

loi de correspondance précise. En effet,  $\alpha_1$  concerne des molécules d'un corps à l'état solide tandis que  $\sigma$  caractérise des molécules en solution pour lesquelles la structure n'est pas obligatoirement la même que dans un cristal.

Par contre, et c'est ce qu'il est important de remarquer, les valeurs de  $\alpha_1$  théoriques pour une molécule isolée suivent assez bien les variations de  $\sigma$  (Fig. 7):

	$\sigma$	$\alpha_1^0$	$d_{C-N}$ (Å)
A	1,27	30°	
BSAM1	1,09	70, 80	1,42
BSAC1	1,02	80	1,47
BSA	1,01	80	1,47
BSAM2	0,95	90	1,55
B	0,78		

On peut donc finalement donner une explication satisfaisante du comportement apparemment anormal du dérivé monométhylé. On s'attendait en effet à voir la valeur de  $\sigma$  diminuer régulièrement avec le nombre de groupements méthyliques substitués, du dérivé non méthylé au dérivé diméthylé, par suite de l'augmentation progressive de l'encombrement stérique. Mais le calcul de l'énergie de van der Waals indique que dans le dérivé non méthylé ( $\alpha_1 = 80^\circ$ ), le remplacement de l'un des deux atomes d'hydrogène situés en 3 et 5, par un groupement méthylique n'entraîne pas une augmentation de l'angle  $\alpha_1$  (existence de deux minimums d'éner-

gie: l'un pour  $\alpha_1 = 80^\circ(100^\circ)$ :  $-14,6$  kcal, l'autre pour  $\alpha_1 = 70^\circ(250^\circ)$ :  $-14,9$  kcal). Il en résulte que la structure du dérivé monométhylé se rapproche, en moyenne, davantage de la structure plane d'un système conjugué, d'où une augmentation de la valeur prévue de  $\sigma$ . C'est ce que confirme l'expérience.

Une autre confirmation paraît apportée par la variation de la longueur de la liaison C-N, parallèle à celle de  $\sigma$  et qui traduit la même variation de la conjugaison.

Il n'a pas été donné de vérifier si le dérivé monométhylé peut cristalliser aussi sous une forme en accord avec la conformation prévue par le deuxième minimum d'énergie ( $\alpha_1 = 250^\circ$ ).

#### Références

- BROWN, C. J. & CORBRIDGE, D. E. C. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 711.  
 DAUPHIN, G., KERGOMARD, A. & VESCHAMBRE, H. (1967). *Bull. Soc. Chim.* **9**, 3395.  
 GERVAIS, H. P. (1966). Thèse (Paris).  
 JULG, A. & CARLES, P. (1965). *J. Chem. Phys.* **62**, 1134.  
 PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*. Ithaca: Cornell Univ. Press.  
 RÉRAT, B. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 1392.  
 SANTIS, P. DE, GIGLIO, E., LIQUORI, A. M. & RIPAMONTI, A. (1963). *J. Polymer. Sci.* **A1**, 1383.  
 SCHOMAKER, V. & STEVENSON, D. P. (1941). *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 37.

*Acta Cryst.* (1969). **B25**, 1411

## Chinonfarbstoffe I. Die Molekül- und Kristallstruktur des 3,6-Dichlor-2,5-diamino-1,4-benzochinons

VON S. KULPE

Zentralinstitut für Physikalische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof, Rudower Chaussee 5, Deutsche Demokratische Republik

(Eingegangen am 26. Februar 1968 und wiedereingereicht am 26. August 1968)

The crystal structure of 3,6-dichloro-2,5-diamino-1,4-benzoquinone has been determined by two-dimensional methods and refined by three-dimensional Fourier and least-squares computations. The final  $R$  index is 0.076 for 740 reflexions. The unit-cell dimensions are  $a = 3.787$ ;  $b = 10.771$ ;  $c = 9.305$ ;  $\beta = 97.2^\circ$ ; the space group is  $P2_1/n$ . There are two centrosymmetric molecules  $C_6O_2Cl_2(NH_2)_2$  in the unit cell. Two out of three independent bond distances within the carbon ring are nearly equal (1.383 and 1.409 Å); the third is significantly bigger (1.522 Å). This result is in keeping with a suggestion for the molecular structure of 2,5-diamino-1,4-benzoquinone based on spectroscopic and quantum-mechanical considerations. According to this suggestion the molecules of the aminoquinones may be considered as 'coupled polymethines' ('gekoppelte Polymethine'). The molecules are held in position in the crystal mainly by hydrogen bonds  $N-H \cdots O$ .

