

wäßr. *Perpropionsäure* hinzu. Dann wird noch 2 Stdn. bei 0° gerührt, das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und der zurückbleibende Sirup mit 35 ccm einer 10-proz. *Natriumacetat*-Lösung 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Zugabe von Aktivkohle wird die heiße Lösung filtriert. Beim Abkühlen des Filtrates kristallisieren 1.1 g (80 % d. Th.) Benzoxazon vom Schmp. 136° aus.

1.65 g *3-Methyl-benzoxazolthion*²⁾ werden wie zuvor behandelt; die nach dem Abkühlen des Filtrats erhaltene Substanz (0.7 g = 42 % d. Th.) ist unverändertes *3-Methyl-benzoxazolthion*, es enthält kein Benzoxazon.

2. *Abbau von Bis-benzoxazolthionyl-(2)-methan (XII)*: Eine Lösung von 3.14 g *XII* wird mit 11.2 g 50-proz. *Perpropionsäure* behandelt, wie unter 1. beschrieben. Man gewinnt 0.97 g (36 % d. Th.) Benzoxazon.

3. Beim Abbau von 3.14 g *Benzoxazolthionyl-(3)-benzoxazolthionyl-(2)-methan (XIII)*, wie unter 2. beschrieben, erhält man nach dem Umkristallisieren des Rohproduktes aus Wasser 0.45 g (17 % d. Th.) Benzoxazon.

VALENTIN ZANKER und WERNER SCHMID

DIE TIEFTEMPERATURSPEKTREN DER BASEN UND KATIONEN DES PYRIDINS, CHINOLINS, ACRIDINS, 2,3-BENZACRIDINS UND VORHERSAGE DER BANDENLAGEN FÜR DAS 2,3;6,7-DIBENZACRIDIN

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule München
(Eingegangen am 14. Mai 1957)

Die Tieftemperatur-Absorptionsspektren (-183°) der Basen und Kationen des Pyridins, Chinolins, Acridins und 2,3-Benzacridins im Alkohol-Äther-Lösungsmittelgemisch werden gemessen. Nach Struktur, Intensität und Lage wird in Anlehnung an das von PLATT für die Aromaten gegebene Elektronenmodell eine Klassifikation der Banden durchgeführt. Es wird festgestellt, daß bei den linearen N-Heterocyclen eine den Acenen ähnliche homologe Reihe der Spektren vorliegt, die besonders durch die Lockerung des Übergangsverbotes für die 1L_b -Bande und den Intensitätsrückgang der 1L_a -Bande gekennzeichnet ist. — Durch Auftragen der Lage der 1L_a -, 1L_b - und 1B_b -Banden für die 4 ersten Glieder dieser Reihe wird die Bandenlage für die drei wesentlichen Banden des 2,3;6,7-Dibenzacridins extrapoliert; einige Eigenschaften dieses noch nicht synthetisierten Stoffes werden angegeben.

In einer früheren Arbeit¹⁾ wurden die vom Sichtbaren bis ins UV nachgewiesenen Banden der Tieftemperaturspektren einiger wichtiger basischer Acridinfarbstoffe zu deuten und zuzuordnen versucht. Durch die successive Wegnahme der basischen Auxochrome an der relativ komplizierten aromatischen Farbstoffmolekel und den Übergang zum Acridin selbst, sowie durch die Entfernung der linear anellierten

¹⁾ V. ZANKER, Z. physik. Chem., Neue Folge, 2, 52 [1954].

Glieder, also durch den Übergang zum Chinolin und Pyridin, konnte über die Deutung der Spektren der heterocyclischen Grundkörper auch für diese vielatomigen heterocyclischen Molekeln ein Weg zur Klassifikation der Banden, insbesondere der langwelligen, aufgezeigt werden. Dabei wurde das von J. R. PLATT²⁾ für die Carbocyclen ausgearbeitete Elektronenmodell als Grundlage verwendet und auch die von ihm angegebene Symbolik für die Kennzeichnung der Elektronenübergänge beibehalten.

An Hand der Spektren des Pyridins, Chinolins und Acridins konnte damals nachgewiesen werden, daß in der heterocyclischen Reihe, ähnlich wie beim Benzol, Naphthalin, Anthracen, Tetracen usw., eine verwandte homologe Reihe auch bezüglich der spektroskopischen Daten dieser Verbindungen vorliegt. Mit der Anellierung eines weiteren Ringes treten keine neuartigen Elektronenzustände auf, sondern die das Spektrum bis ins kurzwellige UV beschreibenden Banden kehren alle wieder, wobei diese mit jedem weiteren Ringglied um einen für den jeweiligen Bandentyp verschiedenen Betrag nach längeren Wellen verschoben sind.

Nachdem so bei den Tieftemperaturspektren und der Deutung der Banden bei den ersten drei Gliedern eine bestimmte Ordnung erkannt war, erschien es interessant, das nächste Glied der Reihe, das linear anellierte 2.3-Benzacridin, nach den bisherigen Literaturangaben in spektroskopischer Reinheit zu synthetisieren und die Tieftemperaturspektren von Base und Kation zu ermitteln, um damit die erkannte Ordnung und Kennzeichnung der Banden für die verschiedenen Spektren weiterhin zu sichern. Es durfte erwartet werden, daß dann auch die spektralen Daten des folgenden Glieds, des noch unbekanntes 2.3;6.7-Dibenzacridins, angegeben werden konnten.

Neben diesen Untersuchungen am 2.3-Benzacridin wurde in der vorliegenden Arbeit die Messung der Spektren der Basen und Kationen des Pyridins, Chinolins und Acridins wiederholt, da die Auflösung bei der früher verwendeten Meßapparatur zur Ermittlung der Bandenstruktur im mittleren und kurzwelligen UV nicht ausreichend schien und von einer Nachmessung mit einem empfindlichen Photometer eine quantitativ bessere Wiedergabe in diesem Bereich erwartet werden konnte. Des weiteren sollten Polarisationsmessungen der Fluoreszenz an den für derartige Messungen geeigneten Gliedern, wie dem Acridin und 2.3-Benzacridin, durchgeführt und somit ein weiterer Beitrag für die Richtigkeit der Bandenzuordnung gegeben werden.

