

Eine Lösung in Cyclohexan (3:1) zeigt zwischen 20° und 40° keine Anomalität; von 45° an beginnt die Oberflächenspannung jedoch zuzunehmen und scheint ein Maximum bei etwa 70° ausbilden zu wollen, wo sie aber wegen der Nähe des Siedepunktes des Cyclohexans nicht weiter zu verfolgen ist. Auch das dielektrische Verhalten des Benzylalkohols zeigt in Cyclohexan bei tieferen Temperaturen keine Besonderheiten, während solche von 70° an sich vorzubereiten beginnen. Bei einem molaren Verhältnis 5:1 ist merkwürdigerweise die Oberflächenspannung zwischen 30° und 60° fast konstant.

Die Oberflächenspannung eines mit Wasser gesättigten Benzylalkohols ändert sich zwischen 30° und 50° kaum, während sie bei tieferen und höheren Temperaturen stark mit steigender Temperatur abfällt. Gegenüber dem reinen Benzylalkohol erscheint unterhalb 30° und oberhalb 45° die Oberflächenspannung infolge der Wasseraufnahme erhöht, im dazwischenliegenden Temperaturgebiet erniedrigt.

Oberflächenspannungen von Benzylalkohol in verschiedenen Lösungsmitteln.

Mol. C ₇ H ₈ O: Mol. Lösungsmittel	Benzylalkohol und Benzol.								
	15°	20°	25°	30°	35°	40°	45°	50°	60°
1:1	34.79	33.31	32.51	31.90	32.15	31.50	30.83	29.89	29.12
2:1	35.39	34.20	33.38	33.28	33.78	32.81	32.17	30.96	(54°)
3:1	36.94	35.73	35.46	35.33	35.93	33.71	32.98	31.90	31.16
∞	37.44	36.94	37.61	38.80	39.59	39.18	—	34.80	33.52

	Benzylalkohol und Toluol.								
1:1	33.11	32.37	31.63	31.16	30.76	30.22	30.15	30.09	28.95
3:1	34.32	33.58	33.24	32.64	32.51	32.57	32.04	31.30	29.75
5:1	36.80	—	35.33	—	34.72	34.79	34.12	33.92	32.84
10:1	37.88	37.39	36.87	36.33	36.47	35.86	35.26	34.86	33.98

	Benzylalkohol und Cyclohexan.								
3:1	31.63	30.36	29.55	28.95	28.34	27.67	27.40	27.54	28.21
5:1	32.64	31.43	31.03	30.91	30.96	30.85	30.56	30.42	30.42

Mit Wasser gesättigter Benzylalkohol.

C ₇ H ₈ O:H ₂ O	—	40.08	—	37.94	37.72	37.65	37.51	36.895	34.49
(molar)	—	3.25	—	2.55	2.35	2.15	—	1.7	—

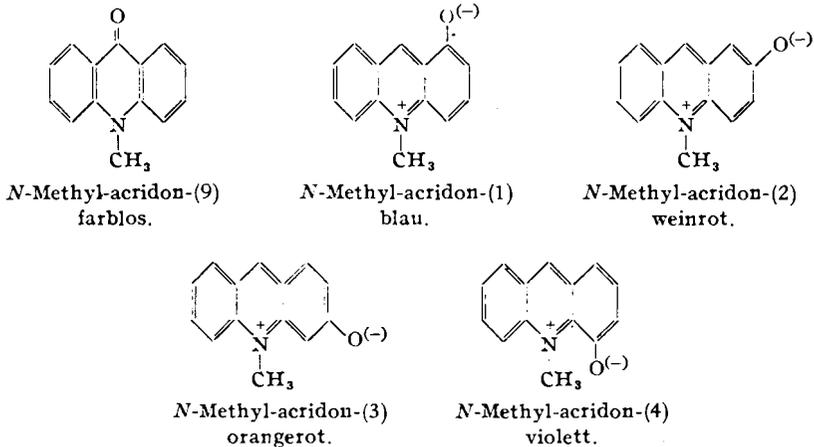
62. Siegfried Nitzsche: Die Absorptionsspektren der Isomeren des *N*-Methyl-acridons und die *N*-*N'*-Dimethyl-diacridonyle.

