

Acta Cryst. (1974). B30, 1608

(5RS, 6RS, 7SR)-3,7-Dimethyl-4,4,7-tricarbomethoxy- Δ^2 -cephem

VON D. KOBELT UND E. F. PAULUS

Farbwerke Hoechst AG, vorm. Meister Lucius & Brüning, 6230 Frankfurt (Main) 80, Deutschland (BRD)

(Eingegangen am 3. Dezember 1973; angenommen am 21. Februar 1974).

Abstract. Monoclinic, $P2_1/c$, $a=12.288$ (6), $b=7.266$ (2), $c=20.65$ (1) Å, $\beta=114.47$ (5)°, $C_{14}H_{17}NO_7S$, $Z=4$, $M=343.4$, $D_x=1.359$ g cm⁻³. The nitrogen atom of the β -lactam ring is only 0.025 Å above the plane of its ligands.

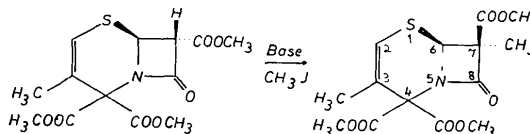
Einführung. Die Kristalle wurden von Herrn Dr Kühlein (Farbwerke Hoechst AG) hergestellt.

Die Röntgenintensitäten wurden auf einem automatischen Einkristalldiffraktometer der Fa. Siemens vermessen (on-line Betrieb; Fünfwertmessung (Hoppe, 1965); Cu $K\alpha$ -Strahlung; $\theta_{\max}=70^\circ$; 2130 Reflexe wurden beobachtet (systematische Auslöschungen: $0k0$; $k=2n+1$; $h0l$; $l=2n+1$), davon 1561 mit einem aus der Zählstatistik ermittelten relativen Fehler $r < 15\%$; weitere 95 Reflexe wurden infolge zu geringer Intensität nicht zu Ende vermessen). Das Strukturproblem liess sich mit den Methoden der direkten Phasenbestimmung (Germain & Woolfson, 1968; Germain, Main & Woolfson, 1970) lösen. Die Strukturparameterverfeinerung wurde nach der Methode der Kleinsten Quadrate mit vollständiger Matrix durchgeführt. Der R -Faktor ($R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o| \times$

100%)* beträgt 11,6% (1561 Reflexe; $r < 15\%$). Eine Differenzfouriersynthese aus den beobachteten und den berechneten Strukturfaktoren liess keine Rückschlüsse auf die Lage der Wasserstoffatome zu. Die Berechnungen erfolgten auf einer Siemens 4004/151 mit einem von uns entwickelten Programmsystem.

Die Ergebnisse der Strukturanalyse sind in den Tabellen 1–3 und in den Fig. 1 und 2 zusammengefasst.†

Diskussion. Die vorliegende Strukturanalyse beweist, dass die Reaktion



* Die Atomformfaktoren zusammen mit den Korrekturen für anomale Streuung wurden der Literatur (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1962) entnommen.

† Die Listen der Strukturfaktoren sind bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30391, 11 pp., 1 microfiche) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, England.

Tabelle 1. Atomkoordinaten für $C_{14}H_{17}NO_7S$

Die Koordinaten sind in Einheiten der Zellkonstanten angegeben. Die Standardabweichungen sind in Klammern in Einheiten der letzten Dezimalstelle aufgeführt.

	x	y	z
S(1)	0,2877 (3)	0,4966 (4)	0,1954 (2)
O(1)	0,1792 (7)	1,1081 (10)	0,1904 (5)
O(2)	0,2335 (8)	1,0402 (13)	0,3696 (7)
O(3)	0,1111 (6)	0,8392 (10)	0,2911 (6)
O(4)	0,4573 (7)	1,0578 (13)	0,3366 (5)
O(5)	0,4959 (6)	0,8459 (13)	0,4201 (5)
O(6)	0,1683 (9)	0,7065 (19)	0,0250 (7)
O(7)	0,0598 (7)	0,8083 (14)	0,0807 (6)
N(1)	0,2893 (7)	0,8427 (13)	0,2425 (6)
C(1)	0,3005 (8)	0,4767 (15)	0,2819 (8)
C(2)	0,3144 (8)	0,6068 (16)	0,3302 (8)
C(3)	0,3127 (8)	0,8166 (14)	0,3143 (7)
C(4)	0,3321 (8)	0,7410 (17)	0,1987 (5)
C(5)	0,2667 (9)	0,8660 (19)	0,1382 (5)
C(6)	0,2313 (9)	0,9634 (17)	0,1910 (6)
C(7)	0,3146 (11)	0,5592 (18)	0,3990 (8)
C(8)	0,2183 (10)	0,9115 (19)	0,3363 (10)
C(9)	0,0075 (10)	0,9281 (22)	0,2993 (11)
C(10)	0,4310 (8)	0,9121 (19)	0,3610 (7)
C(11)	0,6071 (10)	0,9361 (22)	0,4670 (7)
C(12)	0,3482 (11)	0,9803 (18)	0,1118 (8)
C(13)	0,1610 (12)	0,7780 (26)	0,0739 (10)
C(14)	-0,0515 (11)	0,7375 (26)	0,0190 (10)

