

positions and were not refined; their isotropic temperature parameters were allowed to vary yielding values between 3.9 and 5.1 Å². The heavy atoms were refined anisotropically. Furthermore, the temperature parameters of corresponding atoms in molecules *A* and *B* were kept equal during the refinement. During the final stage we inspected the ratio of *A* to *B* molecules and obtained the value 50.05/49.93. The final conventional *R* value is 5.28%.* The positional parameters are listed in Table 1. The geometry presented (Table 2) demonstrates that the input model remained stable during refinement. No standard deviations are given, for obvious reasons. The symmetry of the refined disordered model is 2/*m*.†

* Lists of structure factors and thermal parameters have been deposited with the British Library Lending Division as Supplementary Publication No. SUP 33452 (4 pp.). Copies may be obtained through The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

† A better input model with endocyclic bond angles at C(1) and C(4) of about 118 and 121° might have been considered. Such a model would agree with observed distortions of *para*-substituted phenyl rings (Domenicano, Vaciago & Coulson, 1975*a,b*). The main purpose of our paper is, however, to demonstrate the total disorder in the structure of the title compound which inhibits presentation of a detailed geometry.

No exceptionally short intermolecular distances can be detected in the ordered or the disordered structures. Surprisingly the shortest H...H distance (2.32 Å) is found between molecules *A* [involving H(2*A*) and H(2'*A*)]. All other H...H distances are longer than 2.52 Å. Since, moreover, all C...H distances are longer than 2.83 Å and interatomic distances between the heavy atoms are longer than 3.4 Å we conclude that the disordered model proposed does not violate packing requirements. This result is a reminder to regard with caution unexpected geometrical results obtained by refinement of structures containing disorder.

References

- DOMENICANO, A., VACIAGO, A. & COULSON, C. A. (1975*a*). *Acta Cryst.* B31, 221–234.
 DOMENICANO, A., VACIAGO, A. & COULSON, C. A. (1975*b*). *Acta Cryst.* B31, 1630–1641.
 FLAPPER, W. M. J., VERSCHOOR, G. C., RUTTEN, E. W. M. & ROMERS, C. (1977). *Acta Cryst.* B33, 5–10.
 NORRESTAM, R., HOVMÖLLER, S., PALM, T. B., GÖTHE, R. & WACHTMEISTER, C. A. (1977). *Acta Cryst.* B33, 370–376.
 WASER, J. (1963). *Acta Cryst.* 16, 1091–1094.

Acta Cryst. (1978). B34, 2479–2486

Die Kristallstruktur eines Ethenotripyrens, einem Vertreter einer neuen Klasse von Polymethinfarbstoffen

VON ALFRED GIEREN UND FRIEDRICH SCHANDA

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

(Eingegangen am 5. Dezember 1977; angenommen am 27. Februar 1978)

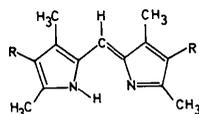
The blue dye-stuff 3,3',3'',5,5''-pentamethyltripyrro-2,2'-methene-5',2''-ethene hydrochloride hydrate, [C₂₀H₂₄N₃]⁺Cl⁻·H₂O, crystallizes in the monoclinic system, space group *P*2₁/*a*, with *a* = 27.936 (10), *b* = 9.675 (4), *c* = 7.750 (4) Å, β = 106.83 (3)°, *Z* = 4. On an automatic single-crystal diffractometer 3797 independent reflexions were measured using Cu *K*α radiation. The structure was solved by direct methods. The least-squares refinement yielded a final *R* index of 0.059 for 1986 observed reflexions. The dye cation belongs to the dye-stuff class of polymethines. It is almost planar, allowing a polymethine type of π resonance. Besides the conformation of the cation the bond-length–bond-order correlation is discussed using resonance formulas and quantum-mechanical calculations. In the crystal structure the dye cations build up parallel sheets with an average separation of 3.33 Å, allowing π interaction between them. A building block of the crystal structure is a centrosymmetric 'dimer' formed by hydrogen bridges linking two formula units.

Einleitung

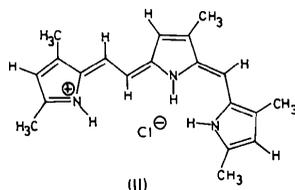
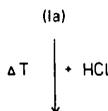
Seit langer Zeit war bekannt, dass sich Pyrromethene (Ia,b,c) unter deutlichen Farbänderungen zersetzen (Fischer & Orth, 1937). Doch erst in jüngster Zeit

konnten einige der diesen Farbänderungen zugrundeliegenden Farbstoffe isoliert werden. So erhielt man (Treibs, Strell, Strell, Grimm, Gieren & Schanda, 1978) durch Erhitzen von (Ia) in methanolischer Lösung ein instabiles gelbes Zwischenprodukt, welches sich beim

Ansäuern mit HCl oder HClO₄ in einen tiefblauen Farbstoff umwandelte. Bei Behandlung mit Basen



- (Ia) R = H
 (Ib) R = C₂H₅
 (Ic) R = CO₂C₂H₅



zeigte dieser Farbstoff einen Farbumschlag nach rot. Der aus einer salzsauren ethanolischen Lösung isolierte blaue Farbstoff (II) konnte kristallin erhalten werden.

