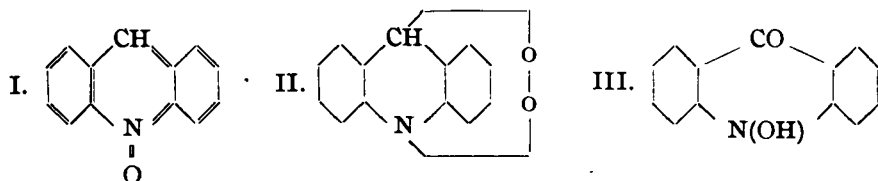


Während des Reifevorgangs bilden sich sehr wahrscheinlich kleinere Mengen an Substanzen, die nicht zu den Kohlehydraten gehören. Bei reifem Stroh haben wir etwa 3% festgestellt. Ihre Menge ist aber nicht groß genug, um den relativ hohen Kohlenstoff-Gehalt des Strohs und der Hölzer zu erklären, der nach der oben entwickelten Arbeitshypothese im wesentlichen auf die Abspaltung von Wasser aus Kohlehydraten zu erklären ist, die über die Stufe der Cellulose hinausgeht. Zu den Kohlehydraten im Sinne dieser Arbeit sind auch dieser Gruppe nahestehende Substanzen zu rechnen, wie die Pektine.

274. Kurt Lehmstedt und Hans Klee:
Das Acridin-9.10-peroxyd. (XIV. Mitteil. über Acridin¹⁾ und
V. Mitteil. über *ms*-Acridin-Derivate¹⁾.)

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Braunschweig.]
 (Eingegangen am 25. Mai 1936.)

Bei der Oxydation des Acridins durch Benzopersäure addiert sich der Sauerstoff nicht brückenartig an die Enden des konjugierten Systems bei 9 und 10, sondern es entsteht — wie bei anderen Pyridinbasen²⁾ — das *N*-Oxyd (I). Das 9.10-Oxyd dürfte aus sterischen Gründen (Ringspannung) nicht beständig sein. Da aber die Verbindung I, wie wir in unserer letzten Mitteilung¹⁾ zeigen konnten, gegenüber Cyanwasserstoff und Natriumbisulfit dasselbe Anlagerungsvermögen aufweist wie das Acridin selbst, so erschien es uns möglich, daß auch Sauerstoff sich an die Enden des konjugiert-kumulierten Systems in I anlagern könnte. Denn das zu erwartende Acridin-9.10-peroxyd (II) C₁₃H₉O₂N schien sterisch möglich zu sein, da es modellmäßig keine große Ringspannung aufweist. Es gelang uns nun tatsächlich, diese Verbindung unter den Einwirkungsprodukten von Benzopersäure auf eine Lösung von Acridin in Benzol aufzufinden. Aus dem Reaktionsgemisch scheiden sich bräunliche Krystalle ab, die aus *N*-Oxy-acridon (III) und Acridin-peroxyd (II) bestehen. Die Trennung der beiden isomeren Substanzen erfolgt leicht auf Grund der sauren Eigenschaften des *N*-Oxy-acridons. Die Verbindung II verhält sich nämlich gegen wäßr. Alkalien und Säuren indifferent.



Das Peroxyd II zersetzt sich beim Eintauchen des Schmelzröhrchens in ein 175° heißes Bad bei etwa 178° unter Schwärzung und Gasentwicklung. Bringt man die Probe dagegen bei 170° in die Heizflüssigkeit und erhitzt.

¹⁾ XIII. bzw. IV. Mitteil.: B. 69, 1155 [1936].

