

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Jena

## **Biacridyl und die sich von ihm ableitenden Radikale und Leuchtsalze, die Luzigenine**

Von **Herman Decker** und **Werner Petsch**

(Eingegangen am 30. Juni 1935)

### **Allgemeiner Teil von Herman Decker**

Karl Gleu und Werner Petsch haben andere Ziele verfolgend die auffallende Beobachtung gemacht, daß die quaritären Salze des von Decker und Dunant<sup>1)</sup> vor 30 Jahren dargestellten Dimethyl-biacridyliums (Formel III) in alkalischer Lösung mit Wasserstoffsperoxyd eine kräftige Chemiluminescenz entwickeln. Sie seien hier Luzigenine genannt. Das Leuchtphänomen ist auf der Hauptversammlung der Vereine deutscher Chemiker zu Köln 1934 vorgeführt worden<sup>2)</sup>. Die Intensität und stundenlange Dauer des grünlichen Leuchtens (an das Glühlicht des Johanniskäfers erinnernd) übertrifft an Stärke und Zeitdauer alles bis jetzt bei als Chemilumineskatoren bekannten Substanzen beobachtete und eignet sich hervorragend zur Demonstration des Leuchtphänomens. Zusatz von Osmiumtetroxyd steigert noch die Intensität des Leuchtens, allerdings auf Kosten der Dauer<sup>2)</sup>.

Die Lichterscheinung tritt z. B. in einer Verdünnung von 0,05% des Luzigeninsalzes, bei gewöhnlicher Temperatur ein, und zwar so stark, daß sie auch bei zerstreutem Tageslicht auffällt. In der Dunkelheit kann man mit Hilfe der leuchtenden Lösung Zeitungen lesen. Drei Tropfen m/100-Osmiumtetroxydlösung erzeugen noch stärkeres Leuchten unter Entwicklung von Sauerstoff und Ausscheiden eines gelben, voluminösen Niederschlages<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Ber. 39, 2720 (1906); Ber. 42, 1176 (1909).

<sup>2)</sup> Ztschr. angew. Chem. 48, 57 (1935); Gleu u. Petsch, Chemiluminescenz der Dimethyl-Biacridyliumsalze.

Über die Größe der Lichtausbeute und die Grenze der Empfindlichkeit gab folgender Versuch Aufschluß: 1 Teil Dininitrat des Luzigenins mit 20000000 Teilen Wasser verdünnt, gibt auf Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd und Osmiumtetroxyd noch ein deutliches Leuchten.  $\frac{1}{100}$  mg Substanz in 100 ccm Wasser kann man auf diese Weise erkennen. Somit ist diese Substanz nach Gleu und Petsch ein 100-mal mächtigerer Luminiator als das bis jetzt als stärkster bekannte 3-Aminophthalsäure-hydrazid<sup>1)</sup>.

Die Atomphysik hat bisher keine Theorie der Chemiluminescenz geliefert. Über den Zusammenhang zwischen der Konstitution und dem Leuchten ist nichts bekannt. Die bekannten Fälle verteilen sich ohne ersichtliche gemeinsame Merkmale auf die verschiedensten organischen und anorganischen Verbindungen. Das einzige, was übrigens aus der Definition der Chemiluminescenz folgt, ist, daß sie nicht an den Stoff gebunden ist, sondern an eine Reaktion: Ein Teil der Energie entweicht als Licht, statt als Wärme oder Elektrizität freizuwerden.

Die interessante Theorie über den Mechanismus der Chemiluminescenz, die Karl Gleu in dem Kölner Vortrage entwickelte, weist zum ersten Male neue Wege zur systematischen Erfassung und Durchforschung dieser Erscheinung<sup>1)</sup>.

Höchstwahrscheinlich hat die Chemiluminescenz eine weit größere Verbreitung in der organischen Chemie, als man bisher anzunehmen geneigt war, wird aber in den meisten Fällen infolge der geringen Intensität oder der Lage im Ultravioletten übersehen.

Wir wissen, daß die Lebewesen (Bakterien, Seetiere, Insekten) die Chemiluminescenz zur Lichterzeugung benutzen, ja, wie der Johanniskäfer, nach Belieben ein- und ausschalten können, und so eine viel höhere Ausnützung der Energie erreichen, als die menschliche Technik, die auf dem Wege über elektrischen Strom und hohe Temperaturen nur einige Prozent Lichtausbeute verzeichnen kann. Es ist von vornherein zu erwarten, daß die lebende Zelle, ein Laboratorium, in dem hunderte von Reaktionen nebeneinander verlaufen, ein Objekt darstellt,

<sup>1)</sup> Vgl. Anm. 2, S. 211.

an dem Chemiluminescenz am ehesten zu beobachten sein wird. Darauf weisen auch die vor 100 Jahren von einem so scharfen Beobachter wie v. Reichenbach<sup>1)</sup> beschriebenen Tatsachen der Lichtausstrahlung lebender Pflanzen und Tiere. Eine Bestätigung bringen neuerdings die Zeitungsnachrichten über die Arbeiten von George Crile<sup>2)</sup> in Cleveland U.S., der die Chemiluminescenz im lebenden Protoplasma (und der Gehirns substanz) feststellte und im Photofilm fixierte.

Hiermit ist ein neues Gebiet der chemischen und biologischen Forschung eröffnet, neue Ziele verfolgend: Die Substanzen und Reaktionen, welche die Lebewesen zur Lichterzeugung benützen, zu isolieren und festzustellen.

So, wie es uns gelungen ist, künstlich bessere Farbstoffe und Heilstoffe zu erzeugen als die natürlichen, so wird die neuangebaute Forschung das Rätsel der organischen Chemiluminescenz lösen und der Technik neue und mächtige Leuchtsubstanzen und Reaktionen zur Verfügung stellen.

Die Luzigeninsalze werden hier nun in größeren Mengen aus dem heute durch die deutsche Technik in vorzüglicher Reinheit zugänglich gewordenen Acridin dargestellt, da ihr Leuchten auch die Photoindustrie u. A. interessiert, und wir haben hier einige Versuche über Biacridyl-derivate zusammengestellt, anknüpfend an die 30 Jahre zurückliegenden ersten Arbeiten von D. u. D. Es ist dies vorläufig aber nur eine Saat, deren Ernte erst die quantitative Durchforschung des nur in großen Linien erkennbaren neuen Gebietes bringen kann und deren Reife Zeit braucht.

### Freie Radikale

In der Zwischenzeit hat die Biacridyl-Reihe auch als Objekt zur Erforschung der freien Radikale Interesse gewonnen.

---

<sup>1)</sup> v. Reichenbach ist seinerzeit wegen seiner Od-Theorie, die er zur Erklärung damals unverständlicher Beobachtungen aufstellte, von Fachphysikern scharf angegriffen worden. Aber heute haben wir keinen Grund, die Beobachtungen als solche anzuzweifeln; zumal seine Entdeckungen auf dem Gebiete der organischen Chemie, wo er seiner Zeit auch weit voraus war, sich als exakt erwiesen haben.

<sup>2)</sup> Eine Monographie über diesen Zustand ist, wie mir der amerikanische Forscher freundlichst mitteilt, in Vorbereitung.

Ältere Beobachtungen von A. W. Hofmann über die Farberscheinungen bei der Reduktion von quartären Pyridiniumsalzen haben seitens von Weitz, Dimroth, Emmert u. a.<sup>1)</sup> eine umfassende experimentelle Bearbeitung ausgelöst, welche die Bildung von  $\gamma,\gamma$ -Dipyridylium-salzen sicherstellte und zur Annahme von farbigen, freien Radikalen führte.

Biacridyl ist aber ein höheres Benzologes<sup>2)</sup> des Dipyridyls,



das durch die vier hinzukommenden Benzolringe die Stabilität des größeren Moleküls erlangt und eine sicherere experimentelle Bearbeitung des Radikalproblems verspricht.

