

Bei den beiden Versuchen mit *Nitroso-acetanilid* als Phenylquelle wurde ein Isomerenverhältnis der Phenyl-naphthaline von 80.4:19.6% gemessen. In den mit *Benzoylperoxyd* erhaltenen Phenyl-naphthalin-Fraktionen erwiesen sich die spezifischen Banden durch Verunreinigungen gestört. Hier wurde die Summe von 1- und 2-Phenyl-naphthalin mittels der ungestörten Bande bei 13.17 μ bestimmt; die Eichgemische der IR-Analyse enthielten die beiden Komponenten im Verhältnis 80:20 (5–10-proz. Lösung in Cyclohexan bei 0.1 mm Schichtdicke).

VALENTIN ZANKER und HERMANN SCHNITH

Polarographische und IR-spektroskopische Untersuchungen an N-Heterocyclen, ein Beitrag zur Photochemie dieser Stoffe

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 27. Mai 1959)

Herrn Professor Dr. Dr. h.c. Stefan Goldschmidt zum 70. Geburtstag gewidmet

Mittels polarographischer und IR-spektroskopischer Untersuchungen an Acridin und einigen seiner Derivate wird gezeigt, daß es sich bei der Photoreaktion des Acridins in H-haltigen Lösungsmitteln um eine Reduktion handelt. Das Photoprodukt ist mit großer Wahrscheinlichkeit 9.10.9'.10'-Tetrahydro-biacridyl-(9.9'), das durch Dimerisierung eines Monoradikals entsteht. Ob letzteres aus einem $n \rightarrow \pi$ -Tripletts-, $\pi \rightarrow \pi$ -Tripletts- oder einem polaren Singulett-anregungszustand durch Anlagerung eines H-Atoms gebildet wird, muß noch durch weitere Untersuchungen gesichert werden.

Aus UV-spektroskopischen Untersuchungen in der Acridinreihe erhielten V. ZANKER und P. SCHMID¹⁾ verschiedene Hinweise auf die Photoreaktion des Acridins. Dessen UV-Spektrum besteht im wesentlichen aus zwei Bandenzügen, einem zwischen 26 000 und 35 000/cm und einem zwischen 39 000 und 43 000/cm. Sie können nach J. R. PLATT²⁾ als 1L_a - bzw. 1L_b - und 1B_b -Bande bezeichnet werden.

Nach kurzer Bestrahlung mit gefiltertem Licht einer Quecksilberlampe sinken beide Bandenzüge ab, wie Abbild. 1 erkennen läßt. Dafür wächst in der Mulde des Acridinspektrums bei etwa 35 000/cm eine breite, vollkommen unstrukturierte Bande heraus, die in der vorhergehenden Arbeit¹⁾ dem 9.10-Dihydro-acridin bzw. einem Tetrahydro-biacridyl-(9.9') zugeordnet wurde. Bei längerer Bestrahlung fällt eine grauweiße, kristalline Substanz, das „Photoprodukt“, aus. Auffallenderweise zeigt sich die Veränderung des Acridinspektrums durch Bestrahlung nur bei Verwendung von Lösungsmitteln, die im Molekül Wasserstoff enthalten. Hieraus konnten wir schließen, daß H-Atome des Lösungsmittels an der Photoreaktion beteiligt sein müssen. Eine Reaktion nach A. KELLMANN³⁾, die ein Dimeres mit doppelter Ver-

¹⁾ Z. physik. Chem. [N. F.] 17, 10 [1958].

²⁾ J. chem. Physics 17, 484 [1949].

³⁾ J. Chim. physique 54, 468 [1957].

knüpfung in 9.10'; 10.9'- bzw. 9.9'; 10.10'-Stellung gemäß den Formeln I bzw. II annahm, blieb damit unverständlich, da diese Reaktion nur der Kinetik angeregt

