

Die Kristallstruktur von Diimidazolylkobalt

VON MANFRED STURM, FRANZ BRANDL, DENNIS ENGEL* UND WALTER HOPPE

Max-Planck-Institut für Biochemie, Abteilung für Strukturforschung I, D-8033 Martinsried bei München, Deutschland

(Eingegangen am 21. November 1974; angenommen am 10. März 1975)

Diimidazolylkobalt, $\text{Co}(\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_3)_2$, crystallizes in the tetragonal space group $I4_1$ with cell dimensions $a=b=22.872$ (4), $c=12.981$ (3) Å. There are 32 formula units per unit cell. Three-dimensional X-ray data have been collected with Mo $K\alpha$ radiation on an automatic Siemens diffractometer. The structure has been solved by the heavy-atom method and successive Fourier syntheses. The absolute configuration of the measured crystal has been determined by Hamilton and Bijvoet methods and refined by least-squares methods to a final R of 0.035 for 3131 reflexions. The molecules form helices.

Einleitung

Diimidazolylkobalt, $\text{Co}(\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_3)_2$, wurde durch Umsetzung von Bis(tetracarbonylkobalt)-Quecksilber mit Imidazol in der Gasphase dargestellt. Die Substanz schied sich in Form auberginefarbener Kristallnadeln ab (Seel & Rodrian, 1969).† Mit einer dreidimensionalen Röntgenstrukturanalyse wurde die Kristallstruktur bestimmt (Sturm & Hoppe, 1972).

Experimentelles

Die genauen kristallographischen Daten (Tabelle 1) und die Reflexintensitäten (Tabelle 8) wurden mit einem automatischen Siemens Einkristall-Diffraktometer bei Raumtemperatur ermittelt ($0-2\theta$ Technik, Fünfpunktmessungen). Wegen des verhältnismässig hohen Absorptionskoeffizienten wurde eine Absorptionskorrektur vorgenommen (Huber & Kopfmann, 1969). Reflexe, deren gemittelte Intensitäten geringer

als ihre entsprechenden doppelten Standardabweichungen waren, wurden als unbeobachtet behandelt (Less Than).

Lösung der Struktur

Zur Bestimmung der Schweratomlagen wurde eine dreidimensionale Pattersonsynthese gerechnet. Ihre Deutung war jedoch mühsam, da sich vier Co-Atome in der asymmetrischen Einheit befinden. Aus den Harkerschnitten konnte lediglich die Lage eines Co-Atoms bei $x=0,3458$, $y=0,0988$, z = beliebig bestimmt werden. Die drei übrigen Co-Lagen konnten erst aus zwei sukzessiven Fouriersynthesen unter Beachtung geeigneter Winkel und Abstände und unter Berücksichtigung mehrdeutiger Pattersonmaxima ermittelt werden. Zur Auffindung der acht Imidazolringe (Will, 1963; Martínez-Carrera, 1966) der asymmetrischen Einheit (ohne H-Atome) waren weitere 15 sukzessive Fouriersynthesen erforderlich. Der R -Faktor ($R = \sum \Delta F / \sum |F_o|$)† der so gefundenen relativen Konfiguration betrug bereits 0,14. Die Ortskoordinaten und Temperaturfaktoren sämtlicher 44 Atome wurden mit Vollmatrix Kleinste-Quadrate-Rechnung verfeinert (Busing, Martin & Levy, 1962). Da das Rechenprogramm die gleichzeitige Variation aller für die anisotrope Verfeinerung benötigten Parameter nicht gestattete, waren zu einer einmaligen Verfeinerung aller Atome zwei Rechenzyklen nötig. Dabei wurden jeweils die vier Co-Atome (die z -Koordinate von Co(3) wurde zur Fixierung der polaren Achse festgehalten) und 20 Atome von vier Imidazolringen verfeinert, während jeweils die Atomparameter der restlichen vier Imidazolringe und aller Wasserstoffatome festgehalten wurden. Die Lagekoordinaten der H-Atome wurden nach jedem vollen Verfeinerungszyklus neu berechnet (Stewart & High, 1963). Der R -Wert der relativen Konfiguration sank auf $R=0,037$ bei 3131 verwendeten Reflexen.

Tabelle 1. Kristalldaten

Formel	$\text{Co}(\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_3)_2$
Kristallform	Nadeln
Grösse des Messkristalls	$0,30 \times 0,28 \times 0,60$ mm
Raumgruppe	$I4_1$, tetragonal
Auslöschungsbedingungen	$hkl: h+k+l=2n$ $00l: l=4n$
Gitterkonstanten	$a=b=22,872$ (4) Å $c=12,981$ (3) Å
Formeleinheiten pro Elementarzelle	32
Formeleinheiten pro asymm. Einheit	4
Strahlung	Mo $K\alpha$ ($\lambda=0,7107$ Å) Nb-Filter 60 μ
Unabhängige Reflexe	3131
Beobachtete Reflexe	2813
Maximum $\sin \theta / \lambda$	0,5947
Lin. Absorptionskoeff.	$20,359 \text{ cm}^{-1}$ bei Mo $K\alpha$
Dichte, gemessen	$1,50 \text{ g cm}^{-3}$
Dichte, berechnet	$1,51 \text{ g cm}^{-3}$

* Gegenwärtige Anschrift: Physics Department, University of the O.F.S., Bloemfontein, South Africa.

† Wir danken Professor Dr F. Seel für die Überlassung der Kristalle.

† $\Delta F = ||F_o| - |F_c||$; $F_o = F_{\text{beobachtet}}$; $F_c = F_{\text{berechnet}}$.

Bestimmung der absoluten Konfiguration

Diimidazolylkobalt besitzt eine enantiomorphe polare Struktur. Durch die anomale Streuung der Co-Atome sind deren Lagen in Richtung der polaren Achse mit einem Fehler behaftet (Cruickshank & McDonald, 1967). Zur Bestimmung der absoluten Konfiguration des Messkristalls (Bijvoet, Peerdeman & van Bommel, 1951) wurde u.a. das Verfahren nach Hamilton (Hamilton, 1965) angewandt. Neben den normalen Beiträgen der Atomformfaktoren (C, N und Co aus *International Tables for X-ray Crystallography*, 1962; H von Stewart, Davidson & Simpson, 1965) wurden $\Delta f'_{Co} = 0,37$ und $\Delta f''_{Co} = 1,06$ (Mo $K\alpha$ Strahlung, Cromer, 1965) in die Rechnung eingeführt. Das Verfahren von Hamilton lieferte für die vorhandene relative Konfiguration $R^+ = 0,03797$ und für den Enantiomer $R^- = 0,03620$ bei 2579 berücksichtigten Reflexen. Das Verhältnis der beiden R -Faktoren ist 1,049, die Signifikanz nach Hamilton beträgt $P = 0,005$.