Die Ermittlung der Struktur dieses neuen Farbstoffes war die Voraussetzung für die Formulierung des Reaktionsmechanismus der Selbstzerersetzung von Pyrromethenen. Ausserdem ist dieser Farbstoff eine Schlüsselsubstanz für die strukturelle Zuordnung des Zwischenproduktes und der Nebenprodukte dieser Reaktion (Treibs, Strell, Strell, Grimm, Gieren & Schanda, 1978). Elementaranalysen, präparativ-chemische und auch spektroskopische Methoden wie VIS-UV-, IR-, NMR- und MS-Spektren lieferten jedoch keinen eindeutigen Konstitutionsvorschlag. Insbesondere konnte kein Strukturvorschlag abgeleitet werden, welcher den Farbstoffcharakter der Verbindung und den charakteristischen, pH-abhängigen, reversiblen Farbumschlag von blau nach rot erklärt hätte. Aufgrund präparativ-chemischer Befunde konnte nur gefolgert werden, dass die Verbindung aus drei Pyrrolkernen aufgebaut sein sollte. Erst die Röntgenstrukturanalyse identifizierte den blauen Farbstoff als 3,3',3'',5,5''-Pentamethyl-tripyrro-2,2'-methen-5',2''-ethen-hydrochlorid, einen Vertreter einer neuen Klasse von Polymethinfarbstoffen der Cyaningruppe, für welche der Name Ethenotripyrrene vorgeschlagen wurde (Treibs, Strell, Strell, Grimm, Gieren & Schanda, 1978).

Experimentelles

Die besten Kristalle von (II) erhielten wir durch Umkristallisieren aus wasserhaltigem Ethanol. Aber

auch die so gewonnenen flachen, monoklinen Kristallnadeln waren relativ klein und teilweise verzwilligt mit (100) als Verwachsungsebene. Der unverzwilligte Messkristall hatte die Dimensionen 0,06 × 0,10 × 0,36 mm. (II) kristallisiert mit einem Molekül Kristallwasser pro Formeleinheit (II). Die kristallographischen Daten sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Mit einem automatischen Einkristalldiffraktometer (Siemens AED, rechnergesteuert) wurden die Intensitäten von 3797 unabhängigen Reflexen mit Cu K α -Strahlung (Ni-Filter) bis zu einem maximalen θ -Wert von 70° vermessen (Fünf-Wert-Messung, $\theta/2\theta$ -Abtastung). 1811 Reflexe wurden als nicht beobachtet eingestuft ($I \leq 2\sigma_I$). Wegen der geringen Grösse des Kristalls wurde die maximale Messzeit auf 3 s für 0,01° in θ festgesetzt. Die geringe Kristallgrösse bedingte auch die relativ grosse Zahl von unbeobachteten Reflexen. Auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet.

Tabelle 1. Kristallographische Daten

Summenformel: C ₂₀ H ₂₄ ClN ₃ ·H ₂ O	$M_r = 342,3 + 18,0$
Raumgruppe: P2 ₁ /a (Nr. 14)	$D_m = 1,19 \text{ g cm}^{-3}$
$a = 27,936 (10) \text{ \AA}$	$D_x = 1,192$
$b = 9,675 (4)$	$Z = 4$
$c = 7,750 (4)$	$V = 2005 \text{ \AA}^3$
$\beta = 106,83 (3)^\circ$	$F(000) = 768$

Tabelle 2. Relative Atomkoordinaten der Nichtwasserstoffatome (geschätzte Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stelle)

	x	y	z
Cl	0,0562 (0)	0,1762 (1)	0,3732 (2)
N(1)	0,1222 (1)	0,3264 (3)	0,1392 (4)
N(2)	0,0291 (1)	0,4796 (3)	0,2297 (4)
N(3)	-0,1287 (1)	0,2744 (4)	0,3762 (5)
C(1)	0,1589 (1)	0,2484 (4)	0,1051 (5)
C(2)	0,1942 (1)	0,3410 (5)	0,0780 (6)
C(3)	0,1790 (1)	0,4747 (4)	0,0970 (5)
C(4)	0,1327 (1)	0,4647 (4)	0,1360 (5)
C(5)	0,1028 (1)	0,5770 (4)	0,1525 (5)
C(6)	0,0574 (1)	0,5859 (3)	0,1882 (5)
C(7)	0,0293 (1)	0,7110 (4)	0,1844 (5)
C(8)	-0,0133 (1)	0,6763 (4)	0,2258 (5)
C(9)	-0,0133 (1)	0,5321 (4)	0,2565 (5)
C(10)	-0,0488 (1)	0,4460 (4)	0,3012 (5)
C(11)	-0,0915 (1)	0,4963 (4)	0,3297 (5)
C(12)	-0,1296 (1)	0,4165 (4)	0,3671 (5)
C(13)	-0,1744 (1)	0,4603 (5)	0,3984 (5)
C(14)	-0,1989 (2)	0,3393 (6)	0,4243 (6)
C(15)	-0,1710 (2)	0,2252 (6)	0,4111 (6)
C(16)	0,1557 (3)	0,0954 (6)	0,0954 (13)
C(17)	0,2061 (2)	0,6057 (6)	0,0816 (8)
C(18)	0,0444 (3)	0,8501 (5)	0,1393 (10)
C(19)	-0,1920 (2)	0,6040 (7)	0,3982 (8)
C(20)	-0,1798 (2)	0,0758 (7)	0,4233 (8)
O	-0,0574 (2)	0,0672 (4)	0,3344 (6)

Lösung und Verfeinerung der Struktur

Die Computerrechnungen wurden hauptsächlich mit einer speziellen Version (Hoppe, Gassmann & Zechmeister, 1970) des XRAY 67 Programmsystems (Stewart, 1967) auf einer IBM-360/91- und einer Siemens-4004-Anlage durchgeführt. Die Atomformfaktoren für C, N, O und Cl⁻ wurden den *International Tables for X-ray Crystallography* (1962) entnommen. Für die Atomformfaktoren der H-Atome wurden die Werte von Stewart, Davidson & Simpson (1965) herangezogen. Die Struktur konnte mit direkten Methoden unter Verwendung des PHASDT-Programms (Zechmeister & Hoppe, 1970) gelöst werden. Der Ursprung der Elementarzelle wurde mit drei linear unabhängigen Reflexen festgelegt; die Vorzeichen von vier weiteren Reflexen wurden permutiert. Die beste Lösung konnte anhand des Konsistenz(Q)-Kriteriums (Zechmeister, 1969) ausgewählt werden und lieferte die Vorzeichen von 297 Reflexen mit grossen E-Werten. Eine hierauf basierende E-Fourier-Synthese ergab die Positionen aller Nichtwasserstoffatome. Angeschlossen wurde eine Kleinste-Quadrate-Verfeinerung mit dem Programm ORFLS (vollständige Matrix), wobei Einheitsgewichte verwendet wurden. Nicht beobachtete Reflexe wurden bei der Berechnung der Parameterverschiebungen nicht berücksichtigt, wenn $|F_c| \leq |F_o|$ war ($|F_o| = 4\sigma_F$ gesetzt). Mit isotropen Temperaturfaktoren wurde bis zu einem R-Wert ($R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$) von 0,147, mit anisotropen Temperaturfaktoren zunächst bis $R = 0,089$ verfeinert. Wegen der grossen Parameterzahl bei Einführung anisotroper Temperaturfaktoren wurde jeder Verfeinerungszyklus in zwei über-

