

Elektrochemische Oxidation von Acridanen

Ernst Sturm, Herbert Kiesele und Ewald Daltrozzo*

Fachbereich Chemie der Universität Konstanz,
Postfach 7733, D-7750 Konstanz

Eingegangen am 16. März 1977

Die Synthese von 10,10'-Dimethyl-9,9'-spirobiacridan (**2**) wird beschrieben und die elektrochemische Oxidation dieser Verbindung und anderer 9,9-disubstituierter Acridane (9,9-Dimethylacridan (**1c**), 9,9,10-Trimethylacridan (**1d**), 9,9-Diphenylacridan (**1e**), 10-Methyl-9,9-diphenylacridan (**1f**)) in Acetonitril untersucht. Die Ergebnisse von cyclischer Voltammetrie, Elektrolyse unter Potentialkontrolle und unabhängiger Synthese zeigen, daß bei allen diesen Verbindungen auf die Oxidation zum Monokationradikal (reversibler Ein-Elektronen-Prozeß) eine unter Protonenabspaltung verlaufende Dimerisierung zu den leicht weiter oxidierbaren 2,2'-Biacridan-Systemen (**9**, **14**) folgt. Die ebenfalls nach einem ECE-Mechanismus ablaufende Oxidation der 9H-Acridane führt dagegen zum Acridinium-System (**7a**, **b**), wie am Beispiel des Acridans (**1a**) und des 10-Methylacridans (**1b**) gezeigt wird. — Der Ablauf der Oxidation wird mit dem für andere Di- und Triarylamine beschriebenen Oxidationsverhalten verglichen, quantitative Unterschiede werden interpretiert.

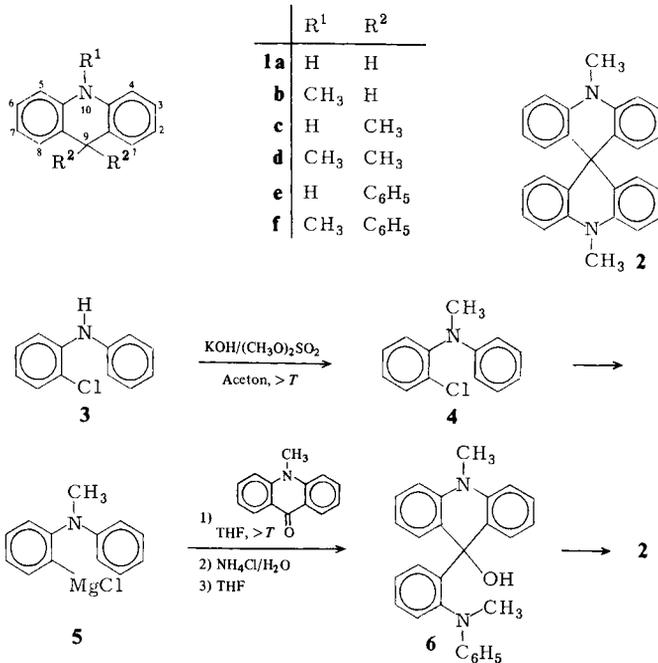
Electrochemical Oxidation of Acridans

The synthesis of 10,10'-dimethyl-9,9'-spirobiacridan (**2**) is described and the electrochemical oxidation of this compound and other 9,9-disubstituted acridans (9,9-dimethylacridan (**1c**), 9,9,10-trimethylacridan (**1d**), 9,9-diphenylacridan (**1e**), 10-methyl-9,9-diphenylacridan (**1f**)) in acetonitrile is investigated. The results from cyclic voltammetry, controlled potential electrolysis, and independent synthesis show that the oxidation of all these compounds to the monocation radical (reversible one-electron process) is followed by dimerization together with proton abstraction to 2,2'-biacridan systems (**9**, **14**), which are easily further oxidized. The oxidation of 9H-acridans, however, leads to acridinium systems (**7a**, **b**), as illustrated for acridan (**1a**) and 10-methylacridan (**1b**). — The course of oxidation is compared with that described for other di- and triarylamines; quantitative differences are interpreted.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über homo- und spirokonjugative Effekte in open-shell-Systemen haben wir die Acridane **1a–f** sowie das 9,9'-Spirobiacridan **2** synthetisiert und deren elektrochemische Oxidation in Acetonitril untersucht. Über die ESR-Spektren der dabei entstehenden Radikalkationen berichten wir an anderer Stelle.

Ergebnisse und Diskussion

Die Darstellung der Acridane **1a–f** ist in der Literatur beschrieben¹⁾. Die Synthese des 10,10'-Dimethyl-9,9'-spirobiacridans (**2**) erfolgte ausgehend von **3** über das 10-Methyl-9-[2-(methylphenylamino)phenyl]acridan-9-ol (**6**), das unter Wasserabspaltung in **2** übergeht.



Die elektrochemischen Daten für alle Acridane sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Sofern nicht anders angegeben, beziehen sich alle Potentialangaben auf die von uns verwendete Ag/Ag⁺-Elektrode, deren Potential gegen die wäßrig-gesättigte Kalomelektrode (SCE) zu +272 mV bestimmt wurde (siehe exp. Teil). Die 9,9-disubstituierten Derivate **1c–f** unterscheiden sich in ihrem Oxidationsverhalten charakteristisch von allen übrigen Acridanen, für die stellvertretend die Stammverbindung **1a** und deren *N*-Methylderivat **1b** untersucht wurden.

