

73. Die Kristallstruktur eines 1:2-Chrom(III)-Komplexes vom Sandwichtypus

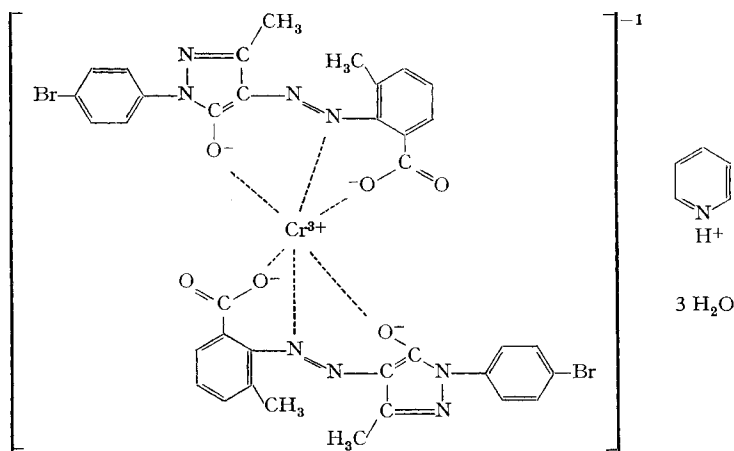
von H. Jaggi

Wissenschaftliche Laboratorien der J. R. GEIGY AG, Basel

(15. II. 68)

Summary. The crystal structure of the triclinic modification of the 1:2 complex of chromium-(III) with the azo dye from 3-methyl-anthranilic acid with 1-(4-bromophenyl)-3-methyl-5-pyrazolone has been determined. The space group is $P\bar{1}$ with $a = 13,46 \text{ \AA}$, $b = 14,79 \text{ \AA}$, $c = 12,56 \text{ \AA}$, $\alpha = 62^\circ 30'$, $\beta = 106^\circ 51'$ and $\gamma = 98^\circ 25'$. The structure was solved by the heavy atom technique and refined by blockdiagonal least squares method. The sandwich configuration postulated by SCHETTY [1] was confirmed.

Im Anschluss an die vorangehende Mitteilung von SCHETTY [1] berichten wir über die Röntgenstrukturanalyse des dort als Pyridiniumsalz beschriebenen 1:2-Chromkomplexes IIIB. Im Laufe der hier beschriebenen Arbeiten konnte die Sandwich-Anordnung für Kristalle dieses Präparates, das nochmals aus Pyridin umkristallisiert wurde, bewiesen werden.



Komplex III B

Dieser Komplex kristallisiert in einer monoklinen und einer triklinen Modifikation. Von beiden wurden Elementarzelle und Raumgruppe bestimmt, doch wurde nur die trikline Form, die folgende Gitterkonstanten aufweist: $a = 13,46 \text{ \AA}$, $b = 14,79 \text{ \AA}$, $c = 12,56 \text{ \AA}$, $\alpha = 62^\circ 30'$, $\beta = 106^\circ 51'$ und $\gamma = 98^\circ 25'$ röntgenographisch eingehender untersucht. Die Raumgruppe ist $P\bar{1}$ mit 2 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Kristallstrukturbestimmung erfolgte nach der Schweratommethode.

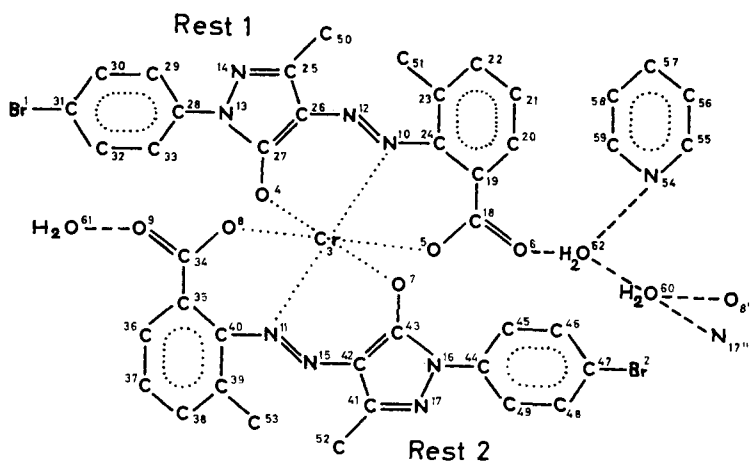


Fig. 1. Numerierung der Atome

- ' Atome, die aus den tabellierten x, y, z durch die Transformation $1-x, -y, 1-z$ hervorgehen.
- " Atome, die aus den tabellierten x, y, z durch die Transformation $1+x, y, z$ hervorgehen.

Tabelle 1. Koordinaten und isotrope Temperaturfaktoren

In Klammern die geschätzten Standardabweichungen in Einheiten der letzten angegebenen Dezimalstelle.

