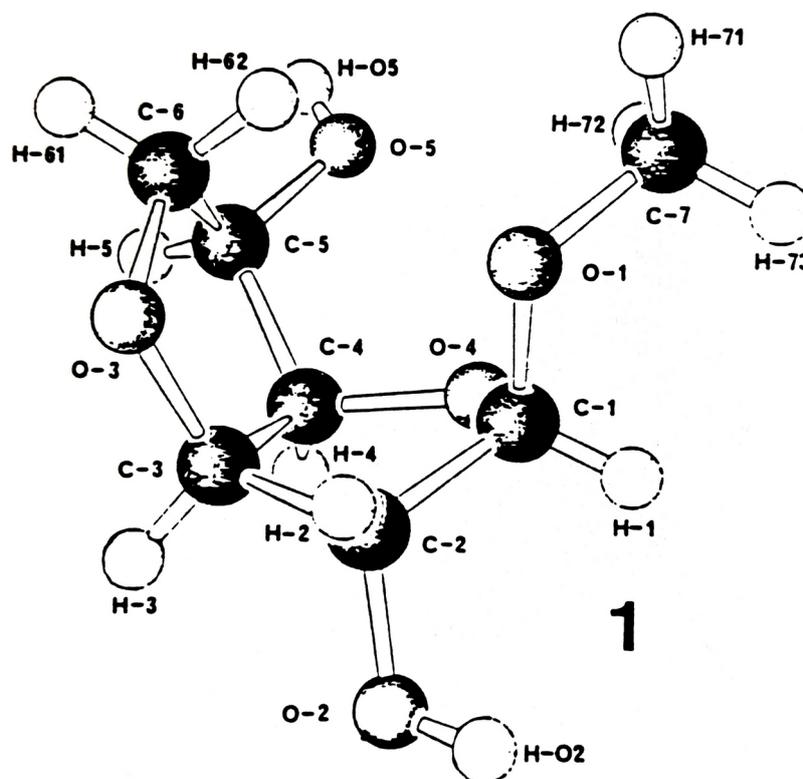


Abb. 23: SCHAKAL-Darstellung¹¹⁾ und Bezeichnung der Atome von Methyl-3,6-anhydro- β -D-glucofuranosid (**1**).

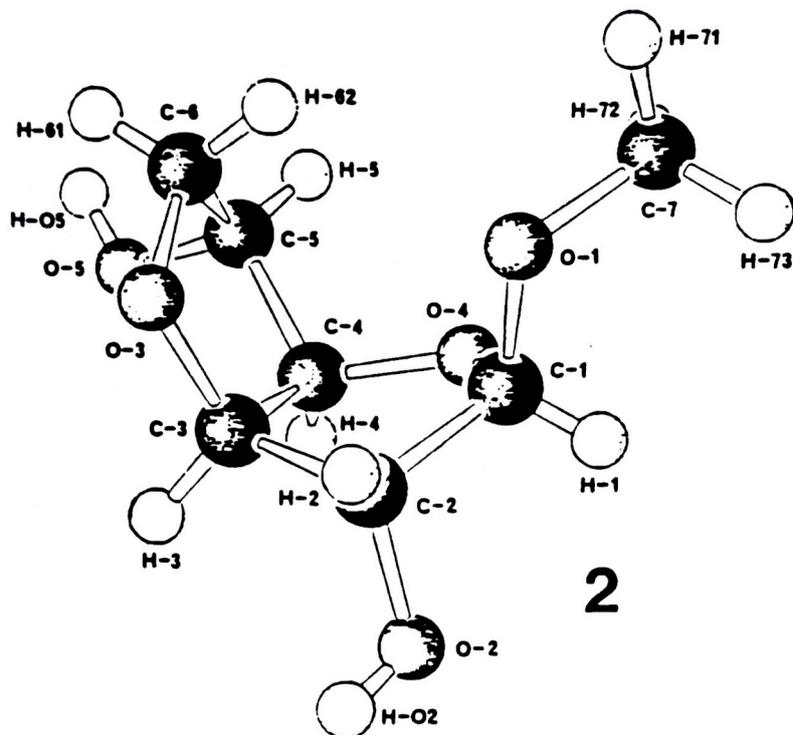


Abb. 24: SCHAKAL-Darstellung¹¹⁾ und Bezeichnung der Atome von Methyl-3,6-anhydro- α -L-idofuranosid (2).

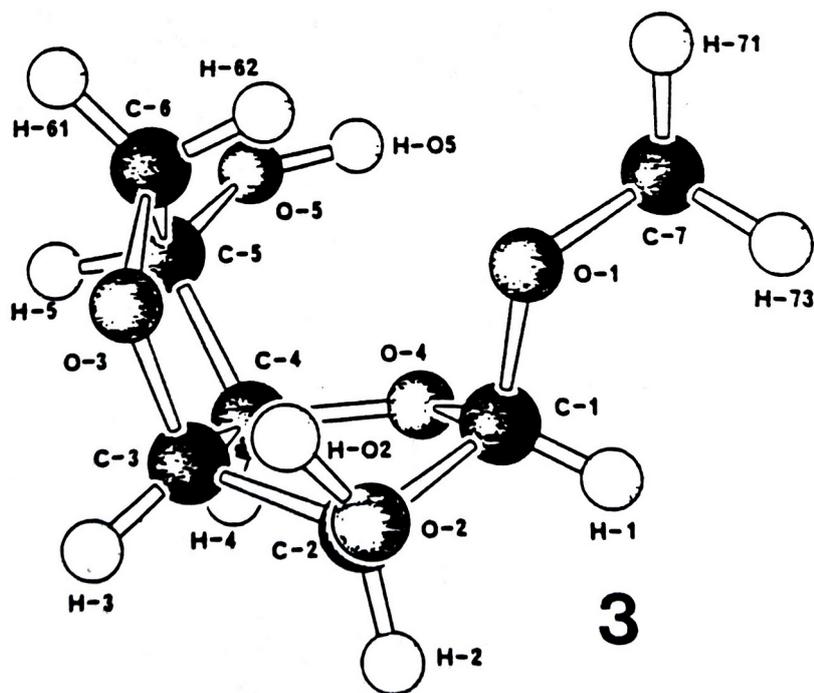


Abb. 25: SCHAKAL-Darstellung¹¹⁾ und Bezeichnung der Atome von Methyl-3,6-anhydro- β -D-mannofuranosid (3).

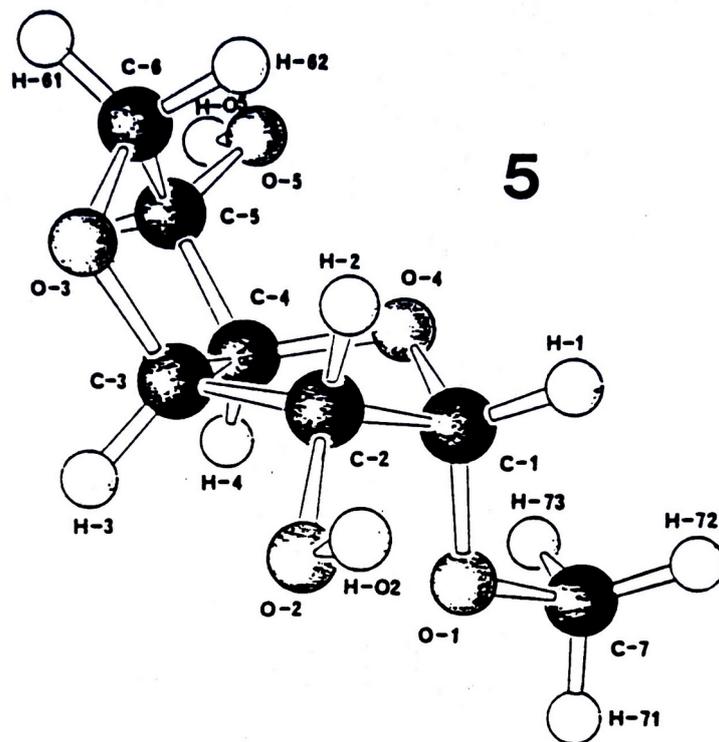


Abb. 26: SCHAKAL-Darstellung¹¹⁾ und Bezeichnung der Atome von Methyl-3,6-anhydro- α -D-glucofuranosid (5).

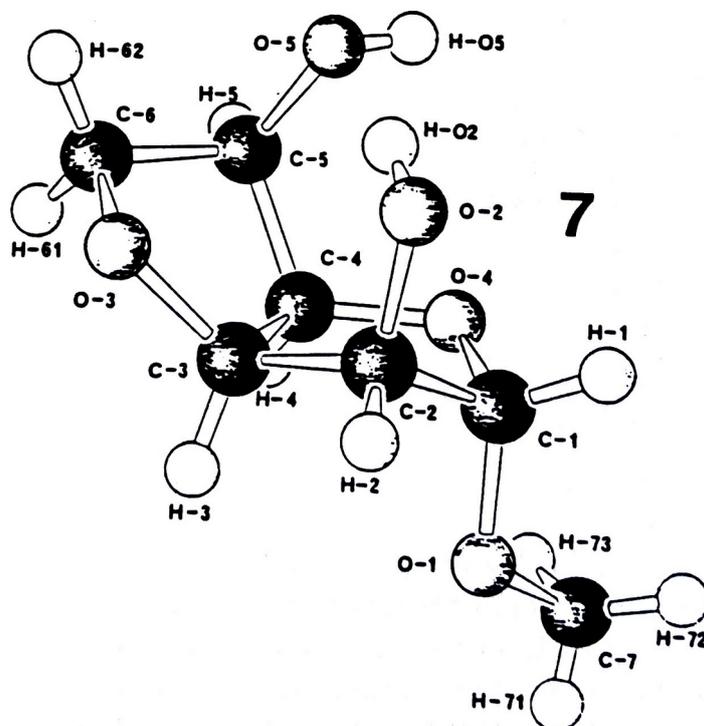


Abb. 27: SCHAKAL-Darstellung¹¹⁾ und Bezeichnung der Atome von Methyl-3,6-anhydro- α -D-mannofuranosid (7).

5.2 Struktur des Methyl-3,6-anhydro- β -L-gulofuranosids

Die zum gleichen Zeitpunkt wie die anderen fünf Isomeren erhaltenen Kristalle der Verbindung 8 waren von deutlich schlechterer Qualität als die Verbindung 3. Dennoch gelang es, mit Hilfe des Indizierungsprogramms IS⁴¹⁾ die Gitterkonstanten der Verbindung Methyl-3,6-anhydro- β -L-gulofuranosid festzulegen. Die anschließende Bestimmung der Bravais-Gittersymmetrie mit dem Programm IT⁴¹⁾ führte zunächst in das trikline Kristallsystem. Axialaufnahmen* um die drei vorgeschlagenen Achsen zeigten aber, daß eine Achse Spiegelbild-Symmetrie besitzt, d. h. daß der Kristall zum monoklinen Kristallsystem gehört, obwohl in den Winkeln α und γ erhebliche Abweichungen von 90° ($\alpha = 90.91^\circ$, $\gamma = 90.54^\circ$, $\sigma = 0.20^\circ$) auftraten. Unter diesen etwas ungünstigen Voraussetzungen wurde sodann eine Intensitätsmessung auf dem System $P2_1$ durchgeführt. In der nachfolgenden Tabelle 39 sind die kristallographischen Daten der Verbindung 8 wiedergegeben.

Tab. 39: Kristalldaten und Datensammlungs-Informationen der Verbindung Methyl-3,6-anhydro- β -L-gulofuranosid.

Summenformel	C₇H₁₂O₅
Molmasse	$M = 176.17$
Bravais-Gitter	monoklin
Raumgruppe	$P2_1$ (No. 4)
Gitterkonstanten	$a = 1233.4(30)$ pm
	$b = 485.5(12)$
	$c = 1445.4(33)$
	$\beta = 104.57(19)^\circ$
Zellvolumen	$V = 837.69 \cdot 10^6$ pm³
Zahl der Formeleinheiten	$Z = 4$
Zahl der Elektronen/Elementarzelle	$F(000) = 376$
linearer Absorptionskoeffizient	$\mu = 0.77$ cm⁻¹
berechnete Dichte	$\rho_c = 1.40$ gcm⁻³
Kristallgröße	$0.4 \times 0.4 \times 0.3$ mm³
2θ-Bereich	$3 \rightarrow 50^\circ$
Wellenlänge	$\lambda = 70.926$ pm
Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	1602
Zahl der signifikanten Reflexe	1025 [$F_o > 3\sigma(F_o)$]
R-Werte	$R = 0.111$
	$R_w = 0.083$

Es wurden insgesamt 1787 Reflexe ($h, k, \pm l$) nach der $2\theta/\theta$ -Scan-Technik vermessen. In dieser Zahl sind jeweils 3 "Check"-Reflexe alle 97 Reflexe enthalten. Die Datenreduktion und -sicherung erfolgte nach der in der Tabelle 6 auf Seite 53 angegebenen Übersicht. Die Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe beträgt 1602. Mit den angegebenen Indexgrenzen sind die Reflexe mit dem Index $h = 0$ doppelt vermessen. Die

* Drehkristall-Aufnahmen mit einem langsamen Schwenk der ω -Achse.

Mittelung dieser Reflexe ergibt einen inneren R -Wert (R_{int}) von 16.9%. Auch diese Tatsache zeigt, daß der vermessene Kristall von schlechter Qualität war.

Die größten Schwierigkeiten mit der Verbindung **8** ergaben sich aber erst beim "Phasenproblem". Trotz intensiver Versuche, die Kristall- und Molekülstruktur der Verbindung **8** mit Hilfe der Programmsysteme MULTAN78, MULTAN80⁸²⁾, MITHRIL⁸¹⁾ und SHELX-76³⁰⁾ zu lösen, konnten keine Erfolge erzielt werden. Erst das Programmsystem SHELXS-84¹⁵¹⁾ konnte im August 1984 nach **872** Zufalls-Startsätze (Eingabeparameter: TREF 2000 300; NQAR 1) die "richtige" Lösung erzeugen. Nach den ersten Verfeinerungszyklen zeigte sich, daß der Reflex 1 0 0 viel zu niedrig vermessen ($F_o = 3.82$, $F_c = 37.68$) war. Bei der Überprüfung dieses "Phänomens" im Meßprotokoll* ergab sich, daß der Reflex teilweise hinter dem Primärstrahlfänger lag (Untergrund links hat eine Intensität von 0!). Eine anschließende experimentelle Abschätzung des minimalen 2θ -Bereiches des Systems $P2_1$ lieferte einen Wert von $2\theta_{min} = 4.2^\circ$. Es wurde daher entschieden, alle nachfolgenden Messungen mindestens mit einem Wert von $2\theta_{min} = 4.5^\circ$ laufen zu lassen.

