

- HAMADA, K., KIRIYAMA, H., TSUJI, H. & HASHIMOTO, M. (1987). *Acta Cryst. C* **43**, 953–956.
- IRVING, A. & IRVING, H. M. N. H. (1986a). *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* **16**, 607–616.
- IRVING, A. & IRVING, H. M. N. H. (1986b). *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* **16**, 703–711.
- IRVING, A. & IRVING, H. M. N. H. (1986c). *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* **16**, 841–850.
- IRVING, A. & IRVING, H. M. N. H. (1987a). *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* **17**, 271–280.
- IRVING, A. & IRVING, H. M. N. H. (1987b). *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* **17**, 153–166.
- MOTHERWELL, W. D. S. (1974). *PLUTO*. Program for plotting molecular and crystal structures. Univ. of Cambridge, England.
- NARDELLI, M. (1983). *Comput. Chem.* **7**, 95–98.
- NORTH, A. C. T., PHILLIPS, D. C. & MATHEWS, F. S. (1968). *Acta Cryst. A* **24**, 351–359.
- NYBURG, S. C., FAERMAN, C. H., PRASAD, L., PALLEROS, D. & NUDELMAN, N. (1987). *Acta Cryst. C* **43**, 686–689.
- SHELDRIK, G. M. (1978). *The SHELX program*, in *Computing in Crystallography*, edited by H. SCHENK, R. OLTJOF-HAZEKAMP, H. VAN KONINGSVELD & G. C. BASSI, pp. 34–42. Delft Univ. Press.
- SHELDRIK, G. M. (1983). *SHELX84*. Direct-methods program. Preliminary version. Univ. of Göttingen, Federal Republic of Germany.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.

Acta Cryst. (1988). **C44**, 1233–1235

Pyridiniumpentaiodid

VON AIDA EL-KHOLI, ULRICH MÜLLER, RUTH CHRISTOPHERSEN UND KURT DEHNICKE

Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 16. August 1987; angenommen am 14. März 1988)

Abstract. $C_5NH_6[I_3I_2]$, $M_r = 714.6$, monoclinic, $P2_1/m$, $a = 6.026$ (1), $b = 12.928$ (2), $c = 9.213$ (1) Å, $\beta = 103.63$ (2)°, $V = 697.7$ Å³, $Z = 2$, $D_x = 3.40$ g cm⁻³, $\lambda(Mo K\alpha) = 0.7107$ Å, $\mu = 110.0$ cm⁻¹, $F(000) = 616$, $T = 296$ K, $R = 0.058$ for 1481 unique observed reflexions. The compound consists of pyridinium ions which are positionally disordered about inversion centres and of polymeric I_5^- ions. The I_5^- ions form zigzag chains running in the **b** direction. The chains can be regarded as an association of alternating I_2 molecules and I_3^- ions. Only one of the terminal I atoms of an I_3^- ion is involved in this association. The pyridinium ions are inserted between iodine atoms of two I_3^- ions of different chains.

Einleitung. Polyiodide zeichnen sich durch eine Vielfalt von Varianten aus, die sich oft als Assoziante von Iodmolekülen mit Iodid-Ionen deuten lassen. Dabei treten interatomare Abstände im Bereich von der Bindungslänge im Iod-Molekül (2,66 Å) bis zum van der Waals-Abstand (4,30 Å) auf (Tebbe, 1977). Neben inselartigen Anionen wie I_3^- oder I_4^{2-} sind auch kettenförmige Ionen bekannt, zum Beispiel Ketten $\cdots I \cdots I \cdots$ im $Cd(NH_3)_4I_6$ (Tebbe & Plewa, 1982) oder Ketten aus Triiodid-Ionen $\cdots I-I-I \cdots$ in Cyclam-Komplexen (Heinlein & Tebbe, 1981) oder im $N(C_4H_9)_4I_3$ (Herbstein, Kaftory, Kapon & Saenger, 1981); Zitate für weitere Beispiele siehe bei Tebbe & Plewa (1982) und bei Coppens (1982). Die kettenförmigen Polyiodide sind wegen ihrer elektrischen Eigenschaften in neuerer Zeit Gegenstand von Unter-

