

gegen mußten die Dampfdrucke von Dioxan und Eisessig in Rechnung gezogen werden. Jedes abgelesene Gas-Volum wurde auf Normalbedingungen umgerechnet (Kurve I).

Hierbei muß noch erwähnt werden, daß in einem anderen gleichartig ausgeführten Versuch die farblose Lösung der Leukoverbindung in Wasserstoff-Atmosphäre vom Katalysator befreit und dann 4 Std. mit Sauerstoff geschüttelt wurde. Die Lösung bekam zwar einen Stich nach Rosa, verbrauchte aber fast gar keinen Sauerstoff. Fügte man aber etwas Platinschwarz zu, so trat die Sauerstoff-Absorption plötzlich ein, und zwar mit fast gleicher Geschwindigkeit bei Kurve II, wobei sich die Lösung gleichzeitig tiefrot färbte. Es handelt sich also in Dioxan um eine rein katalytische Oxydation der Leuko-Verbindung. In Eisessig findet aber wirklich Autoxydation statt.

Die durch Oxydation entstandene tiefrote Lösung lieferte, filtriert und im Vak. eingengt, Noregonolomidin-acetat. Schmp. und Misch-Schmp. 180—181°.

Blindversuch 1: 35 ccm Eisessig und 50 mg Platinschwarz wurden erst mit Wasserstoff geschüttelt (keine Absorption beobachtet), dann der Wasserstoff durch Stickstoff verdrängt und nach Ersatz des Stickstoffs durch Sauerstoff wieder geschüttelt; hierbei wurden 10.3 ccm Sauerstoff absorbiert (Kurve III).

Blindversuch 2: 70 ccm Eisessig und 50 mg Platinschwarz wurden in ganz gleicher Weise behandelt und festgestellt, daß hierbei fast die doppelte Sauerstoffmenge verbraucht wurde (Kurve IV).

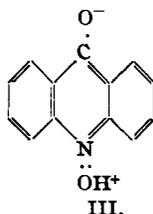
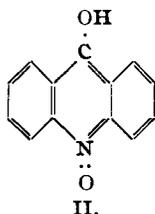
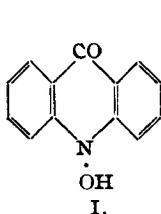
Zum Schluß möchten wir Hrn. Prof. Dr. Rikō Majima für seine vielseitige Unterstützung bestens danken. Dem Unterrichtsministerium (Mon-busyō) sind wir für die Gewährung eines Stipendiums auch zu großem Dank verpflichtet.

#### 400. Kurt Lehmstedt und Franz Dostal: Die Absorptionsspektren des *N*-Oxy-acridons und seines Natriumsalzes (XIX. Mittell. über Acridin\*).

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

(Eingegangen am 18. Oktober 1938.)

In letzter Zeit ist die Konstitution des Oxyacridons  $C_{13}H_9O_2N$ , das A. Kliegl und A. Fehrl<sup>1)</sup> durch Einwirkung von *o*-Nitro-benzaldehyd auf Benzol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure erhalten haben, verschiedentlich diskutiert worden. Für die Verbindung sind die Formeln I und II erörtert



Ia und IIa:  
CH<sub>3</sub> statt H

worden. Wie der eine von uns in einer Übersicht über das bisher vorliegende Versuchsmaterial gezeigt hat<sup>2)</sup>, sprechen manche Tatsachen für das Vorliegen

\*) XVIII. Mittell.: B. **71**, 808 [1938]; s. a. B. **71**, 1609 [1938].

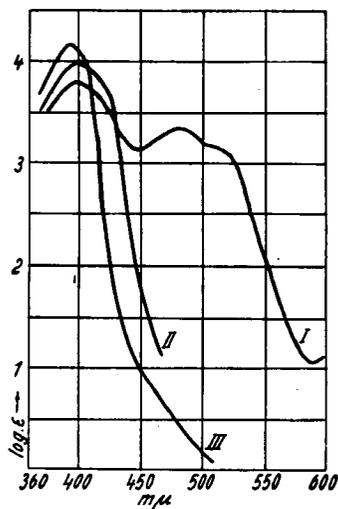
<sup>1)</sup> B. **47**, 1629 [1914].

