

278. W. v. Miller: Zur Abhandlung von Hugo Schiff und Vanny.

»Ueber fluorescirende Derivate aromatischer Diamine<sup>1)</sup>.«

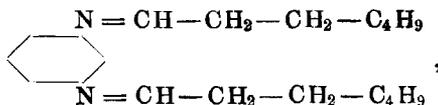
[Aus dem chem. Laboratorium der Königl. techn. Hochschule zu München.]

(Eingegangen am 22. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

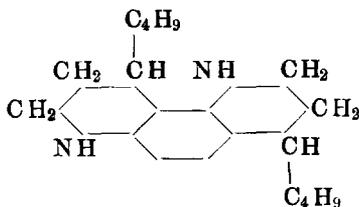
Ganz anders, als es in der vorhergehenden Abhandlung erörtert worden ist, auch anders, als es Döbner und ich in früheren Abhandlungen entwickelten, stellen sich neuerdings Hugo Schiff und Vanny in ihrer Arbeit mit obigem Titel »Die Chinaldinsynthesen« vor.

Diese beiden Forscher lassen Aldehyde auf Diamine einwirken, bekommen so zunächst sogen. Schiff'sche Basen, weiterhin aber auf dem Wege der Chinaldinsynthese<sup>2)</sup> die entsprechenden Phenanthrolinderivate. Die Einwirkung von Oenanthol auf Metaphenylendiamin nehmen diese Forscher folgendermaassen an<sup>3)</sup>.

Es bilde sich zunächst eine Schiff'sche Basis der Form:



welche dann in das isomere Dibutyloctohydrophenanthrolin von der Form:



übergehe.

Bei Hugo Schiff hat demnach nur je ein Oenantholrest die Schliessung zum Pyridinring vermittelt, während Doebner und ich<sup>4)</sup> bei der analogen Einwirkung von Oenanthol auf Anilin als Zwischenproduct einen ungesättigten Aldehyd, der sich aus zwei Molekülen Oenanthol unter Wasserabscheidung bildet, annehmen. Das Alkyl  $\text{C}_4\text{H}_9$  tritt nach Hugo Schiff und Vanny in die  $\gamma$ -Stellung des Pyridinkerns, nicht, wie wir annehmen, in die  $\alpha$ -Stellung, endlich ist das entstandene Product nicht ein Bidihydroderivat oder ein Chinolinderivat neben Oktohydrochinolinderivat, sondern ausschliesslich letzteres.

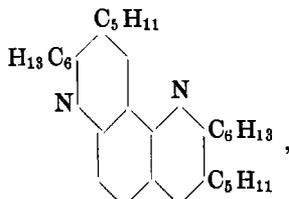
<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 253, 319.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 253, 326.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 253, 327.

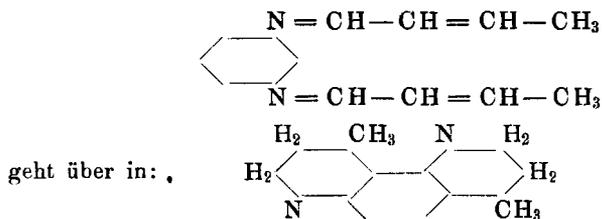
<sup>4)</sup> Diese Berichte XVII, 1721.

Es ist nicht zu bestreiten, dass H. Schiff's und Vanny's Auffassung an Einfachheit nichts zu wünschen übrig lässt, und dass die Reaction sich viel complicirter gestaltet, wenn man die von Döbner und mir und Anderen bei den chinaldinartigen Synthesen gesammelten und publicirten Erfahrungen gelten lässt. Nach diesen Erfahrungen könnte man nicht eine Verbindung von der Formel, wie sie Schiff und Vanny annehmen, bekommen, sondern es müsste analog dem Reactionsproduct aus Anilin und Oenanthol in vorliegendem Falle eine Verbindung von nachfolgender Formel auftreten:



daneben wäre auch das Hydroderivat der Basis zu erwarten<sup>1)</sup>. Welche Auffassung die richtige ist, konnte in diesem Falle schon die Analyse entscheiden, die Formel Schiff's verlangt  $C_{20}H_{32}N_2$ . Die von mir erwartete  $C_{34}H_{52}N_2$ . Auch das konnte leicht entschieden werden, ob das auftretende Phenanthrolin ein Hydroproduct war oder nicht, dagegen liess sich die Stellung der Alkyle im Pryridinkern nur durch entsprechende Oxydation oder durch Identificirung der Base mit der auf anderem Wege in unzweideutiger Weise hergestellten Verbindung bestimmen.

