

Acta Cryst. (1976). B32, 1299

Die Röntgenstrukturanalyse von Bis-[10-methylacridin-(9)]monoazamonomethincyaninperchlorat,

$[\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_3]^+\text{ClO}_4^-$. Von JÖRG PREUSS, *Physikalisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München, D-8000 München 2, Arcisstrasse 21, Bundesrepublik Deutschland* und ALFRED GIEREN, *Max-Planck-Institut für Biochemie, Abteilung für Strukturforschung I, D-8033 Martinsried bei München, Bundesrepublik Deutschland*

(Eingegangen am 3. Juli 1975; angenommen am 11. November 1975)

The molecular and crystal structure of bis-(10-methyl-9-acridine)monoazamonomethincyanine perchlorate is described. Orthorhombic space group $P2_12_12_1$ with $a=19.76_5$, $b=13.94_5$, $c=8.43_6$ Å; $Z=4$. On a diffractometer, 2491 independent three-dimensional reflexions were measured (Cu $K\alpha$ radiation, $\theta \leq 70^\circ$, 5 value measurement). The structure was solved by direct methods and was refined with absorption-corrected data to an R value of 6.7%.

Einleitung

Die Titelverbindung wurde von Quast & Hünig (1969) bei der Darstellung verschiedener Triazatrimethincyanine erhalten. Es sollte durch eine Röntgenstrukturanalyse untersucht werden, in welcher Weise die sterische Hinderung der beiden Acridinsysteme durch Winkelaufweitungen und gegenseitige Verdrehung vermindert wird. Bei einem Verfeinerungsstand von 8,3% wurde die Molekül- und Kristallstruktur schon an anderer Stelle, aber ohne Angabe von Atomparametern diskutiert (Preuss, Gieren, Zechmeister, Daltrozzi, Hoppe & Zanker, 1972).

Lösung und Verfeinerung der Struktur

Nadelförmige Kristalle von Bis-[10-methylacridin-(9)]-monoazamonomethincyaninperchlorat ($[\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_3]^+\text{ClO}_4^-$) wurden aus einer Lösung von Dimethylformamid und Ameisensäure im Verhältnis 10:1 gewonnen.

Raumgruppe orthorhombisch $P2_12_12_1$; $a=19,76_5$, $b=13,94_5$, $c=8,43_6$ Å (diffraktometrisch bestimmt); $D_{\text{exp}}=1,42_9$, $D_{\text{calc}}=1,43_0$ g cm $^{-3}$. Die Elementarzelle enthält 4 Formeleinheiten.

Die Intensitäten von 2491 unabhängigen Reflexen mit $\theta \leq 70^\circ$ wurden auf einem Siemens Diffraktometer (AED) mit Cu $K\alpha$ -Strahlung gemessen ($\theta/2\theta$ -Abtastung, Fünf-Wert-Messverfahren, Ni-Filter). Von diesen wurden 127 nicht beobachtet ($I \leq 2\sigma_I$). Eine experimentelle Absorptionskorrektur wurde nach Huber & Kopfmann (1969) durchgeführt ($\mu=17,5$ cm $^{-1}$).

Wir verwendeten unsere Version (Hoppe, Gassmann & Zechmeister, 1970) des X-RAY-67 Programmsystems (Stewart, 1967). Alle Rechnungen wurden an einer IBM 360/91 Anlage durchgeführt. Die Atomformfaktoren für C, N, O und Cl wurden den *International Tables for X-ray Crystallography* (1962) entnommen. Die Atomformfaktoren für H stammen von Stewart, Davidson & Simpson (1965).

Die Struktur wurde mit direkten Methoden unter Verwendung des Programms PHASDT (Zechmeister & Hoppe, 1970) gelöst. Vier Phasen wurden zur Definition des Ursprungs und der Entscheidung zwischen den beiden enantiomorphen Strukturen festgelegt. Vier weitere Phasen wurden um 180° permutiert (Tabelle 1).