In einer parallelen Rechnung wurden aus den unter Berücksichtigung der anomalen Streuung berechneten Strukturamplituden Bijvoet-Paare bestimmt, die grosse Differenzen aufwiesen und deren Strukturamplituden eine bestimmte Mindestgrösse überschritten, damit eine gute Messgenauigkeit erreicht werden konnte (Engel, 1972). Die ausgewählten Bijvoet-Paare wurden je zehnmal im 'Schaukelverfahren' mit einer überlangen Messzeit gemessen. Die beobachteten Bijvoet-Differenzen wurden statistisch gemittelt und mit den berechneten verglichen. Der effektive Wert $\Delta f''_{eff}$ des anomalen Formfaktors von Co konnte bestimmt werden (Engel & Sturm, 1974).

Die Ergebnisse, die aus der Messung von 26 Bijvoet-Paaren gewonnen wurden, sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Alle Hinweise deuten an, dass die absolute Konfiguration das Spiegelbild der zufällig gefundenen relativen Konfiguration ist. Die Bestimmung der absoluten Konfiguration von fünf weiteren Diimidazolylkristallen erbrachte jeweils dieselbe absolute Konfiguration wie die des Messkristalls.

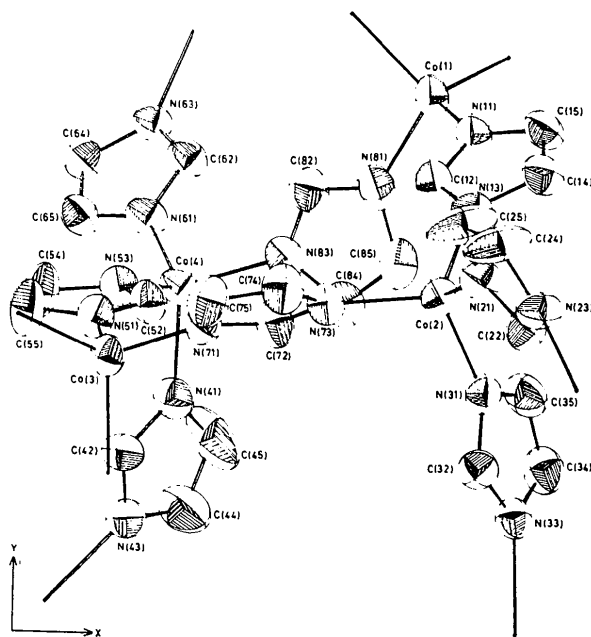


Fig. 2. x - y Projektion der asymmetrischen Einheit mit thermischen Schwingungsellipsoiden.

Verfeinerung der absoluten Konfiguration

Damit die absolute Konfiguration unter Berücksichtigung der anomalen Streuung weiter verfeinert werden konnte, musste das Kleinste-Quadrate Programm ergänzt werden. Die F_c wurden dispersionskorrigiert (F_{CDP}). Die F_o wurden mit dem sogenannten Dispersionsverhältnis (F_c/F_{CDP}) multipliziert und so die Dispersion rechnerisch eliminiert. Die weitere Verfeinerungsrechnung konnte mit diesen modifizierten Strukturamplituden in der üblichen Weise durchgeführt werden.

Die Co-N-Abstände verbesserten sich erwartungsgemäss. Die durchschnittliche Verschiebung der Co-

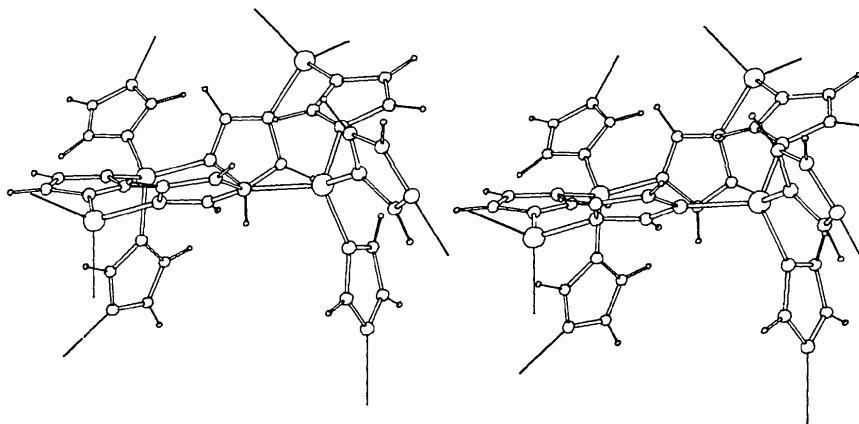


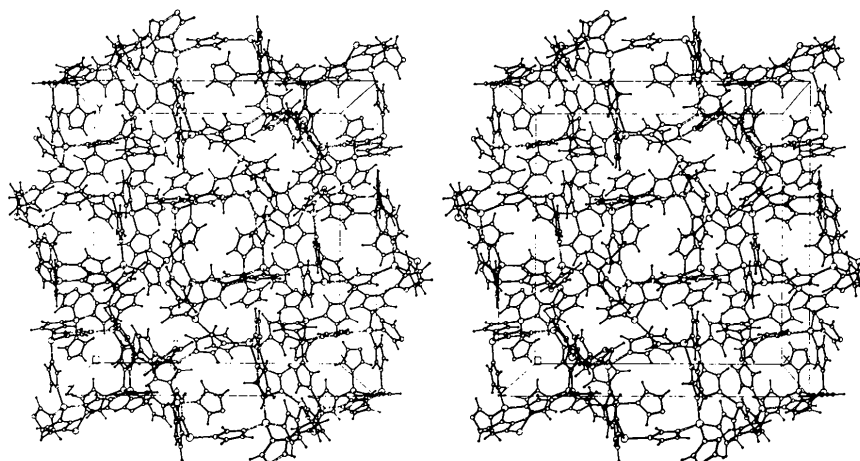
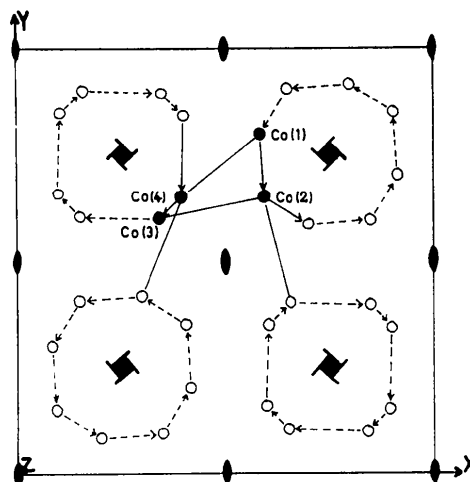
Fig. 1. Stereobild der asymmetrischen Einheit; Blickrichtung parallel zur z -Achse auf den Schwerpunkt der asymmetrischen Einheit.

