

FRITZ KRÖHNKE und HANS LUDWIG HONIG
NOTIZ ZUR KENNTNIS DER ACRIDINIUMSALZE

Aus dem Chemischen Institut der Justus Liebig-Universität Gießen
(Eingegangen am 25. Mai 1957)

Man kann Allyl- und Benzyl-acridiniumbromid unmittelbar aus den Komponenten darstellen.

ortho-Behinderte cyclische Basen erscheinen saurer, als es ihr Bau erwarten läßt. Sie sind elektrophile Angriff auf das basische Zentrum selbst durch das Proton schwerer zugänglich. Wohl am eindrucksvollsten zeigt das 2.6-Di-*tert*-butyl-pyridin¹⁾ diese relative Acidität: das Proton wird von dem Atom, das ihm das bindende Elektronenpaar zur Verfügung stellen kann, räumlich abgedrängt. Mit diesem Effekt hängt auch die erschwerte Quaternierung bei Chinolin, Acridin usw. zusammen. Soweit uns bekannt ist, wurden bei allen Untersuchungen über Acridiniumsalze stets die *N*-Methyl-Derivate herangezogen²⁾. Acridiniumsalze mit anderen Resten am Stickstoff scheinen bisher in keinem Fall durch Alkylierung von Acridin, sondern entweder aus *N*-Alkyl-acridonen mit Phosphorpentachlorid usw.³⁾ oder aus *N*-Alkyl-acridanen durch Oxydation⁴⁾ gewonnen worden zu sein. Ist schon die Quaternierung des Chinolins gegenüber der des Pyridins erheblich erschwert, so steigt der Widerstand im beiderseits *ortho*-behinderten Acridin außerordentlich. Selbst die Einwirkung von Jodmethan sowie Dimethylsulfat erfordert energischere Bedingungen als sonst, außer wenn man in Dimethylformamid arbeitet⁵⁾. Wir fanden nach vielen vergeblichen Versuchen, daß man Allyl- und Benzylbromid mit Acridin ohne Lösungsmittel bei 100° umsetzen kann. Man erhält über 90 % d. Th. an *N*-Allyl-, dagegen nach verlustreicher Reinigung nur 10 % d. Th. an *N*-Benzyl-acridiniumbromid, die beide unseres Wissens bisher nicht bekannt waren.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

N-Allyl-acridiniumbromid: 17.9 g (0.1 Mol) *Acridin* erhitzt man im Bombenrohr mit 12.1 g *Allylbromid* 4 Stdn. auf 100°. Danach schlämmt man in Äther auf, saugt ab und wäscht mit Äther: 27.6 g (91.5 % d. Th.) grünelbes Rohprodukt. Aus 60 Tln. Methanol kristallisieren goldgelbe Nadeln, die sich bei 210° unter Aufschäumen zersetzen. Die Substanz reizt nachhaltig die Schleimhäute der Atemwege.

[C₁₆H₁₄N]Br (300.2) Ber. C 64.02 H 4.70 N 4.67
Gef. C 63.82, 63.54 H 4.92, 4.66 N 4.76, 4.62

¹⁾ H. C. BROWN und B. KANNER, J. Amer. chem. Soc. **75**, 3865 [1953].

²⁾ H. DECKER erhielt jedoch aus 9-Phenyl-acridin mit Jodäthan quantitativ das quartäre Salz: Ber. deutsch. chem. Ges. **39**, 937 [1906]; vgl. C. GRAEBE und H. CARO, Liebigs Ann. Chem. **158**, 275 [1871].

³⁾ Vgl. I. G. FARBENINDUSTRIE A.-G., Engl. Pat. 450 254 (C. 1937 I, 384): *N*-Benzyl-acridiniumsalz aus *N*-Benzyl-acridon mit Phosphorpentachlorid. Ein Verfahren der Gewinnung aus Acridon durch Zink/Eisessig-Reduktion s. bei H. DECKER und G. DUNANT, Ber. deutsch. chem. Ges. **39**, 2720 [1906].

⁴⁾ Z. B. *N*-Phenyl-acridiniumchlorid aus *N*-Phenyl-acridan mit Jod in Alkohol: F. ULLMANN und R. MAAG, Ber. deutsch. chem. Ges. **40**, 2518 [1907].

