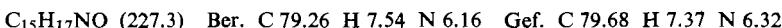


acetat und erhitzt auf 90°. Bei dieser Temperatur gibt man 1.5 g Zinkstaub zu und erwärmt die Reaktionsmischung weitere 25 Min., wobei Farbänderung von Rot nach Violett erfolgt. Nach dem Abkühlen versetzt man mit Wasser, äthert aus und wäscht die Ätherauszüge neutral. Der Rückstand wird nach dem Verdampfen des Lösungsmittels an Aluminiumoxyd mit Benzol/Äthanol (9:1) chromatographiert. Aus Benzol/Äthanol blauviolette Nadeln vom Schmp. 229–230°. Ausb. 132 mg (92.6 % d. Th.). Sichtbares Spektrum in Äthanol:  $\lambda_{\text{max}}$  550 m $\mu$  ( $\epsilon = 455$ ); UV-Spektrum in Äthanol:  $\lambda_{\text{max}}$  347, 335, 289, 248, 231 m $\mu$  ( $\log \epsilon = 3.68, 3.59, 4.81, 4.62, 4.79$ ).



*1-Acetamino-vetivazulen (XVIIib):* Analog aus 150 mg *1-Nitro-vetivazulen* (XVIIb). Chromatographiert mit Benzol/Methylenchlorid (1:1). Aus wässr. Äthanol violette Blättchen vom Schmp. 207–208°. Ausb. 148 mg (94 % d. Th.). Sichtbares Spektrum in Äthanol:  $\lambda_{\text{max}}$  548 m $\mu$  ( $\epsilon = 445$ ); UV-Spektrum in Äthanol:  $\lambda_{\text{max}}$  347, 333, 289, 245 m $\mu$  ( $\log \epsilon = 3.70, 3.63, 4.72, 4.52$ ).



Die Analysen wurden von Herrn R. MARTIN in der mikroanalyt. Abteilung des Instituts für Organische Chemie der Universität Leipzig ausgeführt.

VALENTIN ZANKER und PAUL SCHMID

## Die Tieftemperaturspektren der angulären und linear-angulären Benz- und Dibenzacridine

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule München  
(Eingegangen am 17. November 1958)

Die Basen und Kationen der angulären und linear-angulären Benz- und Dibenzacridine werden bei Tieftemperatur ( $-183^{\circ}$ ) spektroskopisch untersucht. Es wird eine Bandenzuordnung nach den Modellvorstellungen von Platt und Clar sowie durch Vergleich mit früher untersuchten linearen Acridinen und den Homocyclen gleicher Ringzahl und Anordnung vorgenommen. — Dabei wird festgestellt, daß bei sämtlichen Basen der angulären Benz- und Dibenzacridine die längstwelligen Banden  ${}^1\text{L}_b$ -Banden im Plattschen Sinne sind, die nach Clar jeweils einer  $\alpha$ -Bande und somit einer Anregung der Molekel in *o*-Stellung bzw. an der Peripherie entsprechen. Daraus wird verständlich, daß diese Acridin-derivate besonders in photochemischer Hinsicht stabiler als die linearen Derivate mit der längstwelligen *p*-Bande sind.

In einer vorangehenden Arbeit<sup>1)</sup> wurde über die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen an Pyridin, Chinolin, Acridin, 2,3-Benzacridin (III) und deren Kationen berichtet. Dabei wurde als weiteres Glied dieser homologen Reihe das lineare 2,3;6,7-Dibenzacridin (VI) herausgestellt, das jedoch bisher nicht synthetisiert werden konnte. Schon sehr lange bekannt sind dagegen die isomeren, angulären

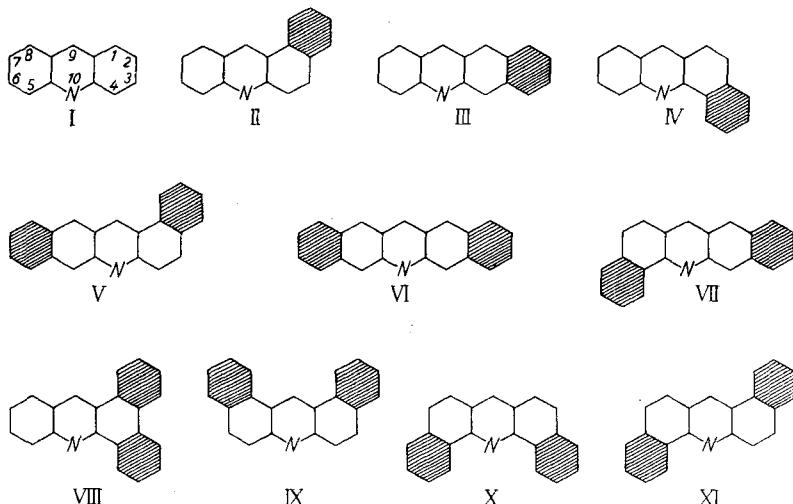
<sup>1)</sup> V. ZANKER und W. SCHMID, Chem. Ber. 90, 2253 [1957].

Dibenzacridine und die dem linearen 2,3-Benzacridin isomeren Benzacridine. Bei einigen Darstellungsverfahren der isomeren Dibenzacridine wäre das lineare Derivat zu erwarten gewesen, es konnte jedoch in keinem Falle gefunden werden. In der Literatur findet man dazu lediglich den Vermerk, daß der lineare Heterocyclus aus energetischen Gründen nicht entstehen kann, ohne daß eine nähere Begründung gegeben wird.

Wir synthetisierten die bekannten angulären und linear-angulären Benz- und Dibenzacridine nach und versuchten, mittels spektroskopischer Methoden das Elektronengebäude dieser Verbindungen aufzuklären. Es konnte dabei erwartet werden, daß bestimmtere Aussagen über das unterschiedliche Verhalten der angulären Acridinderivate im Vergleich zum Acridin und dessen linearen Homologen ermöglicht würden und daß vielleicht mittels der gewonnenen chemischen Erfahrung auch ein Weg zur Synthese der unbekannten Verbindung gefunden werden konnte.