### Einleitung

Das spektroskopische Verhalten und andere physikalisch-chemische Eigenschaften farbiger organischer Verbindungen, zum Beispiel der Chinonfarbstoffe, können erklärt werden durch Koppelungseffekte, die bei der Koppelung zwischen Polymethin-Strukturelementen oder bei der Koppelung zwischen Polymethin- und Polyen-Strukturelementen im Molekül auftreten

(Dähne & Paul, 1964; Leupold & Dähne, 1965; Dähne & Leupold, 1966a,b,c; Dähne, Leupold, Nikolajewski, Kulpe, Paul & Radeaglia, 1967). Durch Anwendung einer solchen Koppelungskonzeption können die genannten Farbstoffe in ein allgemeines System der Polymethinfarbstoffe (König, 1922, 1926) eingeordnet werden.

Diese Koppelungskonzeption kann insbesondere auch auf Aminochinone angewandt werden (Dähne &

Paul, 1964; Dähne, Ranft & Paul, 1964; Leupold & Dähne, 1965), die als Modelle von Chinonfarbstoffen gelten können.

In der vorliegenden Arbeit wird über die Strukturanalyse des 3,6-Dichlor-2,5-diamino-1,4-benzochinons und über deren Ergebnisse berichtet und die prinzipielle Berechtigung dieser Koppelungskonzeption überprüft.

**Experimentelles**

Die experimentellen Daten wurden von rotbraunen Kristallen erhalten, die unmittelbar aus dem Reaktionsmedium durch langsamen Umsatz von Chloranil in äthanolischer Lösung mit Ammoniakgas erhalten worden waren. Es wurden annähernd quaderförmig geschnittene Kristallindividuen verwendet. Die Abmessungen der Elementarzelle ergaben sich aus mit Goldpulver kalibrierten Filmaufnahmen von Einkristallen zu  $a = 3,787 \pm 0,002$ ;  $b = 10,771 \pm 0,004$ ;  $c = 9,305 \pm 0,003$  Å;  $\beta = 97,2 \pm 0,1^\circ$ ;  $Z = 2$ . ( $\text{Cl}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4$ );

die berechnete Dichte ist  $1,825 \text{ g.cm}^{-3}$ ;  $\mu/\rho = 40,8 \text{ cm}^2\text{g}^{-1}$  für  $\lambda(\text{Cu K}\alpha)$ . Auslöschungen und Symmetrie der Intensitäten führen eindeutig auf die Raumgruppe  $P2_1/n$ . In dieser Aufstellung erfolgt auch die Darstellung in dieser Arbeit.

Weissenbergaufnahmen zweier verschiedener Kristalle, von denen der eine um die  $a$ - der andere um die  $b$ -Achse gedreht wurde, ergaben die  $I(Hkl)$  für  $H=0$  bis 3; die  $I(hkl)$  für  $K=0$  bis 6. Von etwa 860 mit  $\text{Cu K}\alpha$ -Strahlung theoretisch erfassbaren Reflexen wurden 740 experimentell gewonnen (einschliesslich der  $F_0=0$ ) und für die Berechnung der abschliessenden räumlichen Elektronendichteverteilung verwendet (siehe Tabelle 1). Das entspricht einer 30 fachen Überbestimmung für die aufzufindenden 24 unabhängigen Koordinaten (s.u.).

Die beiden verwendeten Kristalle waren annähernd quaderförmig, der grössere hatte eine Ausdehnung von  $0,06 \text{ mm} \times 0,05 \text{ mm}$ . Für die grösste Ausdehnung von  $0,06 \text{ mm}$  ergibt sich eine Absorptionskorrektur mit

Tabelle 1. Werte der  $F_o(hkl)$  und  $F_c(hkl)$

K	L	F <sub>obs</sub>	F <sub>cal</sub>	K	L	F <sub>obs</sub>	F <sub>cal</sub>	K	L	F <sub>obs</sub>	F <sub>cal</sub>	K	L	F <sub>obs</sub>	F <sub>cal</sub>	K	L	F <sub>obs</sub>	F <sub>cal</sub>												
0	0	0	0	0	1	13	13	0	1	13	13	0	2	13	13	0	3	13	13	0	4	13	13	0	5	13	13	0	6	13	13
1	0	13	13	1	1	13	13	1	1	13	13	1	2	13	13	1	3	13	13	1	4	13	13	1	5	13	13	1	6	13	13
2	0	13	13	2	1	13	13	2	1	13	13	2	2	13	13	2	3	13	13	2	4	13	13	2	5	13	13	2	6	13	13
3	0	13	13	3	1	13	13	3	1	13	13	3	2	13	13	3	3	13	13	3	4	13	13	3	5	13	13	3	6	13	13
4	0	13	13	4	1	13	13	4	1	13	13	4	2	13	13	4	3	13	13	4	4	13	13	4	5	13	13	4	6	13	13
5	0	13	13	5	1	13	13	5	1	13	13	5	2	13	13	5	3	13	13	5	4	13	13	5	5	13	13	5	6	13	13
6	0	13	13	6	1	13	13	6	1	13	13	6	2	13	13	6	3	13	13	6	4	13	13	6	5	13	13	6	6	13	13

$\mu R=0,23$ . Es wurde für beide Kristalle auf Absorptionskorrektur verzichtet.