In der Tat weist schon das Verhalten der Luzigeninsalze gegen Natronlauge bei gelinder Wärme durch Bildung einer intensiv rotfarbigen benzollöslichen und sehr leicht veränderlichen Verbindung, die anscheinend infolge der Disproportionierung der Carbinolbase neben anderem entsteht auf die Bildung eines Radikals (VI) hin. Viel einfacher und deutlicher wird die Bildung eines violetten Radikals (V) sichtbar bei der Reduktion der Monomethyl-biacridyliumsalze (II), die durch Addition von 1 Mol Methylsulfat an 1 Mol Biacridyl (I) entstehen. Dasselbe violette Radikal entsteht auch bei der Luftoxydation des Monomethyl-acridens (VIII  $\rightarrow$  V).

Die Theorie der Radikalbildung bzw. der Ursache der Farbbildung ist bereits so gründlich und erschöpfend in der Dipyridylreihe von den genannten Forschern<sup>1)</sup> erörtert, daß wir verzichten können, hier darauf einzugehen, in der Hoffnung,

<sup>1)</sup> Weitz, Roth u. Nelken, Ann. Chem. 425, 161, 187 (1921); Weitz, König u. Westinghausen, Ber. 55, 2864, 395 (1922); Weitz u. Ludwig, Ber. 57, 153 (1924); Weitz u. Fischer, Ber. 59, 432 (1926); Weitz u. Schwechten, Ber. 59, 2307 (1926); Emmert u. Mitarb., Ber. 52, 1351 (1919); 53, 370 (1920); 54, 3164 (1921); Ber. 55, 1352, 2322 (1922); 56, 491 (1923); 57, 1792 (1924); Dimrot u. Frister, Ber. 55, 1223, 3693 (1922).

<sup>2)</sup> Decker, Helv. Acta 5, 285 (1922), Natürliches System der C-Verbindungen. Benzologe Reihen sind die Reihen mit der Differenz  $\text{C}_6\text{H}_4$  die durch Hinzuanellierung eines Benzorestes entstehen, z. B. Benzol  $\rightarrow$  Naphthalin  $\rightarrow$  Anthracen usw. Allogologe Reihen sind alle die Reihen, die eine bestimmte Gruppe oder Atom als Differenz aufweisen.

daß der Verfolg der Versuche in der Biacridylreihe klärende Gesichtspunkte bringen wird.

Wir schreiben demgemäß die Radikale stets als Carboniumradikale, bemerken aber ausdrücklich, daß hierdurch die Ammoniumformel nicht ausgeschlossen sein soll, ebensowenig wie die Annahme der Tautomerie.

Wichtiger scheint uns eine tabellarische Übersicht über das sich eröffnende Gebiet der Biacridylreihe und die vielfachen Übergänge in derselben. Die Tabelle ist in der Anordnung des natürlichen Systems der Kohlenstoffverbindungen geordnet. Die homologen Reihen liegen horizontal, die hydrologenen (Diff. von 1 Atom H) vertikal.

### Zur Nomenklatur und Bezifferung

Der eine von uns hat früher die Bezeichnungen „Pyridon“, „Chinolon“, „Acridon“ usw. für die Oxoverbindungen vorgeschlagen und für entsprechende Dihydroverbindungen „Pyridan“, „Chinolan“, „Acridan“ usw. Diese Nomenklatur hat sich auch in den Ableitungen, z. B. „Pyridanol“, „Chinolanol“, „Acridanol“ für die für die Oxy-dihydroverbindungen (Carbinolbasen) u. a. allgemein eingeführt. Sie schließt sich den älteren Bezeichnungen „Pyron“, „Pyran“, „Pyranol“ folgerichtig an.

„Acridyl“ ist der in Meso-Stellung ungesättigte Rest des Acridins. Daher „Biacridyl“ (I) benzolog dem Dipyridyl. Das „Acriden“ ist der in Meso-Stellung 2-fach ungesättigte Acridanrest (Dihydro-acridin). Daher „Biacriden“ (VII).

Zur Bezifferung des Bi-acridyls diene das Schema der Formel I der Tabelle, das sich der Bezifferung des Anthracens und des Acridins anschließt. Die ms-Kohlenstoffatome sind also 9 bzw. 9'.

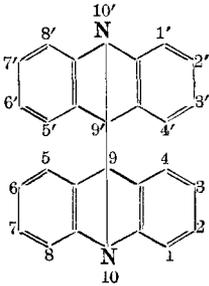
### Biacridene

Die di-quartären Luzigeninsalze (Leuchtsalze) III, nach D. u. D. aus Methylacridon gewonnen, geben durch Abspaltung von zwei Jod- oder Brommethylresten in das Biacridyl I über. Dieses gibt mit Methylsulfat das quartär-tertiäre Monomethylsalz II und bei weiterer Einwirkung wiederum das diquartäre Salz des Luzigenins III.

<sup>1)</sup> Vgl. Anm. 2, S. 214.

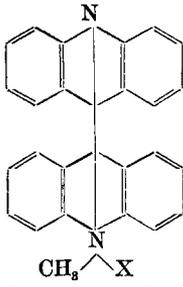
Tabelle der Biacridyl-derivate

I.  $C_{26}H_{16}N_2$



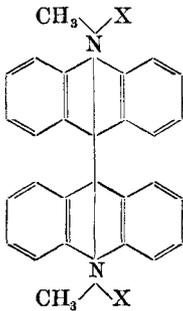
Biacridyl

II.  $C_{27}H_{18}N_2 + HX$



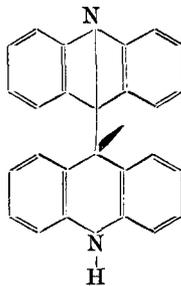
Monomethyl-biacridyliumsalze

III.  $C_{28}H_{20}N_2 + 2 HX$



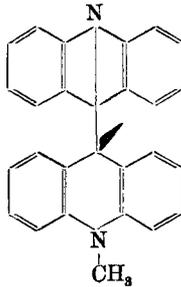
Luzigeninsalze, Dimethyl-biacridyliumsalze

IV.  $C_{26}H_{17}N_2$



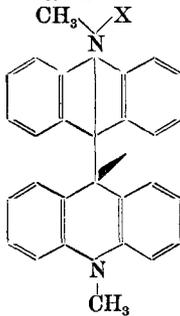
Radikal

V.  $C_{27}H_{19}N_2$



Radikal (violett)

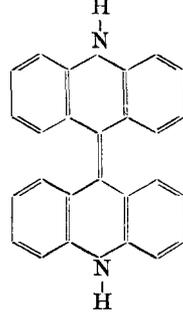
VI.  $C_{28}H_{21}N_2$



Radikal

VII.  $C_{26}H_{18}N_2$

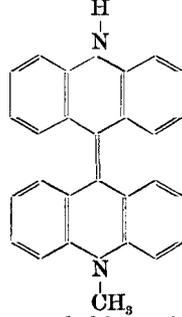
Pseudobase



Biacriden, gelb mit grüner Fluoreszenz

VIII.  $C_{27}H_{20}N_2$

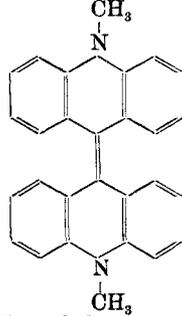
Pseudobase



Monomethyl-biacriden, gelb mit grün. Fluor.

IX.  $C_{28}H_{22}N_2$

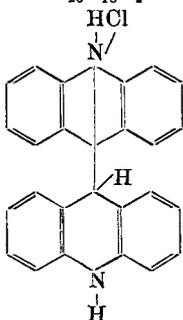
Pseudobase



Dimethyl-biacriden, gelb mit grün. Fluor.

