

Jörg Preuß, Alfred Gieren, Klaus Zechmeister, Ewald Daltrozzo, Walter Hoppe und Valentin Zanker

Röntgenstrukturanalyse des Bis-[10-methyl-acridin-(9)]-monoazamonomethincyanin-perchlorats

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Technischen Universität München und dem Max-Planck-Institut für Eiweiß- und Lederforschung, München, Abt. für Röntgenstrukturforschung

(Eingegangen am 6. August 1971)

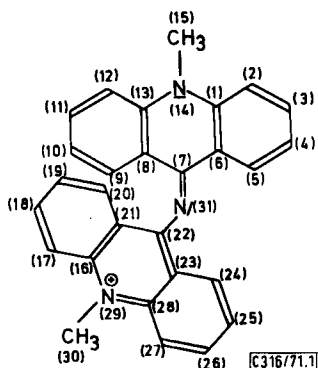
Die Röntgenstrukturanalyse des Bis-[10-methyl-acridin-(9)]-monoazamonomethincyanin-perchlorats wird beschrieben und die Molekül- und Kristallstruktur diskutiert. Raumgruppe: $P2_12_12_1$, $a = 19.765$, $b = 13.945$, $c = 8.436$ Å mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die sterische Hinderung im Kation führt zu einem Kompromiß zwischen Verdrillung der Teilsysteme (65.5°) und Aufweitung von Winkeln (z. B. am zentralen Stickstoff 136.5°). Außerdem wurden am Farbkation PPP-Rechnungen durchgeführt. Ein UV-Kristallspektrum ist einem Lösungsspektrum gegenübergestellt. Die Raumgruppe ist azentrisch und führt daher zum Einbau gleicher optischer Antipoden aus einer racemischen Lösung.

X-Ray Crystal Structure Analysis of Bis(10-methyl-9-acridine)monoazamonomethinecyanine Perchlorate

The structure analysis of the title compound is described and its molecular and crystal structure discussed. The space group is $P2_12_12_1$ with lattice parameters $a = 19.765$, $b = 13.945$, $c = 8.436$ Å, and 4 formula units per unit cell. Steric hinderance in the cation leads to a compromise between rotation of the ring systems (65.5°) and an increase in bond angles. The bond angle at the central nitrogen for example is 136.5° . PPP-Calculations have been carried out for the dyestuff cation. The u. v. spectrum of the crystal is compared with that of the solution. The space group is acentric containing only one of the two enantiomers, whereas the solution is racemic.

Einleitung

Der Einfluß sterischer Effekte auf das chemische und spektroskopische Verhalten eines Moleküls ist bekannt. Jede über eine grob qualitative Feststellung hinausgehende Aussage über die Molekülkonformation erfordert jedoch (insbesondere wegen der Separation der Einflüsse elektronischer Effekte) eine genaue Kenntnis der sterischen Verhältnisse. Eine solche ist bei größeren Molekülen heute praktisch allein über eine Röntgenstrukturanalyse zu erhalten.



Abbild. 1. Eine der Grenzformeln des Bis-[10-methyl-acridin-(9)]-monoazamonomethincyanin-Kations. Die Numerierung der Atome entspricht der im Text verwendeten und ist aus praktischen Gründen nicht identisch mit der üblichen

Die Bestimmung der Kristallstruktur des sterisch stark gehinderten Bis-[10-methyl-acridin-(9)]-monoazamonomethincyanin-perchlorats schien uns im Rahmen folgender Probleme von Interesse¹⁾:

a) Studium des Einflusses der Abweichungen gekoppelter π -Systeme von der Koplanarität auf die spektralen Eigenschaften.

b) Studium des Mechanismus der *cis-trans*-Isomerisierung von C—N-Bindungen mit Doppelbindungscharakter.

Das *all-cis*-System C(9)—C(8)—C(7)—N(31)—C(22)—C(21)—C(20) ist konformativ beträchtlich gespannt. Bei ebener Anordnung (Winkel 120°) des *all-cis*-Systems würden die Atome C(9) und C(20) übereinander fallen. Es ist deshalb von Interesse, zu welchem Kompromiß zwischen Verdrellung der Teilsysteme und Aufweitung von Winkeln diese sterische Hinderung führt. Zusätzliche sterische Spannungen werden in jedem Acridinsystem durch die Substituenten CH₃ und N hervorgerufen, die durch die C—H-Gruppen in Position (2) und (12), bzw. (5) und (9) behindert werden. Daneben ist außer der gewinkelten Struktur (Abbild. 1) grundsätzlich auch die lineare mit sp-bastardisiertem N(31) in Betracht zu ziehen.

Experimentelles

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete nadelförmige Einkristalle wurden aus einer Lösung der Substanz in einem Gemisch von Dimethylformamid und Ameisensäure (10 : 1) gewonnen²⁾.

Die kristallographischen Daten sind: Raumgruppe: P2₁2₁2₁; Gitterkonstanten: $a = 19.76_5$ Å, $b = 13.94_5$ Å, $c = 8.43_6$ Å; $\rho_{\text{gem}} = 1.42_9$ g · cm⁻³; Zahl der Formeleinheiten/Elementarzelle: 4 (eine Formeleinheit/asymmetrische Einheit); $\rho_{\text{r6}} = 1.43_0$ g · cm⁻³.

¹⁾ H. Quast und E. Daltrozzo, in Vorbereitung.

