

*Institut für Makromolekulare Chemie der Universität Freiburg,
Hermann-Staudinger-Haus, Freiburg i. Br.*

Konformations- und Packungsanalyse von Polysacchariden und Derivaten

IX. Trimethylamylose-Dichlormethan Komplex, TMA-DCM*)

Ch. Büchele und P. Zugenmaier

Mit 4 Abbildungen und 4 Tabellen

(Eingegangen am 18. März 1980)

Einleitung

Polysaccharide sind von großer Bedeutung in der belebten Natur. Sie ändern vielfach ihre Gestalt und Packung je nach dem sie umgebenden Medium (1,2). Schon bei den strukturell einfachen Polysacchariden der Cellulose und Amylose können diese Änderungen studiert werden: Die Amylose kommt in der nativen Form als A- oder B-Amylose vor. Sie bildet eine Doppelhelix (3), die bei den zwei Formen verschieden gepackt ist. Die aus DMSO hergestellte V_a -Amylose (4,5) bildet eine Einzelstranghelix. Die mit KOH (6) oder KBr (7) komplexierten Amylosen weisen eine einfache Helix anderer Ganghöhe und Gestalt als auch anderer Packung auf (8).

Polysaccharidderivate lassen ähnliche Gestalts- und Packungsänderungen bei Lösungsmittelaufnahmen im kristallinen Bereich erwarten. Während für die nicht substituierten Polysaccharide der Cellulose und Amylose eine Reihe von Daten vorliegen, sind solche Untersuchungen bei den Derivaten noch sehr spärlich. Die Triethylamylose (9) wurde ausführlich studiert und wesentliche Änderungen beim Lösungsmittelaufbau nur bezüglich der Packung festgestellt.

In der vorliegenden Arbeit wurde der Lösungsmittelaufbau der Trimethylamylose, TMA, studiert. Hier ist eine Gestaltsänderung der Helixkette wahrscheinlich, da bei der lösungs-

mittelfreien TMA (10) das Dimere als Grundeinheit der Helix dient. Man kann jedoch erwarten, daß beim Einbau des Lösungsmittels das Monomere zum Grundbaustein der Helix wird und dadurch eine Erhöhung der Helixsymmetrie erreicht wird.

Der Einbau von Fremdmolekülen in TMA Fasern war bis jetzt mit zwei Lösungsmitteln möglich: Dichlormethan und Chloroform. Versuche mit Nitromethan hingegen brachten entweder keine Änderung oder führten zur Auflösung der Fasern. In beiden Fällen gelang die Aufnahme guter Röntgenbeugungsdiagramme, auf deren Basis die Struktur des TMA-Dichlormethan (TMA-DCM)-Komplexes geklärt werden konnte. Über die Struktur des TMA-Chloroform (TMA-C)-Komplexes sind erst vorläufige Aussagen möglich. Bemerkenswert ist, daß sowohl TMA-DCM als auch TMA-C sich durch Trocknen und Tempern der Fasern über verschiedene Zwischenstufen wieder in die Ausgangsstruktur der Trimethylamylose zurückverwandeln lassen. Der Lösungsmittelaufbau verläuft in diesem Material also reversibel.

Experimentelles

Die für den Einbau des Lösungsmittels verwendeten TMA Fasern wurden entsprechend der in (10) beschriebenen Methode hergestellt und durch Röntgenbeugungsaufnahmen auf ausreichende Orientierung und Kristallinität geprüft. Erschien eine Faser geeignet, wurde sie in ein Markröhrchen gegeben, das zu etwa einem Drittel seiner Höhe mit einem Gemisch aus Dichlormethan und Äthanol im Verhältnis 1:5 gefüllt war. Diese Mischung besaß den geeigneten Lösungsmitteldampfdruck, so daß die Faser zwar CH_2Cl_2 aufnahm, sich jedoch nicht auflöste. Um zu verhindern, daß die Faser in das Lösungsmittel fiel und uner-

*) Herr Professor Dr. G. Rehage zum 60. Geburtstag gewidmet.

