

10,10'-Dimethyl-9,10,9',10'-tetrahydro-9,9'-biacridinyl

VON J. PREUSS UND V. ZANKER

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Technischen Universität München, Arcisstrasse 21,
D-8000 München 2, Bundesrepublik Deutschland

UND A. GIAREN

Max-Planck-Institut für Biochemie, Abteilung Strukturforschung I, D-8033 Martinsried,
Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 22. Oktober 1976; angenommen am 15. März 1977)

Abstract. $C_{28}H_{24}N_2$, monoclinic, space group $P2_1/a$ (No. 14); $a = 12.856$ (5), $b = 12.493$ (5), $c = 12.849$ (5) Å; $\beta = 94.2$ (2)°; $D_m = 1.243$ (5), $D_x = 1.249$ (2) g cm⁻³; $Z = 4$. There are two independent molecules with a crystallographic centre of symmetry. The dihydroacridine systems have a dihedral conformation (dihedral angle of 144°) and are joined by an elongated C—C single bond (1.58 Å).

Einleitung. Das vorliegende Biacridinyl fällt bei intensiver UV-Bestrahlung einer 10⁻³ molaren, äthanolischen Lösung von 10-Methyl-acridiniumnitrat in feinkristalliner Form aus. Seine UV-spektrometrischen Eigenschaften sind denen des sehr schwer löslichen Photoproduktes des unsubstituierten Acridins sehr

ähnlich, das unter gleichen Bedingungen erhalten wird. Seine spektrometrischen Daten ergaben keine eindeutigen Strukturvorschläge. Eine Diskussion der Molekülstruktur erfolgte auf der Basis der Röntgenstrukturanalyse bereits an anderer Stelle (Preuss, Gieren, Hoppe & Zanker, 1973). Hier soll daher primär über die unmittelbaren Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse berichtet werden.

Geeignete Einkristalle wurden durch Umkristallisieren aus Aceton erhalten, das über NaOH und unter N₂ destilliert worden war. Die schwach gelb gefärbten Kristalle sind weitgehend isometrisch. Zur Strukturbestimmung diente ein Kristall der Grösse von ca 0,5 × 0,5 × 0,5 mm. Die Intensitäten von 3905 unabhängigen Reflexen wurden mit Cu K α -Strahlung

Tabelle 1. Endgültige Lageparameter ($\times 10^4$; für H $\times 10^3$) in relativen Koordinaten der Elementarzelle und mittlere Fehler in Einheiten der letzten Stelle

	x	y	z		x	y	z
C(1)	3192 (2)	-548 (3)	8776 (2)	C(16)	-530 (2)	1928 (2)	3980 (2)
C(2)	2197 (3)	-994 (4)	8676 (3)	C(17)	-955 (3)	2950 (3)	4010 (3)
C(3)	1983 (3)	-1903 (4)	9220 (3)	C(18)	-1822 (3)	3134 (3)	4555 (3)
C(4)	2734 (4)	-2386 (3)	9864 (3)	C(19)	-2286 (3)	2312 (3)	5066 (3)
C(5)	3729 (3)	-1939 (3)	9980 (3)	C(20)	-1861 (2)	1296 (3)	5039 (3)
C(6)	3965 (2)	1013 (2)	9449 (2)	C(21)	-980 (2)	1091 (2)	4515 (2)
C(7)	5007 (2)	-468 (2)	9585 (2)	C(22)	-450 (2)	18 (2)	4547 (2)
C(8)	5283 (2)	-39 (2)	8551 (2)	C(23)	-29 (2)	191 (2)	3502 (2)
C(9)	6295 (2)	-13 (3)	8254 (3)	C(24)	-2 (3)	-1210 (3)	3075 (3)
C(10)	6529 (3)	447 (3)	7318 (3)	C(25)	415 (3)	-1389 (4)	2125 (3)
C(11)	5746 (3)	856 (3)	6667 (3)	C(26)	801 (3)	-537 (4)	1600 (3)
C(12)	4725 (3)	833 (3)	6931 (3)	C(27)	786 (3)	492 (4)	2002 (3)
C(13)	4489 (2)	391 (2)	7882 (2)	C(28)	375 (2)	670 (3)	2970 (2)
N(14)	3461 (2)	351 (2)	8190 (2)	N(29)	331 (2)	1696 (2)	3408 (2)
C(15)	2650 (3)	909 (4)	7554 (4)	C(30)	854 (3)	2583 (3)	2916 (4)
H(2)	168 (3)	-66 (3)	817 (3)	H(17)	-69 (3)	352 (3)	363 (3)
H(3)	127 (3)	-225 (3)	916 (3)	H(18)	-213 (3)	389 (3)	457 (3)
H(4)	259 (3)	-303 (3)	1023 (3)	H(19)	-294 (3)	245 (3)	543 (3)
H(5)	430 (3)	-224 (3)	1044 (3)	H(20)	-215 (3)	69 (3)	538 (3)
H(7)	552 (2)	-100 (2)	988 (2)	H(22)	-96 (2)	-57 (2)	469 (2)
H(9)	687 (3)	-32 (3)	878 (3)	H(24)	-32 (3)	-184 (3)	343 (3)
H(10)	728 (3)	43 (3)	713 (3)	H(25)	41 (3)	-217 (3)	185 (3)
H(11)	590 (3)	119 (3)	600 (3)	H(26)	110 (3)	-66 (4)	91 (3)
H(12)	418 (3)	111 (3)	649 (3)	H(27)	108 (3)	112 (3)	166 (3)
H(31)	245 (3)	51 (3)	688 (3)	H(41)	96 (3)	324 (3)	345 (3)
H(32)	291 (3)	167 (4)	741 (3)	H(42)	155 (3)	230 (3)	269 (3)
H(33)	203 (3)	95 (4)	798 (3)	H(43)	42 (3)	282 (3)	226 (3)