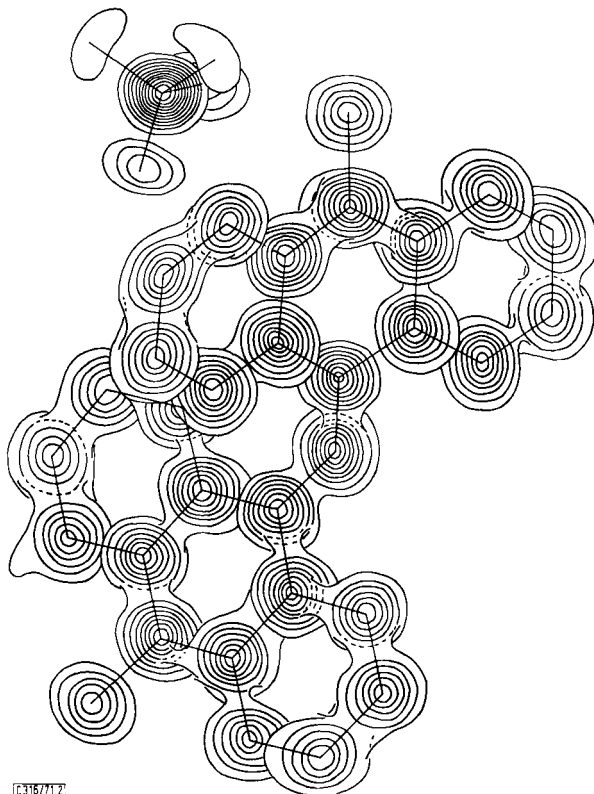
²⁾ H. Quast und S. Hünig, Chem. Ber. **101**, 435 (1968).

Wir danken Herrn Dr. H. Quast für die freundliche Überlassung von Substanz und wertvolle Hinweise bezüglich der Kristallisationsbedingungen.

Auf einem Siemens AED-Diffraktometer haben wir mit $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung 2491 unabhängige Reflexe mit $\vartheta \leq 70^\circ$ vermessen ($\vartheta/2\vartheta$ -scan, 5-Punkt-Messung). Nur 127 davon wurden nicht beobachtet ($I < 2\sigma_I$). Die Intensitäten wurden absorptionskorrigiert³⁾.

Strukturermittlung und Verfeinerung der Struktur

Die Struktur wurde mit einer von uns programmierten^{4,5)} direkten Methode gelöst. Die angewandte Prozedur startet mit einem permutierten Phasensatz⁶⁾ und benutzt die Phasenbeziehung von *Cochran*⁷⁾.



Abbild. 2. Fouriersynthese. Höhenlinien der C- und N-Atome im Abstand von $1 e/\text{\AA}^3$, beginnend mit $1 e/\text{\AA}^3$; Höhenlinien der O-Atome, beginnend mit $2 e/\text{\AA}^3$; Höhenlinien des Cl-Atoms im Abstand $2 e/\text{\AA}^3$, beginnend mit $2 e/\text{\AA}^3$

- 3) R. Huber und G. Kopfmann, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] A 25, 143 (1969).
- 4) W. Hoppe et al., *Pure appl. Chem.* 18, 465 (1969).
- 5) W. Hoppe, J. Gaßmann und K. Zechmeister, in *Crystallographic Computing*, Herausgeber F. R. Ahmed, S. 26, Munksgaard, Copenhagen 1970.
- 6) G. Germain und M. M. Woolfson, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] B 24, 91 (1968).
- 7) W. Cochran, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] 8, 473 (1955).

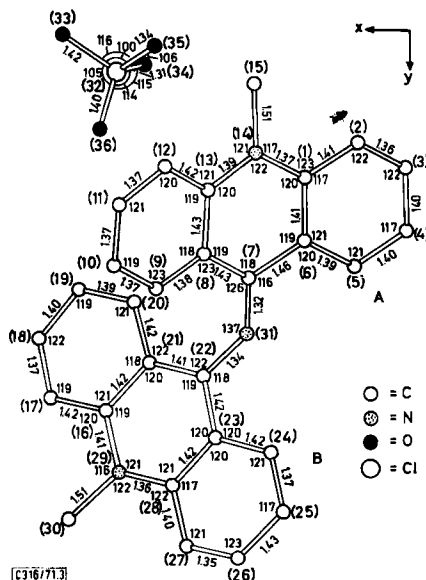
Die Phasen von vier Reflexen wurden festgelegt (Definition des Ursprungs und Entscheidung zwischen den beiden enantiomorphen Strukturen). Dieser Phasensatz wurde um vier Strukturaktoren erweitert, und deren Phasen permutiert (Inkrement: 180°). Für jeden der 16 Startphasensätze wurden 116 Phasen bestimmt, und der Satz mit der besten Konsistenz⁵⁾ auf 300 Phasen erweitert. Eine E-Fouriersynthese mit den phasierten Reflexen zeigte außer den Sauerstofflagen des Perchlorat-Anions alle Atomlagen (außer H). Eine anschließende Fouriersynthese mit allen Reflexen lieferte auch die noch fehlenden Sauerstoffpositionen.

Nach der Verfeinerung mit der Methode der kleinsten Quadrate – zunächst mit isotropen, dann mit anisotropen Temperaturfaktoren – betrug der *R*-Wert 10,7%. In einer Differenz-Fouriersynthese konnten jetzt bis auf die H-Atome der beiden Methylgruppen alle Wasserstoffatome gefunden werden. Unter Berücksichtigung der ermittelten H-Lagen wurde die Verfeinerung fortgesetzt (H-Atome isotrop, alle übrigen anisotrop), die bis zu einem *R*-Wert von 8,3% konvergierte.

