

151. Photoreaktionen von Acridin und Acridinabkömmlingen sowie von Arylketonen mit Methanol¹⁾2)

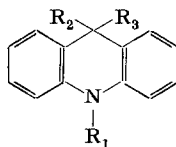
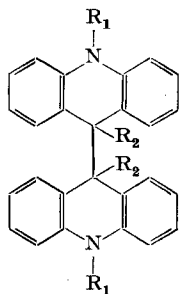
von H. Göth, P. Cerutti und H. Schmid

(25. VI. 65)

Die Photoreaktion von Acridin in Lösung von Alkoholen wurde schon wiederholt untersucht [3]. Als einzige Produkte sind Acridan (9,10-Dihydroacridin) und ein sehr schwer lösliches, kristallines Photoprodukt **1** angetroffen worden. Für letzteres haben ZANKER & SCHNITH [4] auf Grund polarographischer und IR.-spektroskopischer Untersuchungen die Struktur des 9,9'-Biacridans vorgeschlagen; vgl. auch [5].

Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen über die Photoaddition von Methanol an die C,N-Doppelbindung von Indoleninen, Indoleniniumsalzen und verwandten Verbindungen [6] haben wir das photochemische Verhalten von Acridin und Acridiniumsalzen erneut studiert.

Beim vierstündigen Bestrahlen von Acridin in Methanol ($c = 6 \times 10^{-3} \text{ M}$) bildeten sich zu 45,6% das erwähnte schwerlösliche Photoprodukt **1** vom Smp. 260–261° (Zers.), zu 2,6% Acridan und zu 8,5% eine Verbindung **2**, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{ON}$, vom Smp. 135–136°. Die Verbindung **2** zeigt im IR.-Spektrum (CHCl_3) OH- und NH-Absorption bei 3546 bzw. 3425 cm^{-1} und im UV.-Spektrum die Absorption des Acridans. Mit Pyridin-Essigsäureanhydrid resultierte ein O-Acetylderivat $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$ (IR.-Banden (KBr) bei 3413 und 1733 cm^{-1}). Auf Grund dieser Eigenschaften handelt es sich beim Photoprodukt **2** um 9-Hydroxymethyl-acridan, das schon von CAMPBELL & MORGAN



1	R ₁ = H	R ₂ = H	
4	R ₁ = H	R ₂ = CH ₃	
9	R ₁ = CH ₃	R ₂ = H	
2	R ₁ = H	R ₂ = H	R ₃ = CH ₂ OH
3	R ₁ = H	R ₂ = H	R ₃ = CH(OH)CH ₃
5	R ₁ = H	R ₂ = CH ₃	R ₃ = CH ₂ OH
6	R ₁ = CH ₃	R ₂ = H	R ₃ = CH ₂ OH
7	R ₁ = CH ₃	R ₂ = CH ₃	R ₃ = CH ₂ OH
8	R ₁ = CH ₃	R ₂ = H	R ₃ = CH(OH)CH ₃

[7] auf anderem Wege bereitet worden ist. Das NMR.-Spektrum steht mit der Struktur in Einklang, ebenso wie dasjenige des Photoproduktes **1** mit der hierfür vorgeschlagenen Struktur des 9,9'-Biacridans³⁾.

¹⁾ 4. Mitteilung über Photoreaktionen von N-Heterocyclen; 3. Mitteilung: [1].

²⁾ Teilweise vorgetragen vor der Schweiz. chem. Ges. am 31. 8. 1963, vgl. [2].

³⁾ Siehe experimenteller Teil.

Beim Bestrahlen von Acridin in Äthanol unter analogen Bedingungen erhielt man das hochschmelzende Photoprodukt **1** (44%), Acridan (3,6%) und in 7-proz. Ausbeute 9-(α -Hydroxyläthyl)-acridan (**3**) vom Smp. 142–143°. Die Struktur der Verbindung ging aus der Analyse, dem IR.- und UV.-Spektrum und dem 60-MHz-Kernresonanzspektrum hervor³⁾.

Analoge Produkte, nämlich ein schwerlösliches Photoprodukt vom Smp. 111–115° (Zers.) (**4**), 9-Methylacridan und 9-Hydroxymethyl-9-methyl-acridan (**5**), entstanden bei der Bestrahlung von 9-Methylacridin [**8**] in Methanol. Die Ausbeute an **5** war am höchsten (15%) bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge > 320 nm (Salpetersäurefilter). Unter diesen Bedingungen resultierten 8% 9-Methylacridan und 0,9% **4**. Die Formel von **5** ergab sich wieder aus Analysen, spektroskopischen Daten und der Bereitung einer O-Acetylverbindung. Dem Produkt **4** ordnen wir aus folgenden Gründen die Struktur des 9,9'-Dimethyl-9,9'-biacridans zu: Analyse, NH-Bande im IR.-Spektrum (Nujol) bei 3356 cm⁻¹, UV.-Absorption vom Acridantyp und NMR.-Spektrum in Trifluoressigsäure, das ein Methylsinglett bei 3,52 ppm und ein Aliphaten- zu Aromaten-Protonenverhältnis von 3:8 zeigt³⁾.

In besserer Ausbeute entstanden die in Stellung 9 hydroxyalkylierten Acridanderivate bei der Bestrahlung von Acridiniumabkömmlingen (10-Methylacridiniumchlorid [**9**], 9,10-Dimethylacridiniumchlorid [**10**]) in Methanol. Die Ausbeute an **6** (Smp. 132–133°) aus 10-Methylacridiniumchlorid betrug 28%, diejenige von **7** (Smp. 186–187°) aus 9,10-Dimethylacridiniumchlorid 39%. Die Strukturen dieser Verbindungen wurden wiederum durch Analysen, spektroskopische Untersuchungen und Bereitung von O-Acetylderivaten gesichert. Im ersten Fall entstand auch das entsprechende Reduktionsprodukt (10-Methylacridan (11%)). Das Auftreten von dimeren Reaktionsprodukten wurde nicht beobachtet.

10-Methylacridiniumchlorid gab beim Bestrahlen in Äthanol in 13-proz. Ausbeute 9-(α -Hydroxyäthyl)-10-methyl-acridan (**8**) vom Smp. 89–90° neben 12,7% 10-Methylacridan und 17% 10,10'-Dimethyl-9,9'-biacridan (**9**) vom Smp. (Kapillare) 272–274° (Zers.). Der Stoff zeigt die erwartete UV.-Absorption und im NMR.-Spektrum (CDCl₃) Singlette für die Methinprotonen bei 3,91 ppm, für die Methylprotonen bei 2,98 ppm. Das Verhältnis Aromatenprotonen:Methinprotonen:Methylprotonen beträgt 8:1:3.

Bei der Bestrahlung von 10-Methylacridiniumchlorid in Methanol liess sich kein **9** nachweisen.

Durch Versuche mit Filterlösungen wurde gezeigt, dass für die beschriebenen Photoreaktionen der wirksame Spektralbereich des eingestrahlten Lichtes oberhalb ca. 320 nm liegt. Zugabe eines Ketons als Sensibilisator ist nicht notwendig, hingegen ist Sauerstoff auszuschliessen.

Da eine direkte Photolyse des Alkohols im angegebenen Bestrahlungsbereich unmöglich ist, müssen Acridin bzw. Acridinderivate selbst elektronisch angeregt werden. Reaktion des angeregten Acridins bzw. 9-Methylacridins mit Methanol oder Äthanol führt einerseits zu den 9-Acridanyl-Radikalen und andererseits zu α -Hydroxyalkyl-Radikalen. Durch Radikal-Kombinationsreaktionen entstehen die 9,9'-verknüpften Dimeren **1** und **4**; die 9- α -hydroxyalkylierten Produkte **2**, **3** und **5** bzw. Acridan oder 9-Methylacridan können aus dem 9-Acridanyl-Radikal durch Disproportionierung oder Reaktion mit dem Lösungsmittel entstehen (vgl. [5]).

