

Rudolf Allmann

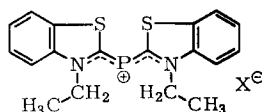
Die Kristallstruktur des Bis-[*N*-äthyl-benzthiazol-(2)]-phosphamethincyanin-perchlorates¹⁾

Aus dem Mineralogischen Institut der Universität Marburg/Lahn

(Eingegangen am 30. September 1965)

Die Kristallstruktur des Phosphamethincyanins **1b** konnte röntgenographisch durch dreidimensionale Patterson- und Fourier-Synthesen mit einer Abstandsgenauigkeit von $1\sigma = 0.01 \text{ \AA}$ gelöst werden. Das nahezu ebene Cyanin-Kation ist symmetrisch gebaut. Die Ebenen der beiden in *cis*-Stellung zueinander stehenden Benzthiazole sind um 6° gegeneinander verdreht. Der Abstand der beiden Schwefelatome beträgt nur 2.95 \AA , der Winkel C—P—C 104.6° . Die beiden C—P-Abstände sind mit fast 1.76 \AA um fast 0.1 \AA kürzer als gewöhnlich. Die gefundene Struktur spricht für eine Beteiligung eines $3p$ -Elektrons des Phosphors am mesomeren System.

K. Dimroth und *P. Hoffmann*²⁾ stellten aus 2-Chlor-*N*-äthyl-benzthiazolium-fluoroborat und Tris-hydroxymethyl-phosphin Phosphorverbindungen (**1a** und **1b**) her, von denen sie annehmen, daß sie den Azamethincyaninen analog aufgebaut sind und die demnach als Phosphamethincyanine zu bezeichnen wären. Das vorliegende Ergebnis der röntgenographischen Strukturuntersuchung konnte die Richtigkeit dieser Annahme bestätigen.



1a: X = BF₄

b: X = ClO₄

Zur Untersuchung wurde das Phosphamethincyanin-perchlorat **1b** (C₉H₉NS)₂P⁺·ClO₄⁻ (Schmp. 224—226°, Mol.-Gew. 456.9)^{*}) herangezogen, das aus Dimethylformamid umkristallisiert wurde und in orangeroten, triklinen Nadeln nach [100] kristallisierte. Die Gitterkonstanten ^{**)} und die Dichte ($D_m = 1.50 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) wurden von *Wheatley*³⁾ bestimmt.

$$a = 8.412 \pm 0.006 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 107^\circ 17' \pm 15'$$

$$b = 11.673 \pm 0.009 \text{ \AA}$$

$$\beta = 66^\circ 41' \pm 15'$$

$$c = 11.713 \pm 0.011 \text{ \AA}$$

$$\gamma = 95^\circ 32' \pm 15'$$

^{*}) Von *P. Hoffmann*²⁾ freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

^{**)} Wählt man 101 als neue c-Achse, so liegen die Winkel etwas näher an 90° (reduzierte Zelle): $a' = a = 8.412 \text{ \AA}$, $b' = b = 11.673 \text{ \AA}$, $c' = 11.673 \text{ \AA}$, $\alpha' = 103.6^\circ$, $\beta' = 110.8^\circ$, $\gamma' = \gamma = 95.5^\circ$.

1) Kurzzmittel.: *R. Allmann*, *Angew. Chem.* **77**, 134 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 150 (1965).

2) ^{2a)} *K. Dimroth* und *P. Hoffmann*, *Angew. Chem.* **76**, 433 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 384 (1964); ^{2b)} *K. Dimroth* und *P. Hoffmann*, *Chem. Ber.* **99**, 1325 (1966), vorstehend.

3) *P. J. Wheatley*, Zürich, Privatmittel. an *K. Dimroth* vom 26. 3. 1964.

Die aus dem Volumen der Elementarzelle ($V = 1008 \text{ \AA}^3$) und dem Molgewicht mit $Z = 2$ Formeleinheiten pro Zelle berechnete Röntgendichte beträgt $D_x = 1.51 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Als Raumgruppen kommen $P\bar{1}$ oder $P1$ in Frage.

Die Flächen $\{001\}$, $\{010\}$ und $\{0\bar{1}1\}$ der Zone $[100]$ treten paarweise auf, die Nadelenden sind jedoch verschieden ausgebildet. So wurden an einem Kristall (101) und (111) an dem einen Ende, aber $(\bar{1}\bar{1}\bar{3})$ am anderen Ende beobachtet. Obwohl die Kristallmorphologie gegen das Vorliegen eines Symmetriezentrums $\bar{1}$ zu sprechen schien, führte die Auswertung der Patterson-Synthese doch auf die zentrosymmetrische Raumgruppe $P\bar{1}$.

Zur Messung der Intensitäten wurde ein Kristall von 1.0 mm Länge und 0.18 mm \varnothing parallel zur Nadelachse aufgesetzt. Mit Ni-gelilterter Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlung wurden davon je 2–3 verschieden stark belichtete „equi-inclination“-Weissenberg-Aufnahmen der 8 Schichten 0kl–7kl hergestellt. Daraus konnten 3638 unabhängige Reflexe (davon 544 unbeobachtete) mit Hilfe eines Eichkeils visuell geschätzt werden. Das Verhältnis aufeinanderfolgender Schwärzungsstufen des Eichkeils betrug $1 : \sqrt{2}$. Zur Angleichung dieser 8 Schichten wurden auf die gleiche Weise die 3 ersten Schichten eines um $[011]$ aufgesetzten unregelmäßigen Kristallbruchstückes von ungefähr $0.3 \times 0.4 \times 0.5 \text{ mm}^3$ geschätzt. Die Kristalle waren nicht so lichtempfindlich, daß dies bei den Röntgenaufnahmen gestört hätte.

Auf eine Absorptionskorrektur der geschätzten Intensitäten wurde verzichtet ($\mu = 45.2 \text{ cm}^{-1}$, $\mu R = 0.4$ für den 1. Kristall), jedoch wurden die Angleichungsfaktoren der 8 Schichten in den folgenden Verfeinerungen als 8 unabhängige Parameter eingegeben.