Abbild. 2 zeigt die Fouriersynthese. Die Elektronendichten der Sauerstoffatome des Perchlorat-Anions sind stark verschmiert, was auf eine Fehlordnung oder starke Temperaturschwingung des Anions hinweist. Die Elektronendichteverteilung um das Chloratom ist jedoch nicht kugelsymmetrisch. Die 4 Sauerstoffatome weisen getrennte Maxima auf.

Beschreibung der Molekülstruktur

In Abbild. 3 sind die Bindungsabstände und Bindungswinkel eingetragen.



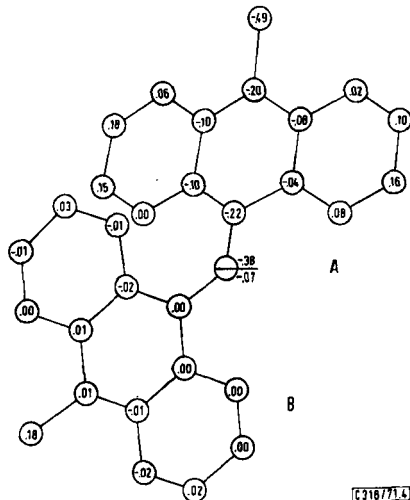
Abbild. 3. Projektion einer Formeleinheit auf die (001)-Ebene. Abstände in Å, Winkel in Grad. Die Standardabweichungen liegen im Farbkanal für die Abstände im Bereich 0,01–0,02 Å, für die Winkel 0,8–1,2°, im Anion für die Cl–O-Abstände 0,01–0,03 Å, für die Winkel 1,1–1,5°

Die beiden „Acridinsysteme“ A und B sind über eine gewinkelte Stickstoffbrücke verbunden und gegeneinander verdreht. Ihre besten Ebenen bilden einen Winkel von 65.5° . Die Torsionswinkel (Tab. 1) um die N(31)–C(7)- und N(31)–C(22)-Bindungen betragen 19.0 bzw. 52.9° . Die Vertwistung erfolgt also asymmetrisch.

Tab. 1. Im Text erwähnte Diederwinkel. Blickrichtung vom 2. zum 3. Atom, positive Winkel im Uhrzeigersinn

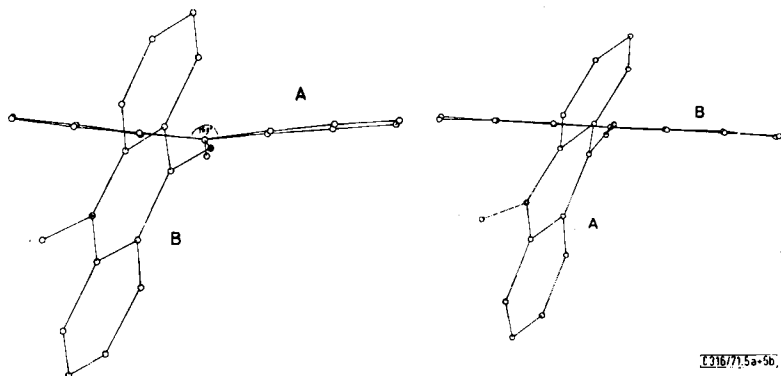
Acridinsystem A		Acridinsystem B	
C(22)–N(31)–C(7)–C(6)	-163.8°	C(7)–N(31)–C(22)–C(23)	-129.5°
C(22)–N(31)–C(7)–C(8)	21.9°	C(7)–N(31)–C(22)–C(21)	55.3°
Mittelwert $\alpha = 19.0^\circ$		Mittelwert $\beta = 52.9^\circ$	
N(31)–C(7)–C(8)–C(9)	10.7°	N(31)–C(22)–C(21)–C(20)	-5.4°
N(31)–C(7)–C(6)–C(5)	-6.2°	N(31)–C(22)–C(23)–C(24)	3.3°
C(15)–N(14)–C(13)–C(12)	-15.6°	C(30)–N(29)–C(16)–C(17)	-7.7°
C(15)–N(14)–C(1)–C(2)	11.2°	C(30)–N(29)–C(28)–C(27)	6.4°

Der Winkel am Brückenstickstoff ist gegenüber dem Normalwinkel an einem sp^2 -hybridisierten N-Atom (120°) auf 136.5° aufgeweitet. Die übrigen Winkel innerhalb des *all-cis*-Systems C(9)–C(8)–C(7)–N(31)–C(22)–C(21)–C(20) sind gleichfalls vergrößert. Ihre Aufweitung ist jedoch wegen des Einbaus der beteiligten Atome in das heterocyclische Ringsystem kleiner. Das gleiche gilt für die Winkel an C(9) und C(20). Der Aufweitung eines Winkels an C(8), C(7), C(21) und C(22) entspricht eine Verkleinerung der beiden anderen Winkel an diesen Atomen. Die beschriebenen Win-



Abbild. 4. Projektion des Farbkations auf die (001)-Ebene. Die Zahlen geben die Abweichungen des betreffenden Atoms von der besten Ebene (in Å) des jeweiligen Acridinsystems an. Zur Definition der besten Ebenen wurden nur die Gerüstatome (ohne Substituenten) herangezogen. Die positive Richtung weist auf den Betrachter hin.

keldeformationen tragen neben der Vertwistung der beiden Acridinringe um die Brückenbindungen zur Verminderung der konformativen Spannungen im *all-cis*-System C(9) bis C(20) bei. Die Konformation der beiden Acridingerüste ist nicht völlig gleich. Während das Gerüst B annähernd eben ist, ist der mittlere Ring von A leicht wannenförmig deformiert (Abbild. 4, 5a, 5b).