Das Gleiche gilt auch für die Einwirkung von Acetaldehyd auf Metaphenylendiamin. Hier nehmen Schiff und Vanny nun allerdings an, dass der Acetaldehyd zunächst in Crotonaldehyd übergeht, aber die Schliessung dieses in die Amidogruppe eintretenden Crotonaldehyds zum Chinaldinderivat gestaltet sich ihnen wieder wie beim Oenanthol, d. h. so, dass das Methyl nicht in die  $\alpha$ -Stellung, sondern in die  $\gamma$ -Stellung zu stehen kommt:



Warum gerade hier diese Forscher den Uebergang des Aldehyds in das zugehörige Acroleinmologe und nicht auch beim Oenanthol

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1720.

annehmen, ist ganz unerfindlich, sie erreichen dadurch wenigstens die richtige Kohlenstoffzahl des Phenanthrolinderivats, andererseits kommen sie aber dadurch zu einem Tetrahydrophenanthrolinderivat, statt wie beim Oenanthol zu einem Oktohydroderivat, ohne dass ihnen dies auffällig erscheint und endlich kommen sie durch ihre Art der Ringschliessung wieder zu einem Di- $\gamma$ -Methylhydrophenanthrolin und nicht zu einem Di- $\alpha$ -derivat. Nach den bisherigen Ansichten müsste bei der Einwirkung von Acetaldehyd auf salzsaures Metaphenylen-diamin ein Di- $\alpha$ -dimethylphenanthrolin neben dessen Hydroproduct entstehen.

Ob nur Hydroproduct vorlag, wie H. Schiff und Vanny angeben, war leicht zu entscheiden, dagegen machte die Ortsbestimmung der Methylgruppen Schwierigkeiten und sie konnte nicht anders als wie beim entsprechenden Oenantholeinwirkungsproduct durchgeführt werden.

Da nun die Arbeit Hugo Schiff's und Vanny's, in der die Annahmen theils als willkürliche, zum Theil aber experimentell gestützt erscheinen, fast alle seit Auffindung der Chinaldinsynthese auf diesem Gebiete festgestellten Thatsachen in Frage stellt, Hugo Schiff aber andererseits einen zu bedeutenden Namen hat, als dass man seine Arbeit ignoriren durfte, so schien es nöthig, die Einwirkung von Aldehyd und Oenanthol auf Metaphenyldiamin nochmals durchzuführen, die hierbei entstandenen Producte wo möglich krystallisirt zu erhalten, sie zu analysiren und dann die Stellung der Alkyle, die H. Schiff und Vanny ohne jeden experimentellen Beweis ganz willkürlich annehmen, zu bestimmen. Dieser mühsamen und schwierigen Arbeit, deren Resultate nachfolgend niedergelegt sind, haben sich die HH. Gerdeissen und Niederländer in anerkannter Weise unterzogen.

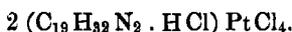
Es hat sich dabei herausgestellt, dass so ziemlich das ganze experimentelle Material, welches Hugo Schiff und Vanny über diese Synthesen gesammelt haben, falsch ist und ebenso ihre Annahmen über die Stellung der Alkyle in den betreffenden Phenantrolinen unrichtig sind. Acetaldehyd und Oenanthol zeigen vielmehr in ihrer Einwirkung auf *m*-Phenyldiamin dieselbe Gesetzmässigkeit, wie sie bisher für die Chinaldinsynthesen erkannt und ausführlich entwickelt worden ist.

*F. Gerdeissen.* Condensation von *m*-Phenyldiamin  
mit Oenanthol.

15 g *m*-Phenyldiaminchlorhydrat wurden in ca. einem Liter Alkohol gelöst und unter Erwärmen am Wasserbade allmählich 35 g frisch bereitetes Oenanthol aus einem Tropftrichter zugegeben. Hier-

auf wurde noch  $1\frac{1}{2}$  Stunden am Wasserbade erwärmt. Es resultirte eine dunkel kirschrothe, schön grün fluorescirende Lösung. Nach dem Abdestilliren des Alkohols hinterblieb ein rothes Oel. Dasselbe enthielt kein Phenylendiamin mehr, da mit Chloroform und Kalilauge nicht die Spur von Isonitrilgeruch auftrat.