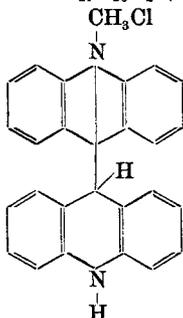
nach dem natürlichen System geordnet

VIIb.  $C_{26}H_{18}N_2 \cdot HCl$



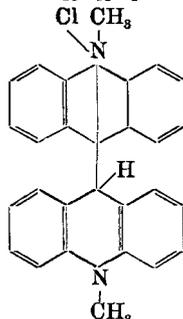
Acridyl-acridan (Salz),  
gelb, fluor. nicht

VIIIb.  $C_{27}H_{20}N_2 \cdot (HCl)$



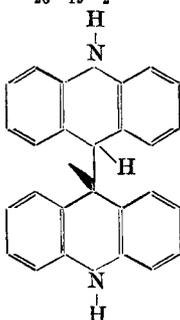
Acridyl-acridan-chloromethylat  
gelb, fluor. nicht

IXb.  $C_{28}H_{22}N_2 \cdot HCl$



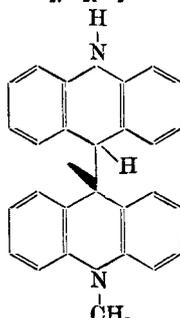
Acridyl-methylacridan-chloromethylat  
gelb, fluoresc. nicht

X.  $C_{26}H_{19}N_2$



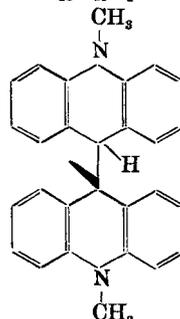
Radikal, Biacridanyl

XI.  $C_{27}H_{21}N_2$



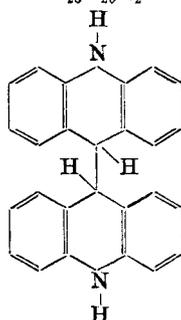
Radikal, Methylbiacridanyl

XII.  $C_{28}H_{23}N_2$



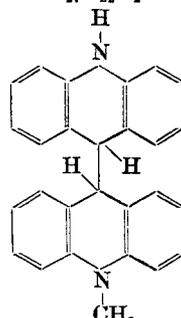
Radikal (rosa)  
Dimethylbiacridanyl

XIII.  $C_{26}H_{20}N_2$



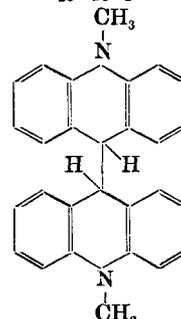
Biacridan, farblos

XIV.  $C_{27}H_{22}N_2$



Monomethylbiacridan  
farblos

XV.  $C_{28}H_{24}N_2$



Dimethylbiacridan  
farblos

Die Reduktion dieser drei Salzreihen I, II und III führt zu den drei homologen hellgelben Biacridenen VII, VIII und IX, die sich durch ausgesprochene gelbgrüne Fluorescenz auszeichnen. Von ihnen ist das Dimethyl-acriden IX ein recht beständiger Körper, der keine Tendenz zur Oxydation an der Luft bekundet, während das asymmetrisch gebaute Monomethylacriden VIII sich an der Luft in ein violette Radikal V verwandelt und in saurer Lösung bis zum quartären Salz (II) dehydriert wird, bzw. in dieses und ein sich vom Methylacriden VIII ableitendes Salz disproportioniert. Dementsprechend werden die tieffarbigen benzolischen Radikallösungen V sowohl durch Luft wie durch Säure entfärbt<sup>1)</sup>. Das violette Radikal V kann man auch bei der Reduktion der neutralen Lösung des Monomethyl-biacridyliumsalzes beobachten II  $\rightarrow$  V. Anzeichen für ein Radikal vom Dimethyl-biacridanyltyp (XII) wurden beobachtet beim Schütteln mit Luft von Dimethyl-biacriden-chlorhydrat (XIIb) in neutraler wäßriger Lösung mit Benzol. Das Benzol färbte sich rosa.

Die beiden letzten horizontalen Reihen enthalten die Formeln XIII, XIV und XV, die sich vom 9,10,9',10'-Tetrahydrobiacridyl (kürzer „Biacridanyl“) ableiten und theoretisch bei weiterer Reduktion der Biacridene entstehen sollten. Ihrer Konstitution nach müßten sie wie das bekannte Acridan und N-Methyl-acridan farblos und in Säuren unlöslich sein (O-basisch). Durch Oxydation könnte theoretisch eine zweite Reihe von Radikalen X, XI und XII entstehen, die dann weiter die vertikalen Reihen hinaufoxydiert werden sollten. Indessen scheint keine Tendenz zur Bildung von Verbindungen vom Biacridanyltypus zu bestehen, worauf die Beständigkeit der Biacridene gegenüber Reduktionsmitteln zurückzuführen ist. Vielleicht sind die Ursachen dieses Verhaltens die eigentümlichen sterischen Verhältnisse in der Biacridanylreihe.

Während nämlich beim Biacridyl und Homologen (I, II und III) die ms-Bindung in der Ebene beider Acridylkerne

<sup>1)</sup> Die Salze der Biacridene leiten sich von der tautomeren Acridyl-acridanform (VIb, VIIb, VIIIb) ab. Das freie Dimethylbiacriden, das keine H-Atome enthält, kann diese Form nicht annehmen. Dagegen ist das Monomethyl-biacriden VIII als Acridyl-N-methylacridan denkbar und die Oxydation in dieser Form zum violetten Radikal V verständlich.

liegt und nach den Erfahrungen bei analog gebauten Bi-anthracylderivaten die freie Drehbarkeit um dieselbe bei den nicht substituierten Abkömmlingen nicht aufgehoben wird, werden die Verhältnisse bei den Acridyl-acridanen (tautomeren Biacridenen) schon verwickelter, da sich hier die Neigung der Ebene des Acridankernes zur Ebene des Acridylkernes während der Drehung um die gemeinsame Mesobindung zwischen  $60^\circ$  und  $90^\circ$  bewegt. Wenn hier die Nahestellungen der Atome 4 und 5 zu 4' und 5' die freie Drehbarkeit stören sollten, kann optische Isomerie auftreten.

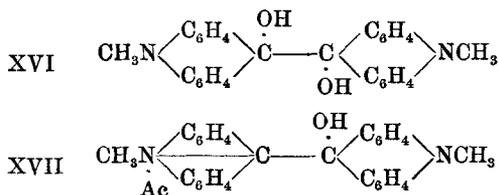
In der Biacridanylreihe bildet aber die Ebene eines jeden der beiden Acridankerne einen Winkel von  $60^\circ$  mit der ms-Bindung. Durch eine Drehung von  $180^\circ$  um die ms-Bindung verändert sich die Neigung der Ebenen zueinander um  $120^\circ$  und es ergeben sich zwei extreme Stellungen A. u. B.

A. Parallelstellung: Neigungswinkel  $0^\circ$  bzw.  $180^\circ$ . Die beiden ms-H-Atome (bzw. OH-Gruppen der Di-carbinole) in Antistellung (fumaroid). Die N-Atome in maximaler Entfernung.

B. Schmetterlingsstellung: Neigungswinkel  $60^\circ$ . Die N-Atome in maximaler Nähe von 2 Kohlenstoff-Bindungen. Die ms-H (bzw. OH) in Synstellung (maleinoid).

Nimmt man eventuelle Störung der freien Drehbarkeit durch 4 und 5 an, so lassen sich am Modell ein optisch spaltbares und ein optisch nicht spaltbares Isomeres konstruieren.

Während die Luzigeninsalze und ihre Ammoniumhydroxyde sterisch dem Biacridylmodell entsprechen, müssen aus ihnen durch die intramolekulare Ammoniumcarbinolumlagerung nacheinander zwei Carbinolbasen entstehen: Die Monocarbinolbase XVII, die sterisch dem Acridyl-acridan-typus angehört und die Dicarbinolbase XVI vom Biacridanyltypus.