Abbild. 5. a) Projektion des Farbkations entlang C(7) → N(14)
b) Projektion des Farbkations entlang C(22) → N(29)

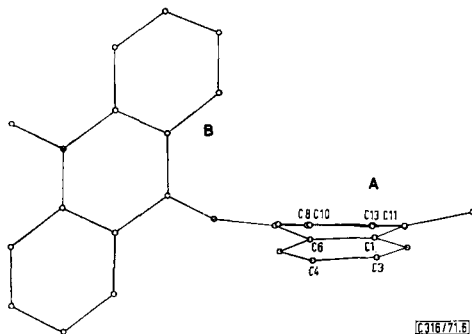
Das Acridinsystem A bildet einen Dieder mit der Verbindungslinie C(7)–N(14) als Schnittgerade. Der Diederwinkel beträgt 169°.

Die sp^2 -Hybridisierung an den Diederknickstellen C(7) und N(14) bleibt weitgehend erhalten. Die Abstände dieser beiden Atome von der durch die jeweiligen Bindungsnachbarn definierten Ebene betragen nur 0.04 bzw. 0.01 Å, wobei überhaupt nur der erste als signifikant anzusehen ist. Die Abweichung an C(7) ist so, daß N(31) in Richtung auf die „konvexe“ Seite des Dieders gebogen wird.

Der Aufwölbung des Ringsystems geht eine Vergrößerung der kritischen Kontaktabstände zwischen Acridinsystem A und B parallel. Die beschriebene Konformation beinhaltet gleichzeitig einen Twist um die Bindungen C(7)–C(8), C(7)–C(6), N(14)–C(13) und N(14)–C(1). Die vicinalen Substituentenpaare am inneren Ring des Acridinsystems – N(31), C(9)-H; N(31), C(5)-H; C(15)-H₃, C(12)-H; C(15)-H₃, C(2)-H; – werden um diese Bindungen gegeneinander verdrillt (Tab. 1), wodurch die entsprechenden Kontaktabstände vergrößert werden.

Zu erwähnen ist noch, daß die beiden Diederhälften leicht gegeneinander vertwistet sind. Wie aus Abbild. 6 ersichtlich wird, sind die Vektoren C(6)–C(1) und C(4)–C(3) einerseits und C(8)–C(13) und C(10)–C(11) andererseits nicht parallel. Der Winkel zwischen C(4)–C(3) und C(10)–C(11) beträgt 5.3°. Die gegenseitige Vertwistung der lateralen Benzolringe führt bei dem hier gegebenen Drehsinn allerdings zu einer minimalen Verkleinerung der kritischen Kontaktabstände zwischen den beiden Molekülteilen A und B.

Die Substituenten N(31) und C(30)-H₃ des Acridinsystems B sind aus der Ringebene abgebogen (Abbild. 4). Im Gegensatz zu System A liegen sie jedoch auf verschiedenen Seiten der besten Ebene durch das Acridingerüst (vgl. Abbild. 5a,b).



Abbild. 6. Projektion des Farbkations parallel zur besten Ebene einer Diederhälfte des Acridingerüsts A

Hierdurch werden, wenn auch auf etwas andere Weise als in Ring A, die Kontakt-abstände zwischen N(31) bzw. C(30)-H₃ und den Nachbarsubstituenten — C(20)-H, C(24)-H bzw. C(17)-H, C(27)-H — am Kern des Acridinsystems vergrößert.

In der Tab. 2 haben wir die kürzesten van der Waals-Abstände im Farbkation zusammengestellt.

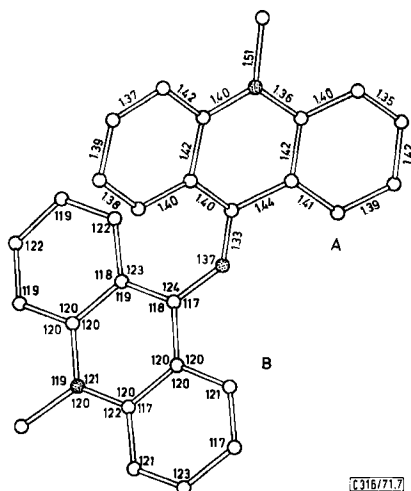
Tab. 2. Kürzeste van der Waals-Abstände im Farbkation

a) im <i>all-cis</i> -System C(9) — C(20) (Å)	b) übrige Kontaktabstände (Å)
C(9) — N(31) 2.97	N(31) — C(5) 2.75
C(8) — C(22) 3.16	C(15) — C(12) 2.92
C(7) — C(21) 3.22	C(15) — C(2) 2.83
N(31) — C(20) 2.90	N(31) — C(24) 2.75
C(9) — C(22) 3.15	C(30) — C(17) 2.80
C(8) — C(21) 3.62	C(30) — C(27) 2.91
C(7) — C(20) 3.21	
C(9) — C(21) 3.41	
C(8) — C(20) 3.44	
C(9) — C(20) 3.47	

Abbild. 7 zeigt die zwischen den beiden Acridinbausteinen gemittelten Bindungs-abstände und -winkel. Bei dieser Mittelung wurde davon abgesehen, daß einige geringe Differenzen, vor allem bei den Winkeln, auf Grund der etwas unterschiedlichen Konformation und kristallographischen Umgebung relevant sein könnten.

Angesichts der starken Verdrillung der beiden Teilsysteme gegeneinander erscheint der gefundene Bindungsabstand von 1.33 Å für die zentrale C—N-Bindung auf den ersten Blick sehr kurz (vgl. z. B. C—N-Abstand in Pyridinhydrochlorid: 1.32 Å⁸⁾). Der relativ kleine Wert wird jedoch verständlich, wenn der Einfluß der anomal starken Aufweitung des zentralen C—N—C-Winkels auf ca. 137° als zweiter Effekt in Betracht gezogen wird:

⁸⁾ C. Rérat, Acta crystallogr. [Copenhagen] 15, 427 (1962).