NR	ATOM	REST	X / Å	Y / B	Z / C	B (Å ²)
1	BR0M	1	0.6794(5)	0.4386(5)	1.0174(6)	7.73(16)
2	BR0M	1	-0.0495(4)	-0.1206(4)	0.0993(5)	5.59(12)
3	CHRUH	1	0.2525(4)	0.2518(4)	0.6955(5)	1.38(11)
4	D HYDROXYL	1	0.3502(15)	0.3503(14)	0.5275(18)	1.23(42)
5	C CARBOXYL	1	0.3290(16)	0.3281(15)	0.3986(19)	1.55(45)
6	C CARBOXYL	1	0.3531(19)	0.3516(19)	0.2270(23)	4.07(62)
7	D HYDROXYL	2	0.1452(15)	0.1573(15)	0.4468(19)	1.78(46)
8	C CARBOXYL	2	0.3189(18)	0.1436(18)	0.6424(23)	3.67(58)
9	D CARBOXYL	2	0.3726(20)	0.0534(20)	0.8691(25)	4.46(66)
10	N AZO	1	0.1829(19)	0.3695(18)	0.3224(23)	1.44(56)
11	N AZO	2	0.1595(19)	0.2657(19)	0.5800(24)	1.48(56)
12	N AZO	1	0.1869(20)	0.1660(20)	0.2893(25)	2.30(62)
13	N PYRAZOLON	1	0.3688(20)	0.5109(19)	0.5321(25)	1.79(58)
14	N PYRAZOLON	1	0.3243(23)	0.6070(23)	0.4579(29)	3.85(77)
15	N AZO	2	0.0623(23)	0.2610(21)	0.5685(27)	2.72(66)
16	N PYRAZOLON	2	-0.0267(20)	0.1320(19)	0.3376(24)	2.01(61)
17	N PYRAZOLON	2	-0.1237(19)	0.1649(19)	0.3747(24)	2.11(60)
18	C ANTHRANILSAEURE	1	0.3017(30)	0.2446(30)	0.2808(38)	4.22(130)
19	C ANTHRANILSAEURE	1	0.1864(30)	0.2850(30)	0.1960(37)	3.93(94)
20	C ANTHRANILSAEURE	1	0.1457(30)	0.2557(29)	0.1099(37)	3.76(95)
21	C ANTHRANILSAEURE	1	0.0432(27)	0.2865(26)	0.0355(33)	2.73(82)
22	C ANTHRANILSAEURE	1	-0.0154(29)	0.3391(28)	0.0647(36)	3.82(92)
23	C ANTHRANILSAEURE	1	-0.0288(25)	0.3690(25)	0.1578(32)	2.19(77)
24	C ANTHRANILSAEURE	1	0.1313(24)	0.3425(24)	0.2276(30)	1.86(71)
25	C PYRAZOLON	1	0.2476(23)	0.5962(22)	0.3611(28)	1.35(68)
26	C PYRAZOLON	1	0.2486(25)	0.4970(25)	0.3780(31)	2.03(75)
27	C PYRAZOLON	1	0.3214(23)	0.4416(23)	0.4887(29)	1.53(67)
28	C PHENYL	1	0.4402(27)	0.4943(27)	0.6393(34)	3.12(84)
29	C PHENYL	1	0.4518(28)	0.5694(27)	0.6870(35)	3.31(85)
30	C PHENYL	1	0.5214(29)	0.5509(29)	0.8071(36)	3.58(92)
31	C PHENYL	1	0.5766(30)	0.4713(30)	0.8542(37)	3.72(94)
32	C PHENYL	1	0.5766(29)	0.3991(24)	0.8120(31)	2.16(73)
33	C PHENYL	1	0.5693(25)	0.4104(24)	0.7011(31)	2.19(76)
34	C ANTHRANILSAEURE	2	0.3343(27)	0.1294(28)	0.7594(34)	3.27(85)
35	C ANTHRANILSAEURE	2	0.2973(25)	0.2120(25)	0.7794(32)	2.21(77)
36	C ANTHRANILSAEURE	2	0.3542(25)	0.2240(28)	0.8797(36)	3.78(92)
37	C ANTHRANILSAEURE	2	0.3250(32)	0.2995(31)	0.9060(40)	4.99(106)
38	C ANTHRANILSAEURE	2	0.2413(28)	0.3670(28)	0.8169(35)	3.05(87)
39	C ANTHRANILSAEURE	2	0.1857(30)	0.3557(29)	0.7135(37)	4.02(94)
40	C ANTHRANILSAEURE	2	0.2139(28)	0.2786(27)	0.6878(34)	3.43(88)
41	C PYRAZOLON	2	-0.1000(29)	0.2184(24)	0.4366(31)	1.98(74)
42	C PYRAZOLON	2	-0.0179(25)	0.2201(24)	0.4886(31)	1.85(71)
43	C PYRAZOLON	2	0.0570(21)	0.1679(21)	0.4347(27)	0.62(58)
44	C PHENYL	2	-0.0291(24)	0.0741(23)	0.3111(30)	1.69(68)
45	C PHENYL	2	-0.1254(27)	0.0270(32)	0.4866(31)	4.94(108)
46	C PHENYL	2	0.0534(36)	-0.0321(35)	0.2625(43)	6.22(120)
47	C PHENYL	2	-0.0476(31)	-0.0371(30)	0.1832(38)	4.20(99)
48	C PHENYL	2	-0.1254(27)	-0.0151(27)	0.1575(34)	2.68(82)
49	C PHENYL	2	-0.1254(27)	0.0783(27)	0.2170(35)	2.83(81)
50	C METHYL	2	0.1868(31)	0.0891(30)	0.2630(39)	4.20(101)
51	C METHYL	2	-0.0326(26)	0.0432(26)	0.1876(33)	2.59(81)
52	C METHYL	2	-0.1873(29)	0.2574(28)	0.4567(35)	3.71(90)
53	C METHYL	2	0.1058(28)	0.4313(28)	0.6265(35)	3.00(85)
54	N PYRIDINIUM	1	0.5748(24)	0.1199(24)	0.5887(30)	4.38(78)
55	C PYRIDINIUM	1	0.0570(32)	0.1794(32)	0.6491(42)	5.65(118)
56	C PYRIDINIUM	1	0.5714(29)	0.1330(29)	0.7747(36)	3.66(95)
57	C PYRIDINIUM	1	0.6289(31)	0.0410(30)	0.8567(38)	4.31(98)
58	C PYRIDINIUM	1	0.6403(36)	0.0121(37)	0.7927(45)	6.04(126)
59	C PYRIDINIUM	1	0.6245(35)	0.0264(35)	0.6671(43)	6.09(121)
60	D WASSER	1	0.6777(25)	0.0477(25)	0.3781(31)	7.63(89)
61	D WASSER	1	0.3894(32)	-0.1528(32)	0.9408(39)	11.42(124)
62	D WASSER	1	0.5444(20)	0.1795(21)	0.3573(25)	4.78(69)

Von den 11 von GRIEB & NIGGLI [2] aufgeführten Stereoisomeren ist in unserer Verbindung die Anordnung *C* (bzw. *C'* für den durch das Symmetriezentrum erzeugten Komplex) verwirklicht. Das heisst die Konfiguration der beiden Reste um das Chrom-Ion ist so, dass die beiden Hydroxylgruppen *trans*-ständig sind, während sowohl die Carboxylgruppe wie auch die Stickstoffatome je in *cis*-Stellung zueinander stehen.

Tabelle 2

Bindungslängen in Ångström
Die geschätzten Standardabweichungen betragen im Mittel 0.05 Å.

Rest 1		Rest 2	
Atome Nr.	Abstand	Atome Nr.	Abstand
O 5 - C 18	1.23	O 8 - C 34	1.34
O 6 - C 18	1.27	O 9 - C 34	1.21
C 18 - C 19	1.62	C 34 - C 35	1.52
C 19 - C 20	1.29	C 35 - C 36	1.36
C 20 - C 21	1.42	C 36 - C 37	1.43
C 21 - C 22	1.41	C 37 - C 38	1.44
C 22 - C 23	1.38	C 38 - C 39	1.35
C 23 - C 51	1.56	C 39 - C 53	1.47
C 23 - C 24	1.40	C 39 - C 40	1.46
C 24 - C 19	1.45	C 40 - C 35	1.44
C 24 - N 10	1.39	C 40 - N 11	1.42
N 10 - N 12	1.31	N 11 - N 15	1.27
N 12 - C 26	1.38	N 15 - C 42	1.36
C 26 - C 27	1.40	C 42 - C 43	1.44
C 27 - O 4	1.28	C 43 - O 7	1.18
C 27 - N 13	1.37	C 43 - N 16	1.34
N 13 - N 14	1.40	N 16 - N 17	1.45
N 14 - C 25	1.40	N 17 - C 41	1.30
C 25 - C 26	1.38	C 41 - C 42	1.53
C 25 - C 50	1.50	C 41 - C 52	1.51
N 13 - C 28	1.35	N 16 - C 44	1.42
C 28 - C 29	1.47	C 44 - C 45	1.35
C 29 - C 30	1.44	C 45 - C 46	1.48
C 30 - C 31	1.28	C 46 - C 47	1.41
C 31 - Br 1	2.00	C 47 - Br 2	1.94
C 31 - C 32	1.38	C 47 - C 48	1.32
C 32 - C 33	1.38	C 48 - C 49	1.44
C 33 - C 28	1.43	C 49 - C 44	1.47

b) Bindungslängen im Pyridinium-Ion und in den Wasserstoffbrücken

Atome Nr.	Abstand	Atome Nr.	Abstand
N 54 - C 55	1.36	O 6 - O 62	2.66
C 55 - C 56	1.46	O 62 - N 54	2.55
C 56 - C 57	1.43	O 62 - O 60	2.68
C 57 - C 58	1.40	O 60 - N 17 ^a	2.94
C 58 - C 59	1.37	O 60 - O 8 ^a	2.96
C 59 - N 54	1.40	O 61 - O 9	2.73

^a = 1-x, -y, 1-z

^b = 1+x, y, z

Tabelle 3

Winkel und Winkelsumme um einzelne Atome (erst nach Summierung gerundet). Die geschätzten Standardabweichungen betragen im Mittel 3.5°.

a) Bindungswinkel innerhalb der organischen Reste.

