

ZUR PHOTOLYSE DES ACRIDIN-N-OXIDS IN ÄTHANOL

H.Mantsch\* und V.Zanker

Physikalisch-Chemisches Institut der

Technischen Hochschule München.

(Received 25 June 1966)

Das durch Oxydation von Acridin mit Benzopersäure dargestellte Acridin-N-oxid (I), eine in festem Zustand recht stabile Verbindung, wird in verdünnten alkoholischen Lösungen ( $10^{-4}$  m.) schon vom diffusen Tageslicht umgesetzt (1). Die dabei auftretende Entfärbung der gelben Lösung weist auf eine photochemische Reduktion hin wie sie bei der Bestrahlung von Acridinen mit UV Licht zustande kommt (2).

Um grössere Mengen des Photoproduktes zu erhalten haben wir konzentriertere Lösungen ( $5 \cdot 10^{-3}$  m.) in Äthanol mit gefiltertem Licht (330 nm) einer HBO-200 Quecksilberhöchst-drucklampe 8-10 Stdn. lang bestrahlt oder diese 3-5 Tage dem Sonnenlicht ausgesetzt. Der Umsatz wurde jeweils an Hand der Abnahme des längstwelligen O-O Übergangs der  $^1I_a$ -Bande bei 440 nm UV-spektroskopisch verfolgt.

Zur Aufarbeitung der rötlichen Lösungen wurde nach Abdestillieren des Alkohols im Vakuum an Kieselgel oder  $Al_2O_3$  mit Benzol chromatografiert, das Benzol unter Stickstoff abdestilliert und der Rückstand aus Äthanol/Wasser umkristalli-

---

\* Chemisches Institut der rumänischen Akademie der Wissenschaften, Cluj; zur Zeit TH-München.

siert. Farblose, in organischen Lösungsmitteln äusserst leicht lösliche Mikrokristalle vom Schmp.  $142^{\circ}\text{C}$ . Ausbeute: 40-45% d. Th. Reinprodukt. Durch Sublimation bei  $90^{\circ}\text{C}$  im Hochvakuum (0,00' Torr) bleibt der Schmelzpunkt unverändert.

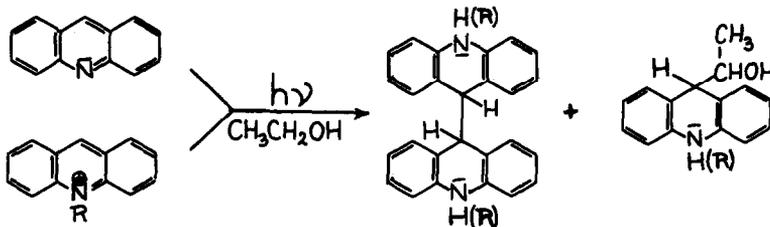
Dem Photoprodukt ordnen wir die Struktur eines 9-Äthoxy-N-hydroxy-acridans (IV) zu und zwar aus folgenden Gründen: Die Elementaranalyse entspricht der Bruttoformel  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}_2$ ; die unstrukturierte Bande bei 287 nm im UV Spektrum weist ein Acridan aus, bei dem der aufspaltende Einfluss des in 9-Stellung gebundenen C-O-R Substituenten durch die OH-Gruppe am Stickstoff kompensiert sein muss. Das NMR-Spektrum (in  $\text{CDCl}_3$ ) zeigt, dass es sich bei dem in 9-Stellung angelagertem Lösungsmittelrest um eine Äthoxygruppe handelt: Triplet bei 1,24 ppm ( $-\text{CH}_3$ , 3 Protonen,  $J=3,6$  Hz); Quartett bei 4,00 ppm ( $-\text{O}-\text{CH}_2-$ , 2 Protonen,  $J=3,6$  Hz); Singulett bei 6,05 ppm ( $>\text{CH}-$ , 1 Proton); Singulett bei 6,13 ppm ( $-\text{OH}$ , 1 Proton); Multiplett zwischen 6,73-7,67 ppm (8 Aromatenprotonen). IR-Spektrum (in KBr):  $3354\text{ cm}^{-1}$  (OH),  $1070\text{ cm}^{-1}$  (C-O-C).

Das Massenspektrum bestätigt die Summenformel mit dem Molekülpeak bei 241 und zeigt bei  $m/e$  196 (Verlust von  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ) den 100% Peak. Ein ebenfalls sehr intensives Fragment tritt bei  $m/e$  212 auf, welches den Verlust von  $\text{CH}_3\text{CH}_2$  anzeigt. Diese Befunde schliessen ein hydratisiertes 9-Äthoxy-acridan aus.

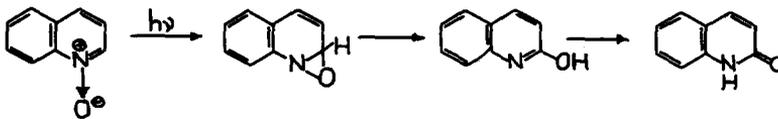
#### Diskussion

Interessant ist nun ein Vergleich mit dem Verlauf der Photolyse bei Acridin einerseits und im Falle anderer heterocyclischer N-Oxide andererseits.