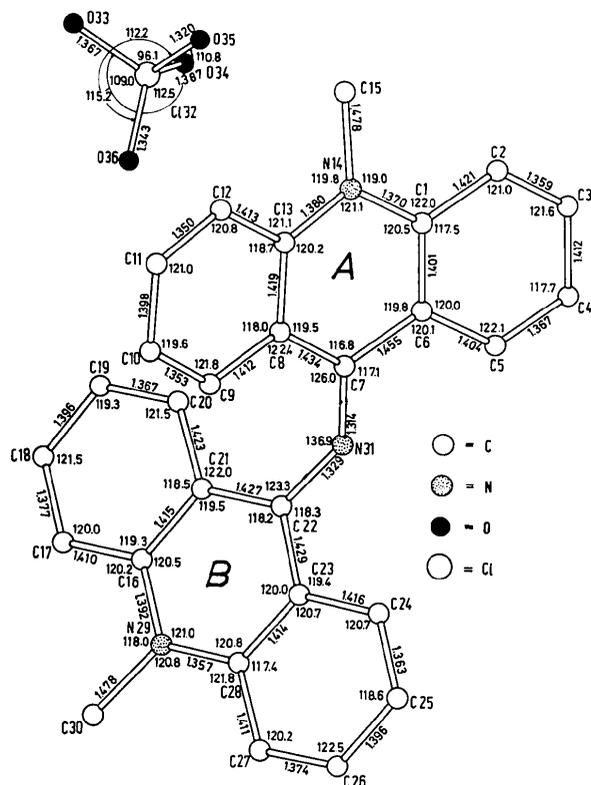


Fig. 1. Projektion des Moleküls auf die (001) Ebene. Bindungsabstände in Å und Bindungswinkel in Grad. Mittlere Fehler: C-C und C-N Bindung 0,015 Å, Winkel 1,0°.

Tabelle 1. Startphasensatz

Reflex (hkl)	2θ	U	Permut.	Startphase	Phase der richt. Lösung
6 11 1	84,6	0,33	1	90°	65°
7 10 0	76,1	0,33	1	90	90
10 11 0	92,5	0,33	1	0	0
10 10 2	99,0	0,26	1	90	94
13 10 0	97,2	0,32	2	90	270
10 13 5	116,7	0,33	2	90	270
0 12 3	104,5	0,31	2	0	0
2 7 7	97,5	0,29	2	90	223

Es wurden 300 Reflexe mit den höchsten U -Werten in das zyklische Phasenbestimmungsverfahren einbezogen. Der richtige Phasensatz (Konsistenzwert $q=0,16$, die falschen Phasensätze hatten $q \geq 0,23$) lieferten 297 Phasen, mit denen eine Fouriersynthese berechnet wurde. Diese

Tabelle 2. *Relative Atomkoordinaten* ($\times 10^4$, für H-Atome $\times 10^3$) und *Temperaturparameter mit mittleren Fehlern* (in Einheiten der letzten Stelle)

Die anisotropen Temperaturfaktoren sind definiert entsprechend

$$T = \exp \left[-\frac{1}{2}(B_{11}h^2a^{*2} + B_{22}k^2b^{*2} + B_{33}l^2c^{*2} + 2B_{12}hka^*b^* + 2B_{13}hla^*c^* + 2B_{23}klb^*c^*) \right].$$