Aus diesem Reaktionsgemisch konnten Schiff und Vanni die gesuchte Base weder als solche, noch als salzsaures Salz rein erhalten. Sie begnügten sich mit der Analyse eines Platinats, das sie aus der alkoholischen Lösung des Reactionsproductes durch Platinchlorid fällten und als gummöse Masse erhielten, die unter Weingeist allmählich hart und krystallinisch wird. Obwohl Schiff und Vanni zugeben, dass das Product nicht rein war, sondern jedenfalls Phenylendiaminchlorplatinat enthielt, machten sie doch Analysen und bezogen die Zahlen auf die Formel:



Sie bekamen folgende Zahlen:

Ber. für obige Formel		Gefunden	
C 47.50	—	46.95	— pCt.
H 6.53	—	6.73	— »
Pt 19.30	20.58	18.90	20.05 »

Es gelang mir indess, die gesuchte Base rein zu gewinnen. Man versetzt die alkoholische Lösung des Oeles nicht mit Platinchlorid, sondern zunächst mit alkoholischer, concentrirter Pikrinsäurelösung und etwas Aether; es entsteht zunächst kein Niederschlag, aber nach längerem Stehen scheidet sich eine mit viel braunem Oel durchsetzte Krystallmasse aus. Das abgeschiedene Pikrat kann durch Behandeln mit kaltem Eisessig und durch Umkrystallisiren aus heissem Eisessig leicht ziemlich rein erhalten werden in Form eines strohgelben Krystallmehles. Das so erhaltene Product wurde mit heissem Ammoniak zersetzt, das ausgeschiedene braune Oel mit Aether extrahirt; nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb eine braune Krystallmasse. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man einen in schneeweissen, glänzenden, beim Trocknen sich verfilzenden Nadeln krystallisirenden Körper. Die Erwartung, dass derselbe entsprechend der Chinaldinsynthese von Doebner und von Miller ein Dibexyldiamylphenantbrolin repräsentire, dem folgende Constitution zukommen müsste:  $C_{34}H_{52}N_2$ , wurde zunächst durch die analytischen Ergebnisse bestätigt:

Die lufttrockene Base behält über Schwefelsäure constantes Gewicht.

Von einem Theil der Base ergab die Elementaranalyse folgende Zahlen:

0.1185 g Substanz gaben bei der Verbrennung mit Bleichromat 0.3656 g Kohlensäure und 0.1146 g Wasser:

Ber. für $C_{34}H_{52}N_2$		Gefunden
C	83.62	84.14 pCt.
H	10.65	10.74 »

Die nochmals gereinigte Base ergab folgende analytische Werthe: 0.1537 g Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt: 0.471 g Kohlensäure und 0.1509 g Wasser.

0.184 g Substanz gaben mit Bleichromat verbrannt: 0.5625 g Kohlensäure und 0.1795 g Wasser.

0.129 g Substanz gaben bei der volumetrischen Stickstoffbestimmung 7.1 ccm Stickstoff bei 18° Temperatur und 719 mm Druck:

Ber. für $C_{34}H_{52}N_2$		Gefunden			Die Schiff'sche Formel würde fordern:
C	83.62	83.58	83.37	—	80.00 pCt.
H	10.65	10.91	10.84	—	10.66 »
N	5.73	—	—	6.03	9.33 »

Die reine Base schmilzt bei 50—51°. Die alkoholische Lösung derselben fluorescirt nicht mehr. Der Rohbase haftet hartnäckig ein rothes Oel an, das in verdünnter alkoholischer Lösung prachtvoll zeisiggrün fluorescirt. Die Base löst sich leicht in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln: Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Petroleumäther, Eisessig, etwas schwerer in kaltem Alkohol. Mit Wasserdämpfen ist sie nicht flüchtig.

Salzsaures Salz: Wird erhalten wenn man zu etwas am Wasserbade geschmolzener Base einen Tropfen concentrirter Salzsäure setzt, in Form einer harten, zerreiblichen, weissen Krystallmasse. Mit Wasser erwärmt, dissociirt es und scheidet ein Oel ab, das, erstarrt, den Schmelzpunkt der Base zeigt.