²⁾ J. Meisenheimer u. E. Stotz, B. 58, 2334 [1925]; 59, 1848 [1926].

weiter, so wird die Substanz allmählich dunkel und schmilzt erst bei 335—340°. Das Peroxyd zerfällt dann nach der Gleichung A) $2C_{13}H_9O_2N = 2C_{13}H_9ON + O_2$ und geht dabei zum größten Teil in Acridon $C_{13}H_9ON$ über. Wenn man die rohe Schmelze über das salzsaure Acridon³⁾ aufarbeitet, so erhält man reines Acridon vom Schmp. 352° (Mischprobe unverändert). Da das mit dem Peroxyd isomere *N*-Oxy-acridon beim Erhitzen dieselbe Umwandlung in Acridon nach Gleichung A erleidet, erschien es möglich, daß es hier als Zwischenprodukt aufträte. Das ist aber nicht der Fall. Denn eine von 150° langsam auf 200° erhitzte Probe des Peroxyds war in verd. Sodalösung praktisch unlöslich. Beim Auftreten des *N*-Oxy-acridons hätte sich dessen Anwesenheit durch die Bildung des intensiv rotorangefarbenen Natriumsalzes zeigen müssen. Denn der Zerfall des *N*-Oxy-acridons geht erst oberhalb von 200° mit einiger Geschwindigkeit vor sich⁴⁾.

Die Umlagerung des Acridin-peroxyds in *N*-Oxy-acridon erfolgt leicht in konz. Schwefelsäure oder auch, wenn man seine alkohol. Suspension mit Alkali erhitzt. Im letzten Fall entsteht die rote Lösung des Natriumsalzes von III. — Beim Versuch, das Peroxyd aus Eisessig umzukristallisieren, wurde glatt das *N*-Oxy-acridon erhalten. Bei diesen Reaktionen wird also die Bindung zwischen den beiden Sauerstoffatomen in II gesprengt und das stabilere *N*-Oxy-acridon gebildet. Das eigentlich zu erwartende 9-Oxy-acridin-*N*-oxyd dürfte nicht existenzfähig sein⁵⁾. Der primäre Vorgang bei der Umlagerung ist wohl eine Salzbildung mit dem Lösungsmittel.

A. Kliegl und A. Brösamle⁶⁾ erwähnen, daß sie die Substanz, welche sich aus dem Reaktionsgemisch Acridin-Benzopersäure-Benzol abgeschieden hatte, durch Umlösen aus Eisessig in *N*-Oxy-acridon und eine zweite alkalilösliche Verbindung vom Schmp. 128° zerlegen konnten⁷⁾. Hierzu ist zu bemerken: Das *N*-Oxy-acridon ist in den ursprünglichen Krystallen nur in recht geringer Menge enthalten. Es bildet sich im wesentlichen erst durch Umlagerung des Peroxyds beim Umkristallisieren aus Eisessig.

In anderen Lösungsmitteln, wie Pyridin und Benzol, zersetzt sich das Peroxyd nach Gleichung A. Gasförmiger Sauerstoff wird dabei nicht entwickelt; er wird zweifellos durch nebenher verlaufende Oxydationsvorgänge verbraucht, die sich im Auftreten brauner Harze äußern. Diese Umwandlung macht sich bereits bei Zimmertemperatur bemerkbar. Demgegenüber findet die entsprechende Umwandlung des isomeren *N*-Oxy-acridons in Acridon erst bei größerer Hitze statt⁸⁾, z. B. in kochendem Nitrobenzol oder siedendem Phenylcyanat.

Beschreibung der Versuche.

In einer 5—15° warmen Lösung von Benzopersäure⁹⁾ (1.3 Mol.) in Benzol wird Acridin (1 Mol.) unter Schütteln aufgelöst. Nach mehrstdg. Aufbewahren — am besten über Nacht — scheiden sich dann meistens¹⁰⁾ bräunliche Krystalle ab, die abfiltriert und mit Benzol gewaschen werden.

³⁾ A. Kliegl., B. **42**, 592, 593 [1909].

⁴⁾ K. Lehmstedt, B. **68**, 1455 [1935].

⁵⁾ K. Lehmstedt u. H. Klee, B. **69**, 1157 [1936].

⁶⁾ B. **69**, 201, Fußn. 21 [1936].

⁷⁾ Mit der Untersuchung dieser Substanz haben wir uns daher nicht beschäftigt.

⁸⁾ I. Tanasescu u. R. Ramontianu, Bull. Soc. chim. France [5] **1**, 547 [1934].

⁹⁾ Beilstein, IV. Aufl., IX. Erg.-Bd., S. 93. ¹⁰⁾ in etwa 4 von 5 Fällen.