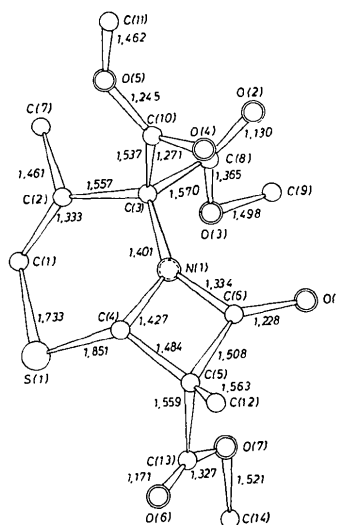


Fig. 1. Bindungslängen in $C_{14}H_{17}NO_7S$. Projektion auf die Molekülebene. Standardabweichung σ : S-C: 0,014; O-C: 0,014; N-C: 0,013; C-C: 0,015. Längenangaben in Å.

Tabelle 2. *Isotrope und anisotrope Temperaturkoeffizienten für C₁₄H₁₇NO₇S*

Die Standardabweichungen sind in Klammern in Einheiten der letzten Dezimalstelle angegeben. Für die anisotrope Temperaturfaktorkorrektur gilt der Ausdruck $\exp[-(b_{11}h^2 + b_{22}k^2 + b_{33}l^2 + 2b_{12}hk + 2b_{13}hl + 2b_{23}kl)]$. Tabelliert sind die B_{ik} -Werte [$B_{ik} = b_{ik} \cdot 4/(a_i^* \cdot a_k^*)$]; a_1^*, a_2^*, a_3^* bedeuten die reziproken Gitterkonstanten a^*, b^*, c^*].

	B_{isotrop}^*	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
S(1)	5,3 (1) Å ²	6,9 (2)	3,4 (1)	12,3 (3)	-0,5 (3)	6,0 (3)	-0,8 (4)
O(1)	5,4 (3)	5,8 (4)	3,5 (3)	10,0 (7)	1,2 (7)	2,1 (8)	0,4 (8)
O(2)	6,1 (4)	5,4 (4)	6,4 (5)	16,0 (10)	0,6 (8)	5,4 (11)	-1,6 (13)
O(3)	5,1 (3)	3,4 (3)	5,2 (4)	15,7 (8)	-0,5 (6)	4,9 (8)	-1,6 (10)
O(4)	6,2 (4)	5,2 (4)	6,6 (5)	11,6 (7)	-2,3 (8)	2,8 (9)	0,2 (10)
O(5)	4,9 (3)	3,3 (3)	8,0 (5)	6,8 (5)	-1,0 (7)	1,3 (7)	-1,3 (10)
O(6)	8,2 (5)	6,5 (5)	14,1 (10)	12,6 (9)	-1,7 (11)	4,4 (13)	-2,8 (16)
O(7)	7,5 (4)	4,8 (4)	9,2 (6)	15,7 (9)	-1,1 (9)	4,3 (10)	-3,5 (13)
N(1)	3,7 (3)	3,8 (4)	4,0 (4)	8,1 (7)	-0,7 (7)	3,3 (9)	-1,9 (12)
C(1)	5,7 (5)	3,8 (4)	4,0 (5)	11,2 (10)	-1,1 (8)	4,0 (11)	-2,8 (14)
C(2)	3,5 (4)	3,5 (4)	4,2 (5)	8,0 (8)	-0,4 (8)	2,5 (10)	-1,2 (13)
C(3)	3,2 (3)	3,4 (4)	3,5 (5)	7,0 (7)	0,4 (7)	2,6 (9)	-1,5 (12)
C(4)	3,4 (3)	5,3 (5)	7,1 (7)	1,5 (4)	-1,0 (10)	1,7 (8)	-1,9 (12)
C(5)	4,6 (4)	4,7 (5)	8,2 (8)	3,2 (5)	-1,9 (11)	2,1 (8)	-0,7 (13)
C(6)	4,0 (4)	3,9 (4)	5,1 (6)	3,3 (5)	-1,3 (9)	0,0 (8)	0,3 (12)
C(7)	6,5 (6)	8,2 (8)	5,8 (7)	8,2 (8)	0,0 (12)	4,5 (13)	0,7 (15)
C(8)	4,3 (4)	4,2 (6)	4,0 (5)	14,4 (13)	0,2 (10)	5,1 (14)	0,1 (16)
C(9)	7,6 (7)	3,8 (5)	8,6 (9)	22,1 (16)	0,2 (12)	0,5 (16)	-4,0 (22)
C(10)	4,0 (4)	2,4 (4)	6,1 (6)	5,9 (7)	-0,8 (9)	1,3 (9)	-1,2 (14)
C(11)	5,9 (5)	4,0 (5)	10,1 (9)	8,7 (8)	-2,1 (12)	1,4 (11)	-4,3 (16)
C(12)	6,8 (6)	6,5 (6)	7,7 (8)	11,3 (10)	-1,7 (13)	4,9 (13)	3,5 (17)
C(13)	6,4 (5)	5,2 (7)	9,6 (11)	11,6 (13)	-0,8 (14)	4,1 (17)	-0,9 (22)
C(14)	10,1 (8)	4,2 (6)	14,4 (14)	15,3 (15)	-2,0 (16)	1,3 (15)	-7,1 (27)