Acridan (**1a**) und 10-Methylacridan (**1b**)

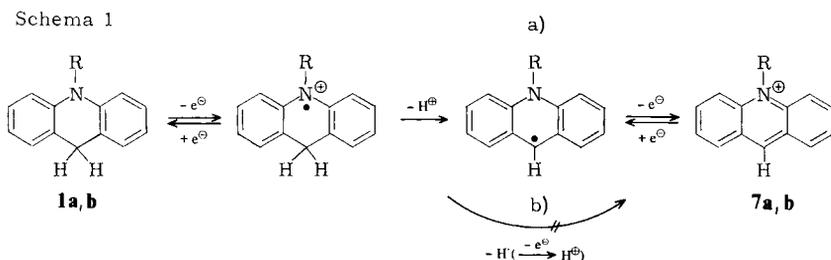
Die Oxidation von Acridan (**1a**) und 10-Methylacridan (**1b**) an der rotierenden Pt-Scheibenelektrode (RDE) ergibt jeweils eine anodische Stufe mit einem Halbstufenpotential $E_{1/2} = 390$ mV bzw. $E_{1/2} = 454$ mV. Die logarithmische Analyse²⁾ zeigt mit Steigungswerten von $s = 75$ mV bzw. $s = 84$ mV eine Hemmung der Elektrodendurchtrittsreaktion an. In den cyclischen Voltammogrammen treten bei den Potentialen $E_p^A = 432$ mV bzw. $E_p^A = 504$ mV breite anodische Stromspitzen auf, deren Stromfunktion $i_p/v^{1/2}$ mit zunehmender Spannungsänderungsgeschwindigkeit v abnimmt. Bei beiden Verbindungen fehlt der korrespondierende Rückpeak vollständig. Dagegen beobachtet man bei den Potentialen $E_p^K = -230$ mV sowie $E_p^K = -800$ mV für Acridan und $E_p^K = -830$ mV für 10-Methylacridan irreversible kathodische Peaks, die von Folgeprodukten herrühren.

¹⁾ **1a**: F. Bohlmann, Chem. Ber. **85**, 390 (1952); **1b**: R. A. Reed, J. Chem. Soc. **1944**, 679; **1c**, **1d**: D. Craig, J. Am. Chem. Soc. **57**, 195 (1935); W. L. Semon und D. Craig, ebenda **58**, 1278 (1936); **1e**: A. Baeyer und V. Villiger, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**, 3192 (1904); V. Zanker, E. Ehrhardt und H. Mantsch, Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main) **1968**, 58; **1f**: F. Kehrmann und J. Tschui, Helv. Chim. Acta **8**, 27 (1925).

²⁾ J. Tomes, Collect. Czech. Chem. Commun. **7**, 198 (1935).

Die Stromspitzen bei -230 mV sind aufgrund von Lage³⁾ und Form der Reduktion von Protonen zuzuordnen. Die potentialkontrollierte Elektrolyse (bei $+560$ mV für **1a**, bei $+640$ mV für **1b**) zeigt, daß die Oxidation unter Abgabe von 2 Elektronen/Acridan erfolgt. Aus den UV-Spektren der durchelektrolysierten Lösungen folgt, daß dabei quantitativ das Acridinium-Kation (**7a**) (Reduktionspeak bei -800 mV) bzw. das 10-Methylacridinium-Kation (**7b**) (Reduktionspeak bei -830 mV) entsteht.

Da aufgrund des Oxidationsverhaltens der 9,9-disubstituierten Acridane (s. u.) als Primärschritt eine 2-Elektronen-Oxidation auszuschließen ist, muß das Radikalkation eine schnelle Folgereaktion eingehen, deren Produkt bei dem angelegten Potential oxidierbar ist. Einer Untersuchung zur polarographischen Reduktion von Acridin in wäßrigem Medium⁴⁾ ist zu entnehmen, daß bei $\text{pH} < \text{p}K_{\text{Acridin}}$ das Acridinium-Kation in einem Ein-Elektronen-Schritt zum Semichinon-Radikal reduziert wird. Auch bei $\text{pH} = 1$ erfolgt keine anschließende Protonierung. Demnach besitzt das Semichinon-Radikal unter diesen Bedingungen nur schwach basischen, das Acridan-Radikalkation als seine konjugate Säure stark sauren Charakter. Es ist anzunehmen, daß die Acidität der Radikalkationen des Acridans und des 10-Methylacridans auch in dem schwächer basischen Medium Acetonitril/Tetrabutylammonium-perchlorat für eine Deprotonierung ausreicht und die Oxidation zu Acridinium-Kationen über einen ECE-Mechanismus nach Weg a (Schema 1) und nicht nach Weg b (Schema 1) abläuft:



9,9-Disubstituierte Acridane **1c–f**

Die DC-Voltammogramme der 9,9-disubstituierten Acridane **1c–f** an der RDE zeigen jeweils eine Stufe im Potentialbereich $400–600$ mV. Die Steigungswerte s aus der logarithmischen Analyse weisen auf eine ungehemmte Ein-Elektronen-Oxidation hin.

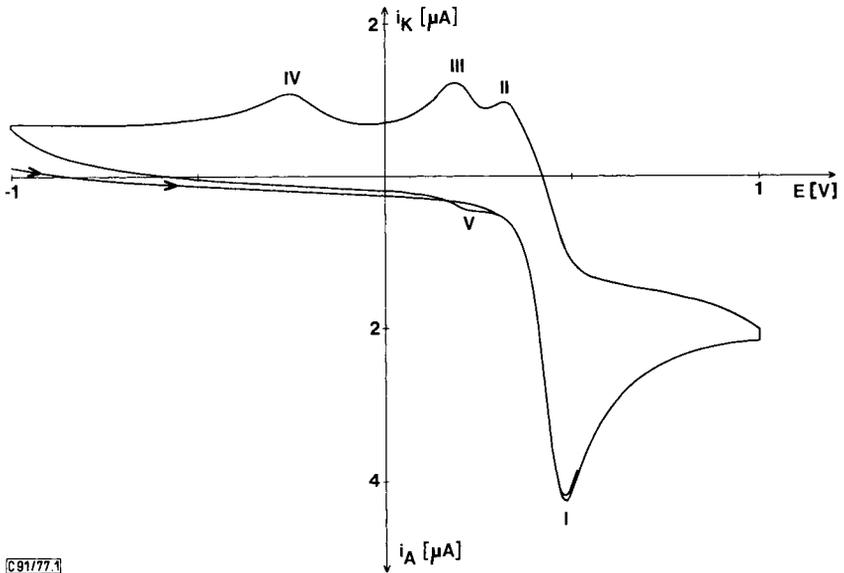
Die cyclischen Voltammogramme – Abb. 1 zeigt als typisches Beispiel das Voltammogramm von **1c** – weisen dieser Stufe entsprechend im ersten anodischen Sweep eine Stromspitze I auf, deren Spitzenpotential E_p^A sich bei Variation der Spannungsänderungsgeschwindigkeit v nicht verschiebt.

Die Differenzen $E_p^A - E_{p/2}^A$ zwischen dem Spitzenpotential E_p^A und dem Potential $E_{p/2}^A$ bei halbem Spitzenstrom betragen $56–68$ mV und liegen um den theoretischen Wert von 56.5 mV für reversible Ein-Elektronen-Reaktionen.