#### DARSTELLUNG UND DISKUSSION DER MESSERGEBNISSE

Das folgende Schema enthält die Konstitutionsformeln sämtlicher möglicher Benz- und Dibenzacridine (aus Gründen der Anschaulichkeit ohne alternierende Doppelbindungen). Für das Acridin (I) ist die in der deutschen Literatur übliche Bezifferung der Ringatome angeführt. Auf den hiervon abweichenden Gebrauch in der angelsächsischen Literatur muß bei vergleichenden Betrachtungen Rücksicht genommen werden. Die am Acridingrundgerüst anellierten Ringe sind jeweils durch Schraffierung gekennzeichnet.



Von den formulierten Benz- und Dibenzacridinen sind mit Ausnahme des 2,3;6,7-Dibenzacridins (VI) alle bekannt. Von den bekannten wurde das 2,3;5,6-Dibenzacridin (VII) nicht nachsynthetisiert, da es erst in jüngster Zeit<sup>2)</sup> dargestellt werden konnte. Die übrigen Verbindungen wurden synthetisiert und in alkoholischer Lösung bei Tieftemperatur spektroskopisch vermessen. Von einigen dieser angulären

<sup>2)</sup> NG. PH. BUU-HOI, R. ROYER und M. HUBERT-HABART, J. chem. Soc. [London] 1955, 1082.

Acridine sind auch die dazu gehörigen Fluoreszenzpolarisationsspektren angegeben. Die Spektren des Acridins (I) und der linearen tetracyclischen Verbindung III werden in diesem Zusammenhang nicht mehr abgebildet, da sie in der vorhergehenden Arbeit<sup>1)</sup> enthalten sind.

Einleitend darf zur Diskussion der gezeigten Spektren nach den Modellvorstellungen von CLAR<sup>3)</sup> und PLATT<sup>4)</sup> noch folgendes bemerkt werden: Während Platt von der Theorie herkommt und diese nachträglich an Beispielen zu belegen versucht, findet Clar in einem großen experimentellen Material verschiedene Zusammenhänge, die sich von der theoretischen Seite deuten lassen. Beide Theorien gehen zwar von verschiedenen Standpunkten aus, sagen aber

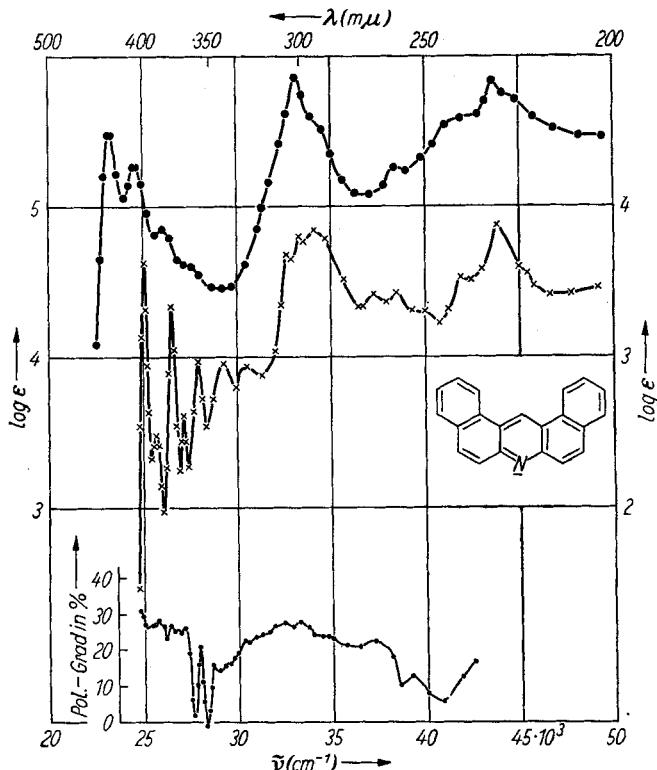


Abbildung 1. Absorptionsspektrum der 1,2;7,8-Dibenzacridinbase (IX) ( $\times - \times - \times$ ) und des 1,2;7,8-Dibenzacridinkations ( $\bullet - \bullet - \bullet$ ) in  $10^{-4} \text{ m}$  alkoholisch-ätherischer Lösung (Vol.-Verhältnis 2:1) bei Tieftemperatur ( $-183^\circ\text{C}$ ); Ordinate links für die Base, rechts für das Kation. Unten: Fluoreszenzpolarisationsspektrum der 1,2;7,8-Dibenzacridinbase (IX)

im Endeffekt dasselbe aus. Einzelne, sich in den Spektren äußernde Charakteristika der Elektronenanordnung, lassen sich im einen Falle mit der einen, im anderen Falle mit der anderen Vorstellung besser verstehen. Keine der beiden Theorien kann jedoch das elektronische Geschehen vollkommen wiedergeben. Nach Platt ist z. B. die Polarisationsrichtung der einzelnen Absorptionsbanden, im Gegensatz zur Clarschen Vorstellung, sehr leicht zu

<sup>3)</sup> E. CLAR, Aromatische Kohlenwasserstoffe, Springer-Verlag, Heidelberg 1952.

<sup>4)</sup> J. R. PLATT, J. chem. Physics 17, 484 [1949].

bestimmen. Dagegen können verschiedene Banden im UV-Bereich nach dieser Methode nicht gedeutet werden. Nach der Clarschen Vorstellung ergeben sich diese zwangsläufig als Absorptionsbanden von Teilchromophoren der Molekel. Damit muß also der einen oder anderen möglichen Resonanzstruktur eine mindestens kurzfristige Existenz zugeschrieben werden. Weiterhin kann nach der Clarschen Anschauung die Lage der einzelnen Banden bei den Homocyclen ziemlich genau vorausberechnet werden, was nach Platt nicht möglich ist. Dagegen kann man nach Platt eine Aussage über die Intensität der Banden machen, was wiederum nach Clar unmöglich ist.