Platindoppelsalz: Die alkoholische Lösung der Base mit etwas concentrirter Salzsäure und Platinchlorid versetzt, lässt einen hell fleischrothen, flockig aussehenden, jedoch aus lauter haarfeinen, gekrümmten Nadelchen bestehenden Niederschlag fallen. Derselbe wurde aus Alkohol mit etwas Salzsäure und Platinchlorid umkrystallisirt und so ein orangegelbes, zartes Krystallpulver erhalten. Das Platinat wird, im Schmelzröhrchen erhitzt, bei 185° dunkler und schmilzt unter Zersetzung bei 201—210°. Es enthält zwei Moleküle Krystallwasser.

0.441 g lufttrockene Substanz verloren bei 100—110° getrocknet 0.017 g an Gewicht:

Ber. für $C_{34}H_{52}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 2H_2O$		Gefunden
$H_2O$	3.82	3.85 pCt.

0.4153 g Substanz (wasserfrei) gaben beim Glühen 0.0892 g metallisches Platin.

0.466 g Substanz (wasserfrei) gaben beim Glühen 0.0995 g metallisches Platin.

Ber. für $C_{34}H_{52}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$	Gefunden
Pt 21.71	21.48 21.35 pCt.

Die beiden Analysen stammen von verschiedenen Präparaten.

0.1175 g Substanz (wasserfrei) gaben bei der volumetrischen Stickstoffbestimmung 3.6 ccm Stickstoff bei  $17.5^{\circ}$  Temperatur und 733 mm Druck:

Ber. für $C_{34}H_{52}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$	Gefunden
N 3.12	3.43 pCt.

Die Procentzahlen für ein Platinat von Schiff'scher Constitution (Schiff nimmt es wasserfrei zur Analyse) wären:

Pt 19.30	N 3.94 pCt.
----------	-------------

Pikrat: Dasselbe lässt sich im Zustande der Reinheit aus dem oben erwähnten Präparate durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol in Form von warzenförmig vereinigten, hellgelben, beim Trocknen sich verfilzenden Nadelchen erhalten, die glatt und ohne Zersetzung bei  $104^{\circ}$  schmelzen.

0.2714 g Substanz gaben bei der Verbrennung mit Bleichromat 0.6699 g Kohlensäure und 0.206 g Wasser.

0.1327 g Substanz gaben bei der volumetrischen Stickstoffbestimmung 12 ccm Stickstoff bei  $15^{\circ}$  Temperatur und 706 mm Druck.

Ber. für $C_{34}H_{52}N_2 \cdot C_6H_2(NO_3)_2OH$	Gefunden	Die Schiff'sche Formel verlangte:
C 66.94	67.29	58.99 pCt.
H 7.67	8.10	6.61 »
N 9.76	9.86	13.23 »

Da bei dieser Condensation entsprechend den Erfahrungen bei der Condensation von Anilin mit Oenanthol<sup>1)</sup> auch ein Oktohydroproduct zu erwarten war, so suchte ich dasselbe zu isoliren. Zu dem Zwecke wurde folgendermassen verfahren: Die Condensation wurde wie oben vorgenommen, der Alkohol abdestillirt, das restirende Oel durch Wasserdampf von den letzten Antheilen Alkohol und dem überschüssigen Oenanthol befreit, mit Benzol aufgenommen, die Benzollösung mit Aetzkali getrocknet und dann mit trockenem Salzsäure-Gas gesättigt; nach Zugabe des vierfachen Volumens Ligroïn schied sich ein rothes zähes Oel ab, das voraussichtlich die grösste Menge des Hydroproductes enthalten musste. In Benzol gelöst, wurde es nach der Methode von Schotten-Baumann<sup>2)</sup> abwechselungsweise mit kleinen Portionen Benzoylchlorid und verdünnter Natronlauge (1:10) anhaltend geschüttelt. Nach dem Verdunsten des Benzols hinterblieb ein dunkelrothes, nach und nach zähe werdendes Oel. Da sich aus demselben ein krystallisirtes Benzoylderivat nicht isoliren liess, wurde wenigstens der qualitative Nachweis eines vorhandenen Benzoylproductes versucht.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 1884, 1720.