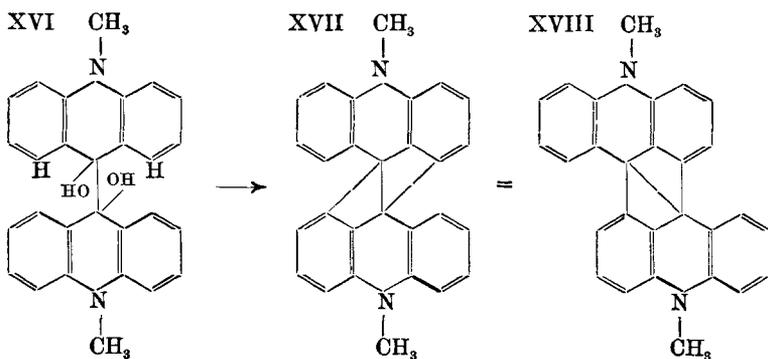
Die Mono-carbinolbase XVII ist gleichzeitig quartäres Salz (bzw. Ammoniumhydroxyd), so daß sie sich in ihren

Eigenschaften dem Luzigenin anschließt, in Wasser leicht löslich, in Benzol unlöslich sein muß und ihre Gegenwart in der Lösung höchstens durch Farbänderung oder z. B. durch Änderung der Leitfähigkeit beobachtet werden kann. Man kann sie weder mit Benzol ausschütteln noch als Niederschlag ausfällen.

Die Dicarbinolbase XVI müßte nach aus den bisherigen Erfahrungen gewonnenen Anschauungen folgende Eigenschaften haben: farblos, krystallisierbar, in Benzol löslich, mit Säuren quantitativ die Luzigeninsalze zurückgebend. Eine Empfindlichkeit gegen Redoxydationsmittel ist nicht vorauszusehen. Sie kann auch als innerer Äther, wie solches bei Pseudobasen öfters beobachtet, auftreten, der aber durchaus ähnliche, nur durch erhöhte Beständigkeit ausgezeichnete Eigenschaften haben und mit Säuren die Luzigenine zurückgeben wird. Statt dessen gibt aber die Einwirkung von Alkali auf die Luzigeninsalze äußerst leicht veränderliche Pseudobasen, die unter Farbänderungen offenbar disproportionieren, gegen Reoxydationsmittel empfindlich sind, erst mit denselben beständige Reaktionsprodukte geben. Die entstandenen Niederschläge geben mit Säuren die Luzigeninsalze nach kurzer Zeit nur zum geringen Teil zurück. Auch wird der Leuchteffekt mit  $H_2O_2$  schon durch so geringe Mengen Alkali ausgelöst, daß man zur Erklärung der Leuchtreaktion eher das lösliche Monocarbinol XVII als das Dicarbinol XVI a priori heranzuziehen geneigt wäre; das beobachtete Oxydationsprodukt N-Methyl-acridon kann aus beiden entstehen. Weitere quantitative Versuche werden diese Frage entscheiden.

Läßt man das räumliche Modell der Dicarbinolbase XVI die Drehung um die *ms*-Bindung ausführen, so sieht man, daß die beiden OH-Gruppen in bestimmter Stellung mit den H-Atomen 4 und 5' oder 5 und 4' der gegenüberliegenden Acridankerne in optimale Lage in bezug auf innere Wasserabspaltung kommen und folgende Reaktion möglich wird: (vgl. Formel XVI bis XVIII).

Die entstehende Verbindung XVIII, ein Anthracenderivat gehört zu den Bicoeramidinen, die der eine von uns früher untersucht hatte; sie ist ein O-Isologes des beschriebenen Bicoeroxens, und wird sich nach den angegebenen Methoden aus 1,8-Dianilido-anthrachinon synthetisieren lassen.



Die Benutzung der räumlichen Modelle ist heute überall wo es sich um intramolekulare Reaktionen handelt, ein unumgängliches Hilfsmittel geworden, denn die räumliche Darstellung der verwickelten Verhältnisse im beweglichen Modell ist in der Ebene des Papiers unmöglich. Die Lage und Nahestellung der Atome üben aber innerhalb des Moleküls einen ausschlaggebenden Einfluß auf sein chemisches Verhalten aus.

Konstruiert man z. B. das Modell des assoziierten Radikals IV, so sieht man, daß das Molekül aus zwei Acridan- und zwei Acridinkernen besteht und drei drehbare Meso-Bindungen enthält. Die mannigfachen Hinderungen und Störungen, welche die einzelnen Kerne bei der Bewegung aufeinander ausüben, mögen die Dissoziationstendenz und die Existenz und Beständigkeit der Radikale bedingen.

Die allgemeine Frage nach der Ursache des Auftretens freier Radikale und der Dissoziation bestimmter Moleküle in solche, muß, neben den Betrachtungen über die Absättigung und Polarität der Bindungen, d. h. das, was wir allgemein als chemische Verwandtschaft umschreiben, die räumliche Konfiguration und die freie Beweglichkeit, das mechanische Element ebenso in Betracht ziehen, und zwar nicht nur das Statische, sondern auch das Dynamische.

So ist die Wirkung der Zentrifugalkraft auf derartige große und symmetrisch gebaute rotierende Moleküle, wie z. B. die Hexaphenyläthane und ähnliche Verbindungen, die in Radikale dissoziieren, vom rein mechanischen Standpunkt bisher nicht erwogen.

Es ist aber klar, daß ein räumliches, mechanisches Modell, das Hexaphenyläthan nachahmend, in Rotation versetzt oder selbst nur Stößen, wie die der Wärmebewegung, ausgesetzt, die größte Zugbeanspruchung (auch auf Reiß, Bruch und Knick) zwischen den beiden Äthankohlenstoffatomen erleiden muß und schließlich in zwei Teile zerreißen wird, die das Modell des Triphenylmethyls vorstellen.

So kann der sterische Faktor in der Reaktionsgeschwindigkeit, der in den Erscheinungen der sterischen Hinderung und Verlangsamung erkannt ist, als sterische Begünstigung und Beschleunigung auftreten<sup>1)</sup>.

## Experimenteller Teil von Werner Petsch

### I. Luzigenin- oder Dimethyl-biacridyliumsalze (Formel III)

Darstellung von N-Methyl-acridiniumsalz. 20 g Acridin werden in 250 ccm Benzol gelöst und mit 30 ccm Dimethylsulfat<sup>2)</sup> 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wird das schön krystallisierte Acridiniumsalz filtriert, mit Benzol gewaschen und getrocknet. Die benzolische Mutterlauge wird mit Wasser ausgeschüttelt und die wäßrige Lösung direkt auf Methylacridon weiterverarbeitet. Ausbeute: 31 g.

Die Darstellung von N-Methylacridon geschah nach der alten Vorschrift<sup>3)</sup> durch Eingießen der wäßrigen Lösung des Acridiniumsalzes in einen Überschuß einer alkalischen Ferricyankalilösung. Zu beachten ist dabei, daß das Eingießen langsam vorgenommen wird (sonst scheidet sich Methylacridanol aus) und das Flüssigkeitsvolumen nicht zu klein ist (etwa 3 Liter), auch darf die Ferricyanidlösung nicht zu verdünnt sein. Unter Umständen fällt ein krystallinisches, gelbes

<sup>1)</sup> Z. B.: Reaktion zwischen zwei im Molekül in günstige Stellung gelangenden Atomen oder Bildung von reaktionsfähigen Radikalen.

<sup>2)</sup> Das rohe Dimethylsulfat wird zur Reinigung mit Wasser ausgeschüttelt, mit CaCl<sub>2</sub> getrocknet und dann über trockenem Natriumbicarbonat kurze Zeit stehen gelassen. Alle Operationen werden bei 0° vorgenommen. Das so gereinigte Dimethylsulfat löst sich klar in Benzol, während selbst geringe Verunreinigungen von Methylschwefelsäure oder SO<sub>2</sub> Trübung verursachen.

<sup>3)</sup> Dies. Journ. 45, 193 (1892); Ber. 39, 2720 (1906).

quart. Ferricyanidsalz aus, das durch Erwärmen wieder in Lösung gebracht werden muß. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Eine empfindliche qualitative Reaktion auf Methylacridon, die sich auch für Demonstrationszwecke eignet, beruht auf der Tatsache, daß seine Lösung in Benzol keine Spur von Fluoreszenz zeigt, läßt man aber einige Tropfen davon in Alkohol fallen, so entwickelt sich der Spur des Tropfens folgend die starke, blauviolette Fluoreszenz der alkoholischen Methylacridonlösungen.