Wenn bei Äquiinclinations-Aufnahmen ein reziproker Gitterpunkt der in Äquiinclinations-Stellung justierten reziproken Ebene gerade auf dem Durchstosspunkt der Drehachse des reziproken Gitters durch die Ewald-Kugel liegt, so befindet sich die zu diesem reziproken Punkt gehörige Netzebenenschar während der gesamten Aufnahmedauer in Reflexionstellung, so dass eine hohe Wahrscheinlichkeit für Umweganregungen (Renninger-Effekt) gegeben ist. Es wurde darauf geachtet, solche Fälle zu vermeiden. Das kann durch geringes Wegdrehen vom Äquiinclinations-Winkel geschehen.

Diese Situation des Zusammenfallens eines reziproken Punktes des Kristalls mit dem Durchstosspunkt der Drehachse des reziproken Gitters durch die Ewald-Kugel ist bei *exakter* Äquiinclinations-Stellung für alle die Fälle *systematisch* gegeben, bei denen eine reziproke Hauptachse parallel zur Schwenkachse des Kristalls, also senkrecht auf den zu photographierenden reziproken Schichten steht. Das stellt vom Standpunkt der damit stark erhöhten Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von Umweganregung einen merklichen Nachteil des Äquiinclinationsverfahrens dar. Durch geringe Verstellung aus der exakten Äquiinclinationsstellung – also durch eine Art ‘Quasi-Äquiinclinations-Verfahren’ – kann dieses Zusammenfallen und der damit verbundene Nachteil vermieden werden, ohne die wesentlichen Vorteile des exakten Äquiinclinations-Verfahrens zu verlieren. Dieser Nachteil tritt z.B. im orthorhombischen Fall für alle drei Achsen auf und kann von Bedeutung sein, da es sich bei den niedrig indizierten  $h00$ -,  $0k0$ - beziehungsweise  $00l$ -Reflexen häufig um starke Reflexe handelt.

Die multiple-film-Technik wurde angewendet. Die Messung der Reflexschwärzungen erfolgte mit einem Zeiss-Schnellphotometer mit angekoppeltem Umzeichengerät nach H. Seeman (Berlin-Adlershof) zur Entzerrung desjenigen Gitters, auf dem die Reflexe in einer ebenen Weissenbergaufnahme liegen. Sehr schwache Reflexe wurden geschätzt, und dabei die durch die Photometerwerte gegebene Skala benutzt. Bei der Umrechnung der aus den Schwärzungen gewonnenen Intensitäten in  $|F_o(hkl)|$  wurden Geometrie-, Polarisations- und Aufspaltungsfaktor berücksichtigt.

Kristalle der gleichen Substanz, die durch Sublimation aus der Dampfphase gezüchtet waren, zeigten Fehlorderungserscheinungen, über die an anderer Stelle berichtet wird.

### Strukturbestimmung

Mit den  $|F_o(0kl)|$  wurde die Pattersonprojektion  $P_o(w)$  und aus dieser Projektion eine  $M_4(y,z)$ -Minimumfunktion hergestellt, die eindeutig alle Atomlagen mit Ausnahme der  $H$ -Lagen ergab. Die Verfeinerung der  $y$ - und  $z$ -Koordinaten gelang bei schneller Konvergenz mit Hilfe von Elektronendichteprojektionen

$\rho(y,z)$  und von Differenz-Elektronendichteprojektionen  $\Delta\rho(y,z)$ , da in dieser Projektion die Atome nicht überlappen (s. Fig. 3).

Angenäherte  $x$ -Koordinaten lieferte eine  $M_2(x,y)$ -Minimumfunktion. Die Verfeinerung der  $x$ -Koordinaten mit Hilfe von  $\Delta\rho(x,y)$ -Projektionen versagte jedoch für die C-Atome des Ringes, weil sie in der  $(x,y)$ -Projektion dicht beieinander und in nächster Nähe zum Cl-Atom liegen.

Für diese  $x$ -Koordinaten-Verfeinerung erwies sich die Methode der linearen Strukturfaktorgleichungssysteme (Kutschabsky, 1965) als geeignet. Bei dieser Methode geht man von bekannten Atomlagenparametern in einer Projektion aus und verwendet die Intensitäten  $I(Hkl)$  einer höheren Schicht  $H$  zur Aufstellung eines überbestimmten Gleichungssystems für die Werte  $\cos 2\pi Hx$  (bzw.  $\sin 2\pi Hx$ ) und erhält so angenäherte  $x$ -Koordinaten. Besonders geeignet ist diese Methode zur Bestimmung solcher Koordinaten, in deren Projektionsrichtung keine oder nur wenige Atome übereinander fallen oder überlappen. In der vorliegenden Struktur ist dieser günstige Fall für die  $x$ -Koordinaten gegeben. Mit den  $F(1kl)$  und  $F(2kl)$  und den aus der Minimumfunktion  $M_2(x,y)$  gewonnenen, angenäherten  $x$ -Koordinaten ergaben sich nach wenigen Zyklen gut angenäherte  $x$ -Koordinaten für die Cl-, O-, N-, und C-Atome. Die Rechnungen wurden auf einem Rechenautomaten ZRA 1 nach Programmen von H. G. Weiss, R. G. Kretschmer, S. Bähr & K. H. Denner durchgeführt.