Die viel zu niedrige Intensität des Reflexes 1 0 0 könnte ein Grund dafür sein, daß die oben aufgezählten Programmsysteme beim Phasenproblem versagten, denn dieser Reflex ist in vielen Σ_2 -Beziehungen enthalten, die dadurch unzuverlässig werden. Weiterhin ergibt der Reflex 1 0 0 mit der falschen Intensität einen E -Wert von 0.032. Dieser E -Wert ist damit der kleinste von insgesamt 56 E -Werten < 0.2 , die z. B. im Programmsystem MULTAN80 automatisch als ψ_0 -Reflexe verwendet werden. Da diese ψ_0 -Reflexe die Grundlage für den Gütefaktor PSI-ZERO darstellen (MULTAN verwendet die Gütefaktoren: ABSFOM, PSI-ZERO und RESID), ist es sehr wahrscheinlich, daß MULTAN80 zwar die "richtige" Lösung erzeugt hat, diese aber in der Rangfolge der CFOM (Combined Figure of Merit) nur einen niedrigen Stellenwert erhielt und damit nicht erkannt wurde. Ein weiterer Grund für die Schwierigkeiten beim Phasenproblem liegt sicher in der sehr kurzen b -Achse.

Die Vervollständigung und Verfeinerung der Struktur erfolgte nach der üblichen Technik¹⁵²⁾ mit Hilfe des Programmsystems SHELX-76. Wegen der relativ geringen Zahl der signifikanten Reflexe und der hohen Zahl der Parameter ($Z = 4$; zwei Moleküle in der asymmetrischen Einheit) wurden die Wasserstoffatome H-1 bis H-73 in beiden Molekülen berechnet und nicht verfeinert. Die vier Wasserstoffatome H-02 und H-05 der Hydroxygruppen in beiden Molekülen wurden aus Differenz-Fourier-Synthesen bestimmt und ebenfalls nicht verfeinert. Allerdings wurden in einem zusätzlichen Verdie abschließende anisotrope Verfeinerung der C- und O-Atome beider Moleküle ergibt die in Tabelle 39 auf Seite 116 angegebenen R -Werte. Das Reflex zu Parameter-Verhältnis beträgt unter diesen Bedingungen 5.3 zu 1.

* Im Fachbereich Chemie werden grundsätzlich alle Messungen auf beiden Diffraktometern vollständig protokolliert.

Die Atomkoordinaten der Moleküle I und II sind in der nachfolgenden Tabelle 40 angegeben.

Tab. 40: Atomparameter der C- und O-Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren, sowie der H-Atome mit isotropen Temperaturfaktoren in Methyl-3,6-anhydro- β -L-gulofuranosid (8)^a.

Atom	<i>z/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U</i> ₁₁	<i>U</i> ₂₂	<i>U</i> ₃₃	<i>U</i> ₂₃	<i>U</i> ₁₃	<i>U</i> ₁₂
Molekül I									
O-1	0.0867(6)	0.6489(0)	0.8673(5)	0.047(2)	0.087(2)	0.076(2)	-0.009(2)	-0.004(2)	-0.012(2)
O-2	0.3538(6)	0.9293(14)	0.8664(5)	0.070(2)	0.051(2)	0.055(2)	0.025(2)	-0.003(2)	-0.012(2)
O-3	0.4412(5)	0.6796(15)	1.0308(5)	0.032(2)	0.073(2)	0.067(2)	-0.003(2)	0.007(2)	0.007(2)
O-4	0.1933(5)	0.8894(15)	1.0024(5)	0.036(2)	0.066(2)	0.077(2)	0.008(2)	0.010(2)	0.009(2)
O-5	0.3642(6)	0.5082(14)	1.2003(5)	0.054(2)	0.048(2)	0.064(2)	0.006(2)	-0.008(2)	-0.008(2)
C-1	0.1737(8)	0.8512(17)	0.9023(7)	0.052(2)	0.049(2)	0.036(2)	0.002(2)	-0.001(2)	0.003(2)
C-2	0.2816(8)	0.7229(17)	0.8850(8)	0.036(2)	0.067(2)	0.083(2)	0.025(2)	0.000(2)	-0.012(2)
C-3	0.3316(7)	0.5687(16)	0.9830(7)	0.028(2)	0.043(2)	0.063(2)	-0.010(2)	0.002(2)	-0.019(2)
C-4	0.2571(7)	0.6492(16)	1.0473(7)	0.041(2)	0.047(2)	0.044(2)	0.025(2)	0.022(2)	0.014(2)
C-5	0.3345(7)	0.7507(17)	1.1444(7)	0.027(2)	0.067(2)	0.040(2)	0.019(2)	-0.014(2)	-0.018(2)
C-6	0.4344(8)	0.8511(17)	1.1080(7)	0.055(2)	0.049(2)	0.052(2)	-0.004(2)	0.005(2)	0.009(2)
C-7	-0.0195(8)	0.7282(19)	0.8805(8)	0.028(2)	0.193(2)	0.104(2)	0.008(2)	0.029(2)	0.003(2)
H-1	0.1493(0)	1.0157(0)	0.8697(0)	0.068(0)					
H-2	0.2666(0)	0.6022(0)	0.8325(0)	0.098(0)					
H-3	0.3371(0)	0.3815(0)	0.9671(0)	0.088(0)					
H-4	0.2122(0)	0.5030(0)	1.0588(0)	0.070(0)					
H-5	0.3013(0)	0.8812(0)	1.1797(0)	0.104(0)					
H-61	0.5000(0)	0.8413(0)	1.1593(0)	0.125(0)					
H-62	0.4211(0)	1.0392(0)	1.0868(0)	0.126(0)					
H-71	-0.0744(0)	0.5839(0)	0.8553(0)	0.116(0)					
H-72	-0.0445(0)	0.8958(0)	0.8485(0)	0.154(0)					
H-73	-0.0149(0)	0.7465(0)	0.9478(0)	0.123(0)					
H-02	0.4339(0)	0.9725(0)	0.8977(0)	0.174(0)					
H-05	0.4256(0)	0.5213(0)	1.2589(0)	0.155(0)					
Molekül II									
O-1'	0.8149(6)	0.8048(0)	0.3359(5)	0.058(2)	0.126(2)	0.064(2)	-0.031(2)	0.024(2)	-0.024(2)
O-2'	0.5508(5)	0.5637(14)	0.3580(5)	0.045(2)	0.064(2)	0.076(2)	-0.006(2)	0.002(2)	-0.022(2)
O-3'	0.5864(5)	0.8088(14)	0.5245(5)	0.037(2)	0.072(2)	0.063(2)	0.016(2)	0.011(2)	0.002(2)
O-4'	0.8012(5)	0.5725(14)	0.4734(5)	0.053(2)	0.072(2)	0.062(2)	0.014(2)	0.004(2)	0.016(2)
O-5'	0.7849(6)	0.9743(14)	0.6780(5)	0.063(2)	0.067(2)	0.068(2)	-0.019(2)	-0.010(2)	-0.004(2)
C-1'	0.7512(8)	0.6245(17)	0.3732(7)	0.040(2)	0.138(2)	0.050(2)	-0.001(2)	0.007(2)	-0.029(2)
C-2'	0.6392(8)	0.7629(16)	0.3715(7)	0.046(2)	0.048(2)	0.060(2)	-0.021(2)	-0.014(2)	-0.005(2)
C-3'	0.6615(8)	0.9022(16)	0.4689(7)	0.043(2)	0.037(2)	0.057(2)	0.017(2)	0.002(2)	0.023(2)
C-4'	0.7800(8)	0.8078(16)	0.5226(7)	0.043(2)	0.053(2)	0.066(2)	-0.013(2)	-0.009(2)	0.028(2)
C-5'	0.7658(8)	0.7338(17)	0.6228(7)	0.056(2)	0.099(2)	0.039(2)	-0.010(2)	-0.004(2)	0.012(2)
C-6'	0.6474(8)	0.6257(16)	0.5996(7)	0.044(2)	0.042(2)	0.079(2)	0.035(2)	-0.007(2)	-0.020(2)
C-7'	0.9263(8)	0.7090(18)	0.3403(8)	0.050(2)	0.201(2)	0.074(2)	-0.055(2)	0.027(2)	-0.027(2)
H-1'	0.7433(0)	0.4538(0)	0.3403(0)	0.090(0)					
H-2'	0.6141(0)	0.8890(0)	0.3178(0)	0.085(0)					
H-3'	0.6501(0)	1.0967(0)	0.4581(0)	0.078(0)					
H-4'	0.8350(0)	0.9495(0)	0.5289(0)	0.076(0)					
H-5'	0.8184(0)	0.5897(0)	0.6579(0)	0.092(0)					
H-61'	0.6155(0)	0.6418(0)	0.6551(0)	0.097(0)					
H-62'	0.6398(0)	0.4395(0)	0.5782(0)	0.110(0)					
H-71'	0.9640(0)	0.8447(0)	0.3102(0)	0.130(0)					
H-72'	0.9217(0)	0.5391(0)	0.3046(0)	0.192(0)					
H-73'	0.9659(0)	0.6820(0)	0.4043(0)	0.112(0)					
H-02'	0.5017(0)	0.4987(0)	0.3928(0)	0.142(0)					
H-05'	0.7215(0)	0.9923(0)	0.7093(0)	0.184(0)					

^aStandartabweichungen in Klammern.

Die Tabellen 41 und 42 enthalten die Bindungslängen bzw. Bindungswinkel der beiden Moleküle I und II der Verbindung **8**. In diesen Tabellen sind zusätzlich der Mittelwert der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle und die entsprechenden gemittelten Werte der Verbindungen **1**, **2**, **3**, **5** und **7** angegeben. Die Angaben im Molekül II in diesen Tabellen beziehen sich auf Werte, die mit den entsprechenden Atomen O-1' bis H-O5' berechnet wurden.

Tab. 41: Bindungslängen (pm) in der Verbindung **8**, der Mittelwert der beiden Moleküle I und II und die entsprechenden gemittelten Bindungslängen M_{12357} der Verbindungen **1**, **2**, **3**, **5** und **7**.

<i>Bindung</i>	<i>Molekül I</i>	<i>Molekül II</i>	<i>Mittelwert</i>	M_{12357}
C-1-C-2	154.5(15) ^a	153.0(14)	153.8	152.84
C-2-C-3	158.2(14)	152.3(14)	155.2	153.76
C-3-C-4	151.4(15)	154.1(12)	152.8	152.14
C-4-C-5	156.5(12)	154.4(15)	155.4	153.90
C-5-C-6	153.6(15)	150.8(14)	152.2	151.24
C-1-O-1	144.9(10)	137.3(12)	141.1	140.58
C-1-O-4	141.8(12)	144.7(12)	143.2	141.86
C-2-O-2	141.0(12)	143.3(11)	142.2	142.12
C-3-O-3	145.8(10)	144.3(13)	145.0	143.30
C-4-O-4	146.4(11)	140.4(12)	143.4	143.46
C-5-O-5	142.3(11)	140.1(11)	141.2	142.22
C-6-O-3	141.2(13)	145.7(11)	143.4	144.10
C-7-O-1	142.4(13)	143.6(13)	143.0	143.74
C-1-H-1	93.8 ^b	94.8	94.3	–
C-2-H-2	94.0	97.6	95.8	–
C-3-H-3	94.4	96.2	95.3	–
C-4-H-4	94.0	95.5	94.8	–
C-5-H-5	96.6	100.1	98.4	–
C-6-H-61	95.2	98.2	96.7	–
C-6-H-62	96.4	95.2	95.8	–
C-7-H-71	97.8	97.0	97.4	–
C-7-H-72	94.8	96.6	95.7	–
C-7-H-73	96.5	94.0	95.2	–
O-2-H-02	100.0	93.5	96.8	–
O-5-H-05	98.6	100.0	99.3	–

^aStandartabweichungen in Klammern,

^bohne Standartabweichungen, weil die H-Atome nicht verfeinert wurden.

Aus den Standardabweichungen der Tabellen 41 und 42 ist zu entnehmen, daß die Kristallstruktur nicht sehr gut verfeinert werden konnte. Dennoch kann an den grundlegenden Aussagen, die aus dieser Strukturbestimmung abgeleitet werden können, nicht gezweifelt werden. Deshalb werden auch die Ergebnisse dieser Röntgenstrukturanalyse in die vergleichenden Betrachtungen aufgenommen.

Tab. 42: Bindungswinkel ($^{\circ}$) in der Verbindung **8**, der Mittelwert der beiden Moleküle I und II und die entsprechenden gemittelten Bindungswinkel W_{12357} der Verbindungen **1**, **2**, **3**, **5** und **7**.

Winkel	Molekül I	Molekül II	Mittelwert	W_{12357}
C-1-O-1-C-7	113.3(5) ^a	114.4(5)	113.8	112.56
C-2-O-2-H-02	131.4 ^b	136.7	134.8	-
C-3-O-3-C-6	111.1(7)	108.9(7)	110.0	109.28
C-1-O-4-C-4	106.4(7)	106.1(7)	106.2	109.72
C-5-O-5-H-05	117.9	107.0	112.4	-
O-1-C-1-O-4	111.4(7)	111.2(7)	111.3	112.18
O-1-C-1-C-2	105.2(6)	108.5(6)	106.8	107.88
O-4-C-1-C-2	106.6(8)	104.4(8)	105.5	104.70
O-1-C-1-H-1	106.6	110.9	108.8	-
O-4-C-1-H-1	110.6	108.2	109.4	-
C-2-C-1-H-1	116.3	113.5	114.9	-
O-2-C-2-C-1	110.8(7)	111.0(7)	110.9	111.74
O-2-C-2-C-3	112.6(8)	112.3(8)	112.4	111.56
C-1-C-2-C-3	101.8(8)	103.2(8)	102.5	102.62
O-2-C-2-H-2	107.1	103.6	105.4	-
C-1-C-2-H-2	112.3	113.2	112.8	-
C-3-C-2-H-2	112.4	113.8	113.1	-
O-3-C-3-C-2	110.8(7)	112.5(7)	111.6	112.76
O-3-C-3-C-4	105.5(7)	106.6(7)	106.0	107.32
C-2-C-3-C-4	104.3(7)	105.2(7)	104.8	103.62
O-3-C-3-H-3	110.8	108.0	109.4	-
C-2-C-3-H-3	105.9	107.6	106.8	-
C-4-C-3-H-3	119.4	117.1	118.2	-
O-4-C-4-C-3	105.9(7)	105.1(7)	105.5	106.86
O-4-C-4-C-5	106.6(6)	111.4(7)	109.0	111.72
C-3-C-4-C-5	107.7(8)	103.0(8)	105.4	103.72
O-4-C-4-H-4	114.0	114.6	114.3	-
C-3-C-4-H-4	112.8	113.3	113.0	-
C-5-C-4-H-4	109.4	108.9	109.2	-
O-5-C-5-C-4	105.1(7)	107.4(7)	106.2	111.44
O-5-C-5-C-6	110.0(7)	115.6(8)	112.8	111.88
C-4-C-5-C-6	98.8(7)	101.8(8)	100.3	102.24
O-5-C-5-H-5	109.0	107.4	108.2	-
C-4-C-5-H-5	115.8	115.2	115.5	-
C-6-C-5-H-5	117.1	109.7	113.4	-
O-3-C-6-C-5	107.2(7)	104.0(7)	105.6	105.14
O-3-C-6-H-61	112.2	108.9	110.6	-
C-5-C-6-H-61	108.4	110.8	109.6	-
O-3-C-6-H-62	110.3	110.4	110.4	-
C-5-C-6-H-62	108.8	114.4	111.6	-
H-61-C-6-H-62	109.8	108.3	109.0	-
O-1-C-7-H-71	109.3	108.8	109.0	-
O-1-C-7-H-72	111.3	109.0	110.2	-
H-71-C-7-H-72	108.9	108.1	108.5	-
O-1-C-7-H-73	109.7	110.0	109.8	-
H-71-C-7-H-73	107.5	110.3	108.9	-
H-72-C-7-H-73	110.0	110.6	110.3	-

^aStandartabweichungen in Klammern,

^bohne Standartabweichungen, weil die H-Atome nicht verfeinert wurden.