Es ist wahrscheinlich, dass auch aus den Acridiniumsalzen 9-Acridanyl-Radikale entstehen, entweder durch Reaktion des angeregten Acridiniumsalzes mit dem Lösungsmittel oder durch Ladungsabtausch mit dem Halogen-Ion⁴⁾.

N-Methylacridinium-chlorid und -bromid zeigen im UV.-Spektrum keine Charge-Transfer Bande [11]. Das Chlorid besitzt in 4×10^{-4} M Lösung in Methanol eine um ca. 15% höhere Leitfähigkeit als das Kaliumsalz der Guajazulen-3-sulfonsäure, liegt unter diesen Bedingungen also fast völlig dissoziiert vor. Indolenine [6], Indolenium- [6] und Iminium-Salze [12] gehen bei der Bestrahlung in Methanol in sauerstofffreiem Milieu bei Anwesenheit eines Ketons photochemische C-Hydroxymethylierung ein. Ist das C-Atom der Iminfunktion mit einem aromatischen Ring verknüpft, wie es z. B. im 1-Methyl-3,4-dihydro-isochinolin der Fall ist, so bilden sich statt dessen durch reduzierende Dimerisation und Einbau einer Methylengruppe Imdidazolin-derivate [13].

Acridin und Acridiniumsalze liegen in ihrem photochemischen Verhalten somit zwischen diesen beiden Verbindungstypen, indem sie einerseits vinyloge C-Hydroxymethylierung und andererseits reduzierende Dimerisation eingehen.

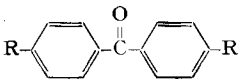
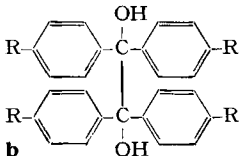
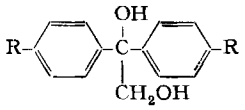
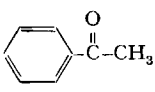
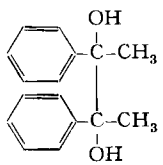
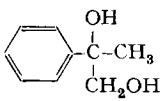
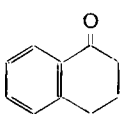
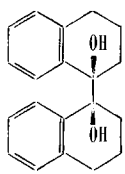
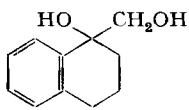
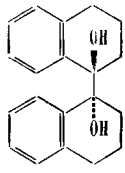
Das photochemische Verhalten der erwähnten Verbindungen bewog uns, nochmals aromatische Ketone in methanolischer Lösung zu bestrahlen. COHEN [14] hat zwar festgestellt, dass Benzophenon in diesem Lösungsmittel nur das Pinakon gibt; auch bei der Bestrahlung in Äthanol, Isopropanol und in Lösung mit anderen Alkoholen ist nur reduzierende Dimerisation beobachtet worden [14], [15], [16]. Einzig CIAMICIAN & SILBER, welche die zum Pinakon führende Photoreaktion als erste aufgefunden haben [15], stellten fest, dass bei der Bestrahlung von Benzophenon bzw. Acetophenon in Benzylalkohol ausser den Pinakonen noch die Alkoholadditionsprodukte 1,2,2'-Triphenyl-äthan-1,2-diol bzw. 1,2-Diphenyl-propan-1,2-diol gebildet werden [17]. Bei allen diesen Reaktionen treten bekanntlich durch Reaktion des angeregten Ketons mit dem Lösungsmittel Radikale vom Typ A: $\text{Ar}\cdot\dot{\text{C}}(\text{OH})\text{-R}$ ($\text{R} = \text{Aryl, Alkyl}$) und B: $\text{R}_2\dot{\text{C}}\text{OH}$ ($\text{R} = \text{H, Alkyl}$) auf (vgl. [18] und die dort angegebene Literatur). Das Ausbleiben der zu erwartenden unsymmetrischen Produkte durch Kupplung der beiden ungleichen Radikale A und B wird von FRANZEN [19] darauf zurückgeführt, dass das Radikal B mit dem aromatischen Keton eine rasche Redoxreaktion eingeht, die, zumal bei hohen Konzentrationen an aromatischem Keton⁵⁾, weitgehend auf der Seite des Radikals A und des aliphatischen Ketons bzw. Aldehyds liegt.

Bei Verwendung des Benzylalkohols als Lieferant für das Radikal B sollte dieses Redoxgleichgewicht infolge relativ grösserer Stabilität des Radikals B nicht so einseitig gelagert sein, so dass Reaktion von A mit B zu den erwähnten Additionsprodukten stattfinden kann. Verständlich ist, dass bei der Bestrahlung von Aceton in Methanol oder Äthanol die entsprechenden Kupplungsprodukte A-B auftreten, da die Stabilität von A und von B ungefähr gleich gross ist [16], [20].

Wir haben nun beobachtet, dass bei der Bestrahlung der aromatischen Ketone **10a-14a** in relativ verdünnter methanolischer Lösung ($2 \cdot 10^{-2}$ – $8 \cdot 10^{-2}$ M) unter

⁴⁾ Nach ZANKER & CNOBLOCH [11] entsteht bei der Bestrahlung von N-Methylacridiniumsalzen in Alkohol bei Gegenwart von Sauerstoff N-Methylacridon.

⁵⁾ Die angewandten Konzentrationen an aromatischem Keton betragen 0,2–3,5 Mol/l.

Arylketon	Pinakon	Ausbeute in %	Additionsprodukt	Ausbeute in %
				
a	b		c	
10: R = H		10		60
11: R = OCH ₃		Spuren		18
12: R = Cl		3,5		26,8
		21,8		35,5
13				
		Smp. 126–127°		20,3
14		10,5		
		Smp. 195–196°		
		8,3		

Ausschluss von Sauerstoff die Additionsverbindungen vom Typ A–B (**10c–14c**) Hauptprodukte der Photoreaktion darstellen. Die Photopinakone **10b–14b** entstanden stets in geringerer Ausbeute. Die Struktur der Photoprodukte hat man soweit als möglich durch direkten Vergleich mit authentischen Verbindungen sowie durch Analysen, IR.- und NMR.-Spektren festgelegt. Aus α -Tetralon bildete sich ein Gemisch aus *meso*- (Smp. 126–127°) und racemischem Pinakon (Smp. 195–196°). Das Pinakon vom Smp. 195–196° ist ebenfalls schon photochemisch erhalten worden [21]. Eine Zuordnung der beiden Pinakone lässt sich an Hand des 60-MHz-Kernresonanzspektrums (CDCl₃) vornehmen. Im tiefer schmelzenden Pinakon sind die 8 Aromatenprotonen in einem von 6,85–7,35 ppm reichenden Multipllett konzentriert. Im Spektrum des höher schmelzenden Pinakons hingegen ist die Aromatenregion in zwei Bereiche aufgespalten. Der eine, von 7,0 bis 7,4 ppm reichende Bereich entspricht 6, die zweite Region von 8,0–8,4 ppm 2 Aromatenprotonen. Dieser Effekt lässt sich wohl nur so erklären, dass die beiden an C8 und C8' haftenden Protonen durch die anisotrope Wirkung eines benachbarten Benzolkerns relativ stark negativ abgeschirmt werden. Das ist nur bei einer Konformation des Pinakons möglich, in der die

beiden Benzolkerne annähernd koplanar stehen. Modellbetrachtungen zeigen eindeutig, dass nur das racemische Pinakon in einer solchen Konformation auftreten kann.

Dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS danken wir sehr für die gewährte Unterstützung. Herrn Prof. E. HEILBRONNER danken wir für die Bestimmung der relativen Leitfähigkeit von N-Methylacridiniumchlorid.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. – Die *Photoreaktionen* wurden in Quarzglasvetten durchgeführt; für die Filterversuche wurden solche aus Suprasil verwendet. Während der Bestrahlung wurde die Reaktionslösung mit reinem Argon gespült, um ein sauerstoffreies Arbeiten zu ermöglichen. Strahlungsquellen waren Hg-Hochdrucklampen des Typs HPK 125 W der Firma PHILIPS und der Hg-Niederdruckstrahler NK 6/20 der Firma QUARZLAMPENGESELLSCHAFT HANAU. – Bei *UV-Spektren*, Angaben in nm ($\log \epsilon$). *NMR.-Spektren* in CDCl_3 bei 60 MHz; δ in ppm bezogen auf Tetramethylsilan = 0.

Zur Entwicklung der *Dünnschichtchromatogramme* wurden Cer(IV)-sulfatlösung (Helv. 29, 1853 (1946); 33, 512 (1950)) und Kaliumjodoplatinatlösung (Helv. 35, 29 (1952)) benutzt. *Präparative Chromatogramme* an Kieselgel MERCK 0,05–0,2 mm. – Die *Schmelzpunkte* sind mit einem Gerät der Firma H. BOCK, Frankfurt/M (Monoskop IV) bzw. der Firma CULATTI (Kapillar-Smp.) bestimmt worden; sie sind nicht korrigiert. – *Fillerlösungen* wurden nach MEYER & SEITZ [22] hergestellt.

1.0. Photoreaktionen von Acridin mit Methanol (1.1) und Äthanol (1.2). – 1.1. 1,0971 g Acridin wurden in 995 ml Methanol ($c = 6,1 \times 10^{-3} \text{ M}$) 4 Std. in einer Umwälzapparatur mit einem Hg-Hochdruckstrahler bestrahlt. Nach ca. 30 Min. begann sich die Lösung durch ein ausfallendes Produkt zu trüben. Die gelbe Reaktionslösung wurde im Vakuum auf ca. 1/3 ihres Volumens eingengt und 1/2 Std. im Eisbad stengelassen. Der kristalline Niederschlag (1.1.1) wurde abfiltriert und mehrmals mit kaltem Methanol gewaschen. Im Filtrat (1.1.2) liessen sich dünn-schichtchromatographisch, nach sinkendem Rf-Wert geordnet, Substanzen, mit gelber, blaugelber und grünblauer (nicht umgesetztes Acridin) Kaliumjodoplatinatreaktion nachweisen.

1.1.1. Das Kristallisat war in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln nahezu unlöslich und liess sich im Hochvakuum nur zu einem geringen Teil sublimieren. Nach mehrmaligem Auskochen mit Aceton und anschliessendem Trocknen bei Raumtemperatur und 0,1 Torr erhielt man 500,7 mg (45,6%) Substanz vom Smp. 261–262° (Zers.). Es handelt sich um 9,9-Biacridin⁶⁾ (1). NMR.-Spektrum (Trifluoressigsäure): 8,65–7,8 ppm, Multiplett (Aromatenprotonen, 16 H); 9,80 ppm, Singlett (>CH–CH<, 2 H). IR.-Spektrum (KBr): 3390 (–NH); 1477; 1295 cm^{-1} .

$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_2$ (360,44) Ber. C 86,63 H 5,59 N 7,77% Gef. C 85,84 H 5,77 N 7,76%

1.1.2. Die Waschlüssigkeit von 1.1.1 hat man mit dem Filtrat vereinigt und im Vakuum eingedampft. Der gelbbraune Rückstand wurde in Methylenchlorid an Kieselgel ($15 \times 1,7 \text{ cm}$) chromatographiert. Zunächst wurde ein Produkt mit gelber Kaliumjodoplatinatreaktion eluiert, gefolgt von einem Produkt mit blaugelber, und unverändertem Acridin mit grünblauer Farb-reaktion.

Das Photoprodukt mit gelber Farbreaktion hat man bei 120–130° (Luftbad)/0,001 Torr sublimiert, zweimal aus Essigester/Cyclohexan umkristallisiert und anschliessend erneut sublimiert. Man erhielt 29,0 mg (2,6%) farblose Kristalle vom Smp. 189–190°. Es handelt sich um Acridan [24]. IR.-Spektrum (KBr): 3390 (–NH); 1603; 1582; 1479 cm^{-1} .

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}$ (181,23) Ber. C 86,16 H 6,12 N 7,73% Gef. C 86,34 H 6,09 N 7,54%

Das Photoprodukt mit blaugelber Farbreaktion wurde bei 130° (Luftbad)/0,001 Torr sublimiert, zweimal aus Essigester/Pentan umkristallisiert und erneut sublimiert. Man erhielt 110,4 mg (8,5%) farblose Kristalle vom Smp. 135–136°. Es handelt sich um 9-Hydroxymethylacridan (2) [7]. NMR.-Spektrum: 7,35–6,6 ppm., Multiplett (Aromatenprotonen, 8 H), 6,13 ppm, Singlett (–NH, 1 H); 4,06 ppm, Triplett (>CH–, 1 H, $J = 6 \text{ Hz}$); 3,56 ppm, Dublett (–CH₂–, 2 H, $J =$

⁶⁾ Die Verbindung ist rein chemisch früher schon mehrmals erhalten worden; vgl. [23] und die dort angegebene Literatur.

6 Hz); 1,66 ppm, Singlett (OH, 1 H, reversible thermische Verschiebung nach 1,59 ppm). IR.-Spektrum (CHCl_3): 3546 (–OH); 3425 (–NH); 1610; 1475; 1321 cm^{-1} . UV.-Spektrum: λ_{max} 283 (4,20); λ_{min} 245 (3,27).

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{ON}$ (211,25) Ber. C 79,59 H 6,20 N 6,63% Gef. C 79,41 H 6,41 N 6,93%

Das *O*-Acetylderivat von 2 erhielt man nach 16-stdg. Stehenlassen in Pyridin-Essigsäureanhydrid-Gemisch (1:1) bei 20°. Nach chromatographischer Reinigung, Umlösen aus Methanol/Wasser und Sublimation bei 130° (Luftbad)/0,01 Torr, Smp. 157–158°. IR.-Spektrum (KBr): 3413 (–NH); 1733, 1709, 1227 (–OCOCH₃) cm^{-1} .

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}$ (253,29) Ber. C 75,85 H 5,97% Gef. C 76,03 H 6,02%

Filterversuche: Bestrahlte man Acridin in Methanol hinter einem Nickelsulfatfilter, so konnten keine Photoprodukte beobachtet werden. Sie entstanden jedoch, wenn man statt dessen ein Kupfersulfat- bzw. HNO_3 -Filter verwendete.

Wurde während der Bestrahlung Luft durch die Lösung geleitet, so konnte die Bildung von 9-Hydroxymethylacridin nur in Spuren beobachtet werden (Dünnschichtanalyse).

Dunkelversuche: Acridin wurde im Bombenrohr unter Hochvakuum eingeschmolzen und 16 Std. auf 150° unter Lichtausschluss erhitzt. Reaktionsprodukte traten nicht auf.

1.2. 665,0 mg Acridin wurden in 200 ml Äthanol (99,5-proz.) gelöst ($c = 1,8 \times 10^{-2}\text{M}$) und drei Std. mit einem Hg-Hochdruckstrahler bestrahlt. Nach ca. 30 Min. begann sich ein kristalliner Niederschlag im Reaktionsgefäß abzuscheiden. Das Kristallisat (1.2.1) wurde wie vorher (1.1) aufgearbeitet. Im Filtrat (1.2.2) konnten dünn-schichtchromatographisch, nach fallenden Rf-Werten geordnet, Produkte mit gelber, gelbblauer und grünblauer (nicht umgesetztes Acridin) Kaliumjodoplatinatreaktion nachgewiesen werden.

