

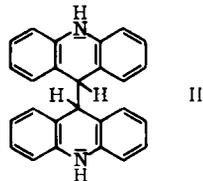
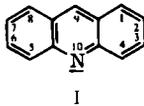
FRED MADER und VALENTIN ZANKER

Über die photochemische Bildung von Acridanen

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule München
(Eingegangen am 7. Februar 1964)

In H-haltigen Lösungsmitteln wird Acridin photochemisch zu Derivaten des 9.10-Dihydro-acridins reduziert. In Konzentrationen $\geq 10^{-3}$ Mol/l bildet sich in allen Fällen ein schwerlösliches Festprodukt, das 9.10.9'.10'-Tetrahydro-biacridyl-(9.9'). Ein in seinen Eigenschaften sehr ähnliches Produkt liefert die Photoreaktion der 10-Methyl-acridiniumhalogenide in O₂-freiem Äthanol ($c \geq 10^{-3}$ Mol/l), dem auf Grund der Elementaranalyse und des kryoskopisch bestimmten Molekulargewichts in Analogie zu Acridin die Formel eines 10.10'-Dimethyl-9.10.9'.10'-tetrahydro-biacridyls-(9.9') zukommt. — Aus Acridin entstehen bei der Photolyse außerdem durch Anlagerung von Lösungsmittelradikalen 9-substituierte Acridane, von denen ein 9-Cyclohexyl- und ein 9-Dioxanyl-acridan isoliert und identifiziert wurden. Die Anwesenheit von Sauerstoff führt hier zu weiteren, bisher nur absorptionspektroskopisch nachgewiesenen Nebenprodukten.

Acridin (I) wird in Lösungsmitteln RH photochemisch reduziert¹⁻⁴). Dieser Befund wurde durch die Ähnlichkeit der Absorptionsspektren bestrahlter Acridinlösungen mit dem Spektrum des 9.10-Dihydro-acridins (Acridans) gestützt. Außerdem wurde bisher aus konzentrierten Lösungen ($c \geq 10^{-3}$ Mol/l) ein während der Bestrahlung ausfallendes Produkt isoliert und dafür durch Vergleich (z. B. der IR-Spektren) mit einer synthetisch nach K. LEHMSTEDT und H. HUNDERTMARK⁵) hergestellten Substanz die Konstitution des 9.10.9'.10'-Tetrahydro-biacridyls-(9.9') (II) angenommen³). Wegen der Schwerlöslichkeit des Photoprodukts waren die Versuche zur



Bestimmung weiterer Daten (z. B. des Molekulargewichts oder des Absorptionsspektrums) und damit der endgültige Nachweis der dimeren Struktur gescheitert.

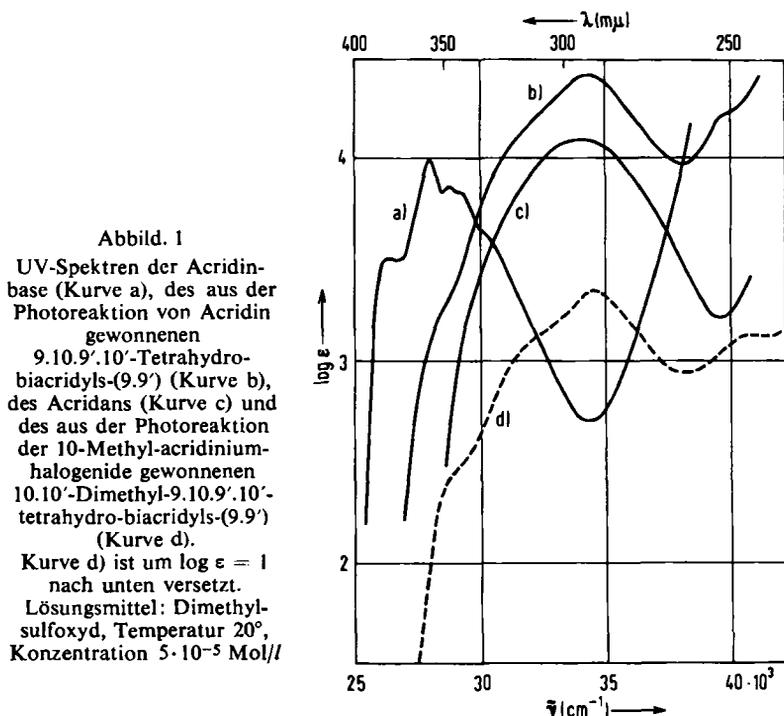
In dieser Arbeit sollte deshalb versucht werden, mit Hilfe einiger neuer experimenteller Ergebnisse das Vorliegen der Struktur II für das Photoprodukt weiter zu sichern.