Tabelle 2. Zur Bestimmung der absoluten Konfiguration gemessene Bijvoet-Paare

$F/F(\text{th}) = F(h, k, l) / F(h, k, l)$ berechnete Strukturamplitude.
 $F/F(\text{ex}) = F(h, k, l) / F(h, k, l)$ beobachtete Strukturamplitude.
 sgm(ex) = Standardabweichung von $F/F(\text{ex})$.
 Hinweis + für eingegebene relative Konfiguration.
 Hinweis - für Enantiomer der eingegebenen Struktur.

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$F/F(\text{th})$	$F/F(\text{ex})$	sgm(ex)	Hinw.	$F_{\text{beob.}}$
1	0	5	1,198	0,878	0,004	—	52,3
2	1	5	0,995	1,004	0,001	—	247,0
7	12	7	1,120	0,911	0,003	—	74,9
6	11	7	0,860	1,150	0,017	—	38,4
4	17	7	1,164	0,897	0,007	—	49,1
5	16	7	0,941	1,056	0,009	—	63,3
4	18	8	0,880	1,105	0,015	—	45,8
4	17	7	1,164	0,903	0,006	—	49,1
2	2	4	1,145	0,891	0,002	—	51,4
1	1	4	0,962	1,034	0,001	—	119,2
3	14	3	1,079	0,936	0,009	—	52,9
2	14	2	0,839	1,267	0,060	—	51,5
2	4	2	0,904	1,071	0,003	—	83,6
3	3	2	1,023	0,968	0,002	—	252,3
3	17	6	0,927	1,066	0,005	—	76,7
4	17	7	1,164	0,910	0,006	—	49,1
5	1	4	0,853	1,091	0,011	—	40,1
4	2	4	1,073	0,931	0,002	—	125,7
6	11	3	1,189	0,864	0,005	—	46,5
5	12	3	0,986	1,011	0,002	—	214,0
10	5	5	1,178	0,863	0,010	—	40,6
9	6	5	0,977	1,020	0,002	—	136,1
13	6	7	0,859	1,097	0,006	—	49,9
12	5	7	1,010	0,989	0,001	—	180,9
10	6	4	0,926	1,084	0,003	—	131,9
10	5	5	1,178	0,877	0,009	—	40,6

Atome entlang der polaren Achse in negativer *z*-Richtung betrug 0,023 Å relativ zu den N- und C-Atomen. Da jeweils vier Co-N Bindungslängen über ein Co-Atom korreliert sind, wurden durch die Verschiebung der vier Co-Atome alle 16 Co-N Abstände systematisch verändert. Die grössten Änderungen traten dabei bei Co-N Bindungen auf, wenn der Co-N Vektor eine grosse *z*-Komponente besass.


 Fig. 3. Stereobild der Elementarzelle; Blickrichtung parallel zur *z*-Achse auf den Schwerpunkt der Zelle.

 Fig. 4. Raumgruppe $I4_1$ (in der Darstellung der *International Tables for X-ray Crystallography*, 1952), — asymmetrische Einheit, --- Bindungsschraube mit Ganghöhe $3c$.

Die mittlere Änderung der Co-N Abstände betrug 0,012 Å. Der *R*-Wert verbesserte sich nach einigen Verfeinerungszyklen und konvergierte gegen $R = 0,035$.

Die bei Ende der Verfeinerung aus der Kleinste-Quadrate Rechnung erhaltenen Schätzwerte für die Ortskoordinaten und deren Standardabweichung sind in Tabelle 3, die anisotropen Temperaturkoeffizienten sind in Tabelle 4, jeweils für alle Co-, N- und C-Atome, zusammengefasst. Tabelle 5 gibt die vor dem letzten Verfeinerungszyklus berechneten Ortskoordinaten der Wasserstoffatome an. Schätzwerte für die Bindungslängen und Bindungswinkel mit Standardabweichungen sind in Tabellen 6 und 7 erfasst. Die beobachteten, absorptionskorrigierten ($|F_o|$) und berechneten, dispersionskorrigierten Strukturamplituden ($|F_{\text{CDF}}|$) sind in Tabelle 8 gelistet.

Tabelle 3. Schätzwerte für die Ortskoordinaten und deren Standardabweichungen in Bruchteilen der Elementarzellenkanten

Die Standardabweichungen (σ) sind in Klammern in Einheiten der letzten Stelle angegeben.