1.2.1. Das kristalline Photoprodukt wurde wie unter 1.1 angegeben behandelt. Man erhielt 289,2 mg (43,6%) 9,9'-Biacridin (I) vom Smp. und Misch-Smp. 260–261° [23].

1.2.2. Nach dem Eindampfen im Vakuum wurden Filtrat und Waschflüssigkeit an Kieselgel (15×1,7 cm) in Methylenechloridlösung chromatographiert. Zunächst wurde ein Produkt mit gelber Farbreaktion eluiert, gefolgt von dem Photoprodukt mit blaugelber, und unverändertem Acridin mit grünblauer Kaliumjodoplatinatreaktion.

Die Fraktionen des Photoprodukts mit grösserem Rf-Wert (gelbe Farbreaktionen) waren orangerot gefärbt und wurden zur Reinigung ein zweites Mal chromatographiert. Nach Sublimation bei 120 bis 130° (Luftbad)/0,001 Torr und Umlösen erhielt man 24,5 mg (3,6%) Acridin vom Smp. und Misch-Smp. 185–186°.

Das Produkt mit blaugelber Farbreaktion wurde bei 130–140° (Luftbad)/0,001 Torr sublimiert, zweimal aus Essigester/Pentan umkristallisiert und nochmals sublimiert: 62,9 mg (7,3%); Smp. 142–143°. Es handelt sich um 9-(α -Hydroxyäthyl)-acridin (β). NMR.-Spektrum: 7,35–6,6 ppm, Multiplett (Aromatenprotonen, 8 H); 6,08 ppm, Singlett (–NH, 1 H); 4,2–3,55 ppm, Multiplett (>CH–CH<, 2 H); 1,61 ppm, Dublett (–OH, 1 H, $J = 3$ Hz); 1,01 ppm, Dublett (–CH₃, 3 H, $J = 6$ Hz). IR.-Spektrum (CHCl_3): 3584 (–OH); 3436 (–NH) cm^{-1} . UV.-Spektrum: λ_{max} 280, 283 (4,12; 4,13); λ_{min} 244 (3,18).

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{ON}$ (225,28) Ber. C 79,97 H 6,71 N 6,22% Gef. C 79,80 H 6,64 N 6,33%

Filterversuch: Bestrahlte man Acridin in Äthanol unter Vorschalten eines Nickelsulfatfilters mit einem Hg-Hochdruckstrahler, so konnten keine Photoprodukte erhalten werden (Dünnschichtanalyse).

2.0. Photoreaktion von 9-Methylacridin mit Methanol. – 2.1. 777,0 mg 9-Methylacridin [8] wurden in 200 ml Methanol gelöst ($c = 2,0 \times 10^{-2}\text{M}$) und unter Vorschalten eines HNO_3 -Filters von 1 cm Schichtdicke mit einem Hochdruckstrahler 5 Std. bestrahlt. Im Verlauf der Bestrahlung schied sich wenig eines kristallinen Produktes im Reaktionsgefäß ab. Die gelbbraune Reaktionslösung wurde im Vakuum auf ca. 2/3 ihres Volumens eingengt und der Niederschlag (2.1.1) nach 1/2-stdg. Stehenlassen im Eisbad abfiltriert. Das Kristallisat wurde öfters mit kaltem Methanol gewaschen. Im Filtrat (2.1.2) liessen sich dünn-schichtchromatographisch, nach fallenden Rf-Werten geordnet, Produkte mit gelber, blaugelber und brauner Kaliumjodoplatinatreaktion nachweisen.

2.1.1. Das Kristallisat wurde öfters mit Aceton ausgekocht und anschliessend im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Man erhielt 7,8 mg (0,9%) der in allen gebräuchlichen Lösungs-

mitteln sehr schwer löslichen Substanz. Die hellbraunen, glänzenden Kristallnadeln schmolzen bei 111–115° (Zers.) Es handelt sich um 9,9'-Dimethyl-9,9'-biacridan (4). NMR.-Spektrum (Tri-fluoressigsäure): 8,4–7,8 ppm, Multiplett (Aromatenprotonen, 16 H); 3,52 ppm, Singlett (CH₃-, 6 H). IR.-Spektrum (Nujol): 3356 (–NH); 1605; 1575 cm⁻¹.

C₂₈H₂₄N₂ (388,49) Ber. C 86,56 H 6,22% Gef. C 85,82 H 6,33%

2.1.2. Die Waschflüssigkeit wurde zum Filtrat gegeben und das Ganze im Vakuum eingedampft. Der braune Rückstand wurde in Methylenchlorid an Kieselgel (25×1,7 cm) chromatographiert. Zuerst wurde ein Produkt mit gelber Farbreaktion eluiert, gefolgt von einem Photoprodukt mit gelbblauer, und unverändertem 9-Methylacridin mit brauner Farbreaktion.

Das erste Photoprodukt wurde bei 90–100° (Luftbad)/0,001 Torr sublimiert und zweimal aus Methanol-Wasser umkristallisiert. Smp. 125–126°; Mischprobe mit 9-Methylacridan [25] ohne Erniedrigung. Ausbeute 56,5 mg (7,1%). IR.-Spektrum (CCl₄): 3425 (–NH); 2959; 1610; 1481 cm⁻¹.

C₁₄H₁₃N (195,25) Ber. C 86,11 H 6,71% Gef. C 86,08 H 6,92%

Das Photoprodukt mit blaugelber Farbreaktion war stark mit gelb gefärbtem Öl verunreinigt und wurde zur Reinigung noch zweimal an Kieselgel (20×1,2 cm) in Methylenchlorid chromatographiert. Nach Sublimation bei 120–130° (Luftbad)/0,01 Torr, Umkristallisieren aus Methanol/Wasser und erneuter Sublimation erhielt man 139,7 mg (15,4%) farbloser Kristalle vom Smp. 144–145°. Es handelt sich um 9-Methyl-9-hydroxymethyl-acridan (5). NMR.-Spektrum: 7,50–6,6 ppm, Multiplett (Aromatenprotonen, 8 H); 6,18 ppm, Singlett (–NH, 1 H); 3,61 ppm, Singlett (Methylenprotonen, 2 H); 1,71 ppm, Singlett (Methylprotonen, 3 H); 1,43 ppm, Singlett (–OH, 1 H). IR.-Spektrum (CHCl₃): 3597 (–OH); 3448 (NH); 1610; 1473 cm⁻¹. UV.-Spektrum: λ_{max} 284 (4,20); λ_{min} 246 (2,83).

C₁₅H₁₅ON (225,28) Ber. C 79,97 H 6,71 N 6,22% Gef. C 79,75 H 6,60 N 5,89%

Das O-Acetylderivat von 5 erhielt man nach 15-stdg. Aufbewahren des Alkohols mit Pyridin-Essigsäureanhydrid (1:1) bei 35°. Smp. nach Umkristallisieren aus Methanol/Wasser 115–116°. IR.-Spektrum (KBr): 3425 (–NH); 1733, 1244 (–OCOCH₃) cm⁻¹.

C₁₇H₁₇O₂N (267,31) Ber. C 76,38 H 6,41% Gef. C 76,51 H 6,49%

Filterversuche: 9-Methyl-9-hydroxymethyl-acridan entstand nicht, wenn man anstelle des HNO₃-Filters ein Nickelsulfatfilter verwendete. Man erhielt den Alkohol dagegen bei Bestrahlung hinter einem Kupfersulfatfilter.

Beim Bestrahlen von 9-Methylacridin unter Durchperlen von Luft mit einem Hg-Hochdruckstrahler entstand neben viel Harzen das Photoprodukt mit blaugelber Kaliumjodoplatinatreaktion nur in Spuren (dünnschichtchromatographische Analyse).

