

## Zum photochemischen Verhalten einiger *N*-Alkylacridinium-Kationen und *N,N'*-Dialkyl-9,9'-diacridane in äthanolischer Lösung \* II

V. ZANKER, E. ERHARDT, F. MADER und J. THIES

Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule München  
Vorgetragen auf dem Internationalen Kongreß über Photochemie in Tokio, August 1965

(Z. Naturforschg. 21 b, 102—108 [1966]; eingegangen am 27. Oktober 1965)

Die *N*-Methyl-, *N*-Äthyl-, *N*-*n*-Propyl- und *N*-*n*-Butylacridiniumjodide werden synthetisiert und diese mit AgNO<sub>3</sub> in äthanolischer Lösung in die entsprechenden Nitrate umgewandelt. Lösungen der Konzentrationen 2–3 · 10<sup>-2</sup>-*m*. in O<sub>2</sub>-freiem Äthanol werden in Pyrex- oder Quarzgefäßen mit Osram HBO 200- oder Hanau TQ 81-Lampen der Photolyse unterworfen.

Die *N*-Alkylacridiniumsalze werden dabei im Primärakt unter Übertragung eines H-Atoms vom Lösungsmittel photoreduziert. Dabei bildet sich sehr wahrscheinlich ein *N*-Alkylacridaniumradikal-Kation. Dieses gibt ein Proton ab, das quantitativ nachgewiesen wird; es bildet sich ein *N*-Alkylacridanylradikal, das mit sich selbst zu den entsprechenden *N,N'*-Dialkyl-9,9'-diacridanen dimerisiert. Diese Diacridane sind relativ schwer löslich und fallen bei der Photolyse als Festsubstanzen aus. Das *N,N'*-Diäthyl-diacridan hat im Entstehungszustand die größte Löslichkeit; sie beträgt 4,4 · 10<sup>-3</sup>-*m*. bei 30°. Zum *N,N'*-Dimethyl- bzw. *N,N'*-Di-*n*-Propyl- und *N,N'*-Di-*n*-Butyl-diacridan fällt die Löslichkeit rasch ab und bedingt, daß auch bei höheren Reaktionstemperaturen Umsätze von 80–100% vor Einsetzen einer merklichen Rückbildungsreaktion erzielt werden können.

Die *N,N'*-Dialkyldiacridane sind selbst photochemisch instabil. Sie zerfallen im Primärprozeß heterolytisch in ein *N*-Alkylacridinium-Kation und ein entsprechendes Anion, das sich rasch, vermutlich zu einem Acridan stabilisiert. Diese photolytische Instabilität der *N,N'*-Dialkyldiacridane bedingt bei höheren Reaktionstemperaturen und größerer Löslichkeit, daß beim *N,N*-Diäthyl-diacridan die Rückreaktion schon bei einem 40-proz. Umsatz in den Vordergrund kommt und kein festes Diacridan gebildet wird.

Vor einiger Zeit haben wir über das photochemische Verhalten der *N*-Methylacridiniumhalogenide berichtet<sup>1</sup> und festgestellt, daß in äthanolischer Lösung bei O<sub>2</sub>-Anwesenheit *N*-Methylacridon und bei O<sub>2</sub>-Abwesenheit bei Konzentrationen von 10<sup>-4</sup>-*m*. ein Acridan gebildet wird, das in einer Dunkelreaktion sich wieder zum *N*-Methylacridinium-Kation zurückverwandelt. Weitere Untersuchungen ergaben<sup>2, 3</sup>, daß bei Konzentrationen > 5 · 10<sup>-3</sup>-*m*. in O<sub>2</sub>-freiem Äthanol ein festes, kristallines Photoprodukt entsteht, das nach Mol.-Gew., Elementaranalyse, IR-, UV- und Massenspektrum als *N,N'*-Dimethyl-9,9'-diacridan identifiziert wurde. Damit war bewiesen, daß nicht nur die Acridinbase<sup>4, 5</sup>, sondern auch das *N*-methylierte Acridinium-Kation ein Photodimeres bilden kann. Daneben wurde auch nachgewiesen, daß bei der Photoreduktion und Dimerisation zum Diacridan Säure frei wird, die im Falle des Einsatzes von *N*-Methylacridiniumjodid als Jodwasserstoffsäure entsteht und in O<sub>2</sub>-haltiger Lösung zum J<sub>2</sub> oxydiert wird. Das in O<sub>2</sub>-haltiger Lö-

sung zuerst<sup>1</sup> aufgefundene Halogen konnte damit eindeutig als nicht mit der Photoreaktion in Verbindung stehende Dunkelreaktion abgetrennt werden. Der erst qualitativ nachgewiesene Acetaldehyd wurde später<sup>2</sup> auf gaschromatographischem Wege zu erfassen versucht, doch zeigte sich, daß die gleichzeitig gebildete Säure den Acetaldehyd teilweise zum Paraldehyd polymerisiert und damit ein quantitativer stöchiometrischer Nachweis nicht möglich ist. Durch diese Befunde waren jedoch erste sichere Hinweise auf den Reaktionsablauf gegeben.