Abbild. 7. Projektion des Farbkations auf die (001)-Ebene. Zwischen den beiden Acridinbausteinen gemittelte Abstände in Å und Winkel in Grad

a) die entsprechend der Verdrillung verminderte Überlappung der $p(\pi)$ -Orbitale an C(7), N(31) und C(22) mindert den Doppelbindungscharakter der Bindungen C(7)–N(31) und C(22)–N(31): Bindungsaufweitung.

b) der entsprechend der Bindungswinkelaufweitung erhöhte s-Anteil der ursprünglichen sp^2 -Orbitale des Stickstoffs (Umbastardisierung von sp^2 in Richtung sp) verstärkt die σ -Bindungen: Bindungsverkürzung.

Als ein Kompromiß beider Effekte erscheint der gefundene Wert von 1.33 Å vernünftig.

Der Abstand N–CH₃ ist mit 1.51 Å für eine sp^2 - sp^3 -N–C-Einfachbindung verhältnismäßig lang. Das dürfte eine Folge der sterischen Wechselwirkungen zwischen den Methylgruppen und den benachbarten H-Atomen sein (vgl. Lit.⁹⁾).

Die Winkeldeformationen an N(31), C(7), C(8) und C(9) wurden schon erwähnt. Der Benzolring C(1)→C(6) ist entlang der C(1)–C(4)-Verbindungsline gestreckt. Die Winkel an C(1) und C(4) sind deutlich kleiner als diejenigen an C(2), C(3), C(5) und C(6).

Die Winkel und Abstände im Perchlorat-Anion sind auf Grund der starken Temperaturschwingung – bzw. Fehlordnung – desselben mit großen Fehlern behaftet. Die Abweichungen von der Tetraedersymmetrie sind daher wahrscheinlich nicht real.

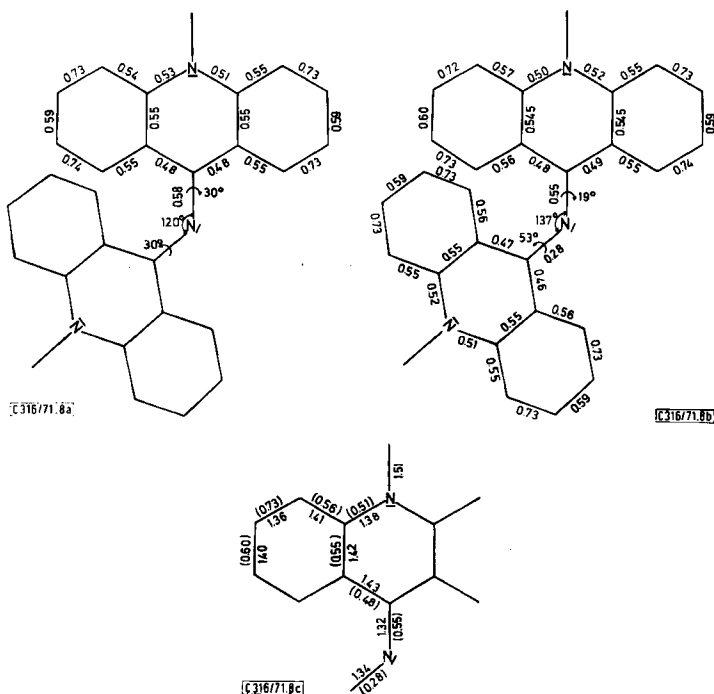
PPP-Rechnungen

Die Bindungsabstände im Farbkation korrelieren gut mit den Abständen, die man nach Pauling¹⁰⁾ aus einer qualitativen VB-Betrachtung erhält. Daneben haben wir Modellrechnungen nach dem semiempirischen Verfahren von Pariser, Parr und Pople

⁹⁾ H. L. Ammon, Acta crystallogr. [Copenhagen] B 26, 1690 (1970).

¹⁰⁾ C. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, S. 235, Cornell University Press, Ithaca, New York 1960.

(PPP)¹¹⁾ durchgeführt, um den Einfluß der Verdrillung der beiden Acridingerüste auf die zentrale C—N-Bindung zu bestimmen. Die Rechnungen wurden mit zwei verschiedenen Ausgangsmodellen (Abbild. 8a,b) durchgeführt:



Abbild. 8. a) π -Bindungsordnungen nach PPP-Rechnungen mit symmetrischer Verdrehung der Acridinsysteme (je 30°)
 b) π -Bindungsordnungen nach PPP-Rechnungen mit den gefundenen Molekülparametern (Verdrehung 19° bzw. 53°)
 c) π -Bindungsordnungen aus 8 b) und gefundene Bindungslängen entsprechend der *mm*-Symmetrie gemittelt

a) alle Winkel 120° , alle Abstände (außer Brücken-C—N: 1.35 \AA) 1.40 \AA , symmetrischer Twist um die Brückenbindungen von je 30° .

b) Es liegen die röntgenographisch ermittelten Molekülparameter zugrunde.

