

- [4] S. P. FINDLEY, J. Amer. chem. Soc. 73, 3008 (1951).  
 [5] H. BICKEL, H. SCHMID & P. KARRER, Helv. 38, 664 (1955).  
 [6] Vgl. M. HESSE, «Indolalkaloide in Tabellen», Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1964.  
 [7] M. F. BARTLETT, W. I. TAYLOR & RAYMOND-HAMET, C. r. hebdom. Séances Acad. Sci. 249, 1259 (1959).  
 [8] J. MOKRY, M. SHAMMA & H. E. SOYSTER, Tetrahedron Letters 1963, 999.  
 [9] U. RENNER, Lloydia, im Druck.  
 [10] W. SIMON, E. KOVÁTS, L. H. CHOPARD-DIT-JEAN & E. HEILBRONNER, Helv. 37, 1872 (1954).

### 35. Die Strukturen zweier 1:2-Chromkomplexe von *o,o'*-Dihydroxy-diaryl-*trans*-azo-Farbstoffmolekeln

von Rita Grieb und A. Niggli

(30. XII. 64)

Nach einer Voraussage von SCHETTY [1] sollten die mittleren Ebenen der beiden dreizähligen *o,o'*-substituierten Diaryl-*trans*-azo-Liganden in 1:2-Metallkomplexen mit oktaedrischer Koordination entweder aufeinander senkrecht stehen (DREW-PFITZNER'sche Anordnung [2], wenn (wie im vorliegenden Falle von *o,o'*-dihydroxy-Liganden) mit dem Zentral-Atom bzw. -Ion Fünfer- und Sechserringe gebildet werden; oder aber parallel orientiert sein («Sandwich»-Anordnung), wenn (wie etwa im Falle von *o*-Hydroxy-*o'*-carboxy-Liganden) mit dem Zentralatom nur Sechserringe gebildet werden.

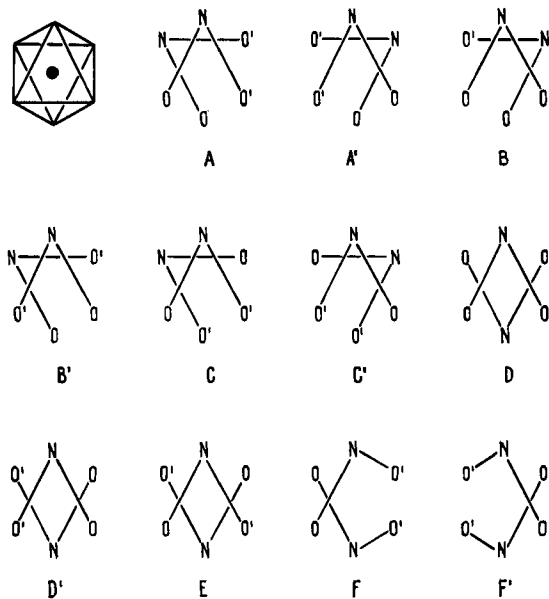
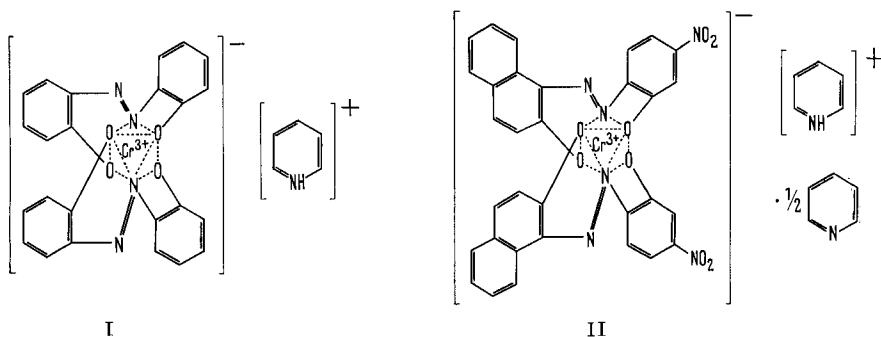


Fig. 1. Koordinations-Oktaeder um  $Cr^{3+}$  und die 11 stereomeren Anordnungen zweier dreizähliger *o,o'*-Dihydroxy-*trans*-azo-Liganden

Wenn man davon ausgeht, dass von jeder Einzelmolekel je ein Stickstoffatom der Azo-Gruppe und je zwei (schon wegen der entstandenen Asymmetrie der Azo-Gruppe geometrisch ungleichwertige) *ortho*-Sauerstoffatome O und O' oktaedrisch um das Zentralatom koordiniert sind, ergeben sich insgesamt die 11 Möglichkeiten der Fig. 1 mit folgenden geometrischen Eigenschaften:

- a) A und A', B und B' usw. bilden enantiomorphe Paare, während die zentrosymmetrische Form E zu sich selbst spiegelbildlich ist.
- b) Die Formen A bis C sind *N-cis*-, die Formen D bis F dagegen *N-trans*-Isomere.
- c) Die Formen A bis E sind «Sandwich»-Anordnungen, während die Form F dem DREW-PFITZNER'schen Strukturvorschlag entspricht.
- d) Die Punktsymmetrien der Komplex-Ionen sind offenbar für die Formen A und A' Asymmetrie  $1-C_1$ , für die Form E Zentrosymmetrie  $\bar{1}-C_i$ , und für alle übrigen Formen zweizählige Drehungssymmetrie  $2-C_2$ .