suchungen geworden (Coppens, 1982). In vielen Fällen treten bei diesen Polyiodiden Fehlordnungen auf. Im allgemeinen sind die Polyiodidketten weitgehend gestreckt, mit Bindungswinkeln zwischen 140 und 180°. Dies gilt auch für die fehlgeordneten, kettenförmigen Pentaiodide (α -Cyclodextrin)₂LiI₃I₂·8H₂O (Noltemeyer & Saenger, 1980) und (Benzophenon)₉K₂I₂ (Coppens, Leung, Ortega, Young & Laporta, 1983). Zickzackförmige Ketten von I_5^- -Ionen wurden dagegen beim (Benzophenon)₄LiI₅ gefunden (Leung, Boehme & Coppens, 1981); beim $N(CH_3)_4I_5$ sind die I_5^- -Ionen zu Schichten assoziiert (Broekema, Havinga & Wiebenga, 1957; Hach & Rundle, 1951). Wir berichten über ein geordnet kristallisierendes Pentaiodid mit zickzackförmigen Ketten.

Experimentelles. $PyH^+[I_3I_2]^-$ entstand als Begleitprodukt bei der Umsetzung von $VCl(N_3S_2)Py_2 \cdot CH_2Cl_2$ (Py = Pyridin) (Christophersen, Willing, Müller & Dehnicke, 1986) mit überschüssigem Trimethylsilylan innerhalb von 3 h bei 343 K. Der entstandene Niederschlag wurde in CH_2Cl_2 gelöst. Nach Übersichten der Lösung mit *n*-Hexan entstanden im Laufe von zwei Tagen nadelförmige, in der Durchsicht rotbraune, in der Aufsicht schwarze, sehr feuchtigkeitsempfindliche Kristalle, die abgefrittet und im Vakuum getrocknet wurden (Christophersen, 1987).

Unregelmäßig geformter, nadelförmiger Kristall mit schlecht ausgebildeten Begrenzungsflächen in Quarzkapillare, 0,47 mm lang, 0,15 bis 0,175 mm dick.

Diffraktometer Enraf-Nonius CAD-4. Gitterparameterberechnung mit 16 Reflexen $17 < \theta < 26^\circ$. Intensitätsmessung durch ω -scan. Da sich der Kristall nicht richtig ausmessen ließ, wurde auf eine Absorptionskorrektur verzichtet; bei der Messung wurde die Richtung der Kristallnadel aber immer in der Winkelhalbierenden zwischen Primärstrahl und gebeugtem Strahl gehalten, um eine möglichst gleichbleibende Absorption für alle Reflexe zu erreichen. Aus den Weglängen im Kristall lassen sich die Transmissionsfaktoren auf 0,12 bis 0,20 abschätzen. Meßbereich $(\sin\theta)/\lambda < 0,64 \text{ \AA}^{-1}$, $0 \leq h \leq 7$, $0 \leq k \leq 16$, $-11 \leq l \leq 11$. Kontrollreflexe 133 und $20\bar{2}$ zeigten Intensitätsschwankungen $< 2\%$. 1607 gemessene Reflexe, davon 1481 unabhängig, $R_{\text{int}} = 0,026$, 118 Reflexe mit $F < \sigma(F)$ wurden mit $F = \sigma(F)$ wie beobachtete Reflexe behandelt. Strukturauflösung durch direkte Methoden. Verfeinerung durch Minimieren von $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ mit $w = 0,26/\sigma^2(F)$, bis alle $\Delta/\sigma < 0,1$. Keine Extinktionskorrektur; elf sehr starke Reflexe lassen allerdings etwas Extinktion erkennen. H-Atomlagen von berechneten Positionen ausgehend verfeinert mit einem gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor. $R = 0,058$, $wR = 0,093$ einschließlich der Reflexe $F < \sigma(F)$. Höchstes Maximum in abschließender Differenz-Fourier-Synthese: $1,3 \text{ e \AA}^{-3}$. Atomformfaktoren: Cromer & Mann (1968), f' , f'' Cromer & Liberman (1970). C-Atome und N-Atome des Pyridinium-Ions waren nicht unterscheidbar; es wurde deshalb eine fehlgeordnete Überlagerung der C-Atome mit dem N-Atom angenommen, mit einem mittleren Wert für die zugehörigen Atomformfaktoren $[(1/6)(5C + 1N)]$. Rechenprogramme CADLP (Müller, 1970), SHELX76 (Sheldrick, 1976), ORTEP (Johnson, 1964). Die Atomparameter sind in Tabelle 1 aufgeführt.*