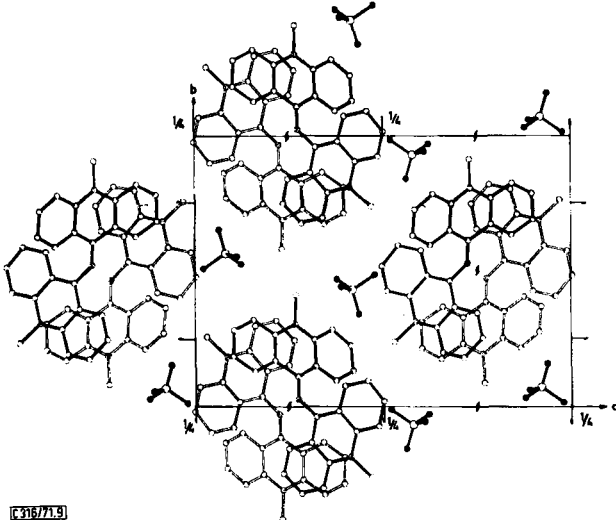
Die für diese beiden Modelle ermittelten π -Bindungsordnungen sind in Abbild. 8 aufgeführt. Bis auf die zentralen C—N-Brückenbindungen treten zwischen den beiden Modellen nur minimale Unterschiede in den π -Bindungsordnungen auf. Außerdem sieht man, daß in erster Näherung nicht nur eine Mittelung zwischen den Bindungsordnungen der beiden Acridinsysteme zulässig ist, sondern auch innerhalb dieser eine *mm*-Symmetrie vorliegt. Abbild. 8c) zeigt die aus Abbild. 8b) gemittelten Bindungsordnungen und die gefundenen Bindungslängen. Beim Vergleich der Bindungsordnun-

¹¹⁾ R. Pariser und R. G. Parr, J. chem. Physics **21**, 466, 767 (1953); J. A. Pople, Trans. Faraday Soc. **49**, 1375 (1953); Parametersatz: F. Dörr, G. Hohlneicher und S. Schneider, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **70**, 803 (1966).

gen mit den Abständen ist zu beachten, daß bei der Rechnung σ -Anteile nicht berücksichtigt wurden. Dieser Gesichtspunkt ist insbesondere bei der Betrachtung der Brückenbindungen von Bedeutung. Die Differenz zwischen den Bindungslängen der C–N-Brückenbindungen ist mit 0.02 \AA nicht signifikant. Die Größenordnung und das Vorzeichen sind aber im Einklang mit der PPP-Rechnung.

Kristallstruktur

Bei der Beschreibung der „Molekülstruktur“ haben wir auf das Fehlen einer Symmetrie im Farbkation hingewiesen. Die beiden Acridinbausteine lassen sich nicht über eine zweizählige Achse – bei symmetrischem Molekül die Winkelhalbierende des Brückenwinkels C(7)–N(31)–C(22) – ineinander überführen. Einer zweizähligen Symmetrie entgegen stehen differierende Twistwinkel um die Brücken-N–C-Bindungen und die Konformationsunterschiede der beiden Acridinteile. Diese Unterschiede dürfen wir jedoch nicht als spezifische Eigenschaften des einzelnen Kations ansehen, sondern sie werden durch die Kristallpackung bedingt.

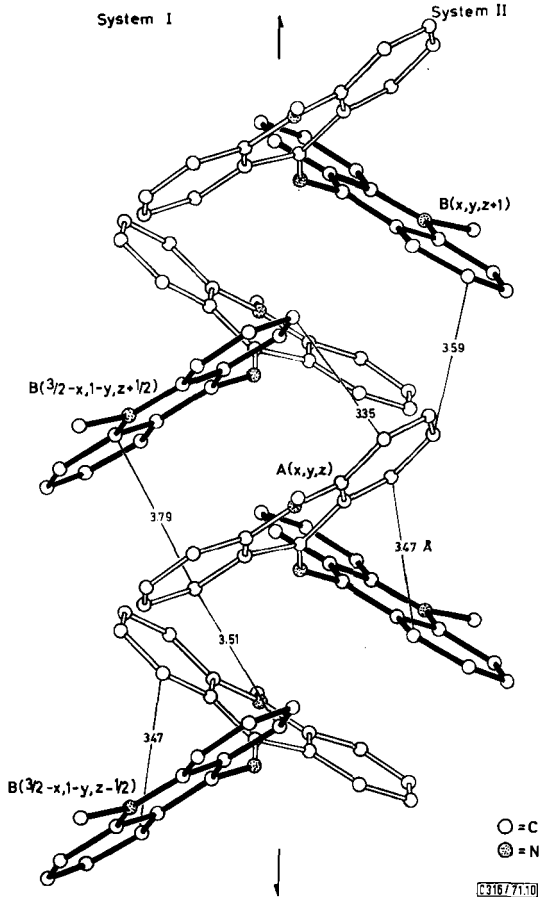


Abbild. 9. Projektion der Elementarzelle auf die (001)-Ebene

Abbild. 9 stellt eine Projektion der Elementarzelle auf die (001)-Ebene dar. Die Farbkationen ordnen sich in der Zelle in Fäden, die in Richtung der c -Achse orientiert sind. Die c -Richtung ist typischerweise auch die Hauptwachstumsrichtung des Kristalls. Die Lücken zwischen den einzelnen Fäden nehmen die Perchlorat-Anionen ein. Die partiell positiv geladenen Stickstoffatome N(14) und N(29) liegen an der Peripherie des Fadens. Ihre Partialladungen werden durch die benachbarten Perchlorat-Anionen neutralisiert. Jedes Perchlorat-Anion ist 8 partiell (0.5) positiv geladenen N-Atomen zugeordnet. Jedes N(14) bzw. N(29) ist mit 4 Perchlorat-Anionen koordiniert.