[Aus d. Institut f. Organ. Chemie und Biochemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena.]
(Eingegangen am 24. März 1944.)

In einer früheren Arbeit¹⁾ wurde über die Isomeren des schon lange bekannten *N*-Methyl-acridons-(9) berichtet. Diese Verbindungen stellen stark farbige, in Wasser lösliche neutrale Stoffe dar, während das *N*-Methyl-acridon-(9) selbst farblos und praktisch wasserunlöslich ist. Die wäßrigen Lösungen jener Isomeren zeigen je nach dem Sitz des Carbonyls in 1-, 2-, 3- oder 4-Stellung blaue (wenig nach Violett neigende), weinrote, orangerote oder violette

¹⁾ S. Nitzsche, B. 76, 1187 [1943].

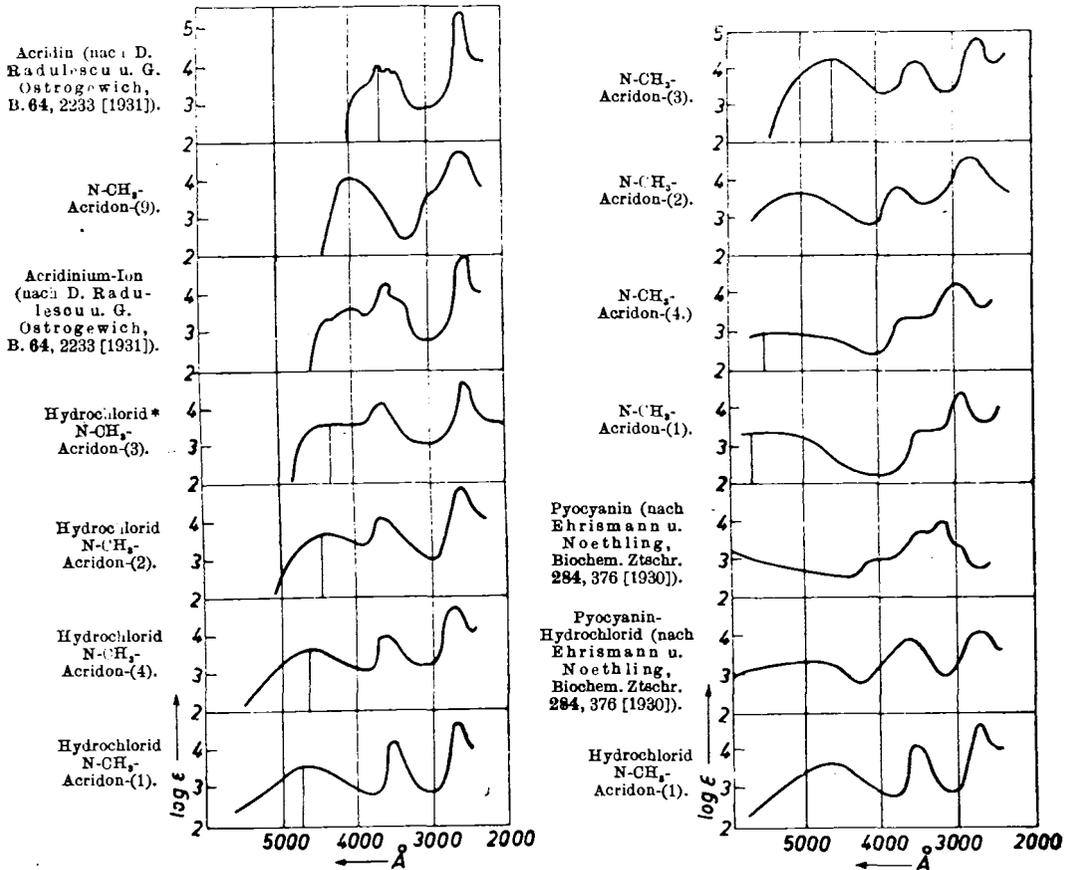
Farbe. Sie bilden schön krystallisierende wasserlösliche Salze, die in der gleichen Reihenfolge wie oben rot, altgold, goldgelb oder knallrot aussehen, während das in schönen gelben Nadeln krystallisierende Hydrochlorid des *N*-Methyl-acridons-(9) schon in verdünnter Salzsäure in *N*-Methyl-acridon zerfällt.