#### I. SPEKTREN DER BASEN IN DER ANGULÄREN DIBENZACRIDINE

Ein Vergleich der einzelnen Absorptionskurven der Basen der angulären Dibenzacridine VIII—XI (Abbildung 1—4) ergibt eine große Ähnlichkeit der Spektren untereinander. Bei all diesen Acridinderivaten liegen die ersten Absorptionsbanden etwas kürzerwellig als 25000/cm. Nur beim 1,2;3,4-Dibenzacridin (VIII) ist die erste Absorptions-

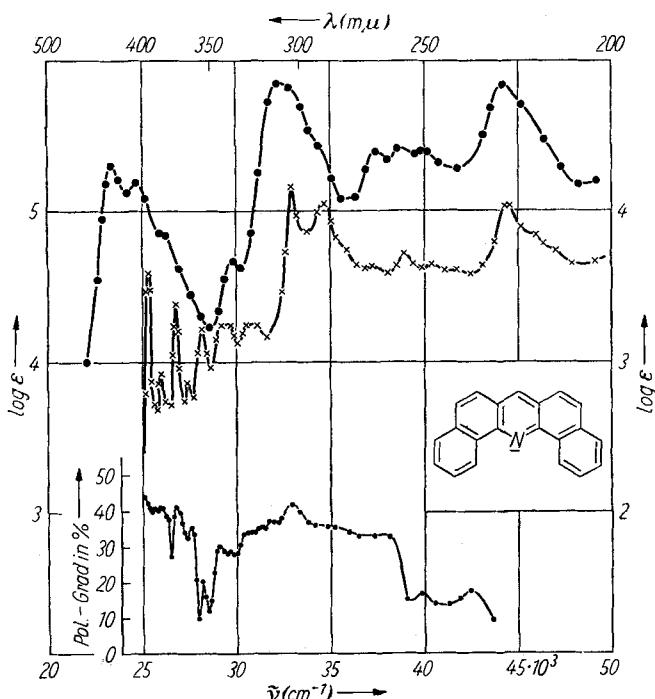


Abbildung 2. Absorptionsspektrum der 3,4;5,6-Dibenzacridinbase (X) ( $\times - \times - \times$ ) und des 3,4;5,6-Dibenzacridinkations ( $\bullet - \circ - \bullet$ ) in  $10^{-4} \text{ m}$  alkoholisch-ätherischer Lösung (Vol.-Verhältnis 2:1) bei TiefTemperatur ( $-183^\circ$ ); Ordinate links für die Base, rechts für das Kation (20-proz. Schwefelsäure). Unten: Fluoreszenzpolarisationspektrum der 3,4;5,6-Dibenzacridinbase (X)

bande noch etwas mehr nach kürzeren Wellen verschoben. Diese längstwelligen Banden sind bei allen Derivaten deutlich strukturiert. Es handelt sich jeweils um den gleichen Elektronenübergang, der noch drei bis vier Schwingungsbegleiter mit Ab-

ständen von ungefähr  $1400/\text{cm}$  und weitere von  $600-650/\text{cm}$  besitzt. Die Intensitäten dieser Übergänge liegen bei  $\log \epsilon = 4.5-4.6$ . Eine ähnliche feinstrukturierte Bandengruppe mit fast gleicher Intensität findet man beim linearen 2,3-Dibenzacridin, und zwar ebenfalls im Wellenlängenbereich von  $4000 \text{ \AA}^1)$ . Hier ist sie allerdings die zweite Bandengruppe und wurde damals als  ${}^1\text{L}_b$ -Bande nach der Plattschen Symbolik klassifiziert.

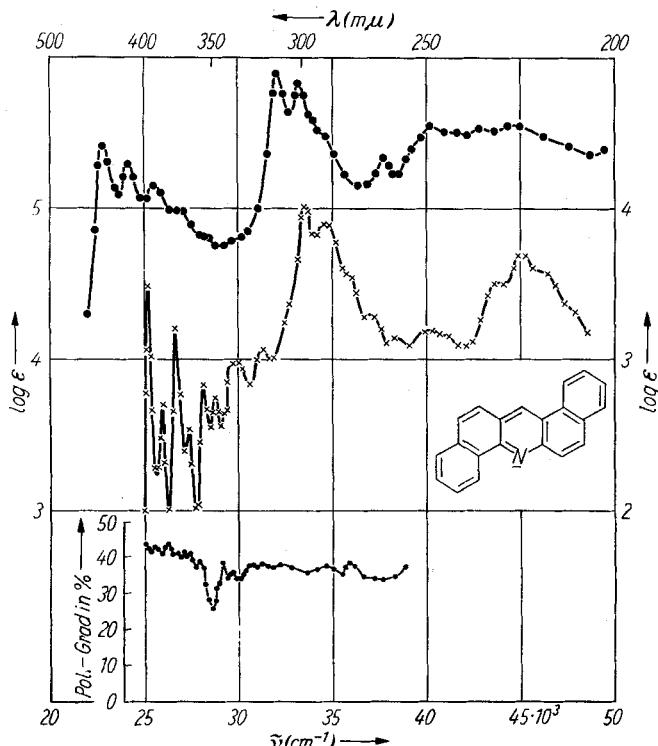


Abbildung 3. Absorptionsspektrum der 1,2;5,6-Dibenzacridinbase (XI) ( $\times - \times - \times$ ) und des 1,2;5,6-Dibenzacridinkations ( $\bullet - \bullet - \bullet$ ) in  $10^{-4}\text{m}$  alkoholisch-ätherischer Lösung (Vol.-Verhältnis 2:1) bei Tieftemperatur ( $-183^\circ$ ); Ordinate links für die Base, rechts für das Kation (chlorwasserstoffgesättigt). Unten: Fluoreszenzpolarisationspektrum der 1,2;5,6-Dibenzacridinbase (XI)

Als zweite charakteristische Bandengruppe findet man bei den Basen der angulären Dibenzacridine bei  $33000/\text{cm}$  Banden, die nahezu die Intensität von  $\log \epsilon = 5$  erreichen. Auch hier folgen der jeweiligen  $0 \rightarrow 0$ -Bande noch weitere Banden, die aber nicht alle auf Grund ihrer Abstände als gekoppelte Schwingungsbanden dieses Elektronenübergangs festgelegt werden können.