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> ₁₁	<i>B</i> ₂₂	<i>B</i> ₃₃	<i>B</i> ₁₂	<i>B</i> ₁₃	<i>B</i> ₂₃
C(1)	7134 (6)	2313 (7)	3646 (13)	3,9 (5)	3,4 (4)	4,3 (5)	-0,7 (4)	0,5 (4)	-0,1 (4)
C(2)	6560 (7)	1755 (9)	3227 (19)	5,2 (6)	4,3 (6)	6,9 (8)	-1,7 (5)	1,0 (6)	-0,3 (6)
C(3)	6031 (7)	2150 (10)	2428 (20)	4,5 (6)	5,7 (7)	7,0 (8)	-1,8 (5)	-0,1 (6)	-0,8 (7)
C(4)	6031 (7)	3125 (12)	1979 (19)	3,9 (6)	7,8 (9)	5,9 (7)	-0,8 (6)	-0,3 (5)	0,1 (7)
C(5)	6587 (5)	3661 (9)	2349 (16)	3,4 (4)	4,6 (6)	3,6 (6)	-0,3 (4)	-0,2 (5)	0,4 (5)
C(6)	7141 (5)	3276 (7)	3177 (14)	3,4 (4)	3,2 (4)	4,5 (5)	-0,4 (3)	0,3 (4)	0,0 (4)
C(7)	7733 (5)	3865 (6)	3492 (13)	3,2 (4)	2,3 (4)	4,6 (5)	-0,2 (3)	0,4 (4)	0,0 (4)
C(8)	8221 (5)	3486 (6)	4582 (13)	3,4 (4)	2,6 (4)	3,7 (4)	0,0 (3)	0,5 (4)	0,2 (4)
C(9)	8755 (5)	4044 (8)	5001 (13)	4,0 (5)	3,4 (4)	4,1 (5)	-0,2 (4)	-0,2 (4)	0,1 (4)
C(10)	9203 (7)	3682 (9)	6255 (16)	3,9 (5)	5,1 (6)	4,9 (6)	-0,1 (5)	-0,6 (5)	-0,6 (5)
C(11)	9145 (7)	2727 (9)	6739 (16)	4,7 (6)	5,7 (6)	4,4 (5)	1,4 (5)	-0,1 (5)	0,7 (5)
C(12)	8657 (6)	2153 (8)	6147 (15)	4,6 (5)	3,7 (5)	3,9 (5)	1,1 (4)	0,4 (5)	0,5 (4)
C(13)	8177 (5)	2511 (7)	5056 (13)	4,0 (5)	2,9 (4)	4,2 (5)	0,3 (4)	0,8 (4)	0,1 (3)
N(14)	7670 (4)	1932 (5)	4465 (13)	4,4 (4)	2,4 (3)	5,8 (5)	-0,1 (3)	0,7 (4)	0,3 (4)
C(15)	7706 (9)	883 (9)	4688 (33)	8,0 (10)	2,5 (5)	10,0 (1,2)	-0,6 (5)	-0,3 (11)	0,7 (7)
C(16)	9281 (5)	5934 (7)	1312 (13)	4,2 (5)	3,5 (4)	4,0 (5)	-0,5 (4)	-0,2 (4)	0,3 (4)
C(17)	9874 (7)	5738 (9)	442 (18)	5,0 (6)	5,2 (6)	5,8 (6)	-0,7 (5)	1,3 (6)	-0,1 (6)
C(18)	10015 (7)	4814 (10)	-29 (18)	5,6 (7)	6,1 (7)	6,9 (9)	-0,2 (6)	1,3 (6)	-0,7 (7)
C(19)	9580 (7)	4056 (9)	329 (17)	6,5 (7)	4,7 (6)	5,0 (6)	0,6 (5)	0,4 (6)	-1,0 (6)
C(20)	8994 (6)	4237 (8)	1132 (14)	5,2 (6)	3,5 (5)	4,2 (5)	-0,6 (4)	-0,2 (5)	-0,2 (4)
C(21)	8823 (5)	5180 (7)	1639 (3)	4,0 (4)	3,2 (4)	3,5 (4)	-0,3 (4)	-0,2 (4)	0,2 (4)
C(22)	8221 (5)	5375 (7)	2514 (13)	3,7 (4)	2,7 (4)	4,4 (5)	-0,4 (3)	-0,7 (4)	0,8 (4)
C(23)	8091 (5)	6343 (7)	2979 (13)	4,2 (5)	3,0 (4)	3,9 (5)	-0,1 (4)	-0,4 (4)	0,5 (4)
C(24)	7490 (6)	6561 (9)	3821 (16)	4,7 (5)	3,8 (5)	5,5 (6)	0,8 (5)	0,1 (5)	0,9 (7)
C(25)	7358 (7)	7474 (9)	4301 (18)	6,0 (7)	4,6 (6)	6,1 (7)	1,5 (5)	0,3 (6)	0,6 (6)
C(26)	7819 (9)	8195 (10)	3913 (21)	8,4 (9)	3,3 (5)	7,7 (9)	1,1 (6)	-0,3 (8)	-0,5 (6)
C(27)	8403 (8)	8016 (8)	3081 (19)	6,8 (8)	3,0 (5)	6,8 (8)	-0,4 (5)	0,0 (7)	0,1 (5)
C(28)	8557 (6)	7074 (7)	2586 (14)	4,8 (5)	3,4 (4)	4,1 (5)	-0,5 (4)	-0,5 (5)	0,5 (4)
N(29)	9137 (5)	6867 (6)	1796 (12)	4,6 (4)	3,1 (3)	4,5 (5)	-1,2 (3)	-0,3 (4)	0,6 (3)
C(30)	9658 (8)	7610 (10)	1533 (24)	5,5 (7)	3,7 (5)	9,4 (11)	-1,9 (5)	-0,4 (8)	1,2 (7)
N(31)	7753 (4)	4716 (6)	2824 (13)	3,4 (4)	3,2 (4)	7,1 (6)	-0,2 (3)	-0,4 (4)	1,7 (4)
Cl(32)	9193 (2)	687 (2)	389 (5)	5,6 (2)	3,3 (1)	6,8 (2)	-0,5 (1)	-1,3 (2)	1,2 (1)
O(33)	9744 (11)	131 (20)	720 (31)	18,2 (17)	27,4 (25)	22,3 (22)	12,6 (18)	-10,1 (17)	-8,4 (21)
O(34)	8918 (12)	561 (10)	-1110 (18)	32,0 (23)	7,4 (8)	11,6 (11)	-6,2 (11)	-12,9 (13)	4,1 (8)
O(35)	8795 (13)	311 (21)	1482 (28)	20,9 (19)	27,2 (25)	16,5 (17)	-12,8 (19)	6,9 (15)	0,9 (9)
O(36)	9343 (12)	1607 (9)	693 (27)	30,7 (22)	5,4 (6)	20,6 (6)	-6,3 (10)	-14,8 (18)	0,5 (9)