Gang der Strukturbestimmung

Nach der Umrechnung der Intensitäten auf relative Strukturfaktoren (F_0) und deren Quadrate wurde eine Patterson-Synthese mit den beobachteten F^2 -Werten gerechnet. In einer Patterson-Synthese entsprechen die Abstände der auftretenden Maxima vom Nullpunkt den interatomaren Abstandsvektoren in der eigentlichen Struktur. Dabei ist die Höhe der auftretenden Patterson-Maxima ungefähr proportional den Produkten der Ordnungszahlen der beiden jeweils beteiligten Atome; insbesondere ist die Höhe des Nullpunktmaximums proportional der Quadratsumme der Ordnungszahlen aller Atome einer Elementarzelle. Im vorliegenden Fall enthält die Elementarzelle 2 Formeleinheiten und damit 2×4 „schwere“ Atome (2 Cl, 2×2 S, 2 P) und 2×24 „leichte“ Atome (2×4 O, 2×2 N, 2×18 C) bei Vernachlässigung der Wasserstoffatome. Es war zu erwarten, daß in der halben Zelle der Patterson-Synthese (asymmetrische Einheit) nur die $28 = \frac{8 \cdot 7}{2}$ Maxima einzeln aufgelöst sind, die den Abständen zwischen jeweils zwei schweren Atomen entsprechen, und daß ihre Höhe ungefähr 10% von der Höhe des Nullpunktmaximums beträgt, während die zahlreichen übrigen Maxima (Abstandsvektoren zu leichten Atomen) sich nicht aus dem Untergrund abheben.

Liegt weiterhin die zentrosymmetrische Raumgruppe $P\bar{1}$ vor, so müssen von diesen 28 Maxima noch 24 zu 12 Doppelmaxima von 20% Höhe zusammenfallen. Tatsächlich wurden nun 10 starke Maxima mit ungefähr 20% und ein doppeltzählendes Maximum mit ungefähr 40% Höhe des Nullpunktmaximums gefunden; damit konnte

die azentrische Raumgruppe P1 ausgeschlossen werden. Das bedeutet, daß die beiden Formeleinheiten pro Zelle symmetriegleich sind und nur die insgesamt 28 Atomlagen (4 schwere + 24 leichte) eines Cyanin-Kations und eines Perchlorat-Anions zu bestimmen waren.

Unter Annahme der Strukturformel **1** ($P-C = 1.85 \text{ \AA}$, $S-C = 1.75 \text{ \AA}$, $\angle P-C-S = 125^\circ$) waren in der Patterson-Synthese 2 P-S-Abstandsmaxima ungefähr 3.2 \AA vom Nullpunkt entfernt zu erwarten. Tatsächlich gefunden wurden jedoch 3 solcher Maxima, nämlich:

<i>u</i>	<i>v</i>	<i>w</i>	Höhe	Abstand	gedeutet als
0.23	- 0.20	- 0.17	24 %	2.9 Å	S1-S2
.00	.20	- .12	18 %	3.0 Å	P-S2
- .24	.00	.29	20 %	3.2 Å	P-S1

Daraus folgt, daß die beiden Schwefelatome mit dem Phosphoratom in **1** annähernd ein gleichseitiges Dreieck bilden, wodurch der S-S-Abstand ungefähr gleich den beiden P-S-Abständen wird.

Mit Hilfe der übrigen Patterson-Maxima konnten dann die Koordinaten dieser 3 Atome und die des Chlors eindeutig festgelegt werden.

Strukturfaktoren der beobachteten Reflexe, die nur mit den 4 schweren Atomen berechnet wurden, ergaben noch eine relativ schlechte Übereinstimmung mit den beobachteten Werten ($R = 56.1\%$ nach einem Verfeinerungszyklus); die berechneten Vorzeichen stimmten aber schon zu ungefähr 80% mit den endgültigen Vorzeichen überein. Die beobachteten Strukturfaktoren wurden mit diesen berechneten Vorzeichen versehen und als Koeffizienten in eine Fourier-Synthese (= Elektronendichteberechnung) eingesetzt. Darin traten neben den 4 hohen Elektronendichtemaxima (relative Höhe um 340) für die schon bekannten schweren Atome 24 schwächere Maxima (relative Höhe zwischen 44 und 72) auf, die eindeutig den leichten Atomen zugeordnet werden konnten. In einer zweiten Fourier-Synthese, in der auch die neu gefundenen leichten Atome mit zur Vorzeichenberechnung benutzt wurden, ging die relative Höhe für die schweren Atome im Mittel auf 330 zurück, während die Höhen für die leichten Atome stärker anstiegen (70–100 für C, 104–110 für N und 80–93 für O). In fünf Verfeinerungszyklen nach der Methode der kleinsten Quadrate mit allen 3638 Reflexen und den 28 Atomen mit individuellen Temperaturfaktoren fiel der *R*-Faktor von 27.7% (nur beobachtete Reflexe) auf 16.4% (alle Reflexe, wobei für die unbeobachteten Reflexe nicht 0, sondern $F_{\min}/\sqrt{3}$ als wahrscheinlicher Wert eingesetzt wurde). Die Standardabweichungen der Koordinaten lagen nach diesen 5 Zyklen bei 0.002 \AA für die 4 schweren Atome und zwischen 0.007 und 0.011 \AA für die 24 leichten Atome.

In zwei weiteren Zyklen mit anisotropen Temperaturfaktoren fiel der *R*-Faktor weiter auf 12.9%. Von den $3 \times 28 = 84$ Lagekoordinaten änderten sich dabei nur 4 um 0.002 und 38 um 0.001 , d. h. die Änderungen blieben kleiner als 2 Standardabweichungen. Die für alle 3 Koordinaten eines Atoms praktisch gleichen Standardabweichungen gingen für die leichten Atome im Mittel auf 0.007 \AA zurück (s. Tab. 1), so daß die Standardabweichungen der aus diesen Koordinaten berechneten Abstände und Winkel (s. Abbild. 2a und 2b) 0.01 \AA bzw. 0.5° betragen. In Tab. 1 sind die Koordinaten und

die Koordinatenfehler der letzten Rechnung sowie die isotropen Temperaturfaktoren vom letzten isotropen Verfeinerungszyklus ($R = 16.4\%$) wiedergegeben. In Tab. 2 sind die β_{ii} -Werte für die anisotropen Temperaturfaktoren aufgeführt.