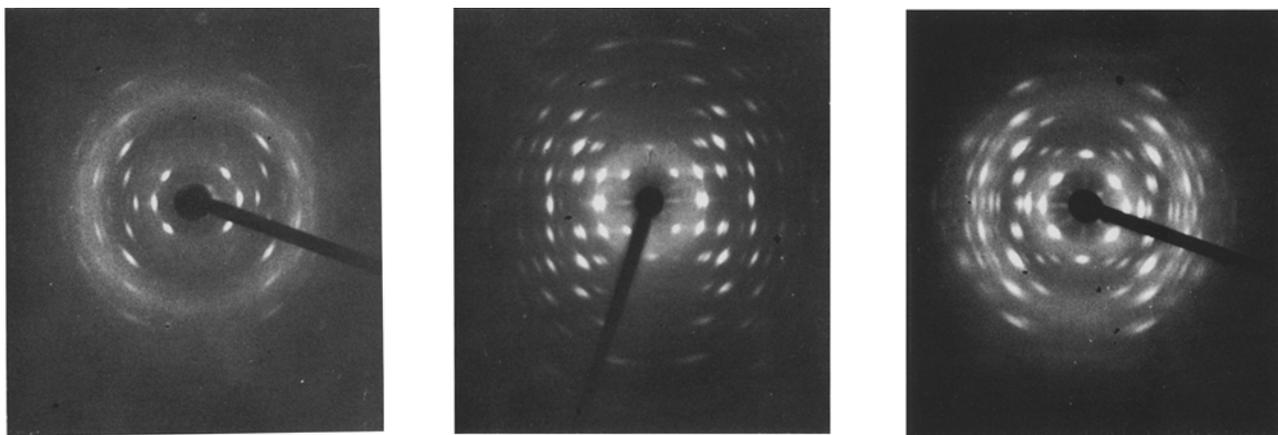


Abb. 1. Röntgenbeugungsdiagramme von Fasern der Lösungsmittelkomplexe (a) TMA-DCM und (c) TMA-C. Zum Vergleich das Diagramm von TMA (b). Die Faserachse ist vertikal. (CuK α -Strahlung, Abstand Probe-Flachfilm 5cm)

wünschte Flüssigkeitsstreuung auftrat, wurde die Flüssigkeit mit einem Wattepfropfen nach oben abgeschlossen. Nach Einbringen der Faser wurde das Markröhrchen zugeschmolzen und stand für Röntgenexperimente zur Verfügung.

Die Umwandlung der TMA Faser in TMA-DCM vollzog sich unter diesen Bedingungen in ein bis zwei Wochen und konnte im Röntgendiagramm gut verfolgt werden. In Abbildung 1a ist eine Flachkameraaufnahme einer vollständig umgewandelten Faser zu sehen. Zum Vergleich zeigt Abbildung 1b die Aufnahme von TMA und Abbildung 1c den Lösungsmittelkomplex TMA-C. Auf den Röntgendiagrammen der TMA Faser und des TMA-C Komplexes sind die meridionalen Reflexe der zweiten Schichtlinien zu beobachten, während bei TMA-DCM nur die meridionalen Reflexe der vierten Schichtlinien bei geeignet gekippter Faser auftreten. Die Indizierung aller beobachteten Reflexe der Flachkameraaufnahmen gelang durch "trial and error" und ergab ein quasitragonales Gitter mit den verfeinerten Werten $a = b = 13.92 \text{ \AA}$ und $c = 15.80 \text{ \AA}$. Aufgrund der systematischen Auslöschung $h00$ und $0k0$ mit h und k ungerade, standen die beiden Raumgruppen $P2_12_1$ und $P4_12_1$ zur Diskussion mit zwei zueinander antiparallelen Kettensegmenten mit je vier Trimethylglucoseinheiten pro Identitätsperiode in c -Richtung. Die Ketten liegen auf den Symmetrieelementen (Zweier- bzw. Vierer-Schrauben) der jeweiligen Raumgruppen. $P4_12_1$ konnte ausgeschlossen werden, da eine rechtsgängige 4er Helix aus sterischen Gründen nicht möglich ist.

Die Bestimmung der Röntgenintensitäten wurde an Zylinderfilmdigrammen vorgenommen, die in einer evakuierten Kamera aufgenommen worden waren. Die Aufnahmen wurden entlang der einzelnen Schichtlinien mit einem Joyce-Loebl Mikrodensitometer vermessen und die resultierenden Peaks planimetrisch integriert. Die so erhaltenen Intensitäten wurden hinsichtlich der Lorentz-Polarisation-Faktoren, Reflexbreite und ungleicher Probe-Filmabstände korrigiert. In Fällen von Reflexüberlagerungen wurden die gemessenen Intensitäten als gewichtetes Mittel der Einzelintensitäten genommen. Die so korrigierten Intensitäten wurden zu relativen Strukturamplituden umgewandelt. Für Strukturamplituden nicht beobachteter Reflexe wurde die

Hälfte der kleinsten beobachteten Intensität in diesem Streuwinkelbereich angenommen (10)