	x	y	z
Co(1)	0,58437 (9)	0,79906 (10)	0,33728 (23)
Co(2)	0,59428 (9)	0,64999 (9)	0,69953 (20)
Co(3)	0,34194 (9)	0,59921 (9)	0,59824
Co(4)	0,39593 (10)	0,65107 (9)	0,15944 (22)
N(11)	0,6171 (5)	0,7718 (6)	0,4694 (11)
C(12)	0,5878 (7)	0,7353 (8)	0,5290 (13)
N(13)	0,6173 (6)	0,7156 (5)	0,6095 (10)
C(14)	0,6704 (7)	0,7428 (7)	0,6020 (14)
C(15)	0,6702 (7)	0,7763 (7)	0,5168 (14)
N(21)	0,6253 (6)	0,6634 (6)	0,8403 (11)
C(22)	0,6610 (7)	0,6281 (7)	0,8906 (13)
N(23)	0,6703 (7)	0,6420 (6)	0,9883 (11)
C(24)	0,6373 (12)	0,6901 (8)	1,0022 (16)
C(25)	0,6097 (12)	0,7034 (9)	0,9126 (17)
N(31)	0,6296 (6)	0,5795 (6)	0,6334 (11)
C(32)	0,6271 (7)	0,5231 (7)	0,6590 (14)
N(33)	0,6553 (5)	0,4874 (6)	0,5963 (12)
C(34)	0,6770 (8)	0,5242 (9)	0,5217 (15)
C(35)	0,6618 (8)	0,5797 (8)	0,5444 (16)
N(41)	0,3932 (6)	0,5692 (6)	0,1126 (11)
C(42)	0,3554 (7)	0,5281 (7)	0,1425 (13)
N(43)	0,3592 (6)	0,4783 (6)	0,0929 (12)
C(44)	0,4037 (10)	0,4866 (9)	0,0262 (21)
C(45)	0,4236 (11)	0,5405 (12)	0,0348 (21)
N(51)	0,3320 (6)	0,6278 (6)	0,4540 (11)
C(52)	0,3721 (7)	0,6395 (7)	0,3812 (13)
N(53)	0,3496 (6)	0,6505 (6)	0,2897 (10)
C(54)	0,2903 (8)	0,6455 (9)	0,3033 (14)
C(55)	0,2800 (7)	0,6324 (10)	0,4030 (16)
N(61)	0,3692 (6)	0,7033 (6)	0,0483 (10)
C(62)	0,3991 (7)	0,7476 (7)	0,0041 (14)
N(63)	0,3719 (6)	0,7731 (5)	-0,0722 (10)
C(64)	0,3200 (7)	0,7441 (7)	-0,0811 (14)
C(65)	0,3182 (7)	0,7024 (7)	-0,0070 (15)
N(71)	0,4145 (6)	0,6239 (6)	0,6701 (11)
C(72)	0,4693 (7)	0,6260 (8)	0,6392 (14)
N(73)	0,5077 (6)	0,6417 (6)	0,7108 (11)
C(74)	0,4745 (8)	0,6518 (9)	0,7949 (14)
C(75)	0,4178 (8)	0,6411 (9)	0,7710 (16)
N(81)	0,5445 (6)	0,7298 (6)	0,2780 (12)
C(82)	0,4925 (8)	0,7267 (8)	0,2366 (15)
N(83)	0,4756 (6)	0,6757 (6)	0,2015 (12)
C(84)	0,5209 (9)	0,6420 (9)	0,2290 (23)
C(85)	0,5622 (9)	0,6733 (10)	0,2755 (24)

Tabelle 4 (Fort.)

	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
N(11)	3,41	3,97	3,50	-0,25	-0,04	1,12
C(12)	3,53	5,01	3,61	-0,37	-0,49	1,90
N(13)	4,46	3,40	2,95	0,07	-0,49	0,84
C(14)	4,55	3,87	3,88	-0,57	-1,31	0,16
C(15)	4,16	3,54	4,59	-0,89	-0,82	0,93
N(21)	4,75	3,86	3,29	0,06	-1,27	1,22
C(22)	4,08	4,47	3,18	0,48	-0,62	0,20
N(23)	5,65	3,19	3,64	0,30	-1,52	0,48
C(24)	12,16	3,72	4,32	2,63	-3,29	-1,29
C(25)	12,98	4,40	5,02	3,38	-3,62	-0,11
N(31)	3,37	3,98	3,77	0,12	0,09	0,54
C(32)	4,33	3,87	3,47	0,15	0,44	0,69
N(33)	3,48	4,18	3,55	-0,19	-0,14	-0,35
C(34)	4,30	5,65	4,28	-0,28	0,83	-0,56
C(35)	4,85	4,40	4,87	-0,95	0,87	0,60
N(41)	4,35	4,04	3,55	-0,32	0,71	0,21
C(42)	4,80	3,33	3,30	-0,12	0,76	-0,10
N(43)	4,39	3,73	4,53	0,13	1,44	0,11
C(44)	7,22	5,25	8,50	-1,26	3,78	-2,73
C(45)	7,66	9,49	7,99	-4,43	4,82	-2,25
N(51)	3,69	4,59	2,99	0,45	0,45	0,87
C(52)	3,56	4,65	3,35	-0,19	0,24	0,49
N(53)	3,81	4,00	2,88	-0,04	-0,08	0,37
C(54)	3,41	7,43	3,64	0,96	-0,57	1,04
C(55)	3,04	7,81	4,43	0,82	0,61	0,69
N(61)	4,65	3,72	2,82	-0,47	-0,12	0,81
C(62)	4,24	3,65	3,37	-0,60	-0,17	0,73
N(63)	4,18	3,25	2,87	-0,15	-0,25	0,57
C(64)	3,93	3,82	4,00	0,28	-0,66	0,65
C(65)	3,93	4,10	4,50	-0,76	0,26	0,32
N(71)	3,45	3,95	3,41	0,25	0,42	0,00
C(72)	3,81	5,52	3,29	-0,47	0,58	-0,43
N(73)	3,60	4,19	3,21	-0,09	-0,01	-0,12
C(74)	4,57	6,21	3,60	0,01	-0,24	-1,11
C(75)	4,51	6,58	3,89	0,70	0,82	-0,49
N(81)	3,53	4,99	4,67	-0,73	-0,31	0,71
C(82)	4,14	4,77	4,66	-0,12	-1,10	0,15
N(83)	4,11	4,15	4,05	-0,63	-0,06	0,06
C(84)	4,73	4,93	10,33	-0,19	-0,15	-0,16
C(85)	3,78	6,24	11,36	0,25	-0,81	0,08

Tabelle 5. Vor dem letzten Verfeinerungszyklus berechnete Ortskoordinaten der Wasserstoff-Atome

Der Temperaturfaktor ist definiert nach: $T = \exp[-0,25BH^2]$.

