

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Jena

Methylierte und methoxylierte N,N'-Dimethyldiacridene und N,N'-Dimethyl- diacridyliumsalze

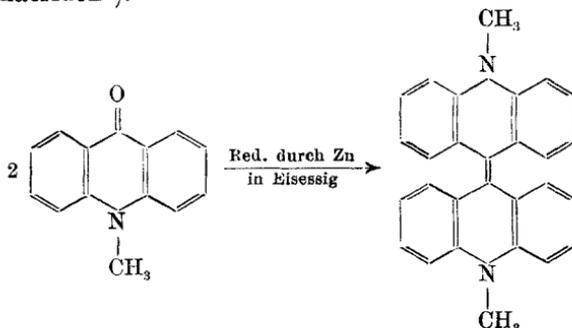
Von **Karl Gleu** und **Siegfried Nitzsche**¹⁾

(Eingegangen am 3. Mai 1939)

A. Allgemeiner Teil

I. Die substituierten Diacridene

N-Methylacridon geht bei der Reduktion durch Zinkstaub in siedendem Eisessig mit guter Ausbeute über in N,N'-Dimethyl-diacriden²⁾:



Bei der Anwendung dieser Reduktionsmethode auf substituierte N-Methylacridone zeigt sich, daß die Ausbeute im allgemeinen gering ist oder daß überhaupt keine faßbaren Mengen an Diacridenen entstehen. In einigen Fällen gelingt es, durch Reduktion mit Zink in alkoholischer Salzsäure die

¹⁾ D. 27.

²⁾ H. Decker u. G. Dunant, Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 2720 (1906); **42**, 1176 (1909); K. Lehmstedt u. H. Hundertmark, ebenda **62**, 1065 (1929); E. Bergmann u. O. Blum-Bergmann, ebenda **63**, 761 (1930); H. Decker u. W. Petsch, J. prakt. Chem. [2] **143**, 227 (1935).

N-methylierten Acridone in Diacridene überzuführen, aber auch dieses Verfahren versagt häufig. Die Verwendung der Acridonanile an Stelle der Acridone bringt meistens ebenfalls keinen Vorteil.

Als allgemein brauchbar hat sich eine neue Reduktionsmethode bewährt. Man führt dabei die N-Methylacridone mit Hilfe von Phosphoroxychlorid zunächst in die N-Methyl-acridon-phosphoroxychlorid-verbindungen¹⁾ über, die in acetonischer Lösung durch Zinkstaub mit guter Ausbeute in Diacridene übergehen. Man kann die Reduktion der Phosphoroxychlorid-N-Methylacridone auch in wäßriger Lösung durch Chromoacetat bewirken. Die Diacridene scheiden sich als gelbe, schwer lösliche Stoffe ab und können aus hochsiedenden Lösungsmitteln (Chlorbenzol, o-Dichlorbenzol, Anisol, Cyclohexanon) krystallisiert erhalten werden.

Die substituierten N,N'-Dimethyldiacridene ähneln in ihren Eigenschaften weitgehend dem Grundkörper. Sie sind gelb und schwer löslich und besitzen einen hohen Schmelzpunkt. Eine besonders tiefgelbe Farbe zeigt das 2,2'-Dimethoxyderivat. Diese Tatsache ist in Parallele zu setzen zu der ausgesprochen gelben Farbe des 2-Methoxyacridons und 2-Methoxy-N-methylacridons im Gegensatz zu den übrigen fast farblosen Acridonen.

Mit den Acridonen haben die Diacridene weiter die starke Fluoreszenzfähigkeit gemeinsam. Die Lösungen der Diacridene mit Ausnahme der 1,1'-Derivate fluorescieren intensiv grün, während die Fluoreszenzfarbe der Acridone einen blau-violetten Grundton besitzt. Auffallenderweise ist das Fluoreszenzvermögen der 1,1'-disubstituierten Diacridene nur gering. Damit dürfte zusammenhängen, daß die entsprechenden Diacridyliumsalze keine oder höchstens eine sehr schwache Chemilumineszenz zeigen.