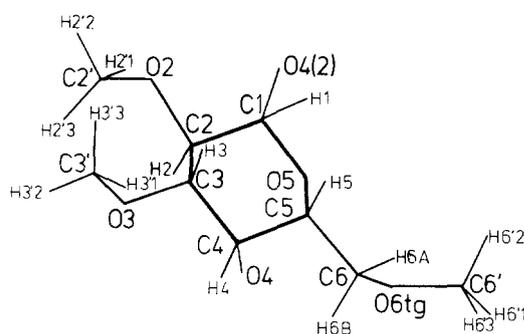


Abb. 2. Projektion einer Trimethylglucose-Einheit auf die b , c -Ebene mit den im Text verwendeten Atombezeichnungen

Ergebnisse

Die hier angewandte Methode der Erzeugung von Strukturmodellen mit Hilfe einer Großrechenanlage ist in der Literatur beschrieben worden (5, 11) und soll hier nicht weiter erörtert werden. Als Ausgangsdaten für die stereochemische Analyse wurden die Atomkoordinaten der TMA Struktur verwendet, wie sie in (10) veröffentlicht sind. Die Angleichung der Helix an die veränderte Zelldimension in c -Richtung erfolgte durch Drehung der Monomeren um die virtuelle Bindung $O-4 \dots O-4(2)$. Da diese Drehung eine Veränderung des Winkels der glykosidischen Bindung ($C-1 - O-4 - C-4(2)$) nach

sich zieht und für einen bestimmten Wert des glykosidischen Winkels zwei Lösungen für den Drehwinkel um die virtuelle Bindung möglich sind, mußte die stereochemisch sinnvolle Lösung anhand der interatomaren Abstände ausgewählt werden. Die so gewonnene Konformation wurde durch sukzessive Änderung der Konformationswinkel (auch Torsionswinkel genannt) aller Atome verfeinert, wobei als Maß für die Güte der Verfeinerung die Abstandsenergien zwischen den einzelnen Atompaares dienen. Unter den möglichen Helices mit 4 Monomereinheiten pro Wiederholungslänge zeichnete sich nur die linksgängige 4_3 Helix durch vernünftige interatomare Abstände aus. Der O-6-Substituent stellte sich im Verlauf der Rechnungen in der Nähe der *tg*-Position¹⁾ ein.

Der nächste Schritt des Rechenprozesses bestand im Zusammenfügen der hinsichtlich ihrer Konformation verfeinerten Ketten zur geeigneten Packung, wobei die restlichen Gitterparameter und die Symmetrie der Raumgruppe zu berücksichtigen waren. Von den beiden wahrscheinlichen Raumgruppen wurde die niedriger symmetrische $P2_12_12_1$ angenommen, die in $P4_32_12$ enthalten ist. Der Verfeinerungsprozeß erfolgte in drei Schritten: Zunächst wurden die Helices hinsichtlich Translation und Rotation verfeinert. Anschließend wurde die Verfeinerung mit den Methylsubstituenten und O-6 ausgeführt und schließlich auch die Ringatome verfeinert. Die Verfeinerung wurde hier nur hinsichtlich einer optimalen potentiellen Energie durchgeführt. Die optimale virtuelle Bindungslänge beträgt 4.45 Å.

Auf dieser Stufe wurden die Röntgendaten in die Analyse eingebracht, wobei die Strukturamplituden der nicht beobachteten Reflexe gewichtet wurden, und zwar mit einem Faktor 0.5. Um den nicht beobachteten Reflex 002 ausreichend berücksichtigen zu können, erhielt $|F_{002}| = 0$ das Gewicht 10. Der anfängliche *R*-Wert lag bei über 40 %. Durch Einsetzen von Cl-Atomen in verschiedene, sinnvoll erscheinende Positionen in der Zelle und anschließende Verfeinerung gelang es sehr bald, deutliche Minima des *R*-Wertes aufzufinden und so wahrscheinliche Cl-Positionen festzustellen. Dabei wurde darauf geachtet, daß im Dichlormethan der Cl...Cl Abstand ca. 3 Å beträgt. Da die Position des Kohlenstoffs im Dichlormethan neben dem

Chlor bei der geringen zur Verfügung stehenden Datenmenge nicht zu bestimmen war, wurde wie folgt verfahren. Sobald zwei Cl-Atome gefunden waren, die aufgrund ihres Abstandes zu einem CH_2Cl_2 -Molekül zu gehören schienen, wurde zwischen ihnen eine fiktive Bindung mit sehr steilem Potential angenommen, deren Abstand dem Cl-Cl Abstand im Dichlormethan entsprach. Auf diese Weise wurde dem Umstand Rechnung getragen, daß sich die Konformation des Lösungsmittelmoleküls beim Einbau in die Faser nicht ändert. Als Ergebnis erhielten wir acht CH_2Cl_2 -Moleküle pro Elementarzelle.