### Darstellung der Luzigeninsalze (Dimethyl-biacridyliumsalze (Formel III))

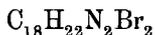
Das Methylacridon wird nach der Deckerschen Vorschrift<sup>1)</sup> mit Zink und Eisessig reduziert<sup>1)</sup>. Der dort beschriebene gelbe Niederschlag besteht aus einem Gemenge von Zinksalzen, unverbrauchtem Zink und dem Reaktionsprodukt Dimethylbiacridin (Formel IX). Letzteres muß zur Überführung in die Luzigeninsalze oxydiert werden. Man wäscht die Zinksalze mit heißem Wasser aus und trägt den Rest in etwa 1 Liter Salpetersäure (n/2 bis n/1) ein. Beim Erwärmen löst sich das Biacridin nach kurzer Zeit, beim Erkalten scheidet sich das von D. u. D. früher beschriebene Luzigenin-dinitrat krystallinisch aus.

Das Dimethyl-biacridin ist die Pseudobase<sup>2)</sup> des monoquart. Methylacridan-N-methylacridiniumsalzes (IX b) und in saurer Lösung als solches vorhanden; diese Salze werden zu den diquartären Luzigeninsalzen (wie N-Methylacridan zu quart. Methylacridiniumsalzen) oxydiert (Formel IX b  $\rightarrow$  III).

<sup>1)</sup> Ber. 39, 2720 (1896); 42, 1177 (1909).

<sup>2)</sup> Wie Decker und Bünzly unter anderem am Beispiel des *ms*-Benzyl-acridin-jodmethyls zeigten, gibt dieses mit Alkalien schon in der Kälte statt der Carbinolbase (Pseudobase) die um H<sub>2</sub>O ärmere gelbe En-onium-konjugierte Pseudobase, CH<sub>3</sub>N:(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:CH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (entspricht dem Dimethyl-acridin), die mit Säuren wieder durch 1,6-Addition das quart. Salz regeneriert. Vgl. Ber. 37, 1564 (1904), Bildung O-freier tertiärer Basen aus Cyclammoniumhydroxyden; Helv. chim. Acta 13, 666 (1931), En-Onium-Conjugation.

## Dimethyl-biacridylium-dibromid (Luzigenin-dibromid)



Eine heiß gesättigte Lösung des Nitrats versetzt man mit einem Überschuß konz. KBr-Lösung. Beim Erkalten krystallisiert dann das Dibromid in gelben (das früher dargestellte Jodid ist braun), goldglänzenden, viereckigen Blättchen aus. Es löst sich in Wasser, schwerer in Alkohol, mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Beim Erhitzen färbt es sich bei etwa 150° orangerot, spaltet bei etwa 280° Brommethyl ab und geht dabei (III → I) in hellgelbes Biacridyl über (Formel I).

## Einwirkung von Alkalien auf Luzigeninsalze

Bei der Einwirkung von Alkalien auf die Biacridyliumsalze bemerkt man, ehe ein Niederschlag entsteht, das Verschwinden der Fluorescenz. Natriumbicarbonat bewirkt nur beim Erwärmen eine Braunfärbung der Lösung, dasselbe tut Natriumcarbonat. Natronlauge verursacht in der Kälte eine Braunfärbung, in der Hitze die Bildung eines Niederschlages, wie der folgende Versuch noch genauer zeigt.

2 g Dibromid wurden in 200 ccm H<sub>2</sub>O gelöst, auf 0° gekühlt und mit 4 ccm 10-prozent. Kalilauge versetzt. Die Lösung färbt sich dunkel rotbraun, ist nur schwach alkalisch und zeigt folgende Reaktionen: 1. Beim Schütteln mit Luft wird die Farbe sehr viel intensiver. 2. Auf Zusatz von KBr in Überschuß fällt ein gelbes, krystallisiertes Salz aus. 3. Versetzt man mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, so leuchtet die Lösung mit der grünlichen Luminescenzfarbe, jedoch nur kurze Zeit. Nach Ablauf dieser Zeit bewirkt ein Zusatz von Kalilauge erneutes Leuchten. 4. Beim Ausschütteln mit kaltem Benzol färbt sich dieses gelb, nach dem Abdampfen hinterbleibt sehr wenig einer krystallisierten Substanz. 5. Beim Erwärmen der Lösung auf 60° scheidet sich eine voluminöse, rotbraune Fällung aus, die mit dunkelroter Farbe von Benzol aufgenommen wird. Die Benzollösung färbt sich beim Stehen an der Luft tiefer bis braun. Die dunkelrote Benzollösung fluoresciert grün, mit Petroläther wird ein flockiger, brauner Niederschlag ausgefällt; durch HCl verschwindet die Fluorescenz und die Benzollösung wird gelb gefärbt. 6. Versetzt man die wäßrige Lösung bei 0° mit wei-

teren 4 ccm 10-prozent. KOH, so verändert sich die Farbe kaum und es ist noch keine Fällung zu beobachten. Beim Ausschütteln mit Benzol wird dieses braun gefärbt und nach dem Abdampfen hinterbleibt eine kleine Menge Krystalle von anderem Habitus als aus der gelben Benzollösung des Versuches 4. Die wäßrige Lösung leuchtet mit  $H_2O_2$  ganz normal. Beim Erwärmen: voluminöse Fällung wie beim Versuch 5. Das Filtrat von dieser Fällung leuchtet mit  $H_2O_2$  nicht. 7. Auf Zusatz von konz. KOH fällt ein schokoladenbrauner Niederschlag; löst sich dunkelrot in Benzol. Diese stark alkalische Lösung leuchtet mit  $H_2O_2$  nicht, aber beim Zusatz von HCl fängt das Leuchten, wenn auch schwach, wieder an (es leuchten die sich lösenden Flocken, solange die Flüssigkeit alkalisch bleibt).

Weitere Reaktionen der Luzigeninsalze. Die auffälligste Reaktion dieser Salze ist ihre starke Lumineszenz bei der Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf ihre wäßrig alkalische Lösung. In saurer oder neutraler Lösung ist Wasserstoffperoxyd ohne Einwirkung. Die Menge des zur Hervorbringung der Leuchtreaktion notwendigen Alkalis ist überraschend gering (es handelt sich hierbei nicht um den maximalen Leuchteffekt.<sup>1)</sup> Schon 2 Tropfen n/10-NaOH genügen auf 10 ccm m/100-Luzigeninbromidlösung, um mit einem Tropfen Perhydrol ein schwaches Leuchten hervorzubringen. Mit Natriumacetat tritt das Leuchten, wenn auch erst in der Hitze, auf.

#### Identifizierung der Endprodukte der Leuchtreaktion

1 g Luzigeninnitrat wurde in 2 Liter Wasser gelöst, mit NaOH alkalisch gemacht und mit Wasserstoffsperoxyd versetzt. Zur Beschleunigung der Reaktion wurden einige Tropfen Osmiumlösung zugesetzt<sup>2)</sup>. Nach Ablauf der Reaktion wurde der Niederschlag abzentrifugiert, getrocknet und mit Alkohol ausgezogen. Aus der stark blauviolett fluoreszierenden Lösung krystallisierte in schwachgelben Nadeln N-Methylacridon, durch Schmelzpunkt (Mischprobe) und Analyse identifiziert<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Vgl. Gleu u. Petsch, Ztschr. angew. Chem. 48, 57 (1935).

<sup>2)</sup> Vgl. auch Gleu u. Petsch, Ztschr. angew. Chem. 48, 59 (1935).

Nach dem Ausziehen des N-Methylacridons, das den Hauptbestandteil der Reaktionsprodukte bildet, bleibt noch eine kleine Menge eines gelben Körpers zurück. Er löst sich wenig in Benzol mit gelber Farbe und intensiver, gelbgrüner Fluoreszenz.