unter Vorschaltung eines Ni-Filters auf einem automatischen Diffraktometer (Siemens-AED) gemessen ($\theta/2\theta$ -Abtastung bis $\theta = 70^\circ$, Fünf-Wert-Messung). 592 von den ermittelten Reflexintensitäten waren kleiner als $2\sigma_I$ ('less-than'). Alle Rechnungen zur Strukturlösung wurden mit unserer Version (Hoppe, Gassmann & Zechmeister, 1970) des XRAY 67-Programmsystems (Stewart, 1967) an einer IBM 360/91 Rechenanlage durchgeführt. Diese Version enthält das Programm PHASDT von Zechmeister & Hoppe (1970), das hier zur Strukturauflösung

angewendet wurde. Die Atomformfaktoren für C und N wurden den *International Tables for X-ray Crystallography* (1962) entnommen, für die H-Atome wurden die Werte von Stewart, Davidson & Simpson (1965) verwendet. Die erste *E*-Fouriersynthese mit 297 phasierten Strukturformfaktoren von 300, die anfangs in das Phasenbestimmungsverfahren einbezogen waren, zeigte schon die Lage aller C- und N-Atome. Die gefundenen Lagen konnten nach dem Kleinste-Quadrate-Verfahren, das durch das ORFLS-Programm im XRAY Programm-System zur Verfügung steht, mit isotropen Temperaturfaktoren in voller Matrix verfeinert werden. Anschliessend wurde die Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren abwechselnd mit je einer Molekülhälfte fortgesetzt, bis der *R*-Wert $R = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o| = 10,2\%$ erreicht wurde. Bei diesem Stand zeigte die Differenzfouriersynthese bereits 22 der 24 H-Atome, die durch die grössten Maxima ausgewiesen waren. Im weiteren Verlauf der Verfeinerung (H-Atome isotrop) konnten auch die übrigen H-Atome gefunden werden. Die Rechnung konvergierte in mehreren Schritten zu einem *R*-Wert von 4,7%. Die Wichtung aller beobachteten Reflexe war gleich 1. Die nicht beobachteten Reflexe wurden entsprechend der Möglichkeiten des XRAY Programm-Systems bei der Berechnung der Parameterverschiebung nur dann berücksichtigt, wenn $|F_o| < |F_c|$ war. $|F_o|$ wurde dann $4\sigma_{F_o}$ gesetzt. In den letzten Verfeinerungszyklen zur Verschiebungsberechnung wurden Strukturformfaktoren mit $||F_o| - |F_c|| \geq 3$ nicht mehr herangezogen. Tabelle 1 enthält die endgültigen Lageparameter in relativen Koordinaten der Elementarzelle.*

Diskussion. Die zentrosymmetrische Raumgruppe $P2_1/a$ enthält in der asymmetrischen Einheit zwei kristallographisch verschiedene, zentrosymmetrische

* Die Liste der Strukturformfaktoren, die Koeffizienten B_{ij} bzw. B der Temperaturfaktoren sowie die Bindungslängen und -winkel sind bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32564: 20 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, England.