Betrachtet man nun die Spektren der durch Ansäuern der Basenlösungen erhaltenen Kationen, so stellt man bei diesen angulären Dibenzacridinen fest, daß die für die Basen charakteristischen feinstrukturierten Banden bei  $25000/\text{cm}$  bei den Kationen anscheinend nicht mehr vorhanden sind. Um annähernd  $2000/\text{cm}$  nach längeren

Wellen verschoben, treten jetzt weit weniger strukturierte Banden auf, die auch in ihren Intensitäten etwas schwächer als die der Basen sind. Wie man erkennt, hat auch dieser Elektronenübergang Schwingungsbegleiter von ungefähr  $1400/\text{cm}^{\circ}$ . Die zweiten charakteristischen Bandengruppen um  $33000/\text{cm}$  bleiben bei den Kationen erhalten. Sie rücken, verglichen mit den Basen, nur um etwa  $1000/\text{cm}$  ins längerwellige Gebiet vor.

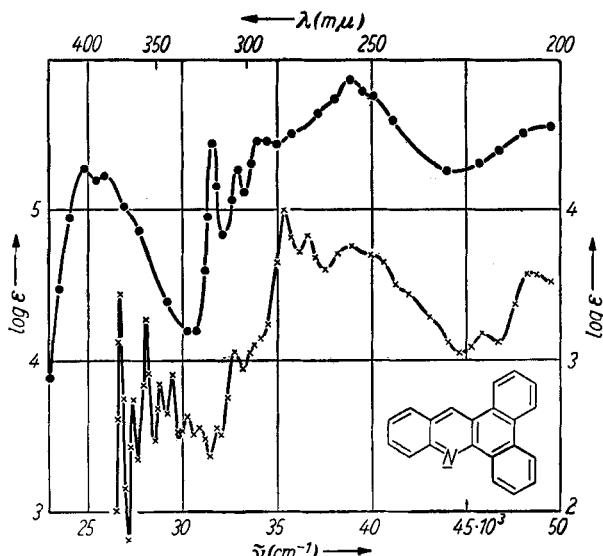


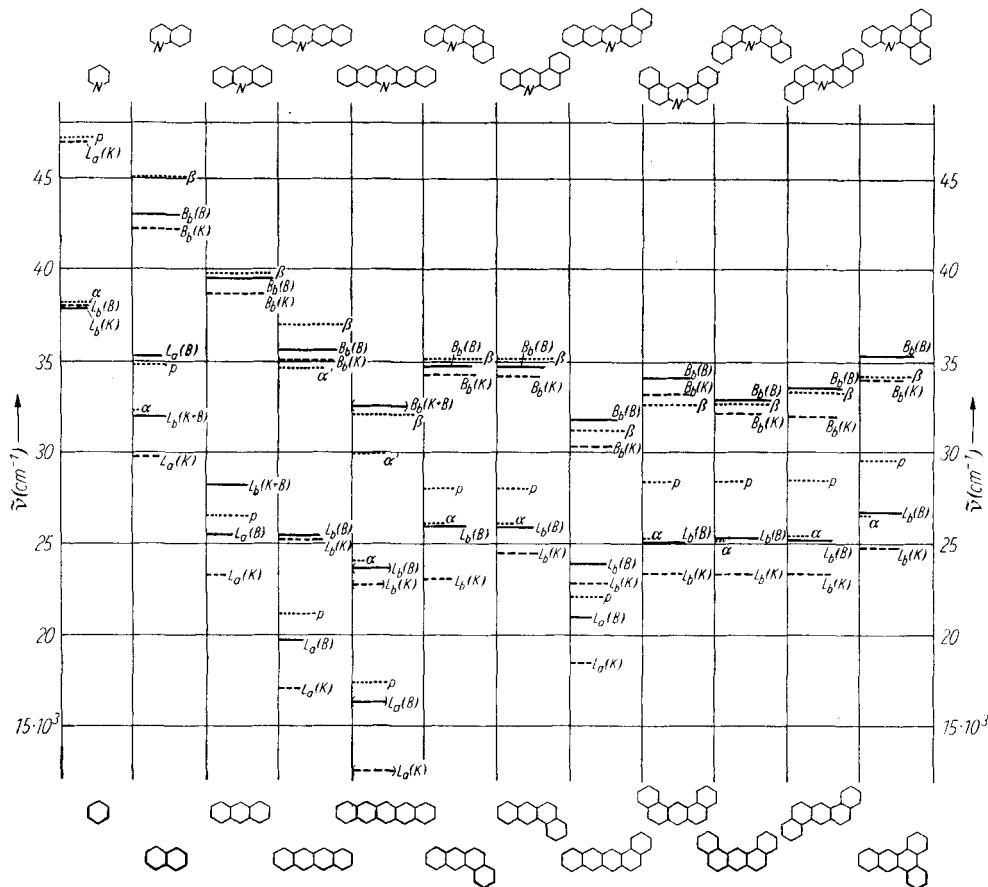
Abbildung 4. Absorptionsspektrum der 1,2;3,4-Dibenzacridinbase (VIII) ( $\times - \times - \times$ ) und des 1,2;3,4-Dibenzacridinkations ( $\bullet - \bullet - \bullet$ ) in  $10^{-4}\text{m}$  alkoholisch-ätherischer Lösung (Vol.-Verhältnis 2:1) bei TiefTemperatur ( $-183^{\circ}$ ); Ordinate links für die Base, rechts für das Kation (chlorwasserstoffgesättigt)