Es erscheint nun von Interesse, die sich zwischen den einzelnen Verbindungen ergebenden Übergänge nicht nur an den sich allmählich ändernden chemischen Eigenschaften und der Färbung im sichtbaren Gebiet zu beobachten, sondern auch die UV-Absorption zu verfolgen. Hierbei ergibt sich, daß vom Acridin ausgehend, eine Reihe von Spektren entsteht, die die frühere Annahme, daß das *N*-Methyl-acridon-(9) dem Typ eines Benzobetains entspricht, während die Isomeren stetig von diesem Typ eine Abweichung erfahren und sich immer mehr dem Polymethintyp nähern, zu bestätigen scheint. Betrachtet man die Spektren (s. Abbild. 1) im einzelnen von oben nach unten, so läßt sich folgendes feststellen: Der Übergang vom Acridin zum *N*-Methyl-acridon-(9) äußert sich in einer Verschmierung und Verschiebung des langwelligeren Absorptionsmaximums von 3500 Å nach 4000 Å und einer geringen Ausbuchtung bei 3000 Å.

Eine deutlichere Aufteilung der Spektren in 3 Maxima beobachtet man beim Übergang zu den Acridiniumsalzen. Das Maximum im kurzwelligen Teil der Spektren bewegt sich in der gegebenen Reihenfolge der Spektren nahezu gleichmäßig von etwa 2500 Å nach 3000 Å. Der molare Extinktionskoeffizient dieser Bande fällt dabei von etwa 300000 beim Acridin auf 20000 beim *N*-Methyl-acridon-(1). Das Maximum im langwelligeren Teil wandert in das sichtbare Gebiet, und zwar von 3500 Å nach 5500 Å. Das mittlere jedoch zeigt nur ein schwaches Pendeln um 3500 Å. Die molaren Extinktionskoeffizienten der beiden letzteren nehmen von etwa 10000 auf 3000 ab.

Interessant ist ferner der Übergang der Hydrochloride des *N*-Methyl-acridons-(1) und besonders des *N*-Methyl-acridons-(4) zur freien Base des *N*-Methyl-acridons-(3). Diese Erscheinung ist wohl kaum anders zu deuten, als daß die für die Absorption verantwortlichen Gruppen des *N*-Methyl-acridons-(1) bzw. -(4) eine rückläufige Veränderung erfahren, so daß sie wieder jenen des *N*-Methyl-acridons-(3) ähnlich werden.



* Die Lösungen der Salze wurden mit Salzsäure ungefähr auf pH 3–4, die der Basen mit NaOH etwa auf pH 10–9 gebracht.

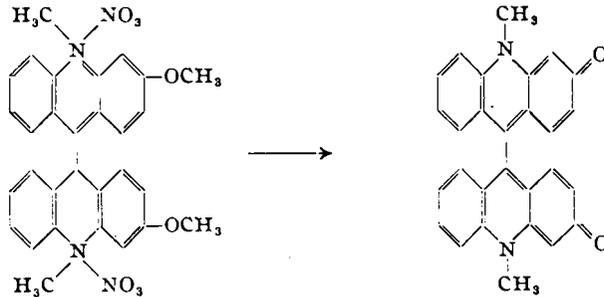
Abbild. 1. Lichtabsorption von Acridin, den isomeren *N*-Methyl-acridonen und deren Salz.n, von Pyocyanin- und Pyocyaninhydrochlorid.