* Die isotropen Temperaturkoeffizienten stellen die Werte dar, wie sie sich zu Beginn der Verfeinerung der anisotropen Temperaturkoeffizienten ergaben.

Tabelle 3. *Bindungswinkel in C₁₄H₁₇NO₇S*

Die Standardabweichungen sind in Klammern in Einheiten der letzten Dezimalstelle angegeben.

C(1)—S(1)—C(4)	98,2 (5)°	N(1)—C(4)—C(5)	90,2 (9)°
C(8)—O(3)—C(9)	112,4 (10)	C(4)—C(5)—C(6)	84,0 (8)
C(10)—O(5)—C(11)	121,3 (12)	C(4)—C(5)—C(12)	114,7 (9)
C(13)—O(7)—C(14)	114,3 (13)	C(4)—C(5)—C(13)	115,9 (11)
C(3)—N(1)—C(4)	129,2 (10)	C(6)—C(5)—C(12)	114,9 (10)
C(3)—N(1)—C(6)	137,8 (10)	C(6)—C(5)—C(13)	114,9 (10)
C(4)—N(1)—C(6)	92,9 (10)	C(12)—C(5)—C(13)	110,4 (10)
S(1)—C(1)—C(2)	129,9 (10)	O(1)—C(6)—N(1)	132,4 (12)
C(1)—C(2)—C(3)	123,4 (12)	O(1)—C(6)—C(5)	134,4 (12)
C(1)—C(2)—C(7)	120,5 (11)	N(1)—C(6)—C(5)	92,8 (10)
C(3)—C(2)—C(7)	115,5 (11)	O(2)—C(8)—O(3)	127,2 (12)
N(1)—C(3)—C(2)	109,5 (10)	O(2)—C(8)—C(3)	125,8 (11)
N(1)—C(3)—C(8)	113,2 (10)	O(3)—C(8)—C(3)	104,6 (12)
N(1)—C(3)—C(10)	109,2 (9)	O(4)—C(10)—O(5)	123,1 (11)
C(2)—C(3)—C(8)	108,4 (9)	O(4)—C(10)—C(3)	117,2 (12)
C(2)—C(3)—C(10)	112,5 (10)	O(5)—C(10)—C(3)	119,7 (12)
C(8)—C(3)—C(10)	103,9 (9)	O(6)—C(13)—O(7)	125,2 (17)
S(1)—C(4)—N(1)	109,9 (7)	O(6)—C(13)—C(5)	125,6 (13)
S(1)—C(4)—C(5)	120,5 (7)	O(7)—C(13)—C(5)	109,1 (15)

eine weitere Bestätigung für das Postulat darstellt, dass eine in die 7-Position des Cephemsystems neu eintretende Funktion einen zu S in Bezug auf den β -Lactamring *trans*-ständigen Substituenten in die *cis*-Position drängt (Kühlein & Jensen, 1974).