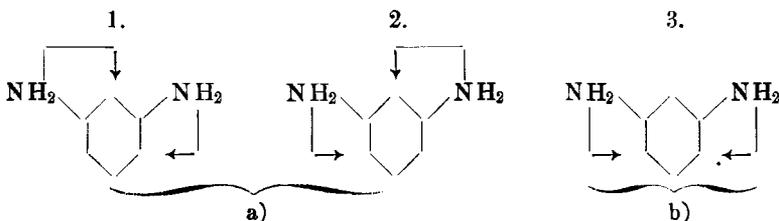
<sup>2)</sup> Diese Berichte 1884, 2545; 1890, 3430.

Dies gelang auch, indem man das Oel, aus dem vorher alles etwa überschüssige Benzoylchlorid entfernt war, mit concentrirter Salzsäure erhitzte und dadurch die Benzoësäure mit allen ihren charakteristischen Eigenschaften abschied.

Es hat sich also gezeigt, dass wirklich eine Benzoylverbindung entstanden war, mithin neben dem Phenanthrolinderivat auch dessen Hydroproduct in nachweisbarer Menge vorhanden war.

Wenn man die reine Base in alkoholischer Lösung mit Zinn und Salzsäure erwärmt, resultirt sofort eine kirschrothe, grün fluorescirende Lösung. Es könnte diese Fluorescenz der Bildung von Hydrophenanthrolin zuzuschreiben sein; da diese Erscheinung aber bei der Reduction des Dimethylphenanthrolins nicht auftritt (s. sp.), so ist es ebenso wahrscheinlich, dass sie auf die Bildung geringer Mengen eines Nebenproductes zurückzuführen sei. Mag dem sein wie immer, jedenfalls sind bei dieser Synthese Hydroproducte nur in untergeordneter Menge aufgetreten und werden wohl nicht zu fassen sein. In der Hauptsache ist das nicht hydrirte Phenanthrolinderivat aufgetreten.

Nachdem nun so die empirische Formel des Phenanthrolinkörpers festgestellt war, handelte es sich um den Beweis seiner Constitution. Betrachten wir die Möglichkeiten der Bildungsweise der aus *m*-Phenylendiamin entstandenen Base, so könnten folgende Fälle in Betracht kommen: es könnte die Ringschliessung in phenanthrenartiger (a) oder anthracenartiger Weise (b) verlaufen:

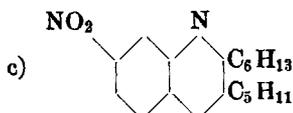


Da 1. und 2. identisch sind, haben wir blos die beiden Möglichkeiten a) und b) in Betracht zu ziehen, von denen a) nach allen bisher gemachten Erfahrungen und den Erörterungen Markwalds<sup>1)</sup> die richtige ist. Die Stellung der Alkyle in diesem Phenanthrolin-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 1015. Ich habe zwar bei der Condensation von *m*-Amidochinaldin mit Glycerin und Schwefelsäure (diese Berichte XXII, 244) neben einer Base, der zweifellos die phenanthrenartige Form zukommt und die in grosser Menge entsteht, einen zweiten Körper von gleicher empirischer Zusammensetzung isolirt, den ich als anthracenartig constituirt angesprochen habe. Er entstand aber in so geringer Menge, dass er nicht näher untersucht werden konnte und muss die Untersuchung dieses Körpers als der einzigen, scheinbaren Ausnahme von der Marckwald'schen Regel noch genauer durchgeführt werden.

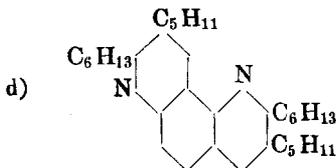
complex würde nun unzweifelhaft feststehen, wenn man zur selben Base auf folgendem Wege gelangen würde.

Wenn *m*-Nitranilin, mit Oenanthol condensirt, das Metanitro- $\alpha$ -hexyl- $\beta$ -amylchinolin liefert:



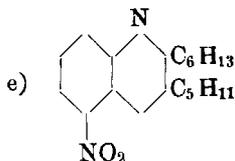
(Die Stellung der Alkyle ist hier durch die analoge Synthese des  $\alpha$ -Hexyl- $\beta$ -amylchinolins<sup>1)</sup> gegeben.)

so war auch anzunehmen, das diese Base reducirt und nochmals mit Oenanthol condensirt analog der Condensation c) sich verhalte und dann ein phenanthrenartiges Product folgender Constitution liefere:

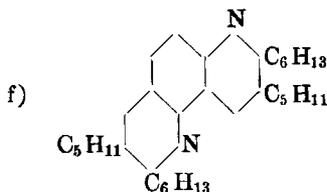


die Base d) war dann identisch mit a). Das Experiment hat, wie die nachfolgenden Ausführungen zeigen werden, in diesem Sinne entschieden.