Bekanntlich tritt bei Ersatz von CH durch N keine wesentliche Veränderung der spektralen Eigenschaften ein, zum Vergleich sind daher die Spektren des Pyocyanins und dessen Hydrochlorids und die des *N*-Methyl-acridons-(1) und dessen Hydrochlorids unmittelbar nebeneinander gezeichnet. Die Ähnlichkeit im Kurvenverlauf bestätigt auch hier die Erfahrung. Über einen Vergleich des biologisch interessanten Pyocyanins mit den entsprechenden Acridinverbindungen in biochemischer Hinsicht wird später berichtet werden.

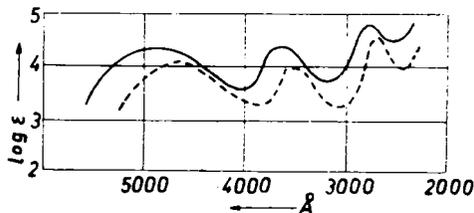
Absichtlich ist in der obigen Darstellung eine Zuordnung der einzelnen Banden zu einzelnen Chromophoren vermieden worden, da sich die Entwicklung über die Deutung der Absorptionsspektren noch im vollen Fluß befindet. Durch Verlagerung des Stickstoffatoms sowie durch Anfügen weiterer Ringe wird sich vielleicht ein weiterer Beitrag zur Klärung herbeiführen lassen.

II) Die *N,N'*-Dimethyl-diacridonyle-(9,9').

Im Rahmen dieser Betrachtung gewinnt eine weitere Klasse von Verbindungen Interesse, die durch Verknüpfung der isomeren *N*-Methyl-acridone in der 9-Stellung formal entstanden gedacht werden können. Die durch Chemiluminescenz ausgezeichneten *N,N'*-Dimethyl-diacridyliumsalze²⁾ erleiden beim Versetzen mit Alkali eine Disproportionierung³⁾, wobei sich das entsprechende Diacridon und *N*-Methyl-acridon bildet. Das 3,3'-Dimethoxy-*N,N'*-dimethyl-diacridyliumnitrat gibt unter diesen Bedingungen dagegen in glatter Reaktion unter Entmethoxylierung einen neuen Grundkörper, der in diesem Falle als *N,N'*-Dimethyl-3,3'-diacridonyl-(9,9') bezeichnet werden soll⁴⁾.



Die isomeren Methoxydiacridyliumsalze liefern die entsprechenden Diacridonyle erst beim Erhitzen mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure im Rohr, wobei beim 1,1'-Dimethoxy-Salz die Entmethoxylierung ganz besonders langsam verläuft. Die Farben und Eigenschaften jener Körper sind von denen der Isomeren des *N*-Methyl-acridons, bis auf ihre geringere Löslichkeit im Wasser, wenig verschieden. Die festen Stoffe stellen bis auf das *N,N'*-Dimethyl-3,3'-diacridonyl-(9,9'), das in schönen roten Krystallen kristallisiert, nahezu schwarze krystalline Pulver dar, deren wässrige Lösungen in der Reihenfolge



Abbild. 2. Lichtabsorption von *N*-Methyl-acridon-(3) - - - -
und *N,N'*-Dimethyl-3,3'-diacridonyl-(9,9') ———

nach dem Sitz der Carbonylgruppe (1,1', 2,2' usw.) blau, rotviolett, rot und violett sind. Zum Vergleich sind die Spektren des *N,N'*-Dimethyl-3,3'-diacridonyls-(9,9') und das des *N*-Methyl-acridons-(3) in Abbild. 2 wiedergegeben. Hierbei erkennt man eine nahezu gleichmäßige Verschiebung aller

²⁾ K. Gleu u. W. Petzsch, *Angew. Chem.* **48**, 57 [1935].

³⁾ Dissertat. Schaarschmidt, Jena 1938.

⁴⁾ S. a. K. Gleu u. S. Nitzsche, *Journ. prakt. Chem.* [2] **153**, 237 [1939].