Die Fluoreszenzpolarisationsmessungen an den Basen IX–XI (Abbildung 1–3) ergeben nun deutlich, daß die ersten feinstrukturierten Banden und die zweiten charakteristischen, intensiven Banden bei  $33000/\text{cm}$  die gleiche Polarisationsrichtung aufweisen. Da man die Banden bei  $33000/\text{cm}$  auf Grund ihrer Intensität, Lage und Gestalt im Vergleich zu den Spektren der linearen Acridine als  ${}^1\text{L}_b$ -Banden nach Platt klassifizieren muß, sind die ersten Banden der angulären Dibenzacridine  ${}^1\text{L}_b$ -Banden. Wie bereits erwähnt, stimmen sie auch bezüglich Struktur und Lage mit den  ${}^1\text{L}_b$ -Banden der linearen Acridine sehr gut überein.  ${}^1\text{L}_a$ -Banden lassen sich jedoch bei den Basen der angulären Verbindungen in Absorption nicht nachweisen.

#### Spektrenvergleich mit den Carbocyclen

Ein Vergleich mit den von Clar eingehend untersuchten Anthracenderivaten zeigt, daß nach Abbild. 5 die  ${}^1\text{L}_b$ -Banden bei den angulären Dibenzacridinen mit den  $\alpha$ -Banden (nach Clar) der entsprechenden Anthracenhomologen bezüglich ihrer Lage nahezu zusammenfallen. Da der  $\alpha$ -Bande nach Clar die  ${}^1\text{L}_b$ -Bande nach Platt — der  $\rho$ -Bande die  ${}^1\text{L}_a$ -Bande, der  $\beta$ -Bande die  ${}^1\text{B}_b$ -Bande — entspricht, ist dies wieder ein Hin-

weis, daß die vorgenommene Zuordnung richtig ist. Zu dieser Darstellung in Abbild. 5 ist noch zu erwähnen, daß, trotz der paarweisen Identität der Symbole, für die Homocyclen die Clarsche und für die Heterocyclen die Plattsche Bezeichnung gewählt wurde. Dadurch lassen sich die beiden Reihen leichter auseinanderhalten. In diesem Schaubild sind alle Hauptbanden der verschiedenen hetero- und homocyclischen Homologen zusammengestellt. Die Werte der linearen aromatischen Stickstoffverbindungen wurden aus der früheren Arbeit<sup>1)</sup>, die der homocyclischen Aromaten



Abbild. 5. Schaubild der Bandenlagen und Bandenintensitäten verschiedener linearer, angulärer und linear-angulärer Homo- und N-Heterocyclen.  $p$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$  und  $\beta$  = Bandenbezeichnungen für Homocyclen nach Clar (----);  ${}^1L_a$ ,  ${}^1L_b$  und  ${}^1B_b$  = Bandenbezeichnungen für Heterocyclen nach Platt: — für Base (B), - - - für Kation (K)

den zusammengefaßten Arbeiten von CLAR<sup>3)</sup> entnommen. Die Strichlänge gibt die ungefähre Intensität der Banden wieder. Die bei den Stickstoffverbindungen in Klammern gesetzten Buchstaben geben an, ob die Bande der Base (B) oder dem Kation (K) zugehört.

Während bei den angulären Anthracenhomologen die *p*-Banden von Clar als zwischen den  $\alpha$ - und  $\beta$ -Banden liegend nachgewiesen werden konnten, ist eine Identifizierung der  $^1L_a$ -Banden bei den Basen der angulären Dibenzacridine mit Hilfe der Absorptionsspektroskopie nicht möglich. Da bei den Heterocyclen nach früheren Erkenntnissen<sup>1)</sup> die  $^1L_b$ -Banden intensitätsmäßig um über eine Zehnerpotenz höher liegen als bei den Homocyclen die entsprechenden  $\alpha$ -Banden, ist nach der Intensitätsregel für  $^1L_a$ - und  $^1L_b$ -Banden anzunehmen, daß die  $^1L_a$ -Banden bei den Heterocyclen im Vergleich zu den *p*-Banden der Homocyclen wahrscheinlich wesentlich intensitäts schwächer sind. Sie sind in ihrer Lage hinter den  $^1L_b$ -Banden zu suchen und dürften eine Intensität von  $\log \epsilon = 3 - 3.5$  besitzen. Damit werden sie aber von den Ausläufern der  $^1L_b$ -Banden vollkommen überdeckt und können deshalb, wie z. B. die  $^1L_b$ -Bande beim Anthracen, in Absorption nicht nachgewiesen werden. Wie man nun an den Fluoreszenzpolarisationspektronen der Verbindungen in Abbild. 1-3 feststellen kann, zeigt der Polarisationsgrad der Fluoreszenz bei 28000/cm einen deutlichen Rückgang, was einen praktisch sicheren Hinweis auf die dort liegende  $^1L_a$ -Bande darstellt. Die *p*-Banden der entsprechenden Homocyclen, wie z. B. des 1,2;7,8- oder des 1,2;5,6-Dibenzanthracens, liegen im gleichen Bereich, und zwar bei 28000 bis 29000/cm.

Die  $\beta$ -Banden der angulären Anthracenderivate liegen etwas längerwellig als die  $^1B_b$ -Banden der entsprechenden Basen der Acridine, doch findet man auch hier größerenordnungsmäßig eine recht gute Übereinstimmung.