Von den übrigen Reaktionen der Luzigeninsalze war die Bildung eines ziegelroten Oxydationsproduktes mit alkalischem Ferricyanid schon bekannt<sup>1)</sup>, das sich anscheinend auch u. a. bei der Lumineszenzreaktion bildet, zumal wenn man die Reaktion bei höherer Konzentration der Komponenten vornimmt. Man erhält dann an Stelle des beschriebenen gelbgrünen Niederschlages<sup>2)</sup> einen ziegelrotbraunen.

Beim Erwärmen einer Lösung des Luzigenin-dibromids mit Natriumsulfit und Na-Lauge fallen alle Farberscheinungen weg und es entsteht ein hellgelber Niederschlag, der sich hellgelb mit grüner Fluoreszenz des Dimethylbiacridens in Benzol löst. Beim Versetzen der alkalischen Lösung mit konz. KOH fällt alles aus. Es liegt hier eine einfache Darstellungsweise dieses Körpers vor. Die stark alkalische Lösung zeigt dann nur noch schwache Rosafärbung, die sich nicht mit Benzol ausschütteln läßt.

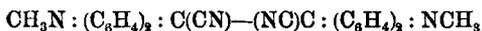
Da die Bildung von in Benzol dunkelrot löslichen, durch Säuren, Luft und Reduktionsmittel leicht veränderlichen radikalähnlichen Produkten aus den Luzigeninsalzen ausbleibt, sobald dem Alkali ein Oxydations- oder Reduktionsmittel zugesetzt wird (vgl. allgemeinen Teil), liegt der Schluß nahe, daß sie ihre Entstehung einem Disproportionierungsprozeß verdanken. Das wird die weitere Untersuchung aufklären, denn alle in der Biacridylreihe entstehenden Produkte haben durchaus günstige Eigenschaften, sind u. a. in Säuren löslich und geben mit den gebräuchlichen Fällungsmitteln teilweise kristallinische Niederschläge, auch Pikrate; dagegen erschweren die hohen Schmelzpunkte, die an der Grenze der thermischen Zersetzung liegen, und die infolge des hohen Molekulargewichtes geringen Unterschiede in den Analysenzahlen die Untersuchung.

<sup>1)</sup> Decker, Ber. 42, 1177 (1909).

<sup>2)</sup> Vgl. Anm. 2, S. 225.

## ms, ms-Dicyan-N, N-dimethyl-biacridan

Eine m/100-Lösung des Dibromids wird mit Cyankalium im Überschuß versetzt. Zunächst sieht man keine Änderung, beim leisen Anwärmen fällt aber ein gelber, flockiger Niederschlag aus, wahrscheinlich das Dicyanid:



Di-methyl-biacriden,  $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_2$ , Mol.-Gew. 386 (Formel IX)

Eine wäßrige Lösung von Luzigenin-dibromid wird mit etwas Zinkstaub versetzt und mit Benzol ausgeschüttelt. Das Biacriden wird dabei vom Benzol aufgenommen und erteilt ihm gelbe Farbe mit sehr starker gelbgrüner Fluorescenz. Nach dem Abdampfen des Benzols bleibt eine gelbe kristallisierte Substanz zurück. Das Biacriden läßt sich aus Tetralin-Petroläther umkristallisieren. Es schmilzt bei  $385^\circ$  und zersetzt sich bei  $390^\circ$  (korr.) unter Gasentwicklung (Unterschied von Biacridyl).

Diesen Reduktionsvorgang III  $\rightarrow$  IX versteht man am besten, wenn man annimmt, daß Zn einfach die beiden Säurereste wegnimmt<sup>1)</sup>. Nebenprodukte und Farberscheinungen entstehen dabei nicht. Dimethylbiacriden ist im Gegensatz zu dem weiter unten beschriebenen Monomethyl-biacriden gegen Luftoxydation beständig, was um so auffallender ist, als andere Pseudobasen, wie früher festgestellt wurde, Cyclaminone geben. Z. B. oxydiert sich das ms-Benzyliden-N-methylacridan an der Luft glatt zu Benzaldehyd und Methylacridon. Ebenso widerstandsfähig ist es gegen Reduktionsmittel sowohl in alkalischer als auch in saurer Lösung. Während das Benzyliden-methylacriden beim Kochen mit JH glatt m-Benzyl-N-methylacridan gibt, bleibt das Biacriden anscheinend unverändert.

Zur Darstellung größerer Mengen Dimethyl-biacriden geht man direkt vom Niederschlag aus, den man bei der Reduktion des N-Methylacridons mit Zn und Eisessig (vgl. oben) erhält. Man entfernt mit Wasser die Zinksalze und extrahiert das getrocknete gelbgrüne Pulver, ein Gemisch von Biacriden mit

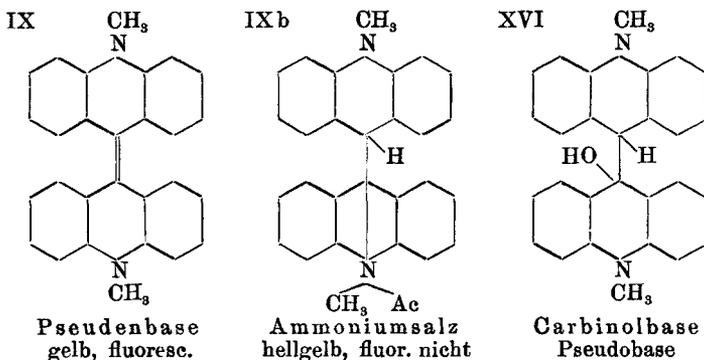
<sup>1)</sup> Das entstehende Diammonium (2-wertiges Radikal) lagert sich dann in IX um. Wahrscheinlicher ist aber, daß die Reduktion über die tautomere Salzform XIb führt, die in Pseudobase und Säure zerfällt.

unverbrauchtem Zinkstaub, im Soxhlet mit Benzol. Das schwerlösliche Biacriden krystallisiert während der Extraktion aus. Nach dem Filtrieren und Auswaschen mit Benzol erhält man ein vollständig reines, zitronengelbes Produkt. Das Biacriden ist wenig löslich in Benzol, unlöslich in verdünntem HCl, sehr wenig löslich in Eisessig (ohne Fluorescenz) und in Alkohol. Alle Lösungen fluorescieren intensiv gelbgrün. In  $\text{SO}_3\text{H}_2$  gelb mit grüner Fluorescenz löslich.

3,295, 3,155, 160 mg Subst.: 10,510, 10,060, 508,5 mg  $\text{CO}_2$ , 1,750, 1,605, 80,5 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_2$	Ber. C 87,0	H 5,7
	Gef. „ 86,99, 86,96, 86,7	„ 5,94, 5,70, 5,63

Salzbildung aus Dimethyl-biacriden durch En-onium-umlagerung (XI  $\rightleftharpoons$  XIb). Bekanntlich ist das N-Methylacridan in Säuren unlöslich und solches wäre auch von Verbindungen der Biacridenformel anzunehmen, wenn sie nicht, wie oben angedeutet, zugleich die Pseudobasen der quartären Acridan-acridyliumsalze (Formel IX b) wären; diese Salze entstehen aus ihnen infolge der En-oniumkonjugation durch Addition des Säurerestes an den N und des H in die m-Stellung des anderen Acridenkernes unter Bindungswechsel (10,9'-Anlagerung an Biacriden).



Tatsächlich wird das Dimethyl-biacriden von verdünnten Säuren nicht ohne weiteres aufgenommen und die Salzlösungen, die man erhalten kann, geben mit Alkalien nicht sofort die fluorescierenden Biacridenlösungen zurück, sondern, wie früher in ähnlichen Fällen festgestellt, zuerst die farblosen Carbinole,

die nur allmählich  $H_2O$  abspalten und die Fluorescenz entwickeln.

Zur Darstellung des Hydrochlorids löst man Dimethylbiacriden in thiophenfreiem Benzol und leitet einen Strom von trockenem  $HCl$ -Gas ein. Die Fluorescenz der Benzollösung verschwindet augenblicklich, gleichzeitig fällt ein gelber Niederschlag des Methylacridan-acridiniumchlormethylates (Form. IX b) aus, der manchmal nach kurzem Stehen krystallin wird. Er löst sich im Wasser mit gelber Farbe ohne Fluorescenz und gibt die Reaktionen auf Luzigeninsalze nicht. Diese wäßrige Lösung reagiert neutral gegen Lackmus. Schüttelt man sie mit Zinkstaub und Benzol, so färbt sich das Benzol rosa (vermutlich Rad. XII).