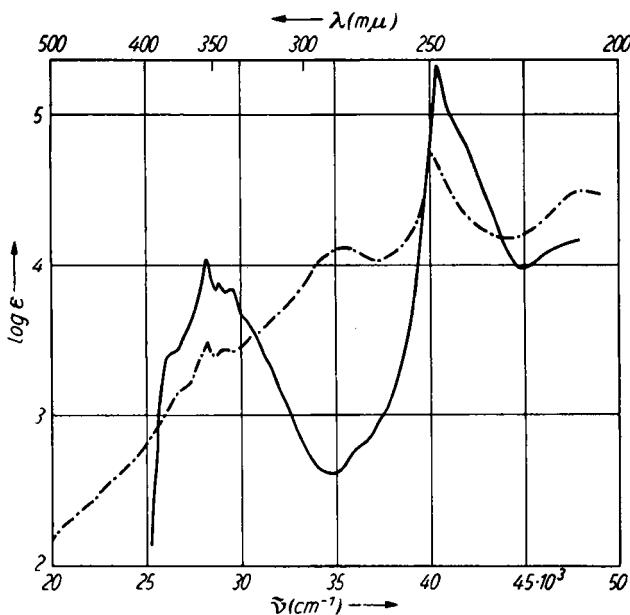
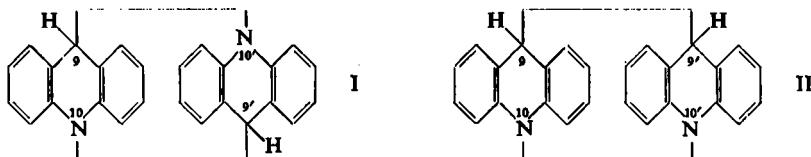


Abbildung 1. UV-Spektrum des Acridins in Äthanol ($m/1000$) unbelichtet (—) und nach 5 Min. langer Belichtung (---)

Molekülen, nicht aber der Anwesenheit von H-Atomen bedarf. Ziel dieser Arbeit war es, durch polarographische und IR-spektroskopische Untersuchungen weitere Aussagen über den Mechanismus der Reaktion und das Photoprodukt zu erhalten.



ERGEBNISSE DER POLAROGRAPHISCHEN UNTERSUCHUNGEN

Sämtliche polarographischen Bestimmungen erfolgten unter weitgehendem Ausschluß von Luftsauerstoff (gelöste Menge $< 10^{-6} m$). Als inertes Schutzgas fand hochgereinigter Stickstoff Verwendung. Zur Unterdrückung polarographischer Maxima, die allgemein durch Zusatz von Gelatine oder anderer oberflächenaktiver Stoffe zur Lösung erfolgt und wodurch ein Unsicherheitsfaktor in die polarographische Messung gebracht wird, wurde nach einer Reihe von Versuchen Äthanol/Wasser (9:1) verwendet. Hierdurch werden zwar die Halbstufenpotentiale um 50–100 mV nach der negativen Seite verschoben, doch können innerhalb der Reihe der zu vergleichenden Substanzen

die Verschiebungsfaktoren als konstant angesehen werden. Als Leitelektrolyt wurden im Alkalischen $m/100$ KOH, im Neutralen $m/100$ LiBr verwendet. Tab. 1 zeigt die polarographischen Halbstufenpotentiale (HSP) der untersuchten Verbindungen, gemessen gegen gesättigte Kalomel/KCl-Elektrode.

Tab. 1. Polarographische Halbstufenpotentiale von Acridinabkömmlingen

Verbindung	Negative Halbstufenpotentiale		Bemerkungen
	HSP in V 1. Stufe	2. Stufe	
Acridin (alkalisch)	1.2	1.65	reversibel
Acridin (neutral)	1.1	1.7	reversibel
9.10-Dihydro-acridin	—	—	lässt sich nicht reduzieren
1.2-Benzacridin (alkalisch)	1.3	1.6	reversibel
2.3-Benzacridin (alkalisch)	0.9	1.4	reversibel
2.3-Benzacridin (neutral)	0.8	1.4	reversibel
3.4-Benzacridin (alkalisch)	1.3	1.6	
1.2; 3.4-Dibenzacridin (alkalisch)	1.45	—	2. Stufe überdeckt
1.2; 7.8-Dibenzacridin (alkalisch)	1.45	—	2. Stufe überdeckt
3.4; 5.6-Dibenzacridin (alkalisch)	1.65	—	2. Stufe überdeckt
3.4; 6.7-Dibenzacridin (alkalisch)	1.35	1.55	
Acridon (alkalisch)	1.8	—	
9-Methyl-acridin (alkalisch)	1.25	1.7	reversibel
9-Phenyl-acridin (alkalisch)	1.25	1.55	
9-[<i>o</i> -Hydroxy-phenyl]-acridin (alkalisch)	1.4	—	2. Stufe überdeckt
Chinolin (neutral)	1.95		Stufe sehr undeutlich
Photoprodukt des Acridins			
gelöst in luftgesätt. Äthanol:			1. Stufe 1.2, 2. Stufe 1.4, 3. Stufe 1.6 V
gelöst in sauerstoff-freiem Äthanol:			bis 2 V keine Stufen