Tab. 1. Koordinaten und mittlere Koordinatenfehler Δ nach 7 Verfeinerungszyklen, individuelle Temperaturfaktoren nach 5 Verfeinerungszyklen (1. Index der C-Atome: Molekülhälfte, 2. Index: Nr. im Halbmolekül nach Abbild. 1)

Atom	x	y	z	Δ in Å	B in Å ²
Cl	0.8688	0.7349	0.2191	0.002	4.3
S 1	.1431	.5585	.6072	.002	3.8
S 2	.3755	.3496	.4372	.002	3.6
P	.3752	.5584	.3167	.002	3.9
O 1	.012	.810	.181	.006	7.3
O 2	.774	.722	.139	.006	7.6
O 3	.925	.624	.211	.006	6.9
O 4	.764	.791	.350	.006	7.3
N 1	.125	.716	.502	.005	4.4
N 2	.581	.360	.211	.005	3.8
C 11	.910	.864	.684	.007	5.4
C 12	.797	.886	.815	.009	6.2
C 13	.787	.809	.887	.008	5.9
C 14	.887	.702	.833	.007	5.1
C 15	.999	.680	.702	.006	3.6
C 16	.008	.754	.629	.006	4.4
C 17	.213	.611	.472	.006	3.8
C 18	.139	.774	.402	.007	5.1
C 19	.278	.869	.389	.008	5.8
C 21	.746	.168	.124	.006	4.2
C 22	.772	.064	.155	.007	4.8
C 23	.674	.045	.273	.007	4.6
C 24	.540	.129	.368	.006	4.5
C 25	.520	.230	.339	.005	3.3
C 26	.619	.251	.222	.006	4.0
C 27	.449	.422	.316	.006	3.8
C 28	.680	.404	.096	.006	4.5
C 29	.603	.357	.994	.008	5.9

In Tab. 3 sind die 3638 gemessenen Strukturaktoren zusammengestellt. Für die 554 unbeobachteten Reflexe wurde dabei 0 und nicht $F_{\min}/\sqrt{3}$ eingesetzt. Der R-Faktor beträgt für diesen Fall 14.0% für alle 3638 Reflexe und 12.0% für die 3084 beobachteten Reflexe allein.

Bei den Rechnungen wurden folgende Atomformfaktoren benutzt: P, O[⊖] und C_{valence} aus den „International Tables“⁴⁾, S und N nach Hanson und Mitarbb.⁵⁾. Für Chlor wurden die Cl-Werte der „International Tables“⁴⁾ für kleine 2 θ -Werte in Analogie zu den Sc^{3⊖}- und Si^{3⊖}-Werten so geändert, daß eine Cl^{3⊖}-Kurve resultierte, wodurch dem z. T. ionogenen Charakter der Cl—O-Bindung Rechnung getragen wurde. Das fehlende Elektron des Cyanin-Kations wurde nicht berücksichtigt.

4) International Tables For X-Ray Crystallography, Vol. III, Tab. 3. 3. 1A, Birmingham 1962.

5) H. P. Hanson, F. Herman, J. D. Lea und S. Skliman, Acta crystallogr. [Copenhagen] 17, 1040 (1964).

Tab. 2. Anisotrope Temperaturfaktoren nach 7 Verfeinerungszyklen (davon 2 anisotrop)
(1. Index der C-Atome: Molekülhälfte, 2. Index: Nr. im Halbmolekül nach Abbild. 1)

Atom	$\beta_{11} \cdot 10^5$	$\beta_{22} \cdot 10^5$	$\beta_{33} \cdot 10^5$	$\beta_{12} \cdot 10^5$	$\beta_{13} \cdot 10^5$	$\beta_{23} \cdot 10^5$
Cl	1913	1074	854	84	-344	411
S 1	1674	878	782	7	-324	260
S 2	1597	838	709	81	-253	261
P	1913	914	774	136	-334	345
O 1	2840	1626	1710	-138	-262	769
O 2	3984	1937	1737	-176	-1514	707
O 3	3421	1234	2161	273	-1152	489
O 4	3033	1924	1132	464	45	589
N 1	1867	980	1013	163	-586	264
N 2	1612	920	833	-2	-405	276
C 11	2158	1009	1553	119	-782	168
C 12	2517	1323	1416	114	-768	190
C 13	1761	1224	1193	-163	-344	117
C 14	1884	979	1166	-61	-379	80
C 15	1349	836	843	-61	-305	173
C 16	1537	928	1077	102	-444	168
C 17	1559	847	900	-116	-479	238
C 18	2433	1049	1154	51	-732	371
C 19	2643	1180	1504	-197	-779	448
C 21	1745	1054	889	-8	-372	216
C 22	1762	983	1057	-12	-457	151
C 23	2075	927	1070	86	-493	182
C 24	1994	750	1147	113	-495	223
C 25	1409	750	791	83	-427	137
C 26	1671	903	932	28	-454	241
C 27	1706	851	880	-65	-460	295
C 28	1953	1033	967	-125	-434	339
C 29	2735	1423	1095	103	-821	532

Tab. 3. Liste der beobachteten Strukturformfaktoren ($10 \cdot F_0$).