Es erschien daher sinnvoll, diese photochemischen Untersuchungen auf eine größere Zahl von *N*-Alkylacridinium-Kationen auszudehnen und zunächst zu versuchen, weitere *N,N'*-alkylierte Photodimere darzustellen. Daneben sollte durch quantitative Messungen die Bildung freier H-Ionen bei der Photodimerenbildung weiter gesichert und damit ein entscheidender Beitrag zur Festlegung der Photolyse-reaktion in bestimmter Richtung gegeben werden.

<sup>1</sup> V. ZANKER u. H. CNOBLOCH, Z. Naturforschg. **19**, 819 [1962]; H. CNOBLOCH, Diss., Techn. Hochschule München 1962.

<sup>2</sup> F. MADER, Diss., Techn. Hochschule München 1964.

<sup>3</sup> F. MADER u. V. ZANKER, Chem. Ber. **97**, 2419 [1964].

<sup>4</sup> V. ZANKER u. P. SCHMID, Z. physik. Chem. Neue Folge **17**, 11 [1958].

<sup>5</sup> V. ZANKER u. H. SCHNITH, Chem. Ber. **92**, 2210 [1959].

### Präparatives und Experimentelles

Die *N*-Alkylacridiniumsalze wurden entweder nach Literaturangaben<sup>6-8</sup> synthetisiert oder, soweit sie noch unbekannt waren, nach folgender Methode dargestellt:

10 g Acridin wurden mit der doppelten Menge Alkyljodid in ca. 50 cm<sup>3</sup> wasserfreiem Xylol im Rückfluß erhitzt und das nach 1–2 Stdn. ausfallende *N*-Alkylacridiniumjodid abfiltriert. Die Alkylierungsreaktion wurde durch weiteres Erhitzen fortgesetzt, das Präzipitat wieder abfiltriert und so fortgeföhren, bis ein ca. 70-proz. Umsatz erzielt war.

Die Rohprodukte wurden 2-mal aus Äthanol unter Ätherzugabe umkristallisiert und im Vakuum bei 80 bis 110° getrocknet. Da die Jodide schlechte Ausbeuten liefern – das Jodidion desaktiviert den primären Anregungszustand –, erfolgte ihre Umwandlung in die Nitrate durch Umsetzung mit AgNO<sub>3</sub> in äthanolischer Lösung. Nach Filtration des AgJ konnten diese Lösungen direkt ohne Präparation des festen Nitrates zur Photolyse verwendet werden. Die Konzentration der Lösungen betrug ca. 2–3 · 10<sup>-2</sup> molar. Nach mehrmaligem Erhitzen zum Sieden und Abkühlen auf Zimmertemperatur unter Begasung mit reinstem N<sub>2</sub> waren die Lösungen für diese Zwecke O<sub>2</sub>-frei.

Die Spektren wurden mit dem Zeiss-PM QII und selbstgebauter Tieftemperatur-einrichtung<sup>9</sup> gemessen. Als Erregerstrahler für die Photolyse diente die Osram HBO-200 und die Hanau TQ 81-Tauchlampe.

### Meßergebnisse und Diskussion

In Abb. 1 ist das photolytische Verhalten des *N*-Äthylacridiniumnitrates der Konzentration 2,27 · 10<sup>-2</sup> *m*. in O<sub>2</sub>-freiem Äthanol aufgezeigt. Diese Substanz ist vor der Bestrahlung durch 4 Bandengruppen ausgezeichnet, wovon die längstwellige, die <sup>1</sup>L<sub>a</sub>-Bande nach PLATT<sup>10</sup>, bis ins Sichtbare reicht und den Lösungen schwache Gelbfärbung verleiht. Daran schließt sich mit log ε = 4,3 die <sup>1</sup>L<sub>b</sub>-Bandengruppe an; bei 35 000 cm<sup>-1</sup> zeigt sich ganz schwach die <sup>1</sup>B<sub>a</sub>-Bande und die intensive Bande bei 33 500 cm<sup>-1</sup> im mittleren UV und einem log ε = 4,95 ist mit <sup>1</sup>B<sub>b</sub> zu klassifizieren. Eine weitere schwache Bande bei ca. 210 nm schließt das Spektrum im normalen UV-Bereich ab.

Beim Belichten dieser Lösung im Quarzgefäß mit einer HBO 200 gehen die Acridiniumbanden zurück und bei ca. 34 000 cm<sup>-1</sup> erhebt sich eine neue Bandengruppe, die dem photoreduzierten Acridan zuzuordnen ist. Nach ca. 2-stdg. Belichtung ist die photolytische Bildungs- bzw. Zersetzungsgeschwindigkeit