Durch Oxydationsmittel gehen die Salze des Biacridens in saurer Lösung wieder in Luzigeninsalze über, die Luminescenz zeigen: IX  $\rightarrow$  III.

Bequem erhält man die Salzlösungen (aber nicht in neutraler Lösung), wenn man eine Eisessig- oder Benzollösung des Dimethylacridens mit rauchender Salzsäure versetzt. Etwas Benzollösung wurde mit wenig konz.  $HCl$  durchgeschüttelt. Die  $HCl$ -Schicht färbt sich schwach gelb, das Benzol entfärbt sich und fluoresciert nicht mehr. Auf Zusatz von  $NaOH$  trübt sich die  $HCl$ -Schicht (weiß) (Carbinol!); beim Ausschütteln kehrt die Fluorescenz im Benzol zunächst nicht wieder, erst bei längerem Schütteln teilweise; gleichzeitig zeigt die wäßrig alkalische Lösung eine schwach violettrosa Färbung (Rad. VI), die beim Schütteln mit Luft verschwindet. Aus der Benzollösung wird durch Pikrinsäure ein krystallinisches Pikrat gefällt (Schmp.  $280^\circ$  (unkorr.) zersetzt sich bei  $295^\circ$ ), dessen Untersuchung noch aussteht.

Die Lösung des Dimethylbiacridens in Eisessig- $HCl$  wird mit Benzol durchgeschüttelt, ohne daß sich dieses anfärbte oder fluorescierte; auf Zusatz von  $NaOH$  ging beim Umschütteln Fluorescenz ins Benzol, wäßrige Lösung rosa.

Das Methylacridan-acridiniumchlormethylat hat noch insofern Interesse, als die thermische Abspaltung von  $ClCH_3$  das Methylacridan-acridin geben muß, VI  $\rightarrow$  V, das natürlich in der tautomeren Form des Monomethylbiacridens V, wie wir es auf anderem Wege erhalten haben, auftreten muß.

Luzigeninsalze durch Bromaddition an Dimethylbiacriden (XI  $\rightarrow$  III)

Etwas Benzollösung wurde mit einigen Tropfen Brom in Benzol versetzt. Das Luzigenin-dibromid fiel sofort krystallisiert aus, ließ sich mit Wasser ausschütteln und gab die Lumineszenzreaktion.

## II. Monomethylderivate des Biacridyls (Formel II, V, VIII)

Brommethylat,  $C_{26}H_{16}N_2(CH_3Br)$ ,  $M = 451$

2 g Biacridyl werden in 300 ccm Toluol gelöst und mit 5 ccm Dimethylsulfat<sup>1)</sup> mehrere Stunden gekocht. Das krystallisierte Additionsprodukt scheidet sich an den Wänden des Kolbens aus, wird zur Befreiung von anhaftendem Biacridyl abgesaugt und mit heißem Toluol gewaschen. Das trockne Methylsulfat wird in wenig heißem Wasser gelöst, filtriert und mit KBr umgesetzt. Das Bromid scheidet sich sofort oder nach kurzem Eindampfen in gelben Krystallen aus. Die Toluolmutterlauge liefert nach Zusatz von Dimethylsulfat beim Kochen noch eine zweite Portion Sulfat. Das Monomethylsulfat krystallisiert in gelben Nadeln, die sich bei 290° unkor. dunkel färben und oberhalb 350° (unkorr.) schmelzen.

Das Bromid geht bei 280—290° unkor. in ein weißes Pulver über, das erst oberhalb 350° (unkorr.) schmilzt (offenbar Abspaltung von  $CH_3Br$  zum Biacridyl, I  $\rightleftharpoons$  II).

## Analyse des Bromids

202,5 mg lieferten bei Fällung mit  $AgNO_3$  85,5 mg  $AgBr$ , entsprechend 17,97% Br. Ber. 17,81% Br.

Einwaage	$H_2O$	$CO_2$	% H	% C
3,520 mg	1,220 mg	9,270 mg	3,88	71,82
3,530 mg	1,308 mg	9,255 mg	4,15	71,51
$C_{22}H_{19}N_2Br$		Ber. H 4,21		C 71,82

Aus der alkoholischen Lösung des Bromids fällt eine alkoholische Lösung von Na-Pikrat ein krystallisiertes Pikrat, Schmp. 305° u. Zers.

4,351 mg Subst.: 0,45 ccm N (23°, 739 mm).

$C_{27}H_{19}N_3(C_6H_2N_3O_7)$  Ber. N 11,67 Gef. N 11,6 (Monopikrat)

<sup>1)</sup> Vgl. Anm. 2, S. 225.

Als wir zuerst versuchten, anstatt mit Natriumpikrat mit überschüssiger alkoholischer Pikrinsäure zu fällen, entstand auch ein gelbes Pikrat. Es ist jedoch nicht einheitlich, zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt und die Werte der Stickstoffanalyse liegen zwischen Mono- und Di-Pikrat.

Jodkalium fällt aus der Methylsulfatlösung das Jodid,  $C_{27}H_{19}N_2J$ . Aus Alkohol kommt es in dunkelroten Krystallen und verhält sich beim Erhitzen genau wie das Bromid.

Ferricyanid. Beim Versetzen der wäßrigen Lösung des Bromids mit alkalischer Ferricyanalkalilösung in der Kälte fällt zuerst ein gelber krystalliner Niederschlag aus. Er ist in heißem Wasser wenig löslich und krystallisiert daraus in glänzenden gelben Nadeln. Schmp.  $250^{\circ}$  u. Zers.

Das Salz gibt in wäßriger Lösung die Berlinerblau-Reaktion.

3,840 mg Subst.: 0,40 ccm N ( $24^{\circ}$ , 739 mm),

entsprechend 11,64% N. Ber. auf Tri-monomethyl-diacridylidyl-ferricyanid 12,7% N. Die Differenz von 1% läßt sich aus der schlechten Verbrennbarkeit des Salzes erklären.

Wird der Ferricyanidversuch in der Hitze ausgeführt, so scheiden sich ziegelrote Flocken ab, die den aus den Luzigeninsalzen bei gleicher Behandlung entstehenden ähnlich sehen und die sich aus Benzol umkrystallisieren lassen. Schmelzpunkt  $345^{\circ}$ .

3,800, 3,655 mg Subst.: 11,877, 11,480 mg  $CO_2$ , 1,635, 1,567 mg  $H_2O$ .

Gef. C 85,25, 85,66      H 4,81, 4,80

Diese Zahlen stimmen auf einen inneren Äther der Carbinolbase *ms*-Acridyl-N-methyl-acridanol ( $C_{27}H_{19}N_2O$ ): %C 85,4, %H 5,0, der ohne Oxydation entstehen kann; er müßte mit Säuren die Ausgangssalze zurückgeben. Ein Oxydationsprodukt, das  $H_2$  weniger enthält, würde aber auch mit den Analysen stimmen. Aus der Benzollösung fällt mit Pikrinsäure ein Pikrat. Die Substanz ist in HCl löslich mit gelber Farbe. Die Untersuchung des O-Verbrauches, sowie dieser Salze wird die Reaktion aufklären.

Reaktionen des Monobrommethylates II. Versetzt man eine wäßrige Lösung des quartären Salzes mit Natronlauge ohne Oxydationsmittel, so hat man wie bei den Luzigenin-

salzen den Eindruck, daß die primär entstehende Carbinolbase unter Bildung von violetten radikalähnlichen Produkten disproportioniert. Wir haben daher die Reduktionsprodukte zu fassen gesucht.