Tabelle 4. Schätzwerte für die anisotropen Temperaturkoeffizienten

Der Temperaturfaktor (T) ist definiert nach:

$$T = \exp[-0,25(B_{11}h^2a^{*2} + B_{22}k^2b^{*2} + B_{33}l^2c^{*2} + 2B_{12}hka^*b^* + 2B_{13}hla^*c^* + 2B_{23}klb^*c^*)]$$

	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Co(1)	2,96	4,49	3,01	-0,31	-0,07	1,51
Co(2)	3,66	3,67	2,71	0,01	-0,53	0,90
Co(3)	3,14	4,14	2,91	0,10	0,57	0,51
Co(4)	4,20	3,52	2,63	-0,66	-0,01	0,66

	x	y	z	B
H(12)	0,545	0,723	0,514	5,0
H(14)	0,705	0,738	0,653	5,0
H(15)	0,705	0,801	0,491	5,0
H(22)	0,680	0,592	0,856	5,0
H(24)	0,634	0,713	1,070	5,0
H(25)	0,582	0,738	0,901	5,0
H(32)	0,605	0,508	0,723	5,0
H(34)	0,701	0,511	0,458	5,0
H(35)	0,673	0,616	0,502	5,0
H(42)	0,325	0,535	0,201	5,0
H(44)	0,420	0,455	-0,024	5,0
H(45)	0,457	0,559	-0,010	5,0
H(52)	0,417	0,640	0,396	5,0
H(54)	0,259	0,651	0,247	5,0

Tabelle 5 (Fort.)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>
H(55)	0,239	0,627	0,436	5,0
H(62)	0,440	0,760	0,029	5,0
H(64)	0,288	0,752	-0,135	5,0
H(65)	0,284	0,674	0,006	5,0
H(72)	0,482	0,616	0,564	5,0
H(74)	0,490	0,665	0,866	5,0
H(75)	0,383	0,645	0,821	5,0
H(82)	0,466	0,763	0,232	5,0
H(84)	0,524	0,598	0,216	5,0
H(85)	0,601	0,657	0,305	5,0

Tabelle 6. Schätzwerte für die Bindungslängen (Å) und deren Standardabweichungen

Die Standardabweichungen (σ) sind in Klammern in Einheiten der letzten Stelle angegeben.

Abstände innerhalb der Imidazolringe

C(12)–N(13)	1,322 (21)	N(11)–C(15)	1,366 (21)
C(22)–N(23)	1,325 (22)	N(21)–C(25)	1,359 (26)
C(32)–N(33)	1,319 (22)	N(31)–C(35)	1,370 (24)
C(42)–N(43)	1,313 (21)	N(41)–C(45)	1,390 (30)
C(52)–N(53)	1,317 (21)	N(51)–C(55)	1,365 (22)
C(62)–N(63)	1,308 (21)	N(61)–C(65)	1,370 (22)
C(72)–N(73)	1,327 (22)	N(71)–C(75)	1,370 (25)
C(82)–N(83)	1,310 (23)	N(81)–C(85)	1,355 (27)

C(12)–N(11)	1,320 (21)	C(14)–C(15)	1,345 (25)
C(22)–N(21)	1,321 (22)	C(24)–C(25)	1,358 (33)
C(32)–N(31)	1,334 (21)	C(34)–C(35)	1,348 (27)
C(42)–N(41)	1,335 (21)	C(44)–C(45)	1,318 (35)
C(52)–N(51)	1,344 (21)	C(54)–C(55)	1,349 (27)
C(62)–N(61)	1,350 (21)	C(64)–C(65)	1,355 (24)
C(72)–N(71)	1,317 (21)	C(74)–C(75)	1,356 (27)
C(82)–N(81)	1,307 (23)	C(84)–C(85)	1,329 (33)

N(13)–C(14)	1,368 (21)
N(23)–C(24)	1,346 (26)
N(33)–C(34)	1,375 (24)
N(43)–C(44)	1,348 (29)
N(53)–C(54)	1,371 (22)
N(63)–C(64)	1,365 (20)
N(73)–C(74)	1,348 (23)
N(83)–C(84)	1,341 (25)

Abstände zwischen Co und N-Atomen

N(13)–Co(2)	1,973 (13)	N(53)–Co(4)	1,996 (13)
N(11)–Co(1)	1,972 (14)	N(51)–Co(3)	1,996 (14)
N(23)–Co(1)	1,969 (14)	N(63)–Co(3)	1,995 (12)
N(21)–Co(2)	1,983 (14)	N(61)–Co(4)	1,970 (13)
N(33)–Co(3)	1,982 (13)	N(73)–Co(2)	1,996 (13)
N(31)–Co(2)	1,996 (13)	N(71)–Co(3)	1,985 (13)
N(43)–Co(1)	1,987 (13)	N(83)–Co(4)	1,984 (14)
N(41)–Co(4)	1,970 (13)	N(81)–Co(1)	1,984 (15)

Abstände zwischen Co-Atomen, die über einen Imidazolring verbunden sind

Co(1)–Co(2)	5,813 (4)	Co(2)–Co(3)	6,032 (3)
Co(1)–Co(2) <i>S</i>	5,791 (4)	Co(2)–Co(3) <i>S</i>	6,029 (3)
Co(1)–Co(4)	5,947 (3)	Co(3)–Co(4)	5,948 (3)
Co(1)–Co(4) <i>S</i>	5,898 (3)	Co(3)–Co(4) <i>S</i>	5,949 (3)

Die mit *S* gekennzeichneten Co-Atome sind durch Symmetrie erzeugt.

Tabelle 7. Schätzwerte für die Bindungswinkel (°) und deren Standardabweichungen

Die Standardabweichungen (σ) sind in Klammern in Einheiten der letzten Stelle angegeben.

Winkel innerhalb der Imidazolringe

N(13)–C(12)–N(11)	114,9 (14)
N(23)–C(22)–N(21)	115,3 (15)
N(33)–C(32)–N(31)	115,1 (15)
N(43)–C(42)–N(41)	115,2 (15)
N(53)–C(52)–N(51)	113,9 (14)
N(63)–C(62)–N(61)	114,6 (14)
N(73)–C(72)–N(71)	115,2 (16)
N(83)–C(82)–N(81)	117,3 (16)

C(12)–N(13)–C(14)	103,9 (13)
C(22)–N(23)–C(24)	103,5 (15)
C(32)–N(33)–C(34)	103,4 (14)
C(42)–N(43)–C(44)	104,0 (15)
C(52)–N(53)–C(54)	104,7 (14)
C(62)–N(63)–C(64)	105,1 (13)
C(72)–N(73)–C(74)	103,9 (14)
C(82)–N(83)–C(84)	101,0 (15)

N(13)–C(14)–C(15)	108,3 (15)
N(23)–C(24)–C(25)	109,3 (18)
N(33)–C(34)–C(35)	109,2 (17)
N(43)–C(44)–C(45)	109,8 (21)
N(53)–C(54)–C(55)	108,3 (15)
N(63)–C(64)–C(65)	108,0 (14)
N(73)–C(74)–C(75)	108,8 (16)
N(83)–C(84)–C(85)	111,2 (19)