Die polarographische Reduktion des Acridins verläuft in beiden Stufen thermodynamisch reversibel, wie sich aus der Abhängigkeit des Stromes vom Quecksilberdruck an der Kapillarenöffnung aus der Beziehung $i = k \cdot h^{1/2}$ ⁴⁾ ergibt:

Tab. 2. Prüfung auf Reversibilität der polarographischen Stufen

Potential (V)	$h = 31 \text{ cm}$		$h = 39 \text{ cm}$		$h = 47 \text{ cm}$	
	i^* (cm)	k	i (cm)	k	i (cm)	k
–1.25	2.3	0.41	2.8	0.44	2.8	0.40
–1.60	5.2	0.93	5.8	0.93	6.4	0.93

9.10-Dihydro-acridin lässt sich unter den gegebenen Bedingungen polarographisch nicht weiter reduzieren. Da es selbst ein Reduktionsprodukt des Acridins ist, muß angenommen werden, daß die polarographische Reduktion des Acridins zum Dihydroacridin führt. Reduktionsprodukte entsprechender Konstitution entstehen analog aus den Derivaten des Acridins, deren HSP in Tab. 1 aufgeführt sind.

⁴⁾ M. v. STACKELBERG, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **45**, 466 [1939].

⁵⁾ Die Stromwerte i werden in cm (kann direkt aus dem Polarogramm entnommen werden) angegeben. Der Umrechnungsfaktor in A ist konstant und beträgt hier $7.81 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}$.

Eine Betrachtung der an den linear-anellierten N-Heterocyclen gewonnenen Ergebnisse zeigt, daß die Energie, die zur elektrochemischen Reduktion aufgewendet werden muß, mit der Zahl der kondensierten Ringe rasch abnimmt. Dabei weisen die polarographischen Meßergebnisse in die gleiche Richtung wie die spektroskopischen Befunde im sichtbaren und UV-Bereich. Mit der zur Reduktion der Verbindungen aufzuwendenden Energie sinkt auch diejenige der Elektronenanregung ab, und ebenfalls in gleicher Richtung nimmt die Beständigkeit der aromatischen Form ab. Es ist daher anzunehmen, daß das linear-anellierte, symmetrische Dibenzacridin, eine blau-violette Substanz, in Lösung schon recht unbeständig ist. Die polarographischen Halbstufenpotentiale lassen sich aus den Ergebnissen der Reihe vorläufig nicht extrapoliieren, da vom Pyridin überhaupt keine, vom Chinolin nur eine undeutliche Stufe zu erhalten ist. Die zur Reduktion der Verbindungen notwendige Energie nimmt sofort zu, wenn man von linearen zu angulären Typen übergeht. 1.2- und 3.4-Benzacridin zeigen gegenüber Acridin noch wenig Veränderung. Wesentlich höher liegt jedoch der zur Reduktion erforderliche Energieaufwand bei den angulären Dibenzacridinen. Die zweite Stufe ist hier häufig schon durch die Wasserstoffstufe überdeckt. Eine Abhängigkeit der Lage der HSP von der Stellung der angulären Benzolringe konnte in dieser Meßreihe nicht festgestellt werden.

Wie Tab. 1 weiter zeigt, werden die HSP durch Substitution mit neutralen Resten in der 9-Stellung kaum beeinflußt. Eine Änderung beobachtet man aber sofort, wenn Sauerstoff als Substituent eintritt oder auch nur im eintretenden Substituenten enthalten ist.