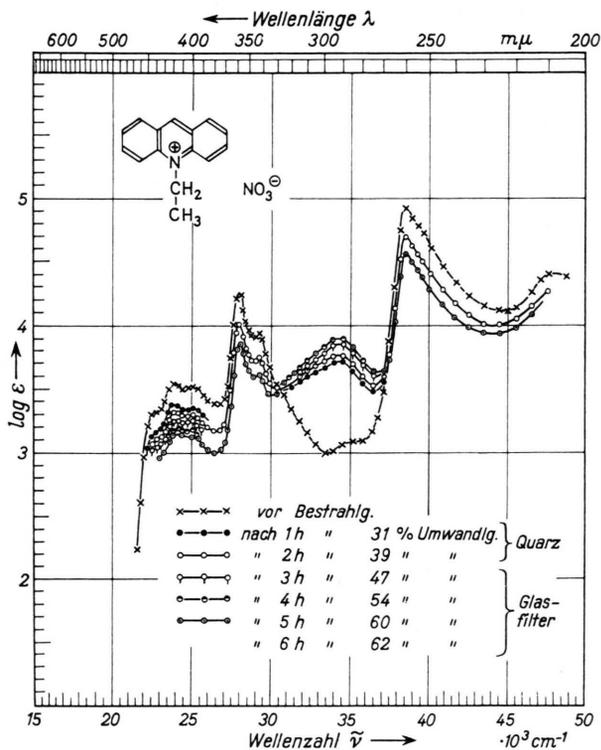


Abb. 1. Photolyseverlauf des *N*-Äthylacridiniumnitrates in Äthanol.

des Acridans gleich groß, die Ausbeute erreicht maximal ca. 40% und danach verläuft die Reaktion in umgekehrter Richtung. Belichtet man unter Zwischenschaltung eines Glasfilters zur Absorption der mittleren und kurzwelligen UV-Strahlung weiter, dann steigt der Umsatz weiter auf ca. 60–65 Prozent. Bei weiterer Belichtung übersteigt die Zersetzung wieder die Bildung. Die Bildung eines in fester Phase anfallenden Acridans erfolgt bei der Reaktionstemperatur von 45° nicht. Wird die Höhe der gemessenen Acridanbande auf ein Diacridan bezogen, dann läßt sich ermitteln, daß dieses Diacridan eine Löslichkeit von > 4,0 · 10<sup>-3</sup> *m*. besitzen muß.

Diese im Vergleich zum *N*-Methylderivat überraschenden Befunde waren Anlaß, den Reaktionsablauf unter veränderten Bedingungen (Tauchlampe und Intensivkühlung) zu wiederholen. Bei gleicher Ausgangskonzentration stellt sich hier eine Reaktionstemperatur von 30° ein und es erfolgt im Laufe von

<sup>6</sup> A. KAUFMANN u. A. ALBERTINI, Ber. dtsh. chem. Ges. **42**, 2003 [1909].

<sup>7</sup> C. GRAEBE u. H. CARO, Liebigs Ann. Chem. **158**, 265 [1871].

<sup>8</sup> F. KRÖHNKE u. H. L. HONIG, Chem. Ber. **90**, 2215 [1957].

<sup>9</sup> J. THIES, Diss., Techn. Hochschule München 1965.

<sup>10</sup> J. R. PLATT, J. chem. Physics **17**, 484 [1949]; H. B. KLEVENS u. J. R. PLATT, J. chem. Physics **17**, 470 [1949].

5–6 Stdn. ein Umsatz von ca. 80 Prozent<sup>11</sup>. Das Gleichgewicht zwischen Zersetzung und Bildung ist dann erreicht und bei weiterer Belichtung kommt die Rückreaktion wieder in den Vordergrund, so daß auch hier kein vollständiger Umsatz möglich ist. Unter diesen Bedingungen erfolgt jedoch bereits nach 2 Stdn. Belichtung die Bildung eines Photofeststoffes und bei Belichtungsende können über die Hälfte der eingesetzten Substanz als festes Photoprodukt gewonnen werden. Trotz Bildung dieses festen Photoproduktes steigt auch bei diesem Versuch die Intensität der Acridanbande laufend an; es ist dies ein Hinweis, daß die Löslichkeit dieses Acridanderivats relativ hoch ist. Sie konnte bei 30° zu  $4,4 \cdot 10^{-3} \cdot m$ . in Äthanol bestimmt werden.

Nach mehrmaliger Umkristallisation in O<sub>2</sub>-freiem Lösungsmittel kann dieser Stoff aus Mol.-Gew. und Elementaranalyse als *N,N'*-Diäthyl-9'-diacridan ermittelt werden. Die relativ hohe Löslichkeit dieses Diacridans in Äthanol bedingt, daß hohe Reaktionstemperaturen beim Photolyseprozeß dazu führen, daß das gebildete Diacridan in Lösung bleibt und durch sekundäre Photolyse eine immer rascher werdende Rückbildung vor der vollständigen Umwandlung einsetzt. Zur Gewinnung hoher Ausbeuten an festem *N,N'*-Diäthyl-diacridan muß daher bei diesem Derivat bei Reaktionstemperaturen <30°, d. h. mit sehr intensiver innerer und äußerer Kühlung gearbeitet werden.