Maxima nach längeren Wellen. Die Zahlenwerte von $\log \epsilon$ liegen bei den Maxima um 0,3 auseinander, d. h., es findet zwischen den beiden Ringen keine Konjugation statt, und die Absorption hat sich entsprechend der doppelten Molekülgröße verändert. Zum weiteren Vergleich seien noch folgende Werte angegeben: Die maximale Absorption im Sichtbaren bestimmt sich mit dem *Pulfrich*-Photometer bei den angeführten Verbindungen zu:

<i>N</i> -Methyl-acridon-(2)	500 μ
<i>N</i> -Methyl-9-phenyl-acridon-(2)	515 μ
<i>N.N'</i> -Dimethyl-2.2'-diacridonyl-(9.9')	540 μ
<i>N</i> -Methyl-acridon-(3)	470 μ
<i>N</i> -Methyl-9-phenyl-acridon-(3)	475 μ
<i>N.N'</i> -Dimethyl-3.3'-diacridonyl-(9.9')	480 μ

Die auffällig geringe Veränderung der Absorption erklärt sich aus der Tatsache, daß die Verbindungen keine Doppelbindung in der 9-Stellung zum Substituenten besitzen.

Beschreibung der Versuche.

Infolge der Ähnlichkeit der Diacridonyle mit den Isomeren des *N*-Methyl-acridons sind nicht alle Verbindungen rein dargestellt und analysiert worden, sondern man beschränkte sich auf Reagensglasversuche und obige Feststellungen. Zur chemischen Charakterisierung der Diacridonyle sowie der Isomeren des *N*-Methyl-acridons erschien das 3.3'-Diacridonyl-(9.9') besonders geeignet, so daß mit dieser Verbindung einige weitere Umsetzungen vorgenommen wurden.

N.N'-Dimethyl-3.3'-diacridonyl-(9.9'): Versetzt man eine Lösung von 500 mg 3.3'-Dimethyl-diacridyliumnitrat in 100 ccm Wasser mit der gleichen Menge siedender 2-*n*. Natronlauge, so scheidet sich eine z. Tl. kristallisierte rote Masse ab. Das abgesaugte Rohprodukt wird mit 25 ccm 2-*n*. HCl aufgekocht, unter der Leitung abgekühlt und der gelbe Niederschlag des Hydrochlorids abfiltriert. Letzterer wird in der nötigen Menge heißen Wassers gelöst und nach Filtration wie vorher mit 15 ccm heißer 2-*n*. NaOH versetzt. Während des Abkühlens scheidet sich das *N.N'*-Dimethyl-3.3'-diacridonyl-(9.9') in roten, stark metallisch glänzenden, flachen Blättchen ab. Es kristallisiert mit 4 Mol. H₂O. Das Krystallwasser wird im Vak. unter Dunkelfärbung abgegeben und an feuchter Luft quantitativ wieder aufgenommen.

$C_{28}H_{20}N_2O_2 + 4H_2O$ (488.5). Ber. C 68.85, H 5.78, N 5.74, 4H₂O 14.75.

Gef. „ 68.9, „ 5.8, „ 5.6, Gew.-Verl. im Vakuum-exsiccator (P₂O₅) 14.7.

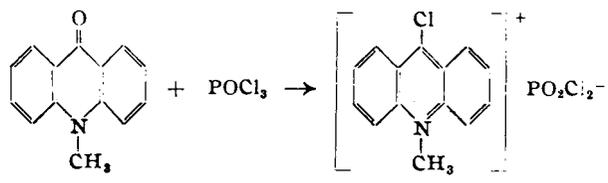
Mit Salzsäure bildet die Base ein in schönen goldgelben Blättchen kristallisierendes Hydrochlorid $C_{28}H_{20}N_2O_2, 2HCl + 2H_2O$. Besonders schön wird das Salz erhalten, wenn man das rohe Hydrochlorid in wenig heißem Wasser auflöst und in der Siedehitze auf einmal mit 2 ccm konz. Salzsäure versetzt.

$C_{28}H_{20}N_2O_2, 2HCl + 2H_2O$. (523.4). Ber. C 64.2, H 4.99, N 5.22, Cl 13.46.

Gef. „ 64.0, „ 5.1, „ 5.3, „ 13.5.