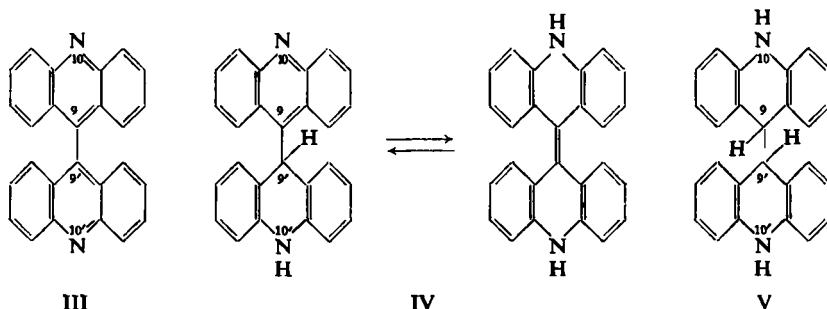
Bemerkenswert ist noch die Stabilität des Anthracensystems gegenüber dem Acridin. Anthracen gibt als rein aromatische Verbindung bis -2 V keinerlei Reduktionsstufen. Dasselbe ist vom Naphthalin bekannt⁵⁾. Bei den höheren Gliedern der linear-anellierten rein aromatischen Kohlenwasserstoffe sinkt der polarographisch aufzuwendende Energiebetrag ebenfalls stark ab. Die Stufen des Tetracens und Pentacens entsprechen etwa denen des Acridins und Benzacridins. Der Ringstickstoff verursacht also Verschiebungen der HSP, die ungefähr in der Größenordnung einer Ringeinheit liegen.

POLAROGRAPHISCHE ERGEBNISSE ZUR KONSTITUTION DES PHOTOPRODUKTES

Das Photoprodukt ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln nur sehr wenig löslich (etwa 10^{-5} m). Stellt man nun eine derartige Lösung des Photoproduktes in normalem, luftgesättigtem Äthanol her (erhalten durch Digerieren des Photoproduktes mit etwa 50° warmem Äthanol) und unterwirft sie der polarographischen Analyse, so treten im Polarogramm drei Stufen auf, und zwar bei -1.2 V, -1.4 V und -1.65 V. Die Stufen sind dabei noch gut aufgelöst. Die erste und dritte sind zweifellos einem unter dem Einfluß des Sauerstoffs (molare Konzentration um den Faktor 100 größer) gebildeten Oxydationsprodukt, vielleicht einem Biacridyl, zuzuordnen. Da der Sauerstoff nur dehydrierend gewirkt haben kann, muß das Photoprodukt als ein Reduktionsprodukt des Acridins aufgefaßt werden. Die Reduktion kann nun aus energetischen Gründen zunächst nur in 9- und 10-Stellung einsetzen; nach der Lös-

⁵⁾ K. SCHWABE, Polarographie und chem. Konstitution organ. Verbindungen, Akademie-Verlag, Berlin 1957, S. 332.

lichkeit zu urteilen, ist aber das Photoprodukt kein einfaches Dihydroacridin, da sich dieses leicht in Äthanol löst. Es ist daraus wieder zu folgern, daß das schwerlösliche Photoprodukt sehr wahrscheinlich 9,10,9',10'-Tetrahydro-biacridyl-(9,9') (V) ist. Die Stufe bei -1.4 V ist vorläufig ungeklärt, da erst die Synthese der drei möglichen dimeren Produkte (Biacridyl-(9,9') (III), 9',10'-Dihydro-biacridyl-(9,9') (IV) und 9,10,9',10'-Tetrahydro-biacridyl-(9,9')⁶⁾ (V) und deren polarographische Analyse die notwendige Klärung bringen kann.



Die Stufen bei -1.2 und -1.65 V stimmen zwar mit denen des monomeren Acridins überein, doch ist auch hier noch unklar, ob auch das Biacridyl-(9,9') dieselben Stufen wie das Acridin zeigt und ob bei der Oxydation des Photoproduktes in Lösung keine Spaltung der 9,9'-Bindung erfolgt.

Polarographiert man das in Äthanol gelöste Photoprodukt unter Ausschluß von Luftsauerstoff, so können auch mit der größten Empfindlichkeit des Gerätes keine Stufen erhalten werden. Dieses Ergebnis zeigt an, daß die polarographische Reduktion des dimeren Photoproduktes zum monomeren Dihydroacridin nicht möglich ist.