### Reduktion des Monobrommethylates II zum Radikal V und Monomethyl-biacriden VIII

Beim Schütteln der neutralen wäßrigen Lösung des Bromids mit Benzol und Zn-Staub färbt sich das Benzol violett und zugleich tritt grüne Fluorescenz auf, die nach kurzer Zeit verschwindet, während sich der Zinkstaub mit einer violetten Kruste bedeckt. Die Farbe der Benzollösung bleibt beim Schütteln mit Luft unverändert. Beim Abdunsten hinterbleibt aber ein dunkelgefärbter, undeutlich krystallinischer Rückstand. Mit Pikrinsäure in Benzol fällt ein Pikrat in gelben Nadeln Schmp. 220°.

4,523 mg Subst.: 0,555 ccm N (24°, 748 mm)  
entsprechend 13,9% N.

Nachdem wir festgestellt hatten, daß die violette Farbe des Benzols beim Ansäuern verschwindet und beim Neutralisieren im ersten Moment nicht wiederkommt, haben wir die Reduktion in saurer Lösung durchgeführt: Eine wäßrige Lösung des Brommethylates wird mit HCl stark angesäuert und mit Zinkstaub und Benzol geschüttelt. Die Benzolschicht färbt sich — im Gegensatz zum vorigen Versuch — gelb mit grüner Fluorescenz, zeigt also die typischen Biacriden-farberscheinungen; nach einigen Minuten schlägt die Farbe um, wird bräunlich und geht schließlich in das Violetrot vom vorigen Versuch über. Führt man den Versuch unter Ausschluß von Sauerstoff aus, so tritt der Farbumschlag während einer Versuchsdauer von 3 Stunden nicht ein. Man kann auch das Methyl-biacriden durch Abdunsten unter O-Ausschluß in fester Form erhalten; die mit diesem bereiteten Ätherlösungen oder der mit Äther statt Benzol angestellte Reduktionsversuch zeigen, daß in Äther das Auftreten des violetten Radikals V langsamer erfolgt als in Benzol. Diese Erscheinungen werden verständlich, wenn man bedenkt, daß das Radikal seiner Konstitution nach in saurer Lösung in die quart. Salze des Monomethyl-biacridyliums II und das quart. Salz der Pseudobase VIII disproportioniert.

Dehydrierung des Methyl-biacridens (VIII)  
zum Radikal (V) und monoquart. Salzen des Methyl-  
biacridyliums (II)

Recht deutlich sieht man die Oxydationswirkung der Luft, wenn man die gelbe fluoreszierende Benzollösung des Methyl-biacridens rasch von einer Capillare aufsaugen läßt. Der violette Farbumschlag steigt allmählich vom offenen Ende der Capillare zum geschlossenen hinab (VIII  $\rightarrow$  V).

Die Untersuchung der Radikale verlangt bekanntlich besondere, quantitative Arbeiten unter Luftabschluß gestattende Methoden. Folgender rohe Versuch, den wir der Anregung des Hrn. Prof. Dr. Schneider verdanken, bestätigt unsere Auffassung:

Biacridylbrommethylat in verdünnter Salzsäure gelöst, wird mit Zn-Staub und Benzol geschüttelt. Von der rein gelben, grün fluoreszierenden Benzolschicht werden zwei gleiche Volumina abpipetiert. Der eine Teil wird sofort mit Jodlösung in Benzol titriert, der zweite Teil solange mit Luft geschüttelt, bis die Farbe vollständig in violett umgeschlagen und die grüne Fluoreszenz verschwunden ist, und erst dann mit derselben Jodlösung titriert. Der Jodverbrauch des ersten Versuches war zweimal so groß wie der des zweiten (innerhalb der Fehlergrenze des nicht sehr scharfen Umschlagpunktes) wie es die Theorie der Radikalbildung verlangt:



Danach wird es überhaupt fraglich, ob das violette Radikal primär durch Reduktion des Brommethylates in neutraler Lösung entsteht  $\text{II} \rightarrow \text{V}$  (so plausibel die Auffassung ist, das Zn setze das edlere Ammoniumradikal in Freiheit) und nicht sekundär durch Luftoxydation des Methylbiacridens in neutraler Lösung:  $\text{II} \rightarrow \text{VIII} \rightarrow \text{V}$ . Darauf deutet auch das Auftreten der grünen Fluoreszenz in der violetten Benzollösung.

### III. Nichtalkylierte Biacridylderivate

#### Biacridyl, $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{N}_2$ (Formel I)

Biacridyl, die Muttersubstanz der ganzen Reihe, entsteht durch thermische Dissoziation des Luzigenin-dijodids<sup>1)</sup> und

<sup>1)</sup> D. u. D., Ber. 42, 1179 (1909).

auch aus dem Dibromid unter Abspaltung von  $\text{CH}_3\text{Br}$  in glatter Reaktion ( $\text{III} \rightarrow \text{I}$ ). Es ist recht schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, aus Toluol im Soxhlet erhält man kleine schwach gelbliche Krystalle. In Säuren löst es sich unter Salzbildung mit gelber Farbe. Bei  $250^\circ$  fängt es an zu sublimieren. Das Sublimat schmilzt bei  $382^\circ$  (unkorr. Therm. bis  $310^\circ$  im Block).

Die Lösungen des Biacridyls sind so gut wie farblos und fluorescieren nicht, wodurch es sich scharf von denen des Biacriden unterscheidet.

Dimethyl- und Diäthyl-sulfat lassen beim Kochen in Toluol mit Biacridyl die monoquartären, oben beschriebenen, in Toluol unlöslichen Salze ausfallen  $\text{I} \rightarrow \text{II}$ . Die diquartären Luzigeninsalze entstehen nur, wenn man ohne Lösungsmittel mit Dimethylsulfat bis zum Siedepunkt längere Zeit erhitzt, da hierbei die Monosalze in Lösung bleiben und sich der weiteren Einwirkung nicht entziehen:  $\text{II} \rightarrow \text{III}$ .

#### Biacriden, $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{N}_2$ (Formel VII)

Einigermaßen überraschend war es, auch die Reduktion des Biacridyls zu Biacriden zu sehen.

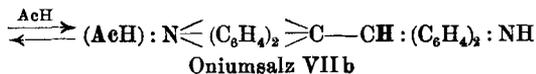
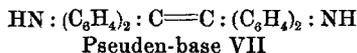
Biacridyl wird in 18-prozent. Salzsäure gelöst und etwas Zinkstaub zugegeben, kurze Zeit geschüttelt und sofort abfiltriert. Ist die salzsaure Lösung noch stark gelb gefärbt, so wird die Operation wiederholt. Der abfiltrierte Zinkstaub ist gelb gefärbt und enthält praktisch alles Biacriden, das nach Trocknen im Soxhlet mit Benzol extrahiert wird und dabei auskrystallisiert. Kleine gelbe Blättchen Schmp.  $392^\circ$  (unkorr. Therm. bis  $310^\circ$  im Block).

3,664 mg Subst.: 0,248 ccm  $\text{N}_2$  ( $20^\circ$ , 747 mm).

$\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{N}_2$  Ber. N 7,82 Gef. N 7,75

In Benzol ist die Verbindung recht schwer löslich mit hellgelber Farbe, entwickelt aber in den verdünntesten Lösungen die charakteristische gelbgrüne Fluoreszenz. In verdünnten Säuren ist es als Pseudobase (disekundäres Amin) nicht ohne weiteres löslich, und die gelben  $\text{HCl}$ -Salze oder  $\text{ZnCl}$ -Doppelsalze VIIb, die man beobachtet, leiten sich von der umgelagerten Form eines sekundär-tertiären Amins (Acridyl-acridan) ab; sie

verlieren wahrscheinlich mit Leichtigkeit HCl beim Erwärmen und geben unter Bindungswechsel die Pseudenbase zurück:



Die zweibasischen Salze des Biacridyls III werden zuerst in diese einbasischen Salze durch Reduktion des einen Acridinkernes zur Acridanform verwandelt und geben unter HCl-Verlust das Biacriden.

Das Biacriden ist seiner Formel nach ein Dimeres des Acridins, aber seine Salze haben im Vergleich mit den Acridinsalzen nur den halben Gehalt an Säure, da der Acridankern nicht salzbildend ist.