Rest 1			Rest 2		
Atome Nr.	Winkel	Summe	Atome Nr.	Winkel	Summe
5 - 18 - 6	126	} 360	8 - 34 - 9	123	} 360
5 - 18 - 19	120		8 - 34 - 35	118	
6 - 18 - 19	113		9 - 34 - 35	119	
18 - 19 - 20	117	} 360	34 - 35 - 36	115	} 360
18 - 19 - 24	119		34 - 35 - 40	123	
20 - 19 - 24	124		36 - 35 - 40	123	
19 - 20 - 21	119	} 360	35 - 36 - 37	119	} 360
20 - 21 - 22	119		36 - 37 - 38	118	
21 - 22 - 23	120		37 - 38 - 39	122	
22 - 23 - 24	120	} 360	38 - 39 - 40	120	} 360
22 - 23 - 51	122		38 - 39 - 53	118	
51 - 23 - 24	118		53 - 39 - 40	121	
23 - 24 - 19	117	} 360	39 - 40 - 35	117	} 360
23 - 24 - 10	124		39 - 40 - 11	122	
19 - 24 - 10	119		35 - 40 - 11	121	
24 - 10 - 12	115	} 360	40 - 11 - 15	112	} 360
10 - 12 - 26	115		11 - 15 - 42	108	
12 - 26 - 25	121		15 - 42 - 41	121	
12 - 26 - 27	130	} 360	15 - 42 - 43	124	} 360
25 - 26 - 27	109		41 - 42 - 43	105	
26 - 27 - 4	126		42 - 43 - 7	126	
26 - 27 - 13	108	} 359	42 - 43 - 16	106	} 360
38 - 27 - 10	124		7 - 43 - 16	128	
27 - 13 - 14	112		43 - 16 - 17	113	
27 - 13 - 28	128	} 359	43 - 16 - 44	128	} 360
28 - 13 - 14	119		44 - 16 - 17	119	
13 - 14 - 25	105		16 - 17 - 41	107	
14 - 25 - 26	109	} 360	17 - 41 - 42	109	} 360
14 - 25 - 50	118		17 - 41 - 52	118	
50 - 25 - 26	124		52 - 41 - 42	122	
13 - 28 - 29	118	} 360	16 - 44 - 45	119	} 360
13 - 28 - 33	122		16 - 44 - 49	116	
33 - 28 - 29	120		49 - 44 - 45	125	
28 - 29 - 30	120	} 360	44 - 45 - 46	118	} 360
29 - 30 - 31	113		45 - 46 - 47	116	
30 - 31 - 32	131		46 - 47 - 48	125	
30 - 31 - 1	117	} 360	46 - 47 - 2	116	} 360
1 - 31 - 32	112		2 - 47 - 48	119	
31 - 32 - 33	119		47 - 48 - 49	122	
32 - 33 - 28	116	} 360	48 - 49 - 44	114	} 360

b) Bindungswinkel und Winkelsummen im Pyridinium-Ion und in den Wasserstoffbrücken

Atome Nr.	Winkel	Summe	Atome Nr.	Winkel	Summe
54 - 55 - 56	122	} 360	18 - 8 - 62	112	} 360
55 - 56 - 57	120		8 - 62 - 54	113	
56 - 57 - 58	112		6 - 62 - 60	130	
57 - 58 - 59	127	} 359	54 - 62 - 60	97	} 359
58 - 59 - 54	119		62 - 60 - 17 ^a	102	
59 - 54 - 55	118		62 - 60 - 8 ^a	115	
59 - 54 - 62	116	} 360	34 ^a - 8 ^a - 60	114	} 351
59 - 54 - 62	124		16 ^b - 17 ^b - 60	126	
17 ^b - 60 - 8 ^a	115		16 ^b - 17 ^b - 61 ^b	107	
1 ^a - 1-x, -y, 1-z			41 ^b - 17 ^b - 60	118	
^b = 1+x, y, z			34 ^a - 9 ^a - 61	144	

c) Torsionswinkel um die Azo-Gruppe [6].

N(10) - N(12) - 172° N(11) - N(15) - 163°

Die Koordinaten und isotropen Temperaturfaktoren der entsprechenden Figur 1 nummerierten 62 Atome sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die intramolekularen Bindungslängen und -winkel der beiden organischen Komplexbildner und des Pyridiniumkations sowie die Wasserstoffbrückenbindungen sind aus den Tabellen 2 und 3 ersichtlich. Die Koordinierung des Chroms ist in Figur 2 und Tabellen 4 und 5 dargestellt. Die Verknüpfung der Wassermolekeln, des Pyridinium-Kations und des Komplexes ist in Figur 3 zu sehen. Alle intermolekularen Abstände kleiner als 3,6 Å

sind in Tabelle 6 zu finden. In Tabelle 7 werden zusammenfassend die beobachteten und berechneten Strukturaktoren verglichen¹⁾.

Tabelle 4. *Abstände des Chroms von seinen 6 Koordinationspartnern*

Rest 1		Rest 2	
Atome Nr.	Abstand (Å)	Atome Nr.	Abstand (Å)
Cr3–O4	1,96 ₅	Cr3–O7	1,98 ₀
Cr3–O5	1,94 ₅	Cr3–O8	1,92 ₅
Cr3–N10	2,05 ₀	Cr3–N11	2,03 ₅

mittlere Standardabweichung $s = 0,02_5$ Å.

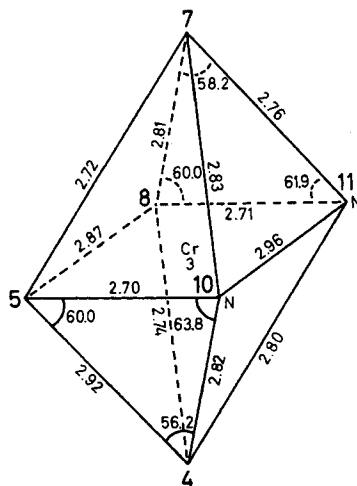


Fig. 2. *Koordinationsoktaeder des Chroms*

Die Atome 4, 10, 5 gehören zum Rest 1, die Atome 7, 11, 8 zum Rest 2 von Figur 1.