Tab. 1. Kartesische Koordinaten der Struktureinheit der TMA 4_3 -Helix in Standardposition (O-4 in (0, - y_0 , 0)) und der asymmetrischen Einheit für die Chloratome des Dichlormethans. Die Helix muß für die korrekte Position in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ um 114.5° gedreht und ($a/4$, 0, -3.11) verschoben werden. (Atombezeichnungen siehe Abb. 2.)

Atom	X	Y	Z
Å			
O-4	0.000	-1.450	0.000
C-1	-2.460	0.080	2.956
C-2	-2.768	-1.340	2.484
C-3	-1.567	-1.898	1.724
C-4	-1.220	-0.970	0.569
C-5	-0.969	0.441	1.110
C-6	-0.734	1.467	0.016
C-2'	-4.451	-2.589	3.633
C-3'	-1.027	-4.224	1.817
C-6'	1.066	3.022	-0.238
O-2	-3.082	-2.157	3.616
O-3	-1.885	-3.215	1.264
O-5	-2.125	0.877	1.850
O-6tg	0.667	1.644	-0.237
H-1	-3.327	0.476	3.397
H-2	-3.597	-1.314	1.841
H-3	-0.746	-1.953	2.376
H-4	-1.987	-0.963	-0.148
H-5	-0.137	0.422	1.750
H-6A	-1.158	2.385	0.299
H-6B	-1.198	1.135	-0.866
H-2'1	-5.082	-1.760	3.502
H-2'2	-4.661	-3.045	4.556
H-2'3	-4.611	-3.278	2.858
H-3'1	-0.032	-4.025	1.547
H-3'2	-1.309	-5.165	1.445
H-3'3	-1.113	-4.222	2.865
H-6'1	1.979	3.122	-0.747
H-6'2	1.179	3.354	0.752
H-6'3	0.333	3.598	-0.718
O-4(2)	-1.450	0.000	3.949
Koordinaten der Chloratome:			
CL-1A	6.319	4.868	0.352
CL-1B	6.633	2.878	2.390
CL-2A	2.624	6.088	6.363
CL-2B	3.414	6.375	3.700

¹⁾ *tg* bedeutet trans zu O-5 und *gauche* zu C-4.

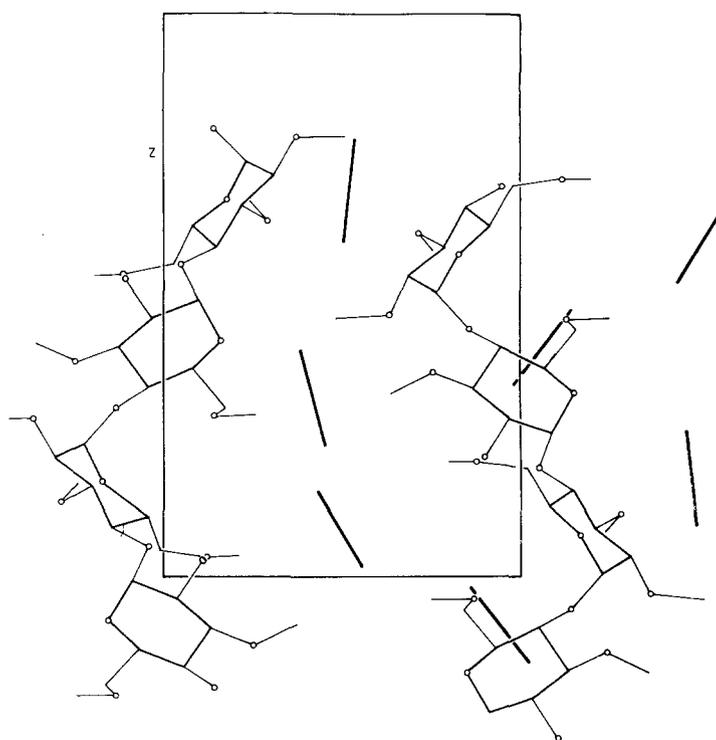
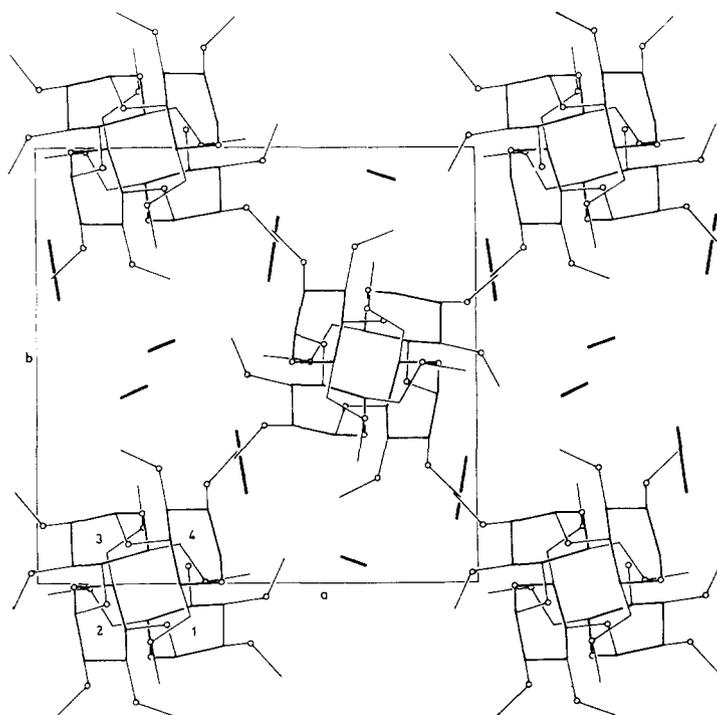