Die Abbildungen 28 und 29 auf Seite 121 zeigen Molekül I bzw. Molekül II der untersuchten Verbindung **8** in der SCHAKAL-Darstellung¹¹⁾. Aus diesen Abbildungen geht auch die Bezifferung der Atome hervor.

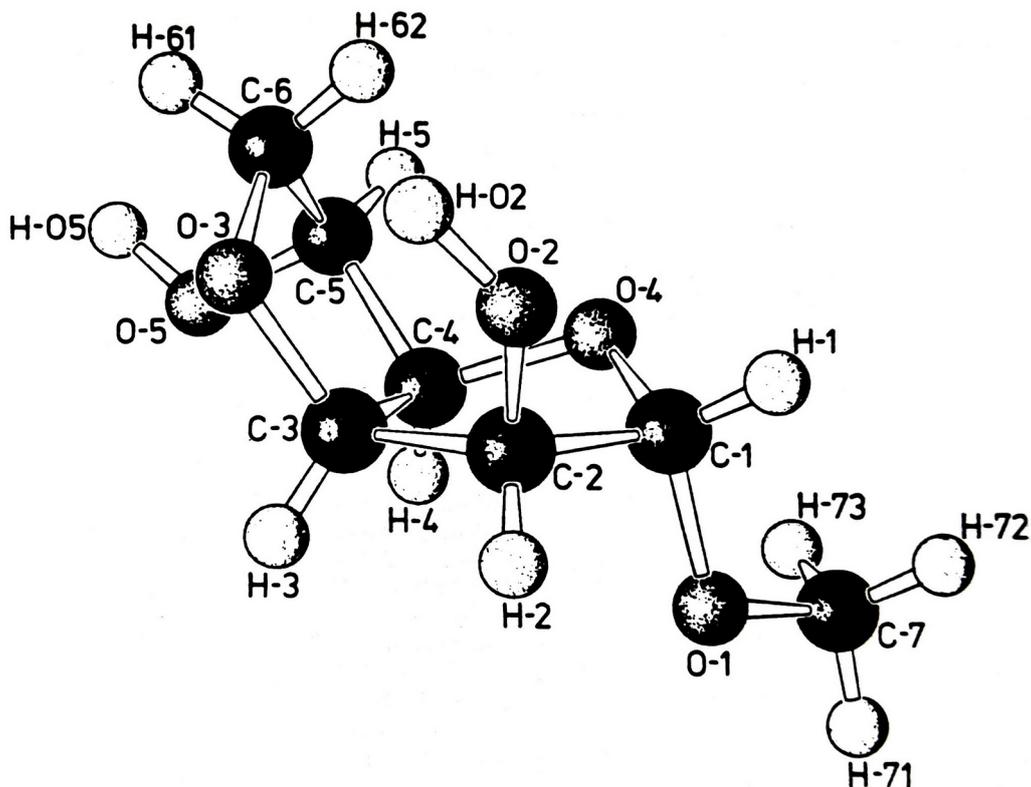


Abb. 28: SCHAKAL-Darstellung¹¹⁾ und Bezeichnung der Atome von Molekül I der Verbindung Methyl-3,6-anhydro- β -L-gulofuranosid (8).

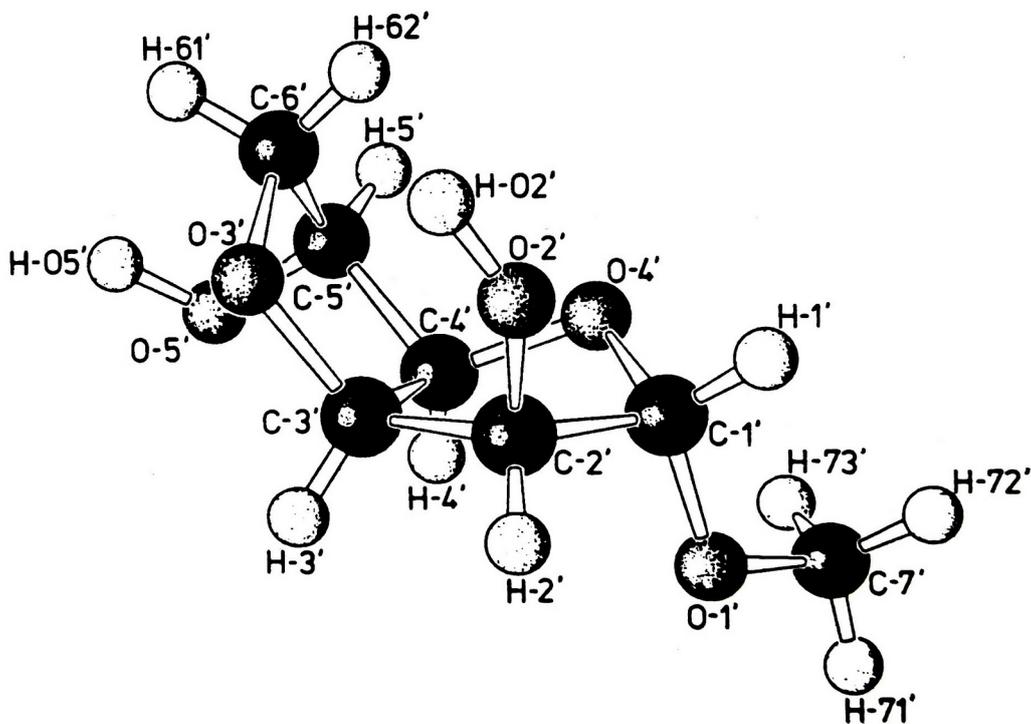


Abb. 29: SCHAKAL-Darstellung¹¹⁾ und Bezeichnung der Atome von Molekül II der Verbindung Methyl-3,6-anhydro- β -L-gulofuranosid (8).

Die Tabelle 43 enthält schließlich die beobachteten Torsionswinkel der Verbindung **8**. In dieser Tabelle wurde auf eine Mittelwertbildung und einen Vergleich mit den fünf bereits publizierten Isomeren verzichtet, weil die Torsionswinkel wegen der unterschiedlichen Konformationen doch zu verschieden sind.

Tab. 43: Torsionswinkel (°) der Verbindung **8**.

<i>Torsionswinkel</i>	<i>Molekül I</i>	<i>Molekül II</i>	<i>Torsionswinkel</i>	<i>Molekül I</i>	<i>Molekül II</i>
C-7-O-1-C-1-O-4	62.8	61.0	O-2-C-2-C-3-H-3	-120.1	-120.7
C-7-O-1-C-1-C-2	177.9	175.2	C-1-C-2-C-3-O-3	-118.5	-121.4
C-7-O-1-C-1-H-1	-58.0	-59.5	C-1-C-2-C-3-C-4	-6.1	-5.8
C-1-O-1-C-7-H-71	179.8	177.7	C-1-C-2-C-3-H-3	121.3	119.8
C-1-O-1-C-7-H-72	59.5	60.0	H-2-C-2-C-3-O-3	121.2	115.6
C-1-O-1-C-7-H-73	-62.5	-61.4	H-2-C-2-C-3-C-4	-126.4	-128.8
H-02-O-2-C-2-C-1	124.9	116.6	H-2-C-2-C-3-H-3	1.0	-3.2
H-02-O-2-C-2-C-3	11.7	1.7	O-3-C-3-C-4-O-4	101.1	101.1
H-02-O-2-C-2-H-2	-112.4	-121.6	O-3-C-3-C-4-C-5	-12.7	-15.6
C-6-O-3-C-3-C-2	104.1	105.5	O-3-C-3-C-4-H-4	-133.6	-133.1
C-6-O-3-C-3-C-4	-9.0	-9.3	C-2-C-3-C-4-O-4	-15.8	-18.5
C-6-O-3-C-3-H-3	-138.6	-135.9	C-2-C-3-C-4-C-5	-129.5	-135.3
C-3-O-3-C-6-C-5	27.6	31.2	C-2-C-3-C-4-H-4	109.6	107.3
C-3-O-3-C-6-H-61	146.5	149.4	H-3-C-3-C-4-O-4	-134.6	-137.8
C-3-O-3-C-6-H-62	-90.7	-91.9	H-3-C-3-C-4-C-5	111.7	105.4
C-4-O-4-C-1-O-1	75.7	75.6	H-3-C-3-C-4-H-4	-9.2	-12.0
C-4-O-4-C-1-C-2	-38.6	-41.2	O-4-C-4-C-5-O-5	160.0	159.4
C-4-O-4-C-1-H-1	-165.9	-162.3	O-4-C-4-C-5-C-6	-86.3	-78.8
C-1-O-4-C-4-C-3	34.0	37.1	O-4-C-4-C-5-H-5	39.6	39.8
C-1-O-4-C-4-C-5	148.6	147.9	C-3-C-4-C-5-O-5	-86.6	-88.4
C-1-O-4-C-4-H-4	-90.6	-87.9	C-3-C-4-C-5-C-6	27.0	33.4
H-05-O-5-C-5-C-4	167.1	131.1	C-3-C-4-C-5-H-5	153.0	152.0
H-05-O-5-C-5-C-6	61.6	18.5	H-4-C-4-C-5-O-5	36.4	32.1
H-05-O-5-C-5-H-5	-68.1	-104.2	H-4-C-4-C-5-C-6	150.0	153.9
O-1-C-1-C-2-O-2	148.5	148.3	H-4-C-4-C-5-H-5	-84.0	-87.5
O-1-C-1-C-2-C-3	-91.6	-91.2	O-5-C-5-C-6-O-3	77.2	76.3
O-1-C-1-C-2-H-2	28.9	32.2	O-5-C-5-C-6-H-61	-44.2	-40.5
O-4-C-1-C-2-O-2	-93.0	-93.0	O-5-C-5-C-6-H-62	-163.5	-163.3
O-4-C-1-C-2-C-3	26.9	27.5	C-4-C-5-C-6-O-3	-32.5	-39.6
O-4-C-1-C-2-H-2	147.3	150.9	C-4-C-5-C-6-H-61	-153.9	-156.5
H-1-C-1-C-2-O-2	30.8	24.6	C-4-C-5-C-6-H-62	86.7	80.8
H-1-C-1-C-2-C-3	150.7	145.1	H-5-C-5-C-6-O-3	-157.6	-162.2
H-1-C-1-C-2-H-2	-88.9	-91.5	H-5-C-5-C-6-H-61	81.0	81.0
O-2-C-2-C-3-O-3	0.2	-1.8	H-5-C-5-C-6-H-62	-38.3	-41.7
O-2-C-2-C-3-C-4	112.5	113.8			

Die Betrachtung der Bindungslängen in der Tabelle 41 (Seite 119) zeigt die für Kohlenhydrate typische Größenordnung der C-C, C-O und C-H Bindungen. Wie für Glykoside zu erwarten¹⁵³⁾, sind die Abstände C-1-O-1 und C-1-O-4 verkürzt. Allerdings liegen die Abstände C-1-O-1 in den Molekülen I und II weit ($\approx 3\sigma$) vom Mittelwert 141.1 pm entfernt. Die Ursache hierfür ist sehr wahrscheinlich in der schlechten Kristallqualität der Verbindung **8** zu suchen.

Die Bindungswinkel weichen im Furanoseil deutlich vom idealen Tetraederwinkel ab und weisen mit ihrer generellen Verkleinerung auf ein gewisses Maß an Ring- und Torsionsspannung hin. Auch der Anhydroring ist in allen Winkeln entsprechend gespannt. Im Molekül I beträgt der Winkel C-4 – C-5 – C-6 sogar lediglich nur 98.8°.

5.3 Vergleich der Ringkonformationen

Die jeweiligen Ringkonformationen in den Furanose- und Anhydro-Ringen der Moleküle I und II lassen sich aus den Torsionswinkeln der Tabelle 43 oder besser aus den "Puckering-Parametern" nach *Cremer* und *Pople*¹³²⁾ ablesen. In der Tabelle 44 sind daher die "Puckering-Parameter" der Oxalanringe zusammen mit den bereits untersuchten fünf Methyl-3,6-anhydrofuranosiden angegeben.

Tab. 44: "Puckering-Parameter" der Oxalanringe in den Verbindungen **1**, **2**, **3**, **5**, **7** und **8**.

Verbindung	Furanosering (O-4-C-1-C-2-C-3-C-4)		Anhydroring (O-3-C-6-C-5-C-4-C-3)	
	Q (pm)	ϕ (°)	Q (pm)	ϕ (°)
1	0.305	241.0	0.272	245.8
2	0.295	252.4	0.293	249.7
3	0.329	249.0	0.330	251.0
5	0.366	16.0	0.377	227.4
7	0.389	57.3	0.405	57.6
8 (Molekül I)	0.343	11.1	0.319	239.1
8 (Molekül II)	0.369	9.1	0.384	240.5

Aus dieser Tabelle 44 ergibt sich, daß die Gesamtdeformation (ausgedrückt durch den Parameter Q [in pm]) der Oxalanringe, also sowohl der Furanose- als auch der Anhydroringe, vergleichsweise gering ist. Weiterhin kann generell festgestellt werden, daß die Verbindungen **1**, **2** und **3** mit *R*-Konfiguration an C-1 deutlich abgeflachter sind, als die Anomeren **5**, **7** und **8** mit *S*-Konfiguration am Anomeren Zentrum. Die einzige Ausnahme bildet der Anhydroring des Moleküls I in der Verbindung **8**.