Lediglich in der Abhängigkeit der Stromfunktion $i_p/v^{1/2}$ von der Spannungsänderungsgeschwindigkeit v äußert sich der Einfluß einer kinetischen Kontrolle der Elektrodenreaktion für diese Stromspitze: Bei einer Erhöhung von v von 50 mV/s auf 1 V/s nimmt $i_p/v^{1/2}$ für alle Acridane

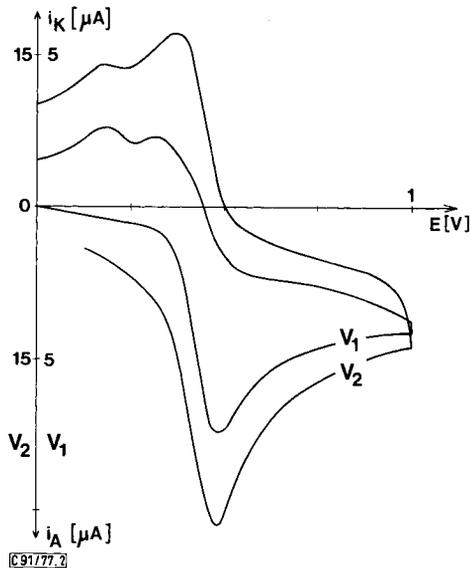
³⁾ E. T. Seo, R. F. Nelson, J. M. Fritsch, L. S. Marcoux, D. W. Leedy und R. N. Adams, J. Am. Chem. Soc. **88**, 3498 (1966).

⁴⁾ R. C. Kaye und H. J. Stonehill, J. Chem. Soc. **1951**, 27.



C91/77.1

Abb. 1. Cyclisches Voltammogramm von **1c** im Potentialbereich -1 V bis $+1$ V vs. Ag/Ag^+ ; $c = 1.5 \cdot 10^{-3}$ mol/l; $v = 100$ mV/s



C91/77.2

Abb. 2. Cyclisches Voltammogramm von **1c** im Potentialbereich 0 V bis $+1$ V vs. Ag/Ag^+ ; $c = 1.5 \cdot 10^{-3}$ mol/l; $v_1 = 0.5$ V/s; $v_2 = 10$ V/s

1c – **f** deutlich ab und erreicht ab $v > 1$ V/s einen konstanten Wert. Daraus geht hervor, daß die Elektrodenreaktion bei kleinen Sweepgeschwindigkeiten ($v < 1$ V/s) nicht rein diffusionskontrolliert ist, sondern durch eine chemische Folgereaktion der Kationradikale beeinflusst wird. Im

Rücksweep findet man den Rückpeak von I bei kleinen v -Werten nur angedeutet wieder. Er wird überdeckt von Peak II, der ebenso wie die kathodischen Peaks III, IV und der im anodischen Wiederholungssweep neu auftretende Peak V von Produkten einer chemischen Folgereaktion verursacht werden muß. Erst bei einer Steigerung der Sweepgeschwindigkeit auf $v > 5$ V/s (Abb. 2) ist der Rückpeak und damit die Reduktion der Radikalkationen deutlich zu beobachten. Die Folgereaktion wird unter diesen Bedingungen offensichtlich zugunsten der Reduktion unterdrückt. Das Spitzenpotential des Rückpeaks liegt um mehr als 59 mV kathodisch von E_p^A . Ein Grund hierfür ist in der Überlagerung des Rückpeaks mit dem kathodischen Peak II der Folgeprodukte zu sehen. Der bei allen Acridanen auftretende breite Peak IV ist eindeutig der Reduktion von Protonen zuzuordnen, die in der chemischen Folgereaktion freigesetzt werden.

Zur coulometrischen Bestimmung der Zahl n^{ox} der Elektronen, die bei der Oxidation pro Acridanmolekül umgesetzt werden, wurde bei kontrolliertem Potential $E \cong E_p^A(I) + 200$ mV elektrolysiert. Man findet für die *N*-methylierten Verbindungen **1d**, **f** bei einem Reststrom $< 1\%$ des Anfangsstromes Werte von $n^{ox} \cong 2$, dagegen für die *N*-H-Verbindungen **1c**, **e** bei einem Reststrom $< 3\%$ des Anfangsstromes Werte von $n^{ox} > 2$ (Tab. 1).

Tab. 1. Elektrochemische Daten der Acridane

Verb. a)	Edukte					Produkte			
	$E_{1/2}^{b)}$ (mV)	$s^c)$ (mV)	$E_p^{A d)}$ (mV)	$E_p^A - E_{p/2}^A$ (mV)	$n^{ox e)}$	$E_p^{A d)}$ (mV)	$E_p^{K d)}$ (mV)	$n^{red e)}$	$E_{1/2}^{f)}$ (mV)
1a	390	75	430	84	1.95		-800		
1b	454	84	504	104	2.0		-830		
1c	441	63	480	62	2.7	232; 388 ⁱ⁾	184; 320	0.7	202; 356
1d	504 ^{k)}	63	536	60	2.0	344; 464 ⁱ⁾	284; 392	0.9	292; 440
1e	578	61.5	608	56	2.65	384; 520 ⁱ⁾	328; 456	0.75	342; 496 ^{h)}
1f	623	62	668	68	1.9	440; 596 ⁱ⁾	376; 536	0.8 ^{h)}	404; 564

a) Konzentration bei allen Experimenten $c = 10^{-3}$ mol/l.

b) $E_{1/2}$ vs. $Ag/(0.01$ M) Ag^+ ; (RDE, 750 rpm).

c) Steigungsfaktor s aus der log. Analyse nach *Tomes*²⁾.

d) Sweepgeschwindigkeit $v = 100$ mV/s.

e) Zahl der pro Acridanmolekül umgesetzten Elektronen; Reststrom nach Oxidation bei **1c**, **e** $< 3\%$ des Anfangsstromes, bei **1a**, **b**, **d**, **f** $< 1\%$.

f) $E_{1/2}$ vs. Ag/Ag^+ (RDE) sowohl nach oxidativer, als auch nach reduktiver Elektrolyse.

g) Reduktive Elektrolyse nicht ganz vollständig, da das Produkt die Elektrode belegt.

h) Identisch mit den Werten für das synthetisierte Dimere **9e**.