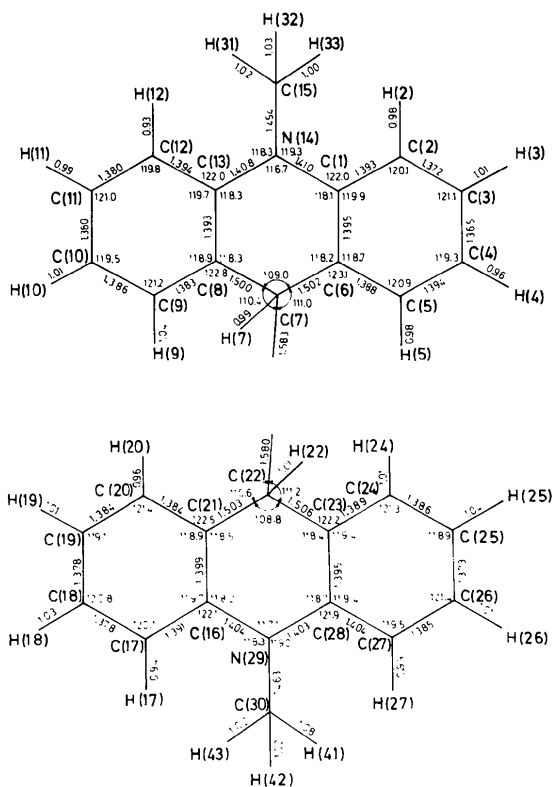


Fig. 1. Bindungsabstände in Å und Bindungswinkel in Grad. Mittlere Fehler für C—C- und C—N-Bindungen 0,005 Å, für C—H-Bindungen 0,04 Å und für die angegebenen Winkel 0,3°.

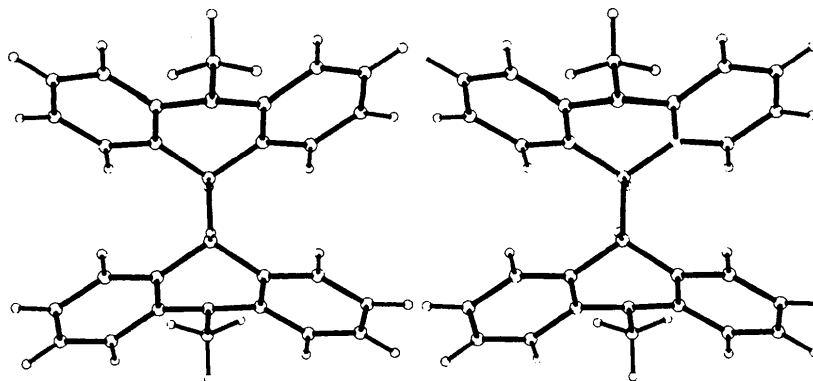


Fig. 2. Stereoskopisches Bild eines Moleküls.

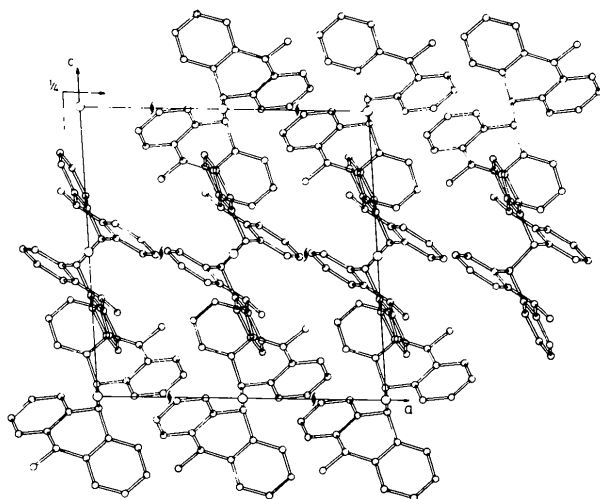


Fig. 3. Projektion einer Elementarzelle parallel zur *b*-Achse auf die (010) Ebene.

Tabelle 2. Kürzeste Kontaktabstände mit mittleren Fehlern (in Einheiten der letzten Stelle) in Å-Einheiten

Die gestrichelten Zahlen gelten für das entsprechende Atom der zweiten Molekülhälfte. Die Symmetrieeoperationen beziehen sich auf das an zweiter Stelle stehende Atom.