Wird die Äthylgruppe am *N*-Atom durch die *n*-Propylgruppe ersetzt, dann ergibt die Photolyse des *N-n*-Propylacridiniumnitrates in O<sub>2</sub>-freier, äthanolischer Lösung ähnliche Befunde wie vorher. Beim Arbeiten mit 2 HBO 200-Strahlern im Glasgefäß steigt die Reaktionstemperatur bis auf 62° an und die Photolyse läuft, wie in Abb. 2 gezeigt, ab. Nach einer raschen Umwandlung bis ca. 75% ins Acridan und einem stetigen Anstieg des in Lösung bleibenden Acridans, fällt trotz der hohen Reaktionstemperatur nach ca. 1 Stde. festes Diacridan aus; daraus ist zu schließen, daß auch die Photolyse des *n*-Propylacridinium-Salzes ein Diacridan ergibt. Die Analyse und Mol.-Gew.-Bestimmung ergaben wieder den Beweis, daß es das *N,N'*-Di-*n*-propyl-9'-diacridan ist. Die aus der Acridanbanden-Höhe bestimmte, gelöste Diacridanmenge liegt hier mit  $4,1 \cdot 10^{-3} \cdot m$ . ebenfalls noch sehr hoch. Diese Löslichkeit bei 62° reicht aber nicht mehr aus, um alles gebildete Diacridan in

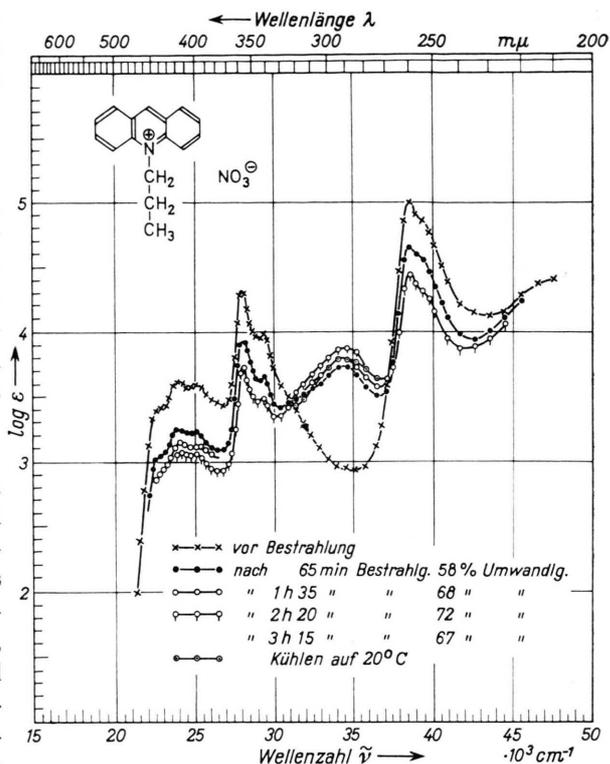


Abb. 2. Photolyseverlauf des *N-n*-Propylacridiniumnitrates in Äthanol.

Lösung zu halten. Bei Erniedrigung der Reaktionstemperatur auf ca. 20–30° können hier bereits sehr gute Ausbeuten an dimerem *N,N'*-Di-*n*-Propyl-diacridan erzielt werden.

Läßt man unter ähnlichen Versuchsbedingungen die Photolyse des *N-n*-Butylacridiniumnitrates laufen, dann wird bei Bestrahlung mit 2 HBO 200 im Glasgefäß wieder die gleiche Reaktionstemperatur erreicht und die Reaktion läuft ebenfalls nach einiger Zeit von ca. 2 Stdn. und einem Umsatz von ca. 75–80% in umgekehrter Richtung. Nach ca. 1 Stde. Belichtung erreicht die Intensität der Acridanbande einen Höchstwert und danach fällt festes Diacridan aus. Die ermittelte Löslichkeit von  $3,0 \cdot 10^{-3} \cdot m$ . bei 62° zeigt an, daß mit länger werdendem Alkylrest die Löslichkeit der Photodimeren in Äthanol wieder geringer wird, nachdem beim Äthyl- und noch beim *n*-Propyl-derivat ein Maximum der Löslichkeit durchschritten wurde. Auch in diesem Falle konnte durch Mol.-Gew. und Elementaranalyse die Konstitution der Verbindung als *N,N'*-Di-*n*-Butyl-9'-diacridan gesichert werden.

Die Photolyse dieses Derivats wurde auch hier nochmal bei der relativ niedrigen Versuchstempere-

<sup>11</sup> V. ZANKER, E. ERHARDT, F. MADER u. J. THIES, Z. physik. Chem., im Druck.

tur von 30° durchgeführt. Dabei konnten bedeutend bessere Ausbeuten an festem *N,N'*-Di-*n*-Butyldiacridan erzielt und z. B. bei einer Einwaage von 1,1 g *N-n*-Butylacridiniumjodid ca. 450 mg Festprodukt gewonnen werden. Diese Photolysereaktion ist in Abb. 3 dargestellt. Nach 1 Stde. Bestrahlung ist be-