Abb. 3. Projektion der Struktur des TMA-DCM Komplexes auf die (a) a, b -Ebene und (b) (110) -Ebene. Die stark ausgezogenen Linien verbinden je zwei zu einem CH_2Cl_2 -Molekül gehörende Cl-Atome

Den letzten Schritt der Strukturanalyse bildete eine simultane Verfeinerung nach R -Wert und Packungsgüte, wobei nur die Methylsubstituenten, O-6 und die Lösungsmittelatome verfeinert

Tab. 2. Bindungslängen, Bindungswinkel und Konformationswinkel für die Struktureinheit der 4_3 -Helix des TMA-DCM Komplexes. Die in Klammern stehenden Werte stellen die Abweichungen vom etablierten Mittelwert (12) dar

Bindungslängen:	Å	
O-4 - C-4	1.429	(0.003)
C-4 - C-3	1.522	(-0.001)
C-4 - C-5	1.531	(0.006)
C-1 - C-2	1.527	(0.004)
C-1 - O-5	1.404	(-0.010)
C-1 - O-4(2)	1.419	(0.004)
C-3 - C-2	1.527	(0.006)
C-5 - O-5	1.440	(0.004)
C-2 - O-2	1.431	(0.008)
C-3 - O-3	1.431	(0.002)
C-5 - C-6	1.519	(0.005)
C-6 - O-6tg	1.434	(0.007)
Bindungswinkel:	Grad	
O-4 - C-4 - C-3	107.0	(1.5)
O-4 - C-4 - C-5	108.1	(-0.5)
C-3 - C-4 - C-5	109.3	(-1.0)
C-4 - C-3 - C-2	109.5	(-1.0)
C-3 - C-2 - C-1	109.6	(-0.9)
C-4 - C-5 - O-5	109.3	(-0.7)
C-5 - O-5 - C-1	115.1	(1.1)
C-2 - C-1 - O-5	109.4	(0.2)
C-2 - C-1 - O-4(2)	107.9	(-0.5)
O-5 - C-1 - O-4(2)	114.4	(2.8)
C-3 - C-2 - O-2	111.0	(0.2)
C-1 - C-2 - O-2	109.3	(0.0)
C-4 - C-3 - O-3	111.6	(1.9)
C-2 - C-3 - O-3	108.8	(-0.8)
C-4 - C-5 - C-6	113.1	(0.4)
O-5 - C-5 - C-6	106.8	(-0.1)
C-5 - C-6 - O-6	111.2	(-0.6)
C-1 - O-4(2) - C-4(2)	118.0	(0.0)
Konformationswinkel:	Grad	
O-5 - C-1 - C-2 - C-3	57.0	(1.0)
C-1 - C-2 - C-3 - C-4	- 56.5	(-3.3)
C-2 - C-3 - C-4 - C-5	56.2	(3.2)
C-3 - C-4 - C-5 - O-5	- 56.1	(-0.7)
C-4 - C-5 - O-5 - C-1	60.3	(-0.8)
C-5 - O-5 - C-1 - C-2	- 60.5	(1.7)
O-5 - C-5 - C-6 - O-6	145.1	
O-4 - C-4 - C-5 - O-5	- 172.2	
O-4 - C-4 - C-3 - C-2	173.0	
O-4(2) - C-1 - C-2 - C-3	- 68.1	
O-4(2) - C-1 - O-5 - C-5	60.6	
C-1 - C-2 - O-2 - C-2'	112.9	
C-4 - C-3 - O-3 - C-3'	121.0	
C-5 - C-6 - O-6 - C-6'	- 130.0	
C-2 - O-2 - C-2' - H-2'3	69	
C-3 - O-3 - C-3' - H-3'3	60	
C-6 - O-6 - C-6' - H-6'3	- 40	
H-1 - C-1 - O-4(2) - C-4(2)	- 64.6	
C-1 - O-4(2) - C-4(2) - H-4(2)	- 34.4	