Der Aufbau eines Fadens ist aus Abbild. 10 ersichtlich. Der Faden baut sich aus zwei Systemen (I, II) nahezu paralleler Acridingerüste auf. Die Abweichung von der

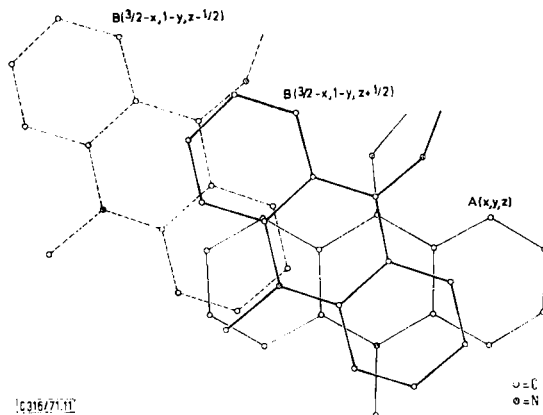
strengen Parallelität in einer Ebenenschar beträgt 6.7° (Winkel zwischen den besten Ebenen von A und B). In jedem System ist die Ebenenfolge A B. System I führt eine *c*-parallele, kristallographische zweizählige Schraubenachse in System II über. Daher besitzen die Neigungswinkel der Ebenenschar von System I und II zur Fadenachse (= Schraubenachse) umgekehrtes Vorzeichen. Auf Abbild. 10 bezogen bedeutet das eine Kippung nach links bzw. nach rechts.



Abbild. 10. Projektion eines Fadens, Blickrichtung senkrecht zur Fadenachse

Die annähernd parallelen Acridinringe sind gegeneinander translatiert und verdreht. Sie überlappen sich daher nur teilweise. Zur Klärung der Überlappungsverhältnisse betrachten wir Ebenenschar I. Die Abbild. 11 zeigt eine Projektion der Acridinebenenfolge $B(\frac{3}{2} - x, 1 - y, z + \frac{1}{2})$, $A(x, y, z)$ und $B(\frac{3}{2} - x, 1 - y, z - \frac{1}{2})$ auf die beste Ebene von B.

Die sterischen Wechselwirkungen von A mit B sind auf der Ober- und Unterseite von A verschieden. Nichtsdestoweniger sind die Ebenenabstände zwischen A und B



Abbild. 11. Projektion der Acridinebenenfolge $B(3/2 - x, 1 - y, z + 1/2)$, $A(x, y, z)$ und $B(3/2 - x, 1 - y, z - 1/2)$ auf die beste Ebene von B

mit 3.6 \AA ($A(x, y, z) - B(3/2 - x, 1 - y, z - 1/2)$) und 3.7 \AA ($A(x, y, z) - B(3/2 - x, 1 - y, z + 1/2)$) annähernd gleich. — Die Abstände sind die Mittelwerte der Abstände der im Überlappungsbereich liegenden Atome des Gerüsts A von $B(3/2 - x, 1 - y, z - 1/2)$ bzw. $B(3/2 - x, 1 - y, z + 1/2)$. — Die relativ kurzen Ebenenabstände machen eine π -Wechselwirkung zwischen den Acridinsystemen wahrscheinlich.

Die linke Diederhälfte (auf Abbild. 11 bezogen) von Acridinsystem A wird beiderseitig von den Systemen B eingefasst, während die rechte Diederhälfte nur einseitig mit B überlappt. Die rechte Diederhälfte von A steht einerseits in engem innermolekularem Kontakt mit $B(x, y, z)$, andererseits in engem zwischenmolekularem mit dem parallelen System $B(3/2 - x, 1 - y, z + 1/2)$ und dem zur Ebenenschar II gehörenden $B(x, y, z + 1)$ (Abbild. 10). Die Packung der Ringsysteme A und B kann man auf eine solche zurückführen, in der ebene Ringsysteme A und B streng parallel liegen und die Abstände von A zu B (oben) und B (unten) gleich sind. Eine Einebnung des Ringsystems A unter Beibehaltung der Lage von B würde jedoch die innermolekularen Kontaktabstände im *all-cis*-System $C(9) \rightarrow C(20)$ und die Geometrie an $C(7)$ ungünstig beeinflussen. Das System A weicht in die Diederform aus. Die rechte Hälfte von A wird dabei von dem zum gleichen Kation gehörenden Acridinsystem B von unten gegen die über ihm liegenden Acridinsysteme $B(3/2 - x, 1 - y, z + 1/2)$ und $B(x, y, z + 1)$ gedrückt.

Bei der hier gegebenen Beschreibung ist allerdings zu berücksichtigen, daß sie rein phänomenologisch ist und keine strenge Kausalkette zwischen Kristallpackung und Molekülasymmetrie herstellen kann. Man muß nicht nur die Wechselwirkungen innerhalb einer Faser, sondern auch noch die Kontakte der einzelnen Fasern untereinander und mit den Perchlorat-Anionen berücksichtigen. Aber auch bei eingehender Untersuchung aller van der Waals-Kontakte kann man wegen der Vielzahl der Freiheitsgrade keine exakte Korrelation zwischen dem unterschiedlichen Twistwinkel um die Brückenbindungen und der differierenden Konformation von A und B einerseits und

der Kristallpackung andererseits aufstellen. Zum Beispiel die Frage, ob die ebene Form des Acridinsystems oder die diderförmige bei gleicher Wechselwirkung mit der Umgebung (in Lösung!) vorliegt, ist letztlich über die Kristallstrukturanalyse nicht zu beantworten. Aus energetischen Gründen muß aber eine symmetrische Konformation des Kations in Lösung begünstigt sein. Die Energien, die zur asymmetrischen Deformation der hier vorliegenden Art erforderlich sind, müssen jedoch gering sein, da sie in der Größenordnung der van der Waalsschen Wechselwirkungsenergie liegen.