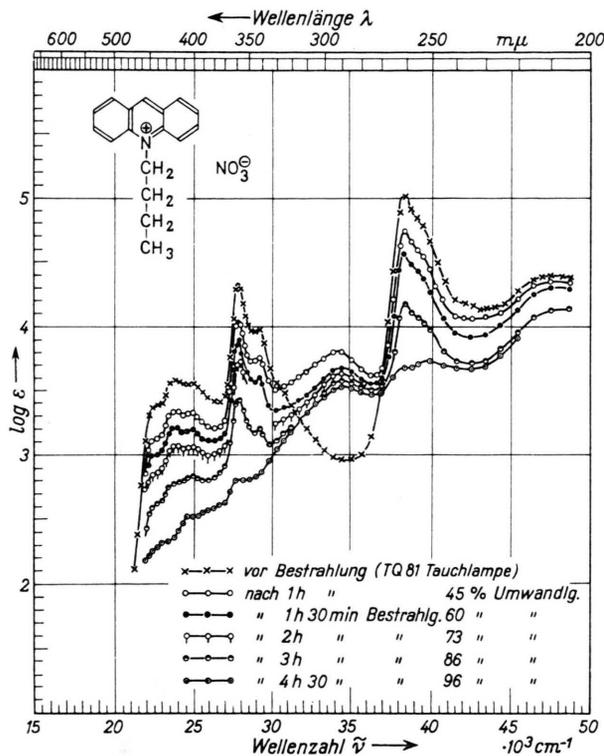


Abb. 3. Photolyseverlauf des *N-n*-Butylacridiniumnitrates in Äthanol.

reits eine so hohe Diacridan-Konzentration erreicht (Übersättigung), daß sich bei weiterem Umsatz in heterogener Phase festes Diacridan bildet und die Intensität der Banden des gelösten Diacridans stark zurückgeht. Während vorher die Reaktion ab ca. 75–80% Umsatz noch rückläufig war, ist jetzt ein vollkommener Umsatz möglich. Die Ursache dafür ist die von  $3,0 \cdot 10^{-3}$ -*m.* (62°) auf  $2,0 \cdot 10^{-3}$ -*m.* (30°) zurückgehende Löslichkeit. Auch hier gilt, daß niedrige Reaktionstemperaturen für den raschen und quantitativen Umsatz von wesentlicher Bedeutung sind.

Im Zusammenhang mit der Löslichkeit der Diacridane interessierte auch nochmals das Verhalten des *N*-Methylacridinium-Salzes unter ähnlichen photolytischen Reaktionsbedingungen. Wie eingangs erwähnt, war dieser Stoff schon vorher dargestellt wor-

den<sup>3</sup>, doch hatte uns damals die Substanz nur im Zusammenhang mit dem aus dem Acridin durch Photolyse entstehenden 9,9'-Diacridan interessiert. In Abb. 4 wird eine Darstellung des photolytischen Verhaltens dieses Stoffes gegeben. Vergleicht man mit dem Photolyseverhalten des Äthyl-, *n*-Propyl- und *n*-Butylderivat, so ist ersichtlich, daß sich dieses Derivat auch unter den relativ hohen Temperaturbedingungen von 45° vollständig ins Diacridan umwandeln läßt. Der Grund dafür ist die vom Diäthyl- zum Dimethylderivat absinkende Löslichkeit; sie liegt in der Größe von  $1,0 \cdot 10^{-3}$ -*m.* bei 45°.

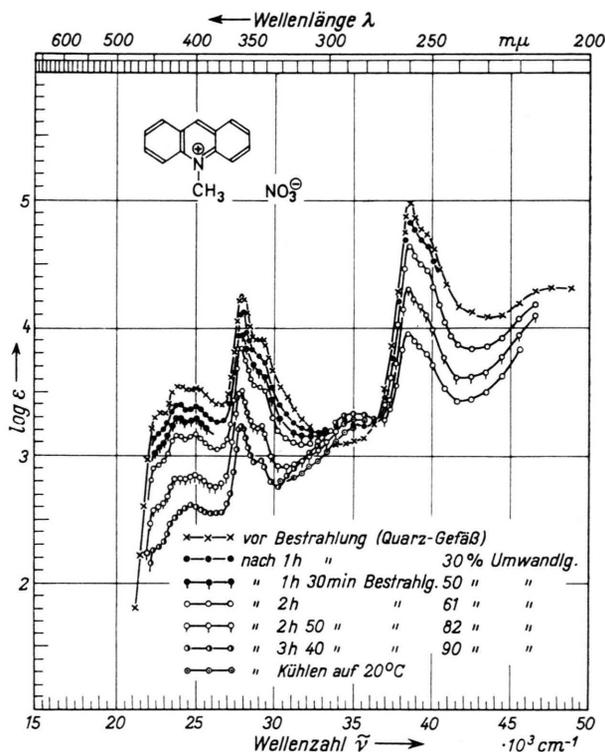


Abb. 4. Photolyseverlauf des *N*-Methylacridiniumnitrates in Äthanol.

Auch beim Arbeiten im Quarzgefäß, also bei energiereicherer und intensiverer Quantenzahl, bleibt die gelöste Diacridan-Konzentration so gering, daß die photolytische Rückbildung unbedeutend ist und ein vollkommener Umsatz und hohe Ausbeuten an festem *N,N'*-Dimethyldiacridan möglich sind. Eine ähnlich geringe Löslichkeit besitzt auch das *N,N'*-Diphenyl-9,9'-diacridan, dessen Darstellung neuerdings auch gelungen ist; darüber wird an gleicher Stelle später berichtet.