- 1) V. ZANKER und P. SCHMID, Z. physik. Chem. [NF] 17, 11 [1958]; P. SCHMID, Dissertat. Techn. Hochschule München 1958.
- 2) A. KELLMANN, J. Chim. physique 54, 468 [1957]; 57, 1 [1960].
- 3) V. ZANKER und H. SCHNITH, Chem. Ber. 92, 2210 [1959]; H. SCHNITH, Dissertat. Techn. Hochschule München 1961.
- 4) M. GIURGEA, V. TOPA und S. HARAGEA, J. Chim. physique 58, 705 [1961].
- 5) Ber. dtsh. chem. Ges. 62, 1742 [1929].

Gleichzeitig sollte aber auch festgestellt werden, ob daneben noch andere Produkte entstehen. Frühere Autoren^{6,7)} nahmen eine zusätzliche Bildung von Acridan (Schmp. 172°) an, das jedoch niemals isoliert wurde.

Bei Bestrahlung von Acridinlösungen der Konzentration $\geq 10^{-3}$ Mol/l unter Stickstoff bildet sich in allen hier untersuchten Lösungsmitteln (Äthanol, Isopropylalkohol, n-Heptan, Cyclohexan, Dioxan) dasselbe farblose, kristalline Produkt, das, aus Dimethylsulfoxyd umkristallisiert, unter N_2 bei 262° schmilzt. Die Elementaranalyse deutet auf eine Zusammensetzung $(C_{13}H_{10}N)_x$ hin, was mit II übereinstimmen würde. Die früher sowohl für das auf chemischem Wege hergestellte II^{5,8)} wie auch für das Photoprodukt²⁾ angegebenen, sehr unterschiedlichen Schmelzpunktwerte (von 214–279°) sind wohl auf die von uns gefundene Sauerstoffempfindlichkeit der Substanzen beim Erhitzen zurückzuführen. Hier wurde in allen Fällen sowohl für das Photoprodukt wie für das durch chemische Reduktion von I gewonnene II der oben genannte Schmp. ermittelt.

Für das Vorliegen eines Acridanderivats spricht neben der intensiven NH-Valenzschwingung bei 3370/cm, die nur bei Acridanen auftreten kann, auch das UV-Absorptionsspektrum des Photoprodukts. Abbild. 1 zeigt das Spektrum des letzteren in Dimethylsulfoxyd (Kurve b) und zum Vergleich die Spektren von Acridin (a) und Acridan (c).



⁶⁾ S. KATO, S. MINAGAWA und M. KOIZUMI, Bull. Soc. chem. Japan **34**, 1026 [1961].

⁷⁾ A. KELLMANN, Bull. Soc. chim. belges **61**, 811 [1962].

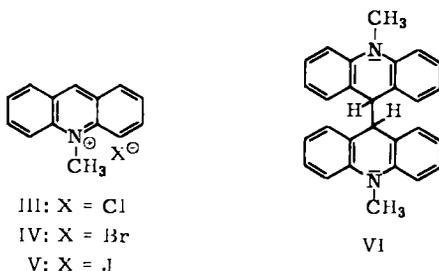
⁸⁾ K. LEHMSTEDT und H. HUNDERTMARK, Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 1229 [1930].