DARSTELLUNG UND DISKUSSION DER MESSERGEBNISSE

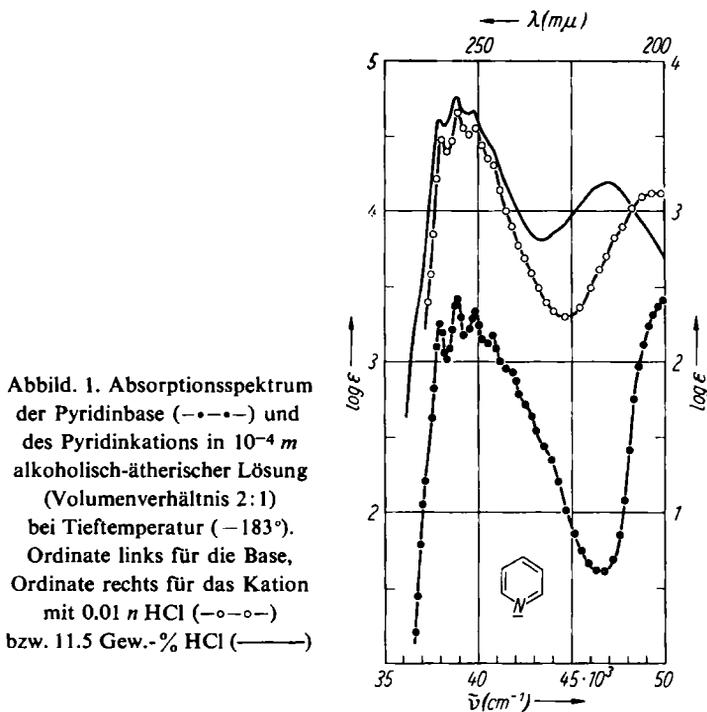
Die spektroskopischen Meßergebnisse sind alle in der von PESTEMER und SCHEIBE³⁾ vorgeschlagenen einheitlichen Darstellung, also $\log \epsilon$ gegen die Wellenzahl $\tilde{\nu}$ bzw. die Wellenlänge λ aufgetragen. Bei den zuerst diskutierten Einzeldarstellungen sind die Spektren der Kationen aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit um eine logarithmische Einheit erhöht.

In Abbild. 1 werden zunächst die mit besserer Auflösung ermittelten Spektren der *Pyridinbase* und des Kations gezeigt. Gegenüber der früheren Messung kommt jetzt bei der Pyridinbase die Struktur der längstwelligen Elektronenbande mit einer Kern-

²⁾ J. chem. Physics 17, 484 [1949].

³⁾ M. PESTEMER und G. SCHEIBE, Angew. Chem. 66, 553 [1954].

schwingungsfrequenz von ungefähr 950 cm^{-1} , die sicherlich wie beim Benzol einer totalsymmetrischen Schwingung zuzuordnen ist, deutlicher zum Ausdruck. Nach Bandenlage und Struktur ist diese Bande der längstwelligen des aromatischen Grundkörpers analog und muß, wie schon früher ausgeführt, nach der PLATTschen Klassifikation einem 1L_b -Übergang zugeordnet werden. Infolge der größeren Elektronenaffinität des Hetero-N-Atoms und der daraus resultierenden Symmetriestörung der



Abbild. 1. Absorptionsspektrum der Pyridinbase (---) und des Pyridinkations in 10^{-4} m alkoholisch-ätherischer Lösung (Volumenverhältnis 2:1) bei Tieftemperatur (-183°). Ordinate links für die Base, Ordinate rechts für das Kation mit 0.01 n HCl (---o---) bzw. 11.5 Gew.-% HCl (—)

Wellenfunktion wird im Vergleich zum Benzol die Intensität dieser Bande von $\log \epsilon = 2.3$ auf $\log \epsilon = 3.42$, also um über eine Zehnerpotenz erhöht. Die bei 37200 cm^{-1} liegende Inflexion läßt auf eine Vorbande der Intensität $\log \epsilon = 2.3$ schließen; es läßt sich wohl erst nach Fluoreszenzmessungen entscheiden, ob die bei 38000 cm^{-1} liegende Bandenspitze der reine $0-0$ -Übergang ist und die Vorbande zu einem Übergang von einem schwingenden Elektronengrundzustand zu einem schwingungslosen Elektronenanregungszustand gehört, also ein $1-0$ -Übergang ist.

Auch im übrigen spektroskopischen Verhalten ist das Absorptionsspektrum der Base der des Benzols sehr ähnlich, denn auch hier zeigt sich im Bereich von $47-49000\text{ cm}^{-1}$ ein steiler Anstieg zu einer neuen Bande, die bei der früheren Messung nicht ermittelt werden konnte und die jetzt sicher als 1L_a -Bande angegeben werden kann. Bei dieser Bande kann noch weiter erkannt werden, daß sie im Vergleich zu der des Benzols erniedrigt ist und im weiteren UV wahrscheinlich einen Maximalwert von $\log \epsilon = 3.5$ erreicht, während die des Benzols zu $3.8-3.9$ angegeben wird. Diese schon beim ein-

fachsten heterocyclischen Grundkörper nachgewiesene wechselseitige Intensitätsbeeinflussung der 1L_a - bzw. 1L_b -Banden — der Intensitätserhöhung der 1L_b -Bande steht die Erniedrigung der 1L_a -Bande gegenüber — ist für die richtige Zuordnung der längstwelligen Banden besonders wertvoll. Zugleich bestätigt diese Intensitätsabhängigkeit die von PLATT für die beiden Zustände gegebene Vorstellung, daß sie bezüglich der Zahl der Knoten identisch und nur bezüglich der Knotenlage der Wellenfunktion voneinander verschieden sind (Lage der Knoten in den Atomen bei den L_b -Zuständen und zwischen den Atomen bei den L_a -Zuständen). Dadurch sind diese beiden Zustände eng miteinander verknüpft, denn sowohl die Verschiebung der Knotenlage als auch die Amplitudenänderung durch elektrophile Substitution in oder am Ring verändert die Intensität wie auch den absoluten Betrag der Polarisierung, so daß nach sorgfältiger Ermittlung des Spektrums der jeweiligen Molekel gute qualitative Vorstellungen über Elektronendichteänderungen bzw. Symmetriestörungen des π -Elektronensystems möglich sind.