⁵⁾ S. F. KRÖHNKE und H. L. HONIG, Chem. Ber. **90**, 2215 [1957], vorstehend.

Das entsprechende *Jodid*, mit Natriumjodid in Alkohol gefällt, bildet tiefrote Nadeln vom Zers.-P. 198° (Aufschäumen). Zahlreiche andere Versuche, Allyl-acridiniumsalze aus Acridin unmittelbar darzustellen, hatten ein schlechteres oder gar kein positives Ergebnis. Nach 5-wöchigem Aufbewahren der Komponenten in scharf getrocknetem Dimethylformamid waren nur etwa 24% d. Th. an Allyl-acridiniumbromid entstanden, das aber durch Acridin-hydrobromid verunreinigt war.

N-Benzyl-acridiniumbromid: 17.9 g (0.1 Mol) *Acridin* werden mit 17.1 g (0.1 Mol) *Benzylbromid* 4 Stdn. auf 100° im Bombenrohr erhitzt; man digeriert und wäscht danach mit viel Äther: 18.5 g. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus etwa 7 Tln. Methanol unter Verwendung von Tierkohle erhält man schließlich goldgelbe Würfel, die bei 209° (Zers.) schmelzen. Die Ausbeute an reinem Salz beträgt nur etwa 3.8 g (10% d. Th.). Verlust nach 3 stdg. Trocknen i. Vak. über P₂O₅: 7.8% = fast 1 Mol. Methanol; bei weiterem Erhitzen auf 150° bleibt dann das Gewicht konstant. An der Luft erfolgt auch nach Tagen keine Wiederaufnahme.

[C₂₀H₁₆N]Br (350.2) Ber. C 68.56 H 4.61 N 4.00 Gef. C 68.53 H 4.97 N 4.19

Das *Jodid* bildet aus Alkohol tiefrote Rhomboeder vom Schmp. 201–203° (Zers.).

Nach 6-wöchigem Stehenlassen von Acridin mit Benzylbromid in getrocknetem Dimethylformamid ließ sich nur Acridin-hydrobromid vom Schmp. 264° nachweisen.

FRITZ KRÖHNKE*) und ISOLDE VOGT

Über Pseudobasen, VI¹⁾

meta-SUBSTITUTIONEN IM CHINOLIN- UND ISOCHINOLINKERN
VON PSEUDOBASEN-ADDUKTEN

Aus dem Forschungsinstitut der Dr. A. Wander-A.G., ehem. Säckingen (Baden)
(Eingegangen am 25. Mai 1957)

Die Methyl- und Methylen-ke-ton-Addukte der Chinolinium- und Isochinolinium-Reihe lassen sich unter viel mildereren Bedingungen im Kern bromieren als die zugrunde liegenden Cyclammoniumsalze. Während aus Isochinoliniumbasen mit ω -Chlor-acetophenon Addukte entstehen, die also mit Säuren rückläufig spaltbar sind, wirkt es auf Chinoliniumbasen in Alkohol zumeist substituierend ein, *meta*-ständig zum Stickstoff, wie die Spaltung mit Eisessig/Bromwasserstoffsäure zeigt. — Es wird ein Weg zur Einführung der Methylgruppe in die *p*-Stellung des Chinolinkerns mit Hilfe von Malodinitril aufgezeigt.

In den salzartigen *Methyl- und Methylen-ke-ton-Addukten* der Chinolinium- und Isochinolinium-Reihe²⁾ sind die Stellungen 3 bzw. 4 des Kations gemäß I bzw. II negativiert: durch *kationisches Brom* werden sie schon in der Kälte substituiert, weitaus leichter als in (Iso-)Chinoliniumsalzen selbst. So gibt das Desoxybenzoin-

*) Jetzige Anschrift: Gießen (Lahn), Ludwigstr. 21, Chemisches Institut der Universität.

¹⁾ V. Mitteil.: F. KRÖHNKE und H. L. HONIG, Chem. Ber. **90**, 2215 [1957].

²⁾ F. KRÖHNKE und I. VOGT, Liebigs Ann. Chem. **600**, 211 [1956]. In den Formeln I und II sind die Reste R der Übersichtlichkeit halber in 4- bzw. 1-Stellung fixiert geschrieben.