

Die Kristall- und Molekülstruktur von *N,N'*-Diäthyl-pseudoisocyaninchlorid

VON B. DAMMEIER* UND W. HOPPE

Abteilung für Röntgenstrukturforschung am Max-Planck-Institut für Eiweiss- und Lederforschung, München
und Abteilung für Strukturforschung am Physikalisch-chemischen Institut der Technischen Universität,
8 München 15, Schillerstrasse 44-46, Deutschland (BRD)

(Eingegangen am 27. Januar 1971)

N,N'-Diethylpseudoisocyanin chloride ($C_{23}H_{23}N_2Cl + 1H_2O$) crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/b$ with $a = 13.586 \text{ \AA}$, $b = 19.167 \text{ \AA}$, $c = 10.517 \text{ \AA}$, $\gamma = 134.35^\circ$, density $D_m = 1.297 \text{ g.cm}^{-3}$, and 4 molecules per unit cell. The X-ray structure analysis was performed by the direct method. All hydrogen atoms were found after suitable refinement ($R_1 = 4.9\%$).

Einleitung

Die ursprüngliche Hypothese eines ebenen Pseudoisocyanin-Grundgerüsts – mit Aufhebung der sterischen Hinderung der H-Atome in 3- und 3'-Stellung durch Aufweitung des Bindungswinkels am C(9) oder Verbiegung der C-H-Bindung in 3-Stellung (Scheibe, 1939; Scheibe, Müller & Schiffmann, 1941) – war wegen neuerer theoretischer Überlegungen und experimenteller Arbeiten (Allmann, 1965; Kawada & Allmann, 1968) unwahrscheinlich geworden; eine Verdrehung der beiden Chinolinringe war zu vermuten. Um diese Frage zu beantworten, und um Einzelheiten über den Bau des spektroskopisch hochinteressanten Moleküls zu erfahren, wurde *N,N'*-diäthyl-pseudoisocyaninchlorid einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen.

Experimentelles

Rote, prismatische Farbstoffkristalle; †

Zersetzungspunkt: 243–245°C

Extinktion in alkoholischer Lösung:

$$E = 7400 \text{ bei } 19100 \text{ cm}^{-1}$$

Raumgruppe $P2_1/b$ (diffraktometrische Vermessung der Gitterkonstanten)

$$a = 13,586 \pm 4 \text{ \AA}$$

$$b = 19,167 \pm 6$$

$$c = 10,517 \pm 4$$

$$\gamma = 134,35^\circ$$

Auslöschungen:

$$k = 2n + 1 \text{ für } hk0$$

$$l = 2n + 1 \text{ für } 00l$$

$$\rho_{\text{exp}} \text{ (Schwebemethode)} = 1,30 \pm 0,01 \text{ g.cm}^{-3}$$

$$\rho_{\text{theor}} (C_{23}H_{23}N_2Cl + 1H_2O) = 1,297 \text{ g.cm}^{-3}$$

Die Intensitätsmessungen wurden auf einem Rechnergesteuerten Diffraktometer mit Ni-gefilterter Cu $K\alpha$ -Strahlung durchgeführt. ‡

* Aus der Dissertation, München, 1970.

† Die Kristalle stellte uns freundlicherweise Professor G. Scheibe, München, zur Verfügung.

‡ Für die Unterstützung bei diesen Messungen danken wir Herrn Dr H. Englemer.

(Kristallgröße $0,2 \times 0,2 \times 0,25 \text{ mm}$). Insgesamt wurden 2998 unabhängige Reflexe ($\theta_{\text{max}} = 60^\circ$) vermessen ($\theta/2\theta$ -Abtastung, 5-Punkt-Messung). Linearer Absorptionskoeffizient $\mu = 18,6 \text{ cm}^{-1}$.

Da der Absorptionskoeffizient nicht gross und der zu vermessende Kristall sehr klein und isometrisch ist, wurde keine Absorptionskorrektur der Reflexintensitäten durchgeführt.

Bestimmung und Verfeinerung der Struktur

Der Versuch, die Struktur mit Hilfe der Schweratommethode zu lösen, schlug fehl, weil die dem Schweratom Cl^- zugehörigen Pattersonmaxima durch multiple Maxima der Chinolinringe überdeckt wurden und dadurch nicht erkannt werden konnten. Deshalb bestimmten wir die Struktur nach einer von Hechtischer (1969) programmierten Version der symbolischen Additionsmethode.

Von 418 unitären Struktur Faktoren U_h , die aus den bereits vorhandenen normierten Struktur Faktoren E_h berechnet wurden und für die $|U| > 0,12$ war, wurden die 300 grössten ausgewählt.