Zur Ermittlung des Spektrums des Pyridinkations wurden Lösungen mit verschiedenem HCl-Gehalt untersucht; es zeigte sich, daß beim Pyridin zur vollständigen Bildung des Ions ein höherer Säuregehalt als bei den homologen Gliedern notwendig ist. Aus den Zusammenstellungen der Basizitäten der N-Heterocyclen⁴⁾ kann entnommen werden, daß der pK_s -Wert des Pyridins (5.2–5.4) größer als der des Chinolins (5.0–5.1) ist und im Vergleich zu neueren Untersuchungen am Acridin⁵⁾ (5.6–5.7) das Pyridin eine ähnliche Basizität wie der tricyclische Körper haben sollte. Nach diesen Befunden müßte die Salzbildung bei einem 10–100fachen Überschuß erreicht sein.

Wie die Meßergebnisse zeigen, ist dies beim Pyridin in Alkohol-Äther bei Tieftemperatur jedoch nicht der Fall. Der HCl-Gehalt wurde deshalb bis auf über 10% erhöht, und das bei dieser hohen Säurekonzentration ermittelte Spektrum kann als das des Kations angesehen werden. Aus der Abbild. 1 ist dazu ersichtlich, daß die Lage der längstwelligen 1L_b -Bande unverändert bleibt, die Feinstruktur bei der Anlagerung des Protons zurückgeht und zugleich die Bandenintensität von $\log \epsilon = 3.4$ auf 3.75 ansteigt. Dies hat den Intensitätsrückgang der 1L_a -Bande auf $\log \epsilon = 3.2$ zur Folge. Zugleich verschiebt sich diese Bande beträchtlich nach längeren Wellen; aus der Maximumlage bei 47000 cm^{-1} und dem zunehmenden Übergangsverbot ist zu entnehmen, daß der 0–0-Übergang dieser Bande bei wesentlich kleineren Wellenzahlen, etwa im Bereich von 42000 cm^{-1} – 43000 cm^{-1} zu suchen ist.

Die gezeigten spektroskopischen Meßergebnisse für die beiden Formen des Pyridins stimmen mit neueren Messungen anderer Autoren⁶⁾ bezüglich Intensität und Lage der längstwelligen Banden sehr gut überein und somit kann das Spektrum bis 50000 cm^{-1} als gesichert angesehen werden. Frühere Untersuchungen⁷⁾ sind damit überholt, denn

⁴⁾ Z. B. C. D. HODGMAN, Handbook of chemistry and physics, 34. edition, Chemical Rubber publ. Co. 1952–1953, Cleveland/Ohio; B. E. CONWAY, Electrochemical data, Elsevier publ. Co. 1952, London.

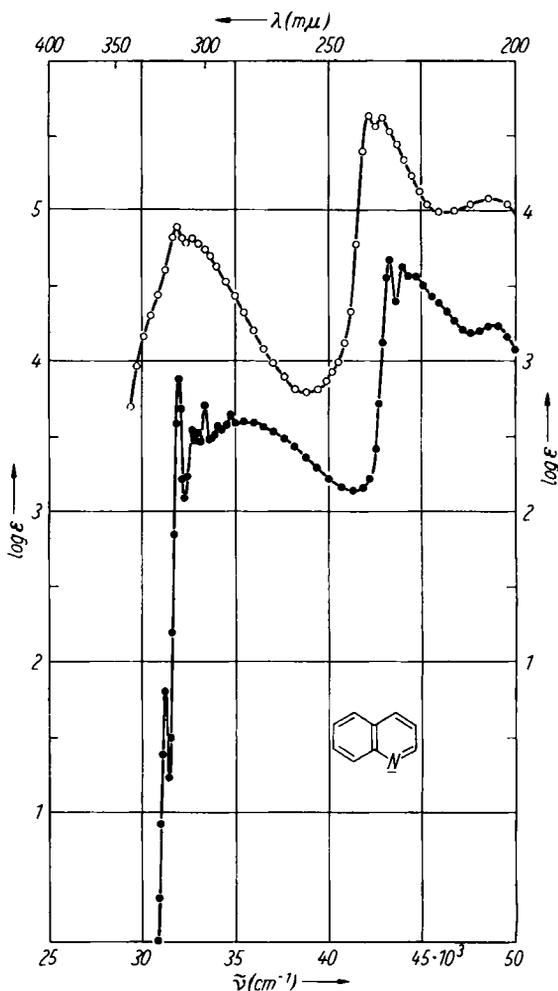
⁵⁾ H. H. PERKAMPUS und Th. RÖSSEL, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **60**, 1102 [1956].

⁶⁾ Z. B. M. L. SWAIN, A. EISNER, C. F. WOODWARD und B. A. BRICE, J. Amer. chem. Soc. **71**, 1341 [1949].

⁷⁾ S. MENCZEL, Z. physik. Chem., Abt. A **125**, 161 [1927].

das damals ermittelte Spektrum scheint eher dem Chinolin oder einem seiner Derivate anzugehören.

Abbild. 2 zeigt die Spektren der *Chinolinbase* und des Kations. Die Zuordnung der Banden und die Analyse des Absorptionsbildes im Bereich von $30000\text{--}40000\text{cm}^{-1}$ wurde in der früheren Arbeit bereits durchgeführt. Hier sei nochmals auf die besonders charakteristische Feinstruktur der 1L_b -Bande, die Vergrößerung der das Absorptionsbild bestimmenden Schwingungsfrequenz von 950 auf 1400cm^{-1} und den weiteren Intensitätsanstieg dieser Bande auf $\log \epsilon = 3.9$ bei der Chinolinbase hingewiesen.



Abbild. 2.