*Photolyse der  $N,N'$ -Dialkyldiacridane, gezeigt am  $N,N'$ -Dimethyldiacridan*

Wie vorhergehend erwähnt, können die photolytischen Befunde an den  $N$ -Alkylacridinium-Salzen nur verstanden werden, wenn angenommen wird, daß die Diacridane nicht photostabil sind, sondern unter dem Einfluß der primären Erregerstrahlung wieder eine photochemische Rückverwandlung in die Ausgangssubstanz erfahren. Aus diesem Grunde wurden zunächst einige alkylierte Diacridane bei Normaltemperatur in  $O_2$ -freier Lösung bestrahlt und dabei festgestellt, daß diese Stoffe, etwas abhängig von der Konstitution, einen photolytischen Zerfall erleiden. Dabei konnte die Bildung des Alkylacridinium-Kations, also der Ausgangssubstanz nachgewiesen werden. Um herauszufinden, wie die Primärreaktion dieses Zerfalls erfolgt und das ursprüngliche Acridiniumkation zurückgebildet wird, wurden photolytische Untersuchungen im eingefrorenen Zustand bei Tieftemperatur ( $-183^\circ$ ) durchgeführt und spektrometrisch der Photolyseverlauf kontrolliert. Als ein Beispiel für diese Untersuchungen soll hier das Verhalten des  $N,N'$ -Dimethyldiacridans in Abb. 5 gezeigt werden.

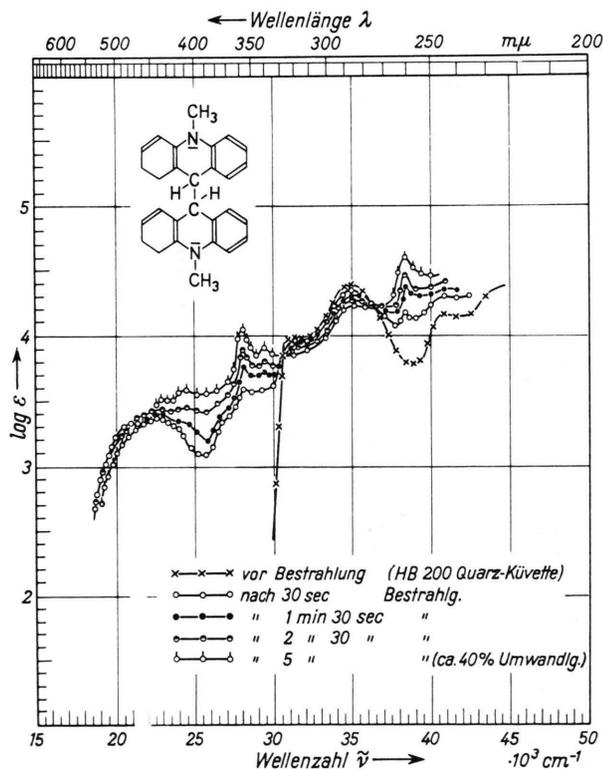


Abb. 5. Photolyse des  $N,N'$ -Dimethyldiacridans bei Tieftemperatur.

Die Abb. läßt erkennen, daß schon nach sehr kurzen Belichtungszeiten ein photolytischer Zerfall einsetzt. Nach ca. 5 Min. Bestrahlung sind bereits 40 bis 50% in definierte Produkte umgewandelt. Dabei ist unzweifelhaft, daß die Bandengruppe bei 26 000 bis 28 000  $cm^{-1}$  sowie 38 000  $cm^{-1}$  die Bildung des  $N$ -Alkylacridinium-Kations anzeigt und somit diese Substanz ein primäres Zerfallsprodukt des Diacridans ist. Die Frage ist daher, entsteht dieses Kation durch homolytischen Zerfall in 2 gleiche Radikale und Abgabe von je einem Elektron an die Umgebung, oder heterolytisch, wobei die eine Hälfte das Bindungselektron an die andere Hälfte abgibt. Bei einem heterolytischen Zerfall im Primärakt sollte also neben dem kationischen auch ein anionisches Fragment auftreten, das in diesem Falle ein Acridanium-Anion sein müßte. Hinweise auf die Bildung eines derartigen Produkts sind ebenfalls in den Meßergebnissen der Abb. 5 angedeutet. Dabei zeigen besonders die ersten Zerfallsminuten, daß neben den Acridinium-Kationenbanden noch deutlich längerwellige Banden bei 21 000, 22 500 und 24 000  $cm^{-1}$  auftreten. Diese werden wieder abgebaut und von den intensiver werdenden Acridiniumbanden überlagert. Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß das andere Fragment des primären Zerfalls das Acridanium-Anion ist, da dessen Absorption längerwellig zu erwarten ist. Elektronenresonanz-Messungen bei tiefer Temperatur ergaben keine Signale, ein Zeichen, daß keine Radikale gebildet werden. Auch die relativ rasche Umwandlung in ein stabileres Produkt, vermutlich ein Monoacridan, das im Bereich des Ausgangsproduktes absorbiert<sup>11</sup>, spricht für einen derartigen 2. Partikel. Bei einem homolytischen Zerfall dürften nicht 2 verschiedenartige Produkte nebeneinander erscheinen. Die rasche Stabilisierung eines Anions unter Protonenaufnahme vom Lösungsmittel wäre verständlich und erklärbar wäre auch, daß bei Normaltemperatur die Anionbildung nicht nachweisbar ist, weil die Acridinbildungs-Reaktion dabei sicherlich sehr rasch abläuft. Weitere Untersuchungen zur besseren Fixierung dieses Acridanyl-Anions sind noch im Gange (optischer Vergleich mit einem chemisch hergestellten Anion).