Die Konformationen der Furanoseringe der β -D- bzw. α -L-Anomeren **1**, **2** und **3** sind relativ ähnlich. **2** zeigt eine nahezu ideale E_2 -Konformation mit $\phi = 252.4^\circ$, während **3** mit $\phi = 249.0^\circ$ etwas und **1** mit $\phi = 241.0^\circ$ stärker in Richtung der 1T_2 -Konformation deformiert ist. In diesen Konformationen nimmt das Aglykon eine quasi-axiale Position ein, was auf den Anomeren Effekt¹⁵⁴⁾ zurückgeführt werden kann. *Köll et al.*¹⁴⁷⁾ hatte aus ${}^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen in Lösungen eine Population des Konformationsbereiches $E_0 \rightleftharpoons {}^1T_0 \rightleftharpoons {}^1E$ für Isomere dieser Verbindungsklasse mit β -D-*gluco*-, α -L-*ido*-, β -D-*manno*- und α -L-*gulo*-Konformation wahrscheinlich gemacht. Aufgrund der vorliegenden röntgenographischen Konformationsuntersuchungen muß aber angenommen werden, daß möglicherweise in Lösung auch der benachbarte Bereich ${}^1T_2 \rightleftharpoons E_2$ besetzt wird. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Konformationen sind – wie schon erwähnt – wegen der relativ geringen Gesamtdeformation der Furanoseringe vergleichsweise klein.

Auch die Konformation der Furanoseringe der α -D- bzw. β -L-Anomeren **5**, **7** und **8** sind ziemlich ähnlich. Die Furanosering-Konformationen in **5** und in beiden Molekülen

von **8** liegen relativ gut in dem alternativen Konformationsbereich ${}^{\circ}E = {}^{\circ}T_1 = E_1$, wie aufgrund von ${}^1\text{H-NMR}$ -Messungen vorhergesagt¹⁴⁷⁾ wurde. Tatsächlich wird in **5** eine fast ideale ${}^{\circ}T_1$ -Konformation im Kristall gefunden. Die Furanoseringe der beiden unabhängigen Moleküle in **8** besitzen eine Konformation, die stärker in Richtung ${}^{\circ}E$ verzerrt sind. Der Furanosering in **7** hingegen zeigt die größte Abweichung von allen vier φ -Werten und liegt auch am weitesten vom vorhergesagten Konformationsbereich ${}^{\circ}E = {}^{\circ}T_1 = E_1$ entfernt. Seine Konformation entspricht einer 2T_1 -Konformation, die etwas nach 2E abweicht. Der Furanosering in **7** gleicht damit prinzipiell mehr den alternativen Konformationen der Isomeren **1**, **2** und **3**. Aber auch hier befindet sich das Aglykon entsprechend den Auswirkungen des Anomeren Effektes¹⁵⁴⁾ in einer quasi-axialen Stellung. Die Ursache für die abweichende Konformation des Furanoserings in **7** dürfte in der relativ starken intramolekularen Wasserstoffbrücke zwischen H-02 und O-5¹⁴⁵⁾ liegen.

Die Anhydroringe in allen sechs röntgenographisch untersuchten Methyl-3,6-anhydrohexofuranosiden zeigen bis auf das Isomere **7** ebenfalls relativ ähnliche Geometrien. Es wird eine Konformation eingenommen, bei der C-6 nach innen zeigt (alte Bezeichnung: C-6 *endo*; siehe Seite 108). Die Konformationen liegen zwischen E_2 und 1T_2 , wobei C-6 oberhalb der besten Ebene durch die übrigen Atome liegt. Diese Konformation war auch aus den ${}^1\text{H-NMR}$ Messungen von Köll *et al.*¹⁴⁷⁾ an allen acht Isomeren gefolgert worden. Dies gilt auch für das Isomer **7**, das - wie aus Tabelle 44 folgt - im Kristall jedoch abweichende Konformation zeigt. Hier steht C-6 *exo* orientiert. Auch in diesem Falle dürfte die intramolekulare Wasserstoffbrücke zwischen H-02 und O-5 für die im Anhydroring in **7** abweichende Konformation verantwortlich sein.

Die glykosidische Methylgruppe C-7 steht in allen in dieser Arbeit untersuchten Methyl-3,6-anhydrohexofuranosiden *gauche* orientiert. Die jeweiligen Torsionswinkel C-7 – O-1 – C-1 – O-4 betragen: -64.7° (in **1**), -68.6° (in **2**), -73.7° (in **3**), $+69.5^{\circ}$ (in **5**), $+62.7^{\circ}$ (in **7**) und $+62.8^{\circ}$ bzw. $+61.0^{\circ}$ (in **8**). Die Orientierung des Aglykons entspricht damit auch den Erfordernissen des Exo-Anomeren-Effektes^{153,155)}.

5.4 Wasserstoffbrückenbindungen in Methyl-3,6-anhydrofuranosiden

Wie in praktisch allen Kohlenhydraten mit freien Hydroxylgruppen werden die Moleküle der röntgenographisch untersuchten Substanzen im Kristall durch ein Netz von Wasserstoffbrücken zusammengehalten¹⁵⁶⁾. In der nachfolgenden Tabelle 45 sind lediglich die starken Wasserstoffbrückenbindungen mit H···O-Abständen kleiner 220 pm und O-H-O-Bindungswinkeln größer 153° aufgeführt. Folgt man jedoch den Kriterien von *Jeffrey* und *Takagi*¹⁵⁶⁾, so sind sogar Wechselwirkungen bis zu einem maximalen H···O-Abstand von 315 pm noch signifikant. In der Tabelle 45 und in diesem Kapitel werden alle symmetrieverwandten Atome unabhängig von der tatsächlichen Symmetrieeoperation durch einen Stern (*) oder (**) gekennzeichnet, um sie von der Atombezeichnung (') für das Molekül II zu unterscheiden.

Tab. 45: Wasserstoffbrücken, Abstände, Winkel und Bindungstyp nach *Jeffrey* und *Takagi*¹⁵⁶⁾ in den Verbindungen **1**, **2**, **3**, **5**, **7** und **8**.

Verbindung	H-Brücke	Abstand O-H (pm)	Abstand H···O (pm)	Winkel O-H···O (°)	Typ
1	O-2-H-02···O-5*	80.5	196.8	168.2	IVB
	O-5-H-05···O-3*	74.1	199.3	159.6	IVA
2	O-2-H-02···O-5*	79.1	204.7	175.2	IB
	O-5-H-05···O-1*	87.1	200.5	170.1	IIA
3	O-2-H-02···O-5*	94.6	219.8	170.0	VB
	O-5-H-05···O-3*	96.5	190.1	164.3	VIA
5	O-2-H-02···O-2**	106.8	176.7	153.5	IVA
	(O-2*-H-02*···O-2)	"	"	"	IVA
	O-5-H-05···O-5**	78.9	204.1	153.6	IVA
	(O-5*-H-05*···O-5)	"	"	"	IVA
7	O-2-H-02···O-5*	81.1	197.7	165.7	VIA
	O-5-H-05···O-2*	80.3	198.0	161.1	IVA
8 Molekül I	O-2-H-02···O-3*	100.0	191.1	157.6	IVB
	O-5-H-05···O-2'	98.6	183.5	172.2	IA
8 Molekül II	O-2'-H-02'···O-3'*	93.5	202.9	170.4	IVA
	O-5'-H-05'···O-5*	100.0	187.8	163.5	IB

Bei genauerer Inspektion der Tabelle 45 fällt auf, daß starke Wasserstoffbrücken zu den Atomen O-4 *nicht* ausgebildet werden. Zu den Atomen O-1 ergibt sich nur eine starke Wechselwirkung. Werden allerdings H···O-Abstände bis 315 pm in die Betrachtungen mit einbezogen, so ergeben sich durchaus Kontakte zu diesen Atomen. In den nachfolgenden Absätzen werden die Bindungstypen nach *Jeffrey* und *Takagi*¹⁵⁶⁾, die in der letzten Spalte der Tabelle 45 angegeben sind, ausführlicher beschrieben. Dabei unterscheiden sich die Typen A und B dadurch, daß im ersten Fall der Sauerstoff auch Akzeptor einer H-Brücke ist, bei B dagegen lediglich nur Donor.

In der Verbindung **1** finden sich neben den in der Tabelle 45 angegebenen starken Brücken schwächere Wechselwirkungen von H-02 zu O-4* (Abstand 297.6 pm) und von H-05 zu O-2* (Abstand 296.1 pm). Beide Brücken sind also dem Typ "unsymmetrisch gegabelt" zuzuordnen.

Demgegenüber finden sich in **2** nur einfache Wechselwirkungen wie in der Tabelle 45 angegeben. Nach der Klassifizierung von Jeffrey und Takagi¹⁵⁶⁾ gehört die erste Wechselwirkung zum Typ IB und die zweite zum Typ IIA.

Auch in **8** werden, wie in **1**, neben den in der Tabelle angegebenen starken Wasserstoffbrücken schwächere Wechselwirkungen gefunden, nämlich von H-05 zu O-2* (Abstand 274.1 pm). Darüberhinaus fällt aber auch der intramolekulare Abstand H-05 zu O-4 mit 271.1 pm in den oben definierten Bereich von Wechselwirkungen. Dies wäre ein in der Publikation von Jeffrey und Takagi¹⁵⁶⁾ nicht beschriebener neuer Typ, der als "unsymmetrisch dreigegabelt" (engl. *unsymmetrical trifurcated*), Typ VIA, zu klassifizieren wäre. Dieser sehr seltene Typ wurde erst in jüngster Zeit auch in Saccharose^{157,158)} und Methyl- β -D-ribopyranosid¹⁵⁸⁾ identifiziert. Auch H-02 zeigt neben der angegebenen starken Brücke zu O-5* schwächere intramolekulare Wechselwirkungen zu O-3. Deswegen gehört diese von H-02 ausgehende Brücke somit zum Typ VB ("unsymmetrisch gegabelt"; O-2 kein Akzeptor).

In **5** findet sich ein Netz starker Wasserstoffbrücken mit dreizähliger Symmetrie entlang der beiden 3_1 -Schraubenachsen, die parallel zur c-Achse verlaufen. Die erste unendliche Spiralkette von H-Brücken wird aus den Atomen H-02 und O-2** sowie H-02* und O-2 gebildet. Analog bildet sich die zweite Kette aus den Atomen H-05 und O-5** sowie H-05* und O-5. Aber auch hier gibt es weitere schwächere Wechselwirkungen von H-02 zu O-1** (Abstand 230.9 pm) und von H-05 zu O-4* (Abstand 267.3 pm). Beide Bindungen sind also ebenfalls als unsymmetrisch gegabelt zu klassifizieren (Typ IVA).

In **7** schließlich findet sich neben der starken intermolekularen Brücke von H-05 zu O-2*, die aufgrund einer weiteren intramolekularen Wechselwirkung von H-05 zu O-4 (Abstand 260.7 pm) dem Typ IVA zuzurechnen ist, eine starke intramolekulare Brücke von H-02 zu O-5. Diese Brücke ist wahrscheinlich die Ursache für die etwas abweichende Konformation des Furanoserings und die völlig abweichende C-6-*exo*-Konformation des Anhydroringes (siehe Tabelle 44, Seite 123). Eingehendere Betrachtung zeigt jedoch, daß H-02 darüberhinaus auch intramolekular mit O-3 (Abstand 254.3 pm) und O-4 (Abstand 274.7 pm) in Wechselwirkung steht. Auch diese Bindung wäre somit dem außergewöhnlichen Typ VIA "unsymmetrisch dreigegabelt" zuzuordnen.

Im Molekül I der Verbindung **8** findet sich neben der starken Wechselwirkung, die in der Tabelle 46 angegeben ist, eine weitere intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung von H-02 zu O-3 (Abstand 237.5 pm). Diese Bindung ist damit dem Typ IVB zuzuordnen. Auch im Molekül II findet sich noch eine weitere intramolekulare Wechselwirkung von H-02' zu O-3' (Abstand 244.6 pm). Da das Sauerstoffatom O-2' des Moleküls II

gleichzeitig Akzeptor ist, gehört damit diese Bindung zum Typ IVA.

Neben der Beschreibung der tatsächlichen Bindungstypen ist aber vor allem auch die Anordnung der starken Wasserstoffbrücken untereinander und die Verknüpfung der Moleküle in der Elementarzelle von besonderem Interesse. In der nachfolgenden Abbildung 30 ist daher das Netz der stärkeren Wasserstoffbrücken (< 203 pm) in die Zeichnung der Elementarzelle von **8** eingezeichnet.

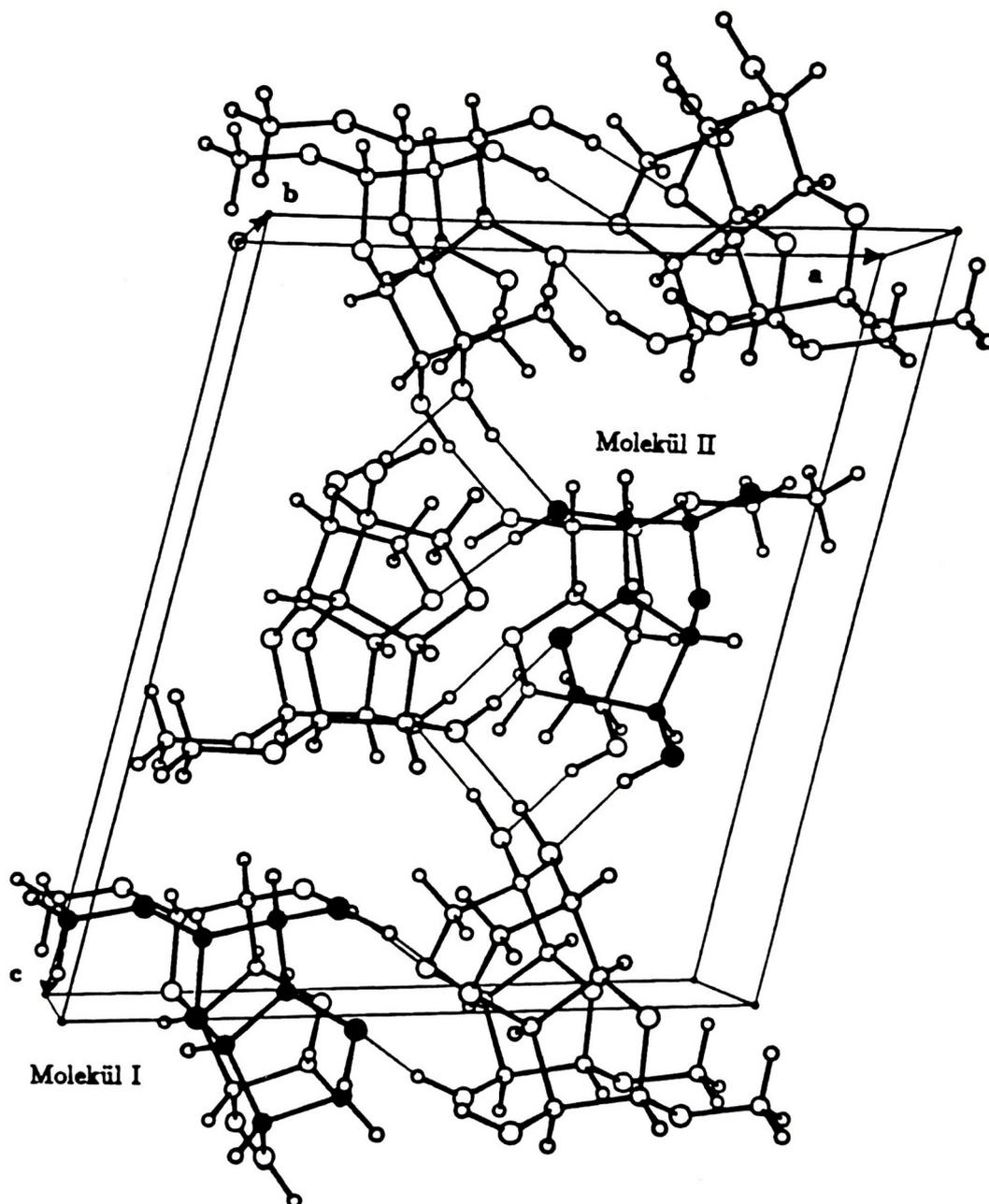


Abb. 30: ORTEP-Plot¹⁰⁾ der Elementarzelle der Verbindung Methyl-3,6-anhydro- β -L-gulofuranosid (**8**). Die beiden Moleküle I und II, die die asymmetrisch Einheit bilden, sind schwarz gezeichnet.