Dunkelversuch: Liess man 9-Methylacridin in Methanol unter Lichtausschluss im Hochvakuum bei 150° 12 Std. stehen, so konnte im Dünnschichtchromatogramm nur Ausgangssubstanz nachgewiesen werden.

3.0. Photoreaktionen von 10-Methylacridiniumchlorid [9] mit Methanol (3.1) und Äthanol (3.2). – 3.1. In 125 ml Methanol wurden 140 mg 10-Methylacridiniumchlorid ($c = 4,2 \times 10^{-3} M$) unter Zusatz von 10 mg Trimethylamin ($c = 1,2 \times 10^{-3} M$) 130 Min. mit einem Hochdruckstrahler bestrahlt. Die anfänglich stark grün fluoreszierende Lösung verlor im Verlaufe der Bestrahlung ihre Fluoreszenz und war gegen Ende gelb gefärbt. Das Dünnschichtchromatogramm der bestrahlten Lösung zeigte neben nicht umgesetztem 10-Methylacridiniumchlorid nach fallenden R_f-Werten geordnet zwei Photoprodukte mit gelber, nach hellgelb verblassender (3.1.1) und blauer Kaliumjodoplatinatreaktion (3.1.2). Die Reaktionslösung hat man im Vakuum eingedampft und den braunen Rückstand in Methylenchloridlösung an Kieselgel (20×1,3 cm) chromatographiert. Auf der Säule, die eine breite Zone mit grüner Fluoreszenz aufwies, blieben braune Harzsubstanzen zurück.

3.1.1. Zuerst wurde das Photoprodukt mit gelber Farbreaktion eluiert. Zur weiteren Reinigung wurde zweimal aus Äthanol/Wasser umkristallisiert und anschließend bei 70–80° (Luftbad)/0,05 Torr sublimiert. Man erhielt 11,3 mg (11,0%) 10-Methylacridan. Smp. und Misch-Smp. mit authentischem 10-Methylacridan [26] 96–97°. Auch die IR.-Spektren (CHCl₃) waren identisch.

C₁₄H₁₃N (195,25) Ber. C 86,11 H 6,71% Gef. C 86,38 H 6,76%

3.1.2. Nachfolgend wurden reine Fraktionen des Photoproduktes mit blauer Kaliumjodoplatinatreaktion gewonnen. Nach Sublimation bei 100–110°/0,01 Torr, zweimaligem Umkristalli-

sieren aus Methanol/Wasser und nochmaliger Sublimation erhielt man 32,3 mg (28,0%) *10-Methyl-9-hydroxymethyl-acridan* (**6**) vom Smp. 132–133°. NMR.-Spektrum: 7,5–6,8 ppm, Multiplett (Aromatenprotonen, 8 H); 4,08 ppm, Triplet ($>CH-$, 1 H, $J = 7$ Hz); 3,43 ppm, Dublett ($-CH_2-$, 2 H, $J = 7$ Hz); 3,36 ppm, Singlett ($-NCH_3$, 3 H); 1,50 ppm, Singlett ($-OH$, 1 H). IR.-Spektrum ($CHCl_3$): 3610, 3436 ($-OH$); 2882; 1468 cm^{-1} . UV.-Spektrum: λ_{max} 283–285 (4,21) (Benzolabsorption); λ_{min} 251 (4,45).

$C_{15}H_{15}ON$ (225,28) Ber. C 79,97 H 6,71 N 6,22% Gef. C 79,87 H 6,98 N 6,33%

Die *O-Acetylverbindung* von **6** schmolz nach chromatographischer Reinigung an Kieselgel, Umkristallisieren aus Methanol/Wasser und Sublimation bei 30–40° (Luftbad)/0,01 Torr bei 47–48°. IR.-Spektrum (CCl_4): 1721, 1230 ($-OCOCH_3$) cm^{-1} .

$C_{17}H_{17}O_2N$ (267,31) Ber. C 76,38 H 6,41% Gef. C 76,33 H 6,65%

Dunkelversuche: 10-Methylacridiniumchlorid gab nach 16-stdg. Erhitzen in Methanol auf 150° (Lichtausschluss, Hochvakuum) keine Produkte.

Bestrahlt man das Salz in methanolischer Lösung unter Durchleiten eines *Luftstromes*, so konnte die Bildung der Photoprodukte nicht beobachtet werden. Die Reaktionslösung zeigte auch nach der Bestrahlung (130 Min.) gelbgrüne Fluoreszenz.

3.2. 1,210 g 10-Methylacridiniumchlorid wurden in 200 ml Äthanol (99,5-proz.) gelöst ($c = 2,2 \times 10^{-2} M$) und $3\frac{1}{2}$ Std. mit einem Hochdruckstrahler bestrahlt. Nach ca. 30 Min. begannen sich im Reaktionsgefäß seidig glänzende Kristallnadeln abzuscheiden. Die ursprünglich stark grün fluoreszierende Lösung verlor mit zunehmender Bestrahlung ihre Fluoreszenz. Die gelbe Reaktionslösung wurde im Vakuum auf ca. $\frac{1}{3}$ ihres Volumens eingeeengt und 1 Std. im Eisbad stehen gelassen. Danach filtrierte man das ausgefallene Photoprodukt (3.2.1) ab und wusch öfters mit kaltem Methanol nach. Ein Dünnschichtchromatogramm des Filtrats (3.2.2) zeigte, nach sinkenden Rf-Werten geordnet, zwei Photoprodukte mit gelbbrauner und brauner Kaliumjodoplatinatreaktion.

3.2.1. Das Kristallisat wurde zweimal aus Pyridin umkristallisiert und anschliessend bei 215° (Luftbad)/0,001 Torr sublimiert. Man erhielt 151,7 mg (17,0%) seidige Nadeln vom Smp. (Kapillare) 272–274° (Zers.). Es handelt sich um *10,10'-Dimethyl-9,9'-biacridan* (**9**) [5] [27].

NMR.-Spektrum ($CDCl_3$): 7,2–6,35 ppm, Multiplett (Aromatenprotonen, 16 H); 3,91 ppm Singlett ($>CH-CH<$, 2 H); 2,98 ppm, Singlett ($-NCH_3$), 6 H. IR.-Spektrum (KBr): 2890; 2833; 1475 cm^{-1} .

$C_{28}H_{28}N_2$ (388,49) Ber. C 86,56 H 6,22 N 7,21% Gef. C 86,44 H 6,11 N 6,93%

3.2.2. Das Filtrat wurde im Vakuum eingedampft und der tiefbraun gefärbte Rückstand an Kieselgel ($18 \times 1,7$ cm) in Methylenchlorid chromatographiert. Zuerst wurde das Produkt mit gelbbrauner Farbreaktion eluiert. Nach einer ersten Hochvakuumsublimation bei 80–90° (Luftbad)/0,001 Torr, nachfolgendem zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol/Wasser (2:1) und erneuter Sublimation erhielt man 112,8 mg (12,7%) farblose Substanz vom Smp. 92–93°. Keine Misch-Smp.-Erniedrigung mit *10-Methylacridan* [26].