Es wäre möglich gewesen, dass bei der Condensation von *m*-Nitranilin mit Oenanthol ein *Para*- und nicht wie bei c) ein *Meta*-Körper entstanden wäre:



Dieser Körper reducirt und nochmals mit Oenanthol condensirt, hätte aber dasselbe Phenantrolinderivat



<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1720. Das bei dieser Condensation entstehende  $\alpha$ -Hexyl- $\beta$ -amylchinolin enthält zweifellos, wie alle bei der Chinaldinsynthese erhaltenen Chinoline mit zwei Seitenketten die längere in der  $\alpha$ - die kürzere in der  $\beta$ -Stellung, wie dies für das  $\alpha$ -Aethyl- $\beta$ -methylchinolin durch Kugler (diese Berichte XVII, 1714), für das  $\alpha$ -Propyl- $\beta$ -äthylchinolin durch Kahn (diese Berichte XVIII, 3361), nachgewiesen ist.

geliefert wie der *Meta*-Körper, was man sich durch richtig bezeichnete Modelle leicht klar machen kann. Für meine Beweisführung ist es daher gleichgültig, in welchem Sinne bei *m*-Nitranilin und Oenanthol die Condensation verläuft.

Bei Identität der bei a) und d) resp. f) erhaltenen Basen konnte über die Constitution des Phenanthrolinkörpers als eines  $\alpha\alpha$ -Dihexyl- $\beta\beta$ -Diamylphenanthrolins kein Zweifel mehr bleiben.

#### Condensation von *m*-Nitranilin mit Oenanthol.

15 g salzsaures *m*-Nitranilin wurden in ca.  $\frac{1}{2}$  L Alkohol gelöst und mit 20 g Oenanthol unter Erwärmen versetzt und ca.  $1\frac{1}{2}$  Stunden am Wasserbade erhitzt. Es resultirte eine rothe, schwach grün fluorescirende Lösung. Der Alkohol wurde abdestillirt, das erhaltene rothbraune, zähe Oel mit Wasser ausgekocht, um geringe Mengen unverändertes salzsaures Nitranilin zu entfernen, das vom Wasser getrennte Oel mit wenig Alkohol aufgenommen und mit alkoholischer Pikrinsäure gefällt, wobei ein dicker, gelber Niederschlag, mit wenig Oel vermischt, entstand. Aus Eisessig krystallisirt, erhält man strohgelbe, glänzende Blättchen. Das Pikrat wurde mit heissem Ammoniak zersetzt und mit Aether extrahirt. Der Aetherrückstand war ein brauner Krystallkuchen. Durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man die gesuchte Base in weissen, verfilzten Nadelchen, die kein Krystallwasser enthalten und bei  $53^{\circ}$  schmelzen. Sie löst sich leicht in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, etwas weniger leicht in Aether, Petroläther, Aceton und Alkohol. Sie ist unlöslich in verdünnten Säuren.

0.162 g Substanz gaben mit Bleichromat verbrannt 0.434 g Kohlensäure und 0.1283 g Wasser.

0.222 g Substanz gaben bei der volumetrischen Stickstoffbestimmung 18.3 cem Stickstoff bei  $18^{\circ}$  Temperatur und 709 mm Druck.

	Ber: für $C_{20}H_{23}N_2O_2$	Gefunden
C	73.17	73.06 pCt.
H	8.53	8.78 »
N	8.53	8.91 »

**Platindoppelsalz.** Die alkoholische Lösung der Base gab mit Platindoppelsalz und etwas Salzsäure eine rothbraune, beim Trocknen sich verfilzende Krystallmasse. Bei langsamer Krystallisation aus Alkohol schiessen rothgelbe Nadeln an.

**Pikrat.** Die alkoholische Lösung der reinen Base gab mit alkoholischer Pikrinsäure eine Ausfällung von kleinen, gelben, glänzenden Blättchen; bei langsamer Krystallisation aus Alkohol wurden grosse, stark glänzende, spröde Blätter erhalten, die unzersetzt bei  $153^{\circ}$  schmelzen.