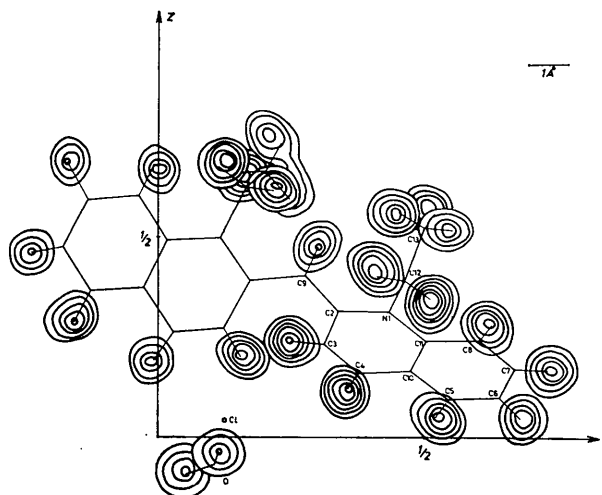


Fig. 1. Dreidimensionale Differenzfouriersynthese von Pseudoisocyaninchlorid. (Subtraktion von Cl^- , O, N und C; erste Linie: $0,2 \text{ e. \AA}^{-3}$, jede weitere: $0,1 \text{ e. \AA}^{-3}$.)

Für jeden dieser 300 unitären Strukturformfaktoren U_h wurden die 49 grössten Doppelprodukte $U_h \cdot U_{h-h'}$, die zur Sayre'schen Summe für U_h beitragen, berechnet. Der Ursprung wurde durch drei Reflexe festgelegt, denen je ein positives Vorzeichen gegeben wurde. Ausserdem wurden noch sieben weitere mit Symbolen versehene Reflexe hinzugefügt.

h	k	l	$ U $	Vorzeichen
-8	6	7	0,442	+
-7	9	1	0,369	+
6	3	5	0,355	+
4	8	0	0,565	A
-7	8	0	0,439	B
-9	10	0	0,430	C
-5	18	0	0,422	D
-12	20	0	0,397	E
-3	13	5	0,389	F
7	4	0	0,339	G

Grenzwahrscheinlichkeit für den 1. Zyklus: 0,98, für die nächsten beiden Zyklen 0,97 und 0,96. Am Ende der Rechnung waren für die 300 grössten unitären Strukturformfaktoren die Vorzeichen eindeutig bekannt.

Tabelle 1. Atomparameter und ihre mittleren Fehler ($\times 10^5$)

	x	y	z
Cl ⁻	-24494 (10)	12491 (7)	4175 (11)
O	-48737 (36)	10441 (25)	-6656 (37)
H(01)	-41564 (684)	11044 (495)	-3370 (701)
H(02)	-53342 (631)	6079 (434)	-8771 (631)
N(1)	-14623 (28)	43616 (20)	30999 (27)
N(1')	-49315 (29)	11789 (21)	49568 (28)
O(9)	-31901 (37)	27568 (26)	40028 (35)
H(9)	-32913 (388)	30168 (281)	47078 (395)
C(2)	-21261 (34)	33960 (24)	31136 (31)
C(3)	-16417 (38)	31099 (27)	22907 (36)

Tabelle 1 (Fort.)

	x	y	z
H(3)	-19938 (342)	24886 (264)	23604 (346)
C(4)	-5015 (39)	37605 (26)	15790 (36)
H(4)	-1068 (340)	35581 (258)	11788 (355)
C(5)	-14766 (38)	54661 (29)	9293 (36)
H(5)	19436 (347)	52338 (247)	4848 (347)
C(6)	21422 (43)	64302 (31)	9671 (42)
H(6)	28376 (375)	68088 (270)	4654 (370)
C(7)	16136 (44)	67102 (30)	16742 (44)
H(7)	19501 (399)	73233 (304)	16529 (391)
C(8)	4376 (40)	60524 (27)	23885 (38)
H(8)	566 (310)	63033 (227)	27688 (310)
C(10)	2452 (34)	47662 (25)	16297 (32)
C(11)	-2593 (32)	50631 (24)	23700 (32)
C(12)	-20110 (38)	46759 (27)	38692 (35)
H(121)	-19123 (282)	51661 (214)	34132 (279)
H(122)	-30580 (332)	41158 (230)	39728 (305)
C(13)	-13642 (50)	50323 (37)	51838 (42)
H(131)	-17709 (387)	52401 (281)	55405 (386)
H(132)	-15502 (378)	45579 (281)	55772 (380)
H(133)	-3925 (436)	55493 (302)	51300 (411)
C(2')	-42461 (35)	17321 (25)	38833 (33)
C(3')	-47368 (39)	12366 (29)	26955 (37)
H(3')	-43559 (367)	15468 (267)	19657 (371)
C(4')	-58478 (39)	2796 (29)	25963 (39)
H(4')	-59983 (456)	885 (337)	18910 (455)
C(5')	-78390 (41)	-12814 (29)	36241 (48)
H(5')	-81436 (366)	-15843 (270)	28428 (366)
C(6')	-85591 (45)	-17938 (33)	47155 (58)
H(6')	-92310 (482)	-24051 (361)	45575 (503)
C(7')	-80665 (44)	-13402 (32)	59007 (32)
H(7')	-85680 (433)	-17258 (319)	68508 (432)
C(8')	-68692 (42)	-3652 (31)	60049 (43)
H(8')	-64722 (419)	-924 (306)	67897 (413)
C(10')	-66107 (34)	-2857 (25)	37000 (35)
C(11')	-61342 (34)	1720 (25)	49018 (34)
C(12')	-44300 (41)	16584 (31)	62190 (35)
H(121')	-44940 (373)	11348 (278)	67292 (371)
H(122')	-33391 (412)	21920 (287)	61221 (382)
C(13')	-50749 (55)	20174 (41)	66189 (50)
H(131')	-48886 (472)	23295 (348)	73176 (500)
H(132')	-58768 (423)	15959 (298)	65887 (397)
H(133')	-49861 (482)	24862 (359)	59304 (465)