lappende Teilzyklen aufgeteilt. In einer anschliessenden Differenz-Fourier-Synthese konnten alle H-Atome bis auf drei (von Methylgruppen) gefunden werden. Nach weiterer Verfeinerung unter Einschluss der bereits gefundenen H-Atome mit isotropen Temperaturfaktoren zeigte eine Differenz-Fourier-Synthese auch die noch fehlenden H-Atome. Unter Einbeziehung aller H-Atome konvergierte die Verfeinerung schliesslich bei $R = 0,059$ (beobachtete Reflexe). Im letzten Verfeinerungszyklus wurden 11 beobachtete Reflexe, deren $|\Delta F| = ||F_o| - |F_c|| \geq 5$ war, nicht zur Berechnung der Parameterverschiebungen herangezogen. Die endgültigen Ortskoordinaten der Nichtwasserstoffatome sind in Tabelle 2 zusammengefasst.*

Beschreibung und Diskussion der Molekülstruktur

Die Röntgenstrukturanalyse (Fig. 1) des blauen Farbstoffes ergab, dass es sich um das Farbsalz eines neuen Polymethinfarbstoffes handelte, der sich formal vom Farbkation des Ausgangspyrromethens (Ia) durch Ersatz einer CH₃-Gruppe in α -Stellung zum Pyrrolstickstoff durch einen 2-Etheno-3,5-dimethylpyrrolrest ableitet. Vom reaktionsmechanistischen Standpunkt

* Die Liste der Strukturformfaktoren und Tabellen der anisotropen Temperaturfaktoren der Nicht-H-Atome, der relativen Atomkoordinaten und isotropen Temperaturfaktoren der H-Atome, sowie Bindungsabstände und -winkel sind bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 33490: 21 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

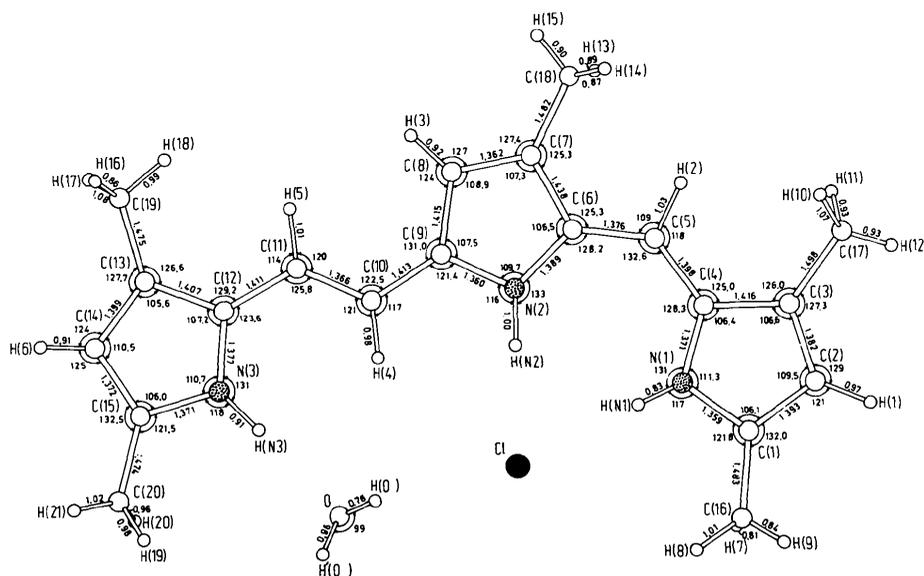
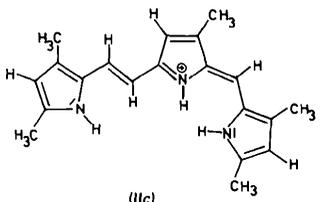
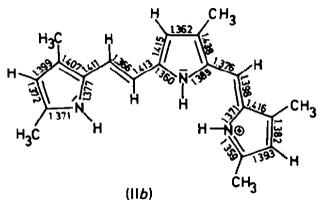
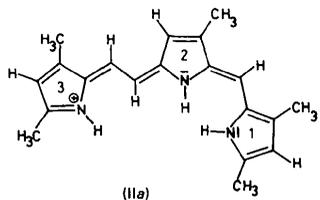


Fig. 1. Struktur des Farbsalzes. Die gemittelten Standardabweichungen betragen für Bindungslängen 0,006 Å (mit H-Atomen 0,05 Å) und für Bindungswinkel 0,4° (mit H-Atomen 4°).