In Klammern steht jeweils der erste und letzte k-Index des angegebenen Gitterstabes. Die danach folgenden Strukturformfaktoren sind immer dann mit einem oder zwei Kommas (Apostrophen) versehen, wenn der angegebene beobachtete Wert um mehr als 25 bzw. 50 kleiner (größer) als der berechnete Wert der letzten Verfeinerung ist ($10 \cdot F_{\min} = 25$ ist ungefähr die untere Beobachtungsgrenze)

4k0(-11, 13) 137 165 32 0, 120 108 0 29 148 195, 525 390 504'51 319 60 128 86 109 60 134 163 117 0 65 4k1(-12, 13) 18 0 75 46 92 30 0 211 0 47 173 146, 164, 140 130, 133 143 25 59 0 159'33 38 63 0 46 4k2(-12, 12) 27 22 51 0 58 276 179 0 0 64 139 55 107, 15 0 480'62 26 166 107 32 23 0 33 60 4k3(-13, 12) 16 34 44 92 85 250'169 31 132 101 20 26 134 42 111, 1084'521' 174 33 0 54 140 39 30 66 85 4k4(-14, 12) 45 0 61 39 0'108 348 180 67 87 211 181 32 50 266 661'906'98 18 209 48 0 46 59 0 29 25 4k5(-13, 11) 17 71 0 0 98 43 34, 18 103 143 219 66 249 131 159 261 73 18 125 55 0 60 37 0, 56 4k6(-14, 9) 85 25 0 32 113 173 146 413 118 76 416 133 171 184 52 53 121 224 182 77 110 0 0 39 4k7(-13, 7) 42 53 0 108 204 22 345 395 121 36 216 131 157 78 50 45 148 190 231 0 77 4k8(-14, 8) 11 0 34 48 85 0, 0 73 211 168 20 130 39 81 127 123 81 39 32 40 0 35 50 4k9 (-13, 8) 94 69 21 44 112 203'0 175 158 180 151'206'0 169 22 0 51 32 128 41 44 37 4k10(-13, 7) 78 102 58 21 0 46 23 51, 182' 277 60 39 126 205'0 40 0 0 115 164'51 4k11(-13, 6) 19 20 0 39 42 0 80 180'51 245'183 95 23 137 103 0 21 0 89 68 4k12(-12, 5) 43 68 38 27 58 0 102 0, 31 101 44 21 50 42 17 46 26 4k13(-11, 3) 54 92 16 18 0 153'66 85 194'83'38 36 0 0 16 4k14(-9, -1) 63 85 26 42 59 0 54 91 41 4k-(-12, 12) 13 83 131 95 122 104 159 242 45, 0 22 238, 251, 0 20 67 129 137 0 31 45 83 112 82 17 4k-2(-11, 12) 47 19 138 45 23 188 103 170 53 18 41 83 22 16 173 220 189 123 214 22 284 300 0 23 69 0 32 22 0 43 4k-3(-11, 12) 63 16 19 31 0 140 64 48 173 326 338 18 130 18 102 134 189 175 32 164'32 31 0 96' 4k-4(-10, 12) 33 52 55 108 101 23 39 186 407'170 199 35 20 117 177 53 32 165 175 101 110 123'27 4k-5(-8, 11) 75 70 90 0, 23 103'23, 166 217 22 284 300 0 23 69 0 32 22 0 43 4k-6(-6, 12) 19 130'116 124 0 51 264'0 85 94 110 0 46 0 166 0 97 118'0 22 4k-7(-6, 11) 20 129'221'184'0 102 0 65 217'170 0 60 175'107 0 139'132'26 4k-8(-5, 10) 89 103 0 0 0 118'151'83 0 21 81 150'0 25 16 45 4k-9(-3, 9) 95'46 0 66 52 88'100 0 0 58 62 11 4k-10(0, 7) 77'94'0 103'148'89'22 97' 5k0(-11, 11) 35 0 0 0, 37 0 301 403'262'126 146 176 69 107 133'146 170 182'211'30 152 92 30 5k1(-12, 10) 27 0 20 154 88 227'246 337'225 222 96 184 10 71 0 20 400'207 44 47 37 66 39 5k2(-10, 11) 58 109'60 35 100 190 199 12 262 7 0 67 0 136 0 150 74 81 61 36 0 16 5k3(-13, 11) 64 120 91'0 43 36 201 18 83 78 377 300 29, 76 90 197 0 266 140 0 112 91 29 0 52 5k4(-13, 11) 73 135 126'42 0 46 212 56 159 188 318 348 333, 10 105 151 22 94 140 114'52 67 105 0 38 5k5(-13, 11) 85 31 35 30 48 36 126 244'0 403'91 35 46 130 65 101 125 50 120 124 162'109 0 27 15 5k6(-12, 10) 18 117 47 52 116 204 148 198 97 97 28 244 93 75 218 0 78 30 0 42 20 71 71 5k7(-11, 9) 133'169'127 30 0 127 0 122 99 49 339'336 139 0 72 30 37 0 28 76 83 5k8(-12, 9) 17 19 112 212 56 29 0 128 229 41 244 139 104 131 94 0 52 0 73 18 95 53 5k9(-12, 8) 76 32 0 42 0 21 0 20 171 98 132 205 114 151'131 0, 37 0, 26 22 35 5k10(-11, 7) 25 33 134 163'21 111 93 79 47 42 56 30 177 201'55 0 0 0 20