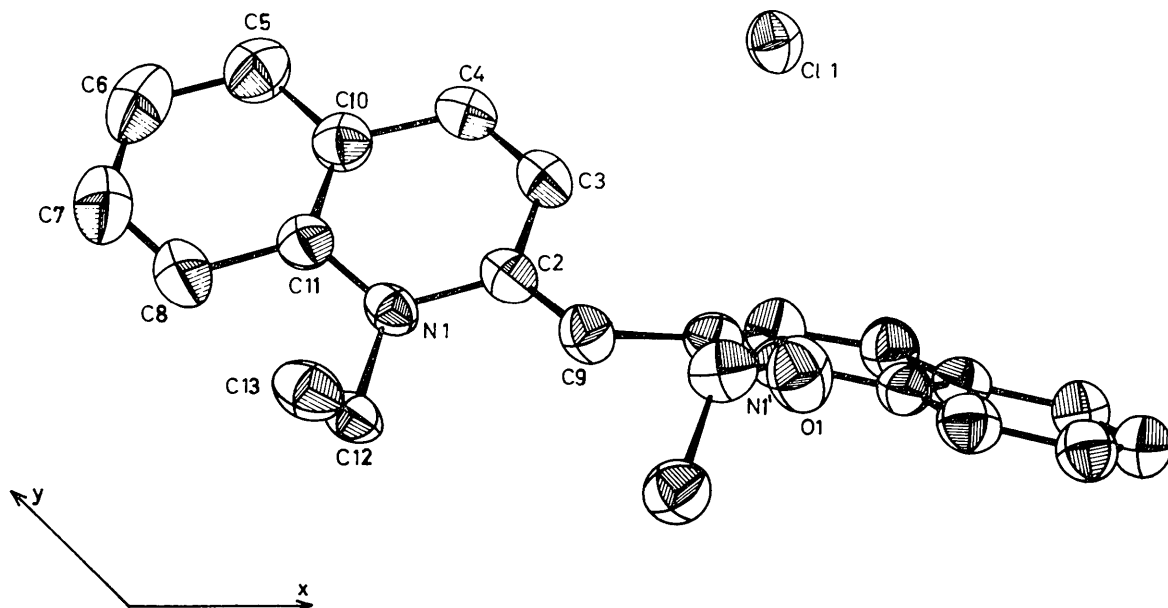


Fig. 2. Thermische Schwingungsellipsoide der Atome.

Eine dreidimensionale Fouriersynthese ergab Lage und Struktur des Farbstoffmoleküls; die Zuordnung von C(13) und C(13') wurde in einer zweiten Fouriersynthese gesichert. Auch die Lage des Wassermoleküls konnte festgelegt werden. Nach der zweiten Fouriersynthese lag der R-Faktor bei 38%.

Nach anisotroper Verfeinerung aller Atome ergab sich $R=9,4\%$. In zwei anschliessenden dreidimensionalen Differenzfouriersynthesen konnten alle H-Atome, einschliesslich der des Wassers in ihren Lagen eindeutig bestimmt werden (Fig. 1). Eine Strukturfaktorrechnung, in die nun auch die H-Atome mit

einbezogen wurden, lieferte den Faktor von $R=7,3\%$.

Drei gemischte Verfeinerungszyklen, in denen die Wasserstoffatome isotrop ($B=4,0 \text{ \AA}^2$ als Anfangswert), alle übrigen Atome (Cl^- , O, N, C) anisotrop verfeinert wurden, ergaben $R_1=4,9\%$.

Strukturdiskussion

Pseudoisocyaninchlorid* enthält pro Molekül ein Kristallwasser. In Tabelle 1 sind die Koordinaten, in

* Auskristallisiert aus wasserhaltigem Methylalkohol.