Tabelle 2 (Fort.)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>
H(2)	656 (7)	112 (10)	353 (17)	6,8 (36)
H(3)	563 (6)	184 (8)	218 (15)	4,7 (27)
H(4)	564 (7)	330 (10)	149 (18)	6,5 (51)
H(5)	662 (6)	442 (9)	187 (15)	6,6 (31)
H(9)	879 (5)	469 (7)	492 (12)	3,9 (24)
H(10)	948 (6)	397 (8)	652 (15)	4,2 (31)
H(11)	948 (7)	231 (11)	757 (18)	8,9 (40)
H(12)	869 (4)	150 (6)	663 (11)	2,3 (18)
H(17)	1023 (6)	610 (8)	22 (14)	4,4 (26)
H(18)	47 (6)	490 (9)	-100 (14)	5,0 (28)
H(19)	961 (6)	333 (9)	-11 (15)	5,8 (30)
H(20)	872 (5)	376 (7)	146 (13)	3,8 (23)
H(24)	721 (5)	612 (8)	419 (14)	4,1 (27)
H(25)	695 (6)	753 (10)	486 (16)	6,3 (34)
H(26)	779 (6)	873 (9)	421 (16)	5,9 (34)
H(27)	867 (9)	849 (12)	243 (22)	10,4 (50)
H(151)	578 (10)	65 (14)	555 (23)	11,1 (45)
H(152)	747 (8)	53 (12)	398 (19)	8,0 (47)
H(153)	830 (8)	61 (11)	450 (20)	9,8 (45)
H(301)	919 (11)	832 (15)	113 (28)	15,2 (67)
H(302)	978 (8)	779 (11)	23 (21)	8,8 (46)
H(303)	1008 (7)	750 (10)	177 (17)	6,4 (39)

zeigte ausser den Sauerstoffatomen des Perchloratanions – und den H-Atomen – alle Atomlagen. In einer anschliessenden Fouriersynthese konnten auch die noch fehlenden Sauerstofflagen gefunden werden.

Die Verfeinerung der Struktur nach dem Kleinste-Quadrate-Verfahren (ORFLS) erreichte unter Einbeziehung aller H-Atom-parameter (isotrop), die im Zuge der Verfeinerung sukzessive über Differenzfouriersynthesen gefunden werden konnten, einen *R*-Wert von 6,7%. Alle beobachteten Reflexe wurden gleich gewichtet. Dabei wurden in den letzten Verfeinerungszyklen Struktur-faktoren mit einem $|ΔF| ≥ 5$ nicht mehr zur Shiftberechnung herangezogen. Für die nicht beobachteten Reflexe wurde von der im X-RAY System (Stewart, 1967) bestehenden Möglichkeit einer Sonderbehandlung Gebrauch gemacht. Für I_0 wird $2σ_I$ bzw. $F_0 = 4σ_F$, und wenn $|F_0| ≥ |F_c|$, $ΔF = |F_0| - |F_c|$ Null gesetzt. Tabelle 2 enthält die endgültigen Atomparameter.*

* Bindungsabstände, Bindungswinkel und die Liste der Struktur-faktoren sind bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31539: 6 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, England.

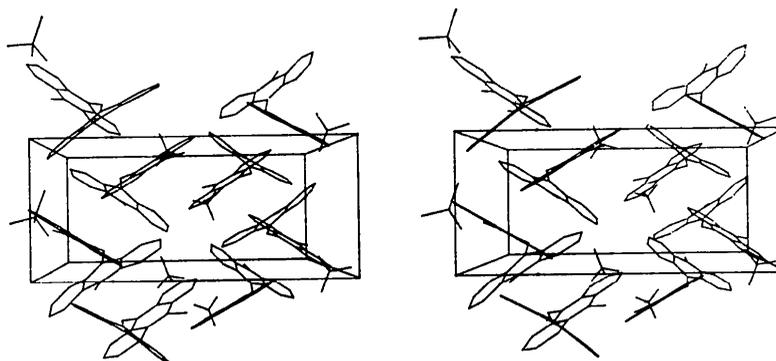


Fig. 2. Stereoskopisches Bild von einer Elementarzelle mit Blickrichtung parallel der *b*-Achse auf zwei schraubenförmige Kationenarrangierungen.