N(11)–C(15)–C(14)	109,3 (14)
N(21)–C(25)–C(24)	108,6 (19)
N(31)–C(35)–C(34)	108,7 (16)
N(41)–C(45)–C(44)	109,3 (22)
N(51)–C(55)–C(54)	109,3 (15)
N(61)–C(65)–C(64)	109,6 (14)
N(71)–C(75)–C(74)	108,8 (16)
N(81)–C(85)–C(84)	108,1 (19)

C(12)–N(11)–C(15)	103,6 (14)
C(22)–N(21)–C(25)	103,4 (16)
C(32)–N(31)–C(35)	103,5 (14)
C(42)–N(41)–C(45)	101,7 (16)
C(52)–N(51)–C(55)	103,7 (14)
C(62)–N(61)–C(65)	102,7 (13)
C(72)–N(71)–C(75)	103,2 (14)
C(82)–N(81)–C(85)	102,2 (16)

Winkel ausserhalb der Imidazolringe

C(12)–N(13)–Co(2)	126,3 (11)
C(22)–N(23)–Co(1)	121,4 (11)
C(32)–N(33)–Co(3)	128,8 (12)
C(42)–N(43)–Co(1)	126,7 (12)
C(52)–N(53)–Co(4)	123,9 (11)
C(62)–N(63)–Co(3)	125,9 (11)
C(72)–N(73)–Co(2)	129,1 (12)
C(82)–N(83)–Co(4)	128,3 (12)

C(14)–N(13)–Co(2)	128,7 (11)
C(24)–N(23)–Co(1)	131,2 (13)
C(34)–N(33)–Co(3)	127,5 (12)
C(44)–N(43)–Co(1)	126,9 (14)
C(54)–N(53)–Co(4)	129,4 (11)
C(64)–N(63)–Co(3)	128,9 (11)
C(74)–N(73)–Co(2)	127,0 (12)
C(84)–N(83)–Co(4)	128,3 (13)

Tabelle 7 (Fort.)

C(12)–N(11)–Co(1)	121,2 (11)
C(22)–N(21)–Co(2)	125,6 (11)
C(32)–N(31)–Co(2)	131,1 (12)
C(42)–N(41)–Co(4)	126,8 (11)
C(52)–N(51)–Co(3)	130,4 (11)
C(62)–N(61)–Co(4)	127,6 (11)
C(72)–N(71)–Co(3)	131,6 (12)
C(82)–N(81)–Co(1)	128,3 (12)
C(15)–N(11)–Co(1)	134,9 (11)
C(25)–N(21)–Co(2)	130,3 (14)
C(35)–N(31)–Co(2)	125,3 (11)
C(45)–N(41)–Co(4)	131,1 (14)
C(55)–N(51)–Co(3)	125,5 (12)
C(65)–N(61)–Co(4)	129,7 (11)
C(75)–N(71)–Co(3)	125,2 (11)
C(85)–N(81)–Co(1)	129,4 (13)
Winkel an den Kobaltatomen	
N(11)–Co(1)–N(81)	105,0 (6)
N(11)–Co(1)–N(43)	117,4 (6)
N(11)–Co(1)–N(23)	115,2 (6)
N(81)–Co(1)–N(43)	103,7 (6)
N(81)–Co(1)–N(23)	109,8 (6)
N(43)–Co(1)–N(23)	105,1 (6)
N(13)–Co(2)–N(21)	109,5 (5)
N(13)–Co(2)–N(31)	104,6 (6)
N(13)–Co(2)–N(73)	112,4 (6)
N(21)–Co(2)–N(31)	112,1 (6)
N(21)–Co(2)–N(73)	107,6 (6)
N(31)–Co(2)–N(73)	110,8 (5)
N(51)–Co(3)–N(71)	116,3 (5)
N(51)–Co(3)–N(33)	108,6 (6)
N(51)–Co(3)–N(63)	106,7 (5)
N(71)–Co(3)–N(33)	105,2 (5)
N(71)–Co(3)–N(63)	108,8 (5)
N(33)–Co(3)–N(63)	111,3 (5)
N(41)–Co(4)–N(53)	103,8 (6)
N(41)–Co(4)–N(61)	109,9 (6)
N(41)–Co(4)–N(83)	112,6 (6)
N(53)–Co(4)–N(61)	117,4 (5)
N(53)–Co(4)–N(83)	104,9 (6)
N(61)–Co(4)–N(83)	108,3 (6)

Beschreibung und Diskussion der Struktur

Die asymmetrische Einheit von Diimidazolylkobalt ist gut aus dem Stereobild in Fig. 1 zu erkennen. Da sie acht unkorrelierte Imidazolringe enthält, konnten

Schätzwerte für die Erwartungswerte $\bar{l} = \frac{1}{8} \sum_{v=1}^8 l_v$ und für

die Streuung $\bar{\sigma}^2 = \frac{1}{8^2} \sum_{v=1}^8 \sigma_v^2$ der Bindungslängen und

Bindungswinkel sowie Schätzwerte für die Streuung der Schätzwerte der Bindungslängen und Bindungs-

winkel $s^2 = \frac{1}{8-1} \sum_{v=1}^8 (l_v - \bar{l})^2$ bestimmt werden. Die

Ergebnisse sind in Tabelle 9 zusammengefasst. Mit dem χ^2 -Test (Heinhold & Gaede, 1964) wurde ermittelt, ob die Bindungslängen und Bindungswinkel der acht Imidazolringe innerhalb ihrer Fehlergrenzen gleich sind. Getestet wurde die Hypothese $\bar{\sigma}^2 = s^2$. Sie ist mit einer Sicherheitswahrscheinlichkeit von $(P-Q)\%$

abzulehnen, wenn s^2 ausserhalb des Vertrauensbereiches:

$$\frac{\chi_{n-1; Q\%}^2 \cdot \bar{\sigma}^2}{n-1} < s^2 < \frac{\chi_{n-1; P\%}^2 \cdot \bar{\sigma}^2}{n-1}$$

liegt. $\chi_{n-1; P\%}^2$ sind die $P\%$ Fraktile der χ^2 -Verteilung vom Freiheitsgrad $n-1$.