Absorptionsspektrum der Chinolinbase (—•—•—) und des Chinolinkations (o—o—o) in $10^{-4} m$ alkoholisch-ätherischer Lösung (Volumenverhältnis 2:1) bei Tieftemperatur (-183°). Ordinate links für die Base, Ordinate rechts für das Kation mit $0.01 n \text{ HCl}$

Die bessere Auflösung der jetzigen Meßapparatur hat auch weitere kombinierte Schwingungen von $750\text{--}1050\text{cm}^{-1}$ nachzuweisen erlaubt; besonders konnte mit vergrößerter Schichtdicke eine Vorbande von $\log \epsilon = 1.8$ bei 31200cm^{-1} ermittelt und das Meßergebnis auch für größere Konzentrationen bestätigt werden. Diese

Bande entspricht sicher der Vorbande bei der Pyridinbase. In diesem Falle kommt sie besonders gut zum Ausdruck, da die Gesamtstruktur der Bande des 1L_b -Übergangs bedeutend besser ausgeprägt ist. Infolge der sich kurzweilig anschließenden Überlagerung des wenig strukturierten 1L_a -Übergangs geht diese Struktur schon im 2. Schwingungsterm zurück und verschwindet ab 35000 cm^{-1} .

Auch die 1B_b -Bande, die bei 43000 cm^{-1} liegt, ist in der Wiedergabe der Struktur nun bedeutend verbessert. Es kehren dieselben Schwingungsfrequenzen wie bei der 1L_b -Bande mit etwas veränderter Intensitätsfolge wieder. Die Frequenz von 750 cm^{-1} tritt besonders hervor. Am Ende des Meßbereichs liegt bei 48500 cm^{-1} noch eine weitere Elektronenbande, doch ist deren Zuordnung vorläufig unbestimmt. Der 1B_a -Übergang ist es sehr wahrscheinlich nicht, da dieser intensitätsschwach zu erwarten ist und vor der 1B_b -Bande gelegen sein dürfte.

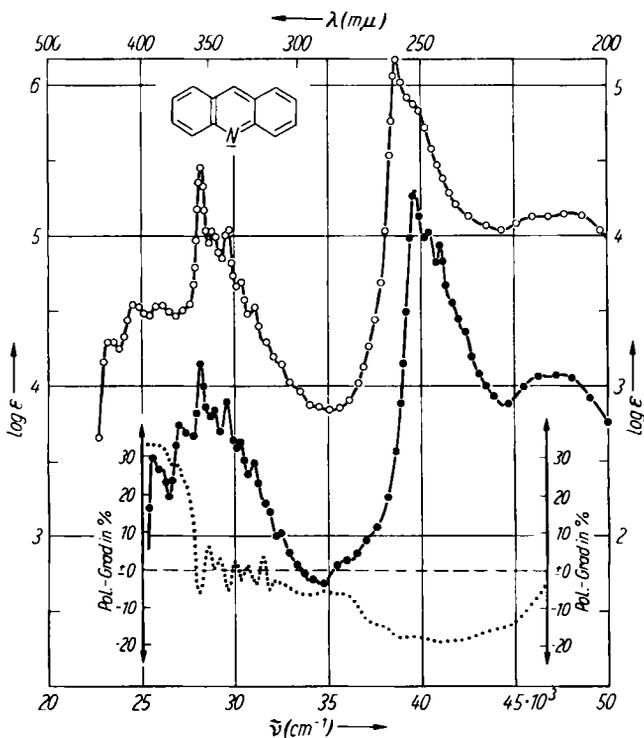
Die schon beim Pyridin beobachtete starke Verschiebung der unstrukturierten 1L_a -Bande bei der Anlagerung des Protons ist hier von ähnlicher Größe und bedingt durch die weitgehende Überlagerung mit der 1L_b -Bande das eigenartige Absorptionsspektrum des Chinolinkations im Spektralbereich von $29000\text{--}37000\text{ cm}^{-1}$. Die Lage der 1L_b -Bande bleibt mit dem intensivsten Übergang bei der Anlagerung des Protons wiederum praktisch unverändert bei 31950 cm^{-1} stehen. Eine genaue Angabe der Lage der 1L_a -Bande ist jedoch aus den vorliegenden spektroskopischen Daten allein nicht möglich. Die Vorbande bei 30000 cm^{-1} deutet wohl auf einen $0\text{--}0$ -Übergang dieser Bande hin, doch dürften erst Fluoreszenzpolarisations- und Fluoreszenzmessungen selbst eine weitere Sicherung dieses Hinweises erbringen.

Abbild. 3 zeigt die neuen Meßergebnisse am *Acridin* und seinem Kation. Auch dafür ist die Zuordnung für die längstwelligsten Banden bereits erfolgt; hier genügt der Hinweis auf die Lagekonstanz der 1L_b -Bande bei 28150 cm^{-1} und auf den im Vergleich zum Chinolin vergrößerten Intensitätsanstieg auf $\log \epsilon = 4.15$ bei der Base bzw. 4.45 beim Kation für die intensivste Bande des längstwelligsten Übergangs. Die mit dem Elektronenübergang gekoppelten Kernschwingungen sind mit 700 und 1400 cm^{-1} denen des Chinolins analog; eine vorher mit $1000\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ auftretende Schwingung ist hier nicht nachweisbar. Die 1L_a -Bande verschiebt sich von 25500 cm^{-1} nach 23200 cm^{-1} beim Übergang von der Base zum Kation. Der Anstieg der 1L_b -Bande wird von einem Rückgang der 1L_a -Bande begleitet.

Zur weiteren Sicherung der abgeleiteten Zuordnung wurde für die Acridinbase das Fluoreszenzpolarisationspektrum ermittelt. Das Ergebnis dieser Messungen ist in Abbild. 3 unten eingetragen. Aus dem Polarisationsverlauf ist dabei ersichtlich, daß die ermittelte Klassifizierung durch dieses Meßergebnis^{b)} eine weitere Bestätigung erhält. Der Polarisationsgrad ist beim Beginn der 1L_a -Bande mit 35% stark positiv, fällt dann beim Übergang in die höheren Schwingungen des ersten Elektronenübergangs erst langsam und bei Annäherung an die 1L_b -Bande sehr steil ab und erreicht im Maximum der 1L_a -Bande ein negatives Maximum von 8% . Daran schließt sich eine wellige Polarisationsstruktur ähnlich der des Absorptionsspektrums an und schließ-

^{b)} Diese Ergebnisse der Fluoreszenzpolarisationsmessung wurden zusammen mit F. GUNDEL erzielt; sie wurden neuerdings mit M. HELD nochmals kontrolliert und bestätigt.