Verhalten der Base gegenüber Dimethylsulfat und Phosphor-oxychlorid: Erhitzt man die Base mit Dimethylsulfat auf dem Wasserbad, so bildet sich das 3.3'-Dimethoxy-diacridyliumsalz zurück, welches wieder die Eigenschaft der Chemiluminescenz in ammoniakal. Lösung mit Wasserstoffperoxyd zeigt.

In früheren Untersuchungen⁵⁾ war gezeigt worden, daß Acridon und *N*-Methyl-acridon mit Phosphoroxychlorid unter Bildung der entsprechenden Chloracridinium-dichlorphosphate reagieren. Diese Verbindungen zeichnen sich durch große Reaktionsfähigkeit aus, so daß sie in Folge ihrer leichten Zugänglichkeit gutes Ausgangsmaterial für die verschiedensten Umsetzungen sind.



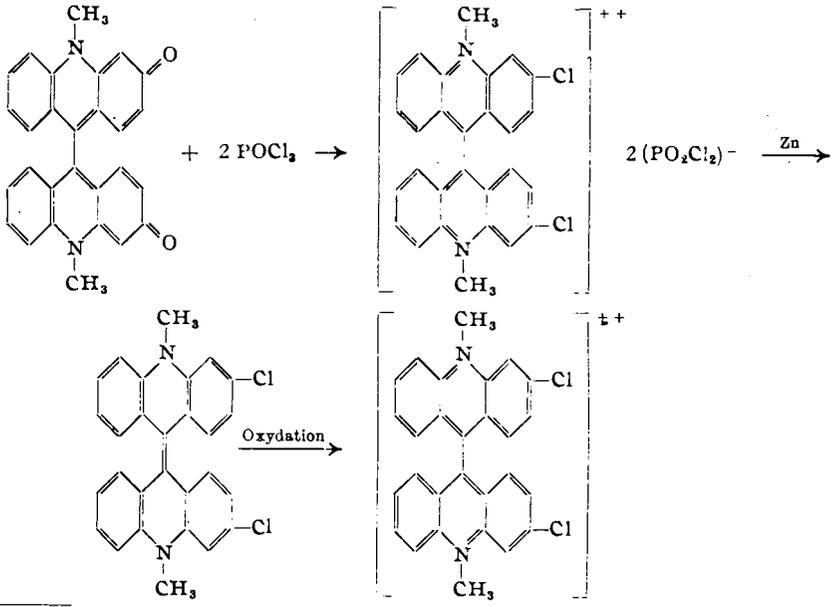
Erhitzt man die entwässerte Base mit Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad, so bildet sich eine grün fluoreszierende Lösung, aus der Äther, wie in den früheren Arbeiten beschrieben, auch hier das gelbe Dichlorphosphat abscheidet. Löst man das Reaktionsprodukt in Aceton auf, so scheidet sich bei Zusatz von wenig Zinkstaub das 3,3'-Dichlor-*N,N'*-dimethyl-diacridin ab, das aus Chlorbenzol umkrystallisiert den Schmelzpunkt von 320—325° zeigt.

$\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{Cl}_2$ (455.4).
 Ber. C 73.85, H 4.43, N 6.13, Cl 15.93. Gef. C 73.7, H 4.43, N 6.04, Cl 16.00.

Es sei betont, daß die übrigen Isomeren diese Reaktion, im besonderen Maße das 1-Isomere, nicht zeigen. Im letzteren Falle entstehen dunkle Produkte.

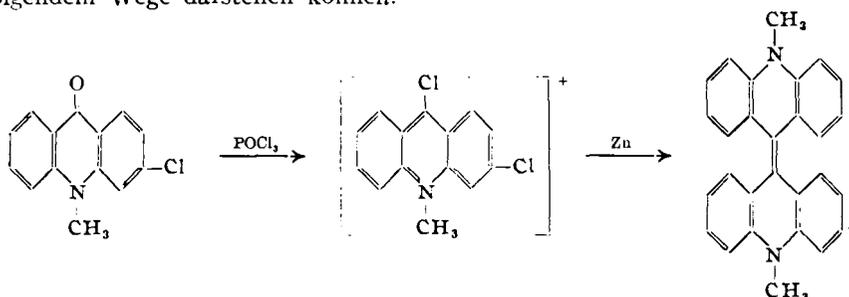
Erhitzt man das 3,3'-Dichlor-*N,N'*-dimethyl-diacridin mit 2-*n*. Salpetersäure, so geht alles in Lösung, und beim Abkühlen scheidet sich das 3,3'-Dichlor-*N,N'*-dimethyl-diacridylumnitrat ab.