*Quantitativer Nachweis der Säurebildung bei der Photolyse der  $N$ -Alkylacridinium-Kationen*

Eigene frühere Untersuchungen am 2.3-Benzacridin<sup>12, 13</sup> hatten ergeben, daß dieser Stoff eine

<sup>12</sup> V. ZANKER u. W. SCHMID, Chem. Ber. **90**, 2253 [1957].

<sup>13</sup> V. ZANKER u. F. MADER, Chem. Ber. **93**, 850 [1960].

starke Base ist und unter Protonenaufnahme in ein längerwellig absorbierendes Kation violetter Farbe übergeht. Diese Substanz schien uns daher zum spektrometrischen Nachweis der bei der Photoreaktion freiwerdenden Säure (Protonen) recht geeignet. Am Beispiel des *N*-Methylacridiniumbromids wurde mehrmals dieser Nachweis geführt; die Ergebnisse einer dieser Versuchsreihen sind in den Abb. 6 und 7 aufgezeichnet.

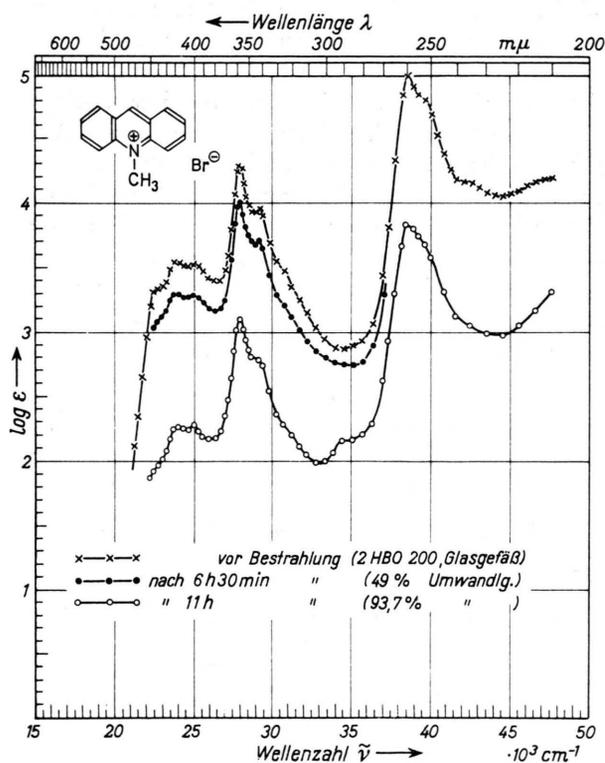


Abb. 6. Photolyse des *N*-Methylacridiniumbromids in Äthanol.

Wird eine Lösung des *N*-Methylacridiniumbromids einer günstig gewählten Konzentration  $1,55 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ . belichtet, so läßt sich nach ca. 11-stdg. Bestrahlung ein Umsatz von 93,7% bestimmen. Gleichzeitig hat sich auch die nachzuweisende Menge Säure gebildet. Mischt man nun diese belichtete Lösung mit einer 2,3-Benzacridinbasen-Lösung der Konzentration  $1,345 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ . im Verhältnis 1:2, so resultiert eine Konzentration von  $0,485 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ ., bezogen auf die Konzentration der photochemisch erzeugten Substanz. Dabei ist auch die Lösung des Benzacridins auf eine Konzentration  $0,898 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ . verdünnt worden. Die im Überschuß zugesetzte 2,3-Benzacridinbase übernimmt die bei der Photoreaktion des

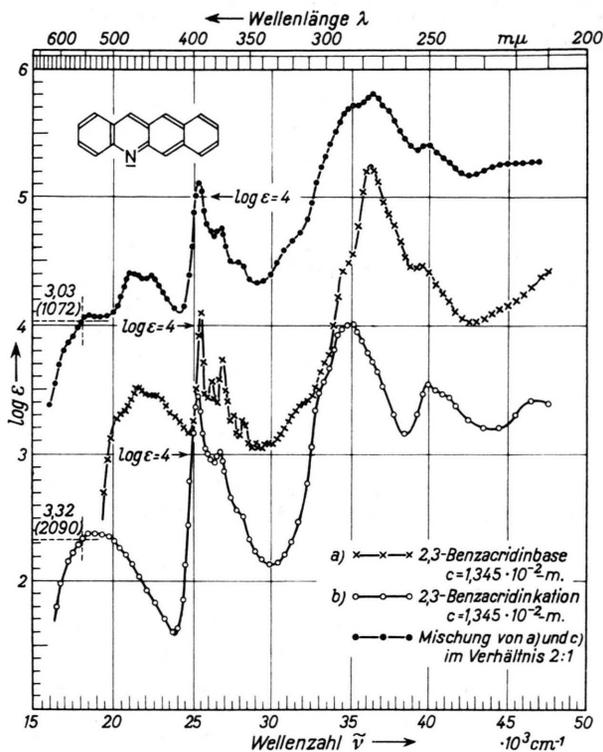


Abb. 7. Nachweis der bei der Photolyse von Abb. 6 freiwerdenden Säure mittels 2,3-Benzacridinbase.