0.1488 g Substanz gaben bei der volumetrischen Stickstoffbestimmung 17.3 ccm Stickstoff bei 15.5° Temperatur und 718.5 mm Druck.

Ber. für $C_{20}H_{29}N_3O_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$	Gefunden
N 12.56	12.92 pCt.

#### Reduction des *m*-Nitro- $\alpha$ -hexyl- $\beta$ -amylchinolins.

10 g der Nitrobase wurden in Alkohol gelöst, mit etwas concentrirter Salzsäure zersetzt und 25 g festes Zinnchlorür allmählich eingetragen, eine Stunde am Wasserbade erwärmt, in concentrirte heisse Natronlauge eingetragen, mit Wasser verdünnt, erschöpfend mit Aether extrahirt. Der Aetherrückstand bildete ein rothes Oel, das beim Stehen zu einer rothbraunen, strahligen Masse erstarrte. Die alkoholische Lösung dieses unreinen Productes ist gelb mit grüner Fluorescenz, die ätherische gelb mit violetter Fluorescenz, noch in starker Verdünnung bemerkbar. Durch Umkrystallisiren aus Petroleumäther erhält man eine fast schneeweiße, verfilzte Krystallmasse. Bei der Berührung mit Luft färbt sie sich, besonders in feuchtem Zustande rasch roth. Die reine Base schmilzt bei 68—69° und ist krystallwasserfrei. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwer in Petroleumäther.

0.2 g Substanz gaben, mit Bleichromat verbrannt 0.5885 g Kohlensäure und 0.1845 g Wasser.

0.1801 g Substanz gaben bei der volumetrischen Stickstoffbestimmung 15 ccm Stickstoff bei 11° Temperatur und 718.5 mm Druck.

Ber. für $C_{20}H_{30}N_2$	Gefunden
C 80.52	80.29 pCt.
H 10.06	10.25 »
N 9.39	9.41 »

Die Lösungen der reinen Base fluoresciren nicht mehr.

**Pikrat.** Die alkoholische Lösung der Base gab mit alkoholischer Pikrinsäure eine gelbe verfilzte Krystallmasse, löslich in heissem Alkohol, krystallisirt daraus in langen, hochgelben, holzigen Nadeln. Im Schmelzröhrchen sintert es bei 180° und schmilzt unter Zersetzung bei 194°.

**Platindoppelsalz.** Die alkoholische Lösung der Base wurde durch Platinchlorid und etwas Salzsäure canariengelb gefällt. Aus heissem Alkohol mit etwas Platinchlorid und Salzsäure erhält man orangerothe, derbe Blättchen, die an der Luft etwas verwittern.

0.7208 g abgepresste Substanz verloren beim Trocknen bei 100—110° 0.0478 g an Gewicht.

Ber. für $(C_{20}H_{30}N_2)_2 \cdot 2 HClPtCl_4 + 4 H_2O$	Gefunden
H <sub>2</sub> O 6.68	6.63 pCt.

0.219 g getrocknete Substanz hinterliessen beim Glühen 0.042 g metallisches Platin.

Ber. für $(C_{20}H_{30}N_2)_2 \cdot 2 HClPtCl_4$	Gefunden
Pt 19.32	19.18 pCt.

Condensation des *m*-Amido- $\alpha$ -hexyl- $\beta$ -amylchinolins mit Oenanthol.

25 g der Amidobase wurden in einem Liter Alkohol gelöst, etwas Salzsäure zugesetzt, 20 g Oenanthol in bekannter Weise zugegeben und dann noch eine Stunde am Wasserbade gekocht. Es resultirte eine dunkelrothe, grün fluorescirende Lösung. Da eine Probe der alkoholischen Lösung eine schwache Isonitrilreaction gab, so wurde sie mit 10 g Natriumnitrit in Wasser gelöst, allmählich versetzt, am Wasserbade gelinde erwärmt. Dann wurde die alkoholische Lösung mit Pikrinsäure und Aether versetzt. Die ausgeschiedene harzige Krystallmasse wurde wie früher mit Eisessig gereinigt und so ein rothgelbes Krystallmehl erhalten. Eine Portion davon, einmal aus Eisessig und viermal aus Alkohol umkrystallisirt, liess schliesslich das Pikrat in hellgelben, warzenförmig vereinigten Kryställchen fallen, die abgesaugt und getrocknet eine filzige Krystallmasse repräsentirten. Es schmolz glatt und unzersetzt bei 104°.