Bei einem Stand von  $R=0,11$ , bei dem alle gemessenen  $F_o$ -Werte einschliesslich der  $F_o=0$  berücksichtigt waren, wurde eine Least-squares-Rechnung mit Verfeinerung der anisotropen Temperaturschwingungen der Einzelatome durchgeführt. Die Rechnungen erfolgten nach dem Block-Diagonalverfahren mit einem Programm von K. H. Denner auf einem NE 504 Automaten. Die zu minimierende Funktion war

$$\sum w(K|F_o| - |F_c|)^2,$$

mit

$$w = \frac{1}{A + B|F_o|} \quad \text{für } |F_c| \geq |F_{\min}|.$$

Für die abschliessende Rechnung wurden gewählt:

$$\begin{aligned} K=1, A=2, B=0,005 & \text{ für } |F_c| \geq 2,5; \\ w_{\min}=0,25 & \text{ für } |F_c| < 2,5. \end{aligned}$$

Die anisotrope Verfeinerung der Lagenparameter beruht im vorliegenden Programm auf der Formel für das Korrekturglied

$$\begin{aligned} q(hkl) = \\ \exp [-(b_{11}h^2 + b_{22}k^2 + b_{33}l^2 + b_{23}kl + b_{13}hl + b_{12}hk)]. \end{aligned}$$

Als Schwingungsparameter werden in Tabelle 2 die  $b_{ij}$  angegeben. Nach der anisotropen Verfeinerung war der Diskrepanzfaktor für 740 beobachtete Reflexe ohne

Berücksichtigung der Wasserstoff-Atome auf  $R=0,082$ , mit Berücksichtigung der H-Atome auf  $R=0,076$  abgesunken (s. Abschnitt 'Wasserstoffatome').

### Atomlagen-parameter und Abmessungen des Moleküls

In Tabelle 2 sind die relativen Lagenparameter, relativen Standardabweichungen und anisotropen Schwingungsparameter für die Cl-, O-, N- und C-Atome angegeben. Die wesentlichen Bindungslängen und Valenzwinkel sind in Tabelle 3 enthalten.

#### Die Wasserstoff-Atome

In einer abschliessenden Differenz-Synthese (ausgehend von  $R=0,082$ ) ergaben sich in der Nähe des N-Atoms zwei positive Maxima. Ihre Berücksichtigung als Wasserstoffatome in der abschliessenden Least-squares-Verfeinerung, in der sie isotrop behandelt wurden, ergab ein Absinken des  $R$ -Wertes auf  $R=0,076$ . Die Lagenbestimmung dieser H-Atome ist als relativ ungenau zu betrachten, da die Maxima flach und ziemlich unrund waren. Deshalb sind sie in den Tabellen 2 und 3 nicht angeführt. Sie wurden mit folgenden Koordinaten berücksichtigt:

	$x$	$y$	$z$
H(1)	0,373	0,241	0,320
H(2)	0,230	0,273	0,548

Ihr Abstand zum N-Atom ergibt sich danach im Mittel zu 1,15 Å. Der innermolekulare Abstand  $H(2) \cdots O = 1,75$  Å und der zwischenmolekulare Abstand  $H(1) \cdots O'' = 1,81$  Å (s. Fig. 3) weisen auf je eine innermolekulare und eine zwischenmolekulare N-H $\cdots$ O Wasserstoffbrücke hin.

#### Molekülebenen

Die Gleichung der Ebene durch die sechs C-Atome des Kohlenstoff-6-Ringes in einem Molekül ist

$$\frac{x}{0,224} - \frac{y}{0,181} + \frac{z}{0,500} = 1 \quad \text{I}$$

Die Gleichung der Ebene durch alle Atome eines Moleküls mit Ausnahme der H-Atome (also durch 12 Atome) ist

$$\frac{x}{0,229} - \frac{y}{0,184} + \frac{z}{0,500} = 1 \quad \text{II}$$

Tabelle 2. Relative Lagenparameter, relative Standardabweichungen und anisotrope Schwingungsparameter

Alle Werte sind multipliziert mit 10 <sup>4</sup> .												
	$x$	$y$	$z$	$\sigma(x)$	$\sigma(y)$	$\sigma(z)$	$b_{11}$	$b_{22}$	$b_{33}$	$b_{23}$	$b_{13}$	$b_{12}$
Cl	1905	386	1805	4	1	2	372	50	45	6	74	-1
O	1317	1830	6950	10	4	4	443	44	59	-34	93	-47
N	3123	2207	4357	12	4	5	422	34	63	2	55	-74
C(1)	674	948	6107	13	5	6	251	36	52	-16	44	9
C(2)	1572	1114	4568	13	5	6	229	34	50	8	19	9
C(3)	879	184	3547	14	5	6	295	41	43	-7	39	5

Tabelle 3. Bindungslängen und Standardabweichungen  $\sigma(d)$  und Bindungswinkel (s. auch Fig. 1 und 3)

Die Standardabweichung der Winkel beträgt 0,6°.