Wenn das Photoprodukt als Hydrierungsprodukt, und zwar speziell als 9,10,9',10'-Tetrahydro-biacridyl-(9,9') (V) aufzufassen ist, muß es durch lang andauerndes Polarographieren einer alkoholischen Acridinlösung erhältlich sein. Dies ist nun tatsächlich der Fall. Unter Ausschluß von photochemisch wirksamem Licht und Luftsauerstoff wurden im Verlauf von etwa 3 Wochen durch Anlegen von 1.45 V (das ist der Bereich des Diffusionsstromes nach der ersten Stufe) 4 mg einer äußerlich dem Photoprodukt ähnlichen Substanz gewonnen. Der unlösliche Niederschlag entstand hierbei direkt an der Kathode und nicht etwa in der Lösung. Dies folgt daraus, daß sich etwa nach einer Stunde Betriebszeit die Ausflußöffnung verstopfte. Die abgeschiedene Substanz, die, ebenfalls in O_2 -haltigem und O_2 -freiem Äthanol gelöst, der polarographischen Analyse unterworfen wurde, erbrachte die gleichen Ergebnisse wie das Photoprodukt. Diese Substanz wird im folgenden als „Polarographieprodukt“ bezeichnet.

ERGEBNISSE DER IR-SPEKTROSKOPISCHEN UNTERSUCHUNGEN

Als weitere Methode zur Ermittlung der Konstitution des Photoproduktes wurden IR-spektroskopische Messungen herangezogen. Auf eine Zuordnung der Banden

⁶⁾ R. M. ACHESON, Acridines, Interscience Publ. Inc. New York, London 1956, S. 277ff.

möchten wir hier zunächst verzichten und nur auf einen Vergleich der in Frage kommenden Substanzen verschiedener Herkunft eingehen.

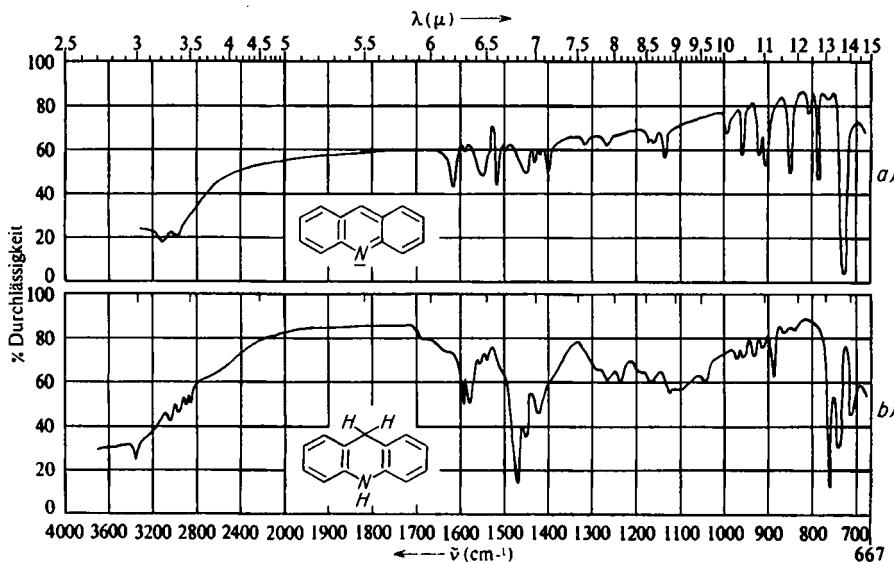


Abbildung. 2. IR-Spektren von a) Acridin und b) 9,10-Dihydro-acridin (fest in KBr)

In Abbild. 2 wird zunächst das IR-Spektrum des Acridins dem des 9,10-Dihydroacridins gegenübergestellt. Ein für unsere Betrachtung wesentlicher Unterschied beider Spektren liegt darin, daß in dem letzteren bei 3350/cm eine N—H-Valenzschwingungsbande auftritt, die im Acridin naturgemäß nicht vorhanden sein kann. Die C—H-Waggingschwingung bei 750/cm ist beim Dihydroacridin deutlich in zwei Banden aufgespalten, während diese Schwingung der 4 benachbarten H-Atome beim Acridin nur einfach ist. Bemerkenswert ist auch die vollkommene Identität des in Abbild. 2 gezeigten Dihydroacridinspektrums mit demjenigen einer bei der chemischen Reduktion als Nebenprodukt auftretenden Substanz.

Es kann sich in diesem Falle nur um eine Verbindung handeln, deren Konstitution dem Dihydroacridin ähnlich ist, die jedoch wegen der Unlöslichkeit höher aggregiert sein muß⁷⁾.