Tabelle 1. Atomkoordinaten und Parameter U für den äquivalenten isotropen Temperaturfaktor $\exp[-8\pi^2 U(\sin^2\theta)/\lambda^2]$ (Hamilton, 1959) für $\text{PyH}^+[\text{I}_3\text{I}_2]^-$

Das N-Atom verteilt sich fehlgeordnet auf die C-Atomlagen.

	x	y	z	$U_{\text{äq}}(\text{Å}^2)$
I(1)	0,1401 (3)	0,2500	-0,0434 (1)	0,073 (1)
I(2)	0,2810 (2)	0,2500	0,2745 (1)	0,0502 (8)
I(3)	0,4726 (2)	0,2500	0,6088 (1)	0,0490 (7)
I(4)	0,8553 (1)	0,4270 (1)	0,5391 (1)	0,0535 (7)
C(1),N	0,521 (2)	-0,005 (1)	0,146 (1)	0,066 (6)
C(2),N	0,350 (3)	-0,054 (2)	0,055 (2)	0,075 (9)
C(3),N	0,684 (3)	0,049 (1)	0,093 (2)	0,071 (7)

Tabelle 2. Interatomare Abstände (Å) und Winkel ($^\circ$) für $\text{PyH}^+[\text{I}_3\text{I}_2]^-$

Bezeichnung symmetrieäquivalenter Positionen: (i) äquivalent über das nächstliegende Inversionszentrum; (ii) $x, \frac{1}{2}-y, z$.

I(1)-I(2)	2,851 (2)	I(1)-I(2)-I(3)	175,1 (1)
I(2)-I(3)	3,024 (2)	I(2)-I(3)-I(4)	85,5 (1)
I(3)-I(4)	3,415 (2)	I(4)-I(3)-I(4 ⁱ)	84,1 (1)
I(4)-I(4 ⁱ)	2,778 (2)	I(3)-I(4)-I(4 ⁱ)	175,5 (1)
C(1)-C(2)	1,33 (3)	C(1)-C(2)-C(3 ⁱ)	122 (1)
C(2)-C(3 ⁱ)	1,33 (3)	C(2 ⁱ)-C(3)-C(1)	116 (1)
C(3)-C(1)	1,39 (2)	C(3)-C(1)-C(2)	122 (1)

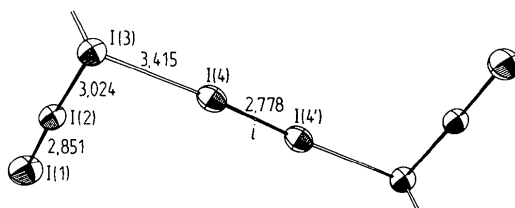


Fig. 1. Ausschnitt aus einer $[\text{I}_3\text{I}_2]^-$ -Kette mit Ellipsoiden der thermischen Schwingung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 296 K). Abstandsangaben in Å.