Bindungslängen	
C(1)-C(2)	1,522 (0,007) Å
C(2)-C(3)	1,383 (0,007)
C(3)-C(1')	1,409 (0,007)
C(3)-Cl	1,727 (0,005)
C(2)-N	1,341 (0,007)
C(1)-O	1,237 (0,007)
N-O	2,620 (0,006)
N-O''	2,870 (0,006)
N-Cl	3,070 (0,005)
Bindungswinkel	
C(3')-C(1)-C(2)	117,8°
C(1)-C(2)-C(3)	121,0
C(2)-C(3)-C(1')	121,2
Cl-C(3)-C(2)	120,5
Cl-C(3)-C(1')	118,3
C(3)-C(2)-N	125,7
N-C(2)-C(1)	113,3
C(2)-C(1)-O	117,4
O-C(1)-C(3')	124,8

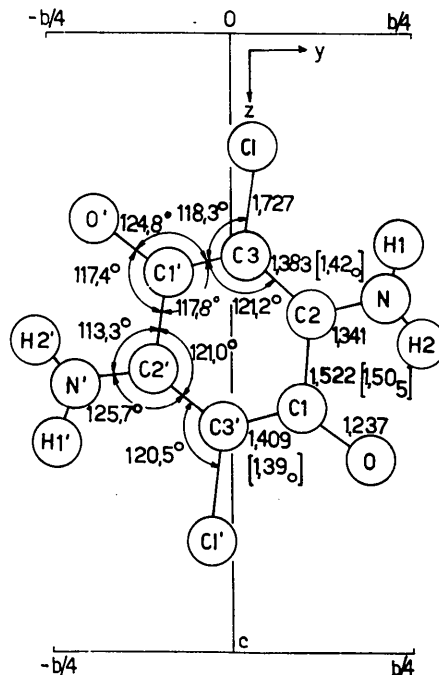


Fig. 1. Molekül des 3,6-Dichlor-2,5-diamino-1,4-benzochinons in (y,z)-Projektion um das Symmetriezentrum in  $(0,0,\frac{1}{2})$ . Atomabstände in Å. In eckigen Klammern sind Abstände angegeben, die D. Leupold (Leupold & Dähne, 1965) unter Annahme der Kopplungskonzeption berechnet hat.

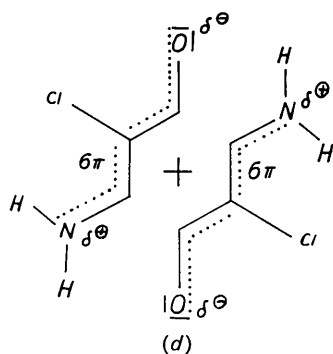
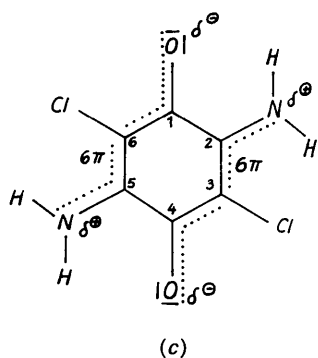
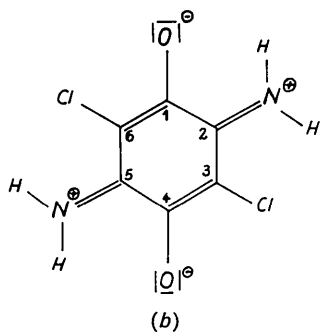
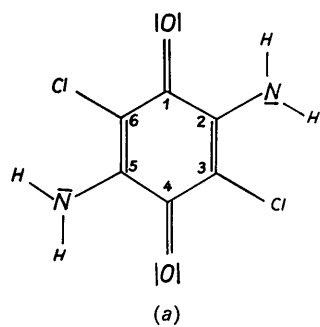


Fig. 2. (a) und (b) Strukturformeln derjenigen Grenzzustände des Moleküls, die den weitaus grössten 'Anteil am Grundzustand' haben. (c) Strukturformel des Grundzustandes des Moleküls. (d) Strukturformel des Moleküls, die verdeutlichen soll, dass das Molekül auf Grund der vorliegenden Bindungsverhältnisse zusammengesetzt gedacht werden kann aus zwei Trimethinmerocyaninketten (Polymethinketten) in gegenläufiger Kopplung. Über jede der beiden fünfgliedrigen Ketten sind je sechs  $\pi$ -Elektronen verteilt.