Bei Diimidazolylkobalt liegen die s^2 Werte der Bindungslängen C(2)–N(3), N(1)–C(5) und C(4)–C(5) und der Bindungswinkel N(1)–C(5)–C(4) und C(2)–N(1)–C(5) innerhalb eines $(95-5)\% = 90\%$, der Bindungslänge N(3)–C(4) innerhalb eines $(99-1)\% = 98\%$ und die Bindungslänge C(2)–N(1) und die Bindungswinkel N(1)–C(2)–N(3) und N(3)–C(4)–C(5) innerhalb eines $(99,9-0,1)\% = 99,8\%$ Vertrauensbereiches. s^2 des Bindungswinkels C(2)–N(3)–C(4) liegt ausserhalb der $99,9\%$ Vertrauensgrenzen.

Die arithmetischen Mittel \bar{l} bzw. $\bar{\omega}$ und die mittleren quadratischen Abweichungen s aller in der asymmetrischen Einheit befindlichen sich chemisch entsprechenden Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 10 zusammengefasst.

Zur Untersuchung der Planarität der Imidazolringe wurden die besten Ebenen durch die Ringe berechnet (Stewart & High, 1963). Die Schätzwerte für die Winkel zwischen den besten Ebenen verschiedener Ringe sind in Tabelle 11 und Schätzwerte für die kürzesten Abstände der jeweils fünf zu jedem Ring gehörenden Atome und der jeweils zwei mit jedem Ring verbundenen Co-Atome von der besten Ebene des Rings sind in Tabelle 12 erfasst. Mit dem χ^2 -Test wurde getestet, ob die zu einem Imidazolring gehörenden Atome innerhalb ihrer Fehlergrenzen auf der besten Ebene lagen, d.h. ob die Ringe eben waren. Es ergab sich, dass die Imidazolringe mit einer Sicherheitswahrscheinlichkeit von 95% sämtlich signifikant planar sind.

Die mittleren thermischen Abweichungen der Atomlagen von ihren Schätzwerten wurden berechnet (Johnson, 1965). Eine Veranschaulichung der Ergebnisse liefert Fig. 2.

Der Aufbau der Kristallstruktur ist aus dem Stereobild Fig. 3 ersichtlich. Die Raumgruppe enthält vier vierzählige Schraubungsachsen mit paarweise entgegengesetztem Windungssinn in der Mitte je eines Quadranten (Fig. 4). Die vier unabhängigen Moleküle (vgl. in Fig. 4 die vier Co Lagen) sind so verteilt, dass je zwei Moleküle zwei benachbarte Quadranten besetzen und in je zwei übereinanderliegende vierzählige Schrauben im gleichen Quadranten sowie in symmetrisch äquivalente Schrauben in den gegenüberliegenden Quadranten vervielfältigt werden. Es entstehen so vier parallele Doppelschrauben entlang c (Ganghöhe c). Verbindet man aber Co und Imidazol durch kürzeste Abstände (Bindungen), so kann man die Doppelschraube durch eine gegenläufige Einzelschraube mit Ganghöhe $3c$ ersetzen, wobei die beiden unabhängigen Moleküle ein 'Doppelmolekül' bilden, dessen Imidazolringe einmal die Verbingung in Schraubenrichtung und zum

Tabelle 8. Gemessene, absorptionskorrigierte und berechnete, dispersionskorrigierte Strukturamplituden

Die Spalten enthalten h, |F_o| × 10 und |F_{CDP}| × 10. Unbeobachtete Reflexe sind durch einen Stern gekennzeichnet.

Table with multiple columns containing numerical data and labels such as h, |F_o| × 10, |F_{CDP}| × 10, and various Miller indices (hkl). The table is organized into a grid with rows and columns corresponding to different reflections.

Tabelle 8 (Fort.)

A large grid of data points representing crystal structure parameters for various cobalt-imidazole complexes. The table is organized into columns for different chemical species or structural parameters, with values listed in numerical format.

Tabelle 8 (Fort.)

Table with multiple columns of numerical data, likely representing bond lengths and angles for various chemical structures (Imidazolines). The data is organized into rows and columns, with some cells containing chemical group notations like H₂, H₃, H₄, H₅.

Tabelle 9. Aus den acht Imidazolringen ermittelte Schätzwerte für Bindungslängen (\bar{l}) und Bindungswinkel ($\bar{\omega}$)

	\bar{l}	$\bar{\sigma}$	$\bar{\sigma}^2$	s^2
C(2)-N(3)	1,318	0,0076	0,000058	0,000048
C(2)-N(1)	1,329	0,0075	0,000057	0,000214
N(3)-C(4)	1,358	0,0084	0,000071	0,000177
N(1)-C(5)	1,368	0,0087	0,000076	0,000108
C(4)-C(5)	1,345	0,0103	0,000106	0,000200

	$\bar{\omega}$	$\bar{\sigma}$	$\bar{\sigma}^2$	s^2
N(3)-C(2)-N(1)	115,2	0,53	0,28	0,93
C(2)-N(3)-C(4)	103,7	0,50	0,25	1,53
N(3)-C(4)-C(5)	109,1	0,60	0,36	1,07
N(1)-C(5)-C(4)	109,0	0,61	0,37	0,24
C(2)-N(1)-C(5)	103,0	0,51	0,26	0,53
Co-N(3)-C(2)	126,3	0,40	0,16	6,84
Co-N(3)-C(4)	128,5	0,42	0,18	2,06
Co-N(1)-C(2)	127,8	0,41	0,16	11,67
Co-N(1)-C(5)	128,9	0,43	0,19	11,66

Tabelle 11. Schätzwerte für die Winkel ($^\circ$) zwischen den besten Ebenen durch die Imidazolringe

Ringbezeichnung siehe Tabelle 12.