Fluoreszenz- bzw. Fluoreszenzpolarisationsmessungen an verschiedenen Acridanen⁹⁾ haben gezeigt, daß bei Acridan selbst unter der breiten Bande um 34000/cm zwei Elektronenübergänge liegen, die nur bei 9-substituierten Acridanen auseinanderrücken, und daß dort der längerwellige Übergang in Absorption zumindest als Inflexion sichtbar wird. Ein solcher Fall liegt beim Photoprodukt vor, das sich durch die, allerdings sehr schwache Inflexion bei 31000 bis 32000/cm als 9-substituiertes Acridan ausweist; der Unterschied zum reinen Acridan-spektrum ist eindeutig.

Da wegen der Schwerlöslichkeit der Substanz ($c \sim 5 \cdot 10^{-5}$ Mol/l) alle kryoskopischen Methoden zur Bestimmung des Molekulargewichts versagen, wurde versucht, diese Größe massenspektrometrisch zu bestimmen*). Das Experiment erlaubte keinen eindeutigen Schluß. Bei einer Elektronenanregungsenergie von 70 eV ergaben sich starke Peaks bei Massenwerten 179, 180 und 181, deren Intensitäten sich wie 1:1:0.3 verhielten. Der für II berechnete Wert ist 360, in welchem Bereich kein Molekularpeak festzustellen war. Da aber die besonders intensiv auftretenden Massenzahlen gerade bei halb so großen Werten liegen, könnte man annehmen, daß beim Vorliegen der Struktur II die 9,9'- σ -Bindung gespalten wird und die Bruchstücke registriert werden.

Diese Vermutung wird durch das massenspektroskopische Verhalten eines Photoprodukts bekräftigt, das durch Bestrahlung sauerstofffreier, äthanolischer Lösungen der 10-Methyl-acridiniumhalogenide (Chlorid, Bromid, Jodid) gewonnen wird.

V. ZANKER und H. CNOBLOCH¹⁰⁾ konnten zeigen, daß diese Halogenide in O₂-haltiger Lösung photochemisch zu 10-Methyl-acridon oxydiert werden, während unter Luftausschluß ein strukturell noch ungeklärtes Derivat des 10-Methyl-acridans entstehen sollte. Bestrahlt man nun höher konzentrierte Lösungen von III–V ($c = 5 \cdot 10^{-3}$ Mol/l) unter den zuletzt genannten Bedingungen, so bildet sich nach kurzer Zeit



ein kristallines Produkt mit Schmp. 271°. Wie die IR-Spektren beweisen, entsteht aus III–V das gleiche Produkt. Die Ähnlichkeit des Schmelzpunkts wie des Absorptionsspektrums (Abbild. 1 d) dieser Substanz mit denen von II lassen vermuten, daß es sich in Analogie zu Acridin um das noch unbekannte 10.10'-Dimethyl-9.10.9'.10'-tetrahydro-biacridyl-(9.9') handelt. Der Formel VI entspricht die gefundene Zusammensetzung (C₁₄H₁₂N)_x. Die wesentlich bessere Löslichkeit von VI erlaubte das Molekulargewicht kryoskopisch in Benzol zu bestimmen; der gefundene Wert von 380 (ber. 388) beweist den dimeren Charakter der Verbindung. In Analogie zu II finden sich aber auch hier im

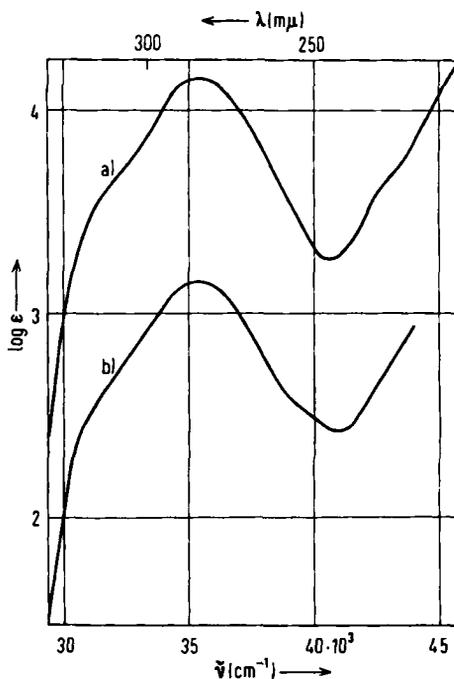
*) Wir danken dem Direktor des Organisch-Chemischen Instituts der Techn. Hochschule München, Herrn Prof. Dr. F. WEYGAND, an dessen Institut die Messungen durchgeführt wurden.