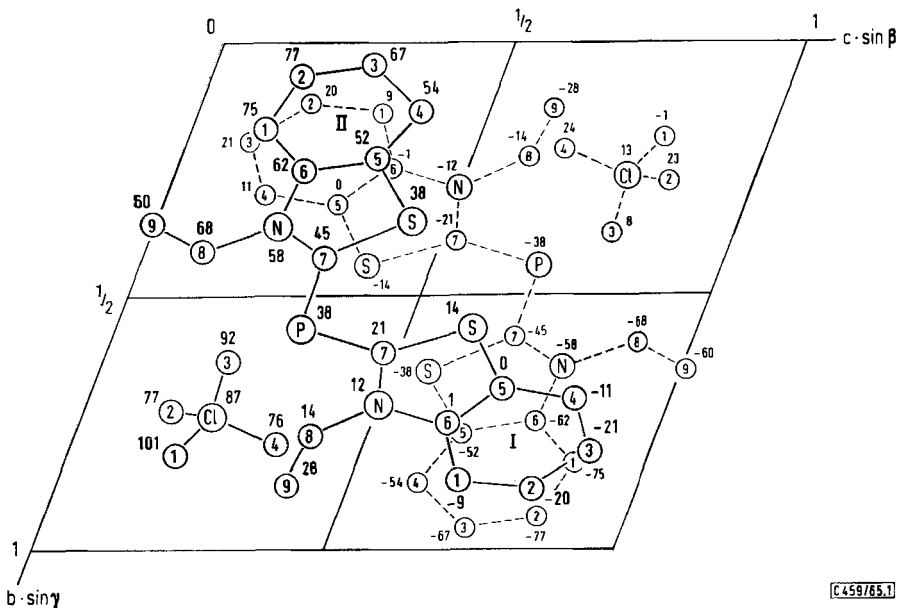
5k11(-12,4) 30 16 18 39 183¹ 131 112 0 43 189² 27 77 110 95 142 103 49 5k12(-10,3) 56 25 0 28 45 0, 72 46 36 20 32 58 31
132¹18 17 0 37 182, 22 91 184 0 19 0 50 17 84 35 5k14(-9,-1) 26 0 104 145 66 0 21 65 30 5k(-1(-11,11) 18 38 34 0 152¹ 37 169
5k17 18 17 0 37 182, 22 91 184 0 19 0 50 17 84 35 5k14(-9,-1) 26 0 104 145 66 0 21 65 30 5k(-1(-11,11) 18 38 34 0 152¹ 37 169
115 121 1 11 5k(-3,-8,12) 74 139 111 142 30 0 57 63 81 319 270, 98 128 149 0 162 182 84, 0 27 49 5k(-4,-9,10) 61 0 11 142
42 102 184¹ 112¹ 30 36 97 0 102 293 109 74 56 58 97 77 5k(-5,-8,11) 37 0 0 29 0, 30 64 43 263 181 71 117 0 37 36 34 0 22 25
5k(-6,-6,10) 23 101 76 39 90 58 172¹ 97 97 37 21 138 107 0 18 16 87 5k(-7,-5,9) 42 87 81 283 181 71 117 0, 153 126¹ 0 0 33
5k(-8,-3,4) 90 0 87 65 97 0 29 5k(-9,0,15) 17 0 67 98 48 5k(-10,10) 16 43 130 87 0 184 115 37 17 16 36 4 0 89 92 169
101 0 43 0 40 5k(-11,11) 130 165 69 93 74 102 155 87 0 31 257, 249 16 0 32 91 30 31 0 0 44 65 37 17 12 16 61 0 89 92 169
105 82 59 21 18 118 142 259 241 77 154 28 43 44 49 40 49 44 5k(-12,7) 21 62 20 90 14 58 182 278 155 29 30 0 2 53 21 60 104 15
98 54 0 5k(-12,10) 15 104 39 29 151 31 21 232 139 77 31 90 0 44 152 82 150 252 0 22 65 30 18 15 5k(-12,10) 39 38 82 44 136
294 144 0 44 91 19 16 108 118 39 742 207 86 31 0 0 46 27 5k(-13,7) 33 16 43 21 49 90 268 86 123 93 134 164 56 109 53 62
178 30 22 107 36 5k(-13,9) 29 0 47 58 93 37 145 3 99 176 0 78 40 96 143 183 30 38 30 4 0 18 9k(-13,7) 47 31 19 0 86 190
108 382 198 90 135 93 121 41 21 44 122 98 56 25 5k(-12,7) 21 62 20 90 14 58 182 278 155 29 30 0 2 53 21 60 104 15
6k(-10,-12,4) 31 0 84 76 37 58 58 31 0 53 119 69 22 82 0, 29 20 5k(-11,-12,3) 37, 100 17, 0 67 89 22 75 107 162 100 87 0 0 19
6k(-12,-10) 36 0 19 0, 69 93 21 48 0 84 0 21 6k(-13,-6,2) 25 58 37 93 37 56 0 33 35 5k(-14,-7,10) 34 0 77 0 0 47 48 31 5k(-1
(-10,10) 48 24 79 0 22 56 29 101 179 113 48 108 18 20 30 38 82 54 44 25 5k(-2,-8,11) 25 34 60 180 31 118 136 337 123 153 0
30 102 82 57 66 75 47 33 5k(-3,-7,10) 58 92 21 0 169 106 127 77 83 183 162 38 30 45 45 15 5k(-4,-7,10) 31 0 42 81 21 61
62 103 273 0 114 0 0 21 0 42 23 5k(-5,-8,11) 81 155 148 0 79 21 37 121 111 21 20 19 68 5k(-6,-4,8) 115 145 30 31 47 98 104
98 43 19 31 90 31 5k(-7,-2,7) 59 29 55 47 17 28 0 20 21 6k(-8,4) 68 7k(-9,0,12) 45 0 106 92 3 35 33 101 38 46 63 145
63 26 43 47 7k(-9,8) 30 41 0 100 44 130 196 63 20 19 44 126 45 34 56 45 107 82 7k(-10,9) 39 32 32 60 0, 80, 188 208 192 0
172 62 19 62 101 123 103 67 41 47 7k(-10,10) 80 30 0 119 63 111 176 180 120 134 54 85, 70 77 61 24 142 103 25 23 7k(-11,10) 51 32
35 26 25 109 45 140 102 141 102 141 37 70 0 38 34 0, 7k(-12,-9) 60 131 89 0 44 72 0 27 0 181, 153, 152 51 59 61 25 128 102 34
0 24 7k(-12,12) 43, 73 74 35 51 36 190 78 67 224 161 89 150 62 78 144 25 26, 56 7k(-8,5) 62 25 114 85 108 70 0 53 23 0
0 51 25 7k(-10,3) 144 85 26 63 91 24 88 115 46 23 182 166 0 98 7k(-10,2) 54 117 126 26 62 0 25 132 156 112 81 7k(-10
(-9,1) 60 81 25 0 44 120 0 109 112 67 7k(-11,-8) 86 34 0 25 0 25 36 86 0 11 11 7k(-12,-8) 0, 84 103 24 41 34 53 0 0 7k(-13
(-7,0) 53 49 41 0 51 100 31 7k(-1,-8), 10 33 92 109 76 89 44 0 0 51 86 4 0 0 185 158 108 96 44 0 60 92 20 7k(-2,-7) 19 88 131
56 105 81 77 72 0 73 85 149 50 0 53 73 7k(-3,-6), 6 45 64 0 0 0, 5 26 190 67 56 110 24 7k(-4,-5,6) 23 39 84 65 0 34 65 78
73 0 0 43 7k(-5,-4,7) 52 56 19 21 83 49 31 79 52 0 97 81 7k(-6,1) 39 0 72