wurden. Zusätzlich wurden die Rotation und Translation der Helix entlang der c -Achse erlaubt. In diesem Stadium der Verfeinerung war von den Ringatomen keine Verbesserung mehr zu erwarten. Der entgültige gewichtete R_w -Wert beträgt 17 %, ohne Wichtung erhält man für $R = 21$ % und für $R 2 = 24$ %²⁾. Die verfeinerten kartesischen Koordinaten sind in Tabelle 1 zusammengestellt, die beobachteten und berechneten Strukturamplituden und entsprechenden Netzebenenabstände in Tabelle 3.

Diskussion und Schlußfolgerungen

Mit der Aufklärung des TMA-DCM Komplexes sind wir in der Lage, den Übergang von TMA nach TMA-DCM zu studieren. Die TMA-Struktur (10) ohne Lösungsmittelaufbau läßt sich mit zwei Trimethylglucoseeinheiten als Grundbaustein der Helix beschreiben. Der wesentliche Unterschied zwischen zwei aufeinanderfolgenden Monomeren besteht in der unterschiedlichen Stellung des O-6 Substituenten in der Nähe von tg bzw. gt . Die Struktur des TMA-DCM Komplexes hingegen kann man als 4_3 -Helix mit dem Monomeren als Grundbaustein darstellen mit allen O-6 in der Nähe von tg (vgl. Abb. 3a, b und Tab. 2). Auffallend beim Übergang TMA-TMA-DCM ist die extreme Änderung der Elementarzelle in der a, b Dimension (vgl. Abb. 4). Das Verhältnis $a:b$ beträgt bei TMA ca. 2:1, beim TMA-DCM Komplex 1:1. Die Faserperiode c dagegen ändert sich kaum. Den Übergang kann man sich geometrisch im wesentlichen als ein Gleiten entlang der $(\bar{1}10)$ -Ebenen vorstellen, zumal die Längen der Diagonalen der beiden Elementarzellen in der a, b -Projektion beinahe gleich sind.

Der glykosidische Winkel C-1 - O-4(2) - C-4(2) beträgt 118° und ist etwas kleiner als bei der TMA-Struktur. Dagegen sind die Konformationswinkel, die die helicale Konformation beider Strukturen beschreiben, H-1 - C-1 - O-4(2) - C-4(2) und C-1 - O-4(2) - C-4(2) - H-4(2), minimal verschieden. Die größten Änderungen hinsichtlich Konformationswinkel

²⁾ R_w, R und $R2$ sind wie folgt definiert:

$$R_w = \frac{\sum w|F_o| - |F_o|}{\sum w|F_o|}$$

$$R = R_1 \text{ alle Gewichte sind eins,}$$

$$R2 = \left[\frac{\sum w(|F_o| - |F_c|)^2}{\sum w|F_o|^2} \right]^{1/2};$$

$|F_o|, |F_c|$ sind die beobachteten bzw. berechneten Strukturamplituden.

Tab. 3. Beobachtete und berechnete d -Werte (in Å) und Strukturamplituden für TMA-DCM. (Der Berechnung der Strukturamplituden wurde ein isotroper Temperaturfaktor ($\exp(-B \sin^2\theta)$) mit $B = 3$ zugrundegelegt.)