## 2. SPEKTREN DER KATIONEN DER ANGULÄREN DIBENZACRIDINE

Die längstwelligen Banden bei den Kationen der angulären Dibenzacridine lassen sich nun nicht so einwandfrei zuordnen wie die längstwelligen Banden der Basen. Der deutliche Strukturverlust dieser Banden und die relativ große langwellige Verschiebung deuten zunächst auf  $^1L_a$ -Banden hin. Auch in ihren Lagen stimmen sie mit der  $^1L_a$ -Bande des Acridinkations recht gut überein. Man könnte vielleicht daraus schließen, daß sowohl die  $^1L_a$ -Banden der Kationen als auch die der Basen einem Teilchromophor zuzuschreiben wären, der mit dem des Acridins identisch ist. Die Anlagerung des Protons an die Base könnte dabei die Ausbildung dieses Teilchromophors begünstigen und sowohl einen Intensitätsanstieg als auch die langwellige Verschiebung begünstigen. Ein weiterer Hinweis in dieser Richtung wäre der Abstand in Wellenzahlen zwischen den *p*-Banden der angulären Dibenzanthracene und den ersten Banden der Kationen der angulären Dibenzacridine. Es ist der gleiche wie der zwischen der *p*-Bande des Pentacens (lineares Dibenzanthracen) und der intrapolierten  $^1L_a$ -Bande vom Kation des gesuchten linearen Dibenzacridins.

Sehr wahrscheinlich sind jedoch auch bei den Kationen die längstwelligen Banden  $^1L_b$ -Banden. Dafür sprechen die nahezu gleichen Intensitäten der Banden bei Kationen und Basen sowie der zunächst qualitativ festgestellte gleiche Fluoreszenzpolarisationsgrad (nicht in den Abbild. eingetragen) der ersten und der kürzerwellig liegenden intensivsten Banden. Da die kürzerwelligsten Banden sowohl bei den Kationen als auch bei den Basen als  $^1B_b$ -Banden identifiziert werden konnten, spricht auch hier der Polarisationsgrad für  $^1L_b$ -Banden. Aus dem unregelmäßigen Verlauf

des Polarisationsgrades kann man weiter folgern, daß auch bei den Kationen zwischen den  $^1L_b$ -Banden und den  $^1B_b$ -Banden die  $^1L_a$ -Banden wahrscheinlich unterlagert sind.

### 3. SPEKTREN DER ANGULÄREN BENZACRIDINE

Vergleicht man nun die Spektren der Basen bzw. der Kationen der beiden isomeren Benzacridine, des 1.2- (II) und 3.4-Benzacridins (IV) (Abbildung 6 und 7), mit denen der Dibenzacridine, so erkennt man, daß sie diesen sehr ähnlich sind. Die Banden bei  $26000/\text{cm}$  bzw.  $23000 - 24000/\text{cm}$  müssen wieder als  $^1L_b$ -Banden und die bei  $34000$  bis  $35000/\text{cm}$  als  $^1B_b$ -Banden klassifiziert werden. Das 3.4-Benzacridin ist bereits eine so schwache Base, daß 20-proz. alkoholische Schwefelsäure zur ausschließlichen Kationenbildung nicht ausreicht und dieses Spektrum ein Gemisch von Base und Kation anzeigt. Die Ursache der Basizitätsminderung liegt in einer Beeinflussung des benachbarten anellierten Benzolrings auf das Heteroatom. Dies zeigt sich auch beim 3.4;5.6-Dibenzacridin (X), dessen  $p_K$  zu  $1.2 \pm 0.2$  bestimmt werden konnte, während das 1.2;7.8-Dibenzacridin (IX) mit  $p_K = 4.5 \pm 0.1$  eine wesentlich stärkere Base ist.

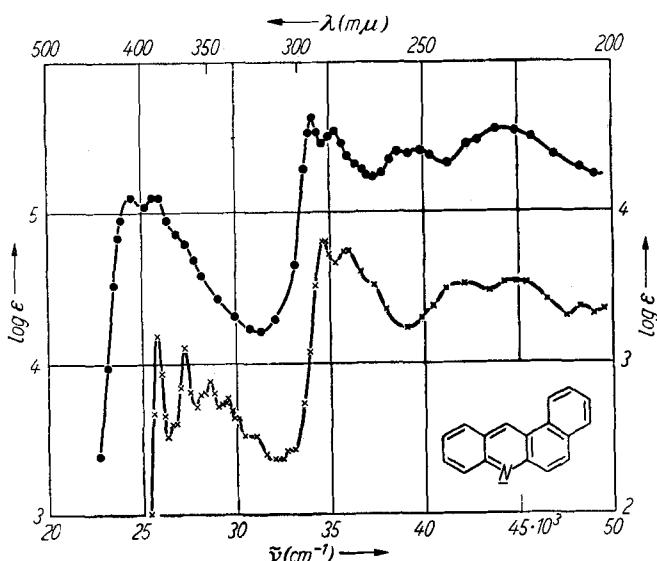


Abbildung 6. Absorptionsspektrum der 1.2-Benzacridinbase (II) ( $x-x-x$ ) und des 1.2-Benzacridinkations ( $\bullet-\bullet-\bullet$ ) in  $10^{-4}m$  alkoholisch-ätherischer Lösung (Vol.-Verhältnis 2:1) bei Tiefstemperatur ( $-183^\circ$ ); Ordinate links für die Base, rechts für das Kation ( $m/100 \text{ HCl}$ )

Zusammenfassend ist für die angulären Benz- und Dibenzacridine festzustellen, daß im Vergleich zu den entsprechenden Homocyclen die Lage der  $^1L_b$ -Bande bei den Basen dieser Verbindungen kaum beeinflußt wird (beim 1.2-Benzetrazen ist die  $\alpha$ -Bande durch die  $p$ -Bande überlagert). Die Wirkung des N-Heteroatoms macht sich lediglich in der Übergangswahrscheinlichkeit der einzelnen Banden, nicht aber in deren Lage bemerkbar. Die angulären Verbindungen unterscheiden sich damit nicht

von den linearen, bei denen in der vorausgehenden Arbeit<sup>1)</sup> ebenfalls diese praktische Lagekonstanz bei den Homo- und Heterocyclen festgestellt werden konnte.