6k(0,0) 14) 836, 909 87 138 196 276 120 0 95 222 68 31 45 26 6k(-14,12) 29 28 32 34 252 190 30 28 135 191, 280 533 0 616
640 136, 157 435 132 174 0, 131 101 224 35 30 6k(-14,12) 32 0 66 69 65, 30 95 365 0 456 238 639 336, 749 21, 239 4
44 121 71 105 163 33 98 75 56 39 6k(-13,13) 103 104 208 124 345 169 164 188 282 239 258 39, 207 70, 568 859 592 189 61
0 56 68 155 33 0 84 20 6k(-14,12) 47 41 123 173 35 222 423 309 157 143 59 242 229, 0 416 132 330 751 39 133 32 68 0,
68 31 27 59 6k(-13,11) 57 56 49 92 48 32, 52 74 193 0 70 491 40 264 0 0 0 55 126 174 203 32 75 50 6k(-14,9) 91 91 0 32
0 19 0 158 77 243 183 148 59 168 141 171 220 259 237 149 173 49 69 0 0 6k(-13,8) 37 52 0, 35 170 182 240 309 241 157
127 349 51 67 0 45 242 376 143 84 105 6k(-11,8) 71 0 115 104 123 177 139 133 55 128, 228 87 47 34 134 49 68 0 0 24 6k
(-13,8) 76 72 51 85 0 147 78 35 161 118 76 59 119 169 35 225 84 0 0, 27 51 30 6k(-10,-12,6) 60 45 29 45 126 215 77 227 35 35
60 143 133 102 33 31 0 161 154 6k(-11,5) 47 115 84 60 83 58 74 242 74 33 33 95 105 0 0 0 6k(-12,-9) 21 78 50 36 0 29
0 49 37 69 57 6k(-13,-8) 35 35 146 107 46 82 106 50 1k(-14,10) 69 61 0 44 51 58 37 0, 422 713 893 391 276 246 128
637 597 0 164 234 128 0 147 131 1k(-14,10) 48 43 103 90 37 26 243 134 51 679 483 28 408 350 110 411, 398 301 0 382 299 489
226 0 36 141 1k(-11,12) 26 0 0 273 229 64 248 306 90, 471 619, 261 348 25 20 177, 273 248 165 0 123 37 83 9 0 21 1k(-13,12)
114 25 0 89 69 0 0 293 101, 182 415 679 120 757 29 250 72 0 150 70 152 218 90 62 0 33 1k(-13,12) 38 134 247 129 55 105
123 124 150 475 372 341, 701 151 145 140 0 52 31 224 107 175 126 59 21 47 1k(-14,11) 25 31 55 135 62 60 253 451 153 391
73 338 255 115 0 79 175 202 62 258 238 113 43 0 25 1k(-14,11) 24 43 42 129 37 362 54 49 103 57 252 328 104 351 297 0 243
50 24 43 52 26 25 0 60 26 7k(-13,10) 46 0 137 122 4 0 50 172 0 184 218 102 251 362 474 281 0 88 36 91 101 79 23 24 4 1k
(-14,9) 75 0 0 42 189 157 194 0 172 287 81 61 241 159 103 281 300 45 0 45 0 23 104 56 1k(-14,6) 57 24 41 52 0, 0 0 89 62
158 193 125 0 98 183 132 0 37 0 0 36 1k(-13,4) 35 54 94 0 183 203 26 0 143 90 26, 26 159 37, 253 323 0 23 1k(-11,12) 49 92
18 21 75 233 200 36 26 103 81 0 36 61 166 77 48 38 1k(-12,-11) 19 48 0 21 31, 46 0 155 148 0 82 71 1k(-13,10) 11 68 95 17
75 0 20 19 0 0 39 1k(-14,-7) 20 0 29 140 52 0 57 1k(-14,-11) 14 25 0 191 65 232 274 139 522 435 170 646 329 531, 225, 62
380 295 219 50 116 71 52 45 0, 0 30 1k(-2,-13,14) 14 0 105 63 83 227 263 125 264 58 82 236 117 552 241 1099, 668, 540, 0, 124
106 101 129 0, 69 111 36 23 1k(-3,-12,13) 24 30 42 45 113 204 344 398 28 316 23 60 230 55 31 385 139, 269 20 386 303 0, 69
63 154 60 1k(-10,12) 23 109 45 21 273 93 45 45, 186 477 0 1, 332 232 356 409 412 0 337 105 82 45 24 5k(-10,14) 103
93 25 0 118 141 204 91 183 97 325 494 429 198 128 172 151 52 183 0, 45 88 53 0 41 6k(-10,14) 93 101 74 110 82 52 138 0
45, 453 312 246 227 216 0, 206 312 24 25 135 135 180 23 0 20 1k(-7,-9,12) 48 107 103 0 64 58 36 0 84, 156 142 367 165 53 216
168 128 82 25 0 30 1k(-8,-13) 22 0 0 24 0 0, 0 400 201 113 297 94 194 0, 134 52 64 103 84 0 75 40 1k(-9,-7) 13 13 45 0
0 25 0 198 285 26 0 26 64 157 74 0 143 230 60 24 58 1k(-10,-6,10) 36 0 33 91 83 24 97 84 36 178 208 25 0 69 146 93 1k(-11
(-4,-11) 12 49 50 0, 87 32, 0 105 47 20, 2 41 18 70 49 1k(-12,-2,8) 42 15 0 0 0 55 19 41 133 81 6k(-13,2) 61 31 70 0 44
2k(-10,12) 43 127 212 208 38 122 0 55 13 232 206 73 331 198 62 87 143 103 56 25 34 2k(-13,13) 42 39 54, 35 158 194
20 219 142 207 170, 597 175 118, 1882, 1063 317 149 85 84 199 0 0 131 170 28 2k(-13,13) 49 46 0 66 336 220 0 80 399 8
501 39 355 668 840 2026, 85, 0 183 112 0 143 160 25 60 105 20 14 2k(-14,12) 28 68 0 0 70 205 104 0 35, 259 198 51 382 35