Die Fähigkeit zur Chemilumineszenz ist bisher in der Acridinreihe nur für die quaternären Diacridyliumsalze bekannt. Es hat sich nun herausgestellt, daß auch die N,N'-Dimethyldiacridene leuchten können. Man beobachtet eine im allgemeinen grüne Chemilumineszenz bei der Autoxydation der

¹⁾ Vgl. die vorangehende Mitteilung.

Diacridene, wenn die Lösungen in Cyclohexanon am besten bei Gegenwart von Alkohol mit Luft in Berührung kommen. Besonders ausgeprägt ist das Chemilumineszenzvermögen für das 3,3'-Dimethoxy-N,N'-Dimethyldiacriden. Durch Zusatz von wenig Wasserstoffsuperoxyd und Überblasen von Ammoniakdampf wird das Leuchten sehr verstärkt. Der Grundkörper, das N,N'-Dimethyldiacriden, zeigt unter diesen Bedingungen ebenfalls eine grüne Chemilumineszenz, wenn auch in erheblich geringerem Maße als das 3,3'-Dimethoxyderivat.

Daß ein Zusammenhang zwischen dem Leuchten der Diacridene und der Diacridyliumsalze besteht, dürfte sehr wahrscheinlich sein, wenn auch eine genaue Formulierung dieser Beziehungen bei der ungeklärten Gesamtlage über das Zustandekommen der Chemilumineszenz bisher nicht möglich ist. Als Stütze für die Wesensgleichheit der Chemilumineszenz der Diacridene und der Diacridyliumsalze kann die Tatsache gelten, daß die 1,1'-substituierten Diacridene ebensowenig leuchten wie die entsprechenden Diacridyliumsalze.

Die Diacridene stellen keine Biradikale dar, sondern die Formulierung mit der Doppelbindung zwischen den C-Atomen 9 und 9' besteht zu Recht. Die magnetische Prüfung des Grundkörpers und des in mancher Beziehung besonders herausfallenden 1,1'-Dimethoxyderivates zeigt, daß beide Substanzen diamagnetisch sind. Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit Ergebnissen von Eugen Müller¹⁾, wonach „überall da, wo ein Valenzausgleich unter Ausbildung eines chinoiden Systems möglich ist, dieser Ausgleich auch tatsächlich stattfindet. Nur wenn diese Valenztautomerie nicht möglich ist, lassen sich Biradikale nachweisen“.

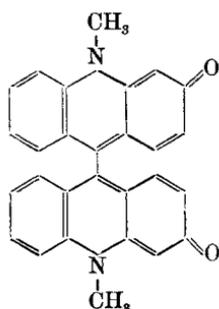
In neuester Zeit ist ein intermediäres Auftreten des Diacridens als Biradikal bei der Chemilumineszenzreaktion der Diacridyliumsalze von Tamamushi und Akiyama²⁾ angenommen worden. Auf Grund unserer magnetischen Messungen steht fest, daß die Diacridene „in Substanz“ keine Biradikale darstellen.

¹⁾ E. Müller u. I. Müller-Rodloff, Liebigs Ann. Chem. 517, 148 (1935).

²⁾ B. Tamamushi u. H. Akiyama, Trans. Faraday Soc. 35, 491 (1939).

ständig. Durch verd. Natronlauge tritt langsam in der Kälte, schnell in der Hitze Zersetzung ein unter Dunkelfärbung und Abscheidung dunkler amorpher Massen. Verhältnismäßig am wenigsten beständig gegen Alkali scheinen die 1,1'- und 3,3'-Dimethylverbindungen zu sein, deren alkalische Lösung ziemlich schnell dunkel wird.

Bei dem 3,3'-Dimethoxyderivat kann man die alkalische Zersetzung so leiten, daß unter Abspaltung der Methoxylgruppen eine in schönen roten Blättchen kristallisierende Substanz ausfällt, die die Konstitution eines Chinons besitzt:



Über diese Substanz soll in einem anderen Zusammenhange später berichtet werden.

Was nun die Chemiluminescenz dieser substituierten Diacridyliumsalze betrifft, so ist die wichtigste Feststellung die, daß die 1,1'-Derivate in alkalischer Lösung auf Zusatz von Wasserstoffsperoxyd kein oder nur ein auffallend geringes Leuchten zeigen. Die 1,1'-methoxylierten Salze leuchten auch unter den günstigsten Bedingungen überhaupt nicht, die 1,1'-methylierten Verbindungen nur sehr schwach.