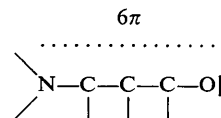
Tabelle 4 gibt die Abstände der Atome eines Moleküls von den Ebenen I und II an. Danach liegen die Atome des Kohlenstoff-6-Ringes recht genau auf der Ebene I, keines der sechs C-Atome liegt weiter als  $4 \cdot 10^{-4}$  Å von dieser Ebene entfernt. Auch von der Ebene II durch 12 Atome des Moleküls liegen die C-Atome um Beträge entfernt, die in die Fehlergrenzen fallen. Desgleichen liegt das Cl-Atom innerhalb der Fehlergrenzen auf beiden Ebenen. Die Abstände des O- und N-Atoms von beiden Ebenen sind um signifikante Beträge von Null verschieden.\*

Tabelle 4. Atomabstände von den Ebenen I und II

	I	II
	Von Ebene durch die 6 Atome des Kohlenstoffringes $\times 10^{-4}$	Von Ebene durch 12 Atome des Moleküls $\times 10^{-4}$
C(1)	-4 Å	6 Å
C(2)	-4	-53
C(3)	4	-59
Cl	-20	-145
O	-240	-238
N	354	245

### Diskussion der Ergebnisse

In Fig. 1 ist ein Molekül in  $(y,z)$ -Projektion schematisch dargestellt. Die interatomaren Abstände und Winkel sind eingetragen. Die in eckigen Klammern angegebenen Abstände sind Ergebnisse quantenmechanischer Berechnungen von Leupold (Leupold & Dähne, 1965) unter Annahme der in der Einleitung erwähnten Konzeption gekoppelter Polymethinketten. Nach dieser Konzeption ist das Molekül des Dichlor-diaminobenzochinons ein Kopplungsprodukt zweier gegenläufig verknüpfter Trimethin-Merocyanin-Strukturelemente der Form



Dabei sind über die fünf Atome der Kette sechs  $\pi$ -Elektronen verteilt. Diese Art der  $\pi$ -Elektronenverteilung bewirkt einen weitgehenden Bindungslängenausgleich zwischen den in der Kette enthaltenen C-Atomen. Diese Eigenschaft ist dem Polymethinzustand eigen, wie er von Dähne & Leupold (1966c) beschrieben ist. Neben den Aromaten und Polyenen sind die Polymethine eine der drei Hauptgruppen organischer  $\pi$ -Elektronenverbindungen. Sie enthalten eine Kette von formal  $sp^2$ -hybridisierten Atomen.

Der Grundzustand des Dichlordiaminobenzochinon-Moleküls entspricht einer Mesomerie zwischen den Zuständen der Fig. 2(a) und (b). Die Strukturformel für den Grundzustand des Moleküls kann danach wie Fig. 2(c) geschrieben werden. Fig. 2(d) veranschaulicht

\* Als Fehlergrenze wird  $3\sigma(d) \sim 0,02$  Å angenommen (s. Tabelle 3).

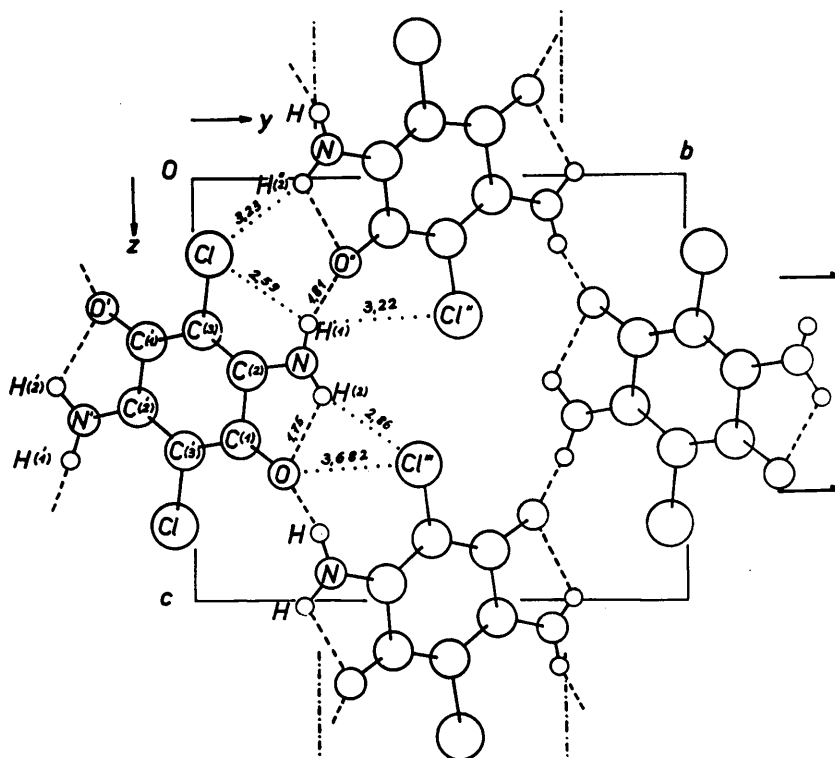


Fig.3. Darstellung der Struktur in  $(y,z)$ -Projektion

die formale Zusammensetzung aus zwei Polymethin-Strukturelementen.