*Kristallstrukturbestimmungen* von zwei Pyridinium-Salzen haben nun bestätigt, dass die (mit dem  $Cr^{3+}$ -Ion Fünfer- und Sechseringe bildenden) Komplex-Ionen  $(CrC_{24}H_{16}O_4N_4)^-$  und  $(CrC_{32}H_{18}O_8N_6)^-$  gemäss der DREW-PFITZNER'schen *Strukturvariante F* (und *F'*) gebaut sind (vgl. Strukturformeln I und II).



Die untersuchten Verbindungen mit den Strukturformeln I (einfachster Fall eines Chromkomplexes von *o,o'*-Dihydroxy-*trans*-azobenzol) und II (komplizierter gebaute Liganden, wobei pro Formeleinheit noch  $\frac{1}{2}$  Molekel Kristallpyridin hinzukommt) kristallisieren monoklin bzw. triklin; die kristallographischen Daten sind in einer *Tabelle* zusammengestellt.

Die Intensitätsmessungen erfolgten für einen Kristall der Substanz I auf dem «linearen Zählrohr-Diffraktometer» der Fa. HILGER & WATTS (1800 unabhängige Reflexe, von denen ca. 600 wegen ungenügender Reproduzierbarkeit ausschieden); für einen Kristall der Substanz II durch Photometrierung von Mehrfachfilm-WEISSENBERG-Diagrammen (2150 unabhängige Reflexe, von denen aus programmtechnischen Gründen nur 2000 für die weiteren Berechnungen verwendet wurden).

In beiden Fällen liessen sich zunächst nach der dreidimensionalen PATTERSON-Methode die Cr-Lagen ermitteln; in wiederholten dreidimensionalen FOURIER-Synthesen lieferte sodann die Schweratom-Methode (wegen des im Verhältnis zur Anzahl leichter Atome geringen Streuvermögens von  $Cr^{3+}$  musste schon im Anfangsstadium die Schweratom-Gruppe  $CrO_4N_2$ , deren oktaedrische Gestalt vorausgesetzt

werden konnte, zur Phasenberechnung herangezogen werden) auch die Lagen der C-, O- und N-Atome.

*Kristallographische Daten für I und II*

Substanz	I	II
Summenformel	$[\text{Cr}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2)_2]^- [\text{C}_5\text{H}_6\text{N}]^+$	$[\text{Cr}(\text{C}_{16}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_3)_2]^- [\text{C}_5\text{H}_6\text{N}]^+, \frac{1}{2}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$
Gitterkonstanten		
$a; b; c$	10,89; 14,34; 16,66 Å	7,81; 11,92; 20,88 Å
$\alpha, \beta, \gamma$	$\beta = 91^\circ 05'$	$105^\circ 02'; 97^\circ 19'; 96^\circ 40'$
Raumgruppe	$P 2_1/n - C_{2h}^5$	$P\bar{1} - C_i^1$
Formeleinheiten pro Zelle	4	2

Wiederum in beiden Fällen resultierte die DREW-PFITZNER'sche Struktur für die Komplex-Ionen  $(\text{CrC}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_4)^-$  und  $(\text{CrC}_{32}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{N}_8)^-$ , deren zweizählige Drehsymmetrie indessen in den Raumgruppen  $P 2_1/n$  und  $P\bar{1}$  der Kristallstrukturen nicht in Erscheinung tritt: die beiden – an sich gleichgebauten – Liganden eines Chrom-Ions sind demnach kristallographisch ungleichwertig. Im Koordinations-Oktaeder um das  $\text{Cr}^{3+}$  findet man für beide Substanzen die ungefähren Bindungslängen  $d_{\text{Cr-O}} = 1,95$  Å und  $d_{\text{Cr-N}} = 1,99$  Å, und den ungefähren Bindungswinkel O–Cr–O von  $169^\circ$ .

Die – für die Wirksamkeit der Resonanz wesentlichen – Verdrehungswinkel der beiden Ringebenen einer Azofarbstoff-Molekel liegen jedenfalls unter  $20^\circ$ ; wie nach dem Gang der Synthese zu erwarten war, bilden in beiden untersuchten Komplexsalzen gleiche Anzahlen der beteiligten Komplex-Anionen mit den Anordnungen F und F' der Fig. 1 ein *Racemat*.