Tabelle 5. *Winkel im Koordinationsoktaeder des Chroms*

Atome	Winkel	Atome	Winkel	Atome	Winkel
4–3– 7	175,4°	5–3–11	174,1°	10–3– 8	178,5°
4–3– 5	96,5°	5–3– 8	95,7°	10–3– 4	89,1°
5–3– 7	87,6°	8–3–11	86,2°	4–3– 8	89,6°
7–3–11	86,8°	11–3–10	93,1°	8–3– 7	92,0°
11–3– 4	89,0°	10–3– 5	85,1°	7–3–10	89,2°

mittlere Standardabweichung $s = 1,2^\circ$.

Der Mittelwert der Längen der 24 C–C-Bindungen in den 4 Benzolringen ist $1,40_4$ Å, die Standardabweichung $s = 0,05_6$ Å, Extremwerte 1,28 und 1,48 Å; die 24 Innenwinkel dieser Ringe sind: Mittelwert $119,9^\circ$, $s = 3,9^\circ$, Extremwerte 113° und 131° . Es zeigt sich, dass die beiden organischen Komplexbildner nicht planar sind,

¹⁾ Eine Liste aller beobachteten und berechneten Strukturaktoren wird Interessenten auf Anfrage gerne zugestellt.

sondern dass die Ebenen der Azo-Gruppe gegen die des Anthranilsäurerestes um ca. 50° (54° , bzw. 47°) geneigt sind. Innerhalb der Bromphenyl-pyrazolon-azo-Reste sind die Verdrehungen alle kleiner als 20° und ihre Richtungen sind so, dass die Abweichungen von der Planarität der ganzen Molekel verringert werden; der Winkel, den die Ebenen des Bromphenylrestes und der Anthranilsäure miteinander bilden, ist nur noch 27° bzw. 22° (Figur 4). Auch die kurzen innermolekularen Abstände zwischen den Azo-Gruppen und den benachbarten Methylgruppen (vgl. Tabelle 6a) deuten auf starke sterische Hinderungen in diesem Gebiet der Molekeln.

Bezeichnet man die Ebene durch den Sechsering des Anthranilsäurerestes mit dem Kohlenstoff der Carboxylgruppe und durch das direkt gebundene N der Azo-Gruppe als E_1 und die Ebene durch den Sechsering des Phenylrestes einschliesslich Brom und durch das direkt gebundene N des Pyrazolons mit E_2 , so sind jeweils die Ebenen E_1 von Rest 1 und E_2 von Rest 2 sowie E_2 von Rest 1 und E_1 von Rest 2 innerhalb der Fehlergrenzen (ca. 8°) parallel (Figur 5).

Die beiden Pyrazolonringe scheinen nicht signifikant von der ebenen Form abzuweichen.

Wie in Figur 3 gezeigt ist, werden jeweils 2 Komplexe durch 2 Ketten von Wasserstoffbrücken über je 2 Wasser-Molekeln verbunden. Am einen H_2O dieser Brücke ist das Pyridinium-Kation, am anderen das 2-ständige Stickstoff-Atom des Pyrazolon-

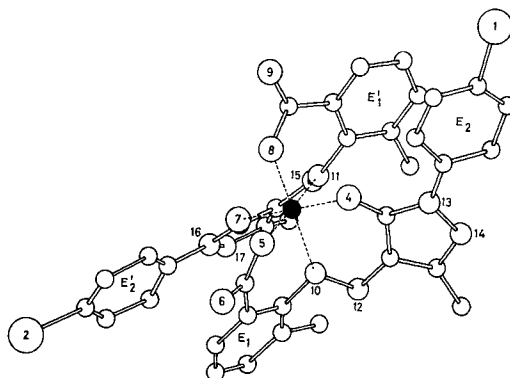


Fig. 5. Darstellung eines einzelnen Komplexes
Projektion längs der a -Achse

ringes eines dritten bzw. vierten Komplexes durch eine Wasserstoffbindung festgehalten. Es ergeben sich so Ketten von Doppelkomplexen längs der a -Achse. Dies und auch die Sandwichstruktur sind aus Figur 6 deutlich ersichtlich. Die in Figur 7 dargestellte Projektion längs der a -Achse zeigt, wie Bezirke mit mehr homöopolarer Bindung mit solchen mehr heteropolarer Natur abwechseln. Die einzelnen Komplexe sind schuppenförmig angeordnet und kehren sich paarweise das Koordinationsoktaeder des Chroms zu; dazwischen liegen die verbindenden Wasser-Molekeln. Am Modell sind sowohl die Sandwichstruktur als auch die Nichtplanarität der beiden Reste deutlich erkennbar (Figur 8).

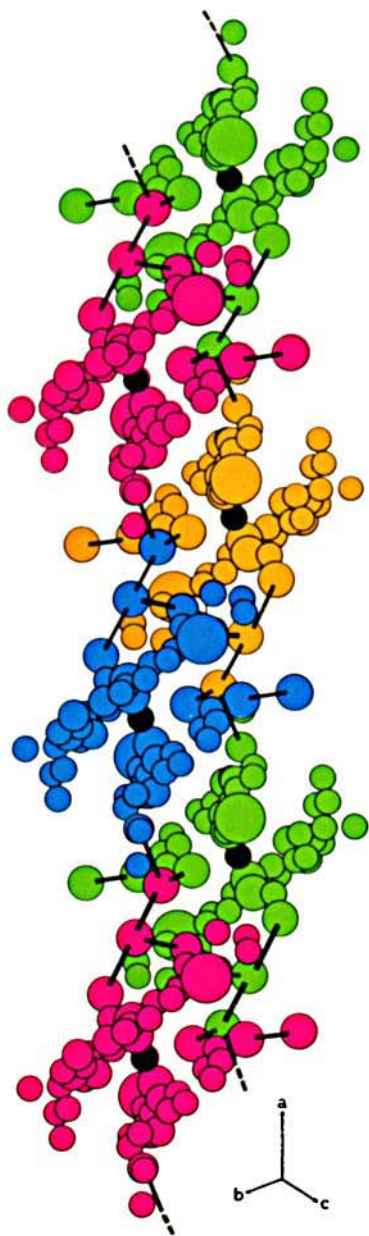


Fig. 6. Ansicht einer Doppelkette von Komplexen von der Seite

Projektion längs einer Geraden, die von $1/2, 1, 1$ nach dem Ursprung des Koordinatensystems läuft, auf die Ebene senkrecht dazu. Alle Chrom-Ionen sind dunkel dargestellt. Die 62 zusammengehörigen Atome eines Komplexes sind gleich gefärbt. Die Sauerstoffatome sind durch die grossen, die Stickstoffatome durch die mittleren Kreise gekennzeichnet. Durch die schwarzen Striche sind die Wasserstoffbrücken angegeben. Vor allem beim untersten Komplex ist die Sandwich-Anordnung des Chroms zwischen den beiden Resten 1 und 2 deutlich sichtbar.