Sowohl Acridin (oder 9-substituierte Acridine) als auch die entsprechenden N-Alkyl-acridiniumsalze liefern beim Bestrahlen in Alkoholen nebst den schwerlöslichen Dimeren auch lösliche Acridanabkömmlinge, wobei jeweils das zur OH-Gruppe  $\alpha$ -ständige Proton des Alkohols abgespalten wird und  $\alpha$ -Hydroxy-alkyl-acridane entstehen(2).



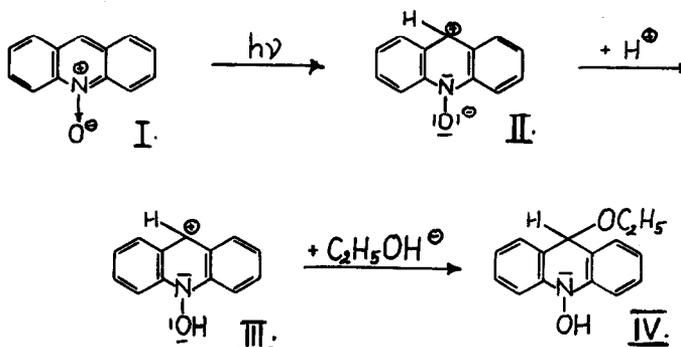
Andererseits zeigen die besonders in jüngster Zeit in photochemischer Sicht untersuchten heterocyclischen N-Oxide wie: Pyridin- und Picolin-N-oxid(3), Chinolin-, Isochinolin- und Chinaldin-N-oxid(4), Chinoxalin-N-oxid(5), oder Phenanthridin-N-oxid(6) alle ein verhältnismässig einheitliches Bild, wobei jeweils als erster Schritt der Photoreaktion die Bildung eines Oxaziranrings angenommen wird (ähnlich wie bei der Photoisomerisation der Nitronen); diese dreigliedrigen Ringsysteme lagern sich dann anschliessend zu den  $\alpha$ -Hydroxybasen bzw. den entsprechenden Amidinen um.



In einigen Fällen konnten auch Ringschlussverkleinerungen bei in  $\alpha, \alpha'$  zur N-O Gruppe substituierten N-Oxiden festgestellt werden.

Die Photolyse des Acridin-N-oxids, welches eine beiderseits ortho-behinderte N-O Gruppe besitzt, verläuft also weder wie im Falle des Acridins noch wie bei den obenangeführten heterocyklischen N-Oxiden.

Aus der diskutierten Konstitution des Photoproduktes muss wohl gefolgert werden, dass der Primärakt der Photo-reduktion in einer Anlagerung eines H-Ions vom Lösungsmittel an II zu suchen ist, und anschliessend der Äthoxy-Rest nukleophil an der positiven C<sub>9</sub>-Stelle des Carbokations III übernommen wird.



Dieser Mechanismus zur Bildung der 9-Alkoxy-N-hydroxy-acridane steht im Einklang mit den Ergebnissen der Blitzlichtuntersuchungen von Acridin-N-oxid in völlig entgastem Äthanol. Dabei konnte bis 800 nm kein Radikal aufgefunden werden. Im Blitzlichtspektrum der verschiedenen Acridine, Acridane und Acridiniumkationen wurden jedoch typische Radikalabsorptionen festgestellt(?), die den radikalischen

Ablauf bei der Photoreduktion solcher Verbindungen sichern.

Das Verhalten des Acridin-N-oxids beim Belichten in Methanol ist dem in Äthanol analog und führt zu 9-Methoxy-N-hydroxy-acridan. Weitere Untersuchungen sind im Gange.

Der Alexander von Humboldt-Stiftung danken wir für die Verleihung eines Forschungsstipendiums, dem Institutsdirektor, Herrn Prof. Gerischer, sowie dem Verband der Chemischen Industrie für die gewährte Beihilfe.

#### Literatur

1. M. Ionescu, I. Goia und H. Mantsch, Revue Romaine de chimie, 11, 243 (1966).
2. a. V. Zanker und P. Schmid, Z. physik. Chem. NF, 17, 11 (1958);  
V. Zanker und H. Cnobloch, Z. Naturforsch., 19 b, 819 (1962);  
V. Zanker, E. Erhardt, F. Mader und J. Thies, Z. Naturforsch., 21 b, 102 (1966).  
b. A. Kellmann, J. Chim. Phys., 54, 468 (1957); 57, 1 (1960).  
c. H. Göth, P. Cerutti und H. Schmid, Helv. Chim. Acta, 48, 1395 (1965).
3. J. Streith und C. Sigwalt, Tetrahedron Letters No. 13, 1347 (1966).
4. a. O. Burchard, J. Becher und C. Lohse, Acta Chem. Scand., 19, 1120 (1965); 20, 262 (1966).  
b. M. Ishikawa, S. Yamada und C. Kaneko, Chem. Pharm. Bull. (Tokyo), 13, 747 (1965).
5. G. W. H. Cheeseman und E. S. G. Törzs, J. Chem. Soc. (Org.), 1966, 157.
6. E. C. Taylor, B. Furth und M. Pfau, J. Amer. Chem. Soc., 87, 1400 (1965).
7. J. Thies und V. Zanker, in Vorbereitung.