Theoretisch sollten bei der Substanz II die in speziellen Punktlagen (Symmetriezentren) sitzenden Kristallpyridin-Molekeln eine geringfügige Abweichung von der Zentrosymmetrie zur Folge haben. Die richtige Raumgruppe könnte deshalb  $P 1 - C_i^1$  sein, doch ist ein so kleiner Effekt den röntgenographischen Messungen kaum zu-

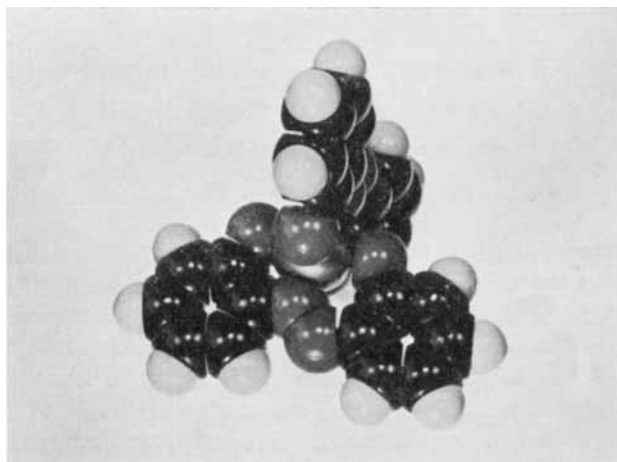


Fig. 2. Klottenmodell des Komplex-Anions  $(\text{CrC}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_4)^-$

gänglich; die nicht auszuschliessenden Möglichkeiten einer statistischen Orientierungs-Unordnung oder gar einer Rotation der Pyridin-Molekeln sollen durch die Interpretation von Infrarot-Spektren (ev. auch von aus deuteriertem Pyridin umkristallisierter Substanz) geklärt werden.

Die Verfeinerung beider Strukturmodelle nach der Methode der kleinsten Quadrate ist zur Zeit noch im Gange; bisher hat sie mit isotropen Temperaturfaktoren zu sog. *R*-Werten von 17,7% für die Verbindung I, bzw. von 21,3% für die Verbindung II geführt. Nach ihrem Abschluss sollen weitere Einzelheiten, insbesondere Bindungslängen und -winkel, in der *Z. Krist.* veröffentlicht werden.

Die Autoren sind Herrn Dr. G. EIGENMANN für die Herstellung der Kristallproben, Herrn M. FEHLMANN für Mithilfe bei Intensitätsmessungen und Berechnungen, und der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel, für die Unterstützung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

#### SUMMARY

The crystal structure determinations of two pyridinium salts of 1:2-chromium complexes formed by *o,o'*-dihydroxy-*trans*-azo molecules show that the structure of the anions corresponds to the DREW-PFITZNER arrangement [2], as postulated by G. SCHETTY [1] for cases where the ligands form five- and six-membered rings with the metal ion. The correct structure formulae are given (cf. formulae I and II); as the refinement of both structures is still going on, further details (such as bond lengths and bond angles) will be published in *Z. Krist.*

Zürich, Institut für Kristallographie und Petrographie der ETH

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. SCHETTY & W. KUSTER, *Helv.* **44**, 2193 (1961); G. SCHETTY, *Helv.* **46**, 1132 (1963).  
[2] H. D. K. DREW & R. E. FAIRBAIRN, *J. Chem. Soc.* **1939**, I, 829; H. PFITZNER, *Angew. Chem.* **62**, 244 (1950).

### 36. Alkaloide aus *Strychnos chlorantha* PROG.

58. Mitteilung über Calebassen-Alkaloide [1]

von H. Müller, M. Hesse, P. Waser, H. Schmid und P. Karrer

(4. I. 65)

*Strychnos chlorantha* PROGEL wurde 1868 von C. HOFFMANN erstmals in Costa Rica gefunden. Bis 1964 war diese Pflanze nur in Exemplaren bekannt, die sich in einer «type collection» in Costa Rica und in 3 andern ähnlichen Sammlungen in Guatemala befinden [2]. 1964 wurde diese seltene *Strychnos*-Art von B. A. KRUKOFF und H. BARQUERO in Costa Rica neu entdeckt (bei Finca los Ensayos, Zopote de Alfaro Ruiz, Alajuela in ca. 1000 m Höhe). Die genannten Forscher hatten die Freundlichkeit, uns Rinde dieser Pflanze für eine chemische Untersuchung zur Verfügung zu stellen, wofür wir ihnen unseren besten Dank aussprechen. Botanische Muster von 2 Exemplaren dieser Pflanze (bezeichnet mit H. BARQUERO Nr. 101 und Nr. 102) wurden in den