Tabelle 2. Temperaturkoeffizienten

$T = \exp[-\frac{1}{4}(B_{11}a^*2h^2 + B_{22}b^*2k^2 + B_{33}c^*2l^2 + 2B_{12}a^*b^*hl + 2B_{13}a^*c^*kl + 2B_{23}b^*c^*kl)]$ für anisotrope, $T = \exp[-B(\sin \theta/\lambda)^2]$ für isotrope Temperaturkoeffizienten.

	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Cl ⁻	4,3430	3,8009	6,0349	2,8368	-0,6662	-1,2198
O	5,6435	5,2578	3,1755	3,5639	0,2385	1,8778
H(01)	4,7257					
H(02)	6,0458					
N(1)	3,8459	3,5088	3,1233	2,8290	-0,6877	-0,6406
N(1')	3,6481	4,0088	3,0852	2,8118	0,0720	-0,0306
C(9)	4,2118	3,8892	3,1608	2,9058	-0,0126	-0,4665
H(9)	3,0385					
C(2)	3,7099	3,5750	2,8990	2,7366	-0,5950	-0,4531
C(3)	4,4010	3,6182	3,8328	3,1485	-0,2201	-0,2436
H(3)	1,4526					
C(4)	4,4618	4,5806	3,5285	3,6001	-0,0144	-0,2043
H(4)	0,8050					
C(5)	4,0761	5,1963	3,8960	3,0974	-0,2900	0,1902
H(5)	2,4430					
C(6)	3,9335	4,6414	4,3568	2,0194	-0,2514	0,6985
H(6)	2,2097					
C(7)	5,1940	3,6502	5,0503	2,5623	-0,8885	-0,1231
H(7)	3,1498					
C(8)	5,0926	3,8772	4,2401	3,1866	-0,8139	-0,3635
H(8)	1,3127					
C(10)	3,6086	4,0661	3,2202	2,7303	-0,5951	-0,2001
C(11)	3,4366	3,5655	3,0820	2,4731	-0,8000	-0,3018
C(12)	4,3717	4,3298	4,0294	3,5941	-0,8199	-1,0262
H(121)	0,4255					
H(122)	1,3658					
C(13)	5,9088	6,0105	4,3286	4,8525	-1,3758	-1,6046
H(131)	3,1487					
H(132)	2,3713					
H(133)	3,8284					
C(2')	3,8011	3,9790	3,0391	2,9172	0,1323	0,0268
C(3')	4,2446	4,1723	2,9381	2,8124	0,1427	-0,0348
H(3')	1,7787					
C(4')	4,4616	4,4655	3,8159	3,2468	-0,3294	-0,8244
H(4')	4,9856					
C(5')	4,1483	4,0046	6,3793	2,8073	-0,1750	-0,5176
H(5')	2,0577					
C(6')	3,9444	3,8193	9,5298	2,6553	0,4978	0,6772
H(6')	6,2916					
C(7')	4,9685	5,0833	7,1126	3,1126	1,5408	1,9516
H(7')	5,1030					
C(8')	4,8273	5,1869	4,7643	3,7996	0,8883	1,1183
H(8')	3,9308					
C(10')	3,8348	3,8939	4,4673	2,9315	-0,1071	-0,1378
C(11')	3,7219	3,9081	4,3747	2,9736	0,3697	0,3640
C(12')	4,5514	5,1799	2,7067	3,4879	-0,3569	-0,5363
H(121')	2,5659					
H(122')	2,7574					
C(13')	5,0696	6,0668	4,3362	3,9421	0,2673	-0,9539
H(131')	3,7572					
H(132')	1,9441					
H(133')	4,2797					

Tabelle 3. Beobachtete und berechnete Strukturaktoren

Table with multiple columns containing numerical data and labels such as H1,0, H1,1, H1,2, H1,3, H2,0, H2,1, H2,2, H2,3, H3,0, H3,1, H3,2, H3,3, H4,0, H4,1, H4,2, H4,3, H5,0, H5,1, H5,2, H5,3, H6,0, H6,1, H6,2, H6,3, H7,0, H7,1, H7,2, H7,3, H8,0, H8,1, H8,2, H8,3, H9,0, H9,1, H9,2, H9,3, H10,0, H10,1, H10,2, H10,3. The table lists observed and calculated structure factors for various reflections.

Tabelle 3 (Fort.)