Diskussion. Pyridiniumpentaiodid ist ein relativ einfach gebautes Polyiodid, bei dem das kettenförmige Anion keine Fehlordnung erkennen läßt. In der zickzackförmigen Kette kann man einander abwechselnde I_3^- -Ionen und I_2 -Moleküle erkennen, wobei jeweils nur ein Iodatome des I_3^- -Ions an der Assoziation zu den Ketten beteiligt ist (Fig. 1). Die Ketten verlaufen in Richtung **b** und haben die Balkensymmetrie $(1)2_1/m(1)$, wobei die I_3^- -Ionen sich auf den Spiegelebenen befinden. Dementsprechend sind alle Abstände $\text{I}\cdots\text{I}$ zwischen den I_3^- -Ionen und den I_2 -Molekülen gleich. Der Aufbau der Ketten ist ähnlich wie im (Benzophenon) $_4\text{LiI}_5$, bei dem sich die interatomaren Abstände jedoch besser im Sinne einer Assoziation von gewinkelten I_3^- -Ionen deuten lassen: von den beiden gleich

langen $\text{I}\cdots\text{I}$ -Kontakten eines I_2 -Moleküls im $\text{PyH}^+[\text{I}_3\text{I}_2]^-$ (3,415 Å) ist der eine auf 3,69 Å verlängert, der andere auf 3,17 Å verkürzt (Leung, Boehme & Coppens, 1981; s. auch Coppens, Leung, Ortega, Young & Laporta, 1983). Die interatomaren Abstände im I_3^- -Ion (Tabelle 2) des $\text{PyH}^+[\text{I}_3\text{I}_2]^-$ sind ähnlich wie in Ketten von assoziierten I_3^- -Ionen (Heinlein & Tebbe, 1981), der $\text{I}-\text{I}$ -Abstand im I_2 -Molekül ist ähnlich wie in Ketten $\cdots\text{I}\cdots\text{I}-\text{I}\cdots$ (Tebbe & Plewa, 1982; dort weitere Literatur).

Die Pyridinium-Ionen befinden sich in zentrosymmetrischen Positionen; das N-Atom muß deshalb auf mindestens zwei Positionen statistisch verteilt sein. Wir können nicht aussagen, ob das N-Atom eine der in Frage kommenden Positionen bevorzugt besetzt; nach den Bindungswinkeln zu schließen, könnte die Position C(3), nach den Bindungsabständen die Position C(2) bevorzugt sein. Die Pyridiniumringe befinden sich quer zwischen je zwei Iodatomen I(1) aus benachbarten Ketten (Fig. 2). Der Abstand $\text{I}(1)\cdots$ Ringmitte beträgt

* Die Listen der Strukturparameter und der anisotropen Temperaturfaktoren sind bei dem British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 44853: 7 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

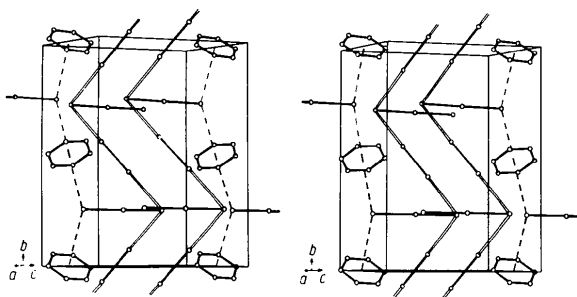


Fig. 2. Stereoskopische Ansicht der Struktur von $\text{PyH}^+[\text{I}_3\text{I}_2]^-$ (ohne H-Atome).

3,860 (1) Å, die Abstände von I(1) zu den C- bzw. N-Atomen liegen zwischen 4,00 und 4,16 (2) Å (Mittelwert 4,11 Å). Der Abstand zwischen den Ringen und den Iodatomen ist damit kürzer als im Pyridiniumiodid (4,133 Å; Hartl, 1975), in dem einander abwechselnde PyH^+ -Ringe und I^- -Ionen säulenartig gestapelt sind. Eine ähnliche Packung von aromatischen Ringen zwischen Halogenatomen kennt man auch bei $\text{PyH}^+[\text{ICl}_2]^-$ (Tucker & Kroon, 1973) und beim $\text{C}_6\text{H}_6\text{Br}_2$ (Hassel & Strømme, 1958).