Innermolekulare Abstände

C(6)–C(8')	2,984 (4)	C(5)–C(9')	3,333 (4)
C(21)–C(23')	2,992 (5)	C(20)–C(24')	3,281 (5)

Zwischenmolekulare Abstände

C(24)–C(15)	$\bar{x}, \bar{y}, \bar{z} + 1$	3,462 (5)
C(1)–C(30)	$\bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{y} - \frac{1}{2}, \bar{z} - 1$	3,475 (6)
C(25)–C(3)	$\bar{x}, \bar{y}, \bar{z} + 1$	3,481 (5)
C(30)–C(19)	$\bar{x} + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - \bar{y}, \bar{z}$	3,520 (6)
C(6)–H(43)	$\bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{y} - \frac{1}{2}, \bar{z} - 1$	2,79 (4)
C(24)–H(33)	$\bar{x}, \bar{y}, \bar{z} + 1$	2,86 (4)
C(26)–H(10)	$\bar{x} + 1, \bar{y}, \bar{z} + 1$	2,86 (4)

Moleküle. Ihre wichtigsten Bindungsparameter sind in einer schematischen Zeichnung (Fig. 1) wiedergegeben. Die Struktur beider Moleküle ist innerhalb der Fehlergrenzen gleich. Im folgenden sind die zentrosymmetrischen Atome der anderen Molekülhälfte durch einen Strich an der Atomnummer gekennzeichnet. Das Zentrum des Moleküls (A) mit C(1) bis C(15) liegt auf $\frac{1}{2}, 0, 1$ und des Moleküls (B) mit C(16) bis C(30) auf $0, 0, \frac{1}{2}$. Neben der Inversionssymmetrie haben

die beiden Moleküle noch eine höhere $2/m$ Pseudosymmetrie, wie es die chemische Strukturformel erwarten lässt. Durch die Atome C(7), C(7'), N(14) und N(14') bzw. C(22), C(22'), N(29) und N(29') lässt sich jeweils eine Pseudospiegelebene legen. Vergleicht man die Abstände korrespondierender Atome von dieser Ebene, so ergeben sich Differenzen kleiner als 0,02 Å, und nur in einem Fall beträgt die Differenz 0,05 Å. Wird ein orthogonales Å-Koordinatensystem X, Y, Z mit $X \parallel a$, $Y \parallel b$ und $Z \parallel c^*$ definiert, so können diese Pseudospiegelebenen folgendermassen angegeben werden:

Molekül (A)

$$0,7252X + 0,4996Y - 0,4738Z = -2,091,$$

Molekül (B)

$$-0,5441X + 0,6501Y + 0,5303Z = 3,654.$$

Die Acridansysteme haben eine Diederkonformation mit einem Diederwinkel von 144° , der dem Winkel zwischen den besten Ebenen der lateralen Benzolringe entspricht. Die Acridansysteme sind in 9,9'-Stellung *s-trans* diaxial über eine stark gedehnte C(7)–C(7')- bzw. C(22)–C(22')-Bindung verknüpft (1,581 Å). Die H-Atome in 9(bzw. 9')-Stellung und die Methylgruppen in 10(bzw. 10')-Stellung am wannenförmigen zentralen Sechsering nehmen äquatoriale Positionen ein. Das Wasserstoffatom in 9(bzw. 9')-Stellung und die Methylgruppe in 10(bzw. 10')-Stellung stehen bezüglich dieses Ringes in *cis*-Stellung (Fig. 2). Die Fig. 3 zeigt eine Projektion der Elementarzelle parallel zur monoklinen Achse. Einige Kontaktabstände sind in der Tabelle 2 zusammengefasst.

Literatur

- HOPPE, W., GASSMANN, J. & ZECHMEISTER, K. (1970). *Crystallographic Computing*, Herausgeber F. R. AHMED, S. 26. Copenhagen: Munksgaard.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Birmingham: Kynoch Press.
- PREUSS, J., GIEREN, A., HOPPE, W. & ZANKER, V. (1973). *Liebigs Ann.* S. 221–223.
- STEWART, J. M. (1967). XRAY 67. Computer Science Center. Univ. of Maryland and Research Computer Laboratory, Univ. of Washington.
- 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.