-12 81 67	-7 198 200	H ₂ O,4	-8 211 27	3 49 13	-4 125 138	8 159 167	-1 42 49	1 221 2	-4 29 32	-3 36 40	H ₂ O,10	-7 212 16
-11 211 1	-8 193 183	H ₂ O,5	4 29 13	4 29 13	-3 66 72	8 159 167	-1 42 49	1 221 2	-4 29 32	-3 36 40	H ₂ O,10	-7 212 16
-11 110 102	-3 181 22	-13 191 5	9 30 32	4 29 13	-1 181 11	6 95 51		4 48 39	2 68 72		H ₂ O,10	-5 132 108
-10 146 172	-1 111 110	-9 37 31									H ₂ O,10	-3 47 41
-8 149 146	-1 100 78	-8 166 171									H ₂ O,10	-2 48 70
-8 103 194	2 191 5	-4 29 13									H ₂ O,10	-3 47 41
-4 82 51	3 152 144	-10 181 8									H ₂ O,10	-3 47 41
-3 55 51	4 111 107	-4 29 13									H ₂ O,10	-3 47 41
-2 52 48	5 281 296	-3 36 42									H ₂ O,10	-3 47 41
-1 44 45	6 322 319	-2 48 52									H ₂ O,10	-3 47 41
	7 211 22	-1 44 45									H ₂ O,10	-3 47 41
	8 19 14	0 308 308									H ₂ O,10	-3 47 41
	1 48 67	3 90 97									H ₂ O,10	-3 47 41
	2 70 68	4 57 55									H ₂ O,10	-3 47 41
	3 27 25	5 23 20									H ₂ O,10	-3 47 41
	4 7 9	6 2 3									H ₂ O,10	-3 47 41
	5 2 3	6 2 3									H ₂ O,10	-3 47 41
	6 2 3	7 49 75									H ₂ O,10	-3 47 41
	7 49 75	2 144 144									H ₂ O,10	-3 47 41
	8 143 136	3 211 3									H ₂ O,10	-3 47 41
	9 53 56	4 53 56									H ₂ O,10	-3 47 41
	10 181 19	-11 83 91									H ₂ O,10	-3 47 41
	11 83 91	-10 94 91									H ₂ O,10	-3 47 41
	12 201 12	-11 59 63									H ₂ O,10	-3 47 41
	13 201 12	-10 211 24									H ₂ O,10	-3 47 41
	14 201 12	-9 41 40									H ₂ O,10	-3 47 41
	15 90 88	-7 454 458									H ₂ O,10	-3 47 41
	16 211 0	-6 259 259									H ₂ O,10	-3 47 41
	17 188 186	-5 135 146									H ₂ O,10	-3 47 41
	18 223 218	-4 192 202									H ₂ O,10	-3 47 41
	19 51 51	-3 375 387									H ₂ O,10	-3 47 41
	20 37 37	-2 64 77									H ₂ O,10	-3 47 41
	21 51 51	-1 291 279									H ₂ O,10	-3 47 41
	22 29 29	0 291 279									H ₂ O,10	-3 47 41
		1 517 518									H ₂ O,10	-3 47 41
		2 244 231									H ₂ O,10	-3 47 41
		3 244 231									H ₂ O,10	-3 47 41
		4 365 380									H ₂ O,10	-3 47 41
		5 118 111									H ₂ O,10	-3 47 41
		6 211 20									H ₂ O,10	-3 47 41
		7 51 51									H ₂ O,10	-3 47 41
		8 51 51									H ₂ O,10	-3 47 41
		9 51 51									H ₂ O,10	-3 47 41
		10 51 51									H ₂ O,10	-3 47 41
		11 51 51									H ₂ O,10	-3 47 41
		12 51 51									H ₂ O,10	-3 47 41
		13 51 51									H ₂ O,10	-3 47 41
		14 51 51									H ₂ O,10	-3 47 41
		15 51 51									H ₂ O,10	-3 47 41
		16 51 51									H ₂ O,10	-3 47 41
		17 51 51									H ₂ O,10	-3 47 41
		18 51 51									H ₂ O,10	-3 47 41
		19 51 51									H ₂ O,10	-3 47 41
		20 51 51									H ₂ O,10	-3 47 41
		21 51 51									H ₂ O,10	-3 47 41
		22 51 51									H ₂ O,10	-3 47 41
		23 51 51									H ₂ O,10	-3 47 41
		24 51 51									H ₂ O,10	-3 47 41
		25 51 51									H ₂ O,10	-3 47 41
		26 51 51									H ₂ O,10	-3 47 41
		27 51 51									H ₂ O,10	-3 47 41
		28 51 51									H ₂ O,10	-3 47 41
		29 51 51									H ₂ O,10	-3 47 41
		30 51 51									H ₂ O,10	-3 47 41
		31 51 51									H ₂ O,10	-3 47 41
		32 51 51									H ₂ O,10	-3 47 41
		33 51 51									H ₂ O,10	-3 47 41
		34 51 51									H ₂ O,10	-3 47 41
		35 51 51									H ₂ O,10	-3 47 41
		36 51 51									H ₂ O,10	-3 47 41
		37 51 51									H ₂ O,10	-3 47 41
		38 51 51									H ₂ O,10	-3 47 41
		39 51 51									H ₂ O,10	-3 47 41
		40 51 51									H ₂ O,10	-3 47 41
		41 51 51									H ₂ O,10	-3 47 41
		42 51 51									H ₂ O,10	-3 47 41
		43 51 51									H ₂ O,10	-3 47 41
		44 51 51									H ₂ O,10	-3 47 41
		45 51 51									H ₂ O,10	-3 47 41
		46 51 51									H ₂ O,10	-3 47 41
		47 51 51									H ₂ O,10	-3 47 41
		48 51 51									H ₂ O,10	-3 47 41
		49 51 51									H ₂ O,10	-3 47 41
		50 51 51									H ₂ O,10	-3 47 41
		51 51 51									H ₂ O,10	-3 47 41
		52 51 51									H ₂ O,10	-3 47 41
		53 51 51									H ₂ O,10	-3 47 41
		54 51 51									H ₂ O,10	-3 47 41
		55 51 51									H ₂ O,10	-3 47 41
		56 51 51									H ₂ O,10	-3 47 41
		57 51 51									H ₂ O,10	-3 47 41
		58 51 51									H ₂ O,10	-3 47 41
		59 51 51									H ₂ O,10	-3 47 41
		60 51 51									H ₂ O,10	-3 47 41
		61 51 51									H ₂ O,10	-3 47 41
		62 51 51									H ₂ O,10	-3 47 41
		63 51 51									H ₂ O,10	-3 47 41
		64 51 51									H ₂ O,10	-3 47 41
		65 51 51									H ₂ O,10	-3 47 41
		66 51 51									H ₂ O,10	-3 47 41
		67 51 51									H ₂ O,10	-3 47 41
		68 51 51									H ₂ O,10	-3 47 41
		69 51 51									H ₂ O,10	-3 47 41
		70 51 51									H ₂ O,10	-3 47 41
		71 51 51									H ₂ O,10	-3 47 41
		72 51 51									H ₂ O,10	-3 47 41
		73 51 51									H ₂ O,10	-3 47 41
		74 51 51									H ₂ O,10	-3 47 41
		75 51 51									H ₂ O,10	-3 47 41
		76 51 51									H ₂ O,10	-3 47 41
		77 51 51									H ₂ O,10	-3 47 41
		78 51 51									H ₂ O,10	-3 47 41
		79 51 51									H ₂ O,10	-3 47 41
		80 51 51									H ₂ O,10	-3 47 41
		81 51 51									H ₂ O,10	-3 47 41
		82 51 51									H ₂ O,10	-3 47 41
		83 51 51	</									