aus betrachtet überraschte die Verknüpfung zweier Pyrrolringe über eine Vinylengruppe $[-C(H)=C(H)-]$ was dazu führt, dass nicht nur die beiden N-Atome des Pyromethenfragmentes, sondern auch die beiden Heteroatome der endständigen Pyrrolringe über eine ungerade Zahl von Methingruppen verknüpft werden. Das π -Resonanzsystem im Farbstoff ist in erster Näherung durch die mesomeren Grenzformeln (IIa) bis (IIc) beschreibbar. Dasjenige des protonierten Ausgangsproduktes, welches in den Grenzformeln (IIb) und (IIc) zum Ausdruck kommt, wird um sechs Methingruppen verlängert, wie man an Hand der Grenzformeln (IIa) und (IIb) erkennt. Der gegenüber dem Pyromethensystem verlängerte Chromophor drückt sich in einer bathochromen Farbverschiebung von gelb – für das Farbkation des Pyromethens – nach blau aus. Auch der beobachtete Farbumschlag bei Basenbehandlung von (II) von blau nach rot ist jetzt einfach erklärbar. Eine Deprotonierung des Farbkations zur 'Anhydrobase' hebt die Polymethin- π -Resonanz auf und führt zu einer hypsochromen Farbverschiebung eines Systems konjugierter Doppelbindungen. Über die aus der Röntgenstrukturanalyse abgeleiteten Folgerungen für den Reaktionsmechanismus der Pyromethenverfärbung wird an anderer Stelle berichtet (Treibs, Strell, Strell, Grimm, Gieren & Schanda, 1978).



Die in den Grenzformeln (IIa-c) zum Ausdruck kommende π -Resonanz erfordert im Rahmen der sterischen Möglichkeiten eine ebene Molekülkonformation, die auch weitgehend erfüllt ist. Die Konfiguration an den exocyclischen C-C-Bindungen wird primär durch innermolekulare Wechselwirkungen

festgelegt. 180°-Drehungen um die C-C-Bindungen C(4)-C(5), C(5)-C(6), C(10)-C(11) und C(11)-C(12) würden eine ebene Molekülgeometrie unmöglich machen. Nur bei der Konfiguration an C(9)-C(10) kann man den primären Einfluss einer zwischenmolekularen Wechselwirkung durch ein im folgenden noch zu diskutierendes H-Brückensystem nicht ausschliessen. Aber auch die sterisch optimale Konfiguration an den exocyclischen C-C-Bindungen kann eine gewisse sterische Spannung im Molekül nicht verhindern, was primär zu Winkeldeformationen führt, aber auch die Ursache sein kann für geringe, jedoch signifikante Abweichungen von einer streng planaren Anordnung. Kleine Verdrillungen um einige der die ebenen Pyrrolringe verknüpfenden C-C-Bindungen verursachen eine Abweichung von der Koplanarität der Ringe. Die Pyrrolringe 1 und 2 bilden einen Winkel von 9,7°, 1 und 3 einen Winkel von 4,5° und 2 und 3 einen solchen von 5,4°. Die grösste Abweichung der durch C- und N-Atome definierten Diederwinkel von den Idealwerten 0° bzw. 180° ist an der Bindung C(5)-C(6) mit einem C(4)-C(5)-C(6)-C(7)-Diederwinkel von -174° zu verzeichnen.

Der sterisch kritischste Molekülbereich ist das 'all-cis'-System H(N1) → H(N2). Durch geringe Bindungsverdrillungen und hauptsächlich durch Winkelvergrößerungen wird der H(N2)···H(N1)-Kontaktabstand auf 2,31 (5) Å, einen Wert in der Nähe der Summe der van-der-Waals-Radien, gebracht. Alle Winkel in dem angesprochenen 'all-cis'-System, welches bezüglich der Bindungswinkel zur Winkelhalbierenden C(4)-C(5)-C(6) symmetrisch ist, sind deutlich vergrössert. Den stärksten Einfluss auf die Vergrößerung der Kontaktabstände übt der Winkel an C(5) aus, der auch am augenfälligsten auf 132,6° vergrössert ist. Die Aussenwinkel an den Pyrrol-C-Atomen C(4) und C(6) sind jeweils deutlich verschieden, wobei erwartungsgemäss der grössere Winkel im H(N1) → H(N2)-System liegt. Ähnliches gilt für die Aussenwinkel an den N-Atomen N(1) und N(2). Weitere deutliche Winkeldeformationen treten durch innermolekulare Wechselwirkungen in den um ein Glied kürzeren 'all-cis'-Systemen H(N3) → H(4), H(5) → H(18) und H(3) → H(5) auf.

Die exocyclischen Winkel an den α -Methylgruppen der endständigen Pyrrolringe 1 und 3 weisen eine Systematik insofern auf, als der dem N-Atom zugewandte Winkel jeweils deutlich kleiner ist (Fig. 1). Die endocyclischen Winkel in den drei Pyrrolkernen sind von Ring zu Ring vergleichbar. Die Winkel an den N-Atomen liegen in einem engen Bereich von 109,7 bis 111,3°. Die C-C-C-Winkel an den C-substituierten C-Atomen sind fast gleich gross. Sie schwanken geringfügig von 105,6 bis 107,3°. Die C-C-C-Winkel an den H-substituierten C-Atomen sind mit 108,9 bis 110,5° generell etwas grösser.