HKL	D -OBS	D -CAL	$ F$ -OBS	$ F$ -CAL
110	9.79	9.84	452	329
200,020	6.95	6.96	310	168
210,120	6.23	6.23	124	141
220	4.92	4.92	214	144
310,130	4.41	4.40	283	187
230,320	3.86	3.86	311	262
101,011	10.39	10.44	372	236
121,211	5.80	5.79	376	377
031,301	4.47	4.45	310	303
131,311	4.24	4.24	444	440
231,321	3.75	3.75	214	186
122,212	4.89	4.89	584	594
312,132	3.84	3.85	468	339
232,322	3.47	3.47	314	313
123,213	4.02	4.02	407	548
133,313	3.37	3.38	318	251
124,214	3.34	3.34	477	458
330	*)	3.28	172	291
111	*)	8.35	60	73
021,201	*)	6.37	82	95
221	*)	4.70	115	122
331	*)	3.21	175	177
012,102	*)	6.87	56	92
112	*)	6.16	71	160
222	*)	4.18	125	113
032,302	*)	4.00	131	129
332	*)	3.03	183	127
013,103	*)	4.93	68	71
023,203	*)	4.20	106	87
223	*)	3.60	138	168
323,233	*)	3.11	169	273
033,303	*)	3.48	144	255
333	*)	2.79	197	203

*) Nicht beobachtete Reflexe, für deren Intensität die Hälfte der kleinsten noch beobachteten Intensität im entsprechenden Streuwinkelbereich eingesetzt wurde.

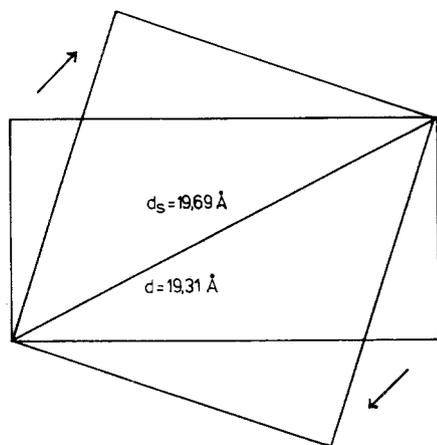


Abb. 4. Darstellung der Umwandlung der TMA-Zelle in die Zelle des TMA-DCM Komplexes in der a, b -Projektion. d, d_s Diagonale der TMA bzw. der TMA-DCM Struktur

wurden in der Stellung der Methylsubstituenten gefunden (vgl. Tab. 2).

Die Packung der Helices in der TMA-DCM Struktur ist sehr locker, wie aus den van der Waals Kontaktabständen der Tabelle 4 zu folgern ist. Die Gastmoleküle befinden sich in den Zwischenräumen der Helices in der Nähe der Methylsubstituenten (vgl. Tab. 4). Die entsprechenden Abstände zu den zugehörigen Äthersauerstoffen liegen zwischen 3.6 bis 4.3 Å.

Die Raumgruppe der vorliegenden TMA-DCM Struktur ist $P2_12_12_1$ aufgrund der Positionen der Gastmoleküle in der Elementarzelle. Versuche diese Positionen in $P4_32_12$ festzulegen schlugen fehl und ergaben einen um ca. 8 % höheren R -Wert. $P2_12_12_1$ ist auch die Raumgruppe des noch nicht in Einzelheit aufgeklärten

TMA-Chloroform Komplexes. Hier sind auch die Gitterparameter in a und b verschieden, und zwar $a = 14.57 \text{ \AA}$, $b = 13.28 \text{ \AA}$ und c (Faserachse) = 15.96 \AA .

Tab. 4. Wichtige kurze van der Waals Kontakte. Die Symmetrieeoperationen A bis I werden auf die Koordinaten des zweiten Atoms angewendet

Atome		Abstand (\AA)	
Intramolekular			
H-1	... O-3(2)	A	2.30
C-1	... C-3(2)	A	3.15
C-3'	... H-3	A	2.36
C-2'	... H-2	A	2.39
C-6	... H-6'3	A	2.49
C-1	... H-4(2)	A	2.57
H-1	... C-3'(2)	A	2.59
H-5	... H-6B(2)	A	2.00
H-6'3	... H-6A	A	2.17
Intermolekular			
O-5	... C-2'	D	3.38
O-5(2)	... C-2'(2)	G	3.38
H-2'3	... O-3(2)	C	2.54
C-2'	... H-4(2)	C	2.92
H-6A	... H-2'2	D	2.44
H-6'3	... CL-1B	B	2.40
H-6A(2)	... CL-1A	E	2.59
H-6'1(2)	... CL-1A	A	2.64
H-3'2	... CL-2B	F	2.65
H-2'2(2)	... CL1A	I	2.86
H-3'2(2)	... CL2B	H	2.89
C-6(2)	... CL-1A	E	3.27
C-6'	... CL-1B	B	3.38
C-6'(2)	... CL-1A	A	3.55
C-3'(2)	... CL-2B	H	3.55
C-3'	... CL-2B	F	3.57
C-6	... CL-1B	B	3.59
A) X, Y, Z			
B) $1/2 - X, -Y, -1/2 + Z$			
C) $1/2 + X, -1/2 - Y, -Z$			
D) $-1/2 + X, -1/2 - Y, -Z$			
E) $-1/2 + X, 1/2 - Y, -Z$			
F) $1/2 + X, 1/2 - Y, -Z$			
G) $-X, 1/2 + Y, 1/2 - Z$			
H) $X, -1 + Y, Z$			
I) $1/2 - X, -Y, 1/2 + Z$			