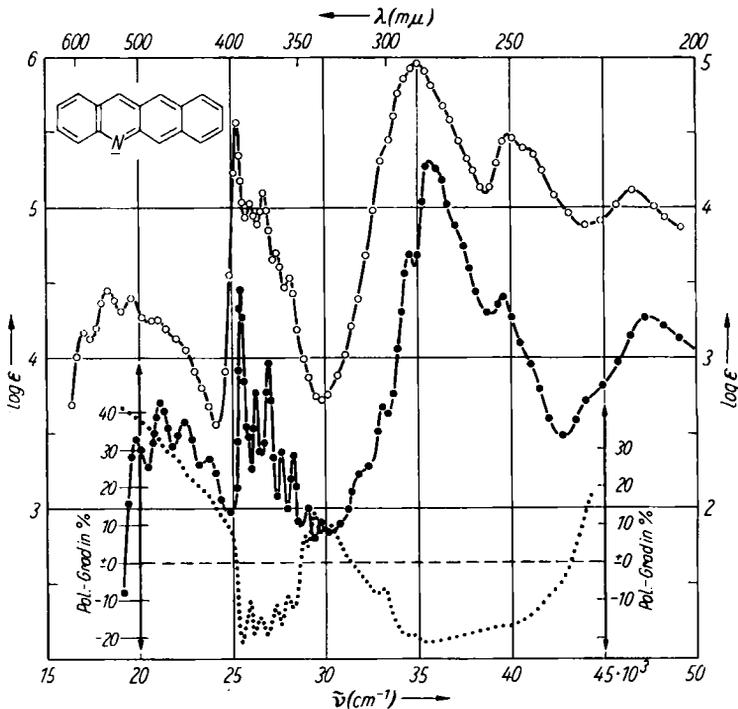
lich wird in der intensiven 1B_b -Bande mit 15% wiederum ein negatives Maximum erreicht. Damit ist die bisherige Zuordnung der beiden längstwelligen und der im UV gelegenen Bande als richtig bewiesen.



Abbild. 3. Absorptionsspektrum der Acridinbase (—•—•—) und des Acridinkations (—○—○—) in $10^{-4} m$ alkoholisch-ätherischer Lösung (Volumenverhältnis 2:1) bei Tieftemperatur (-183°). Ordinate links für die Base, Ordinate rechts für das Kation mit 0.01 n HCl. (····) Polarisationspektrum der Acridinbase

Die Spektren des 2,3-Benzacridins schließlich zeigt Abbild. 4. Durch Vergleich mit dem vorhergehenden Acridin ist die Zuordnung für die längstwellige 1L_a -Bande bei 19800 cm^{-1} (Base) bzw. 17000 cm^{-1} (Kation) und die 1L_b -Bande bei 24450 bzw. 24300 cm^{-1} ohne Zweifel gegeben. Die beiden längstwelligen Banden sind bereits so weit voneinander getrennt, daß die Strukturunterschiede der 1L_a - und 1L_b -Bande sehr deutlich zum Ausdruck kommen. Wie vorher, so nimmt auch hier die Bandenstruktur beim Übergang zum Ion ab. Die Lage der 1L_b -Bande wird dabei um 200 cm^{-1} nach längeren Wellen verschoben. Bei 35600 cm^{-1} zeigt die 2,3-Benzacridinbase die sehr intensive 1B_b -Bande ($\log \epsilon = 5.3$) und zwei als Inflexionen angedeutete kurzwellige Schwingungsbegleiter. Auf der langwelligen Seite treten deutlich 2 Maxima mit 1400 cm^{-1} Abstand und eine noch schwächere Vorbande auf. Für diese 3 Banden ist vorläufig noch fraglich, ob die letztere einem $n-\pi$ -Übergang und die beiden folgenden Banden bei 33150 und 34550 cm^{-1} einem neuen Elektronenübergang zuzuordnen sind.

Nach der kurzwelligen Seite folgen bei 39 550 und 47 200 cm^{-1} noch zwei weitere Elektronenbanden, vielleicht liegt eine dritte bei 44 000 cm^{-1} , doch kann über deren Zuordnung vorläufig keine sichere Aussage gemacht werden.



Abbild. 4. Absorptionsspektrum der 2.3-Benzacridinbase (—•—•—) und des 2.3-Benzacridinkations (—○—○—) in $10^{-4} m$ alkoholisch-ätherischer Lösung (Volumenverhältnis 2:1) bei Tieftemperatur (-183°). Ordinate links für die Base, rechts für das Kation mit $0.01 n HCl$. (.....) Polarisationsspektrum der 2.3-Benzacridinbase