Abbildung. 3 gibt die IR-Spektren des Photo- und des Polarographieproduktes wieder. Beide Spektren enthalten wie das des Dihydroacridins die N—H-Valenzschwingungsbande bei 3350/cm, in beiden Fällen die Bindung eines H-Atoms an das N-Atom beweisend. Es muß deshalb ein hydrierter Acridinabkömmling vorliegen. Der Hauptunterschied zwischen dem Polarographie- und Photoprodukt einerseits und dem Dihydroacridin andererseits beruht auf der hier auftretenden 3fachen Aufspaltung der Bande um 750/cm. Die Tatsache, daß diese Bande, die beim Acridin noch einfach ist, beim Übergang zum Dihydroacridin in 2 und schließlich in 3 Komponenten aufspaltet, dürfte durch die in dieser Richtung abnehmende Symmetrie begründet sein.

⁷⁾ C. GRAEBE und H. CARO, Liebigs Ann. Chem. 158, 278 [1871].

Die in den beiden letzten Spektren noch vorhandenen feinen Unterschiede sollen erst durch weitere experimentelle Befunde gedeutet werden.

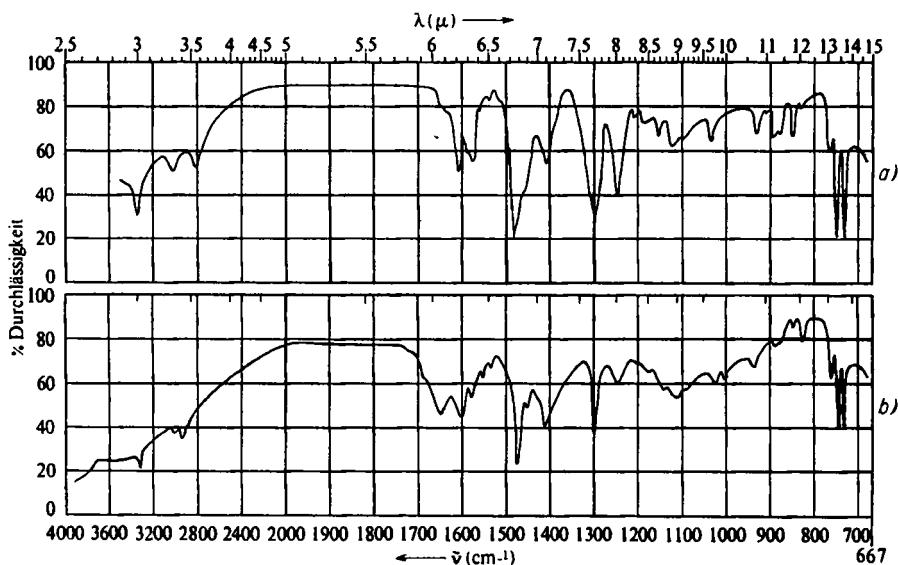


Abbildung 3. IR-Spektren a) des „Photoproductes“ und b) des „Polarographieproduktes“ von Acridin (fest in KBr)

DISKUSSION DER ERGEBNISSE

H. C. LONGUET-HIGGINS und C. A. COULSON⁸⁾ haben die π -Elektronendichte des Acridins im Elektronen-Grundzustand nach der M. O.-Methode berechnet. Nach Ausweis dieser Rechnung herrscht am C-9 die geringste π -Elektronendichte (vgl. Abbild. 4). Der Elektroneneintritt, der den ersten Schritt der polarographischen Reduktion darstellt, wird deshalb sehr wahrscheinlich am C-9 erfolgen.

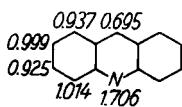


Abbildung 4
 π -Elektronendichteverteilung des Acridins im Grundzustand nach LONGUET-HIGGINS und COULSON⁸⁾

Im zweiten Schritt liefert das Lösungsmittel ein Proton an den Stickstoff; damit ist nach dem angegebenen Schema ein Radikal mit Einzelelektron in der 9-Stellung entstanden. Die weitere Reduktion — entsprechend der zweiten polarographischen Stufe — setzt wahrscheinlich abermals durch die Übertragung eines Elektrons in die 9-Stellung ein. Das Lösungsmittel liefert ein zweites Proton an das Elektronenpaar am Kohlenstoffatom 9, womit das Reduktionsprodukt 9,10-Dihydro-acridin entstanden ist.