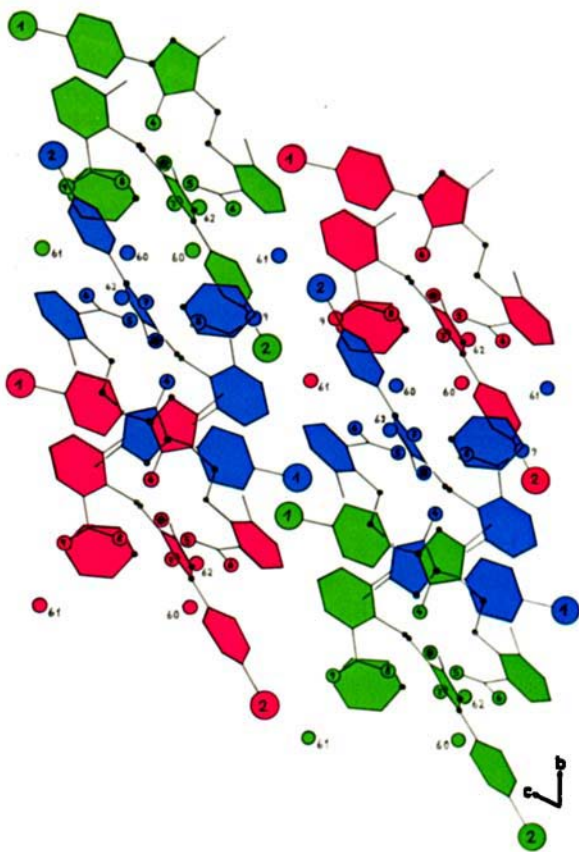


Fig. 7. Projektion längs der *a*-Achse

Die Brom- und Sauerstoff-Atome sind durch Kreise mit ihren Nummern, die Chrom-Ionen gekreuzt schraffiert und die Stickstoffatome durch Punkte dargestellt. Die zusammengehörigen Atome eines Komplexes sind durch die gleiche Farbe gekennzeichnet.

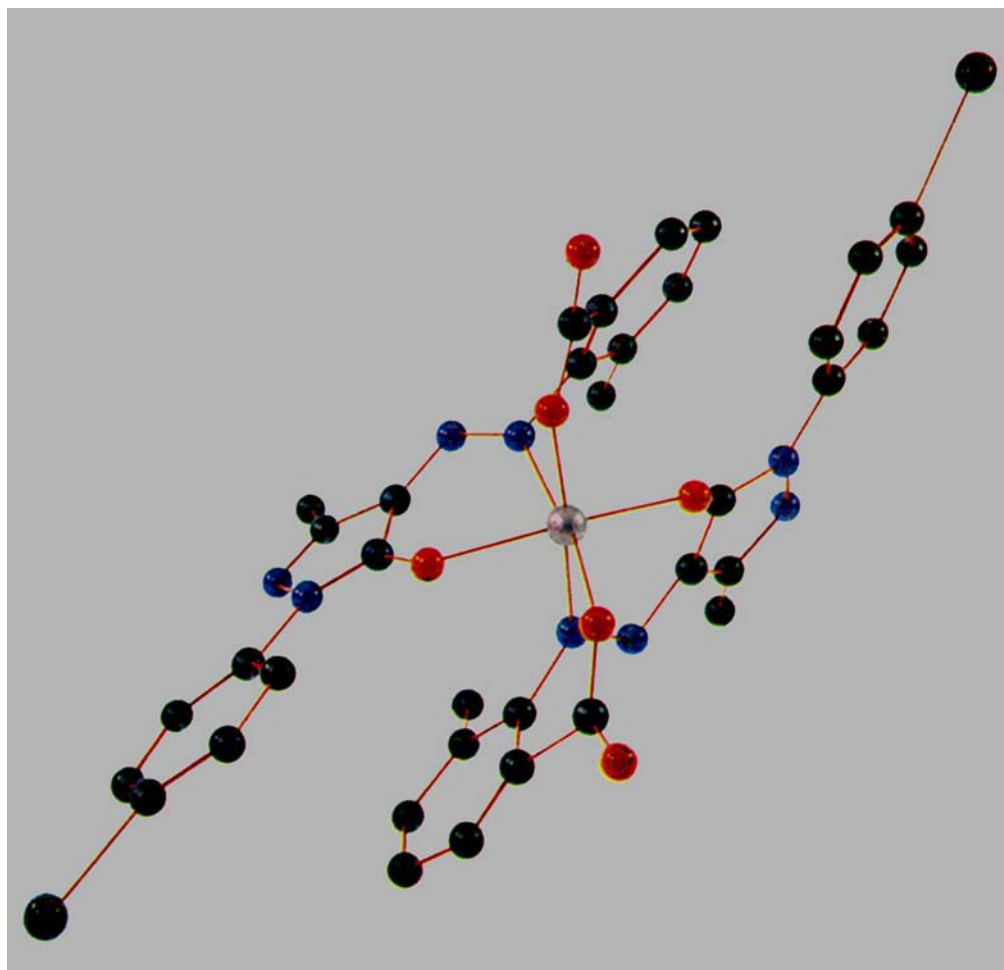


Fig. 8. *Modell eines einzelnen Komplexes*

Experimentelles. – 1. *Herstellung der Kristalle und Bestimmung der Elementarzelle.* Eine Reihe von Versuchen, aus verschiedenen Lösungsmitteln und von verschiedenen Komplexen des Sandwichtypus Kristalle zu züchten, scheiterten alle an der Unbeständigkeit der entstandenen Produkte. Schliesslich gelang es, aus Methylcellosolve Einkristalle von III B zu erhalten, die auf dem Goniometerkopf montiert werden konnten, ohne sich zu zersetzen. WEISSENBERG- und Oszillationsaufnahmen führten zu folgender monokliner Elementarzelle: $a = 14,98 \text{ \AA}$, $b = 11,67 \text{ \AA}$, $c = 24,44 \text{ \AA}$ und $\beta = 102,0^\circ$, Volumen $V = 4179 \text{ \AA}^3$, Raumgruppe (aus Auslöschungen) $P2_1/c$. Da ein relativ starker Intensitätsabfall mit $\sin \theta$ beobachtet wurde, versuchten wir, Aufnahmen bei tiefer Temperatur (-90°) zu machen. Der Intensitätsabfall wurde aber dadurch nicht schwächer, so dass vermutet werden muss, dieser sei nicht auf eine hohe Temperaturbewegung, sondern auf Unordnung im Kristallgitter zurückzuführen.

Weiteres Umkristallisieren aus Pyridin in wasserhaltiger Atmosphäre führte zu besseren Kristallen ebenfalls von der Formel III B, die aber triklin waren. Aus WEISSENBERG-, Oszillations- und Präzessionsaufnahmen wurden folgende Gitterkonstanten bestimmt: $a = 13,46 \text{ \AA}$, $b = 14,79 \text{ \AA}$, $c = 12,56 \text{ \AA}$, alle $\pm 0,05 \text{ \AA}$, $\alpha = 62^\circ 30'$, $\beta = 106^\circ 51'$ und $\gamma = 98^\circ 25'$, alle $\pm 30'$. Volumen $V = 2122,4 \text{ \AA}^3$. Vermutliche Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 2$. Molekulargewicht (mit 3 H_2O) 1012,6. Dichte: ber. $1,58_5 \text{ gcm}^{-3}$; gef. (Flotationsmethode) in ZnCl_2 -Lösung $1,60 \text{ gcm}^{-3}$, in Tetrachloräthylen/Chlorbenzol $1,58_5 \text{ gcm}^{-3}$.