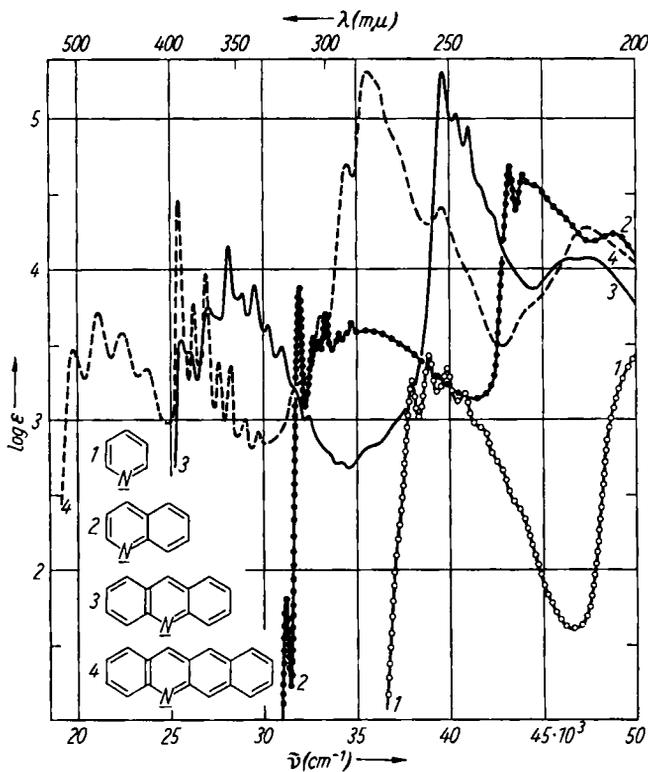
Wie allgemein bei den Heterocyclen beobachtet, so ist auch hier das Spektrum des Kations dem der Base sehr ähnlich. Interessant ist jedoch beim 2.3-Benzacridin der Intensitätsrückgang der 1B_b -Bande auf $\log \epsilon = 4.95$ unter geringer langwelliger Verschiebung. Damit im Zusammenhang werden die langwelligeren Vorbanden deutlich angehoben, und es hat den Anschein, als ob bei der 1B_a - und 1B_b -Bande ein ähnliches Wechselspiel der Intensitäten wie bei den beiden längstwelligen Banden vorliege. Für einen endgültigen Entscheid ist das vorliegende Ergebnis noch nicht ausreichend, doch deutet manches darauf hin, daß bereits begonnene Untersuchungen an substituierten Benzacridinen einen weiteren und umfassenderen Hinweis sowohl für das Vorliegen eines derartigen Zusammenhangs als auch für die Lage der 1B_a -Bande liefern können.

Auch für die Benzacridinbase ist als weiterer Beweis für die Bandenzuordnung eine Messung der polarisierten Fluoreszenz durchgeführt worden. In Abbild. 4 ist unten der Polarisationsverlauf im Gebiet der Fluoreszenzerregung von 19 000–44 000 cm^{-1} dargestellt. Daraus läßt sich entnehmen, daß der Polarisationsgrad zweimal von

positiv nach negativ wechselt und die negativen Maximalwerte in den Maxima der 1L_b - und 1B_b -Bande erreicht werden. Der zwischen 1L_b - und 1B_b -Bande liegende Wechsel des Polarisationsgrades nach positiv beweist für das 4-gliedrige Ringsystem im Bereich um 30000 cm^{-1} einen weiteren, im Absorptionsspektrum nicht deutlich zum Vorschein kommenden Elektronenzustand. Das Polarisationspektrum gibt weiterhin darüber Auskunft, daß in diesem Bereich ein in gleicher Richtung wie der 1L_a -Zustand polarisierter Elektronenübergang liegen muß, und dieser kann nach der von PLATT gegebenen Klassifikation nur ein a -Zustand, also der 1B_a -Zustand sein.

ZUSAMMENFASSUNG DER MESSERGEBNISSE UND SCHLUSSBETRACHTUNG

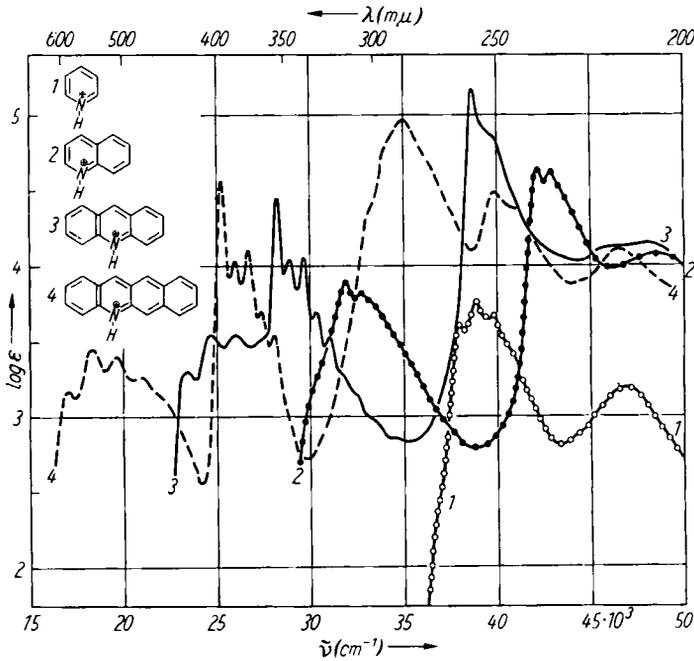
In den Abbild. 5 und 6, in welchen die Spektren der Basen und Kationen der vier ersten Glieder der N-heterocyclischen Reihe zusammengefaßt sind, ist die vom Pyridin ab mit der jeweiligen Anellierung eines weiteren Ringes nachweisbare langwellige



Abbild. 5. Absorptionsspektren der Pyridinbase (Kurve 1 $-\circ-\circ-$), der Chinolinbase (Kurve 2 $-\bullet-\bullet-$), der Acridinbase (Kurve 3 $-\text{---}$), der 2.3-Benzacridinbase (Kurve 4 $-\text{---}$) in 10^{-4} m alkoholisch-ätherischer Lösung (2:1) bei -183°

Bandenverschiebung sehr deutlich zu verfolgen. Man erkennt das Auftreten von Farbe mit dem Hereinrücken der Banden über 25000 cm^{-1} . Besonders gut zu beobachten

ist das wesentlich raschere Hereinrücken der beim Pyridin noch an zweiter Stelle liegenden 1L_a -Bande nach kleineren Wellenzahlen; beim Chinolin hat sie die 1L_b -Bande schon erreicht, und bei den höheren Gliedern hat die 1L_a -Bande die 1L_b -Bande bereits überholt und ist dann für die Farbe dieser Verbindungen bestimmend. In diesen Abbildungen kommt besonders der Unterschied in der Struktur und der Intensität dieser längstwelligen Banden zum Ausdruck, und beim Vergleich der Spektren der Basen und Kationen ist auch zu ersehen, daß die letzteren durch den Eintritt des Protons geringere Struktur aufweisen.



