

34. Kurt Lehmstedt: Bemerkungen¹⁾ zur VIII.²⁾ und IX.³⁾ Mitteil. über Acridone von I. Tănăsescu und E. Ramontianu.

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Braunschweig.]

(Eingegangen am 16. Dezember 1936.)

Die Verfasser vertreten trotz der Veröffentlichung von A. Kliegl und A. Brösamle⁴⁾ und meiner mit H. Klee veröffentlichten Arbeit⁵⁾ immer noch die Ansicht, daß der von A. Kliegl und A. Fehrlé⁶⁾ durch Einwirkung von *o*-Nitro-benzaldehyd auf Benzol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure erhaltenen Verbindung $C_{13}H_9O_2N$ nicht die Formel I eines *N*-Oxy-acridons⁹⁾, sondern die eines 9-Oxy-acridin-*N*-oxyds (II)⁷⁾ zukomme.

A) Zweifellos sprechen manche Gründe für die Annahme der Konstitution II, nämlich: 1) Die Verbindung gibt beim Erhitzen mit Diphenylamin-Schwefelsäure eine intensive Blaufärbung⁸⁾, wie es die *N*-Oxyde tun. 2) Beim Erhitzen für sich⁸⁾ oder in hochsiedenden Lösungsmitteln⁷⁾ entsteht unter Sauerstoff-Abspaltung Acridon. 3) Die Substanz verhält sich wie ein Säurefarbstoff⁸⁾. 4) Sie gibt mit Eisenchlorid eine schwache Braunrotfärbung (Färb-Reaktion⁸⁾).

B) Mit beiden Formeln (I und II) sind folgende Tatsachen vereinbar: 1) Die Benzoyl-Verbindung und der Methyläther geben beim Verseifen durch alkohol. Salzsäure das 2-Chlor-acridon^{8) 2) 4)}. 2) Durch Natriumamalgam wird Acridin-*N*-oxyd gebildet⁶⁾, die früher von Kliegl und Fehrlé als „Acridol“ bezeichnete Substanz. Die Versuche Tănăsescu, diese Reaktion eindeutig als für Formel II sprechend auszulegen^{8) 7)}, sind unbegründet und bereits als experimentell unrichtig widerlegt worden⁴⁾. 3) Die Bildung eines Peroxyds $C_{26}H_{16}O_4N_2$ ⁸⁾ erscheint als mit beiden Formulierungen vereinbar. — Auch die Bildungsweisen des Klieglschen *N*-Oxy-acridons lassen keine Rückschlüsse auf das Vorliegen der Konstitution I oder II zu. Es gibt derer bisher fünf: 1) aus *o*-Nitrobenzaldehyd und Benzol⁶⁾, 2) durch Oxydation des Acridin-*N*-oxyds mittels Kaliumpermanganats in saurer Lösung⁸⁾, 3) aus Acridin-9.10-peroxyd durch alkohol. Alkali, konz. Schwefelsäure oder Eisessig⁹⁾, 4) durch Hydrolyse des 9-Methoxy-acridin-*N*-oxyds⁴⁾ und 5) durch Verseifung des 9-Chlor-acridin-*N*-oxyds²⁾).

C) I) Tănăsescu und Ramontianu sind der Ansicht, durch diese zuletzt angeführte Darstellungsweise den endgültigen Beweis für die Richtigkeit der Formel II erbracht zu haben^{2) 8)}. Mit demselben Recht könnte man behaupten, das Acridon, das sich ja durch Hydrolyse des 9-Chlor-acridins leicht erhalten läßt, habe nicht die allgemeine anerkannte Konstitution III, sondern sei ein 9-Oxy-acridin (IV). Wie ich schon früher¹⁰⁾ ausführte, ist diese immer wieder vergeblich gesuchte Verbindung IV unbeständig, weil an den Enden des konjugierten Systems ein basisches Stickstoffatom und eine saure Hydroxylgruppe stehen. Diese sättigen sich betainartig ab, so daß die Anordnung der Atome dieselbe ist wie im Acridon. Unter Bindungsverschiebung erfolgt dann ein Ausgleich der Ladungen, und es entsteht das aromatisch abgesättigtere Acridon. Die gleichen Bedingungen sind auch für die Formel II gegeben, nur daß hier der *N*-Oxyd-Sauerstoff der Träger der Basizität ist. In allen Fällen, wo sich II bilden kann, wird man tatsächlich nur I erhalten¹¹⁾. Daher kam mit dem Augenblick, wo für das „Acridol“ die Formel eines Acridin-9.10-oxyds (V) entfiel und die des Acridin-*N*-oxyds feststand³⁾, das eine deutliche Base ist, für uns die früher in Übereinstimmung mit Tănăsescu und Ramontianu angenommene Formel II nicht mehr in Frage.

¹⁾ Auf die Anföhrung der Literaturstellen im einzelnen (Seitenzahlen) ist hier verzichtet worden.

²⁾ Bull. Soc. chim. France [5] **3**, 2009 [1936]; diese Arbeit erschien erst im Novemberheft (eingegangen am 7. 4. 1936).