$\text{C}_{41}\text{H}_{32}\text{Br}_2\text{CrN}_9\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Ber.	C 48,63	H 3,78	N 12,45	Br 15,78	Cr 5,14	H_2O 5,34%
	Gef. ²⁾	„ 48,93	„ 3,93	„ 12,23	„ 15,54	„ 5,20	„ 4,98%
		„ 48,76	„ 4,03	„ 12,27	„ 15,47	„ 4,91%	

Die angegebene Zelle, mit der alle Berechnungen ausgeführt wurden, entspricht nicht der einfachsten Zelle nach den Vorschriften von [3], p. 530–535. Eine DELAUNAY-Reduktion führt zu folgender Zelle mit $Z = 2$: $a = 15,52 \text{ \AA}$, $b = 14,79 \text{ \AA}$, $c = 13,46 \text{ \AA}$, $\alpha = 98^\circ 25'$, $\beta = 129^\circ 15'$ und $\gamma = 104^\circ 17'$; $V = 2122,0 \text{ \AA}^3$ (Fehlergrenzen gleich wie oben angegeben).

Diese reduzierte Elementarzelle geht aus der alten durch folgende Transformationen hervor:

$$\mathbf{a}_{\text{red.}} = -(\mathbf{a}_{\text{alt}} + \mathbf{c}_{\text{alt}}), \quad \mathbf{b}_{\text{red.}} = \mathbf{b}_{\text{alt}}, \quad \mathbf{c}_{\text{red.}} = \mathbf{a}_{\text{alt}}$$

2. *Intensitätsmessungen.* Ausser den Aufnahmen zur Bestimmung der Gitterkonstanten wurden orientierende WEISSENBERG-Aufnahmen der triklinen Modifikation um c (0. bis 9. Schichtlinie) gemacht. Die Intensitäten wurden auf einem HILGER & WATTS Linear-Diffractometer aufgenommen (MoK α -Strahlung, Drehachse des Kristalls c , 0. bis -9 . Schichtlinie, Differenzfiltertechnik³⁾). Insgesamt wurden 4484 Reflexe gemessen, von denen 880 eine Intensität $\geq 4 s$, 556 eine solche $< 4 s$ aber $\geq 2 s$ und der Rest von 3048 weniger als $2 s$ hatten ($s =$ Wurzel aus der Summe der gezählten Impulse von Untergrund und Pik für den betreffenden Reflex).

Nach der üblichen Datenreduktion wurden ungefähre Maßstab und Temperaturfaktor durch eine WILSON-Statistik bestimmt. Absorptionskorrekturen wurden keine angebracht (μ für Mo-Strahlung = 23,8).

3. *PATTERSON-Synthese.* Mit den 880 stärksten Reflexen wurde eine 3-dimensionale PATTERSON-Synthese berechnet. Von den 10 stärksten beobachteten Maxima liessen sich die ersten 7 und das 9. durch folgende Lagen der drei schweren Atome in der asymmetrischen Einheit erklären:

Brom 1: $x = .68$, $y = .445$, $z = .01$; Brom 2: $x = .95$, $y = .875$, $z = .10$; Chrom: $x = .25$, $y = .25$, $z = .50$.

4. *FOURIER-Synthese.* Aus der 3-dimensionalen PATTERSON-Synthese konnten die angenäherten Koordinaten der drei schweren Atome (2 Brom + 1 Chrom) in der asymmetrischen Einheit abgeleitet werden. Den weiteren Verlauf der Strukturaufklärung zeigt Tabelle 8. Interessant ist, dass

²⁾ Die Mikroanalysen verdanke ich unserem Mikroanalytischen Laboratorium, Leitung Herr Dr. H. WAGNER, die Chromanalysen Herrn Dr. M. STÖRI unseres allgemein-analytischen Laboratoriums.

³⁾ Herrn Prof. J. D. DUNITZ, ETH, sei an dieser Stelle für die Erlaubnis zur Benutzung des Linear-Diffractometers und für wertvolle Diskussionen, seinen Mitarbeitern für tatkräftige Unterstützung gedankt.

nach der Lokalisierung der beiden Bromatome, des Chrom-Ions und der 6 Atome seines Koordinationsoktaeders keine weiteren Atome in einer normalen FOURIER-Synthese mit Sicherheit lokalisiert werden konnten. Erst durch eine Differenz-FOURIER-Synthese gelang es, den Rest des Komplexes

Tabelle 6

Übrige Abstände kleiner als 3,6 Å bzw. 3,8 Å für Brom und Chrom. Die geschätzten Standardabweichungen betragen im Mittel 0,06 Å.

a) Innerhalb der einzelnen organischen Reste soweit nicht durch starre Bindungen oder Koordination an Chrom festgelegt.

Rest 1		Rest 2	
Atome Nr.	Abstand	Atome Nr.	Abstand
O 6 - C 20	2,75	O 9 - C 36	2,78
N 10 - C 25	3,56	N 11 - C 41	3,57
N 10 - C 51	2,94	N 11 - C 53	2,99
N 12 - C 51	2,94	N 15 - C 53	2,88
N 12 - C 23	2,95	N 15 - C 39	2,86
N 12 - C 50	3,13	N 15 - C 52	3,24
O 4 - C 33	2,94	O 7 - C 45	2,85
N 14 - C 29	2,74	N 17 - C 49	2,81
C 27 - C 33	3,00	C 43 - C 45	2,92

b) Zwischen den beiden Resten eines Komplexes soweit nicht durch die Koordinierung des Chroms bedingt.

Atome Nr.	Abstand
N 16 - C 23	3,45
N 16 - C 24	3,56
C 20 - C 45	3,56
C 23 - C 43	3,33
C 27 - C 39	3,47
C 33 - C 36	3,51
C 41 - C 51	3,51
C 42 - C 51	3,56

Die Atome, welche die Sauerstoff- und Stickstoff-Atome des Koordinationsoktaeders des Chroms miteinander verbinden, haben sowohl innerhalb der Ringe als auch zwischen den beiden organischen Resten zum Teil kleinere Abstände als 3,0 Å.

c) Zwischen dem Komplex und dem Pyridinium-Ion, bzw. den Wassermolekeln (soweit nicht durch Wasserstoffbrücken bedingt).