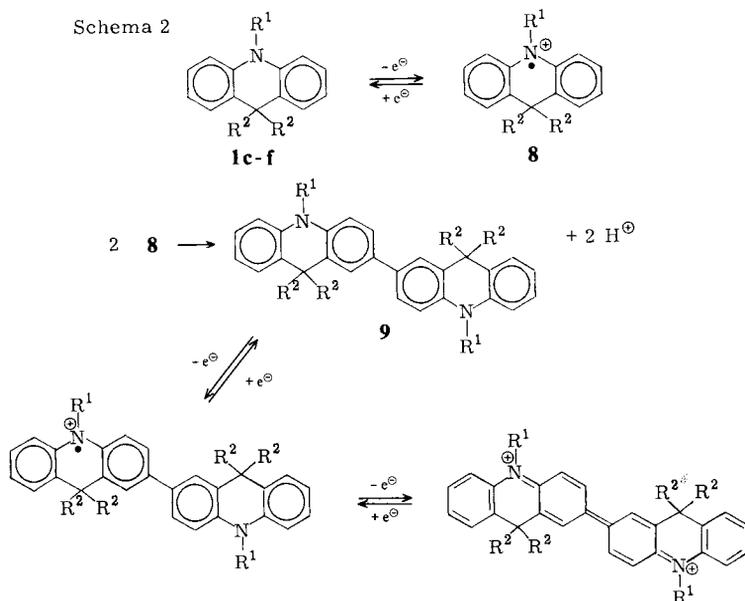
i) Nach oxidativer Elektrolyse ermittelte Werte.

Nach dieser Elektrolyse erscheint neben dem Peakpaar III/V der zu dem kathodischen Peak II korrespondierende Oxidationspeak, der offensichtlich im Wiederholungssweep vor der Elektrolyse von „Peak I“ überdeckt wird. Die DC-Voltammogramme weisen bei allen Verbindungen die entsprechenden kathodischen Stufen gleicher Höhe auf.

Durch potentialkontrollierte Elektrolyse bei 0 V wurden die n^{red} -Werte für die Reduktion der Oxidationsprodukte ermittelt. Danach sind in den cyclischen Voltammogrammen die gleichen Peaks wie vor der Reduktion zu finden. Die DC-Voltammogramme zeigen wieder die beiden – nunmehr anodischen – Stufen gleicher Höhe, deren Halbstufenpotentiale mit den vor der Reduktion bestimmten identisch sind.

Diese Ergebnisse lassen sich auf folgende Weise interpretieren: Die Acridane werden in einer reversiblen Ein-Elektronen-Oxidation zu Radikalkationen oxidiert. Diese

reagieren in einer chemischen Folgereaktion ab, wobei Protonen freigesetzt und Produkte gebildet werden, die sich leichter oxidieren lassen als die Ausgangsverbindungen. Wie aus der Lage der Spitzenpotentiale und der Identität der Halbstufenpotentiale nach oxidativer und reduktiver Elektrolyse hervorgeht, lassen sich die Produkte in zwei reversiblen Ein-Elektronen-Schritten oxidieren und reduzieren. Es ist daher naheliegend, einen ECE-Mechanismus zu postulieren, wie er auch bei der Oxidation anderer tertiärer Amine, z. B. Triphenylamin^{3,*}), beobachtet wird (Schema 2).



Die Bildung dimerer Acridane wurde am Beispiel des 10-Methyl-9,9-diphenylacridans (1f) durch präparative Elektrolyse bewiesen: Bei der Reduktion einer durchoxidierten Lösung von 1f bildet sich ein schwerlösliches Produkt**), dessen Massenspektrum den zu erwartenden Molekülpeak $M^+ = 692$ aufweist. Das IR-Spektrum zeigt im Bereich der aromatischen C–H-out-of-plane-Deformationsschwingungen zwei intensive Banden bei 805, 885 cm^{-1} , die einem 1,2,4-trisubstituierten Benzolderivat zuzuordnen sind und die damit auf eine Verknüpfung zweier Acridansysteme in 2-Position hinweisen.

Daß die Dimerisierung tatsächlich zu 2,2'-Biacridanen führt, zeigt der Vergleich des Oxidationsproduktes 9e von 1e mit einer authentischen Probe von 9,9,9',9'-Tetraphenyl-2,2'-biacridan (9e), dessen Synthese auf dem in Schema 3 skizzierten Weg gelang.

Die cyclischen Voltammogramme der bei +800 mV oxidierten Lösungen von 1e (Abb. 3, b) und 9e (Abb. 3, c) zeigen jeweils zwei Peakpaare, deren Spitzenpotentiale

*) Triphenylamin wurde als Beispiel ausgewählt, da bei sekundären aromatischen Aminen zusätzlich Nebenreaktionen ablaufen können.

**) In einem präparativen Ansatz von 46 mg 1f in 150 ml $\text{CH}_3\text{CN}/0.1 \text{ M}$ Tetrabutylammonium-perchlorat (TBAP) wurde das Produkt nach oxidativer (+800 mV) und reduktiver Elektrolyse (0 V) abfiltriert und über Al_2O_3 (neutral, 7% Wasser) mit Benzol chromatographiert. Ausb. 30 mg (66%) farbloses Produkt, das nach dem IR-Spektrum noch Spuren von TBAP enthält.

ebenso wie die Halbstufenpotentiale der DC-Voltammogramme an der RDE übereinstimmen, so daß auch damit die 2,2'-Verknüpfung der Acridane bewiesen ist.