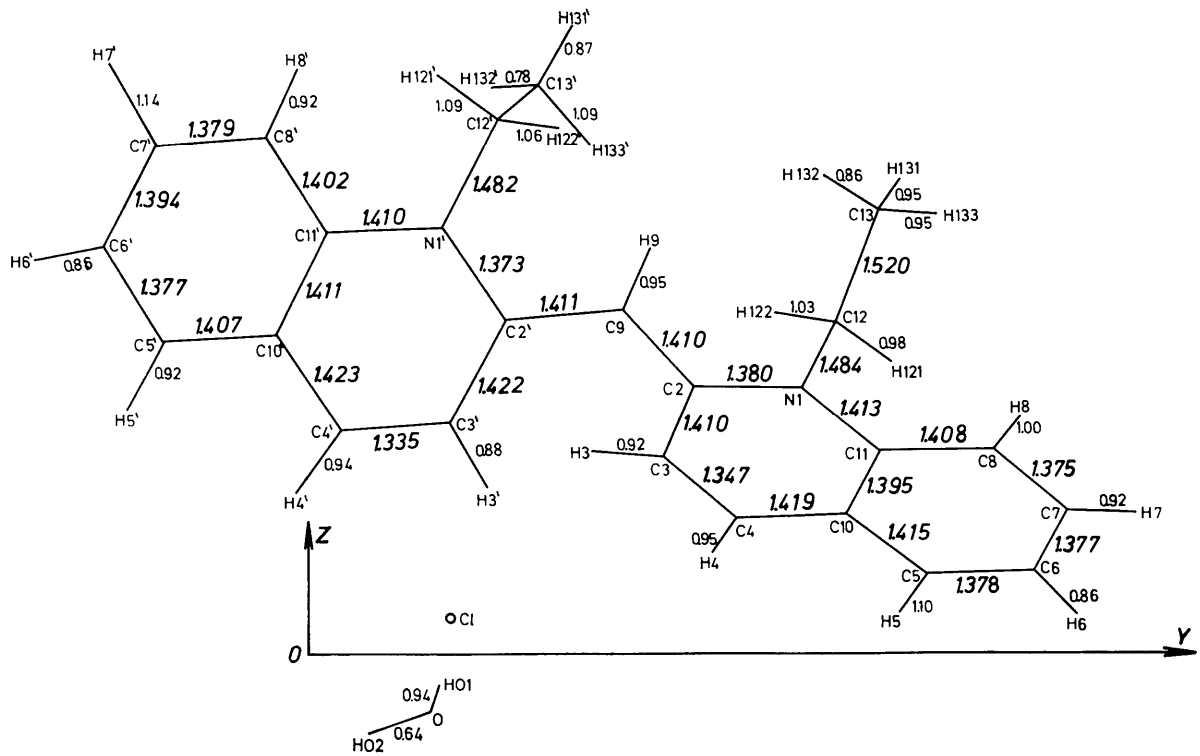


Fig. 3. Inermolekulare Bindungslängen.