Die Ausbeute beträgt etwa 5—7% vom angewandten Acridin. Durch Ausziehen mit warmer Natronlauge wird etwas *N*-Oxy-acridon entfernt, das mit einer anderen alkalilöslichen Substanz verunreinigt ist⁶⁾⁷⁾. Das zurückbleibende bräunlichgelbe, rohe Peroxyd wird zur weiteren Reinigung mit etwas Pyridin angerieben, abgesaugt und mit Pyridin und Benzol gedeckt.

4.218 mg Sbst.: 11.500 mg CO₂, 1.299 mg H₂O. — 5.470 mg Sbst.: 0.316 ccm N (755 mm, 22°).

C₁₃H₉O₂N (211.1). Ber. C 73.89, H 4.30, N 6.64.

Gef. „ 74.35, „ 4.34, „ 6.64.

Die Verbindung ist in Alkohol, Aceton, Chloroform und Benzol sehr schwer löslich. In warmem Pyridin oder Eisessig löst sie sich gut, verändert sich aber dabei (s. o.). Am Licht färbt sie sich braun.

Es wurde versucht, das Peroxyd auch bei den Ansätzen zu fassen, die ohne Krystall-Abscheidung verlaufen waren¹⁰⁾: Die Benzol-Lösung wurde durch Ausschütteln mit Säure und Lauge von den in diesen löslichen Bestandteilen befreit und dann in der Kälte eingeeengt. In keinem Falle konnte das Peroxyd isoliert werden; anstatt dessen wurde Acridon erhalten, das wohl durch Zersetzung aus ihm nach Gleichung A entstanden sein dürfte. Das Peroxyd scheint in Lösungen überhaupt nicht beständig zu sein: entweder lagert es sich um in *N*-Oxy-acridon oder es zersetzt sich unter Bildung von Acridon und harzigen Substanzen. — Die Verbindung II zeigt einige charakteristische Farbreaktionen: Beim Erhitzen in Diphenylamin-Schwefelsäure tritt eine grünblaue Färbung auf. Ihre stark grün fluoreszierende, braungelbe Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch eine Spur Salpetersäure intensiv grünblau und bei Zusatz von mehr Salpetersäure braunrot. Die Lösung in einem Gemisch gleicher Raumteile Eisessig und konz. Schwefelsäure färbt sich mit einer Spur Nitrit indigoblau.

Umlagerung des Acridin-9.10-peroxyds in konz. Schwefelsäure: 0.63 g Peroxyd wurden in etwas konz. Schwefelsäure unter Rühren und Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst. Nach dem Abkühlen wurde tropfenweise Wasser unter Kühlung eingetragen, bis keine Krystallabscheidung mehr erfolgte. Es wurden 0.45 g gelbe Nadelchen gewonnen, die sich durch ihr Verhalten beim Erhitzen⁴⁾ als *N*-Oxy-acridon erwiesen. Sie wurden weiter durch Überführung in das *N*-Methoxy-acridon¹¹⁾ identifiziert.

Acridon aus Acridin-9.10-peroxyd: Beim Umkrystallisieren des Acridin-peroxyds aus Pyridin zeigte sich ein Ansteigen des Zersetzungspunktes und eine Zunahme des Kohlenstoff-Gehaltes. Als 1.06 g in der eben nötigen Menge Pyridin 1/2 Stde. unter Rückfluß erhitzt worden waren, schieden sich beim Erkalten 0.63 g bräunliche Prismen ab, die erst gegen 340° schmolzen und die Eigenschaften des Acridons zeigten. Sie wurden nach A. Kliegl¹³⁾ gereinigt und durch Waschen mit Ammoniakwasser von etwas *N*-Oxy-acridon befreit. Sie schmolzen dann bei 354° (Mischprobe mit Acridon unverändert). Zur Analyse wurde die Substanz aus Alkohol umkrystallisiert.

6.360, 5.325 mg Sbst.: 0.398, 0.336 ccm N (749 mm, 19°).

C₁₃H₉ON (195.1). Ber. N 7.18. Gef. N 7.21, 7.27.

¹¹⁾ A. Kliegl u. A. Fehrle, B. 47, 1629 [1914].