Die Bindungsverhältnisse im Farbkation werden in

erster Näherung durch die Grenzformeln (IIa) bis (IIc) beschrieben. Da die Stickstoffatome in Heterocyclen eingebaut sind, muss man den neuen Polymethin-farbstoff der Gruppe der Cyaninfarbstoffe zurechnen. Gegenüber einem konventionellen Cyaninfarbstoff, der nur ein vinyloges Amidin- bzw. Amidiniumsystem enthält, liegt hier ein π -System mit zwei vinylogenen Amidinsystemen vor, wobei jeweils Formel (IIa) und (IIb) bzw. (IIb) und (IIc) ein Grenzformelpaar eines normalen Cyaninfarbstoffes ergeben. Die Polymethinkette in den Grenzformeln (IIa) und (IIb) ist jedoch nicht nur an den Enden in einen quasi-aromatischen Heterocyclen einbezogen. Die Einbeziehung der quasi-aromatischen Pyrrolringe in die Polymethinresonanz bedeutet im Elektronengasmodell von Kuhn (1948) die Einfügung von drei 'Potentialtöpfen' in das Elektronengas, wodurch sich der Polymethin- π -Resonanz die 'Eigen- π -Resonanz' der Pyrrolringe überlagert. Aus der Beteiligung der drei Grenzformeln (IIa-c) lässt sich ablesen, dass der Ausgleich von Doppel- und Einfachbindungen nicht im gleichen Masse wie bei einem normalen Polymethin-farbstoff erfolgen kann. So zeigen zwar alle C-C- und C-N-Bindungen im Polymethinchromophor einen merklichen Doppelbindungsanteil, jedoch sind besonders bei den C-C-Bindungen deutliche Bindungslängenunterschiede feststellbar. Die kürzeste C-C-Bindung ist 1,366 Å, die längste 1,438 Å lang. Die C-C-Bindungen zu den CH_3 -Gruppen gehören nicht zum Chromophorsystem. Sie sind als C-C-Einfachbindungen des Typs sp^2-sp^3 erwartungsgemäss im Mittel 1,482 Å lang. Die C-C-Bindung der Vinylengruppe C(10)-C(11) ist kürzer als die beiden gleich langen Nachbar-C-C-Bindungen (Fig. 1). Auch die Bindungsabstandsdifferenz der von der Methingruppe C(5)-H(2) ausgehenden C-C-Bindungen ist mit den Grenzformeln im Einklang.

Aus den zitierten Grenzformeln lässt sich ausserdem ableiten, dass die den C-N-Bindungen benachbarten

C-C-Bindungen in den Pyrrolringen länger sein sollten als im Pyrrol (Fig. 2) und die den N-Atomen gegenüberliegenden C-C-Bindungen kürzer, was bis auf eine Ausnahme zutrifft, wie ein Vergleich der Fig. 1 mit Fig. 2 beweist. Nur der Bindungsabstand C(14)-C(15) macht eine Ausnahme; inwieweit jedoch die relativ grossen und stark anisotropen Temperaturfaktoren von C(14) und C(15) eine Rolle spielen, sei dahingestellt. Mit den Resonanzformeln steht weiterhin in Einklang, dass die Bindung C(7)-C(8) im Pyrrolring 2 kürzer und der Mittelwert der Nachbar-C-C-Bindungen länger ist als die vergleichbaren Bindungen in Pyrrolring 1 und 3. Die C-N-Bindungen in den Pyrrolringen, die gleichzeitig Teil des Chromophors sind [C(1)-N(1), C(9)-N(2) und C(15)-N(3)], haben erwartungsgemäss kleinere Werte als im Pyrrol oder sind höchstens vergleichbar lang. Ausserdem sollten diese Bindungen kürzer sein als die benachbarten C-N-Bindungen in den Pyrrolringen, was für Ring 2 und auch für Ring 1 mit Sicherheit, für Ring 3 jedoch nicht signifikant zutrifft. Augenfällig ist die systematische Ungleichheit der den C-N-Bindungen direkt benachbarten zwei C-C-Bindungen in den Pyrrolringen. Immer ist die C-C-Bindung, die in der polaren Pyrrolidengrenzformel zwischen zwei endocyclischen, formalen Doppelbindungen liegt, die kürzere, was man erklären kann, wenn die Pyrrolidengrenzformel noch eine zweite gemäss dem folgenden Schema impliziert.

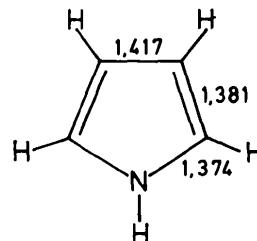


Fig. 2. Bindungsabstände im Pyrrol (Bak, Christensen, Hansen & Rastrup-Andersen, 1956).

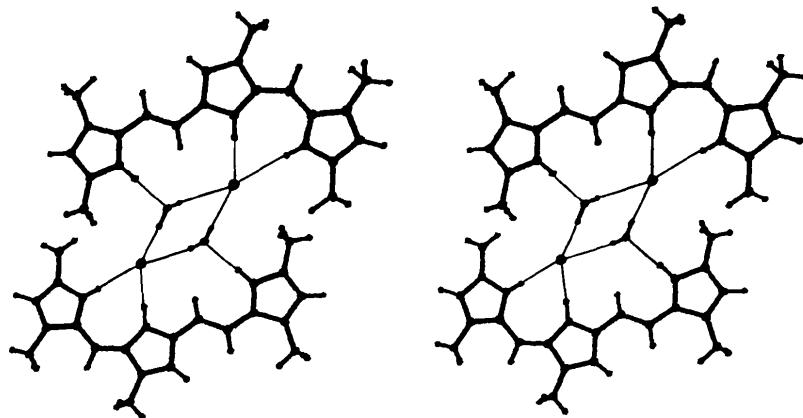
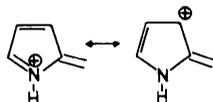


Fig. 3. Stereoskopisches Bildpaar des Dimeren aus Farbkat, Chlorid-Ion und Kristallwasser. [Alle Moleküldarstellungen wurden mit dem Fortran-Molekülzeichenprogramm *PROJECT* (Steigemann, 1968) erstellt.]