⁹⁾ W. KÖRBER und V. ZANKER, Z. angew. Physik, im Druck.

¹⁰⁾ Z. Naturforsch. 17b, 819 [1962].

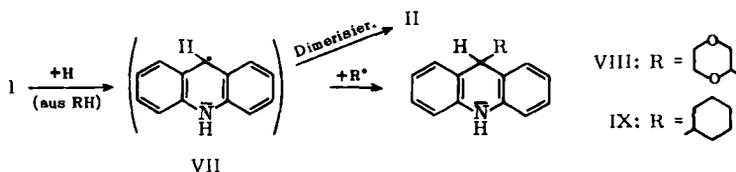
Massenspektrum nur Massenzahlen, die etwa die Hälfte des kryoskopisch ermittelten Wertes zeigen (194 und 195 im Verhältnis 4:1.5). Ein relativ intensiver Peak bei 179 (Intensität 1, bez. auf die genannten Werte) beweist, daß bei den verwendeten 70 eV die 10-Methylgruppe abgespalten wird. Die Lösung der sterisch gehinderten 9,9'-Bindung bei VI wie bei II erscheint daher nicht überraschend.

Bei der Photoreaktion von I gelang es nach Abtrennung von II und Einengen der Filtrate, aus den zurückbleibenden gelben Ölen im Fall des Dioxans bzw. Cyclohexans als Lösungsmittel zwei weitere Photoprodukte zu isolieren, deren Absorptionsspektren in Abbild. 2 wiedergegeben sind. Die Acridanähnlichkeit ist deutlich, die Aufspaltung



Abbild. 2
UV-Spektren des
9-Dioxanyl-9.10-dihydro-
acridins (VIII) (Kurve a)
und des 9-Cyclohexyl-9.10-
dihydro-acridins (IX)
(Kurve b).
Kurve b) ist um $\log \epsilon = 1$
nach unten versetzt.
Lösungsmittel: Äthanol,
Temperatur 20°,
Konzentration 10^{-4} Mol/l

der einen Acridanbande in zwei Übergänge zeigt, daß es sich um 9-substituierte Acridane handelt. Da bei der Photoreaktion nur I und das reine Lösungsmittel zugegen sind, kann man die Bildung solcher Acridane am besten mit der Anlagerung eines Restes R aus dem Lösungsmittel RH an die 9-Stellung erklären. Reaktionsfähige Reste R entstehen aus dem Lösungsmittel durch Verlust eines H-Atoms bei der photochemischen Primärreaktion (vgl. auch I. c. ¹⁾) nach folgendem Schema:



Mit Dioxan müßte danach ein 9-Dioxanyl-9.10-dihydro-acridin (VIII), mit Cyclohexan ein 9-Cyclohexyl-9.10-dihydro-acridin (IX) entstehen, was durch die Elementaranalyse bestätigt wird. Im IR-Spektrum treten in beiden Fällen die charakteristischen NH-Valenzfrequenzen (3368/cm) sowie bei VIII eine für cyclische Äther typische C—O—C-Bande bei 1114/cm auf.

Aus Heptan konnte bisher kein „lösliches“ Photoprodukt isoliert werden, da wegen der Ungleichheit der H-Atome die Bildung mehrerer, chemisch sehr ähnlicher 9-R-Derivate nebeneinander zu erwarten ist.