$C_{14}H_{13}N$ (195,25) Ber. C 86,11 H 6,71% Gef. C 86,26 H 6,88%

Das nach dem ersten Produkt mit brauner Farbreaktion in grösserer Ausbeute eluierte zweite Photoprodukt mit brauner Kaliumjodoplatinatreaktion war mit einem gelben Öl verunreinigt. Es wurde zur Reinigung noch einmal an Kieselgel ($8 \times 1,7$ cm) in Methylenchlorid chromatographiert. Nach Destillation bei 90–100° (Luftbad)/0,001 Torr, erhielt man 111,3 mg (12,6%) schwach gelbliches Öl, das nach Anreiben kristallisierte. Smp. nach zweimaliger Kristallisation aus Essigester/Pentan und Hochvakuumsublimation 89–90°. Es handelt sich um *10-Methyl-9-(α -hydroxyäthyl)-acridan* (**6**). NMR.-Spektrum: 7,4–6,75 ppm, Multiplett (Aromatenprotonen, 8 H); 3,85–3,5 ppm, Multiplett ($>CH-CH<$ $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ OH \end{matrix}$, 2 H); 3,50 ppm, Singlett ($-NCH_3$, 3 H); 1,66 ppm, Singlett ($-OH$, 1 H); 1,03 ppm, Dublett ($>CH-CH_3$, 3 H, $J \sim 6$ Hz). IR.-Spektrum ($CHCl_3$): 3610, 3460 ($-OH$); 2985; 1475 cm^{-1} . UV.-Spektrum: λ_{max} 284 (4,19); λ_{min} 252 (3,56).

$C_{16}H_{17}ON$ (239,30) Ber. C 80,30 H 7,16 N 5,85% Gef. C 80,00 H 7,22 N 5,91%

Filterversuch: Bestrahlte man 10-Methylacridiniumchlorid in äthanolischer Lösung hinter einer Nickelsulfat-Filterlösung, so erhielt man keine Photoprodukte.

4.0. Photoreaktion von 9, 10-Dimethylacridiniumchlorid [10] mit Methanol. – 148,3 mg 9,10-Dimethylacridiniumchlorid wurden in 125 ml Methanol ($c = 4,2 \times 10^{-3} \text{ M}$) 165 Min. bestrahlt. Das Dünnschichtchromatogramm der Reaktionslösung zeigte neben nicht umgesetztem Edukt drei Photoprodukte mit gelber, blauer (Hauptprodukt) und blauer Kaliumjodoplatinatreaktion (nach fallenden R_f -Werten geordnet). Den braun gefärbten Eindampfrückstand hat man in Methylenchlorid an Kieselgel ($20 \times 1,3 \text{ cm}$) chromatographiert. Das Hauptprodukt schmolz nach Sublimation bei $110\text{--}120^\circ$ (Luftbad)/0,001 Torr und nachfolgendem Umkristallisieren aus Methanol/Wasser (2:1) und aus Pentan und nochmaliger Sublimation bei $186\text{--}187^\circ$. Ausbeute 49,1 mg (39%). Es handelt sich um 9,10-Dimethyl-9-hydroxymethyl-acridan (7). NMR.-Spektrum: 7,5–6,8 ppm, Multiplett (Aromatenprotonen, 8 H): 3,48 ppm, Singlett ($-\overset{|}{\text{C}}-\text{CH}_2-$, 2 H); 2,40 ppm, Singlett ($-\text{NCH}_3$, 3 H); 1,74 ppm, Singlett ($-\overset{|}{\text{C}}-\text{CH}_3$, 3 H); 1,54 ppm, Singlett ($-\text{OH}$, 1 H). IR.-Spektrum (CHCl_3): 3571 ($-\text{OH}$); 2874; 1595; 1468 cm^{-1} . UV.-Spektrum: λ_{max} 281–283 (4,21); λ_{min} 250 (3,47).

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{ON}$ (239,30) Ber. C 80,30 H 7,16 N 5,85% Gef. C 80,06 H 7,17 N 5,86%

Das *O*-Acetylderivat von 7 wurde nach 15-stdg. Stehenlassen in Pyridin/Essigsäureanhydrid (1:1) erhalten. Nach der chromatographischen Reinigung an Kieselgel in Methylenchlorid und nachfolgendem Umkristallisieren aus Methanol/Wasser lag der Smp. bei $84\text{--}85^\circ$. IR.-Spektrum (CCl_4): 1745, 1239 ($-\text{OCOCH}_3$) cm^{-1} .

$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$ (281,34) Ber. C 76,84 H 6,81% Gef. C 76,60 H 7,02%

Fillerversuche: Bestrahlt man 9,10-Dimethylacridiniumchlorid in Methanol hinter einer Nikkelsulfat-Filterlösung, so erhielt man im Gegensatz zur Bestrahlung hinter einer HNO_3 - oder Kupfersulfat-Filterlösung keine Photoprodukte.

Wurde Luft durch die Photolyse Lösung geleitet, so entstanden keine Produkte.

Dunkelversuch: 9,10-Dimethylacridiniumchlorid wurde bei 16-stdg. Erhitzen in Methanol auf 150° (Lichtausschluss, Hochvakuum) nicht verändert.

5.0. Photoreaktionen von Arylketonen. – 5.1. *Benzophenon:* 540 mg Benzophenon wurden in 200 ml Methanol MÉRCK ($c = 1,7 \times 10^{-2} \text{ M}$) 48 Std. mit einem Hg-Niederdruckstrahler bestrahlt. Die Reaktionslösung wurde im Vakuum eingedampft und der ölige Rückstand an Kieselgel ($23 \times 1,7 \text{ cm}$) mit Methylenchlorid/Methanol/Benzol (17:2:1) chromatographiert. Zuerst wurde unverändertes Benzophenon eluiert, dann Photoprodukte mit gelber, rasch verblassender (5.1.1) und gelber (5.1.2) Kaliumjodoplatinat-Cer(IV)-sulfat-Reaktion.

5.1.1. Destillation bei $50\text{--}60^\circ/0,001 \text{ Torr}$ gab etwas Benzophenon und bei $170\text{--}180^\circ$ 65 mg (10,4%) *Benzpinakon*, das nach Umkristallisieren durch Smp. $185\text{--}186^\circ$ und Mischsmp. mit dem authentischen Produkt identifiziert wurde. IR.-Spektrum (CHCl_3): 3534 (OH); 1493, 1445 cm^{-1} .

$\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (366,44) Ber. C 85,21 H 6,05% Gef. C 84,80 H 6,04%

5.1.2. Das chromatographisch reine Photoprodukt wurde bei $80\text{--}90^\circ/0,001 \text{ Torr}$ destilliert. 389 mg (60%) farbloses Öl, das nach Anreiben mit Methanol kristallisierte. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Essigester-Pentan, Smp. $120\text{--}121^\circ$. Es handelt sich um 1,1-Diphenyläthandiol-(1,2) (10c) [28]. NMR.-Spektrum (CDCl_3): 7,5–7,15 ppm, Multiplett (Aromatenprotonen, 10 H); 4,16 ppm, Singlett ($-\text{CH}_2-\text{O}$, 2 H); 3,26 ppm, Singlett ($-\text{OH}$, 2 H). IR.-Spektrum (CHCl_3): 3570 (OH); 1492; 1442 cm^{-1} .

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (214,25) Ber. C 78,48 H 6,59 O 14,94% Gef. C 78,73 H 6,73 O 14,50%

Die *Monoacetylverbindung* von 10c erhielt man nach 16-stdg. Stehenlassen in Pyridin-Essigsäureanhydrid bei 35° . Nach dem Destillieren bei $60\text{--}70^\circ/0,001 \text{ Torr}$ (Luftbad) und Umlösen aus Wasser/Methanol, Smp. $85\text{--}86^\circ$. IR.-Spektrum (CHCl_3): 3610 (OH); 1736 und 1201 (O-Acetat) cm^{-1} .