Eine quantitativere Beschreibung der Bindungsverhältnisse und damit der Bindungslängen sollte eine quantenmechanische Näherungsrechnung ergeben. Wir haben daher unter Zugrundelegung der gefundenen Molekülgeometrie am Farbkation 4 verschiedene Modellrechnungen nach dem semiempirischen Verfahren von Pariser & Parr (1953) und Pople (1953) (PPP) durchgeführt (Programm von Dörr, Hohlneicher & Schneider, 1966). Bei drei Rechnungen wurde die positive Ladung jeweils an einem der Pyrrolstickstoffatome lokalisiert, bei einer weiteren Rechnung wurde sie gleichmässig auf die drei Pyrrolstickstoffatome verteilt. Für alle Rechnungen wurde die Korrelation (lineare Abhängigkeit) der C—C- π -Bindungsordnungen mit den röntgenographisch ermittelten Bindungslängen untersucht. Dabei ergab sich sowohl für die Annahme der Lokalisierung der positiven Ladung an N(1) als auch an N(3) kein linearer Zusammenhang (Korrelationskoeffizient = -0,5; 12 Freiheitsgrade). Demgegenüber konnte ein linearer Zusammenhang zwischen π -Bindungsordnung und Bindungsabstand (C—C-Bindungen) sowohl für eine Gleichverteilung der positiven Ladung auf die N-Atome (Korrelationskoeffizient = -0,84), als auch für eine Lokalisierung an N(2) (Korrelationskoeffizient = -0,83) gefunden werden. Regressionsgeraden mit nur 14 Punkten sind natürlich statistisch nicht besonders zuverlässig, jedoch ist die Gerade für die Gleichverteilung der positiven Ladung innerhalb der Streuung identisch mit einer von Häfelinger (1970) angegebenen Regressionsgeraden, die statistisch besser gesichert ist, da sie auf 141 Wertepaaren beruht, wobei die Bindungsordnungen gleichfalls über PPP-Rechnungen erhalten wurden und sich ebenfalls auf C—N-Heterocyclen beziehen. Man kann hieraus den Schluss ziehen, dass die positive Ladung im wesentlichen über die Pyrrolstickstoffatome gleichverteilt ist, jedoch eine gewisse Konzentration derselben an N(2) nicht auszuschliessen ist.

Kristallstruktur

Im kristallinen Zustand 'dimerisieren' zwei Formeleinheiten, also jeweils ein Farbkation, ein Chlorid-Ion und ein H₂O-Molekül über ein Symmetriezentrum. Die Komponenten dieses 'Dimers' werden durch paarweise gleiche Wasserstoffbrücken verbunden. Das 'Dimere' ist in Fig. 3 in einer stereoskopischen Darstellung abgebildet. Die Abstände und Winkel in dem die einzelnen Bausteine verknüpfenden Wasserstoffbrückensystem sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Insgesamt bilden sich fünf nicht symmetrie-äquivalente Wasserstoffbrücken aus. Als Protonendonoren wirken die H-Atome an den Pyrrolstickstoffatomen, welche durch die positiven Partialladungen an den Stickstoffatomen eine gewisse Azidität besitzen, und die Wasserstoffatome des H₂O-Moleküls. Die Cl⁻-Ionen sind vierfach mit H-Atomen koordiniert; das H₂O-Molekül wirkt als einfacher Protonenakzeptor. Drei der H-Brücken sind fast linear, zwei etwas geknickt. Der 'Kern' des Wasserstoffbrückensystems ist ein aus zwei Cl⁻-Ionen und zwei H₂O-Molekülen aufgebauter Rhombus. Die Seiten des Rhombus werden durch asymmetrische, vom Kristallwasser ausgehende H-Brücken gebildet. Jeweils zwei benachbarte Ecken des Rhombus verknüpfen in zentrosymmetrischer Anordnung zwei Farbkationen, wobei die Pyrrolringe 1 und 2 an Cl⁻ und der Pyrrolring 3 an H₂O gebunden sind. Diese Art der Wasserstoffbrücken setzt voraus, dass alle N—H-Gruppierungen der Pyrrolringe auf der gleichen Seite der Polymethinkette liegen. Sie scheint die primäre Ursache für die schon angesprochene Konfiguration an C(9)—C(10) zu sein. Auch die Konfigurationen an den übrigen C—C-Bindungen zwischen den Pyrrolringen werden über die H-Brücken stabilisiert, wengleich hier, wie beschrieben, in erster Linie die innermolekularen Wechselwirkungen im Farbkation ausschlaggebend sind. Die leichten Verdrillungen um einzelne Bindungen im Farbkation dürften teilweise auch vom H-Brückensystem beeinflusst sein. Die 'Dimerisierung' führt dazu, dass die Ladungen im 'Dimersystem' neutralisiert sind. Dieser Umstand ist möglicherweise die Ursache für das ungewöhnliche Lösungsverhalten des Farbsalzes, welches sich relativ gut in unpolaren organischen Lösungsmitteln löst. Wie in Fig. 3 zu sehen ist, hat das 'Dimere' einen stufenförmigen Aufbau. Die Farbkatio-

Tabelle 3. Abstände (Å) und Winkel (°) im Wasserstoffbrückensystem

Die symmetrieäquivalenten Atome haben relativ zur asymmetrischen Einheit die Lage -x, -y, 1 - z.

O...Cl	3,273 (5)	H(N1)...Cl...H(N2)	59 (1)
O...Cl'	3,262 (5)	H(N1)...Cl...H(O)	140 (2)
N(1)...Cl	3,277 (4)	H(N1)...Cl...H'(O')	149 (2)
N(2)...Cl	3,152 (9)	H(N2)...Cl...H'(O)	98 (2)
N(3)...O	2,910 (6)	H(N2)...Cl...H'(O')	150 (2)
		H(O)...Cl...H'(O')	66 (2)
H(O)...Cl	2,58 (7)	H(O)...O...H'(O)	99 (6)
H'(O)...Cl'	2,31 (6)	H(N3)...O...H(O)	107 (6)
H(N1)...Cl	2,51 (4)	H(N3)...O...H'(O)	112 (4)
H(N2)...Cl	2,16 (3)		
H(N3)...O	2,00 (4)	N(1)...Cl...N(2)	60,5 (1)
		N(1)...Cl...O	141,1 (1)
		N(1)...Cl...O'	144,1 (1)
		N(2)...Cl...O	98,1 (1)
		N(2)...Cl...O'	150,5 (1)
O...H(O)...Cl	154 (7)	O...Cl...O'	69,3 (1)
Cl'...H'(O)...O	173 (5)	Cl...O...Cl'	110,7 (1)
N(1)...H(N1)...Cl	154 (3)	N(3)...O...Cl	116,4 (2)
N(2)...H(N2)...Cl	173 (2)	N(3)...O...Cl'	106,9 (2)
N(3)...H(N3)...C	176 (4)		