673 74, 37 15 205 19 37 23 0 25 131 0 18 2k(-13,12) 29 0, 114 146 97 324, 122 26 406 125 203 0 289, 140 437 131 266 117
150 0 41 66 0 63 26 2k(-14,10) 65 29 23 158 229 58, 353 369 271, 199, 326 15 412 0 277 16 341 366 443 161 53 0 47 116
125 149 0 158 49 245 226 93 34 2k(-14,7) 43 0 35 60 0 179 231 139 319 215 174 96 49 128 89 0 6k(-12,-10,2) 32 127 106 27 0 0 113 49 0 23 82
(-13,4) 60 51 21 94 34 70 0 66 81 67 168 161 25 208 136 25 54 72 2k(-12,-12) 61 111 128 0 50 0, 208 43 142 222 35 0 43, 24 34
114 280 49 2k(-12,-11) 31 26 81 44 21 141 216 0 157 174 96 49 128 89 0 6k(-12,-10,2) 32 127 106 27 0 0 113 49 0 23 82
2k(-14,-8) 0 70 54 15 38 31 0 0 66 2k(-12,-13) 28 140 25 35 41 89 282 32 105 333 540 753 500 38 381 190, 133, 67, 33 245,
109 42 204 34 139 70 2k(-2,-12,14) 106 150 41 0 191 57 127 183 263 23 962 483 203 182 287 106 282 185, 223 56 150 285 179
0 132 123 30 2k(-3,-12,14) 19 87 102 111 25 255 210 133 40 96 222, 53 59, 134, 97 276 222, 26 230 31 158 85 70 0, 7 36
2k(-4,-12) 89 0, 0 79 97 114 79 145 350 60, 42 90 107 170 207 150 0 0, 189 0 136 31 2k(-6,-8,11) 23 149 35 88 230 504
216 159 28 169 91 293 266 253 83 256 196 124, 110 57 6k(-9,13) 56 61 0 0 140 227 253 0, 31 111 278 197 38 209 245
104 134 97 23 49 23 2k(-7,-7,13) 75 39 0 0 0 137 255 79 259 221 41 34 42 69 0 35 73 63 26 24 2k(-8,-6,11) 107 192 197 19
0 35 161 93 111 105 0 43 284 35 209 150 22 27 20 9k(-6,12) 110 139 72 0 23 0 121 201 176 0 55 205 59 32 101 99 76 87 61
2k(-10,-4,10) 21 0 0 118 150 0 40 33 56 157 0 21 20 94 85 2k(-11,-1,9) 0 65 101 20 0 79 155 32 50 2k(-12,0) 71 82 0 89
175 114 44 128 116 3k(-13,13) 18 120 0 122 49 30, 232 295 148 49 335 117 69 109 13 155 17 451 295 118 102 72, 0 22 0 57
25 2k(-13,11) 68 72 0 22 243 0 182 410 278 608 13 70 39 146, 28, 407 177, 137 106 105 21 44 48 0 3k(-14,11) 78 159 159
123 0 31 43 144 125 195, 306 485, 584 478 251 58 33 0 263 227 111 162 108 180 83 78 3k(-14,11) 38 59 106 31 38 0 176
235 16 517 226 193 388 191 91 302 174 0 148 184 239 48 0 29 37 3k(-14,11) 19 0 41 31 0 100 182 188, 21, 85 53 221 136
184 241 107 21 109 80 193 153 118 141 34 51 2k(-14,10) 24 0 118 53 90 142 60 58 34 222 172 18 608 552 18 122 94 41 18 34
30 58 58 127 41 3k(-14,11) 19 18 40 156 252 64 50 63 128 255 31 404 271 512 535 55 144 48 68 44 149 188 94 72 53 30 3k(-7
(-14,9) 13 38 28 21 44 61 0 0 134 341 54 371 164, 60 0 47 88 35 55 84 38 135 111 44 2k(-13,8) 87 28 47 102 170 57 114 94 0
513 70 390 42 418 358 41 115 31 22 30 17 3k(-9,-14) 85 0 40 20 120 206 58 61 94 167 280 126 178 128 266 200 38 31 0 34
30 51 3k(-10,-13) 60 0 26 41 67 189 186 90 38 183 152 0 162 156 85 138 107 29 33, 37 3k(-11,-13) 51 35 20 73 70 66 84 31
116 38 31 137 44 222 64 36 157 18 27 3k(-12,-12,4) 24 54 96 0 181 211 94 0 42 101 0 28 0 156 181 59 3k(-12,0) 71 71 21 31
27 143 159 42 19 37 97 47 34 91 95 1k(-12,-12,4) 27 21 0 0 42 0 26 25 40 11 3k(-11,-13) 133 27 103 90 176 218 273 380 486
35 366 118 114 19 12 489 538 93 125 192 144 22 49 21 105 3k(-2,-11,10) 0 30 79 61 232 471 139 48 29 159 142 85, 146 126
167 150 328 0 252 109 22 3k(-3,-11) 111 55 25 58 165 44 151 0, 57, 182 58 162 293 58 494 480 0 26 170 20 0 54, 43 35 4k(-4
(-11,12) 14 0 149 115 38 82 203 103 257 19 36 262 280 319, 74 107 57 102 204 37 0 64 45 90 0 2k(-10,12) 19 127 124 170 150
38 65 30, 28 34 283 303 126 233 224 20 260 115 62 22 63 77 23 3k(-6,-9,12) 15 46 55 0 0, 102 38 68 37 281 140 77 382 119 188
22 54 96 60 20 18 50 3k(-7,-8,11) 45 0 25 39 0 21 22 0 339 261 49 61 0 0 79 57 0 67 148 69 3k(-8,-6,10) 106 58 40 82 48 112
67 92 129 44 175 216 30 21 49 124 84 3k(-9,-11) 53 0 0 0 28 114 87 46 179 57 0, 0 35 0 13 37 3k(-10,-3,9) 26 118 94 0
30 0 0 25 0 22 66 67 3k(-10,7) 47 27 63 123 68 0 46