Molekül- und Kristallstruktur

Für die Struktur des Kations (Fig. 1) ist eine Aufweitung der Winkel im all-*cis* System C(9)–C(8)–C(7)–N(31)–C(22)–C(21)–C(20) und eine gleichzeitige Verdrillung der beiden Acridinsysteme *A* [C(1)–C(15)] und *B* [C(16)–C(30)] um die sie verbindenden C–N-Bindungen charakteristisch. Hierdurch wird die sterische Wechselwirkung zwischen den beiden Ringsystemen vermindert. Am stärksten weitet erwartungsgemäss der Winkel am verknüpfenden N(31) auf: er beträgt $136,9^\circ$. Die Verdrillung der Teilsysteme um die C–N(31) Bindung ist unsymmetrisch. Der Winkel zwischen dem System *A* und der Ebene C(7), N(31) und C(22) beträgt $21,6^\circ$, während das System *B* mit der gleichen Ebene einen Winkel von $52,2^\circ$ bildet. Das System *B* ist praktisch eben, das System *A* ist diederförmig deformiert mit C(7)–N(14) als Schnittgerade. Dabei nimmt der mittelständige Pyridinring im System *A* eine flache Wannenkongformation ein (Dieder). Der Diederwinkel beträgt 169° . Der Winkel zwischen den Ebenen von *A* und *B* ist $65,2^\circ$. Die Kristallpackung (Fig. 2) kann ausgehend von einer Schraubenachse parallel der *c*-Achse beschrieben werden. Die Kationen bauen sich um diese in einer schraubenförmigen Anordnung mit Abständen der fast parallelen Acridinsysteme von ca $3,6 \text{ \AA}$ auf. Deren Winkel mit der *c*-Achse errechnen sich für die oben definierten Ebenen (*A*, *B*) im Mittel zu 57° . Die partiell positiv geladenen Stickstoffe N(14) und N(29) liegen an der Peripherie der schraubenförmigen Anordnung, während die Perchloratanionen die Plätze dazwischen einnehmen.

Das Molekül ist chiral. Da die Raumgruppe nicht zentrosymmetrisch ist, und die asymmetrische Einheit nur aus einem Molekül besteht, enthält der Kristall nur einen Typ der beiden möglichen Enantiomeren. Auf der anderen Seite ist die Synthese der Substanz nicht stereospezifisch, so dass – ganz unabhängig davon, ob die optischen Antipoden

in Lösung stabil sind oder nicht – die Ausgangslösung beide Formen enthalten muss. Bei der Kristallisation findet eine Trennung in enantiomorphe Kristalle statt. Die beiden enantiomeren Molekülformen lassen sich im Prinzip durch Rotation um die Brücken C–N-Bindungen [C(7)–N(31), C(22)–N(31)] ineinander überführen. Es war nun die Frage zu klären, ob sich die beiden enantiomeren Rotamere in Lösung bei Raumtemperatur ineinander umwandeln oder ob sie stabil sind (Atropisomerie). Hierzu wurden optische Rotationsmessungen an Lösungen ausgeführt, die durch Auflösen eines einzigen Einkristalls hergestellt wurden. Auch bei einer Temperatur von -20° konnte während des Lösungsvorgangs keine optische Drehung beobachtet werden. Das bedeutet, dass die Rotamere instabil sind und erst durch die Kristallisation stabilisiert werden.

Literatur

- HOPPE, W., GASSMANN, J. & ZECHMEISTER, K. (1970). In *Crystallographic Computing*, Herausgeber F. R. AHMED, S. 26. Copenhagen: Munksgaard.
- HUBER, R. & KOPFMANN, G. (1969). *Acta Cryst.* A25, 143–152.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- PREUSS, J., GIEREN, A., ZECHMEISTER, K., DALTROZZO, E., HOPPE, W. & ZANKER, V. (1972). *Chem. Ber.* 105, 203–216.
- QUAST, H. & HÜNIG, S. (1969). *Chem. Ber.* 101, 435–444.
- STEWART, J. M. (1967). The X-RAY 67 system. Tech. Rep. TR-67-58. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* 42, 3175–3187.
- ZECHMEISTER, K. & HOPPE, W. (1970). *Z. Kristallogr.* 132, 458.