³⁾ B. **69**, 1825 [1926]; im Augustheft erschienen (eingegangen am 17. 6. 1936).

⁴⁾ B. **69**, 197 [1936].

⁵⁾ B. **69**, 1155 [1936].

⁶⁾ B. **47**, 1629 [1914].

⁷⁾ I. Tănăsescu u. E. Ramontianu, Bull. Soc. chim. France [5] **1**, 547 [1934].

⁸⁾ K. Lehmstedt, B. **68**, 1455 [1935].

⁹⁾ K. Lehmstedt u. H. Klee, B. **69**, 1514 [1936].

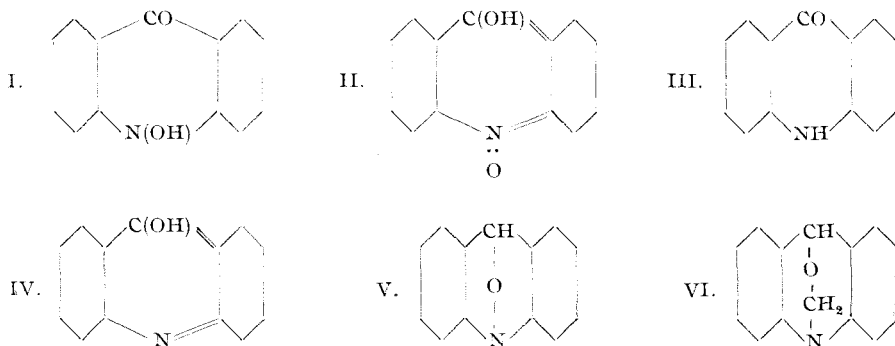
¹⁰⁾ B. **68**, 1459 [1935].

¹¹⁾ Wie auch durch Hydrolyse des 9-Methoxy-acridin-*N*-oxyds⁴⁾).

2) Den von Kliegl und Brösamle¹⁾ erbrachten Beweis, daß es zwei isomere Methyläther gibt, die sich von den Formeln I und II ableiten, wollen die rumänischen Autoren nicht anerkennen. Sie halten daran fest, daß der durch Einwirkung von Diazomethan auf *N*-Oxy-acridon erhaltliche Methyläther⁴⁾ entsprechend Formel II aufgebaut sei. Seine Basizität gebe sich durch seine Löslichkeit in konz. Säuren zu erkennen. — Ihr müßte aber — wie das Acridin-*N*-oxyd — in verd. Säuren löslich sein, wie es das von Kliegl und Brösamle synthetisierte 9-Methoxy-acridin-*N*-oxyd¹²⁾ auch tatsächlich ist. Um ihre Theorie zu halten, nehmen Tănăsescu und Ramontianu an, daß die von mir⁸⁾ durch Einwirkung von Natriummethylat auf 9-Chlor-acridin erhaltene Verbindung, welche von Kliegl und Brösamle zum Äther II oxydiert wurde, gar kein 9-Methoxy-acridin sei, sondern die Konstitution VI habe. Dabei habe ich durch Anlagerungsreaktionen die Richtigkeit der Ätherformel völlig sicher bewiesen¹³⁾! Tănăsescu und Ramontianu²⁾ behaupten ferner, daß der von mir für das wasserfreie 9-Methoxy-acridin angegebene Schmp. 63° nicht stimme, sondern 93° betrage. Diese „Berichtigung“ weise ich als irrtümlich zurück.

3) Die Abkömmlinge der Klieglschen Verbindung $C_{13}H_9O_2N$ werden in wäßrig-alkohol. Calciumchlorid-Lösung durch Zinkstaub zu Acridon reduziert^{2) 7)}. Tănăsescu nimmt an, daß der *N*-Oxyd-Sauerstoff (nach II) zu Wasser hydriert werde, und das als Zwischenprodukt auftretende 9-Oxy-acridin sich in Acridon umlagere. Wenn das stimmte, müßte das Acridin-*N*-oxyd bei derselben Behandlung Acridin ergeben; das ist aber nicht der Fall⁸⁾. Daher spricht auch dieser Befund gegen Formel II.

Aus dem unter C angeführten Material ergibt sich die Richtigkeit der Formel I eines *N*-Oxy-acridons für die Verbindung $C_{13}H_9O_2N$ von Kliegl und Fehrlé. Die unter A gebrachten Tatsachen sprechen aber dafür, daß die Substanz bei höherer Temperatur und bei der Salzbildung nach der tautomeren Formel II reagiert. Die Angaben Tănăsescu und Ramontianu²⁾, daß die Absorptionskurve der Salze dieselbe Form habe, wie die der freien Verbindung, wäre noch zu belegen und nachzuprüfen, ehe Endgültiges über die Tautomerisierung bei der Salzbildung gesagt werden kann.



¹²⁾ Die Herstellung dieser Verbindung ist T. und R. nicht gelungen²⁾.

¹³⁾ B. 68, 1464 [1935].