Schema 3

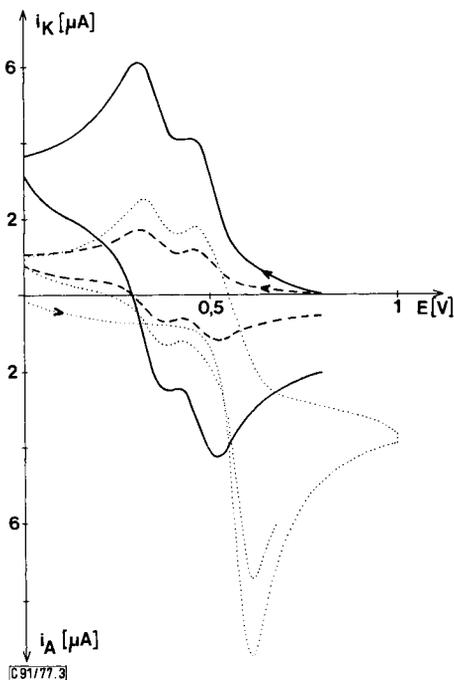
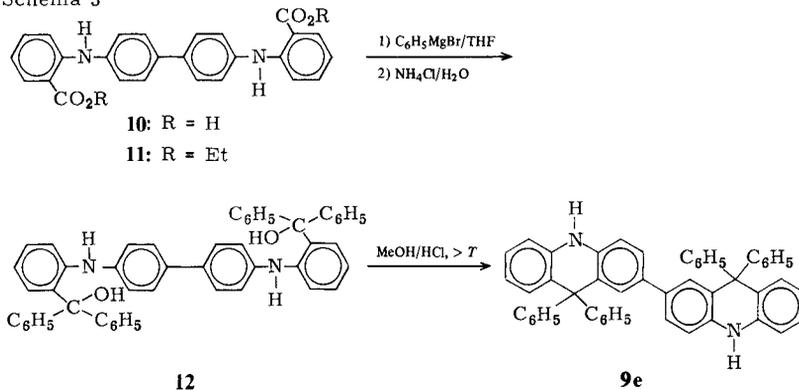


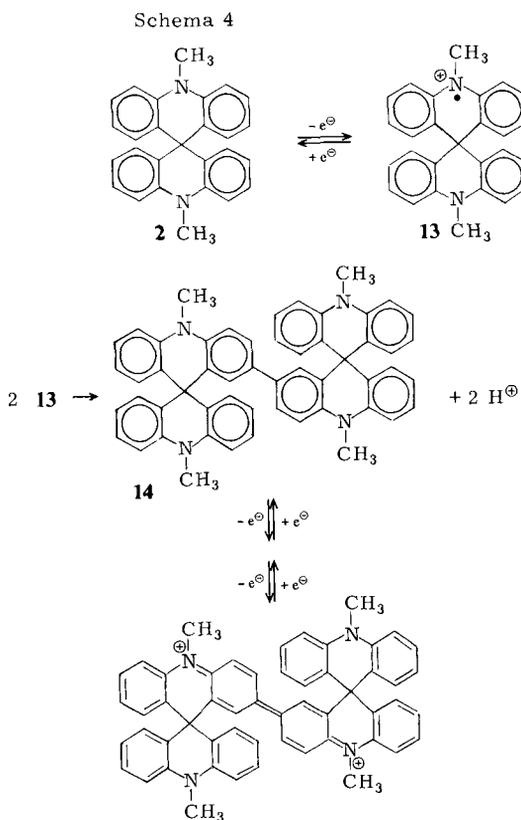
Abb. 3. a) \cdots Cyclisches Voltammogramm von **1e** im Potentialbereich 0 V bis +1 V vs. Ag/Ag⁺; $c = 1.3 \cdot 10^{-3}$ mol/l; $v = 100$ mV/s; b) — Cyclisches Voltammogramm von **1e** nach oxidativer Elektrolyse; $c = 1.3 \cdot 10^{-3}$ mol/l; $v = 100$ mV/s; c) --- Cyclisches Voltammogramm von 9,9,9'-Tetraphenyl-2,2'-biacridan (**9e**) nach oxidativer Elektrolyse; $c = 3 \cdot 10^{-4}$ mol/l; $v = 100$ mV/s

Aus den coulometrischen Messungen geht hervor, daß diese Reaktion bei den 10-Methylacridanen **1d, f** praktisch quantitativ verläuft, während bei den N-H-Acridanen **1c, e** noch andere

untergeordnete Reaktionen möglich sind. Der coulometrisch ermittelte Wert von $n^{ox} = 2.2$ Elektronen pro Molekül **9e** weist darauf hin, daß das Dimere selbst bzw. sein Dikation an einer Reaktion beteiligt ist.

10,10'-Dimethyl-9,9'-spirobiacridan (**2**)

Die Oxidation des 10,10'-Dimethyl-9,9'-spirobiacridans (**2**) ergibt im DC-Voltammogramm zwei Stufen bei $E_{1/2}^1 = 536$ mV und $E_{1/2}^2 = 750$ mV. Die erste Stufe mit einem Steigungswert $s = 60$ mV ist der Oxidation zum Monokationradikal zuzuordnen. Die zweite (irreversible) Stufe ist nur schlecht reproduzierbar, da durch die gebildeten Oxidationsprodukte eine Passivierung der Pt-Elektrode verursacht wird.



Das cyclische Voltammogramm weist im ersten anodischen Sweep zwei Stromspitzen bei $E_p^{A1} = 572$ mV und $E_p^{A2} = 750$ mV auf, im kathodischen RückswEEP drei Stromspitzen bei den Potentialen $E_p^K = 340, 450, 590-600$ mV. Im ersten anodischen Wiederholungssweep tritt zusätzlich bei $E_p^A = 380$ mV ein neuer Peak in Erscheinung.

Legt man das Umkehrpotential E_λ zwischen die Spitzenpotentiale E_p^{A1} und E_p^{A2} auf $E_\lambda = 600$ mV und oxidiert damit nur bis zur Stufe des Monokationradikals, so beobachtet man im RückswEEP ebenfalls die Peaks bei $E_p^K = 340, 450$ mV sowie bei $E_p^K = -230$ mV die Reduktion von Protonen.

Daraus ist zu entnehmen, daß die primär gebildeten Monoradikal-Ionen ebenfalls eine Folgereaktion eingehen, bei der Protonen freigesetzt und Produkte gebildet werden, die sich leichter als **2** oxidieren und danach in zwei Schritten reduzieren lassen. Da dieses Verhalten völlig dem der 9,9-disubstituierten Acridane entspricht, ist auch für die Spiroverbindung **2** eine Dimerisierung der Monokationradikale und anschließende Weiteroxidation zum dimeren Dikation als Teilschritt des Oxidationsmechanismus anzunehmen (Schema 4).