In Alkoholen (Äthanol, Isopropylalkohol), in denen bei der Primärreaktion die α -H-Atome abgespalten werden, hat unter den hier angewendeten Versuchsbedingungen die Reaktion VII + VII \rightarrow II einerseits (Ausbeuten 85%), sowie die Disproportionierung der Radikale R \dot{C} HOH in Alkohol und Aldehyd (bzw. Keton) andererseits den Vorrang. In Äthanol müßte deshalb — eine praktisch quantitative Ausbeute an II vorausgesetzt — pro Molekül II ein Molekül Acetaldehyd entstehen, was quantitativ gaschromatographisch nachgewiesen wurde. Durch Variation der Bestrahlungsbedingungen sollte es möglich sein, sowohl in Alkoholen als auch in anderen Lösungsmitteln, in denen bisher die Isolierung der Photoprodukte des Typs VIII/IX nicht gelang, die Ausbeute an II zugunsten der löslichen Verbindungen zurückzudrängen. In jüngster Zeit haben P. CERUTTI und H. GÖTH¹¹⁾ über die photochemische 9-Hydroxyalkylierung des Acridins in Methanol und Äthanol, die erwartungsgemäß zu 9-Hydroxymethyl- bzw. 9-[α -Hydroxy-äthyl]-acridan führte, berichtet.

Bei Anwesenheit von Sauerstoff entstehen bei der Photoreaktion von I in geringen Mengen weitere Nebenprodukte, die zwar absorptionsspektroskopisch nachgewiesen (z. B. Acridon), aber nicht isoliert wurden.

Der Nachweis der Produkte II bzw. VIII und IX bei der Photolyse von I bestätigt somit den schon früher diskutierten, radikalischen Reduktionsmechanismus¹⁾ über die Zwischenstufe VII. In der Reaktion von VII mit Lösungsmittelradikalen hat man eine Möglichkeit, durch Variation des Lösungsmittels 9-substituierte Acridane, die auf chemischem Weg nur schwer synthetisierbar sind, photochemisch herzustellen.

II und VI dürften auf Grund der experimentellen Ergebnisse analog gebaut sein. Über den genauen Mechanismus der photoreduktiven Dimerisierung der Halogenide III—V soll an anderer Stelle berichtet werden.

Wir danken dem Institutsvorstand, Herrn Prof. Dr. Dr. G. SCHEIBE, dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT sowie dem BUND DER FREUNDE DER TECHNISCHEN HOCHSCHULE MÜNCHEN für Förderung und Beihilfe.

¹¹⁾ Vers. Ber. Schweiz. Chem. Ges. v. 31. 8. 1963, Angew. Chem. 76, 54 [1964]; Angew. Chem. internat. Edit. 2, 744 [1963].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Bestrahlungen wurden mit einer Quecksilber-Höchstdrucklampe Osram HBO-200 durchgeführt. Als Bestrahlungsgefäße dienten einfache Glas-Schlenk-Rohre, in denen die Lösungen unter Ausschluß von Sauerstoff hergestellt wurden und die für Licht $\lambda < 3330 \text{ \AA}$ undurchlässig waren.

Die UV-Absorptionsspektren wurden mit dem Spektralphotometer PMQ II der Fa. Zeiß gemessen, die IR-Spektren (in KBr) mit dem Perkin-Elmer-Spektralphotometer 221.

Die Schmelzpunkte bestimmten wir wegen der O_2 -Empfindlichkeit der Verbindungen in mit N_2 gefüllten und abgeschmolzenen Probenröhrchen.

Die Lösungsmittel Äthanol, Isopropylalkohol, n-Heptan, Cyclohexan und Dioxan wurden in spektroskopischer Reinheit verwendet (Fa. Merck, Darmstadt).

Acridin (I) der Fa. Schuchardt, München, wurde aus Wasser/Äthanol (1 : 4) umkristallisiert und anschließend i. Hochvak. sublimiert. Aus Heptan blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 111° . Durch Reduktion mit NaHg in Äthanol erhält man *9.10-Dihydro-acridin* (Acridan)⁵⁾ als farblose Substanz vom Schmp. 172° (aus Äthanol). Daneben entsteht in geringer Menge das *9.10.9'.10'-Tetrahydro-biacridyl-(9.9')* (II); aus Dimethylsulfoxyd farblose Kristalle vom Schmp. 262° (Lit.⁵⁾; Schmp. 214° u. a., was auf die O_2 -Empfindlichkeit der Substanz zurückgeführt wird).