Acridiniumsalzes gebildeten Protonen und geht in äquivalenter Reaktion ins Kation über. Es resultiert eine Mischfarbe aus Benzacridinbase und Kation, wobei der Anteil des gebildeten Kations spektrometrisch genau zu ermitteln ist, weil es längerwellig als andere in Lösung befindliche Stoffe absorbiert. Dieser Wert ist der Messung der Abb. 7 zu entnehmen. Bei  $18000 \text{ cm}^{-1}$ , also einer Wellenzahl, bei der nur das Benzacridin-Kation absorbiert, ergibt sich ein Verhältnis von  $\log \epsilon_{3,03} / \log \epsilon_{3,32}$  ( $\epsilon_{1072} / \epsilon_{2090}$ ), woraus die gebildete Benzacridin-Konzentration von  $1072/2090 \cdot 0,898 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ . =  $0,47 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ . errechnet werden kann. Diese Benzacridinkation-Konzentration muß mit der gebildeten  $\text{H}^+$ -Ionenkonzentration identisch sein und mit der umgesetzten *N*-Methylacridinium-Konzentration in äquivalenter Beziehung stehen. Nach obigem ist die Konzentration an umgesetzter Substanz  $0,48 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ ., die gebildete Benzacridin-Kationkonzentration bzw. Protonen-Konzentration  $0,47 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ ., d. h. die Molaritäten der gebildeten  $\text{H}^+$ -Ionen und der umgewandelten Acridinium-Kationen verhalten sich wie 1:1. Diese Erkenntnis ist wichtig für die Formulierung des Re-

aktionsablaufs, der abschließend in Abb. 8 skizziert wird:

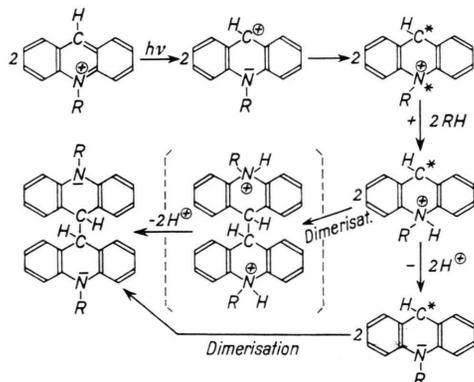


Abb. 8. Reaktionsschema zur photolytischen Bildung von  $N,N'$ -Dialkyldiacridanen aus  $N$ -Alkylacridinium-Kationen.

Diese Darstellung enthält alle bisher bekannten Befunde zum photolytischen Bildungsprozeß der Diacridane aus den  $N$ -Alkylacridinium-Salzen. Er weist auch auf den einen oder anderen Punkt hin, der noch nicht ganz geklärt oder sicher ist. Dabei wird von 2 Acridinium-Molekeln ausgegangen, die nach Absorption je eines Lichtquants über den Singulett- in einen  $C,N$ -Tripletzzustand übergehen. Die Formulierung des Singulettzustandes dieser Elektronenverteilung und der Übergang in einen derartig aufge-

zeichneten Tripletzt dürfte durch frühere Blitz-spektroskopische Untersuchungen<sup>14, 15</sup> schon weitgehend gesichert sein. Die  $N$ -Radikalstelle übernimmt im Primärschritt vom Lösungsmittel ein H-Atom und geht in ein C-Monoradikal-Kation über. Gleichzeitig wird der Alkohol zum Aldehyd dehydriert, der nachgewiesen werden konnte. Das Radikal-Kation stößt ein Proton ab, dieses wurde soeben bewiesen, und bildet ein Monoacridanyl-Radikal. Dieses dimerisiert schließlich zum  $N,N'$ -Dialkyldiacridan, das in allen untersuchten Fällen das stabile Endprodukt der Photoreaktion ist. Eine andere Möglichkeit wäre die der Dimerisation des Monoacridanradikal-Kations zu einem dimeren Diacridanyl-Kation, das unter Abgabe zweier Protonen ebenfalls das gleiche Endprodukt liefert. Diesen letzteren Mechanismus halten wir jedoch für weniger wahrscheinlich. Versuche blitz-spektroskopischer Art zum Nachweis des Radikal-Kations und des sich anschließenden Radikals sind augenblicklich im Gange. Darüber wollen wir später berichten.

Wir danken dem Institutsvorstand, Herrn Prof. GERISCHER, für seine Förderung, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Verband der Chemischen Industrie und dem Bund der Freunde der Technischen Hochschule München für personelle, sachliche und apparative Hilfe.

<sup>14</sup> A. WELLER, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. **61**, 956 [1957].

<sup>15</sup> A. V. BÜTTNER, Dissertat. Abstracts **XXIII**, 11, 4125.