$\text{C}_{24}\text{H}_{10}\text{ONCl}$ (243.7). Ber. C 68.99, H 4.14, Cl 14.55. Gef. C 69.00, H 4.1, Cl 14.5.



⁵⁾ K. Gleu, S. Nitzsche u. A. Schubert, B. 72, 1093 [1939].

Zum Beweis, daß es sich dabei tatsächlich um ein in der 3-Stellung chloriertes Acridiniumderivat handelt, haben wir die Verbindung auch auf folgendem Wege darstellen können.



Das 3-Chlor-*N*-methyl-acridon wird mit Phosphoroxychlorid zum 3.9-dichlor-*N*-methyl-dichlorphosphat umgesetzt, das mit Zink in Aceton-Lösung ganz wie bei den früheren Untersuchungen ausgearbeitet⁶⁾ zum Diacriden reduziert wird, und mit Salpetersäure das entsprechende Diacridylium Salz liefert. Durch Analyse und Schmelzpunkt ließ sich die Gleichheit der dabei erhaltenen Produkte mit denen aus 3.3'-Diacridonyl-(9.9') beweisen. Die ammoniakal. Lösung des 3.3'-Dichlor-diacridyliumsalzes gibt mit Wasserstoffperoxyd eine kräftige grüne Chemilumineszenz.

3-Chlor-*N*-methyl-acridon: Die bisher noch nicht beschriebene Verbindung wird ebenfalls in glatter Reaktion nach dem früher beschriebenen Verfahren⁷⁾ durch Zusammenschmelzen des entsprechenden 9-Chlor-acridins, in diesem Falle des 3.9-Dichlor-acridins⁸⁾, mit doppelter Menge Dimethylsulfat und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit der 10-fachen Menge kochenden Wassers erhalten. Aus Toluol kristallisiert die Verbindung in schönen weißen Nadeln vom Schmp. 172—173°, die alkohol. Lösung fluoresciert blau.

C₁₄H₁₀ONCl (243.7). Ber. C 68.99, H 4.14, Cl 14.55. Gef. C 69.00, H 4.1, Cl 14.5.

63. Alexander Müller und György Gál: Die Synthese des Diisohomogenols (Bis-[propenylphenoläther], X. Mitteilung)*).

[Aus d. Organ.- u. Pharmazeut.-chem. Institut d. Universität Budapest.]

(Eingegangen am 9. März 1944.)

In früheren Mitteilungen¹⁾ wurde durch oxydativen Abbau des Diisohomogenols bewiesen, daß dieser Verbindung die Struktur eines 5.6-Dimethoxy-2-methyl-3-äthyl-1-[3.4-dimethoxy-phenyl]-hydrindens (IX) zukommt. In der vorliegenden Arbeit wurde die Synthese versucht.

Unser erstes Ziel war die Synthese des aus Diisohomogenol erhältlichen roten Oxydationsproduktes²⁾, welches als 5.6-Dimethoxy-2-methyl-1-[3.4-di-

⁶⁾ K. Gleu u. S. Nitzsche, Journ. prakt. Chem. [2] **153**, 233 [1939].

⁷⁾ K. Gleu u. S. Nitzsche, Journ. prakt. Chem. [2] **153**, 223 [1939].

⁸⁾ K. Lehmsstedt u. K. Schrader, B. **70**, 838 [1937].

* IX. Mittel.: B. **77**, 325 [1944].

¹⁾ III. Mittel.: B. **76**, 855 [1943]; VII. Mittel.: B. **77**, 12 [1944].

²⁾ R. D. Haworth u. C. R. Mavin, Journ. chem. Soc. London **1931**, 1363; IV. Mittel.: B. **76**, 1061 [1943].