Die Abbildung 30 zeigt einen perspektivischen Anblick der Elementarzelle der Verbindung **8** entlang der kurzen b-Achse. In diese Zeichnung sind zwei Schichten von Molekülen übereinander dargestellt, um die Verknüpfung der Moleküle durch starke Wasserstoffbrücken besser zeigen zu können. In der Mitte der a-Achse und in der Mitte der Elementarzelle verlaufen jeweils 2_1 -Schraubenachsen parallel zur b-Achse, die die Moleküle I und II in sich überführen. Die Abbildung zeigt deutlich, wie die Moleküle um diese 2_1 -Schraubenachsen herum über spiralförmig angeordnete starke Wasserstoffbrücken zusammengehalten werden. Durch diese Verknüpfung der Moleküle entsteht eine unendliche Kette entlang der b-Achse. Im Molekül I wird diese Kette durch den Typ IVB gebildet, weil das Sauerstoffatom O-2 lediglich nur Donor ist und noch die intramolekulare Wechselwirkung von H-02 zu O-3 besteht. Dagegen wird die entsprechende Kette in den Molekülen II durch den Typ IVA aufgebaut, weil hier O-2' auch Akzeptor für die Wechselwirkung von H-05 des Moleküls I ist und ebenfalls im Molekül II noch die intramolekulare Wechselwirkung von H-02' zu O-3' besteht.

Dieser Typ IVA ist weiterhin dafür verantwortlich, daß sich unendliche Ketten von Wasserstoffbrücken auch in Richtung der c-Achse ausbilden. Diese Brücken werden durch fast quadratische Wechselwirkungen hervorgerufen, die nicht spiralförmig in Richtung der b-Achse angeordnet sind. Gebildet werden diese Ketten durch den Typ IA und IB, den O-5 ist auch Akzeptor für die Wasserstoffbrücke von H-05' des Moleküls II. Dagegen ist O-5' lediglich Donor der starken Wechselwirkung von H-05' zu O-5 des Moleküls I.

In Richtung der a-Achse ergeben sich keine molekularen Kontakte über Wasserstoffbrücken. In dieser Richtung werden die Moleküle I und II nur durch Van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten.

6 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird über die Entwicklung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse im Fachbereich Chemie der Universität Hamburg berichtet. Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse ist eine moderne und leistungsfähige analytische Methode, die besonders für einen Fachbereich Chemie von eminenter Wichtigkeit ist. Kein Teilbereich der Chemie ist so sehr vom Fortschritt der elektronischen Datenverarbeitung abhängig wie die auf Beugung basierende Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von Molekülverbindungen. Weiterhin ist aber auch ein erfolgreiches Zusammenspiel aller Komponenten und eine fruchtbare Zusammenarbeit aller Disziplinen von entscheidender Bedeutung.

Die Entwicklung der Röntgenstrukturanalyse im Fachbereich Chemie wurde im wesentlichen durch die Beschaffung und Bereitstellung von geeigneter Hardware bestimmt, nämlich von den computergesteuerten Einkristall-Diffraktometern HILGER & WATTS (Y290) und SYNTEX $P2_1$ und von den leistungsfähigen Großrechnern TELEFUNKEN TR 440 und SIEMENS 7.882 im Regionalen Rechenzentrum der Universität Hamburg.

Der erste Teil der Arbeit beschreibt den Aufbau und die Entwicklung, sowie das Zusammenspiel der beiden in der Abteilung für Spezielle Anorganische und Analytische Chemie installierten Einkristall-Diffraktometer. Für das inzwischen 15 Jahre alte HILGER & WATTS (Y290) Diffraktometer wurde nach einem Totalausfall im August 1981 der Steuerrechner PDP8/E beschafft und in das System eingebaut. Weiterhin wurde für diesen Rechner ein neues Programm für die Datensammlung geschrieben, das den vorgegebenen Hardware-Änderungen Rechnung trägt. Schließlich wurde ein völlig neues Datenreduktions-System mit Datentransfer und -sicherung entwickelt, das zusammen mit dem Programmsystem SHELX-76 erlaubt, numerische Absorptionskorrekturen durchzuführen. Von November 1982 bis Ende 1984 wurden mit diesem Diffraktometersystem 44 Messungen mit über 170 000 Reflexen durchgeführt.

Im Jahre 1977 konnte ein SYNTEX $P2_1$ (FORTRAN) Diffraktometer beschafft werden. Die hierfür erworbene Steuer- und Meß-Software hat sich durchaus bewährt, so daß nur geringfügige Änderungen vorgenommen werden mußten. Allerdings zeigten die für Datenmduktionszwecke verwendeten Programme TAPER, AVEX und GECOR der Syntex XTL-Software erhebliche Nachteile. Daher mußte auch für das SYNTEX $P2_1$ Diffraktometer ein neues Datentransfer und Datensicherungssystem entwickelt werden. Auf diesem Diffraktometer wurden von Mai 1977 bis Ende 1984 weit über 400 Einkristalle mit über 1.5 Millionen Reflexen vermessen. Es ist damit das Hauptmeßgerät auf dem Gebiet der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse im Fachbereich Chemie der Universität Hamburg.

Durch geeignete Aufstellung beider Diffraktometer-Systeme in einem klimatisierten Meßraum konnte die Leistungsfähigkeit des HILGER & WATTS (Y290) Systems ab 1979 weiter erheblich gesteigert werden, was wiederum den Großrechner TR 440 stark belastete. Auch nach Einbau eines zweiten Prozessors in das System TR 440 konnten

diese Schwierigkeiten nicht beseitigt werden. Erst die Installation des neuen Großrechners SIEMENS 7.882 im August 1982 führte ab Januar 1983 zu einer spürbaren Verbesserung dieser Situation.

Die Auswertung von Diffraktometermessungen erfordert umfangreiche Software, besonders zur Lösung des Phasenproblems und zur Verfeinerung der Kristall- und Molekülstrukturen. In der Regel werden auch heute noch solche Auswerte-Systeme auf Großrechnern installiert. Für die Lösung des Phasenproblems wurden die neuen Programmsysteme SHELXS-84, PATSEE und MITHRIL beschafft und ab Sommer 1984 auf dem Großrechner SIEMENS 7.882 zur Verfügung gestellt. Seit der Implementierung dieser Programmsysteme gibt es im Fachbereich Chemie der Universität Hamburg keine "Problemstrukturen" mehr.

Auch nach einer erfolgreichen Lösung und Verfeinerung einer Kristall- und Molekülstruktur ist gerade heutzutage wichtige Software erforderlich. Dazu gehören: Einfach zu bedienende Zeichen- und Modellbau-Programme und (möglichst interaktive) Auswerteprogramme für Abstände, Winkel, Torsionswinkel, beste Ebenen und "Puckering"-Parameter, wobei alle Werte auch mit Standardabweichungen ausgegeben werden müssen. Weiterhin gehören dazu aber auch Programme zur Dokumentation von gelösten und publizierten Kristall- und Molekülstrukturen und Systeme zum Editieren von Dateien, die Hinterlegungsdaten drucken und Atomparametertabellen auflisten. Schließlich sind Datenbank-Systeme für die Diskussion der Ergebnisse und das Vergleichen mit bereits gelösten Strukturen erforderlich.

Am Ende des ersten Teils dieser Arbeit werden die für den neuen Großrechner SIEMENS 7.882 beschafften Programmsysteme beschrieben. Von besonderer Bedeutung ist dabei das Cambridge File, das mit einem Umfang von 90 Mbyte vollständig auf dem Plattenspeicher (LFD550) des Fachbereichs Chemie gespeichert werden konnte. Damit ist es möglich, "on-line" Recherchen in einer Datenbank des Fachbereichs Chemie durchzuführen. Weiterhin wurde besonders darauf geachtet, daß für alle Programme ausführliche Benutzermanuals mit vollständigen Eingabebeispielen zur Verfügung stehen.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wird anhand von Strukturuntersuchungen an zwei Substanzklassen beschrieben, wie mit dem entwickelten System im einzelnen gearbeitet werden kann. Aus dem Bereich der Bioanorganischen Chemie/Biochemie wurden vier Derivate des Vitamins B₁₂ röntgenographisch untersucht. Das Vitamin B₁₂ gehört zu den Verbindungen, deren Strukturaufklärung mit den üblichen Abbaumethoden nicht gelang. Erst die Durchführung vollständiger, dreidimensionaler Röntgenstrukturanalysen durch *D. C. Hodgkin* erlaubte die Aufstellung einer detaillierten Strukturformel des Vitamin B₁₂.

Beim Faktor A (2-Methyladeninyl-cyanocobamid) und der Cobalamin-monocarbonsäure (E₂ bzw. cms₁) wurde die Frage der Konstitution dieser Verbindungen geklärt. Es zeigt sich, daß beide Verbindungen dem Vitamin B₁₂ sehr ähnlich sind. Im Faktor A

ist die Base (2-Methyladenin) über das Stickstoffatom NB9 und nicht über das Atom NB3 an das Cobaltatom gebunden. In der Cobalamin-monocarbonsäure konnte wahrscheinlich gemacht werden, daß die Carboxylgruppe in der b-Seitenkette sitzt. Damit erfolgt der Säureangriff des Cyanocobalamins wahrscheinlich an dieser Stelle.

Weiterhin wurden die beiden erstmals von *R. Bieganski* dargestellten Phosphito-Derivate strukturanalytisch vollständig charakterisiert. Dabei handelt es sich um die Verbindungen Dimethylphosphito-P'-cobalamin und Fluoromethylphosphito-P'-cobalamin. Die Struktur des Dimethylphosphito-P'-cobalamins konnte dabei bis zu einem R -Wert von $R = 0.107$ bzw. $R_w = 0.088$ für 5545 Diffraktometerdaten anisotrop verfeinert werden. Eine solche Genauigkeit in der Strukturverfeinerung von Vitamin B₁₂-Derivaten ist bisher nicht erreicht worden.

Im Rahmen röntgenographischer Konformationsanalysen an verschiedenen Anhydro- und Dianhydrozuckern wurde - in Zusammenarbeit mit *P. Köll* von der Universität Oldenburg - die Klasse der 3,6-Anhydrohexofuranosen untersucht. Von acht möglichen isomeren Methyl-3,6-anhydrohexofuranosiden wurden sechs röntgenographisch bestimmt. In allen Fällen konnte die durch ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen wahrscheinlich gemachte quasi-axiale Orientierung des Aglykons bestätigt werden. Die Ringkonformationen der sechs untersuchten Verbindungen werden angegeben und miteinander verglichen. Die Wasserstoffbrückenbindungen in den Verbindungen werden detailliert beschrieben und die Bindungstypen nach *Jeffrey* und *Takagi* klassifiziert.

7 Literaturverzeichnis

1. a) *M. v. Laue*,
Eine quantitative Prüfung der Theorie für die Interferenz-Erscheinung bei Röntgenstrahlen. Sitzungsberichte der mathematisch-physikalischen Klasse der Königlich Bayerischen Akademie der Wissenschaften zu München, 1912, 363-373;
Nachdruck in Naturwiss. (1952) 368-372
b) *W. Friedrich, P. Knipping, M. v. Laue*,
Interferenz-Erscheinung bei Röntgenstrahlen. Sitzungsberichte der mathematisch-physikalischen Klasse der Königlich Bayerischen Akademie der Wissenschaften zu München, 1912, 303-322;
Nachdruck in Naturwiss. (1952) 361-367
2. a) *W. L. Bragg*,
The structure of some crystals as indicated by their diffraction of x-rays.
Proc. Roy. Soc. (London) (A) **89**, 248-277 (1913)
b) *W. H. Bragg, W. L. Bragg*,
The structure of diamond.
Proc. Roy. Soc. (London) (A) **89**, 277-291 (1913)
3. *P. P. Ewald*,
Das "reziproke Gitter" in der Strukturtheorie.
Z. Krist. (A) **56**, 129—156 (1921)
4. a) *R. J. Havighurst*,
The distribution of diffracting power in sodium chloride.
Proc. Nat. Acad. Sci. **11**, 502-507 (1925)
b) *W. L. Bragg*,
The determination of parameters in crystal structures by means of *Fourier* series.
Proc. Roy. Soc. (London) (A) **123**, 537—559 (1929)
c) *J. M. Robertson*, J. Chem. Soc. **1195**, 615 (1935)
d) *J. M. Robertson*, J. Chem. Soc. **1195**, 1209 (1936)
5. a) *A. L. Patterson*, Phys. Rev. **46**, 372-376, (1934)
b) *A. L. Patterson*, Z. Kristallogr. **90**, 517 (1935)
6. a) *D. Sayre*,
Acta Cryst. **5**, 60 (1952)
b) *H. A. Hauptman, J. Karle*,
Solution of the Phase Problem, I. The Centrosymmetric Crystal,
ACA Monograph No. 3, Sept. 1953;
Polycrystal Book Service, Pittsburgh, PA, U.S.A.
c) *H. A. Hauptman, J. Karle*, Acta Cryst., **9**, 45 (1956)
d) *H. A. Hauptman, J. Karle*, Acta Cryst., **9**, 635 (1956)
7. *D. C. Hodgkin, J. Lindsay, R. A. Sparks, K. N. Trueblood, J. G. White*,
Proc. Roy. Soc. **A**, **266**, 494 (1962).