Die bei +640 mV durchgeführte oxidative Elektrolyse ergibt einen Wert von $n^{ox} = 3.55$ Elektronen pro Spiromolekül **2**. Die voltammetrische Charakterisierung der hierbei entstandenen Produkte ist wegen Elektrodenbelegung nicht möglich. Der Oxidation von **2** zum Dikation des Dimeren würde jedoch nur ein Wert von $n^{ox} = 2$ Elektronen pro Spiromolekül entsprechen. Der ermittelte, wesentlich größere Wert spricht dafür, daß die beiden nicht oxidierten Acridanteilsysteme im Dikation ebenfalls bei einem Potential $E \leq 640$ mV oxidiert werden können, wie es für die Oxidation der Ausgangsverbindung erforderlich ist. Da hierbei wieder Radikale entstehen, die chemisch weiterreagieren können, ist eine Oligomerisierung als Ursache für das ständige Auftreten von Elektrodenbelegungseffekten nach oxidativer Elektrolyse wahrscheinlich.

Vergleich des Oxidationsverhaltens der Acridane mit dem anderer Diarylamine

Die elektrochemische Oxidation von Diphenylamin⁵⁾, Carbazol⁶⁾ und 2,2'-Iminobenzyl⁷⁾ in Acetonitril führt in der Hauptreaktion über einen ECE-Mechanismus, wie wir ihn auch bei den 9,9-disubstituierten Acridanen gefunden haben, zur Bildung von Benzidinderivaten, die leichter als die Ausgangsverbindungen zu den Dikationen oxidiert werden können. Hinsichtlich der Produktbildung verhalten sich die 9,9-disubstituierten Acridane zu diesen Diarylaminen weitgehend analog, während bei den übrigen Acridanen Deprotonierung in 9-Stellung erfolgt. Die Reduktion der primär gebildeten Diarylamin-Radikalkationen kann in Acetonitril nur bei den 9,9-disubstituierten Acridanen beobachtet werden. Die Geschwindigkeit der Dimerisierungsreaktion dieser Acridan-Radikale muß daher wesentlich kleiner sein als bei den Radikalen von Diphenylamin, Carbazol und 2,2'-Iminobenzyl. Dieser Befund ergibt sich auch aus einer ESR-spektroskopischen Untersuchung an Kationradikalen dieser Reihe in Trifluoressigsäure⁸⁾.

Für eine quantitative Korrelation zwischen Oxidationspotentialen, Ionisierungspotentialen⁹⁾ (Tab. 2) und Energien der höchsten besetzten Molekülorbitale sind die Oxidationspotentiale – unabhängig von Solvatationseffekten – schon wegen der irreversiblen chemischen Folgereaktion zu ungenau. Die Differenzen zwischen den einzelnen Oxidationspotentialen sind jedoch genügend groß, um qualitativ die Abstufung der Oxidierbarkeit beurteilen zu können. Sie kann zwanglos anhand von MO-Modellrechnungen unter Berücksichtigung der Molekülgeometrie und der elektronischen Effekte der *o,o'*-Brücke erklärt werden:

⁵⁾ V. Dvorac, I. Nemeč und J. Zyka, *Microchem. J.* **12**, 99, 324 (1966).

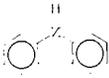
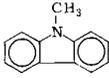
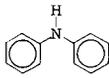
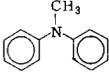
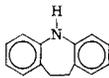
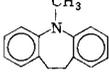
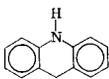
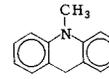
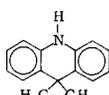
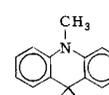
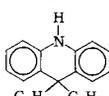
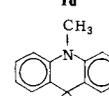
⁶⁾ J. F. Ambrose und R. F. Nelson, *J. Electrochem. Soc.* **115**, 1159 (1968).

⁷⁾ S. N. Frank und A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.* **122**, 898 (1975).

⁸⁾ S. Bamberger, D. Hellwinkel und F. A. Neugebauer, *Chem. Ber.* **108**, 2416 (1975).

⁹⁾ H. J. Haink, J. E. Adams und J. R. Huber, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **78**, 436 (1974).

Tab. 2. Zusammenstellung von Ionisierungspotentialen IP und Oxidationspotentialen E vs. SCE für Carbazol, Diphenylamin, 2,2'-Iminobibenzyl, Acridane und ihre N -Methyllderivate

	E [V] vs. SCE	IP [eV] ⁹⁾		E [V] vs. SCE	IP [eV] ⁹⁾
	1.16 ($E_{p/2}$) ⁶⁾	7.68		1.10 ($E_{p/2}$) ⁶⁾	
	0.91 ($E_{p/2}$) ¹⁰⁾	7.44		0.84 ($E_{p/2}$) ³⁾	7.33
	0.81 (E_p) ⁷⁾	7.25		0.94 (E_p) ⁷⁾	
	0.70 (E_p)	7.33		0.78 (E_p)	
1a			1b		
	0.75 (E_p)			0.81 (E_p)	
1c			1d		
	0.88 (E_p)			0.94 (E_p)	
1e			1f		

Eine Einebnung der Phenylringe beim Übergang von Diphenylamin (Phenylringe um ca. 30 Grad aus der C–N–C-Ebene verdrillt⁹⁾) zu den nahezu ebenen Systemen 2,2'-Iminobibenzyl und Acridan bewirkt aufgrund der antibindenden Wechselwirkung zwischen zentralem Stickstoff und den benachbarten C-Zentren im höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) eine Anhebung der Energie ϵ_{HOMO} und damit eine Erniedrigung des Oxidations- und des Ionisierungspotentials. Im gleichen Sinn wirkt sich der induktive Effekt bei der Einführung von Methylgruppen in das Diphenylamin sowohl in *o*-Position als auch am Aminstickstoff aus. Beim ebenen Carbazol⁹⁾ wird die Energie ϵ_{HOMO} durch die direkte *o,o'*-Bindung stark erniedrigt. Der Vergleich zwischen den N–H- und den *N*-Methylverbindungen zeigt, daß sich der induktive Effekt der Methylgruppe nur beim *N*-Methylcarbazol und beim *N*-Methyldiphenylamin wie erwartet in einer Erleichterung der Oxidation auswirkt, während er bei den *N*-Methylderivaten des 2,2'-Iminobibenzyls und der Acridane durch einen sterischen Effekt überkompensiert werden muß. Da ein Herausdrehen der Methylgruppe aus der $C_{\text{Ring}}-N-C_{\text{Ring}}$ -Ebene mit einer Abschwächung der antibindenden Wechselwirkung im HOMO zwischen Stickstoff und den benachbarten C_{Ring} -Zentren und daher mit einer Erschwerung der Oxidation verbunden ist, schließen wir, daß bei *N*-Methyl-2,2'-iminobibenzyl und bei den *N*-Methylacridanen eine Anordnung der

¹⁰⁾ R. N. Adams, Electrochemistry at solid Electrodes, S. 346, Marcel Dekker, Inc., New York 1969.