A-B	88,3	C-E	79,2
A-C	84,9	C-F	86,2
A-D	83,9	C-G	82,0
A-E	27,6	C-H	84,1
A-F	9,9	D-E	78,8
A-G	51,4	D-F	87,2
A-H	60,7	D-G	55,2
B-C	55,6	D-H	67,6
B-D	81,9	E-F	37,5
B-E	62,6	E-G	29,2
B-F	82,9	E-H	87,3
B-G	57,8	F-G	60,7
B-H	48,0	F-H	51,0
C-D	28,3	G-H	68,7

Tabelle 10. Arithmetische Mittel und Wurzeln aus den mittleren quadratischen Abweichungen aller in der asymmetrischen Einheit befindlichen chemisch äquivalenten Bindungslängen und Bindungswinkel

Bindungslängen	\bar{l} (Å)	s (Å)
N-C(2)	1,323	0,011
N-C(4) bzw. C(5)	1,363	0,012
C(4)-C(5)	1,345	0,014
N-Co	1,984	0,010

Bindungswinkel	$\bar{\omega}$ (Grad)	s (Grad)
N-C-N	119,2	1,0
C-N-C	103,4	1,0
N-C-C	109,0	0,8
Co-N-C(2)	127,1	2,9
Co-N-C(4) bzw. C(5)	128,7	2,5
N-Co-N	109,5	4,3

Tabelle 12. Abstände (Å) von den besten Ebenen durch die Imidazolringe

Ring A		Ring B	
N(11)	-0,001	N(21)	0,004
C(12)	0,005	C(22)	-0,002
N(13)	-0,006	N(23)	0,002
C(14)	0,005	C(24)	-0,001
C(15)	-0,004	C(25)	-0,002
Co(2)	-0,348	Co(2)	-0,227
Co(1)	-0,193	Co(1)	-0,560

Ring C		Ring D	
N(31)	0,003	N(41)	0,005
C(32)	-0,006	C(42)	0,002
N(33)	0,007	N(43)	-0,008
C(34)	-0,005	C(44)	0,012
C(35)	0,001	C(45)	-0,011
Co(2)	-0,036	Co(4)	-0,148
Co(3)	-0,141	Co(1)	-0,500

Tabelle 12 (Fort.)

Ring E		Ring F	
N(51)	-0,004	N(61)	-0,005
C(52)	0,001	C(62)	0,000
N(53)	0,002	N(63)	0,004
C(54)	-0,005	C(64)	-0,008
C(55)	0,006	C(65)	0,008
Co(4)	-0,415	Co(4)	-0,109
Co(3)	-0,231	Co(3)	0,087
Ring G		Ring H	
N(71)	-0,005	N(81)	-0,018
C(72)	0,008	C(82)	0,021
N(73)	-0,006	N(83)	-0,013
C(74)	0,002	C(84)	0,001
C(75)	0,002	C(85)	0,010
Co(2)	-0,012	Co(4)	0,374
Co(3)	-0,096	Co(1)	-0,001

Literatur

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-305.
- BIJVOET, J. M., PEERDEMAN, A. F. & VAN BOMMEL, A. J. (1951). *Nature, Lond.* **168**, 271-272.
- CROMER, D. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 17-23.
- CRUICKSHANK, D. W. J. & McDONALD, W. S. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 9-11.
- ENGEL, D. W. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 1496-1509.
- ENGEL, D. W. & STURM, M. (1974). Conference on Anomalous Scattering, Madrid, 22.-26. 4. 74.
- HAMILTON, W. C. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 502-510.
- HEINHOLD, J. & GAEDE, K. W. (1964). *Ingenieur-Statistik*, 1. Aufl., S. 181-195. München-Wien: R. Oldenbourg Verlag.
- HUBER, R. & KOPFMANN, G. (1969). *Acta Cryst.* **A25**, 143-152.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1952). Bd. I, 1. Aufl., S. 170. Birmingham: Kynoch Press.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Bd. III. 1. Aufl., S. 202-205. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-3794.
- MARTÍNEZ-CARRERA, S. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 783-789.
- SEEL, F. & RODRIAN, J. (1969). *J. Organometal. Chem.* **16**, 479-484.
- STEWART, J. M. & HIGH, D. (1963). *X-RAY 63, Program System for X-ray Crystallography*, Depts. of Chemistry, Univ. of Washington, Seattle and Univ. of Maryland, College Park, Maryland.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175-3187.
- STURM, M. & HOPPE, W. (1972). *Allgem. prakt. Chem.* **23**, 96.
- WILL, G. (1963a). *Z. Kristallogr.* **119**, 1-14.
- WILL, G. (1963b). *Nature, Lond.* **198**, 575.

ändern die gegenseitige Vernetzung der Schrauben bewirken. Dieses in sich verspannte Schraubengerüst wird im wesentlichen durch die Bindungsabstände Co-Imidazol und durch die Bindungswinkel Co-Imidazol determiniert. Diese definierten molekularen Bindungen bewirken trotz der einfachen Bausteine eine komplizierte polare Struktur. Die Umgebung der Co-Atome ist verzerrt tetraedrisch (Winkel vgl. Tabelle 7).

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Für diese Förderung sprechen wir unseren besten Dank aus.

Acta Cryst. (1975). **B31**, 2378

Structure Cristalline et Moléculaire d'un Nouvel Alcaloïde Indolique, l'Akagérine: $C_{20}H_{24}N_2O_2$

PAR L. DUPONT ET O. DIDEBERG

Laboratoire de Cristallographie, Institut de Physique, Université de Liège au Sart Tilman, B-4000 Liège, Belgique

ET L. ANGENOT

Laboratoire de Pharmacognosie, Institut de Pharmacie, Université de Liège, Rue Fusch 5, B-4000, Liège, Belgique

(Reçu le 7 mars 1975, accepté le 19 mars 1975)

Akagerine is a new indolic alkaloid first isolated by Angenot from roots of *Strychnos usambarensis*. The crystal structure was determined by direct methods from three-dimensional diffractometer data. The crystals are tetragonal, space group $P4_12_12$ or $P4_32_12$ with $a=b=9.255$, $c=42.165$ Å, $Z=8$. The parameters were refined with full-matrix least-squares calculations to a final R value of 0.056. The absolute configuration was not determined. This is the first report of a seven-membered ring with an N(1)-C(17) bond (conventional notation for indolic alkaloid). The lone-pair of electrons on N(4) is *cis* with respect to C(3)H and C(15)H. The cohesion of the structure is the result of one hydrogen bond $OH \cdots N$ (2.770 Å) and van der Waals interactions.

Introduction

L'akagérine est un nouvel alcaloïde indolique extrait des racines de *Strychnos usambarensis* Gilg provenant

du Parc National de l'Akagera (Ruanda). Les techniques spectrométriques (u.v., i.r., r.m.n. et masse) ont fourni la formule brute et des éléments de structure (Angenot, Dideberg & Dupont, 1975); la présente