Atome Nr.	Koordination des 2. Atoms verglichen mit der Koordinatenliste	Abstand
O 4 - C 55	x,y,z	3,55
O 5 - C 55	x,y,z	3,53
O 8 - C 55	x,y,z	3,08
C 34 - C 55	x,y,z	3,48
N 14 - C 55	1-x, 1-y, 1-z	3,30
O 8 - C 56	x,y,z	3,32
O 9 - C 56	x,y,z	2,98
C 34 - C 56	x,y,z	3,13
O 9 - C 57	x,y,z	3,45
O 9 - C 57	1-x, -y, 2-z	3,30
O 6 - C 58	1-x, -y, 1-z	3,25
O 6 - C 59	1-x, -y, 1-z	3,30
O 7 - O 60	1-x, -y, 1-z	3,54
C 32 - O 61	1-x, -y, 2-z	3,51
C 36 - O 61	1-x, -y, 2-z	3,60
C 49 - O 61	-x, -y, 1-z	3,51
C 56 - O 61	1-x, -y, 2-z	3,56
O 60 - O 61	1-x, -y, 1-z	3,44
O 5 - O 62	x,y,z	3,35
C 55 - O 62	x,y,z	3,52
C 59 - O 62	x,y,z	3,40
C 29 - O 62	1-x, 1-y, 1-z	3,49

d) Uebrige kurze Abstände.

Atome Nr.	Koordinaten analog Tabelle 6c	Abstand
Br 2 - N 15	-x, -y, 1-z	3,77
Br 2 - C 39	-x, -y, 1-z	3,74
Br 2 - C 40	-x, -y, 1-z	3,69
O 9 - C 48	-x, -y, 1-z	3,32
N 15 - C 46	-x, -y, 1-z	3,49
N 15 - C 47	-x, -y, 1-z	3,39
N 16 - C 45	-x, -y, 1-z	3,44
N 17 - C 45	-x, -y, 1-z	3,41
C 34 - C 48	-x, -y, 1-z	3,38
C 41 - C 45	-x, -y, 1-z	3,44
C 41 - C 46	-x, -y, 1-z	3,43
C 42 - C 45	-x, -y, 1-z	3,48
C 42 - C 46	-x, -y, 1-z	3,39
C 43 - C 44	-x, -y, 1-z	3,59
C 43 - C 45	-x, -y, 1-z	3,58
O 6 - C 30	1-x, 1-y, 1-z	3,43
N 13 - C 33	1-x, 1-y, 1-z	3,42
N 14 - C 33	1-x, 1-y, 1-z	3,51
C 18 - C 30	1-x, 1-y, 1-z	3,52
C 25 - C 33	1-x, 1-y, 1-z	3,60
C 26 - C 32	1-x, 1-y, 1-z	3,54
C 26 - C 33	1-x, 1-y, 1-z	3,58
C 27 - C 33	1-x, 1-y, 1-z	3,54
Br 2 - Br 2	-x, -y, -z	3,61
Br 2 - C 21	-x, -y, -z	3,59
Br 2 - C 47	-x, -y, -z	3,70
O 6 - C 37	x, y, z-1	3,56
N 14 - C 52	-x, 1-y, 1-z	3,58
C 53 - C 53	-x, 1-y, 1-z	3,58
C 22 - C 51	-x, 1-y, -z	3,54

zu bestimmen. Diese Schwierigkeiten dürften auf Abbrucheffekte in der FOURIER-Synthese zurückzuführen sein, die durch das ungünstige Verhältnis der Anzahl Atome zur Anzahl der eingesetzten Reflexe (62:880) hervorgerufen werden und in der Differenz-FOURIER-Synthese herausfallen. Um die noch unsicheren Lagen einiger Atome zu verifizieren, wurde später noch eine weitere Differenz-FOURIER-Synthese gerechnet, welche die getroffene Zuordnung der Maxima bestätigte.

5. Verfeinerung der Struktur. Nach zwei weiteren FOURIER- und einer Differenz-FOURIER-Synthese wurde ein grösserer Computer verfügbar, der eine Verfeinerung der Koordinaten und der isotropen Temperaturfaktoren der Atome nach der Methode der kleinsten Quadrate mit blockdiagonaler Vereinfachung (Wechselwirkungen zwischen den Parametern der verschiedenen Atome vernachlässigt) erlaubte. Dazu wurden alle 880 + 556 = 1436 Reflexe, deren Intensität grösser als

2 s war, verwendet; gegen Schluss musste einer davon wegen eines offensichtlichen Messfehlers mit dem Gewicht Null versehen werden. Das verwendete Gewichtsschema ist von der Form:

$$\sqrt{w} = \frac{|F_0|}{P_1} \cdot (\sin \theta)^{P_3} \quad \text{für } |F_0| \leq P_1,$$

$$\sqrt{w} = (\sin \theta)^{P_3} \quad \text{für } P_1 < |F_0| < P_2,$$

$$\sqrt{w} = \frac{P_2}{|F_0|} \cdot (\sin \theta)^{P_3} \quad \text{für } |F_0| \geq P_2.$$

Eine Gewichtsfunktion, die ebenfalls durch eine $\sin \theta$ -Abhängigkeit charakterisiert ist, fanden auch McDONALD & CRUICKSHANK [4] für Daten, die mit einem Linear-Diffractometer gemessen wurden. Für die ersten 17 Zyklen haben wir zwar P_1 und P_2 verändert, dagegen wurde $P_3 = 0$ gesetzt. Erst für die letzten 6 Zyklen wurde dann auf Grund einer Analyse der restlichen Abweichungen die $\sin \theta$ -Abhängigkeit eingeführt. Die verwendeten Faktoren sind in Tabelle 8 angegeben.

Der R -Wert⁴⁾ für die 1435 beobachteten Reflexe sank nach 22 Zyklen Verfeinerung der Koordinaten und isotroper Temperaturfaktoren für alle Atome nach dem Verfahren der kleinsten Quadrate mit blockdiagonaler Vereinfachung der vollen Matrix von 0,269 auf 0,127. Ungefähr 10 dieser Zyklen wurden hauptsächlich zur Festlegung eines geeigneten Gewichtsschema benötigt.

Tabelle 7. Zusammenfassender Vergleich der beobachteten und berechneten Strukturfaktoren (Agreement summary). Nach AHMED & BARNES [5].

1436 beobachtete Reflexe ($331,2 > |F_0| > 8,4$)

Gruppe	Grenzen	Anzahl	Prozent
1	$ AF \leq 1 X$ oder $ AF \leq 0,1 F_0 $	1188	82,7%
2	$1 X < AF \leq 2 X$ oder $0,1 F_0 < AF \leq 0,2 F_0 $	224	15,6%
3	$2 X < AF \leq 3 X$ oder $0,2 F_0 < AF \leq 0,3 F_0 $	22	1,5%
4	$ AF > 3 X$ oder $ AF > 0,3 F_0 $	2	0,2%

3048 nicht beobachtete Reflexe

1	$ F_c \leq 1 X$ oder $ AF \leq 1 X$	2519	82,6%
2	$1 X < F_c \leq 2 X$ oder $1 X < AF \leq 2 X$	440	14,5%
3	$2 X < F_c = 3 X$ oder $2 X < AF = 3 X$	71	2,3%
4	$ F_c > 3 X$ oder $ AF > 3 X$	18	0,6%

Es wird immer die niedrigere der in Frage kommenden Gruppen gewählt. F_0 = beobachteter, F_c = berechneter Strukturfaktor. X = Grenzwert, wurde hier gleich dem kleinsten beobachteten Strukturfaktor von 8,44 gesetzt.