Wie bei dem schon früher von uns untersuchten 7-Phenylacetamino-3-methyl-4, 4, 7-tricarboxy- Δ 2-cephem (Kobelt & Paulus, 1974) ist der Thiazinring in Position 5,6 in *trans*-Stellung an den β -Lactamring ancondensiert. Das Stickstoffatom N(1) liegt 0,025 Å über

der Ebene C(3), C(4), C(6), bei dem zitierten Δ 2-Cephem waren es 0,13 Å. Der Winkel zwischen den Ebenen N(1), C(4), C(5) und O(1), N(1), C(5), C(6) beträgt nur 4,8°, was mit 12,8° im erwähnten Beispiel zu vergleichen ist. Auch der χ^2 -Test (Hamilton, 1961) ergibt hier einen viel kleineren Wert (5,02 im Vergleich zu 152). Der Ersatz der sperrigen Phenylacetaminogruppe – das O-Atom nähert sich dem N-Atom des Lactamringes bis auf 3,05 Å – durch die Methylgruppe hat eine geringere sterische Hinderung zur Folge. Bei Phenoxymethyl- Δ 2-desacetoxy-cephalosporin (Sweet & Dahl, 1970), wo in Position 7 die Phenoxycetaminogruppe und eine H-Atom sitzen, liegt das Stickstoffatom 0,065 Å über seiner Ligandenebene. Der Thiazinring ist hier allerdings in *cis*-Stellung an den β -Lactamring ancondensiert, so dass kein direkter Vergleich möglich ist.

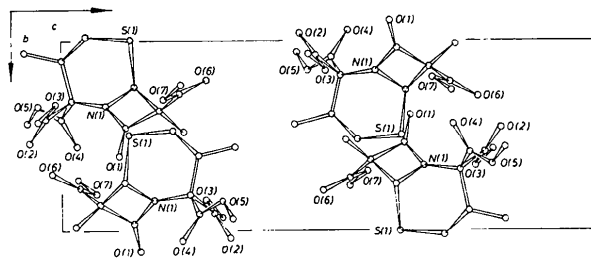


Fig. 2. C₁₄H₁₇NO₇S. Projektion des Elementarzelleninhaltes auf die b/c-Ebene.

Literatur

- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1970). *Acta Cryst.* B26, 274–285.
- GERMAIN, G. & WOOLFSON, M. M. (1968). *Acta Cryst.* B24, 91–96.
- HAMILTON, W. C. (1961). *Acta Cryst.* 14, 185–189.
- HOPPE, W. (1965). *Angew. Chem.* 77, 484–492.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Bd. III. Birmingham: Kynoch Press.
- KOBELT, D. & PAULUS, E. F. (1974). *Acta Cryst.* B30, 1605–1607.
- KÜHLEIN, K. & JENSEN, H. (1974). *Liebigs Ann.* Im Druck.
- SWEET, R. M. & DAHL, L. F. (1970). *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 5489–5507.

Acta Cryst. (1974). B30, 1610

cis*-[Adeninato-chloro-bis(ethylenediamine)cobalt(III)] Bromide Monohydrate

BY THOMAS J. KISTENMACHER

Department of Chemistry, The Johns Hopkins University, Baltimore, Maryland 21218, U.S.A.

(Received 15 November 1973; accepted 18 February 1974)

Abstract. [CoClC₉H₂₀N₉]Br·H₂O, monoclinic, *I*2/*a*: *a* = 27·342(14), *b* = 7·692(4), *c* = 16·073(9) Å, β = 99·32(4)°, *V* = 3335·5Å³, *Z* = 8, *D_m* = 1·77(1), *D_c* = 1·78 g cm⁻³. Crystals were obtained from aqueous solution. The octahedral coordination sphere about the cobalt(III) ion is composed of two ethylenediamine chelate ligands in *cis* positions, a chloride ion, and N(9) of the unidentate monoanion of adenine. The conformation of the complex is such that N(3) of the adenine base forms interligand hydrogen bonds with two of the ethylenediamine hydrogen atoms.

Introduction. The complex was prepared by previously published methods (Kistenmacher, Marzilli & Chang, 1973). The X-ray intensities and cell dimensions were

obtained from a crystal 0·15 × 0·20 × 0·25 mm (with the long dimension approximately parallel to the φ axis of the diffractometer) on a Syntex P1 computer-controlled diffractometer (Mo Kα graphite-monochromated radiation, 2θ_{max} = 55°). In total, 3838 independent intensities (*hkl* and *hki*) were measured (3545 with intensities above zero). Three standard reflections were measured after every 100 data points; there was no indication of crystal decomposition during the course of the experiment. The space group is *I*2/*a* [systematic absences: *hkl*, *h + k + l* = 2*n* + 1; *h0l*, *h(l)* = 2*n* + 1]. Each reflection was assigned an observational variance based on the equation σ²(*I*) = *S* + (*B*₁ + *B*₂) (*T*_S/2*T*_B)² + (*pI*)², where *S*, *B*₁ and *B*₂ are the scan and background counts, *T*_S and *T*_B are the scan and individual background counting times (*T*_B = ¼*T*_S for all reflections), and *p* was taken to be equal to 0·03 and represents the error proportional to the diffracted beam intensity (Busing & Levy, 1957). The intensities and their stan-

* This investigation was supported by the donors of the Petroleum Research Fund, administered by the American Chemical Society, and by a National Institutes of Health Biomedical Sciences Support Grant.