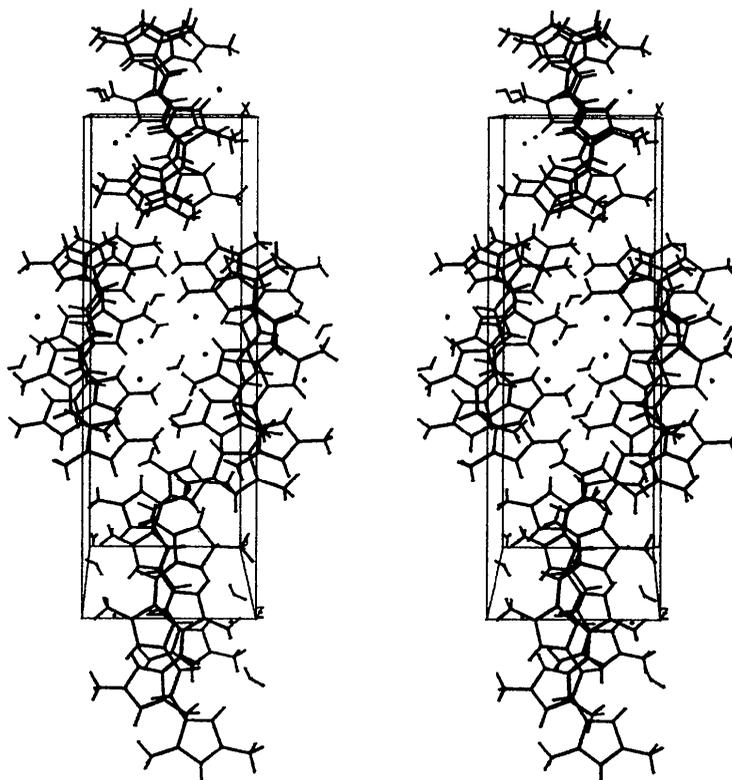


Fig. 4. Stereoskopische Darstellung der Kristallstruktur.

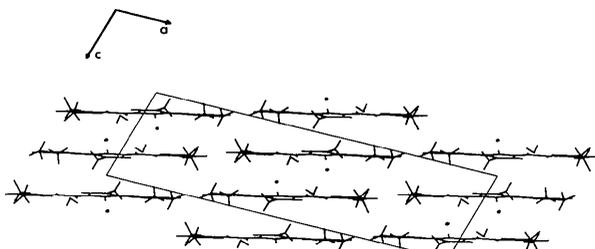


Fig. 5. Projektion der Kristallstruktur auf die (010)-Ebene.

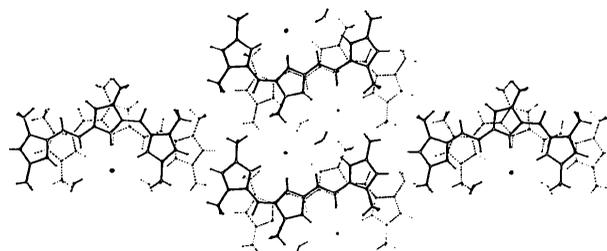


Fig. 6. Projektion zweier benachbarter Schichten auf die Ebene (101). (Gleiche Orientierung wie Fig. 7.)

nen liegen parallel zueinander, bilden aber zur Ebene des $O-Cl-O-Cl$ -Rhombus einen Winkel von 52° . Die von Pyrrolring 1 und 2 ausgehenden H-Brücken sind nicht von gleicher Stärke. Die Brücke zwischen $N(1)-H \cdots Cl$ ist schwächer als diejenige zwischen $N(2)-H \cdots Cl$ (Tabelle 3). Ausserdem ist die erste Brücke stärker gewinkelt. Man kann hieraus folgern, dass das Proton an $N(2)$ stärker azid sein sollte als dasjenige an $N(1)$, was mit der schon erwähnten Annahme einer erhöhten positiven Ladung an $N(2)$ im Einklang wäre. Zu erwähnen sind noch die Winkel am dreifach koordinierten Sauerstoff, welche in der Nähe der Tetraederwinkel liegen. Die linear von $N(3)$ ausgehende Wasserstoffbrücke zum Kristallwasser verläuft daher koaxial mit einem sp^3 -Orbital des H_2O -Moleküls. Die Winkel am vierfach koordinierten Cl -Ion

variieren von 66 bis 150° . Eine Vorzugsrichtung der Wasserstoffbrücken ist daher nicht gegeben. Der Innenwinkel am Cl im Parallelogramm wird bestimmt durch den $H-O-H'$ -Bindungswinkel im H_2O .

Ein Wasserstoffbrückensystem, dessen Baustein gleichfalls ein Rhombus aus H_2O -Molekülen und vierfach H-koordinierten Cl^- -Ionen ist, wurde kürzlich in der Struktur des Trimethylammonium-Mangan(II)-chlorid-dihydrats (Caputo, Willett & Muir, 1976) aufgefunden. Dort sind die $O \cdots Cl$ -Abstände kürzer ($3,14$; $3,13$ Å). Der $O \cdots Cl \cdots O$ -Winkel ist um 11° grösser und entsprechend der $Cl \cdots O \cdots Cl$ -Winkel um den gleichen Betrag kleiner.

Die Kristallstruktur wird, wie in Fig. 4 und 5 zu erkennen, durch parallele Schichten von Farbkationen

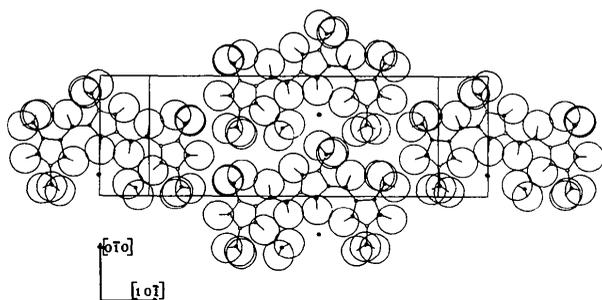


Fig. 7. Parallelprojektion einer Schicht auf die (101)-Ebene. Der Radius der Wasserstoffatome entspricht massstabsgetreu dem van-der-Waals-Radius von 1,2 Å (Pauling, 1960).