Wie oben gezeigt, muß das Photoprodukt auf alle Fälle ein Hydrierungsprodukt des Acridins sein. Im IR-Spektrum des Photoproduktes ist die N—H-Valenzschwingsungsbande eindeutig zu erkennen. Dieser Befund schließt auch die Annahme aus, daß die Reduktion des Acridins bei der Photoreaktion anders als in 9- und 10-Stellung

⁸⁾ Trans. Faraday Soc. 43, 87 [1947].

einsetzt. Als Zwischenprodukt der Photoreaktion muß nach dem gegenwärtigen Stand der Untersuchungen ein Monoradikal angenommen werden, das sich durch Dimerisierung absättigt. Die Bildung des genannten Radikals kann man sich über verschiedene Wege vorstellen. So ist es denkbar, daß der einleitende Schritt der Photoreaktion ein bis jetzt noch nicht nachgewiesener $n \rightarrow \pi$ -Übergang ist, wobei ein Elektron des freien Elektronenpaares am Stickstoff in eine p-Wellenfunktion gehoben wird und mit den dort bereits vorhandenen π -Elektronen unter Bildung eines Elektronenpaars in Wechselwirkung tritt. Die Resonanz wird in den beiden äußeren Ringen die „benzolische“ Struktur begünstigen und damit an C-9 ein weiteres ungepaartes Elektron und somit insgesamt ein Diradikal erzeugen, da ein Elektron auf dem vorher doppelt besetzten Niveau des N-Atoms zurückgeblieben ist. G. O. SCHENCK⁹⁾ unterscheidet nun zwischen C- und N-Radikalqualität hinsichtlich der Wasserstoffaffinität, wobei diese an der N-Radikalstelle größer ist als an der C-Radikalstelle. Die Radikalreaktion mit einem H-Atom führt zur Ausbildung einer N—H-Bindung und Bildung eines Monoradikals; im weiteren Verlauf der Reaktion erfolgt Dimerisierung zum 9.10.9'.10'-Tetrahydro-biacridyl-(9.9') (V). Dabei ist es möglich, sich als Vorstufe der Reaktion einen aus zwei Acridinmolekülen gebildeten Quadrupol der untenstehenden Form (Abbild. 5) vorzustellen, der schwache N—H-Bindungen als Wasserstoffbrücken bereits vorgebildet enthält, welche die Abspaltung des H-Atoms von der Lösungsmittelmolekel begünstigen. Mit dieser Vorstellung ist auch zum Ausdruck gebracht, daß durch die Nachbarstellung zweier Acridinmolekülen die Dimerisierung zu V nur bei höheren Konzentrationen beobachtet wird.

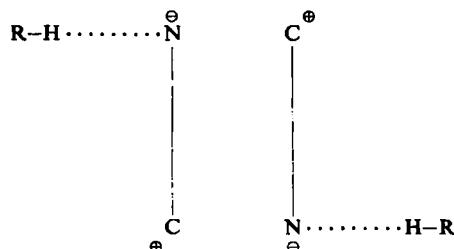


Abbildung 5. Modellvorstellung des Quadrupols aus zwei Acridinmolekülen (Ringebene senkrecht zur Papierebene) mit den Wasserstoffbrückenbindungen zum Lösungsmittel

Ein anderer Weg zur Bildung eines Monoradikals führt über eine 9.10-p-Bindung und ein $\pi \rightarrow \pi$ -Triplet, wie dies z. B. für das Anthracen zur Erklärung des Monoradikals dieser Moleköl von E. CLAR¹⁰⁾ angenommen wurde.

Die hier diskutierten Vorstellungen sollen vorerst nur die Möglichkeiten zur Bildung des Monoradikals aufzeigen; einer weiteren Arbeit soll es vorbehalten bleiben, den einen oder anderen Mechanismus experimentell zu sichern.

Wir danken dem Institutsvorstand, Herrn Prof. G. SCHEIBE, dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für apparative, sachliche und fördernde Beihilfe.

⁹⁾ Angew. Chem. 69, 579 [1957].

¹⁰⁾ Aromatische Kohlenwasserstoffe, Springer-Verlag, Heidelberg 1952.