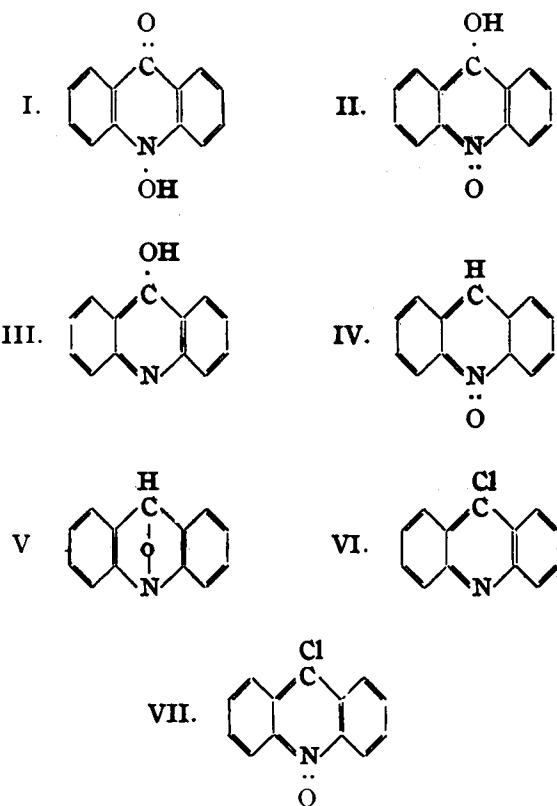


330. I. Tănăsescu und E. Ramontianu: Über Acridin-N-oxyd und Acridin-9-oxy-N-oxyd (IX. Mitteil. über Acridone¹).

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Universität Cluj, Rumänien.]
(Eingegangen am 17. Juni 1936.)

In der VI. Mitteilung über Acridone²) haben wir gezeigt, daß dem sog. *N*-Oxy-acridon (I), das Kliegl und Fehrle³) darstellten, auf Grund des physikal.-chemischen Verhaltens die Formel eines Acridin-9-oxy-*N*-oxyds (II) zukommt, während das Reduktionsprodukt mit Na-Amalgam, das sog. „Acridol“ (III), in Wirklichkeit die Formel IV eines Acridin-*N*-oxyds besitzt. Später kam Lehmstedt⁴), der unsere Untersuchungen wieder aufnahm, zur Überzeugung, daß die Formulierung II, die wir für die sog. *N*-Oxy-acridone gaben, richtig ist, dem „Acridol“ (IV) schrieb er aber die Formel V zu.



Kliegl und Brösamle⁵) zeigten aber, daß die Formel IV, die wir dem Acridol gaben, richtig ist; es war ihnen nämlich gelungen, die Verbindung

¹) Bull. Soc. chim. France, im Druck; eingegangen am 7. April 1936, also vor der VI. Mitteil. Lehmstedts.

²) Bull. Soc. chim. France [5] 1, 547 [1934].

³) B. 47, 1629 [1914].

⁴) B. 68, 1455 [1935].

⁵) B. 69, 197 [1936].

durch Oxydation des Acridins mit Benzopersäure zu synthetisieren und die Einwendungen Lehmstedts gegen die Formel IV zu entkräften. Dem sog. *N*-Oxy-acridon sprachen sie aber nicht die von uns angenommene Formel II zu, sondern suchten zu beweisen, daß ihm die Formel I zukäme, die Kliegl von Anfang an aufgestellt hatte.

Da aber der saure Charakter und manche Reaktionen nur durch Formel II erklärt werden können, vermuteten die Verfasser das Vorhandensein einer Tautomerie zwischen I und II. In unserer VIII. Mitteilung¹⁾ konnten wir zeigen, daß sowohl die Einwendungen Lehmstedts⁴⁾ gegen Formel IV als auch diejenigen von Kliegl und Brösamle gegen Formel II unbegründet sind. Kliegl und Brösamle haben durch direkte Synthese des „Acridols“ und wir durch die Synthese des Acridin-9-oxy-*N*-oxyds den endgültigen Beweis für Formel II erbracht. Unsere Synthese geht vom *ms*-Chlor-acridin (VI) aus, das mit Benzopersäure in *ms*-Chlor-acridin-*N*-oxyd (VII) übergeht; dieses liefert bei der Hydrolyse mit Alkalien die Substanz von Kliegl, welche daher nur Formel II haben kann.

Die Annahme eines Tautomerieverhältnisses zwischen I und II wird unhaltbar durch unseren Befund, das die Verbindung sowohl in absolut. alkohol. als auch in alkalischer Lösung dasselbe Absorptions-Spektrum besitzt, eine Veränderung der Struktur durch Salzbildung also nicht stattfinden kann.

Ohne daß sie von unserer VIII. Mitteilung¹⁾ Kenntnis haben konnten, schrieben Lehmstedt und Klee⁶⁾ auf Grund ihrer früheren Arbeit⁴⁾ und der Synthese des Acridols von Kliegl und Brösamle dieser Verbindung Formel IV zu, die wir auch angenommen hatten. Unter dem Einfluß der Mitteilung von Kliegl und Brösamle⁵⁾ kamen sie für das *N*-Oxy-acridon auf die früher von ihnen⁴⁾ und auch von uns angenommene Formulierung II zurück und nahmen eine Tautomerie zwischen I und II an. Auf Grund unserer VIII. Mitteilung besitzt aber das sog. *N*-Oxy-acridon sicher die Formel II, was die oben geschilderte direkte Synthese beweist; dem „Acridol“ kommt nach seinen physikal.-chemischen Eigenschaften²⁾ und nach der Synthese von Kliegl und Brösamle⁵⁾ die Formel IV zu. Eine ausführliche Entgegnung auf die Einwendungen von Lehmstedt⁴⁾ sowie von Kliegl und Brösamle⁵⁾ und die Beschreibung der Versuche finden sich in der VIII. Mitteilung über Acridone¹⁾.

¹⁾ B. 69, 1155 [1936].