8. *G. Dodson, J. P. Glusker, D. Sayre*, eds.,
Structural studies on molecules of biological interest,
A volume in honour of *Dorothy Hodgkin*, I History, 5-43,
Oxford University Press, Oxford 1981
9. *J. M. Bijvoet, A. F. Peerdeman, A. J. van Bommel*,
Nature (London) **168**, 271 (1951)
10. *C. K. Johnson*,
ORTEP, ORNL-3794, revised, Oak Ridge National Laboratory,
Oak Ridge, TN, USA 1966
11. *E. Keller*,
SCHAKAL, *Chem. Unserer Zeit*, **14**, 56 (1980)
12. *H. Boysen, F. Frey, H. Jagodzinski*,
The Rigaku Journal, Vol. 1, No. **2**, 3 (1984)
13. a) *D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, J. W. Cahn*,
Phys. Rev. Lett. **53**, 1951 (1984)
b) *D. Levine, P. Steinhardt*,
Phys. Rev. Lett. **53**, 2477 (1984)
14. *J. P. Glusker, K. N. Trueblood*,
Crystal Structure Analysis: A Primer,
Oxford University Press, 1972
15. *P. Coppens*, *Angew. Chem.* 89, **33** (1977)
16. *K. Angermund, K. H. Claus, R. Goddard, C. Krüger*,
Angew. Chem. 97, 241 (1985)
17. *A. Gieren, W. Hoppe*,
Z. Anal. Chem. **273**, 374 (1975)
18. *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vols. 1-4,
The Kynoch Press, Birmingham 1965-1974
International Tables for Crystallography, Vol. **A**,
D. Reidel Publishing Company, Dordrecht 1983
19. *G. H. Stout, L. H. Jensen*,
X-Ray Structure Determination,
Macmillan, New York 1968
20. *E. R. Wölfel*,
Theorie und Praxis der Röntgenstrukturanalyse,
Vieweg, Braunschweig 1981
21. *M. M. Woolfson*,
An Introduction to X-Ray Crystallography,
Cambridge University Press, Cambridge 1978
22. *J. D. Dunitz*,
X-Ray Analysis and the Structure of Organic Molecules,
Cornell University Press, Ithaca 1979

23. *M. F. C. Ladd, R. A. Palmer*,
Structure Determination by X-Ray Crystallography,
Crystallography, Plenum Press, New York 1977
24. *P. Luger*,
Modern X-Ray Analysis on Single Crystals,
de Gruyter, Berlin 1980
25. *M. F. C. Ladd, R. A. Palmer*, eds.,
Theory and Praxis of Direct Methods in Crystallography,
Plenum Press, New York 1980
26. *J. Kopf*, Dissertation, Hamburg 1973
27. *G. Germain, P. Main, M. M. Woolfson*, Acta. Cryst. **A27**, 368 (1971)
28. *G. Germain, P. Main, M. M. Woolfson*, Acta. Cryst. **B26**, 247 (1970)
29. *W. R. Busing, K. O. Martin, H. A. Levy*,
ORXFLS, A FORTRAN Crystallographic Least-Squares Program,
Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN , USA 1971
30. *G. M. Sheldrick*,
SHELX-76, Programs for Crystal Structure Determination,
Cambridge 1976
31. *K. Hofmann*,
ALDASO, Dissertation, Hamburg 1976
32. *O. Koch*,
DATEX, unveröffentlichtes Programm, 1980
33. *J. Kopf*,
Steigerung der Leistungsfähigkeit eines HILGER & WATTS (Y290) Einkristalldiffraktometers durch räumliche Kopplung mit einem SYNTEX $P2_1$ Diffraktometer,
KSAM, Martinsrieder Symposium, Apparative Entwicklung in der Röntgen- und Neutronen-Strukturanalyse, S. 115, 1981
34. *U. W. Arndt, B. T. Willis*,
Single Crystal Diffractometry,
Cambridge University Press, Cambridge 1966
35. Forschungsbericht 1976 bis 1978 der Universität Hamburg
Forschungsbericht 1979 bis 1981 der Universität Hamburg
36. *W. Clegg*, Acta. Cryst., **A37**, 22 (1981)
37. *J. Kopf*,
GITKO, LSQ-Programm zur Verfeinerung der Gitterkonstanten des HILGER & WATTS (Y290) Diffraktometers aus 22 abgescannten Reflexen nach *Busing* und *Levy*, unveröffentlichtes Programm, 1974
38. a) *T. C. Furnas, D. Harker*,
Rev. Sci. Instrum., **26**, 449 (1955)
b) *U. W. Arndt, D. C. Phillips*,
Acta Cryst., **10**, 508 (1959)

39. *W. R. Busing, H. A. Levy*,
Acta Cryst., **22**, 457 (1967)
40. *W. C. Hamilton*,
Lit. 18, Vol. IV, 3. 276-284 (1974)
41. *R. A. Sparks*, Crystallographic Computing Techniques
(ed. *F. R. Ahmed*). Munksgaard, Copenhagen, S. 452, 1976
42. *E. J. Gabe*,
Computing in Crystallography
(eds. *R. Diamond, S. Ramaseshan, K. Venkatesan*).
Indian Academy of Sciences, Bangalore, S. 1.01-1.32, 1980
43. *G. M. Sheldrick*,
Privatmitteilung
44. *A. C. T. North, D. C. Phillips, F. S. Mathews*,
Acta. Cryst., **A24**, 351 (1968)
45. *M Renninger*,
Z. Physik, **106**, 141 (1937)
46. *B. J. Wuensch, C. T. Prewitt*,
Z. Kristallographie, **122**, 24 (1965)
47. OS/8 Handbook,
Digital Equipment Corp., Maynard, Mass./USA (1979)
48. P₂₁ Operations Manual, Section **D12**,
Syntex Analytical Instruments, Cupertino, Calif./USA (1975)
49. *G. Adiwidjaja*,
Privatmitteilung
50. *J. Kopf* ,
MAGTAP3, Datensicherungsprogramm für SYNTEX P₂₁ Daten an der TR440,
unveröffentlichtes Programm, 1977
51. *E. J. Gabe*,
Chemistry Division, NBC, Ottawa, Canada (1981)
(XIIth International Congress of Crystallography
Abstract No. **10.2-02**)
52. *N. Albrecht, E. Weiß*,
Privatmitteilung
53. P₂₁ Operations Manual, Section **D10-D11**,
Syntex Analytical Instruments, Cupertino, Calif., USA (1975)
54. *R. A. Sparks*, Computational Crystallography
(ed. *D. Sayre*). Oxford University Press, S. 1, 1982
55. *W. Clegg*, Z. Krist., **100**, 245 (1982)
56. *W. Clegg*, Fresenius Z. Anal. Chem., **312**, 22 (1982)
57. *K. von Deuten*, Dissertation, Hamburg 1980
58. *J. Kopf, K. von Deuten, G. Klar*, Crystal Structure Communication **8**, 1011 (1979)

59. *S. Töpfke, E. T. K. Haupt, U. Behrens*, Chem. Ber. (im Druck)
60. XTL Operations Manual, XTL Structure Determination System, Syntex Analytical Instruments, Cupertino, Calif., USA (1975)
61. *J. Kopf*,
MAGTAP1, Datenreduktionsprogramm für das SYNTEX P2₁, unveröffentlichtes Programm, 1979
62. *J. Kopf*,
MAGTAP2, Datentransferprogramm SYNTEX P2₁ => SIEMENS 7.882, unveröffentlichtes Programm, 1983
63. *G. M. Sheldrick*,
Hinweise für die Übersendung von Daten für Problemstrukturen.
Workshop: "Röntgenstrukturanalyse - der Weisheit letzter Schluß?"
Göttingen, Pfingsten 1982
64. *G. M. Sheldrick*,
SHELXL-90, Programs for Crystal Structure Refinement,
Privatmitteilung
65. *N. Walker, D. Stuart*, Acta Cryst., **A39**, 158 (1983)
66. *B. Deppisch*,
Privatmitteilung
67. *T. Gerdau*, Dissertation, Hamburg 1984
68. *W. Bensch, J. Abart, E. Amberger, H. W. Schmalle, J. Kopf*,
Acta Cryst., **C42**, 6 (1986)
69. *B. Just*, Dissertation, Hamburg 1985
70. a) **SDP**, Structure Determination Package,
Enraf-Nonius, Delft, Holland (1975)
b) **SHELXTL**, (*G. M. Sheldrick*, Universität Göttingen)
Nicolet Instrument Corporation, Madison, WI 53711, USA (1983)
c) **STRUCSY85**, Structure System,
Siemens Aktiengesellschaft, Karlsruhe (1985)
71. a) **CRYSTAN**, *Burzlauff et al.*, Universität Erlangen (1977)
b) **NRC-PDP-11**-Crystal-Structure-System,
Gabe et al., National Research Council of Canada, Ottawa (1981)
72. *G. M. Sheldrick*, **SHELX**
Computing in Crystallography
(ed. *H. Schenk, R. Olthof-Hazekamp, H. van Konigsveld, G. C. Bassi*),
Delft University Press, S. 34, 1978
73. *M. Geißler*, Diplomarbeit, Hamburg 1984
74. *E. Egert, G. M. Sheldrick*, Acta Cryst., **A41**, 262 (1985)
75. *W. Hoppe*, Elektrochem., **61**, 1076 (1957) :
76. *C. E. Nordman, K. Nakatsu*
J. Amer. Chem. Soc., **85**, 353 (1963)

77. *P. B. Braun, J. Hornstra, J. I. Leenhouts*, Philips Res. Rep., **42**, 85 (1969)
78. *C. E. Nordman, J. W. Schilling*, Crystallographic Computing (ed. *F. R. Ahmed*). Munksgaard, Copenhagen, S. 110, 1970
79. *J. Hornstra*, Crystallographic Computing (ed. *F. R. Ahmed*). Munksgaard, Copenhagen, S. 103, 1970
80. *M. D. Blow*, Crystallographic Computing Techniques (ed. *F. R. Ahmed*). Munksgaard, Copenhagen, S. 229, 1976
81. *C. J. Gilmore*, J. Appl. Cryst., **17**, 42 (1984)
82. *P. Main, S. J. Fiske, G. Germain, S. E. Hull, J.-P. Declercq, L. Lessinger, M. M. Woolfson*, **MULTAN80**, A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data, University of York, England and Louvain, Belgium (1980)
83. *F. H. Allen, S. Bellard, M. D. Brice, B. A. Cartwright, A. Doubleday, H. Higgs, T. Hummelink, B. G. Hummelink-Peters, O. Kennard, W. D. S. Motherwell, J. R. Rodgers, D. G. Watson*, Acta Cryst., **B35**, 2331 (1979)
84. *P. Murray-Rust, S. Motherwell*, Acta Cryst., **B34**, 2518 (1978)
85. *F. H. Allen, O. Kennard, R. Taylor*, Acc. Chem. Res., **16**, 146 (1983)
86. *E. L. Rickes, N. G. Brink, F. R. Koniuszy, T. R. Wood, K. Folkers*, Science **107**, 396 (1948)
87. *E. Lester Smith, L. F. J. Parker*, Biochem. J. **43**, 8P (1948)
88. *J. J. Pfiffner, D. G. Calkins, R. C. Peterson, O. D. Bird, V. McGlohon, R. W. Stipek*, Abstr. Pap. Am. Chem. Soc. 120th Meeting, 1951, p. 22 C
89. *H. G. Wijmenga*, Thesis, Utrecht 1951
90. *J. E. Ford, J. W. G. Porter*, Biochem. J. **51**, 5P (1952)
91. *B. Ellis, V. Petrov, G. F. Snook*, J. Pharm. Pharmacol. **1**, 950 (1949)
92. *N. G. Brink, K. Folkers*, J. Am. Chem. Soc. **71**, 2951 (1949)
93. *N. G. Brink, F. W. Holly, C. H. Shunk, E. W. Peel, J. J. Cahill, K. Folkers*, J. Am. Chem. Soc. **72**, 1866 (1950)
94. *C. Brink, D. C. Hodgkin, J. Lindsey, J. Pickworth, J. H. Robertson, J. G. White*, Nature **174**, 1169 (1954)
95. *D. C. Hodgkin, J. Pickworth, J. H. Robertson, K. N. Trueblood, R. J. Prosen, J. G. White*, Nature **176**, 325 (1955)
96. a) *W. Friedrich*, Vitamin B₁₂ und verwandte Corrinnoide, Thieme, Stuttgart, S. 94 ff. (1975)
b) *R. B. Woodward*, Synthetic Vitamin B₁₂, in: Vitamin B₁₂ (eds. *B. Zagalak, W. Friedrich*). W. de Gruyter, Berlin, S. 37, 1979
97. *R. B. Woodward*, Pure and Appl. Chem. **33**, 145 (1973)
98. *A. Eschenmoser*, 23rd Internat. Congr. Pure and Appl. Chem. **2**, 69 (1971)
99. *W. Friedrich, G. Gross, K. Bernhauer, P. Zeller*, Helv. chim. Acta **43**, 704 (1960)