Die koppelnden Bindungen  $C(1)-C(2)$  und  $C(1')-C(2')$ \* (s. Fig.1) sind gegenüber einer aromatischen Bindung (1,395 Å) stark aufgeweitet. Die Polymethinketten zeigen einen Bindungslängenausgleich zwischen den C-Atomen. Bezogen auf die Chinonstruktur (Trotter, 1960) bedeutet das eine Aufweitung der Bindungen  $C(2)-C(3)$  und  $C(2')-C(3')$  und eine Verkürzung der Bindungen  $C(3)-C(1')$  und  $C(3')-C(1)$ . Trotter findet für diese Bindungen im *p*-Benzochinon den Abstand 1,322 Å beziehungsweise 1,477 Å. Der C-N-Abstand mit 1,341 Å ist wesentlich kleiner als der von C-N-Einfachbindungen (1,48 Å). Der C-O-Abstand mit 1,237 Å ist etwas grösser als der von Trotter im *p*-Benzochinon gefundene (1,222 Å).

Das hier und a.a.O. (Kulpe, Leupold & Dähne, 1966a,b) beschriebene Ergebnis rechtfertigt die Auffassung, dass Diaminobenzochinone im wesentlichen als Kopplungsprodukte von Polymethin-Strukturelementen beschrieben werden können. Es liegt danach

eine  $\pi$ -Elektronenverteilung entlang offener Ketten vor. Diese Verbindungen können daher nicht auf der Grundlage der Chinonstruktur (Vallenfels & Draber, 1964; Klessinger, 1966) interpretiert werden.

Der Zusammenhang der Moleküle im Kristallverband geht aus Fig. 3 hervor. In dieser Figur ist die  $(y,z)$ -Projektion dargestellt. Die wesentlichen zwischenmolekularen Abstände sind eingetragen. Es ergeben sich asymmetrische, zwischenmolekulare Wasserstoffbrückenbindungen  $N-H \cdots O$ , die wesentlich zum Kristallzusammenhang beitragen.

Zu Dank verpflichtet bin ich den Herren Dr S. Dähne und Dr D. Leupold für die Anregung zu dieser Arbeit, für interessante Diskussionen und für die Bereitstellung geeigneten Kristallmaterials sowie Herrn J. Wenzel und Frau H. Schubring für wertvolle technische Mitarbeit.

#### Literatur

- DÄHNE, S. & LEUPOLD, D. (1966a). *Angew. Chem.* **78**, 1029.  
 DÄHNE, S. & LEUPOLD, D. (1966b). *Angew. Chem. Intern. Edit.* **5**, 984.  
 DÄHNE, S. & LEUPOLD, D. (1966c). *Ber. Bunsenges. phys. Chem.* **70**, 618.  
 DÄHNE, S., LEUPOLD, D., NIKOLAJEWSKI, H. E., KULPE, S., PAUL, H. & RADEGLIA, R. (1967). *Monatsber. dtsh. Akad. Wiss. Berlin* **9**, 112.  
 DÄHNE, S. & PAUL, H. (1964). *Chem. Ber.* **97**, 1625.  
 DÄHNE, S., RANFT, J. & PAUL, H. (1964). *Tetrahedron Letters* **3355**.

\* Die Numerierung der C-Atome in einem Kohlenstoff-Ring wird in der organischen Chemie üblicher Weise fortlaufend gewählt, so zum Beispiel in einem 6-Ring von 1 bis 6. In kristallographischer Bezeichnungswiese wird die Symmetrie des Moleküls bei der Numerierung berücksichtigt. Hat ein Molekül wie das hier diskutierte ein Symmetriezentrum, so wird in kristallographischer Bezeichnungswiese aus  $C(4) \rightarrow C(1')$  aus  $C(5) \rightarrow C(2')$ ; aus  $C(6) \rightarrow C(3')$ . Dieser Umstand ist beim Vergleich der Fig.2 mit den Fig.1 und 3 zu berücksichtigen.