Abbild. 6. Absorptionsspektren des Pyridinkations (Kurve 1 $\circ-\circ-\circ$), des Chinolinkations (Kurve 2 $- \cdot - \cdot -$), des Acridinkations (Kurve 3 —), des 2,3-Benzacridinkations (Kurve 4 ---) in $10^{-4} m$ alkoholisch-ätherischer Lösung (2:1) bei -183°

Trägt man nun die für die verschiedenen Molekeln ermittelten und bei Überlagerungen abgeschätzten Lagen der drei wesentlichen Banden der Spektren gegen die Ringzahl auf (s. Abbild. 7 und 8), dann läßt sich durch die Extrapolation des Kurvenverlaufs die Lage der wesentlichen Banden des 2,3;6,7-Dibenzacridins, dessen Synthese noch nicht gelungen ist, ermitteln. Bei dieser pentacyclischen Base ist demnach die längstwellige 1L_a -Bande bei $16200\text{ cm}^{-1} = 6180\text{ \AA}$ zu erwarten, wonach diese Molekel, ähnlich dem carbocyclischen Pentacen, ein violettblauer Stoff sein muß. Die Lage der feinstrukturierten 1L_b -Bande kann zu $23500\text{ cm}^{-1} = 4250\text{ \AA}$ angegeben werden; sie reicht mit ihrem kurzwelligen Anteil schon in den sichtbaren Bereich, und die Bande liegt mit 7300 cm^{-1} Abstand soweit von der 1L_a -Bande entfernt, daß praktisch keine Überlagerung mit dieser stattfindet und somit sowohl die Bandenstruktur

als auch die Polarisation eindeutig analysiert werden könnten. Auch die zu erwartende Lage der 1B_b -Bande bei $32200\text{ cm}^{-1} = 3100\text{ \AA}$ ist soweit im mittleren UV, daß zwischen den beiden Banden ein tiefes Minimum zu erwarten ist, wenn nicht, wie bei den vorausgehenden Vertretern dieser Reihe, dem Benzacridin und Acridin, die noch nicht identifizierte 1B_a -Bande im Zwischenbereich liegt. Auf alle Fälle würde auch für den

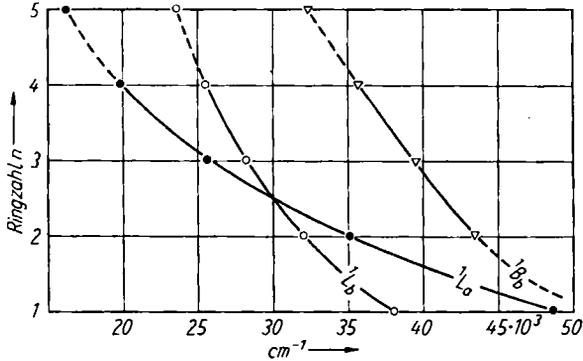


Abbildung 7. Bestimmung der Lage für die 1L_a -, 1L_b - und 1B_b -Bande der 2.3;6.7-Dibenzacridinbase

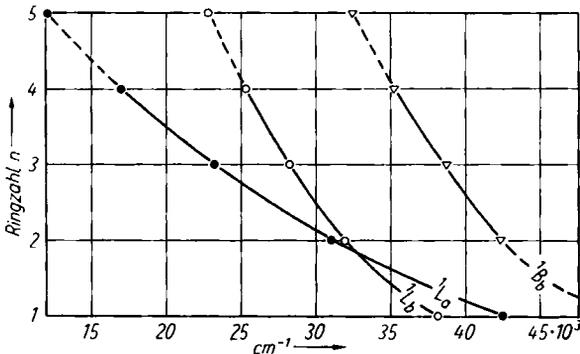


Abbildung 8. Bestimmung der Lage für die 1L_a -, 1L_b - und 1B_b -Bande des 2.3; 6.7-Dibenzacridinkations

Entscheid über die Zuordnung dieser letzteren Bande eine Aufklärung vom linearen Dibenzacridin zu erwarten sein.

Beim Kation dieses Dibenzacridins ist die Lage der 1L_b - und 1B_b -Bande aus der Extrapolation der Abbild. 8 an ähnlicher Stelle wie bei der Base zu erwarten. Die 1L_b -Bande dürfte maximal 500 cm^{-1} nach längeren Wellen verschoben sein, und bei der 1B_b -Bande müßte eine hypsochrome Verschiebung von ähnlicher Größe erwartet werden. Die Farbe des Kations wird durch die langwellige Verschiebung der 1B_a -Bande ins kurzwellige Ultrarot auf $12600\text{ cm}^{-1} = 7950\text{ \AA}$ und das Hereinragen der 1L_b -Bande ins Sichtbare bestimmt; sie dürfte für Lösungen grün bis gelbgrün sein. Wahrscheinlich wird das Kation ähnliche Stabilitätseigenschaften wie die nächsthöheren Glieder der Acenreihe, also wie das Hexacen oder Heptacen haben.

Diese zu erwartende Instabilität, verbunden mit den bereits an den niedrigeren Gliedern, dem Benzacridin, Acridin und Chinolin beobachteten Veränderungen der Basen bei Einwirkung des Lichtes, dürften einige der Ursachen sein, daß die Synthese dieses Stoffes bisher nicht gelungen ist. Sehr wahrscheinlich hängt die Instabilität mit dem mit zunehmender Ringzahl rasch absinkenden energetischen Niveau des Singulett-Fluoreszenz- oder richtiger mit dem in ähnlicher Weise abfallenden und noch längerwellig liegenden phosphoreszierenden Triplettzustand zusammen. Wenn der Energieunterschied zwischen Singulettgrund- und Triplettgrundzustand so klein geworden ist, daß dieser letztere Zustand schon durch die thermische Energie besetzt werden kann, dann dürfte nach den bisher an den Acridinfarbstoffen gewonnenen Erkenntnissen über die Instabilität der phosphoreszierenden Triplettzustände das Verhalten der höheren cyclischen Systeme wohl verständlich sein. Genauere Aussagen können darüber erst gemacht werden, wenn die Lage dieser Zustände spektroskopisch nachgewiesen oder errechnet und die Besetzungswahrscheinlichkeit für die in Frage kommenden Temperaturen angegeben werden kann.