Methylgruppe in der $C_{\text{Ring}}-N-C_{\text{Ring}}$ -Ebene aufgrund sterischer Wechselwirkung mit den *o*-Protonen nicht möglich ist.

Für die Unterstützung der Arbeit danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie*.

Experimenteller Teil

Meßsystem und Meßgeräte

Tetrabutylammonium-perchlorat (TBAP), der Leitelektrolyt für alle elektrochemischen Untersuchungen, wurde aus Tetrabutylammonium-bromid und Perchlorsäure hergestellt¹¹⁾. Die Reinigung des Acetonitrils erfolgte nach einem von uns entwickelten Verfahren¹²⁾. Die Zelle für alle voltametrischen und coulometrischen Messungen war in konventioneller Weise für die Anwendung des Dreielektrodenverfahrens aufgebaut. Bezugs- und Gegenelektrodenraum waren durch Glasfrittenrohre vom Arbeitselektrodenraum abgetrennt. Als Arbeitselektrode diente für die coulometrischen Messungen ein Pt-Netz, für die voltametrischen Messungen eine polierte, in einen Glasschaft eingeschmolzene Pt-Scheibenelektrode (Pt-30 der Fa. Tacussel). Der Antrieb dieser Elektrode für die DC-Voltammetrie an der rotierenden Scheibe erfolgte mit einem Synchronmotor (Metrohm, Typ EA-682) mit 750 rpm. Die Gegenelektrode bestand aus einer in die Elektrolytlösung eintauchenden Pt-Spirale, die Bezugslektrode aus einem Silberdraht in einer Lösung von AgNO_3 (0.01 M) und TBAP (0.1 M) in Acetonitril. Das Potential dieser Bezugslektrode, bezogen auf die wäßrig-gesättigte Kalomelektrode (SCE), wurde über das Halbstufenpotential für die Oxidation von Ferrocen mit unserer Bezugslektrode ($E_{1/2}^{\text{Ox}}_{\text{Fer.}} = +36 \text{ mV}$) und dem Literaturwert für die Oxidation von Ferrocen in Acetonitril ($E_{1/2}^{\text{Ox}}_{\text{Fer.}} = +308 \text{ mV vs. SCE}$)¹³⁾ zu $+272 \text{ mV vs. SCE}$ bestimmt.

Alle elektrochemischen Messungen wurden unter nachgereinigtem Argon mit dem Electrochemistry System Modell 170 der Fa. PAR ausgeführt.

Spektren: IR: Perkin-Elmer 177; UV: Zeiss PMQ 3; NMR: Jeol JNM-MH-100; MS: Varian MAT CH-7. — Schmelzpunkte: Mettler Fp 2.

Arbeitsvorschriften

2-Chlor-N-methyldiphenylamin (**4**): Eine Lösung von 10.0 g (0.05 mol) 2-Chlordiphenylamin (**3**)¹⁴⁾ in 110 ml Aceton wird mit 12 g pulverisiertem Kaliumhydroxid versetzt und unter Rühren erhitzt. Zur siedenden Suspension tropft man langsam 20 ml Dimethylsulfat, kocht anschließend 20 min unter Rückfluß und verdünnt nach dem Abkühlen mit Wasser zum Lösen des Kaliumhydroxids. Die organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige Phase 3 mal mit Toluol unter Zugabe verdünnter wäßriger Kalilauge schwach alkalisch extrahiert. Man wäscht die vereinigten organischen Phasen mit Wasser, trocknet mit Na_2SO_4 und destilliert nach Abziehen der organischen Lösungsmittel i. Hochvak. Bei $45^\circ\text{C}/1 \text{ Torr}$ geht unverbrauchtes Dimethylsulfat über, anschließend bei $124-127^\circ\text{C}/1 \text{ Torr}$ ein Gemisch aus ca. 15% **3** und 85% **4**. Das Gemisch wird nochmals in der oben beschriebenen Weise behandelt. Destillation über eine 1-m-Drehbandkolonne ergibt **4** als farbloses Öl; Sdp. $114-115^\circ\text{C}/0.2 \text{ Torr}$. Ausb. 6.0 g (56%).

IR (NaCl): 1600 (s), 1580 (s), 1500 (s), 1480 (s), 1345 (s), 1140 (m), 1050 (s), 750 (s), 690 cm^{-1} (s). — MS (25°C , 70 eV): $m/e = 219$ (35%), 217 (100%), 182 (63%), 167 (67%). — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 3.34$ (s, 3H), 6.5–7.7 (m, 9H).

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{ClN}$ (217.4) Ber. C 71.72 H 5.56 N 6.43 Gef. C 71.79 H 5.56 N 6.32

¹¹⁾ H. O. House, E. Feng und N. P. Peet, *J. Org. Chem.* **36**, 2371 (1971).

¹²⁾ Wird an anderer Stelle publiziert.

¹³⁾ Z. Samec und J. Nemeč, *J. Electroanal. Chem.* **31**, 161 (1971).

¹⁴⁾ S. P. Massie und P. K. Kadaba, *J. Org. Chem.* **21**, 347 (1956).

10-Methyl-9-[2-(methylphenylamino)phenyl]acridan-9-ol (**6**): Nach einer Vorschrift von Ramsden et al.¹⁵⁾ wird aus 0.24 g (0.01 mol) Mg in 3 ml wasserfreiem THF und 2.2 g (0.01 mol) **4** in 3 ml THF (unter N₂) eine Grignard-Lösung hergestellt. Die Auflösung des Mg erfolgt innerhalb von 10 h unter Rückflußkochen. Unter weiterem Erhitzen tropft man eine gesättigte Lösung von 2.1 g (0.01 mol) 10-Methyl-9-acridanon¹⁶⁾ zu. Dabei bildet sich ein gelber Niederschlag, der nach 12 h Rühren abfiltriert wird (das Filtrat enthält ca. 1 g 10-Methyl-9-acridanon) und anschließend mit gesättigter wäßriger NH₄Cl-Lösung hydrolysiert und mit THF extrahiert wird. Nach Trocknen des Extraktes mit Na₂SO₄ und Abziehen des THF bleiben 2 g (≅ 51%) Rohprodukt zurück. Durch vorsichtiges Umkristallisieren aus Toluol werden gelbe Kristalle vom Schmp. 183–184°C erhalten.