- International Tables for X-ray Crystallography* (1959). Vol. II. Birmingham: Kynoch Press.
- KLESSINGER, M. (1966). *Theoretica Chim. Acta, Berlin*, **5**, 251.
- KÖNIG, W. (1922). *Ber. dtsh. chem. Ges.* **55**, 3297.
- KÖNIG, W. (1926). *J. prakt. Chem.* **112**, 1.
- KULPE, S., LEUPOLD, D. & DÄHNE, S. (1966a). *Angew. Chem.* **78**, 639.
- KULPE, S., LEUPOLD, D. & DÄHNE, S. (1966b). *Angew. Chem. Intern. Edit.* **5**, 599.
- KUTSCHABSKY, L. (1965). *Mber. dtsh. Akad. Wiss. Berlin*, **7**, 511.
- LEUPOLD, D. & DÄHNE, S. (1965). *Theoretica Chim. Acta, Berlin*, **3**, 1.
- TROTTER, J. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 86.
- WALLENFELS, K. & DRABER, W. (1964). *Tetrahedron*, **20**, 1889.

## Short Communications

*Contributions intended for publication under this heading should be expressly so marked; they should not exceed about 1000 words; they should be forwarded in the usual way to the appropriate Co-editor; they will be published as speedily as possible. Publication will be quicker if the contributions are without illustrations.*

*Acta Cryst.* (1969). **B25**, 1417

**The crystal structures of copper tetrammine complexes.\*** **B. Na<sub>4</sub>[Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>][Cu(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].NH.** By B. MOROSIN, *Sandia Laboratories, Albuquerque, New Mexico 87115, U.S.A.* and ALLEN C. LARSON, *University Chemical Laboratory, Cambridge, England* and *Los Alamos Scientific Laboratory, Los Alamos, New Mexico 87544, U.S.A.*

(Received 1 July 1968 and in revised form 29 December 1968)

The room temperature crystal structure of tetrasodium tetramminecopper(II) di-catenadi- $\mu$ -thiosulphato-cuprate(I) monoammoniate has been re-examined with the use of previously published data. The large hole in the published structure has been shown to contain a molecule of ammonia. Additional refinement by the full-matrix least-squares method, which included an extinction correction, reduced  $R$  from 0.115 to 0.056.

This redetermination shows that the coordination about copper(II) is a tetragonally distorted octahedral arrangement with four ammonia molecules (1.99 Å) in a square planar arrangement and two more distant ammonia molecules (2.88 Å) in the remaining positions; however, there are no other significant positional differences with respect to the previously determined structure.

### Introduction

Recently the crystal structures of Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O and Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>SeO<sub>4</sub> (Morosin, 1969) have been determined. During discussion of the coordination about copper in those compounds, one of the authors suggested that the rather large hole in the Na<sub>4</sub>{Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>}{Cu(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub> structure (Ferrari, Braibanti & Tiripicchio, 1966; hereafter FBT) might really be filled by a water molecule. This was consistent with the measured density ( $d_m = 2.45 \text{ g.cm}^{-3}$ ; FBT) being larger than the calculated density ( $d_x = 2.41 \text{ g.cm}^{-3}$  by FBT;  $d_x$  for hydrate is  $2.46 \text{ g.cm}^{-3}$ ) and with an  $R$  value of 0.115 for intensity data measured by a microdensitometer. A three-dimensional difference synthesis using FBT's observed structure factors and positional and thermal parameters revealed a large nonspherical peak at the predicted position. The subsequent difference synthesis and full-matrix least-squares refinement confirmed the presence of an extra molecule in FBT's structural data; this extra entity is believed to be an ammonia rather than a water molecule.

### Results

Full-matrix least-squares refinements were carried out on several models. These refinements used FBT's intensity data,

\* This work was supported by the U.S. Atomic Energy Commission.

their positional and thermal parameters (together with the initial oxygen (water) or nitrogen (ammonia) atom coordinates from the Fourier synthesis), neutral scattering factors (Cromer & Waber, 1965; spherical NH<sub>3</sub> scattering factors were kindly provided by Dr D. T. Cromer) and dispersion corrections (Cromer, 1965). An extinction correction was also included as a least-squares parameter (Larson, 1967). The function  $\sum w(F_o - F_c)^2$  was minimized with unit weights for observed and zero weight for unobserved reflections.

Initially we suspected water to be the extra molecular entity which was responsible for the peak in our difference synthesis. Subsequently we found the initial crystallographic work on this compound (Ferrari, Cavalca & Coghi, 1952; hereafter FCC) yielded crystals for which chemical analysis indicated an extra molecule of ammonia. We believe such a crystal was accidentally selected for data collection by FBT. Hence Table 1, which summarizes our different refinements, includes models  $B$ ,  $C$  and  $D$  in which an oxygen atom (water) as well as models  $E$ ,  $F$  and  $G$  in which a nitrogen atom (spherical ammonia in  $E$  and  $F$ ) are considered as the extra entity. In all cases in which an extinction correction was included, the thermal parameters on all atoms remain real; in agreement with FBT these values are rather large along the  $z$  axis and small in the  $xy$  plane. A similar ratio between  $B_{11}$  and  $B_{33}$  for the ammonia (or water) molecule is also found.