100. *W. Friedrich*, in: Vitamin B₁₂ und Intrinsic Faktor, (ed. *H. C. Heinrich*). Enke, Stuttgart, S. 8, 1962
101. *W. Friedrich*, *Z. Naturforsch.*, **18b**, 455 (1963)
102. *H. A. Barker, H. Weissbach, R. B. Smyth*, *Proc. nat. Acad. Sci.* **44**, 1093 (1958)
103. *K. Lindstrand*, *Nature* **204**, 188 (1964)
104. *P. G. Lenhert, D. C. Hodgkin*, *Nature* **192**, 937 (1961)
105. *P. G. Lenhert*, *Proc. Roy. Soc. A*, **303**, 45 (1968)
106. *M. Rossi, J. P. Glusker, L. Randaccio, M. F. Summers, P. J. Toscano, L. G. Marzilli*, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 1729 (1985)
107. *H. A. Barker, R. B. Smyth, H. P. C. Hogenkamp*, *Biochem. Prepar.* **10**, 27 (1963)
108. *M. Liebman, J. P. Glusker*, **Abst. A.C.A. Meeting**, Alabama, March 1980
109. *M. Liebman*, *Biophys. J.*, **32**, 213 (1980)
110. *M. Liebman*, Correlation of Structure and Function in biologically Active Small Molecules and Macromolecules by Distance Matrix Partitioning, in: *Molecular Structure and Biological Activity* (eds. *J. F. Griffin, W. L. Duax*). Elsevier Biomedical, New York, S. 193, 1982
111. *D. C. Phillips*, *British Biochemistry Past and Present* (ed. *Goodwin*, Academic Press, London, S. 11, 1970)
112. *J. P. Glusker*, X-Ray Crystallography of B₁₂ and Cobaloxims, in: B₁₂, (ed. *D. Dolphin*). J. Wiley & Sons, New York, S. 23, 1982
113. *J. Kopf, K. von Deuten, R. Bieganski, W. Friedrich*, *Z. Naturforsch.* **36c**, 506 (1981)
114. *R. Bieganski, W. Friedrich, J. Kopf, K. von Deuten*, Sixth European Crystallographic Meeting, ECM-6, Barcelona, Spain, 1980; Abstracts p. 299 (5-A-32)
115. *R. Bieganski, J. Kopf, W. Hinrichs, K. von Deuten*, Twelfth International Congress of Crystallography, Ottawa, Canada, 1981; Abstracts p. C-235 (09.4-36)
116. *J. Wiese*, Diplomarbeit, Hamburg 1984
117. *W. Hinrichs, J. Wiese, J. Kopf, G. Klar*, Thirteenth International Congress of Crystallography, Hamburg, FRG 1984; Abstracts p. C-304 (09. 4-16)
118. *R. Bieganski, W. Friedrich*, *Z. Naturforsch.* **35b**, 1335 (1980)
119. *J. B. Armitage, J. R. Cannon, A. W. Johnson, L. F. W. Parker, E. Lester Smith, W. H. Stafford, A. R. Todd*, *J. Chem. Soc.*, 3849 (1953)
120. *K. Bernhauer, O. Müller, F. Wagner*, *Adv. Enzymol.*, **26**, 274 (1964)
121. *K. Bernhauer, E. Becher, G. Gross, G. Wilharm*, *Biochem. Z.*, **332**, 562 (1960)

122. *J. E. Ford*, *J. Gen. Microbiol.*, **21**, 693 (1959)
123. *K. Bernhauer, F. Wagner, H. Beisbarth, P. Rietz, H. Vogelmann*,
Biochem. Z., **344**, 289 (1966)
124. *J. Cason, C. Gastaldo, D. L. Glusker, J. Allinger, L. B. Ash*,
J. Org. Chem., **18**, 1129 (1953)
125. *C. K. Nockolds, S. Ramaseshan, T. N. M. Waters, J. M. Waters, D. C. Hodgkin*,
Nature, **214**, 129 (1967)
126. *F. M. Moore, B. T. M. Willis, D. C. Hodgkin* *Nature*, **214**, 130 (1967)
127. *D. C. Hodgkin*, New and old problem in the structure analysis of vitamin B₁₂,
in: *Vitamin B₁₂*
(eds. *B. Zagalak, W. Friedrich*). *W. de Gruyter*, Berlin, S. 19, 1979
128. *D. C. Hodgkin*,
XIIth International Congress of Crystallography, Ottawa, Canada (1981),
Privatmitteilung
129. *D. L. Anton, H. P. C. Hogenkamp, T. E. Walker, N. A. Matwiyoff*,
J. Am. Chem. Soc. **102**, 2215 (1980)
130. a) *A. F. Holleman, E. Wiberg*,
Lehrbuch der anorg. Chemie,
de Gruyter, Berlin, 71.-80. Aufl., S. 705, 1971
b) *F. A. Cotton, G. Wilkinson*,
Anorganische Chemie,
Verlag Chemie, Weinheim, 4. Aufl., S. 676, 1982
131. *D. C. Hodgkin*, *Proc. Roy. Soc. A*, **288**, 294 (1965)
132. *D. Cremer, J. A. Pople*, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1354 (1975)
133. *P. Köll, H.-G. John, J. Kopf*, *Liebigs Ann. Chem.*, 626 (1982)
134. *J. E. Kilpatrick, K. S. Pitzer, R. Spitzer*,
J. Am. Chem. Soc. **69**, 2483 (1947)
135. *K. S. Pitzer, W. E. Donath*, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 3213 (1959)
136. *L. D. Hall, P. R. Steiner, C. Pedersen*, *Can. J. Chem.* **48**, 1155 (1970)
137. IUPAC-IUB Joint Commission on Biochemical Nomenclature, Abbreviations and
symbols for the description of conformations of polynucleotide chains.
Eur. J. Biochem. **131**, 9 (1983)
138. a) *W. Saenger*,
Principles of Nucleic Acid Structure,
Springer, New York, S. 9 ff., 1984
b) *C. Altona, M. Sundaralingam*, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 8205 (1972)
139. *J. Kopf, P. Köll*, *Acta. Cryst.*, **B34**, 2502 (1978)
140. *P. Köll, J. Kopf*, *Carbohydrate Research*, **68**, 189 (1979)
141. *P. Köll, H. Komander, J. Kopf*, *Chem. Ber.*, **113**, 3919 (1980)
142. *P. Köll, H.-G. John, J. Kopf*, *Liebigs Ann. Chem.*, 639 (1982)
143. *J. Kopf, P. Köll*, *Liebigs Ann. Chem.*, 1354 (1983)

144. *P. Köll, A. Förtsch, J. Kopf*, *J. Carbohydrate Chemistry*, **2**(2), 189 (1983)
145. *J. Kopf, P. Köll*, *Carbohydrate Research*, **135**, 29 (1984)
146. a) *O. Diels, W. Ruske*,
Einführung in die organische Chemie,
Verlag Chemie, Weinheim, 21. Aufl., S. 307 ff., 1966
b) *H. Beyer, W. Walter*,
Lehrbuch der Organischen Chemie,
S. Hirzel, Stuttgart, 20. Aufl., s. 393 ff., 1984
147. *P. Köll, H. Komander, B. Meyer*, *Liebigs Ann. Chem.*, 1310 (1983)
148. *P. Köll, H. Komander*, *Liebigs Ann. Chem.*, 1332 (1983)
149. *P. Köll, J. O. Metzger, B. Meyer*, *Liebigs Ann. Chem.*, 1345 (1983)
150. *R. S. Cahn, C. K. Ingold, V. Prelog*,
Experientia. **12**, 81 (1956); *Angew. Chem.* **78**, 413 (1966)
151. *G. M. Sheldrick*,
SHELXS-84, Programs for Crystal Structure Solution,
Göttingen 1984
152. a) *P. Köll, J. Kopf*, *Chem. Ber.*, **109**, 3346 (1976)
b) *J. Kopf, P. Köll*, *Acta Cryst.*, **B37**, 1127 (1981)
153. a.) *S. Perez, R. H. Marchesaault*,
Carbohydrate Research, **65**, 114 (1978)
b) *G. A. Jeffrey, J. A. Pople, J. S. Binkley, S. Vishveshwara*,
J. Am. Chem. Soc., **100**, 373 (1978)
154. a) *J. T. Edward*, *Chem. Ind. (London)*, 1102 (1955)
b) *R. U. Lemieux*, *Pure Appl. Chem.*, **25**, 527 (1971)
155. a) *R. U. Lemieux, A. A. Pavia, J. C. Martin, K. A. Watanabe*,
Can. J. Chem., **47**, 4427 (1969)
b) *S. Wolfe, M.-H. Whangbo, D. J. Mitchell*,
Carbohydrate Research, **69**, 1 (1979)
156. *G. A. Jeffrey, S. Takagi*, *Acc. Chem. Res.*, **11**, 264 (1978)
157. *C. Ceccarelli, G. A. Jeffrey, R. Taylor*,
J. Mol. Struct., **70**, 255 (1981)
158. *G. A. Jeffrey, J. Mitra*, *Acta Cryst.*, **B39**, 469 (1983)
159. *Donald E. Knuth*,
The T_EXbook,
Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Massachusetts, 1984

Anhang A: Verwendete Symbole in dieser Arbeit

Kleine, **fett** gedruckte Buchstaben repräsentieren Vektoren; große, **fett** gedruckte Buchstaben repräsentieren Matrizen.

a, b, c	Gitterkonstanten der Elementarzelle
$\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$	Basisvektoren, die die Elementarzelle aufspannen
a^*, b^*, c^*	Längen der reziproken Elementarzelle
$\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$	Basisvektoren der reziproken Elementarzelle
\mathbf{B}	Transformationsmatrix vom reziproken Achsensystem in ein orthogonales Koordinatensystem mit dem Index B
d	Abstand zweier benachbarter Netzebenen
d^*	Reziproker Netzebenenabstand
$F(hkl), F$	Strukturfaktor für den Reflex (hkl) . Mit dieser komplexen Zahl wird die Struktur in der Elementarzelle beschrieben
$ F(hkl) , F $	Strukturamplitude des Reflexes (hkl)
$ F_o , F_c $	Beobachtete, bzw. berechnete Strukturamplitude
f_j	Atomformfaktor des j -ten Atome
\mathbf{h}	Reziproker Gittervektor, bzw. Beugungsvektor
\mathbf{h}_C	Gittervektor im C -System
\mathbf{h}_D	Gittervektor im D -System
hkl	<i>Millersche</i> Indizes zur Beschreibung einer Netzebenenschar im Kristallgitter bzw. Komponenten des reziproken Gittervektors
I	Intensität
i	Imaginäre Einheit
$P(uvw)$	Wert der <i>Patterson</i> -Funktion an der Stelle uvw in der Elementarzelle
R	Gütefaktor oder sogenannter R-Wert
R_w	Gewichteter R-Wert
τ	Impulsrate [counts/sec]
τ_o	Wahre Impulsrate
\mathbf{R}	Rotationsmatrix
\mathbf{S}	Produktmatrix
\mathbf{s}	Einheitsvektor parallel zum gebeugten Strahl
\mathbf{s}_o	Einheitsvektor anti-parallel zum Primärstrahl
uvw	Koordinaten im <i>Patterson</i> raum
U_{iso}	Isotroper Temperaturfaktor
U_{ij}	Anisotrope Temperaturfaktoren
V	Volumen der Elementarzelle
w	Gewicht des Reflexes (hkl)
xyz	Koordinaten im direkten Raum, bzw. fraktionelle Koordinaten in der Elementarzelle
$\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}$	Orthonormiertes Koordinatensystem

$\mathbf{x}_C, \mathbf{y}_C, \mathbf{z}_C$	Basisvektoren des "Kristall"-Koordinatensystem mit dem Index C
$\mathbf{x}_D, \mathbf{y}_D, \mathbf{z}_D$	Basisvektoren des "Diffraktions"-Koordinatensystem mit dem Index D
$\mathbf{x}_B, \mathbf{y}_B, \mathbf{z}_B$	Orthonormiertes Koordinatensystem
$\mathbf{x}^*, \mathbf{y}^*, \mathbf{z}^*$	Morphologisches Achsensystem
x_C, y_C, z_C	Komponenten im "Kristall"-Koordinatensystem
x_D, y_D, z_D	Komponenten im "Diffraktions"-Koordinatensystem
x_{oC}, y_{oC}, z_{oC}	Komponenten des Einheitsvektors (antiparallel zum Primärstrahl) im C -System
α, β, γ	Elementarzellen-Winkel zwischen \mathbf{b} und \mathbf{c} , \mathbf{a} und \mathbf{c} , bzw. \mathbf{a} und \mathbf{b}
$\alpha^*, \beta^*, \gamma^*$	Entsprechende Winkel im reziproken Raum
θ	Glanzwinkel in der Braggschen Gleichung, Diffraktometerwinkel des Zählrohrs
λ	Wellenlänge
$\rho(xyz)$	Elektronendichte in der Elementarzelle an der Stelle xyz
$\sigma(I)$	Standardabweichung der Intensität
τ	Totzeit des Zählrohrs
φ	Diffraktometerwinkel
χ	Diffraktometerwinkel
ψ	Azimutalwinkel
ω	Diffraktometerwinkel

Anhang B: Auflistung des Assembler-Programms Y294.PA

.R PAL8

*,TTY:<RKA0:Y294.PA/H

```

/Y294.PA PROGRAM FOR START-UP THE NEW PDF8-E/RK05 SYSTEM
/COPYRIGHT (C) J. KOPF, UNIVERSITY OF HAMBURG.
/REVISION DATE: 31. JAN. 1982
/REVISION DATE: 9. APR. 1984

0000 FIELD 0
3000 *3000
03000 7301 START, CLA CLL IAC /ENTRY POINT FOR THE NEW SYSTEM IS HERE
03001 6742 DCLR /CLEAR ALL MAJOR DISK REGISTERS OF RK8E
03002 6042 TCF /CLEAR READER FLAG
03003 6032 KCC /CLEAR PRINTER FLAG
03004 6022 6022 /CLEAR PUNCH FLAG
03005 6012 6012 /CLEAR KEYBOARD FLAG
03006 6213 CDF CIF 10
03007 4631 JMS I UPA /USE UP IN FIELD 1 TO GET FPNT
03010 0416 0416 /BLKPNT=2, RK80: BLOCK=16
03011 2400 2400 /WORD COUNT
03012 5200 5200 /CORE ADDRESS
03013 6213 CDF CIF 10
03014 4631 JMS I UPA /USE UP TO GET DRIVER
03015 0207 0207 /BLKPNT=1, RK80:BLOCK=7
03016 2576 2576 /WORD COUNT
03017 0002 0002 /CORE ADDRESS
03020 1230 TAD LINE1 /UPDATE INTERRUPT ROUTINE
03021 1232 TAD P2
03022 3001 DCA Z 1
03023 4633 JMS I INREA /INITIALIZE READER AND
03024 4634 JMS I INPRA /PRINTER
03025 6001 ION
03026 4635 JMS I MESSGA/TYPER START-UP MESSAGE
03027 5236 JMP DISPLY /WAIT FOR 'AUTO' INTERRUPT
03030 5400 LINE1, 5400 /CONSTANTS AND ADDRESSES
03031 2400 UPA, 2400
03032 0002 P2, 2
03033 2424 INREA, 2424
03034 0420 INPRA, 420
03035 3400 MESSGA, 3400
03036 7300 DISPLY, CLA CLL /MOVING ACC. DISPLAY
03037 1253 TAD M4 /THIS ROUTINE IS ONLY INTERRUPTED BY
03040 3256 DCA CTR1 /PRESSING THE 'AUTO' SWITCH THAT
03041 1254 TAD DISP /CLEARS ALL FLAGS AND FLIP FLOPS
03042 2255 ISZ CTR
03043 5242 JMP .-1
03044 2256 ISZ CTR1
03045 5242 JMP .-3
03046 7004 RAL
03047 7430 SZL
03050 7001 IAC
03051 3254 DCA DISP
03052 5236 JMP DISPLY /GO AHEAD
03053 7774 M4, 7774 /CONSTANTS AND ADDS.
03054 0003 DISP, 3
03055 0000 CTR, 0
03056 0000 CTR1, 0

/AUTO INTERRUPT AND CLEAR UP
/WRITTEN IN 3200, USED IN 2600, RELOCATABLE
*3200
03200 7300 AUTINT, CLA CLL
03201 6002 IOF
03202 6322 6322 /RESET ACCESSORIES
03203 4216 JMS CU
03204 6351 6351 /RESET 6-STAGE COUNTER
03205 1176 TAD FINA
03206 3102 DCA CLP
03207 3171 DCA DCM
03210 3170 DCA DCL
03211 3173 DCA ICM