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (256,29) Ber. C 74,98 H 6,29% Gef. C 74,86 H 6,25%

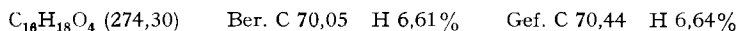
5.2. *p,p'*-Dimethoxybenzophenon: 1,20 g *p,p'*-Dimethoxybenzophenon wurden in 200 ml Methanol ($c = 2,4 \times 10^{-2} \text{ M}$) 20 Std. mit einem Hg-Niederdruckstrahler bestrahlt. Das ölige Photoprodukt wurde an Kieselgel ($20 \times 1,7 \text{ cm}$) mit Methylenchlorid/Essigester/Benzol (20:15:5) chromatographiert. Zuerst wurde unverändertes *p,p'*-Dimethoxybenzophenon eluiert, gefolgt

von sehr wenig Substanz mit rosa Cer (IV)-sulfat-Farbreaktion, wenig Substanz mit gelber (5.2.1) und dem Hauptprodukt mit rosa Cer(IV)-sulfat-Reaktion (5.2.2).

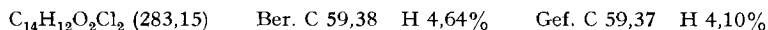
5.2.1. Die Substanz ist nach Dünnschichtchromatogrammen mit *p,p'*-Dimethoxy-benzpinakon [29] identisch. Wegen der geringen Menge wurde das Photoprodukt nicht isoliert.

5.2.2. Das Photoprodukt wurde zweimal aus Essigester/Cyclohexan umkristallisiert und hierauf bei 150–160°/0,001 Torr (Luftbad) destilliert. Man erhielt 241 mg (18%) farblose Kristalle vom Smp. 120–121°, bei denen es sich um *1,1-Di-(p-anisyl)-äthandiol-(1,2)* (**11c**) handelt [30].

NMR.-Spektrum (CDCl₃): 7,4–6,15 ppm, Multiplett (Aromatenprotonen, 8 H); 4,01 ppm, Singlett (–CH₂–O, 2 H); 3,76 ppm, Singlett (OCH₃, 6 H); 2,45 ppm, Singlett (OH, 2 H). IR.-Spektrum (CHCl₃): 3571 (OH); 1612; 1508 cm⁻¹.



5.3. *p,p'*-Dichlorbenzophenon: 1,02 g *p,p'*-Dichlorbenzophenon wurden in 120 ml Methanol ($c = 3,3 \times 10^{-2} \text{ M}$) 8 Std. mit einem Tiefdruckstrahler bestrahlt. Die Aufarbeitung erfolgte wie im Versuch 5.2 beschrieben. Neben unverändertem Ausgangsmaterial wurden 34 mg (3,5%) *p,p'*-Dichlor-benzpinakon [31] vom Smp. und Misch-Smp. 175–176° und 304 mg (26,8%) *1,1-Di-(p-chlorphenyl)-äthandiol-(1,2)* (**12c**) erhalten. Letzteres schmolz nach Umlösen aus Essigester und Hochvakuumsublimation bei 143–144°. NMR.-Spektrum (CDCl₃): 7,3–7,1 ppm, Multiplett (Aromatenprotonen, 8 H); 3,93, Singlett (–CH₂–O–, 2 H); 3,55 und 2,56 ppm, Singlette (OH, je 1 H). IR.-Spektrum (CHCl₃): 3521, 3367 (OH); 1490 cm⁻¹.



5.4. Acetophenon: 1,926 g frisch destilliertes Acetophenon wurden in 200 ml ($c = 8,0 \times 10^{-2} \text{ M}$) 48 Std. mit einem Niederdruckstrahler bestrahlt. Die gelbliche Photolyse wurde im Vakuum eingedampft und das gelbe Öl an Kieselgel (24 × 1,7 cm) mit Benzol chromatographiert. Zuerst wurde sehr wenig Produkt mit gelber Kaliumjodoplatinat-Cer(IV)-sulfat-Reaktion eluiert, gefolgt von unverändertem Acetophenon (Braunfärbung nach Stehenlassen in Joddämpfen) und einer geringen Menge eines weiteren Photoproduktes mit gelber Kaliumjodoplatinat-Cer(IV)-sulfat-Reaktion. Mit Methylenchlorid/Methanol/Benzol (17:2:1) liessen sich Photoprodukte mit gelber (5.4.1) und blauer (5.4.2) Farbreaktion eluieren.

5.4.1. Durch Destillation des farblosen Öls bei 120–130°/0,001 Torr (Luftbad) erhielt man 60,4 mg Kristallinat, das nach zweimaligem Umlösen aus Essigester/Pentan bei 83–85° schmolz. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus Petroläther (Sdp. 30–60°) wurden 42,3 mg (21,8%) Kristalle vom Smp. 122–123° erhalten. Es handelt sich auf Grund der Mischprobe um meso-Acetophenon-pinakon [32] [33]. IR.-Spektrum (CHCl₃): 3534 (OH); 1495; 1431 cm⁻¹ (identisch mit dem Spektrum der Vergleichssubstanz).

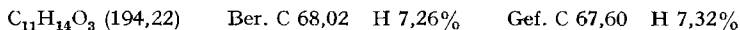


Aus der Mutterlauge liessen sich 14,2 mg Kristalle vom Smp. 75–77° gewinnen, bei denen es sich nach dem NMR.-Spektrum (7,18 ppm, Singlett (Aromatenprotonen); Singlette bei 2,56 ppm und 2,26 ppm (OH); Singlette bei 1,56 ppm und 1,50 ppm (CH₃)) um ein Gemisch von meso- und rac.-Acetophenon-pinakon handelt.

5.4.2. Dieses Produkt gab nach Destillation bei 50–60°/0,001 Torr (Luftbad) 937 mg (38,5%) farbloses Öl, das aus Methanol/Wasser umkristallisiert wurde. Smp. 44–45°. Es handelt sich um *2-Phenyl-propandiol-(1,2)* (**13c**) [34]. IR.-Spektrum (CHCl₃): 3389 (OH); 1472; 1445 cm⁻¹.



Die Monoacetylverbindung von **13c** erhielt man nach 16-stdg. Stehenlassen in Pyridin-Essigsäureanhydrid bei 35° und zweimaliger Destillation bei 80–90°/0,001 Torr (Luftbad) als farbloses Öl. IR.-Spektrum (CHCl₃): 3610 (OH); 1733 und 1237 (Acetat) cm⁻¹.



5.5. α -Tetralon: 1,43 g α -Tetralon wurden in 200 ml Methanol ($c = 4,9 \times 10^{-2} \text{ M}$) 24 Std. mit einer Hg-Niederdrucklampe bestrahlt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde durch mehrmalige Chromatographie an Kieselgel mit Benzol-Essigester und Benzol/Essigester/Methanol-Gemischen folgende Produkte eluiert:

5.5.1. Unverändertes Ausgangsmaterial.

5.5.2. Ein Photoprodukt mit grüner Kaliumjodoplatinat-Cer(IV)-sulfat-Farbreaktion. Nach Hochvakuumdestillation und zweimaligem Umlösen aus Pentan farblose Kristalle, Smp. 126–127°. Ausbeute 150 mg (10,5%). Es handelt sich um meso-1,1'-Dihydroxy-1,2,3,4,1',2',3',4'-octahydro-1,1'-binaphthalin (**14b**). NMR.-Spektrum: 7,35–5,85 ppm, Multiplett (Aromatenprotonen, 8 H); 2,71 ppm, Singlett (OH, 2 H) (thermisch verschiebbar); 2,65–1,90 ppm, Multiplett ($=\overset{|}{\text{C}}-\text{CH}_2-$ 4 H); 1,85–1,35 ppm, Multiplett ($>\text{CH}-\text{CH}_2-$, 8 H). IR.-Spektrum (CHCl_3): 3448 (OH); 2949; 1488; 1451 cm^{-1} .