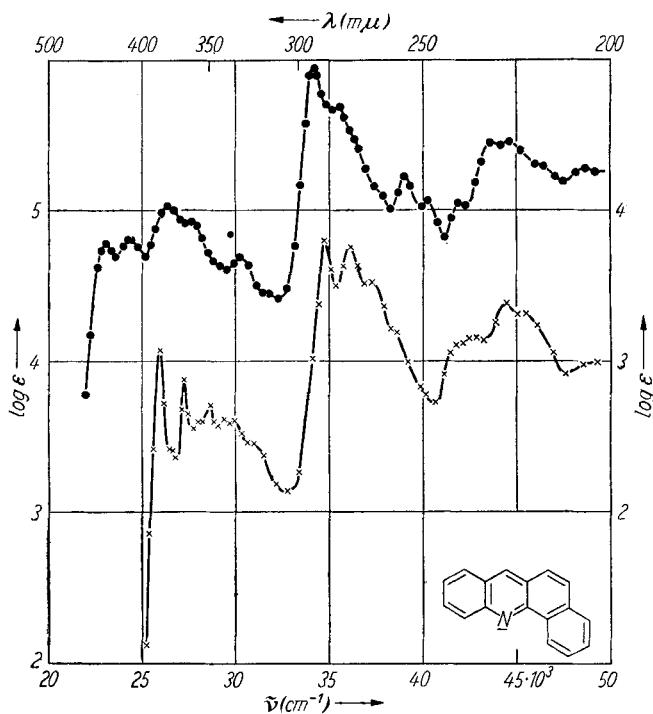


Abbildung 7. Absorptionsspektrum der 3,4-Benzacridinbase (IV) ( $\times - \times - \times$ ) und des 3,4-Benzacridinkations ( $\bullet - \bullet - \bullet$ ) in  $10^{-4} \text{ m}$  alkoholisch-ätherischer Lösung (Vol.-Verhältnis 2:1) bei  $-183^\circ$  (Base) bzw.  $-155^\circ$  (Kation). Ordinate links für die Base, rechts für das Kation (20-proz. Schwefelsäure)

#### 4. SPEKTRUM EINES LINEAR-ANGULÄREN DIBENZACRIDINS

Schließlich ist noch auf das in Abbild. 8 dargestellte Spektrum des linear-angulären 1,2;6,7-Dibenzacridins (V) einzugehen. Ein weiterer Vertreter dieser Klasse, das 2,3;5,6-Dibenzacridin (VII), ist in diesem Zusammenhang vorläufig nicht untersucht worden, da er spektroskopisch nichts Neues bringt. Der Grundtypus des Spektrums der gezeigten Verbindung wird durch die vier linear-anellierten Ringe bestimmt, weshalb eine große Ähnlichkeit mit dem Spektrum des linearen 2,3-Benzacridins<sup>1)</sup> besteht. Es lassen sich hier bei der Base wie auch beim Kation einwandfrei die  $^1\text{L}_a$ -,  $^1\text{L}_b$ - und  $^1\text{B}_b$ -Banden nachweisen. Die Fluoreszenzpolarisationsmessung (an der Base durchgeführt) bestätigt wiederum, daß die längstwellige Bande die  $^1\text{L}_a$ -Bande, die folgende feinstrukturierte die  $^1\text{L}_b$ -Bande (entgegengesetzt polarisiert wie die  $^1\text{L}_a$ -Bande) und die intensivste die  $^1\text{B}_b$ -Bande (entgegengesetzt polarisiert wie die  $^1\text{L}_a$ -Bande) sein muß. Bei  $29000/\text{cm}$  findet man noch eine weitere als Inflexion angedeutete Bande mit  $\log \epsilon \sim 3$ , die auf Grund des deutlich positiv ausgeprägten Polarisations-

grades die  ${}^1\text{B}_\alpha$ -Bande sein muß. Die  ${}^1\text{L}_\text{b}$ -Banden von Kation und Base fallen mit denen der extrapolierten  ${}^1\text{L}_\text{b}$ -Banden des linearen 2,3;6,7-Dibenzacridins (VI)<sup>1)</sup> zusammen. Im Vergleich zum linearen 2,3-Benzacridin, dessen spektroskopische