Table 1. *Final heavy-atom parameters and their estimated standard deviations* (× 10⁴)

The form of the anisotropic ellipsoid is exp [-(*B*₁₁*h*² + *B*₂₂*k*² + *B*₃₃*l*² + 2*B*₁₂*hk* + 2*B*₁₃*hl* + 2*B*₂₃*kl*)].

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> ₁₁	<i>B</i> ₂₂	<i>B</i> ₃₃	<i>B</i> ₁₂	<i>B</i> ₁₃	<i>B</i> ₂₃
Br	-1881 (0·2)	-954 (0·6)	3797 (0·3)	7 (0·1)	169 (1)	37 (0·2)	5 (0·2)	3 (0·1)	-9 (0·4)
Co	1499 (0·2)	-255 (0·7)	3006 (0·3)	4 (0·1)	85 (1)	26 (0·2)	-1 (0·2)	2 (0·1)	5 (0·4)
Cl	1881 (0·4)	-2794 (1)	3408 (0·8)	8 (0·1)	104 (2)	54 (0·6)	5 (0·4)	5 (0·2)	17 (0·9)
O	21 (1)	-3617 (6)	5777 (2)	25 (1)	255 (10)	54 (2)	-6 (2)	13 (1)	17 (4)
N(1)	-529 (1)	3 (5)	3152 (2)	6 (1)	120 (7)	36 (2)	-1 (1)	2 (1)	2 (3)
N(3)	255 (1)	560 (4)	2691 (2)	6 (1)	104 (7)	35 (2)	-0 (1)	1 (1)	6 (3)
N(6)	-613 (1)	-1662 (6)	4315 (2)	7 (1)	221 (9)	36 (2)	-1 (2)	6 (1)	10 (3)
N(7)	523 (1)	-2095 (5)	4540 (2)	8 (1)	201 (9)	31 (2)	1 (2)	4 (1)	25 (3)
N(9)	954 (1)	-795 (4)	3609 (2)	5 (1)	128 (7)	25 (1)	-1 (1)	1 (1)	14 (2)
N(10)	2015 (1)	157 (5)	2304 (2)	6 (1)	129 (7)	35 (2)	-1 (1)	4 (1)	8 (3)
N(11)	1124 (1)	-1295 (5)	1993 (2)	7 (1)	118 (7)	33 (1)	-3 (1)	2 (1)	-7 (3)
N(12)	1884 (1)	878 (5)	3990 (2)	6 (1)	143 (7)	28 (1)	-1 (1)	1 (1)	5 (3)
N(13)	1215 (1)	2051 (4)	2742 (2)	6 (1)	104 (6)	32 (1)	-1 (1)	2 (1)	11 (2)
C(2)	-235 (1)	656 (5)	2633 (3)	6 (1)	109 (8)	39 (2)	4 (1)	1 (1)	6 (3)
C(4)	463 (1)	-381 (5)	3381 (2)	6 (1)	103 (7)	26 (2)	-2 (2)	2 (1)	-4 (3)
C(5)	202 (1)	-1176 (5)	3945 (2)	6 (1)	123 (8)	26 (2)	-3 (2)	2 (1)	0 (3)
C(6)	-317 (1)	-928 (6)	3816 (3)	7 (1)	116 (8)	29 (2)	-5 (2)	4 (1)	-12 (3)
C(8)	960 (1)	-1810 (7)	4289 (3)	7 (1)	173 (10)	35 (2)	4 (2)	3 (1)	27 (4)
C(10)	1903 (2)	-869 (6)	1524 (3)	10 (1)	163 (10)	43 (2)	10 (2)	9 (1)	-5 (4)
C(11)	1346 (2)	-821 (7)	1258 (3)	10 (1)	217 (11)	30 (2)	-7 (2)	3 (1)	-22 (4)
C(12)	1819 (2)	2790 (6)	3941 (3)	11 (1)	115 (9)	42 (2)	-9 (2)	1 (1)	-5 (4)
C(13)	1295 (2)	3135 (6)	3508 (3)	10 (1)	106 (8)	40 (2)	-1 (2)	4 (1)	-6 (3)