Von den übrigen Salzen ist das Verhalten des 2,2'-Dimethoxyderivates insofern von Interesse, als in diesem Fall ein gelbes Leuchten erfolgt, das aber in der Intensität dem grünen Leuchten des Grundkörpers nachsteht. Die 4,4'-Dimethoxydiacridyliumsalze zeigen besonders ausgeprägt die Erscheinung, daß die Farbe der Chemiluminescenz von der Konzentration abhängt. Sehr verd. Lösungen leuchten grünlich, während bei hoher Konzentration ein rein orangefarbiges Leuchten auftritt. Diese Beobachtung zeigt, daß man bei einer Klärung des Chemiluminescenzvorganges mit vielen Komplikationen zu rechnen hat.

Die anderen methylierten und methoxylierten Diacridyliumsalze liefern ein grünes Leuchten, das in der Intensität in keinem Falle das Chemilumineszenzvermögen des Grundkörpers wesentlich übertrifft.

Zusammenfassend muß festgestellt werden, daß auch die neuen Leuchtstoffe auf den Mechanismus des Chemilumineszenzvorganges noch kein rechtes Licht geworfen haben.

B. Experimenteller Teil

I. Methylierte und methoxylierte N,N'-Dimethyldiacridene

Zur Darstellung dieser Substanzen kann man allgemein so vorgehen, daß man die entsprechenden methylierten und methoxylierten N-Methylacridone zunächst durch Phosphoroxychlorid in die „Additionsprodukte“ verwandelt und diese dann in acetonischer Lösung mit Zinkstaub reduziert. Aus dem abfiltrierten Niederschlag, der das Diacriden neben unverbrauchtem Zinkstaub enthält, wird das Diacridin durch Aufkochen mit o-Dichlorbenzol herausgelöst. Die filtrierte heiße Lösung scheidet beim Erkalten das Diacriden in kristallisierter Form ab. Durch Zusatz von Alkohol zu der warmen Lösung erreicht man eine fast quantitative Ausfällung.

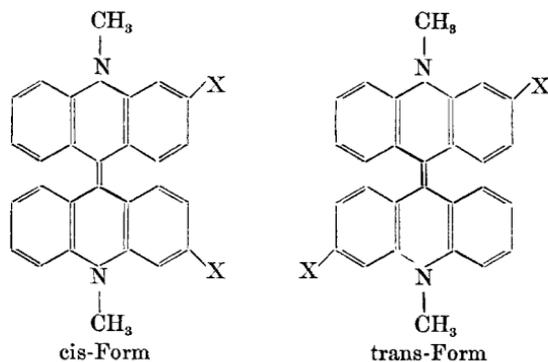
Die Reduktionsgeschwindigkeit der Acridon-Phosphoroxychloridverbindungen und der Acridone hängt in hohem Maße von der Stellung der Substituenten ab. Insbesondere fallen die 1-Derivate dadurch auf, daß ihre Reduktion sehr leicht vor sich geht. So genügt z. B. zur Darstellung des 1,1'-Dimethyl- oder 1,1'-Dimethoxydiacridens kurzes Schütteln der acetonischen Lösung mit Zinkstaub bei Zimmertemperatur, während die analogen 2- und 3-substituierten Phosphoroxychlorid-Acridone erst beim Kochen eine gute Ausbeute an Diacriden liefern.

Dieser Unterschied in der Reduktionsgeschwindigkeit findet eine Parallele im Verhalten der methoxylierten Triphenylcarbinole. Das C-Atom 9 der Acridone entspricht in gewissem Sinne dem zentralen Kohlenstoff der Diphenyl- oder Triphenylcarbinole. Über die Reduktion der Methoxy-Triphenylcarbinole sagt Kauffmann¹⁾: „In Orthostellung zum Zentralkohlenstoff

¹⁾ H. Kauffmann u. P. Pannwitz, Ber. dtsh. chem. Ges. 45, 767 (1912).

begünstigt das Methoxyl die Reduzierbarkeit in hohem Grade. In Parastellung übt es einen nur geringen fördernden Einfluß aus. In Metastellung hat das Methoxyl keine deutliche, vielleicht sogar eine schwach hindernde Wirkung⁴. Die 1-, 2- und 3-Stellung der Acridone entspricht nun der o-, m- und p-Stellung der Triphenylcarbinole, und demgemäß lassen sich übereinstimmend 1-Methoxyacridon und o-Methoxytriphenylcarbinol besonders leicht reduzieren.