<sup>2)</sup> K. Lehmstedt, B. **70**, 172 [1937].

von I, andere wieder für das von II. Schließlich lassen sich manche Reaktionen auch mit beiden Formeln vereinbaren. Das Verhalten der Verbindung bietet also ein typisches Beispiel einer Tautomerie. Unter gewöhnlichen Bedingungen ist das Gleichgewicht ganz zugunsten von I verschoben. Denn das Oxy-acridon gibt mit Diazomethan einen Methyläther Ia, der verschieden ist von dem Äther IIa, welcher durch Oxydation des 9-Methoxy-acridins mittels Benzopersäure erhalten worden ist<sup>3)</sup>. Da beide Äther aber beim Verseifen das Klieglsche Oxy-acridon I liefern, muß das tautomere Acridol-(9)-N-oxyd II unbeständig sein. Das ist auch verständlich, denn es hat ja im Mittelkern das enolische, also saure Hydroxyl und das basische Sauerstoffatom des N-Oxyds. Diese beiden Gruppen bilden ein inneres Salz III, in dem die Anordnung der Atome dieselbe ist wie in I. Daher erfolgt sehr schnell unter Bindungsverschiebung und Ladungsausgleich die Umlagerung in das beständigere Isomere I.

Das Oxy-acridon löst sich in Alkalien mit roter Farbe und gibt gut krystallisierende orangerote Salze. Es fragte sich nun, ob bei der Salzbildung eine Umlagerung erfolgt oder nicht. Da das N,N-Diphenyl-hydroxylamin, das in seinem Aufbau der Verbindung I nahesteht, keinerlei saure Eigenschaften besitzt<sup>4)</sup>, war nicht anzunehmen, daß der Hinzutritt einer Carbonylgruppe in sein Molekül — der zur Bildung von I führt — hinreichen würde, um es zu einer Säure zu machen. Weit wahrscheinlicher war es, daß bei der Salzbildung eine Umlagerung in die tautomere Form II vor sich geht, welche als Enol zur Salzbildung befähigt ist. Dem gegenüber stand aber die Behauptung I. Tanasescus und E. Ramontianus<sup>5)</sup>, daß die Absorptionskurve des Salzes dieselbe Form habe, wie die des freien Oxy-acridons, woraus zu schließen sei, daß beide nach der N-Oxyd-Form II aufgebaut seien. Belege dafür sind allerdings nicht gebracht worden. Daher haben wir die Angaben der rumänischen Forscher nachgeprüft. Wir konnten sie nicht bestätigen.

Die Messungen wurden in absolut-alkohol. Lösung vorgenommen. Der Extinktionskoeffizient  $\epsilon$  wurde nach der Formel  $\epsilon = \frac{1}{c \cdot d} \cdot \log \frac{I_0}{I}$  berechnet;  $c$  = Konzentration in g Molen,  $d$  = Schichtdicke in cm. Da beim N-Oxy-acridon selbst wegen ungenügender Löslichkeit der untere Teil der Kurve



Kurve I: Natriumsalz des Oxy-acridons

Kurve II: N-Oxy-acridon

Kurve III: N-Methoxy-acridon

<sup>3)</sup> A. Kliegl u. A. Brösamle, B. **69**, 197 [1936].

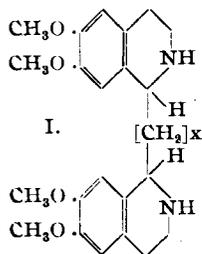
<sup>4)</sup> H. Wieland u. A. Roseeu, B. **45**, 494 [1912].

<sup>5)</sup> Bull. Soc. chim. France [5] **3**, 2009 [1936]; B. **69**, 1825 [1936].

nicht gemessen werden konnte, wurde sein Methyläther Ia herangezogen, der besser löslich ist. Auch den isomeren Äther IIa zu messen, war uns aus äußeren Gründen nicht mehr möglich. Ferner wurde das Natriumsalz untersucht. Die Spektren der drei Verbindungen zeigen ein Maximum bei etwa 400 m $\mu$ . Das Salz aber weist im Gegensatz zum freien Oxy-acridon bzw. dessen Äther Ia noch ein zweites Maximum bei 480 m $\mu$  auf. Die Kurven haben also keineswegs dieselbe Form. Damit ist die von Tanasescu und Ramontianu gezogene Schlußfolgerung hinfällig, daß freie Säure und Salz dieselbe Konstitution II besitzen.

**401. Georg Hahn und Hans Friedel Gudjons:**  
**Nachtrag zur Arbeit: Synthese von 1-Alkyl-isochinolin und Poly-**  
**methylen-1.1'-di-isochinolin\*).**

(Eingegangen am 7. Oktober 1938.)



Es ist uns leider entgangen, daß von den von uns dargestellten Polymethylen-di-isochinolin des Typus I die Vertreter mit  $x = 4.5$  und 8 schon von Child und Pyman<sup>1)</sup> dargestellt und auf amoebicide Wirkung untersucht worden sind.

\*) B. 71, 2183 [1938].

<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. London 1929, 2010.