Danksagung

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit. Unser Dank gilt auch Herrn *F. Jenne* für die Herstellung der Proben. Die Rechnungen wurden auf der Großrechenanlage der Universität Freiburg durchgeführt.

Zusammenfassung

Die Kristallstruktur des Lösungsmittelkomplexes Trimethylamylose-Dichlormethan (TMA-DCM) wurde durch stereochemische und röntgenographische Analyse und Verfeinerung von Faserdaten ermittelt. Die Elementarzelle ist pseudotetragonal mit $a = b = 13.92 \text{ \AA}$ und c (Faserachse) = 15.80 \AA , Raumgruppe $P2_12_12_1$.

Je acht Dichlormethan Moleküle liegen zwischen den Ketten. Die Kettenformation läßt sich durch eine 4_3 -Helix mit einer Trimethylamylose als Grundbaustein der Helix beschreiben im Gegensatz zur TMA-Struktur, bei der eine 2_1 -Schraube mit dem Dimeren als Grundbaustein der Helix gefunden wurde.

Summary

The crystal structure of the trimethylamylose-dichloromethane complex (TMA-DCM) has been determined through stereochemical and X-ray analysis and refinement of fiber data. The unit cell is pseudotetragonal with $a = b = 13.92 \text{ \AA}$ and c (fiber axis) = 15.80 \AA , space group $P2_12_12_1$.

The eight dichloromethane molecules per unit cell are placed in the interstitial spaces of the chains. The conformation of the chain can be described by a lefthanded 4-fold (4_3) helix with one trimethylglucose unit as basic unit of the helix. This is in contrast to the TMA structure where a 2_1 screw axis of the chain was established with the dimer as basic unit of the helix.

Literatur

- 1) *Atkins, E. D. T., D. H. Isaac, I. A. Nieduszynski, C. F. Phelps, J. K. Sheehan*, *Polymer* **15** 263 (1974).
- 2) *Winter, W. T., J. J. Cael, P. J. C. Smith, Struther Arnott*, ACS Symposium Series No. 48, American Chemical Society, Washington D.C. 91 (1977).
- 3) *Wu, H. C., A. Sarko*, *Carbohydr. Res.* **61**, 2, 27 (1978).
- 4) *Winter, W. T., A. Sarko*, *Biopolymers* **13**, 1447 (1974).
- 5) *Zugenmaier, P., A. Sarko*, *Biopolymers* **15**, 2121 (1976).
- 6) *Sarko, A., A. Biloski*, *Carbohydr. Res.* **79**, 11 (1980).
- 7) *Miller, D. P., R. C. Brannon*, ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington D. C. 1980 (in press).
- 8) *Sarko, A., P. Zugemaier*, ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington D.C. 1980 (in press).

9) *Bluhm, T. L., G. Rappenecker, P. Zugenmaier*, Carbohydr. Res. **60**, 241 (1978).

Bluhm, T. L., P. Zugenmaier, Progr. Colloid and Polymer Sci. **64**, 132 (1978), Carbohydr. Res. **68**, 15 (1979), Polymer **20**, 23 (1979).

10) *Zugenmaier, P., A. Kuppel, E. Husemann*, ACS Symposium Series No. 48, American Chemical Society, Washington D.C. 1977, pp. 115.

11) *Zugenmaier, P., A. Sarko*, ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington D.C. 1980 (in press).

12) *Arnott, S., W. E. Scott*, J. Chem. Soc. Perkins II, 324 (1972).

Anschrift der Verfasser:

Dr. *Christoph Büchele*
und Priv.-Doz. Dr. *Peter Zugenmaier***
Institut für Makromolekulare Chemie der Universität
Freiburg, Hermann-Staudinger-Haus
Stefan-Meier-Str. 31
7800 Freiburg i. Br.

** Neue Adresse:
Institut für Phys.-Chemie
der TU Clausthal
3392 Clausthal-Zellerfeld