Alle Reflexe in den Gruppen 3 und 4 wurden nachgeprüft, wobei sich ergab, dass diese bei der Messung entweder einen sehr hohen Untergrund hatten oder in der Nähe des mechanischen Nullpunktes des Linear-Diffractometers auftraten. In beiden Fällen sind die gemessenen Werte mit so grossen Fehlern behaftet, dass die beobachteten und berechneten Strukturfaktoren innerhalb der Fehlergrenzen gleich sind.

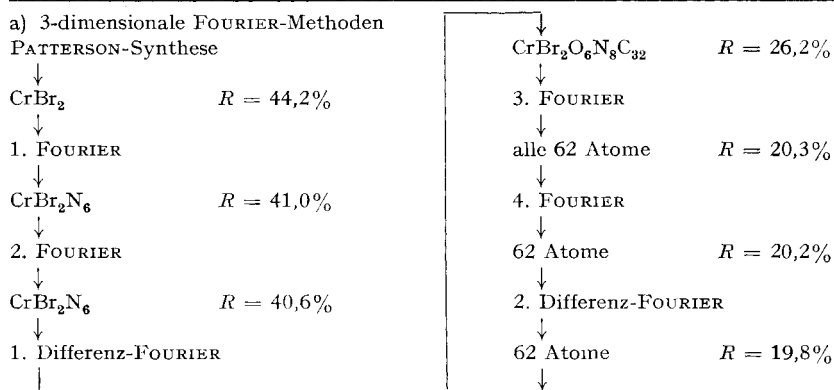
$$4) R = \frac{\sum \|F_{\text{beob.}}| - |F_{\text{ber.}}\|}{\sum |F_{\text{beob.}}|}$$

Vor Beginn der Kleinsten-Quadrat-Verfeinerung zeigten die äquivalenten Bindungslängen der beiden organischen Reste in einzelnen Fällen Unterschiede bis zu 0,25 Å; diese wurden durch die Verfeinerung auf 0,15 Å reduziert. Auch die mittleren quadratischen Abweichungen von den besten Ebenen durch die je 2 Benzolringe wurden von 0,08 Å auf 0,035 Å verbessert. Diese Werte können als grobes Mass für die Fehler in den betreffenden Koordinatensätzen betrachtet werden.

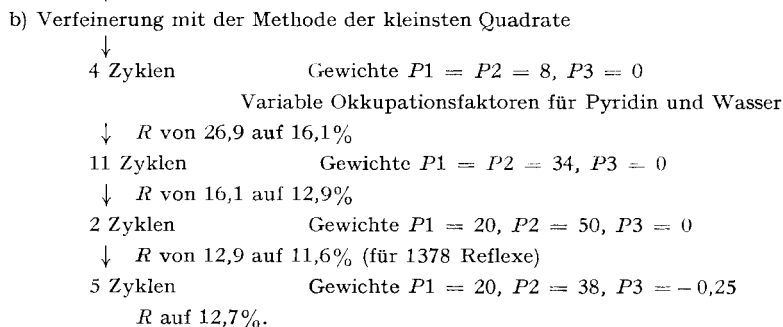
In einer abschliessenden Differenz-FOURIER-Synthese waren in der Nähe der Brom-Atome noch Werte von $\pm 2,5 \text{ eÅ}^{-3}$ festzustellen, die durch nicht berücksichtigte anisotrope Temperaturschwingungen verursacht sind. In der Umgebung des Chroms sind die entsprechenden Werte nur $\pm 1,1 \text{ eÅ}^{-3}$. In der ganzen übrigen Elementarzelle wurden einige wenige Werte von der Grösse $\pm 0,8 \text{ eÅ}^{-3}$ gefunden, die teils durch die nicht berücksichtigten Wasserstoffatome, teils durch ebenfalls vernachlässigte anisotrope Temperaturschwingungen und in der angenommenen Struktur nicht berücksichtigte Ladungsverschiebungen verursacht sein dürften.

6. *Berechnungen.* Datenreduktion, Bestimmung der Elektronendichte-Maxima aus 27 Werten, Berechnungen von Abständen und Winkeln wurden auf einer IBM 7070 mit selbst geschriebenen Fortran-Programmen durchgeführt (Datenreduktion in Anlehnung an SPS-Programme für IBM 1620 von M. DOBLER, ETH Zürich). 3-dimensionale PATTERSON- und FOURIER-Synthesen sowie Strukturfaktorrechnungen erfolgten auf einem REMINGTON RAND UNIVAC UCT COMPUTER mit selbstgeschriebenen Programmen (teils ZAMBL-Assembler-, teils Maschinensprache). Die besten Ebenen wurden auf einer IBM 1401 mit einem Fortran-Programm von W. OBERHÄNSLI (F. HOFFMANN-LA ROCHE, Basel) berechnet. Gegen Schluss der Arbeit stand eine IBM 360/40 zur

Tabelle 8. Vereinfachtes Flussdiagramm der Strukturbestimmung



Die R-Werte sind für 880 beobachtete Reflexe berechnet.



Wo nichts anderes angegeben ist, sind die R-Werte für die 1436 beobachteten Reflexe, und die Okkupationsfaktoren aller Atome sind 1,0. Es wurden isotrope Temperaturfaktoren verwendet.

Verfügung. Hier wurden für die grösseren Rechnungen (Kleinst-Quadrat-Verfeinerung) Programme von F. R. AHMED und Mitarbeitern vom National Research Council in Ottawa verwendet, während für die kleineren Arbeiten Fortran-Programme von der 7070 und 1401 übernommen und in Zusammenarbeit mit W. OBERHÄNSLI angepasst wurden⁵⁾.

Herrn Dr. G. SCHETTY möchte ich für die Problemstellung danken.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. SCHETTY, *Helv.* 51, 577 (1968).
 [2] R. GRIEB & A. NIGGLI, *Helv.* 48, 317 (1965).
 [3] «International Tables for X-Ray Crystallography», Vol. 1, Kynoch Press, Birmingham 1952.
 [4] W. S. McDONALD & D. W. J. CRUICKSHANK, *Acta cryst.* 22, 37 (1967).
 [5] F. R. AHMED & W. H. BARNES, *Acta cryst.* 16, 1249 (1963).
 [6] W. KLYNE & V. PRELOG, *Experientia* 11, 521 (1960).

⁵⁾ Für die Erlaubnis zur Benützung der Programme sei hier diesen Herren gedankt.

74. Farbstoffe aus Naphtazarin-1,3-Dien-Addukten

von R. E. Winkler

SANDOZ AG, Basel

(6. XII. 67)

Summary. The amination and oxidation of naphthazarin-diene adducts leads to known and to new anthraquinone and tricyclic naphthazarin dyestuffs and their intermediates. The new products allow extension of the hitherto known (especially green) color range of dyes. The mechanism of the reaction is discussed.

Die aus Naphtazarin-1,3-Dien-Addukten durch Oxydation herstellbaren Chinone unterscheiden sich farblich stark voneinander, was uns zur Frage veranlasste, wie