Alle Rechnungen wurden auf der IBM 7090 des Deutschen Rechenzentrums in Darmstadt durchgeführt. Als Programm diente das von *W. Fischer* *) in unserem Institut entwickelte Kettenprogramm PXC, in dem als Teilprogramme für die Verfeinerung das von *Busing, Martin* und *Levy*⁶⁾ (von *W. Fischer* modifiziert) und für die Fourier-Synthese das von *Block* und *Holden*⁷⁾ eingebaut sind.

Strukturbeschreibung

Die mit Ausnahme der beiden Methylgruppen praktisch ebenen Phosphamethincyanin-Kationen sind in Richtung der *a*-Achse parallel übereinandergestapelt (zwei pro Zelle, s. Abbild. 1). Der senkrechte Abstand übereinanderfolgender Cyaninebenen beträgt 3,5–3,6 Å.



Abbild. 1. *y,z*-Projektion der beiden Formeleinheiten einer Elementarzelle. Die Koordination des ausgezogen gezeichneten Moleküls steht in Tab. 1. Neben den Kreisen sind die *x*-Koordinaten ($x \cdot 10^2$) angegeben. Im Text sind die C-Atome doppelt indiziert: 1. Index = Nummer der Molekülhälfte, 2. Index = Ziffer in den Kreisen

Zwischen benachbarten Stapeln liegen die Perchlorat-Anionen. In diesen treten folgende Cl—O-Abstände auf: 1,42, 1,42, 1,38 und 1,41 Å. Die 6 Winkel O—Cl—O liegen zwischen 107,4° und 110,7°. Die Temperaturschwingungen der Sauerstoffatome sind in Richtung der Cl—O-Bindung mit $B = 2-3 \text{ \AA}^2$ geringer als senkrecht dazu. Ähnlich verhalten sich die beiden endständigen Methylgruppen, während die Temperaturschwingungen der übrigen Atome, einschließlich des Phosphors, keine so starken Abweichungen von der Kugelsymmetrie zeigen.

*) Unveröffentlicht.

6) *W. R. Busing, K. O. Martin* und *H. A. Levy*, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tenn., USA 1962.

7) *S. Block* und *I. R. Holden*, U.S. Nat. Bureau of Standards.

in $1/100 \text{ \AA}$ eingetragen. Das ist die beste Ebene durch 19 Atome (alle außer den beiden Äthylgruppen). Die Gleichungen der Ebene durch die beiden Molekülhälften (jeweils 10 Atome einschließlich P, aber ohne C_2H_5) lauten:

$$7.18x + 4.19y + 5.49z - 6.70 = 0 \text{ bzw.}$$

$$7.13x + 3.51y + 6.56z - 6.75 = 0.$$

Die Atome C18 und C28 liegen um -0.26 bzw. $+0.15 \text{ \AA}$ aus ihren entsprechenden Ebenen entfernt, die endständigen Atome C19 und C29 sogar um $+1.07$ bzw. -1.23 \AA .

Die beiden Methylgruppen liegen somit auf verschiedenen Seiten der Kationenebene. Die Ebenen durch N1–C18–C19 bzw. N2–C28–C29 stehen senkrecht (90 bzw. 87°) auf der Kationenebene.

Wie die Abbild. 2 auch zeigt, weichen entsprechende Abstände und Winkel in den beiden Molekülhälften nicht mehr als 3 Standardabweichungen voneinander ab. Im Rahmen dieser Signifikanzgrenze ist das Kation also symmetrisch gebaut. Die Eigensymmetrie des Kations ist bei Nichtberücksichtigung der beiden Methylgruppen $mm2-C_{2v}$, sonst $2-C_2$.

Nur fünf Abstände zwischen benachbarten Kationen sind kleiner als 3.6 \AA . Zwischen Kationen, die in Richtung der a -Achse übereinanderliegen, sind das die Abstände $\text{C21} \dots \text{C14}' = 3.45 \text{ \AA}$, $\text{C21} \dots \text{C15}' = 3.53 \text{ \AA}$ und $\text{C26} \dots \text{S1}' = 3.55 \text{ \AA}$. Dazu kommen noch die Abstände $\text{C22} \dots \text{C13} = 3.60 \text{ \AA}$ und $\text{C24} \dots \text{C19}' = 3.58 \text{ \AA}$ zu Kationen in benachbarten Zellen. Die Abstände Kation-Anion sind kürzer. Kleiner als 3.4 \AA sind die sieben folgenden:

$$\begin{array}{lll} \text{O1} \dots \text{C18} = 3.31 \text{ \AA}, & \text{O2} \dots \text{C13} = 3.36 \text{ \AA}, & \text{O2} \dots \text{C14} = 3.27 \text{ \AA}, \\ \text{O3} \dots \text{S1} = 3.30 \text{ \AA}, & \text{O3} \dots \text{C18} = 3.40 \text{ \AA}, & \text{O4} \dots \text{S2} = 3.17 \text{ \AA} \text{ und} \\ \text{O4} \dots \text{C24} = 3.21 \text{ \AA}. & & \end{array}$$

Das untersuchte Phosphamethincyanin **1** ist demnach völlig analog zu anderen Cyaninfarbstoffen aufgebaut¹⁰⁾. Da trotz innerer Spannung wegen der zu engen Nachbarschaft der beiden Schwefelatome der Winkel C–P–C nur geringfügig aufgeweitet ist – er ist nur 1.5° größer als im vergleichbaren Triphenylphosphin –, werden die σ -Bindungen wohl ebenso wie in den Phosphinen durch $3p$ -Elektronen geknüpft. Die signifikante Verkürzung des P–C-Abstandes von 1.83 \AA im Triphenylphosphin auf 1.76 \AA im Phosphamethincyanin bei gleichem Hybridisierungszustand der gebundenen C-Atome spricht für die Beteiligung des dritten $3p$ -Elektrons am mesomeren System des Phosphamethincyanins.

An dieser Stelle möchte ich nicht versäumen, meinen herzlichen Dank auszusprechen Herrn P. Hoffmann für die Züchtung geeigneter Kristalle von **1**, Fräulein S. Horsch für ihre Hilfe bei den zeitraubenden Intensitätsschätzungen und dem Deutschen Rechenzentrum in Darmstadt für die Möglichkeit, an der IBM 7090 die Rechnungen durchzuführen.

¹⁰⁾ P. J. Wheatley, J. chem. Soc. [London] **1959**, 3245, 4096.