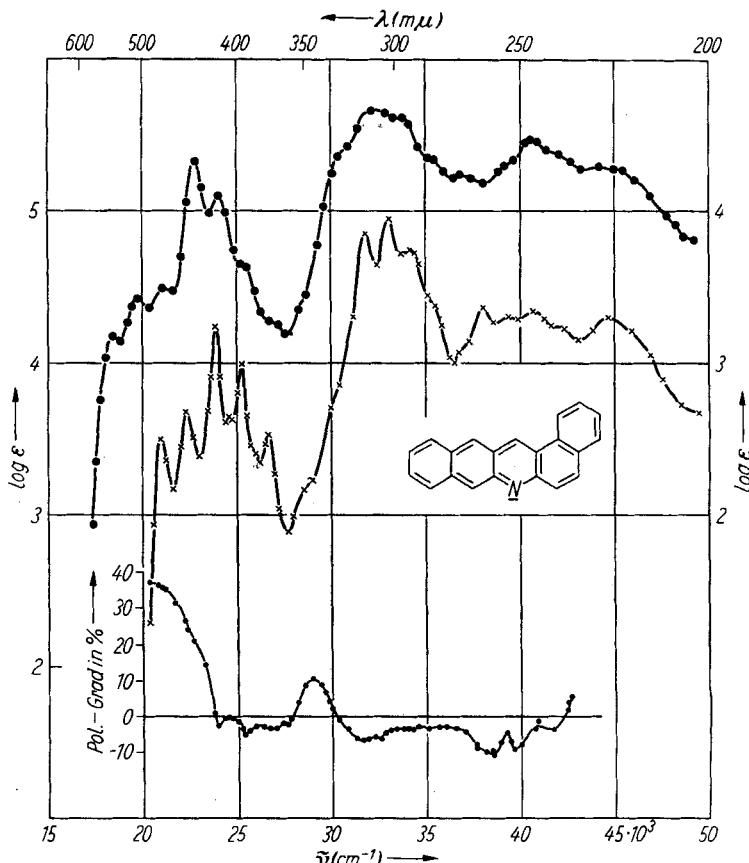


Abbildung 8. Absorptionsspektrum der 1,2;6,7-Dibenzacridinbase (V) ( $\times \cdots \times \cdots \times$ ) und des 1,2;6,7-Dibenzacridinkations ( $\bullet \cdots \bullet$ ) in  $10^{-4}\text{m}$  alkoholisch-ätherischer Lösung (Vol.-Verhältnis 2:1) bei Tieftemperatur ( $-183^\circ$ ). Ordinate links für die Base, rechts für das Kation ( $m/100 \text{ HCl}$ ). Unten: Fluoreszenzpolarisationsspektrum der 1,2;6,7-Dibenzacridinbase (V)

Daten in der früheren Arbeit niedergelegt sind, liegen diese Banden um 1500 bzw.  $2500/\text{cm}$  längerwellig. Auf die  ${}^1\text{L}_\text{a}$ -Banden macht sich die Anellierung des Benzolringes in 1,2-Stellung in einer Verschiebung um etwa  $1200/\text{cm}$  nach kürzeren Wellen gegenüber dem linearen Tetracyclus bemerkbar.

Wir danken bestens dem Institutsvorstand, Herrn Prof. SCHEIBE, für sein förderndes Interesse, der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für sachliche und personelle Unterstützung, sowie dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE für die Gewährung einer Forschungsbeihilfe.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*3.4-Benzacridin (IV)* wurde nach F. ULLMANN und A. LA TORRE<sup>5)</sup> aus  $\alpha$ -Naphthol und salzsaurem *o*-Toluidin durch Erhitzen und anschließende Oxydation des primär entstehenden *o*-Tolyl- $\alpha$ -naphthylamins mit PbO<sub>2</sub> dargestellt.

*1.2-Benzacridin (II)* konnte nach C. BAEZNER<sup>6)</sup> aus *o*-Nitro-benzylchlorid und  $\beta$ -Naphthol durch Reduktion mit SnCl<sub>2</sub> erhalten werden.

*1.2;7.8-Dibenzacridin (IX)* entstand nach F. ULLMANN und A. FETVADJIAN<sup>7)</sup> aus  $\beta$ -Naphthol,  $\beta$ -Naphthylamin und Paraformaldehyd in Gegenwart von Luftsauerstoff bei hohen Temperaturen. Nimmt man anstelle von  $\beta$ -Naphthylamin  $\alpha$ -Naphthylamin, so erhält man das *1.2;5.6-Dibenzacridin (XI)*.

*3.4;5.6-Dibenzacridin (X)* wurde nach SENIER und AUSTIN bzw. SENIER und GOODWIN<sup>8)</sup> durch Erhitzen von  $\alpha$ -Naphthylamin und Methylenjodid in Gegenwart von K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dargestellt.

*1.2;3.4-Dibenzacridin (VIII)* konnte durch Reduktion von Phenanthrenchinon und *o*-Nitrobenzylchlorid mit SnCl<sub>2</sub> nach P. C. AUSTIN<sup>9)</sup> erhalten werden.

*1.2;6.7-Dibenzacridin (V)* wurde nach E. STROHBACH<sup>10)</sup> durch Kondensation von 3-Hydroxy-naphthoesäure-(2) und  $\beta$ -Naphthylamin bei hohen Temperaturen über das *1.2;6.7-Dibenzacridon* und dessen Reduktion mit Zn-Staub im H<sub>2</sub>-Strom gewonnen.

Die so erhaltenen Substanzen wurden mehrmals aus den in der Literatur angegebenen Lösungsmitteln umkristallisiert, über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chromatographiert und i. Vak. sublimiert. Eine elektrophoretische Reinheitsprüfung ergab spektralreine Substanzen. Damit wurden 10<sup>-4</sup>-molare Alkohol/Äther-Lösungen (Vol.-Verhältnis 2:1) der Basen hergestellt und daraus durch HCl- bzw. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Zusatz die Kationen gewonnen.

Die Messungen erfolgten mit dem Zeiss-PM QII und einer Meßlichtbreite von 3–10 Å.

Die Versuche zur Darstellung des linearen *2.3;6.7-Dibenzacridins (VI)*, ausgehend von Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(1) und Naphthol-(2)-sulfonsäure-(1) und Kondensation mit CH<sub>2</sub>O analog dem in I.c.<sup>7)</sup> angewandten Verfahren, schlugen fehl. Auch die Kondensation des 1-Nitro-naphthylamins-(2) mit ZnCl<sub>2</sub> zum Dinaphthylaminderivat und mit Paraformaldehyd zum linearen Pentacyclus blieb erfolglos. Es konnte dabei nur ein neuer Syntheseweg für das *1.2;5.6-Dibenzphenazin* gefunden werden. Ähnlich erfolglos verlief der Versuch, Tetrahydro- $\beta$ -naphthol und Tetrahydro- $\beta$ -naphthylamin mit CH<sub>2</sub>O zum Octahydro-dibenzacridin zu kondensieren und dieses zu dehydrieren. Wir fanden hierbei das linear-anguläre *1.2;6.7-Dibenzacridin (V)* und das anguläre *1.2;7.8-Dibenzacridin (IX)*, nicht dagegen die erstrebte Verbindung VI.

<sup>5)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 2924 [1904].

<sup>6)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 3077 [1904].

<sup>7)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 1027 [1903].

<sup>8)</sup> A. SENIER und P. C. AUSTIN, J. chem. Soc. [London] **89**, 1391, 1397 [1906]; A. SENIER und W. GOODWIN, ebenda **81**, 289 [1902].

<sup>9)</sup> J. chem. Soc. [London] **93**, 1765 [1910].

<sup>10)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 4146 [1901].