9.10.9'.10'-Tetrahydro-biacridyl-(9.9') (II) aus der Photoreaktion von I in Äthanol: In einem mit N_2 gefüllten Schlenk-Rohr werden 90 mg I in 50 ccm N_2 -gesätt. Äthanol gelöst. Die Lösung wird bis zur Beendigung der Feststoffbildung bestrahlt und das abfiltrierte Rohprodukt (75–80 mg, Schmp. 254 – 257°) 2 mal aus viel Dimethylsulfoxyd (unter O_2 -Ausschluß und schwachem Erwärmen) umkristallisiert. Farblose Kristalle, Schmp. 262° . IR-Spektrum: $3370/\text{cm}$ (NH).

$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_2$ (360.4) Ber. C 86.65 H 5.59 N 7.76 Gef. C 86.71 H 5.59 N 7.50

Die aus den übrigen oben genannten Lösungsmitteln bei der Photoreaktion ausfallenden Produkte sind mit II identisch (IR-Spektren).

10.10'-Dimethyl-9.10.9'.10'-tetrahydro-biacridyl-(9.9') (VI) aus der Photoreaktion von III–V in O_2 -freiem Äthanol: Die Halogenide III–V, die nach A. KAUFMANN und A. ALBERTINI¹²⁾ aus I mit Dimethylsulfat und Versetzen des Reaktionsgemisches mit NaCl (III, Schmp. 180° , Zers.), KBr (IV, Schmp. 199° , Zers.) und KJ (V, Schmp. 220° , Zers.) dargestellt wurden, werden in 0.01 m äthanol. Lösung unter N_2 bestrahlt. Nach 24 Stdn. wird das ausgefallene, braungelbe VI abfiltriert. Ausb. 54% (aus III), 38% (aus IV), 20% (aus V). Nach 2maliger Umkristallisation aus Dimethylformamid schmelzen die hellgelben Nadeln bei 271° .

$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_2$ (388.5) Ber. C 86.57 H 6.23 N 7.20

Gef. C 86.28 H 6.03 N 7.37 (aus III)

86.22 6.43 7.18 (aus IV)

86.35 6.43 7.15 (aus V)

9-Dioxanyl-9.10-dihydro-acridin (VIII) aus der Photoreaktion von I in Dioxan: 450 mg I werden unter Ausschluß von Sauerstoff in 50 ccm Dioxan bestrahlt. Nach der Abtrennung von II bleibt beim Einengen des Filtrats i. Vak. ein gelbes Öl zurück, das sich durch mehrmalige Zugabe und anschließendes Abziehen von Methanol verfestigt. Rohausb. an VIII 200 mg. Nach mehrmaliger Umkristallisation aus Benzol farblose Kristalle, Schmp. 211° . IR-Spektrum: $3368/\text{cm}$ (NH), $1114/\text{cm}$ (C–O–C).

$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NO}_2$ (267.2) Ber. C 76.49 H 6.40 N 5.25 Gef. C 76.06 H 6.33 N 5.36

¹²⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 42, 2003 [1909].

9-Cyclohexyl-9.10-dihydro-acridin (IX) aus der Photoreaktion von I in Cyclohexan: 90 mg I werden in 50 ccm Cyclohexan wie oben bestrahlt, und II wird von der Reaktionslösung durch Filtrieren abgetrennt. Nach dem Einengen des Filtrats wird das zurückbleibende Öl durch Zugabe von etwas Ligroin fest. Ausb. 35 mg. IX ist in Benzol und Äthanol sehr gut löslich und wird mehrmals aus Heptan umkristallisiert. Schmp. 205°, farblose Kristalle. IR-Spektrum: 3368/cm (NH).

$C_{19}H_{21}N$ (263.3) Ber. C 86.70 H 8.00 N 5.30 Gef. C 86.61 H 8.22 N 5.33