IR (KBr): 3500 (m), 1590 (s), 1470 (s), 1360 (s), 985 (s), 735 cm⁻¹ (s). – MS (100°C, 70 eV): *m/e* = 392 (10%), 375 (68%), 374 (100%), 193 (68%).

C₂₇H₂₄N₂O (392.5) Ber. C 82.61 H 6.17 N 7.14 Gef. C 82.62 H 6.04 N 6.89

10,10'-Dimethyl-9,9'-spirobiacridan (**2**): **2** bildet sich quantitativ beim Erhitzen von **6** in Methanol. Es wird durch Chromatographie mit Toluol über Al₂O₃ (neutral, 7% H₂O) gereinigt und aus Methylcyclohexan umkristallisiert. Schmp. 272°C (Zers.).

IR (KBr): 1610 (m), 1590 (s), 1475 (s), 1365 (s), 1260 (s), 1130 (m), 1050 (m), 920 (m), 740 (s), 735 cm⁻¹ (s). – MS (100°C, 70 eV): *m/e* = 375 (43%), 374 (100%), 193 (85%). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.48 (s, 6H), 6.5–7.2 (m, 16H).

C₂₇H₂₂N₂ (374.5) Ber. C 86.60 H 5.92 N 7.48 Gef. C 86.83 H 6.03 N 7.25

N,N'-(4,4'-Biphenylylen)di(anthranilsäure-ethylester) (**11**): Man suspendiert 12.0 g (0.028 mol) *N,N'*-(4,4'-Biphenylylen)dianthranilsäure (**10**)¹⁷⁾ in 500 ml mit HCl gesättigtem Ethanol und erhitzt unter Rückfluß. Nach 24 h wird erneut mit HCl gesättigt und weitere 24 h gekocht. Aus der erkalteten Mischung erhält man 5 g Dicarbonsäure durch Abfiltrieren zurück. Das Filtrat wird i. Wasserstrahlvak. zur Trockene eingedampft und der Rückstand in Toluol aufgenommen. Bei der Chromatographie des löslichen Anteils über Al₂O₃ (neutral, 7% H₂O) enthält die erste Fraktion den Diethylester, der aus Ethanol umkristallisiert wird. Schmp. 140°C, gelbe Nadeln. Ausb. 2.0 g (25%, bezogen auf 7 g Edukt).

IR (KBr): 3300 (m), 3260 (m), 2980 (m), 1680 (s), 1590 (s), 1450 (s), 1370 (m), 1320 (s), 1260 (s), 1230 (s), 1090 (s), 840 (m), 750 (s), 700 cm⁻¹ (m). – MS (200°C, 70 eV): *m/e* = 480 (5%), 479 (17%), 451 (54%), 408 (87%), 407 (100%), 387 (21%), 362 (40%), 361 (100%), 360 (27%), 270 (23%), 182 (49%), 181.5 (21%). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.4 (t, 6H), 4.35 (q, 4H), 6.64 (Septett, 2H, *p*-NHR), 7.2–7.56 (m, 12H), 7.92 (d, 2H, *o*-CO₂R), 9.6 (s, 2H).

C₃₀H₂₈N₂O₄ (480.6) Ber. C 74.98 H 5.87 N 5.83 Gef. C 74.98 H 5.78 N 6.07

N,N'-(4,4'-Biphenylylen)bis[(2-aminophenyl)diphenylmethanol] (**12**): Aus 0.83 g Mg in 4 ml wasserfreiem THF und 5.36 g (0.034 mol) Brombenzol in 15 ml THF wird eine Grignard-Lösung hergestellt und dazu langsam eine Lösung von 3.28 g (6.8 mmol) **11** getropft. Gegen Ende des Zutropfens bildet sich ein gelber Niederschlag. Beim Ausrühren über Nacht färbt sich das Gemisch rotviolett. Es wird mit gesättigter wäßriger NH₄Cl-Lösung hydrolysiert, wobei ein rotbrauner Feststoff ungelöst bleibt. Dieser wird abfiltriert, mit Methanol gewaschen und aus Toluol umkristallisiert. Durch Eindampfen der THF-Phase und Umkristallisieren des Rückstandes aus Toluol gewinnt man weiteres Produkt. Ausb. 2.0 g (42%). Schmp. 187°C.

¹⁵⁾ H. E. Ramsden, A. E. Balint, W. R. Whitford, J. J. Walburn und R. Cserr, J. Org. Chem. **22**, 1202 (1957).

¹⁶⁾ K. Körmendy, Acta Chim. Hung. **21**, 83 (1959).

¹⁷⁾ V. Kadiera, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**, 3575 (1905).

IR (KBr): 3360 (m), 1580 (s), 1490 (s), 1460 (s), 1305 (s), 1000 (m), 755 (s), 635 cm^{-1} (m).

$\text{C}_{50}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_2$ (700.9) Ber. C 85.69 H 5.75 N 3.99 Gef. C 85.65 H 5.80 N 3.74

9,9,9',9'-Tetraphenyl-2,2'-biacridan (**9e**): Eine Lösung von 0.5 g **12** in 150 ml Methanol wird zum Sieden erhitzt und mit einem Tropfen konz. Salzsäure versetzt. Nach kurzer Zeit fällt **9e** als schwerlösliches Produkt aus. Es wird abfiltriert, mit Methanol gewaschen und aus sehr viel Toluol umkristallisiert. Schmp. $> 300^\circ\text{C}$.

IR (KBr): 3380 (m), 1600 (s), 1310 (s), 1280 (m), 810 (m), 750 (s), 700 cm^{-1} (s). – MS (325°C, 70 eV): $m/e = 665$ (47%), 664 (81%), 587 (73%), 510 (40%), 255 (100%).

$\text{C}_{50}\text{H}_{36}\text{N}_2$ (664.9) Ber. C 90.33 H 5.46 N 4.21 Gef. C 90.25 H 5.43 N 4.31

[91/77]