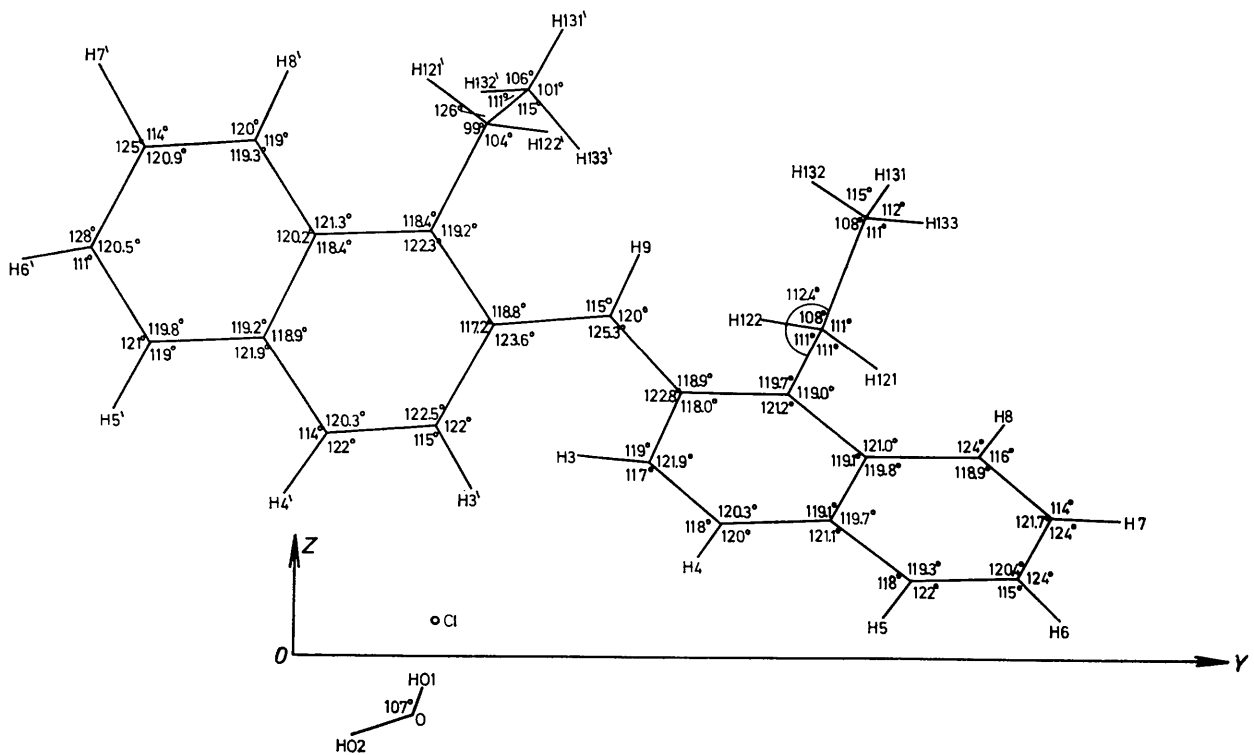


Fig. 4. Inermolekulare Bindungswinkel.

Tabelle 2 die thermischen Parameter aller Atome eines Moleküls aufgeführt (dazu Fig. 2).

Der Farbstoff besteht aus den zwei Chinolinringen I und II (Fig. 3), die über eine Methingruppe miteinander verknüpft sind. Entgegen der früheren Vorstellung (Scheibe, 1939; Scheibe, Müller & Schiffmann 1941; Neuhaus, 1942) eines ebenen Moleküls ergab die Strukturanalyse eine Verdrehung von $50,6^\circ$ der beiden in sich ebenen Chinolinringe. Die H-Atome in 3- und 3'-Stellung, die dadurch $2,4 \text{ \AA}$ voneinander entfernt liegen, behindern sich daher gegenseitig nicht mehr; der Winkel $C(2)C(9)C(2')$ ist nur um $\sim 5^\circ$ aufgeweitet. Gegenüber der Ebene $C(2), C(9), C(2')$ (Fig. 3), ist die Chinolinringebene I um $26,2^\circ$, die Chinolinringebene II um $24,6^\circ$ verdreht. Innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen sind diese beiden Winkel gleich.