```

```

03212 3172      DCA      ICL
03213 6001      ION
03214 5615      JMP      I IDLE1
03215 0200      IDLE1, 200
03216 0000      CU,      0
03217 6331      6331      /RESET ALL MOTOR FLIP-FLOPS
03220 7300      CLA CLL      /STOP MOTORS AND
03221 3121      DCA      AMD      /CLEAR ALL MODUS AND
03222 3122      DCA      BMD      /MOVEMENT REGISTERS
03223 3123      DCA      CMD
03224 3124      DCA      DM0
03225 3125      DCA      AM0L
03226 3126      DCA      BM0L
03227 3127      DCA      CM0L
03230 3130      DCA      DM0L
03231 3131      DCA      AM0M
03232 3132      DCA      BM0M
03233 3133      DCA      CM0M
03234 3134      DCA      DM0M
03235 5616      JMP      I CU      /RETURN

      /MATRIX B (FIXED TERMS)
      /USED AND CALLED BY OR52
      3315 *3315
03315 0000      0
03316 0000      0
03317 0000      0
      3323 *3323
03323 0000      0
03324 0000      0
03325 0000      0
03326 0001      1
03327 2000      2000
03330 0000      0
03331 0000      0
03332 0000      0
03333 0000      0
      3337 *3337
03337 0000      0
03340 0000      0
03341 0000      0
      3353 *3353
03353 0000      0
03354 0000      0
03355 0000      0
      3364 *3364
03364 0000      0
03365 0000      0
03366 0000      0
03367 0000      0
03370 0000      0
03371 0000      0
03372 0000      0
03373 0000      0
03374 0000      0
03375 0001      1
03376 2000      2000
03377 0000      0

      3400 *3400
03400 0000      MESSG, 0      /SUBROUTINE FOR PRINTING THE START-UP MESSAGE
03401 4646      JMS      I CRLFA
03402 4646      JMS      I CRLFA
03403 1247      TAD      M24
03404 3250      DCA      CTR2
03405 1254      A,      TAD      MESS1
03406 4651      JMS      I TY2A
03407 2205      ISZ      A
03410 2250      ISZ      CTR2
03411 5205      JMP      A
03412 4646      JMS      I CRLFA
03413 1252      TAD      M25
03414 3250      DCA      CTR2
03415 1305      B,      TAD      MESS2

```

```

03416 4651          JMS      I TY2A
03417 2215          ISZ      B
03420 2250          ISZ      CTR2
03421 5215          JMP      B
03422 4646          JMS      I CRLFA
03423 1253          TAD      M10
03424 3250          DCA      CTR2
03425 1337 C,      TAD      MESS3
03426 4651          JMS      I TY2A
03427 2225          ISZ      C
03430 2250          ISZ      CTR2
03431 5225          JMP      C
03432 4646          JMS      I CRLFA
03433 4646          JMS      I CRLFA
03434 1253          TAD      M10
03435 3250          DCA      CTR2
03436 1352 D,      TAD      MESS4
03437 4651          JMS      I TY2A
03440 2236          ISZ      D
03441 2250          ISZ      CTR2
03442 5236          JMP      D
03443 4646          JMS      I CRLFA
03444 4646          JMS      I CRLFA
03445 5600          JMP      I MESSG /RETURN
03446 6767 CRLFA, 6767
03447 7750 M24, 7750
03450 0000 CTR2, 0
03451 2015 TY2A, 2015
03452 7747 M25, 7747
03453 7766 M10, 7766
03454 3162 MESS1, TEXT 'Y290/PDP8-E/RK05 DIFFRACTOMETER PROGRAM [4] '
03455 7160
03456 5720
03457 0420
03460 7055
03461 0557
03462 2213
03463 6065
03464 4004
03465 1106
03466 0622
03467 0103
03470 2417
03471 1505
03472 2405
03473 2240
03474 2022
03475 1707
03476 2201
03477 1540
03500 4040
03501 4040
03502 3364
03503 3540
03504 0000
03505 0125 MESS2, TEXT 'AUTHORS: J. KOPF, E. VOSS, UNIVERSITY OF HAMBURG. '
03506 2410
03507 1722
03510 2372
03511 4012
03512 5640
03513 1317
03514 2006
03515 5440
03516 0556
03517 4026
03520 1723
03521 2354
03522 4025
03523 1611
03524 2605
03525 2223
03526 1124
03527 3140

```

```

03530 1706
03531 4010
03532 0115
03533 0225
03534 2207
03535 5640
03536 0000
03537 2605 MESS3, TEXT 'VERSION: MAR. 1984 '
03540 2223
03541 1117
03542 1672
03543 4015
03544 0122
03545 5640
03546 6171
03547 7064
03550 4040
03551 0000
03552 2022 MESS4, TEXT 'PRESS 'AUTO' SWITCH '
03553 0523
03554 2340
03555 4701
03556 2524
03557 1747
03560 4023
03561 2711
03562 2403
03563 1040
03564 0000

```

```

0001 FIELD 1
2400 *2400
12400 0000 UP, 0 /SUBROUTINE UPP FOR PROGRAM TRANSFER
12401 7300 CLA CLL /CLEAR ACC.
12402 6002 IOF /TURN INTERRUPT OFF
12403 6201 CDF 00 /CHANGE DATA FIELD
12404 1600 TAD I UP /READ CODED BLOCK #
12405 3361 DCA CODBLK /STORE CODED BLOCK #
12406 2200 ISZ UP /ADVANCE TO WORD COUNT
12407 1600 TAD I UP /READ AND
12410 3362 DCA WCOUNT /STORE WORD COUNT
12411 2200 ISZ UP /ADVANCE TO CORE ADDRESS
12412 1600 TAD I UP /READ CORE ADDRESS
12413 3363 DCA CORADD /STORE
12414 2200 ISZ UP /SET RETURN ADDRESS
12415 1361 TAD CODBLK
12416 7700 SMA CLA /IS THERE A NEW START ADDR.?
12417 5222 JMP .+3 /NO
12420 1600 TAD I UP /YES
12421 3200 DCA UP /SET RETURN ADDRESS IN CASE OF NS
12422 6211 CDF 10 /CHANGE DATA FIELD BACK
12423 1361 TAD CODBLK /CALCULATE THE RK80: BLOCK #
12424 0353 AND MA177 /MASK OUT
12425 3352 DCA BLOCK /THIS IS THE CORRECT RK80: BLOCK #
12426 1361 TAD CODBLK /CALCULATE THE BLOCK POINTER
12427 0364 AND MA3600 /MASK OUT
12430 7012 RTR
12431 7012 RTR
12432 7012 RTR
12433 7010 RAR
12434 3365 DCA BLKPNT /THIS IS THE CORRECT BLOCK POINTER
12435 1362 TAD WCOUNT /CALCULATE THE # OF PDP8-E PAGES FROM WORD COUNT
12436 0364 AND MA3600 /MASK OUT
12437 7012 RTR
12440 7012 RTR
12441 7012 RTR
12442 7010 RAR
12443 3354 DCA PAG /THIS IS THE # OF PAGES TO TRANSFER
12444 7301 CLA CLL IAC /CALCULATE THE # OF RK8E BLOCKS TO ADVANCE
12445 1365 TAD BLKPNT /FROM BLOCK POINTER
12446 7010 RAR
12447 3361 DCA CODBLK /THIS IS THE # OF RK8E BLOCKS TO ADVANCE

```

```

12450 1365      TAD      BLKPNT  /CALCULATE THE # OF PAGES TO BE SHIFTED
12451 7010      RAR          /FROM BLOCK POINTER
12452 7630      CLA SZL      /IS THE BLOCK POINTER EVEN?
12453 5255      JMP .+2      /NO
12454 1371      TAD      K200    /YES
12455 1357      TAD      K400
12456 3365      DCA      BLKPNT  /THIS IS THE SHIFT #
12457 1352      TAD      BLOCK   /GET RKBO: BLOCK #
12460 1366      TAD      K6260  /RKBO: DEVICE STARTS WITH THIS BLOCK #
12461 1361      TAD      CODBLK
12462 3352      DCA      BLOCK   /THIS IS THE CORRECT BLOCK # FOR SUBR. READ
12463 1357      TAD      K400
12464 3355      DCA      COAD    /LOAD DISK BLOCKS TO *400 IN FIELD 2
12465 4331      MORE,    JMS      READ    /READ THE INFORMATION FROM DISK
12466 4316      JMS      CORECT  /UPDATE THE ADDRESSES
12467 1354      TAD      PAG
12470 7700      SMA CLA    /MORE RKBE BLOCKS TO READ?
12471 5265      JMP      MORE    /YES
12472 1362      TAD      WCOUNT /NO
12473 7041      CIA
12474 3362      DCA      WCOUNT /THIS IS MINUS WORD COUNT
12475 7040      CMA
12476 1363      TAD      CORADD
12477 3010      DCA      Z 10    /CORE ADDRESS - 1 IN AUTOINDEXING
12500 1363      TAD      CORADD
12501 0353      AND      MA177
12502 1367      TAD      M1
12503 1365      TAD      BLKPNT  /THIS IS THE ADDRESS - 1 FROM
12504 3011      DCA      Z 11    /WHICH THE INFORMATION IN FIELD 2 IS PICKED UP
12505 6221      TRANS,   CDF 20  /THIS LOOP TRANSFERS ALL DATA
12506 1411      TAD      I Z 11
12507 6201      CDF 00
12510 3410      DCA      I Z 10
12511 2362      ISZ      WCOUNT /MORE WORDS TO TRANSFER?
12512 5305      JMP      TRANS    /YES
12513 6001      IDN
12514 6202      CIF 00    /TURN INTERRUPT ON AGAIN
12515 5600      JMP      I UP    /RETURN, ALL DONE!

12516 0000      CORECT, 0      /SUBROUTINE FOR UPDATING ALL ADDRESSES
12517 1355      TAD      COAD
12520 1357      TAD      K400
12521 3355      UCA      COAD    /CORADD=CORADD+0400
12522 7301      CLA CLL IAC
12523 1352      TAD      BLOCK
12524 3352      DCA      BLOCK   /BLOCK=BLOCK+0001
12525 1370      TAD      M2
12526 1354      TAD      PAG
12527 3354      DCA      PAG    /PAGE=PAGE-0002
12530 5716      JMP      I CORECT /RETURN
12531 0000      READ,    0      /SUBROUTINE FOR READING ONE BLOCK FROM DISK
12532 7301      CLA CLL IAC    /ENABLE CLEAR CONTROL
12533 6742      DCLR          /CLEAR ACC. AND ALL MAJOR REGISTERS
12534 1355      TAD      COAD
12535 6744      DLCA          /LOAD CURRENT ADDRESS REGISTER
12536 1356      TAD      FELD2   /TRANSFER ALL DATA TO FIELD 2
12537 6746      DLDC          /LOAD COMMAND REGISTER
12540 1352      TAD      BLOCK
12541 6743      DLAG          /LOAD DISK ADDRESS AND GO
12542 6741      DSKP          /TRANSFER DONE?
12543 5342      JMP .-1      /NO
12544 6745      DRST          /YES; READ STATUS REGISTER
12545 7041      CIA          /CHANGE ACC. FOR TESTING
12546 1360      TAD      K4000  /COMPARE TO EXPECTED VALUE
12547 7640      SZA CLA    /SKIP IF STATUS O.K.
12550 7402      ERROR,  HLT          /IN CASE OF ERROR, HALT HERE
12551 5731      JMP      I READ  /RETURN
12552 0000      BLOCK,  0
12553 0177      MA177, 177
12554 0000      PAG,    0
12555 0000      COAD,   0
12556 0020      FELD2, 20

```

12557	0400	K400,	400
12560	4000	K4000,	4000
12561	0000	CODBLK,	0
12562	0000	WCOUNT,	0
12563	0000	CORADD,	0
12564	3600	MA3600,	3600
12565	0000	BLKFNT,	0
12566	6260	K6260,	6260
12567	7777	M1,	7777
12570	7776	M2,	7776
12571	0200	K200,	200

6744	DLCA=6744
6746	DLDC=6746
6743	DLAG=6743
6741	DSKF=6741
6742	DCLR=6742
6745	DRST=6745
6762	DTCA=6762

0176	FINA=176
0102	CLP=102
0171	DCM=171
0170	DCL=170
0173	ICM=173
0172	ICL=172
0121	AMD=121
0122	BMD=122
0123	AMD=123
0124	BMD=124
0125	AMOL=125
0126	BMOL=126
0127	CMOL=127
0130	DMOL=130
0131	AMOM=131
0132	BMOM=132
0133	CMOM=133
0134	DMOM=134

A	3400	MESSG	3400
AMD	0121	MESSGA	3035
AMOL	0125	MESS1	3454
AMOM	0131	MESS2	3505
AUTINT	3200	MESS3	3537
B	3415	MESS4	3552
BLKPNT	2565	MORE	2465
BLOCK	2552	M1	2567
BMD	0122	M10	3453
BMOL	0126	M2	2570
BMOM	0132	M24	3447
C	3425	M25	3452
CLP	0102	M4	3053
CMD	0123	PAG	2554
CMOL	0127	P2	3032
CMOM	0133	READ	2531
COAD	2555	START	3000
CODBLK	2561	TRANS	2505
CORADD	2563	TY2A	3451
CORECT	2516	UP	2400
CRLFA	3446	UPA	3031
CTR	3055	WCOUNT	2562
CTR1	3056		
CTR2	3450		
CU	3216		
D	3436		
DCL	0170		
DCLR	6742		

DCM	0171
DISP	3054
DISPLY	3036
DLAG	6743
DLCA	6744
DLDC	6746
DMD	0124
DMOL	0130
DMOM	0134
DRST	6745
DSKP	6741
DTCA	6762
ERROR	2550
FELD2	2556
FINA	0176
ICL	0172
ICM	0173
IDLE1	3215
INPRA	3034
INREA	3033
K200	2571
K400	2557
K4000	2560
K6260	2566
LINE1	3030
MA177	2553
MA3600	2564

ERRORS DETECTED: 0
LINKS GENERATED: 0

.DATE
WEDNESDAY APRIL 16, 1986