Bemerkenswert ist, daß der Einkristall nur aus einem der beiden enantiomorphen Kationen aufgebaut ist, obwohl die Lösung, aus der der Kristall gewonnen wurde, beide optischen Antipoden im Verhältnis 1 : 1 enthält. Die kristalline Substanz besteht also aus *Rechts*- und *Links*kristallen. Die Umwandlung der optischen Antipoden erfolgt in Lösung (Acetonitril) selbst bei -20° so schnell, daß keinerlei optische Aktivität nachweisbar ist. Auch in optisch aktivem Amylalkohol ist im Bereich der Farbbande keine Aktivität nachweisbar.

UV-Spektroskopische Untersuchungen

Die Farbstoffäden kann man im Sinne von *Scheibe*¹²⁾ als ein im Kristall eingefrorenes Polymer betrachten. Farbstoffpolymere des Pseudoisocyanins wurden schon eingehendst mit physikalisch-chemischen (bes. UV-spektroskopischen) Methoden untersucht. In diesem Zusammenhang untersuchten wir das UV-Spektrum eines Azamethincyaninkristalls. Zur Präparation von dünnen Schichten, wie sie für die Mikrospektrometrie notwendig sind, lösten wir auf einem Objektträger Substanz mit einem Tropfen Acetonitril. Die Kristallisation erfolgte langsam unter einem Deckglas. Schließlich erhielten wir Kristalle von einer Dicke zwischen 0.5 bis 2 μ , die für die schon früher beschriebenen Meßmethoden^{13,14)} geeignet waren. Die Kristalle zeigen gerade Auslöschung. Die Polarisation des Meßlichtes ist parallel bzw. senkrecht zur Längsrichtung (\vec{c} ?), die durch die lattenförmigen Kristallplättchen festgelegt wird, ausgerichtet. Die Kristallachsen konnten noch nicht eindeutig zugeordnet werden.

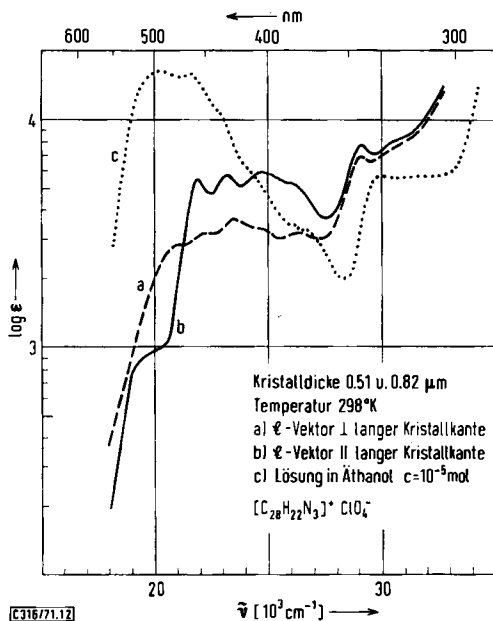
Aus dem Intensitätsverhalten (Abbild. 12) gegenüber polarisiertem Licht folgt, daß die langwellige Schulter bei 19600/cm einem anderen Elektronenübergang zuzuordnen ist wie die Bande um 21900/cm. Letztere Bande zeigt eine ausgeprägte Schwingungsstruktur mit Schwingungsquanten der Größe 1400 ± 100 /cm. Weitere Elektronenübergänge findet man bei 26500 und 29100/cm. Aus dem Spektrum folgt, daß in den Kristallen des Farbkations zwischen den Einzelmolekülen der Fäden keine Wechselwirkungen stattfinden, die denen vergleichbar sind, wie sie für die „Polymerenbande“ von Aggregaten des Pseudoisocyanins gefordert werden müssen.

Eine Polymerenbildung des Farbstoffes schon in konzentrierten Lösungen ist nicht auszuschließen. Versuche, die dazu notwendigen leichtlöslichen Farbsalze herzu-

¹²⁾ G. Scheibe, F. Haimertl und W. Hoppe, Tetrahedron Letters [London] 1970, 3067.

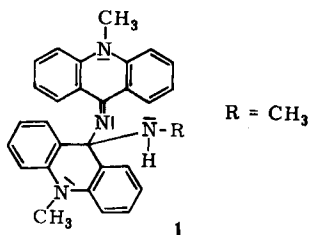
¹³⁾ V. Zanker und P. O. Dreyer, Z. angew. Physik 24, 151 (1968).

¹⁴⁾ V. Zanker und J. Preuß, Z. angew. Physik 27, 363 (1969).



Abbild. 12. Kristall- und Lösungsspektrum des Bis-[10-methyl-acridin(9)]-monoazamonomethincyanin-perchlorats

stellen, sind bisher an der außerordentlich großen Stabilität der als Zwischenstufen anfallenden Aminaddukte^{15,16)} **1** gescheitert. Andere Umwandlungsversuche sind im Gange.



Das Ziel unserer weiteren Untersuchungen ist eine eindeutige Korrelation von Kristall- und Lösungsspektrum.

Alle kristallographischen Rechnungen wurden an der IBM 360/91 des Institutes für Plasmaphysik in Garching, die PPP-Rechnungen an der TR 440 des Leibniz-Rechenzentrums in München durchgeführt.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemie und der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik für die Förderung unserer Arbeit.

¹⁵⁾ G. Scheibe, G. Buttgerit und E. Daltrozzo, *Angew. Chem.* **75**, 1023 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* **2**, 737 (1963).

¹⁶⁾ E. Daltrozzo und K. Gschwind, unveröffentlicht (1971).