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für seine Unterstützung.

Literatur

BROEKEMA, J., HAVINGA, E. E. & WIEBENGA, E. H. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 596.

Acta Cryst. (1988). **C44**, 1235–1238

Structure of (*R*)-(–)-7-[2-(1-Hydroxy-2-butylamino)ethyl]theophylline Hydrochloride

BY M. CIECHANOWICZ-RUTKOWSKA

Regional Laboratory of Physicochemical Analysis and Structural Research, Jagiellonian University, Karasia 3, 30-060 Kraków, Poland

AND A. KONITZ

Department of Pharmaceutical Technology and Biochemistry, Technical University, Majakowskiego 11/12, 80-952 Gdańsk, Poland

(Received 8 December 1987; accepted 4 March 1988)

Abstract. $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{N}_5\text{O}_3^+\text{Cl}^-$, $M_r = 331.803$, monoclinic, C_2 , $a = 21.821$ (3), $b = 11.810$ (2), $c = 6.978$ (2) Å, $\beta = 100.7$ (3)°, $V = 1767.01$ Å³, $Z = 4$, $D_m = 1.25$, $D_x = 1.23$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Cu K}\alpha) = 1.54178$ Å, $\mu = 2.051$ mm⁻¹, $F(000) = 704$, $T =$

- CHRISTOPHERSEN, R. (1987). Dissertation. Univ. Marburg, Bundesrepublik Deutschland.
 CHRISTOPHERSEN, R., WILLING, W., MÜLLER, U. & DEHNICKE, K. (1986). *Z. Naturforsch. Teil B*, **41**, 1420–1425.
 COPPENS, P. (1982). *External Linear Chain Compounds*, Bd 1, S. 333–356, herausgegeben von J. S. MILLER. New York: Plenum.
 COPPENS, P., LEUNG, P. C. W., ORTEGA, R., YOUNG, W. S. & LAPORTA, L. (1983). *J. Phys. Chem.* **87**, 3355–3359.
 CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891–1897.
 CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.
 HACH, R. J. & RUNDLE, R. E. (1951). *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 4321–4324.
 HAMILTON, W. C. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 609.
 HARTL, H. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 1781–1783.
 HASSEL, O. & STRØMME, K. O. (1958). *Acta Chem. Scand.* **12**, 1146–1147.
 HEINLEIN, T. & TEBBE, K.-F. (1981). *Z. Kristallogr.* **156**, 55–57.
 HERBSTEIN, F. H., KAFATORY, M., KAPON, M. & SAENGER, W. (1981). *Z. Kristallogr.* **154**, 11–30.
 JOHNSON, C. K. (1964). *ORTEP*. Ber. ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, V. Staat.
 LEUNG, P., BOEHME, R. F. & COPPENS, P. (1981). *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **78**, 319–326.
 MÜLLER, U. (1970). *CADLP*. Programm zur Auswertung und Lp-Korrektur von Diffraktometerdaten. Univ. Marburg, Bundesrepublik Deutschland.
 NOLTEMEYER, M. & SAENGER, W. (1980). *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 2710–2722.
 SHELDRICK, G. M. (1976). *SHELX76*. Programme für die Strukturbestimmung. Univ. Cambridge, England.
 TEBBE, K.-F. (1977). *Homoatomic Rings, Chains and Macromolecules of Main Group Elements*, herausgegeben von A. L. RHEINGOLD, S. 551–606. Amsterdam–Oxford–New York: Elsevier.
 TEBBE, K.-F. & PLEWA, M. (1982). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **489**, 111–125.
 TUCKER, P. A. & KROON, P. A. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 2967–2968.

293 K, $R = 0.065$ for 1512 unique observed reflections. The compound is a potential antiarrhythmic and the molecule has the typical synclinal conformation for the $-\text{NH}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$ fragment of the side chain [$\tau_{\text{CC}} = 56.5$ (8)°] exhibited by these compounds. The Cl