Dem Institutsvorstand, Herrn Prof. SCHEIBE, danken wir bestens für sein förderndes Interesse, der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für die Bereitstellung apparativer Hilfsmittel und dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE für die Gewährung einer Forschungsbeihilfe.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

2,3-Benzacridin: In Anlehnung an die Vorschrift von ALBERT und Mitarbb.⁹⁾ wurde 3-Hydroxy-naphthoesäure-(2) mit Anilin bei 200° kondensiert und das mitentstehende Hydroxy-naphthoesäureanilid von der 3-Anilino-naphthoesäure abgetrennt. Letztere wurde vorsichtig mit POCl₃ übergossen und nach Erhitzen zum tiefvioletten 11-Chlor-2,3-benzacridon hydrolysiert. Nach chromatographischer Abtrennung der Verunreinigung wurde das orangegelbe Produkt umkristallisiert, unter Zusatz von Natronlauge in siedendem Alkohol gelöst und unter Einleiten von Stickstoff mit Natriumamalgam zum Acridin reduziert. Dieses wurde in FeCl₃-Lösung suspendiert und durch 2stdg. Kochen zum rotvioletten Salz des 2,3-Benzacridins dehydriert. Nach mehrmaligem Umwandeln in die Base mit Natronlauge oder Ammoniak und Ausfällen des Salzes mit Salzsäure in benzolischer Lösung wurde 2,3-Benz-acridin aus Heptan in orangefarbenen Blättchen vom Schmp. 227° gewonnen.

Pyridin und *Chinolin* (reinst „Merck“) wurden, wie l. c.¹⁾ angegeben, über das Perchlorat mehrmals umkristallisiert, daraus die freien Basen hergestellt, diese getrocknet und i. Vak. destilliert. *Acridin* (rein „Schuchardt“) wurde chromatographisch über Al₂O₃ gereinigt, zweimal aus Hexan umkristallisiert und i. Hochvak. getrocknet.

Eingewogen wurden jeweils die lösungsmittelfreien Basen. Die Kationen wurden daraus durch Zusatz einer zur Salzbildung ausreichenden Menge Salzsäure in Lösung dargestellt. Die Herstellung der Alkohol-Äther-Lösung mit 11,5 % HCl erfolgte durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in das gekühlte Lösungsmittelgemisch.

Die zur Tieftemperaturmessung verwendeten Lösungsmittel Äthanol und Äther wurden, wie früher angegeben, gereinigt¹⁰⁾.

Die Absorptionsspektren wurden mit dem Zeiß-Spektrenphotometer PM QII gemessen. Die spektrale Breite des Meßlichtes betrug bei einer mittleren Küvettschichtdicke von

⁹⁾ A. ALBERT, D. J. BROWN und H. DUEWELL, J. chem. Soc. [London] 1948, 1284.

¹⁰⁾ V. ZANKER, Z. physik. Chem. 200, 250 [1952].

0.1 cm im Sichtbaren 2–3 Å, im UV von 4000–2200 Å = 2–3 Å und von 2200–2000 Å ansteigend bis zu 15 Å. Zur Messung der Fluoreszenzpolarisierung wurde Licht einer Osram-XBO 501 im Zeiß-PM QII spektral zerlegt, anschließend mit einem Glan-Thompson-Prisma polarisiert und mit einer spektralen Breite von 1–2 Å zur Erregung der polarisierten Fluoreszenz verwendet. Als Analysator diente eine Polarisationsfolie. Zur Umwandlung der Strahlung in lichtelektrische Ströme wurde ein RCA-Multiplier 1P21 und zur Registrierung der zum Zeiß-PM QII gehörende Verstärker mit Lichtmarkenablesung verwendet.

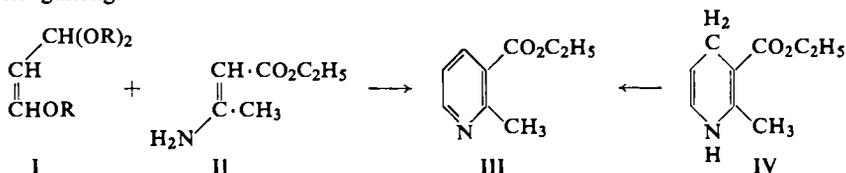
FERDINAND BOHLMANN und DIETER RAHTZ

ÜBER EINE NEUE PYRIDINSYNTHESE

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig
(Eingegangen am 19. Juni 1957)

α -Carbonyl-acetylen-Verbindungen geben mit Enaminen, die eine aktivierende Gruppe enthalten, kristalline Additionsprodukte, die sich durch Erhitzen in hoher Ausbeute in substituierte Pyridinderivate überführen lassen. Der Reaktionsmechanismus wird erörtert.

Für synthetische Zwecke wurden größere Mengen von 2-Methyl-nicotinsäureester (III) benötigt. Die Darstellung dieses Esters ist bereits von A. DORNOW¹⁾ aus β -Äthoxy-acroleinacetal (I) und β -Amino-crotonsäureester (II) beschrieben. Obwohl die Ausbeuten bei diesem Verfahren recht gut sind, ist die Methode wegen der nicht ganz leichten Zugänglichkeit des Acetals I für die Darstellung größerer Mengen nicht sehr günstig.



Nach K. TSUDA²⁾ kann man den Amino-crotonester auch direkt mit Acrolein kondensieren; dabei entsteht jedoch ein Dihydropyridinderivat (IV), das anschließend dehydriert werden muß.

Es wurde daher versucht, die Kondensation mit dem aus Propargylalkohol leicht zugänglichen Propargylaldehyd³⁾ durchzuführen, da zu erhoffen war, daß man auf diese Weise direkt das Pyridinderivat erhält.

Gibt man zu einer alkoholischen Lösung von β -Amino-crotonsäureester Propargylaldehyd, so bildet sich unter Erwärmung sofort ein beim Abkühlen auskristallisierendes Addukt, das nach der Elementaranalyse das einfache Additionsprodukt der

¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 568, 1548 [1939]; A. DORNOW und H. BORMANN, Chem. Ber. **82**, 216 [1949]. ²⁾ J. org. Chemistry **21**, 800 [1956].

³⁾ F. WILLE und L. SAFFER, Liebigs Ann. Chem. **568**, 40 [1950].