Bei den substituierten Diacridenen sind theoretisch zwei stereoisomere Formen möglich, die als Cis- und Transform bezeichnet werden können, z. B.:



Bisher sind sämtliche dargestellten substituierten Diacridene nur in einer Form beobachtet worden, und es haben sich auch keine Anzeichen dafür ergeben, daß bei dem Reduktionsprozeß die beiden stereoisomeren Konfigurationen nebeneinander entstehen. Welcher stereoisomeren Reihe die von uns erhaltenen Diacridene angehören, bleibt unbestimmt. (Vgl. die folgenden Tabellen auf S. 240.)

II. Methylierte und methoxylierte N,N'-Dimethyldiacridyliumsalze

Die Diacridene gehen beim Aufkochen mit verd. Salpetersäure leicht in Lösung, aus der sich bei geeigneter Konzentration die Nitrate krystallisiert abscheiden. Im Falle der 1-Methyl- und 1-Methoxyverbindungen sind die Nitrate überaus leicht löslich. Aus der salpetersauren Lösung werden durch Zusatz von $\text{Na}[\text{BF}_4]$ die Borfluoride in fester Form erhalten, auf deren Analyse verzichtet wurde. (Vgl. Tabellen auf S. 241.)

Tabelle der N,N'-Dimethyldiacridene

Substanz	Summenformel u. Mol.-Gew.	Schmp. in °	Krystallform und Farbe	Fluorescenz
Grundkörper: N,N'-Dimethyldiacriden ¹⁾	C ₂₈ H ₂₂ N ₂ 386,5	350	gelbe Blättchen aus o-Dichlorbenzol	intensiv grün
1,1'-Dimethyl-	C ₃₀ H ₂₆ N ₂ 414,5	410	hellgelbe Nadeln	schwach blaugrün
2,2'-Dimethyl-	desgl.	330	gelbe Prismen	stark gelbgrün
3,3'-Dimethyl-	„	354	gelbe Krystalle	stark gelbgrün
4,4'-Dimethyl-	„	355	gelbe Krystalle	stark gelbgrün
1,1'-Dimethoxy-	C ₃₀ H ₂₆ O ₂ N ₂ 446,5	375	blaßgelbe Blättchen	schwach blaugrün
2,2'-Dimethoxy-	desgl.	294	dunkelgelbe Nadeln	gelbgrün
3,3'-Dimethoxy-	„	322	kanariengelbe rhombische Krystalle	stark gelbgrün
4,4'-Dimethoxy-	„	297	gelbe flache Krystalle aus Dioxan auf Zusatz von wenig Wasser	grün

Analysen der methylierten
und methoxylierten N,N'-Dimethyldiacridene

Substanz	Gefunden			Berechnet			Formel
	C	H	N	C	H	N	
1,1'-Dimethyl-	85,47	6,18	6,80	86,91	6,33	6,76	C ₃₀ H ₂₆ N ₂
2,2'-Dimethyl-	86,00	6,33	6,73	86,91	6,33	6,76	desgl.
3,3'-Dimethyl-	85,34	6,15	6,77	86,91	6,33	6,76	„
4,4'-Dimethyl-	85,98	6,13	6,69	86,91	6,33	6,76	„
1,1'-Dimethoxy-	79,92	5,89	6,20	80,68	5,89	6,28	C ₃₀ H ₂₆ O ₂ N ₂
2,2'-Dimethoxy-	80,21	5,80	—	80,68	5,89	6,28	desgl.
3,3'-Dimethoxy-	80,40	5,86	—	80,68	5,89	6,28	„
4,4'-Dimethoxy-	80,55	5,85	—	80,68	5,89	6,28	„

¹⁾ K. Lehmstedt u. H. Hundertmark, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 1066 (1929). (Schmelzpunkt: „erst bei sehr hoher Temperatur“); E. Bergmann u. O. Blum-Bergmann, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 761 (1930), Schmelzpunkt: > 300°; H. Decker u. W. Petsch, J. prakt. Chem. [2] **143**, 227 (1935) (Schmp. 385° korr.).