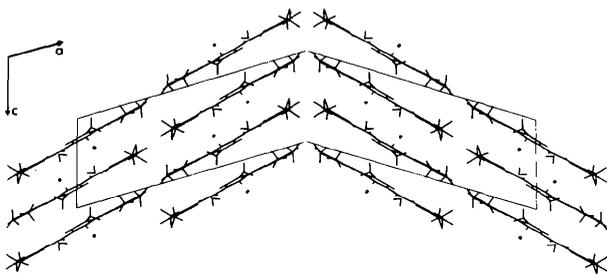


Fig. 8. Schematische Darstellung der Zwillingsbildung mit (100) als Zwillingsebene.

bestimmt. Die besten Ebenen durch die Farbkationen sind in guter Näherung parallel $\{101\}$ angeordnet, wobei die Längsrichtung der Kationen, die man durch den Vektor $C(17) \rightarrow C(19)$ definieren kann in $[10\bar{1}]$ -Richtung weist. Der Abstand der Kationenschichten entspricht dem halben Netzebenenabstand von $\{101\} = 3,33 \text{ \AA}$. In c -Richtung sind die Farbkationen nach Art einer gescherten 'Geldrolle' übereinandergestapelt, wobei sich durch Symmetriezentren ineinander überführbare Kationen gegenüberstehen. Innerhalb der Geldrollen liegen die Kationen sandwichartig übereinander, so dass grosse Teile der π -Resonanzsysteme überlappen können. Da der Schichtabstand etwa den gleichen Betrag hat wie derjenige in Graphit $= 3,35 \text{ \AA}$ (Bacon, 1951), kann man eine relativ starke π -Wechselwirkung zwischen den Farbkationen annehmen.

Die Art der Überlappung der π -Systeme ist aus Fig. 6 ersichtlich. In Richtung der Ebenennormale von (101), die annähernd identisch ist mit der Orientierung der Längsachsen der p_z -Orbitale, sind die Kationen zweier aufeinanderfolgender Schichten dargestellt. Es existieren zwei verschiedene Arten von Überlappungen der p_z -Orbitale zwischen den Schichten. Innerhalb der Stapel wechseln von Schicht zu Schicht p_z -Orbitale, die bevorzugt koaxial überlappen und solche, die bevorzugt auf Lücke stehen. Neben der π -Wechselwirkung spielt die 'Dimerisierung' über die Cl-Anionen und H_2O -

Moleküle bei der Kristallpackung eine wichtige Rolle. In b -Richtung werden durch die Wasserstoffbrücken jeweils zwei Farbkationen zweier nebeneinanderliegender 'Geldrollen' von Schicht zu Schicht verbunden. Folgt man den 'Geldrollenstapeln' in c -Richtung, dann alternieren wasserstoffverbrückte Zwischenräume mit solchen, die nur π -Wechselwirkungen zeigen.

Während relativ starke Wechselwirkungen innerhalb der 'Geldrollenstapel' vorliegen, bestehen zwischen denselben in $[100]$ bzw. $[10\bar{1}]$ -Richtung nur schwache van-der-Waals-Wechselwirkungen. Fig. 7 zeigt diese Kontakte in der Projektion einer Schicht auf die (101)-Ebene. Die relativ schwachen Wechselwirkungen zwischen den 'Geldrollenstapeln' in einer Ebene parallel (100) erklärt auch die Zwillingsbildung mit (100) als Verwachsungsebene. Bei der Zwillingsbildung bleiben die starken zwischenmolekularen Wechselwirkungen ungestört; die parallelen Netzebenen ändern nur ihre Richtung, wobei ausschliesslich die schwachen Kontakte zwischen den Geldrollenstapeln etwas geändert werden (Fig. 8).

Literatur

- BACON, G. E. (1951). *Acta Cryst.* **4**, 558–561.
 BAK, B., CHRISTENSEN, D., HANSEN, L. & RASTRUP-ANDERSEN, J. (1956). *J. Chem. Phys.* **24**, 720–725.
 CAPUTO, R. E., WILLETT, R. D. & MUIR, J. A. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 2639–2642.
 DÖRR, F., HOHLNEICHER, G. & SCHNEIDER, S. (1966). *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **70**, 803–817.
 FISCHER, H. & ORTH, H. (1937). *Die Chemie des Pyrrols*. Bd. II, Teil 1, S.7. Leipzig: Akad. Verlagsgesellschaft.
 HÄFELINGER, G. (1970). *Chem. Ber.* **103**, 2902–2921.
 HOPPE, W., GASSMANN, J. & ZECHMEISTER, K. (1970). *Crystallographic Computing*, Herausgeber F. R. AHMED, S.26. Copenhagen: Munksgaard.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Bd. III, Tabelle 3.3.1A. Birmingham: Kynoch Press.
 KUHN, H. (1948). *Helv. Chim. Acta*, **31**, 1441–1455.
 PARISER, R. & PARR, R. G. (1953). *J. Chem. Phys.* **21**, 466–471, 767–776.
 PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, 3. Aufl. Ithaca: Cornell Univ. Press.
 POPLÉ, J. A. (1953). *Trans. Faraday Soc.* **49**, 1375–1385.
 STEIGEMANN, W. (1968). Diplomarbeit, TH München.
 STEWART, J. M. (1967). The XRAY 67 system. Tech. Rep. TR-67-58. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
 TREIBS, A., STRELL, M., STRELL, I., GRIMM, D., GIEREN, A. & SCHANDA, F. (1978). *Justus Liebigs Ann. Chem.* Im Druck.
 ZECHMEISTER, K. (1969). Dissertation, TH München.
 ZECHMEISTER, K. & HOPPE, W. (1970). *Z. Kristallogr.* **132**, 458.