Im Vergleich dazu sind die Chinolinebenen I und II beim Bis-(1-äthyl-2-chinoly)-phosphamethin-cyanin-perchlorat um 40° bzw. 24° um die C-P-Bindungen aus der Cyaninebene herausgedreht (Kawada & Allmann, 1968). Die beiden Normalen der Ebene I und II schliessen einen Winkel von 60° ein.

Das tordierte Molekül des Pseudoisocyaninchlorids ist in Bezug auf die Bindungslängen (Fig. 3) und -winkel (Fig. 4) innerhalb der Fehlergrenzen vollkommen symmetrisch gebaut. Auch die Abstände des Cl^- zu den Ringatomen, insbesondere zu den beiden N-Atomen, sind sehr ähnlich ($\text{Cl}^- - \text{N}(1)$ $5,845 \text{ \AA}$, $\text{Cl}^- - \text{N}(1')$ $5,792 \text{ \AA}$, $\sigma = 0,004 \text{ \AA}$). Ohne Berücksichtigung des Cl^- -Ions und des Kristallwassers lässt sich durch das Molekül eine 2-zählige Achse legen, die den Torsionswinkel von $50,6^\circ$ halbiert, die in der Ebene $C(2), C(9)$ und $C(2')$ liegt und durch $C(9)$ geht. Die Symmetrie im Molekül spricht für eine symmetrische Ladungsverteilung auf die beiden Molekülhälften. Ein Alternieren der Bindungslängen tritt nicht auf. So ist u.a. die $C(9) - C(2)$ -Bindung mit $1,410 \text{ \AA}$ ($\sigma = 0,004 \text{ \AA}$) genau so lang wie die $C(9) - C(2')$ -Bindung mit $1,411 \text{ \AA}$ ($\sigma = 0,005 \text{ \AA}$).

Im Gegensatz dazu bestimmten Kawada & Allmann die entsprechenden C-P-Bindungen im Bis-(1-äthyl-2-chinoly)-phosphamethin-cyanin-perchlorat zu $1,81 \text{ \AA}$ und $1,77 \text{ \AA}$ ($\sigma = 0,01 - 0,02 \text{ \AA}$), während die C-P-Abstände mit $1,76 \text{ \AA}$ ($\sigma = 0,02 \text{ \AA}$) des Bis-(*N*-

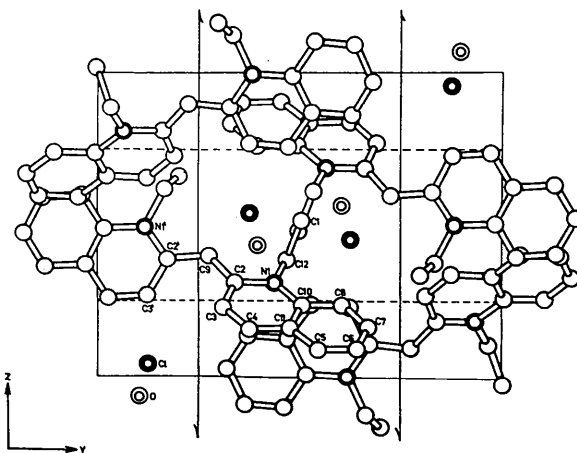


Fig. 5. (100)-Parallelprojektion einer Elementarzelle von Pseudoisocyaninchlorid.

äthyl-2-benzthiazol)-monophospha-cyanin-perchlorat gleich lang sind.

Auf die sehr kurzen Bindungslängen von $1,347 \text{ \AA}$ für $C(3) - C(4)$ und $1,335 \text{ \AA}$ für $C(3') - C(4')$ sei besonders hingewiesen. Sie können als reine Doppelbindungen betrachtet werden.*

Fig. 5 zeigt eine (100)-Parallelprojektion der Elementarzelle von Pseudoisocyaninchlorid.

Über die Bedeutung der Ergebnisse dieser Strukturanalyse für die reversiblen Polymerisate und den Zirkulardichroismus beim Pseudoisocyaninchlorid wird an anderer Stelle berichtet (Scheibe, Haimerl & Hoppe, 1970).

* Eine PPP-Rechnung von Daltrozso (noch unveröffentlicht) ergibt ebenfalls diese kurze $C(3) - C(4)$ Bindung.

Literatur

- ALLMANN, R. (1965). *Angew. Chem.* **77**, 134.
 KAWADA, J. & ALLMANN, R. (1968). *Angew. Chem.* **80**, 40.
 NEUHAUS, A. (1942). *Z. Kristallogr. A* **104**, 401.
 SCHEIBE, G. (1939). *Angew. Chem.* **52**, 631.
 SCHEIBE, G., HAIMERL, F. & HOPPE, W. (1970). *Tetrahedron Letters*, **35**, 3067.
 SCHEIBE, G., MÜLLER, R. & SCHIFFMANN, R. (1941). *Z. Phys. Chem. (B)*, **49**, 324.