Tabelle der substituierten Diacridyliumsalze

Substanz	Summenformel und Mol.-Gew.	Eigenschaften	Chemieluminescenz mit H ₂ O ₂ in ammoniakalischer Lösung
Grundkörper: N,N'-Dimethyl-diacridyliumnitrat ¹⁾	C ₂₈ H ₂₂ N ₂ (NO ₃) ₂ · 4 H ₂ O 582,5	goldgelbe Blätter aus Wasser oder verd. Salpetersäure	intensiv grün
1,1'-Dimethylborfluorid	C ₃₀ H ₂₈ N ₂ (BF ₄) ₂ 588,1	bronzefarb. Krystalle, nicht analysiert	schwach blaßgrün
2,2'-Dimethylnitrat (sauer)	C ₃₀ H ₂₆ N ₂ (NO ₃) ₂ · 2 HNO ₃ 664,5	flache kanariengelbe Krystalle	hellgrün
3,3'-Dimethylnitrat (sauer)	C ₃₀ H ₂₆ N ₂ (NO ₃) ₂ · 1 HNO ₃ · 3 H ₂ O 655,5	hellgelbe Blättchen	intensiv blaugrün
4,4'-Dimethylnitrat (sauer)	C ₃₀ H ₂₆ N ₂ (NO ₃) ₂ · 2 HNO ₃ 664,5	gelborange Nadeln	intensiv gelbgrün
1,1'-Dimethoxyborfluorid	C ₃₀ H ₂₆ O ₂ N ₂ · (BF ₄) ₂ 620,1	rote flache Krystalle, nicht analysiert	keine Chemieluminescenz
2,2'-Dimethoxynitrat	C ₃₀ H ₂₆ O ₂ N ₂ (NO ₃) ₂ · HNO ₃ · 3 H ₂ O 687,5	dunkelgelbe, sehr leicht lösliche Blättchen	schwach gelb
3,3'-Dimethoxynitrat	C ₃₀ H ₂₆ O ₂ N ₂ · (NO ₃) ₂ · 2 H ₂ O 606,5	goldgelbe Blätter	blaugrün
4,4'-Dimethoxynitrat	C ₃₀ H ₂₆ O ₂ N ₂ (NO ₃) ₂ · 3 H ₂ O 624,5	dunkelrote leicht lösliche Blättchen	gelborang., in sehr verd. Lös. grünlich

Analysen der substituierten N,N'-Dimethyldiacridyliumnitrate

Substanz	Gefunden			Berechnet			Formel
	C	H	N	C	H	N	
2,2'-Dimethylnitrat (sauer)	54,10	4,24	12,97	54,20	4,25	12,65	C ₃₀ H ₂₆ N ₂ (NO ₃) ₂ · 2 HNO ₃
3,3'-Dimethylnitrat (sauer)	55,61	4,97	10,80	54,94	5,07	10,93	C ₃₀ H ₂₆ N ₂ (NO ₃) ₂ · HNO ₃ · 3 H ₂ O
4,4'-Dimethylnitrat (sauer)	54,60	4,57	12,11	54,20	4,25	12,65	C ₃₀ H ₂₆ N ₂ (NO ₃) ₂ · 2 HNO ₃
2,2-Dimethoxynitrat (sauer)	53,71	4,61	10,13	52,41	4,84	10,19	C ₃₀ H ₂₆ O ₂ N ₂ (NO ₃) ₂ · HNO ₃ · 3 H ₂ O
3,3'-Dimethoxynitrat	59,31	5,07	9,26	59,40	4,99	9,25	C ₃₀ H ₂₆ O ₂ N ₂ (NO ₃) ₂ · 2 H ₂ O
4,4'-Dimethoxynitrat	57,10	5,19	8,71	57,67	5,17	8,97	C ₃₀ H ₂₆ O ₂ N ₂ (NO ₃) ₂ · 3 H ₂ O

¹⁾ H. Decker u. G. Dunant, Ber. dtsh. chem. Ges. 42, 1177 (1909), erwähnen kein Krystallwasser und geben nur die Analyse des wasserfreien, bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Salzes an.