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (294,38) Ber. C 81,60 H 7,54% Gef. C 81,95 H 7,49%

5.5.3. Als weiteres Photoprodukt mit grüner Farbreaktion erhielt man 120 mg (8,3%) farblose Kristalle vom Smp. 195–196° (Methanol/Wasser). Es handelt sich um rac.-1,1'-Dihydroxy-1,2,3,4,1',2',3',4'-octahydro-1,1'-binaphthalin (**14b**) [21]. NMR.-Spektrum (CDCl_3): 8,35–8,00 ppm, Multiplett (Aromatenprotonen in 8 und 8' Stellung, 2 H); 7,4–7,0 ppm, Multiplett (6 Aromatenprotonen, 6 H); 3,21 ppm, Singlett (2 OH, 2 H, thermisch verschiebbar); 2,85–2,45 ppm, Multiplett ($=\overset{|}{\text{C}}-\text{CH}_2-$ 4 H); 1,95–1,0 ppm, Multiplett ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, 8 H). IR.-Spektrum (CHCl_3): 3623, 3436 (OH); 2958; 1453 cm^{-1} .

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (294,38) Ber. C 81,60 H 7,54% Gef. C 81,32 H 7,37%

5.5.4. Das violett anfärbende Photoprodukt schmolz nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Essigester und Benzol bei 103–104°. Ausbeute 354 mg (20,3%). Es handelt sich um 1-Hydroxymethyl-1-hydroxy-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin (**14c**). NMR.-Spektrum (CDCl_3): 7,65–7,0 ppm, Multiplett (Aromatenprotonen, 4 H); 3,65 ppm, Singlett ($-\text{CH}_2-\text{O}$, 2 H); 3,15–2,6 ppm, Multiplett ($=\overset{|}{\text{C}}-\text{CH}_2-$, 2 H); 2,35–1,65 ppm, Multiplett ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, 4 H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (178,22) Ber. C 74,13 H 7,91% Gef. C 74,12 H 8,15%

ZUSAMMENFASSUNG

Beim Bestrahlen von Acridin in Methanol bzw. Äthanol entstanden neben dem 9,9'-Biacridan (**1**) durch Methanol- bzw. Äthanol-Addition unter C-Hydroxyalkylierung die Verbindungen **2** und **3**. Auch 9-Methylacridin liess sich in entsprechender Weise zur Verbindung **5** umsetzen. Dieselbe Reaktion gehen 10-Methyl- und 9,10-Dimethyl-acridiniumchlorid ein, wobei die Alkohole **6** und **7** resultieren. Beim Bestrahlen des 10-Methylacridiniumchlorids in Äthanol entsteht auch das Dimere **9**.

Schliesslich wurde festgestellt, dass bei Bestrahlung von Arylketonen in verdünnt methanolischer Lösung (10^{-2} – 10^{-3}M) entgegen bisherigen Annahmen nicht die Pinakone, sondern die Additionsverbindungen mit Methanol Hauptprodukte der Photoreaktion darstellen. Untersucht wurden die Ketone **10a**–**14a**. Aus dem α -Tetralon entstand ein Gemisch der stereoisomeren Pinakone. Die Zuteilung der Stereochemie (rac. bzw. meso-Form) erfolgte auf Grund der NMR.-Spektren.

Zürich,

Organisch-chemisches Institut der Universität

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. TIEFENTHALER, W. DÖRSCHELN, H. GÖTH & H. SCHMID, Tetrahedron Letters Nr. 40, 2999 (1964).
 [2] P. CERUCCI & H. GÖTH, Chimia 17, 391 (1963); Angew. Chem. 76, 54 (1964); Angew. Chem. Internat. Edit. 2, 744 (1963).

- [3] W. R. ORNDORFF & F. K. CAMERON, *Amer. chem. J.* **17**, 658 (1895); C. DUFRAISSE & J. HOUPIILLART, *Bull. Soc. chim. France* [5] **5**, 626 (1938); A. KELLMANN, *J. Chim. phys.* **54**, 468 (1957); **56**, 574 (1959); **57**, 1 (1960); *Bull. Soc. chim. belges* **71**, 811 (1962); V. ZANKER & P. SCHMID, *Z. physikal. Chem. [NF]* **17**, 11 (1958).
- [4] V. ZANKER & H. SCHNITH, *Chem. Ber.* **92**, 2210 (1959).
- [5] F. MADER & V. ZANKER, *Chem. Ber.* **97**, 2418 (1964).
- [6] P. CERUTTI & H. SCHMID, *Helv.* **45**, 1992 (1962).
- [7] A. CAMPBELL & E. N. MORGAN, *J. chem. Soc.* **1958**, 1711.
- [8] A. BERNTHSEN, *Liebigs Ann. Chem.* **224**, 1 (1883).
- [9] A. KAUFMANN & A. ALBERTINI, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **42**, 1999 (1909).
- [10] A. KAUFMANN & A. ALBERTINI, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **44**, 2052 (1921).
- [11] V. ZANKER & H. CNOBLOCH, *Z. Naturforsch.* **17b**, 819 (1962).
- [12] W. DÖRSCHELN, H. GÖTH, P. CERUTTI & H. SCHMID, noch unveröffentlicht.
- [13] P. CERUTTI & H. SCHMID, *Helv.* **47**, 203 (1964).
- [14] W. D. COHEN, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **39**, 243 (1920).
- [15] G. CIAMICIAN & P. SILBER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34**, 1530 (1901).
- [16] A. SCHÖNBERG, *Präparative Organische Photochemie*, S. 109ff., Springer Verlag 1958.
- [17] G. CIAMICIAN & P. SILBER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36**, 1575 (1903); **47**, 1806 (1914).
- [18] J. N. PITTS, R. L. LETSINGER, R. P. TAYLOR, J. M. PATTERSON, G. RECKTENWALD & R. B. MARTIN, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 1068 (1959); J. N. PITTS, H. W. JOHNSON & T. KUWANA, *J. physic. Chemistry* **66**, 2456 (1962).
- [19] V. FRANZEN, *Liebigs Ann. Chem.* **633**, 1 (1960).
- [20] G. CIAMICIAN & P. SILBER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **44**, 1280 (1911).
- [21] F. BERGMANN & Y. HIRSHBERG, *J. Amer. chem. Soc.* **65**, 1429 (1943).
- [22] A. E. H. MEYER & E. O. SEITZ, *Ultraviolette Strahlen*, S. 140, Walter de Gruyter, Berlin 1949.
- [23] H. GILMANN, J. L. TOWLE & R. K. INGHAM, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 2920 (1954); I. W. ELLIOT & R. B. MCGRIFF, *J. org. Chemistry* **22**, 514 (1957); R. A. JACKSON & W. A. WATERS, *J. chem. Soc.* **1958**, 4632.
- [24] A. BERNTHSEN & F. BENDER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **16**, 1802 (1883).
- [25] S. G. SASKY, *J. chem. Soc.* **109**, 270 (1916).
- [26] A. PICKET & E. PATRY, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **35**, 2534 (1902).
- [27] W. L. SEMON, D. CRAIG, *J. Amer. chem. Soc.* **58**, 1278 (1936); A. M. GRIGOROVSKII & A. A. SIMEONOV, *Ž. obšč. Chim.* **21**, 589 (1951), *Chem. Abstr.* **46**, 114e (1952).
- [28] C. PAAL & E. WEIDENKAFF, *Ber. deutsch. Chem. Ges.* **39**, 2062 (1906).
- [29] C. W. SHOPPEE, *J. chem. Soc.* **1936**, 506.
- [30] G. WITTIG & W. GAUSS, *Chem. Ber.* **80**, 363 (1947).
- [31] H. L. BRADLOW & C. A. VAN DER WERF, *J. Amer. chem. Soc.* **69**, 1254 (1947).
- [32] M. TIFFENEAU & J. LEVY, *Bull. Soc. chim. France* [4] **41**, 1351 (1927).
- [33] D. J. CRAM & F. A. A. EL HAFEZ, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 5828 (1952).
- [34] R. STOERMER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **39**, 2288 (1906).
-