Die Hauptmenge des Pikrats wurde durch heisses Ammoniak zersetzt, es resultirte ein braunes Oel, das, mit Aether extrahirt, nach dem Verdunsten des letzteren zu einer hellbraunen Krystallmasse erstarrte. Um bei dem oftmaligen Umkrystallisiren aus Alkohol nicht zu viel zu verlieren, löste ich in Benzol, trocknete mit Aetzkali und sättigte mit Salzsäuregas, worauf ich einen Ueberschuss von Ligroin zugab. Nach längerem Stehen schied sich aus der rothen Lösung etwas rothes Oel ab, wobei erstere hellgelb und rasch von dem Oel abgossen wurde. Es fiel jetzt das etwas gelblich gefärbte salzsaure Salz aus, das sofort filtrirt und gleich durch Kochen mit Ammoniak haltigem Wasser zersetzt wurde. Hierbei fiel die Base zunächst als hellgelbes Oel aus, das mit Aether extrahirt und nach dem Verdunsten des letzteren als schwachgelbliche Krystallmasse erhalten wurde.

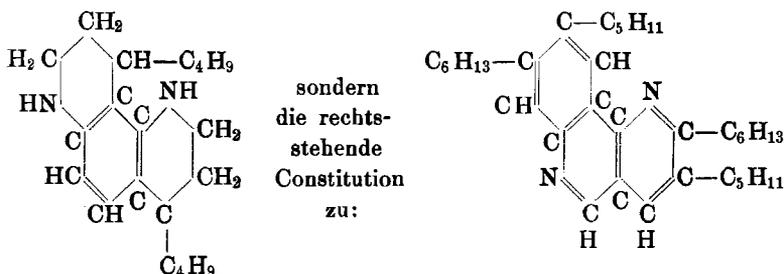
Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol wurden schneeweisse, seidenglänzende, beim Trocknen sich stark verfilzende Nadelchen erhalten. Dieselben erwiesen sich als krystallwasserfrei und schmolzen bei 50—51°. Gegen Lösungsmittel verhielt sich dieser Körper ebenfalls genau so, wie die aus Phenylendiamin erhaltene Base.

0.1325 g Substanz gaben bei der volumetrischen Stickstoffbestimmung 7.4 ccm Stickstoff bei 19° Temperatur und 719 mm Druck.

Ber. für $C_{34}H_{52}N_2$	Gefunden
N 5.73	6.09 pCt.

Die Identität dieser Base mit der aus Phenylendiamin direct erhaltenen dürfte hiernach wohl zweifellos sein.

Es kommt demnach der aus Phenylendiamin mit Oenanthol dargestellten Base nicht die von Schiff aufgestellte Formel



*Th. Niederländer:* Condensation von *m*-Phenylendiaminchlorhydrat mit Paraldehyd und concentrirter Salzsäure.

Hugo Schiff und Vanni<sup>1)</sup> haben bei dieser Einwirkung ein rothbraunes Pulver bekommen, das mit Platinchlorid orangefarbene Flocken giebt. Dieses Platinat haben sie mit Weingeist möglichst von löslicheren Chloroplatinaten befreit, getrocknet und der Analyse unterworfen. Es ist einleuchtend, dass bei solcher Reinigungsmethode ein analysenreifes Product nicht erhalten werden konnte. Trotzdem stimmten merkwürdiger Weise ihre Platinbestimmungen ausser einer einzigen recht gut, während die Analyse der freien Base, die als rothbraunes Pulver erhalten wurde, das sich in feuchtem Zustande an der Luft allmählich verändert im Kohlenstoffgehalt um 3.66 pCt. zu wenig, im Wasserstoffgehalt um 1.53 pCt. zu viel giebt. Stickstoffbestimmungen wurden nicht ausgeführt. Die Entdecker dieser Substanz interpretiren diese Zahlen allerdings als günstige, indem sie dieselben auf die schon a priori höchst unwahrscheinliche Formel  $(\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2)_3 + \text{H}_2\text{O}$  berechnen.

Die Darstellung der Base in farblosen, beständigen und analysenreinen Krystallen gelang mir indess auf folgende Weise:

25 g *m*-Phenylendiaminchlorhydrat wurden mit 75 g concentrirter Salzsäure im Schwefelsäurebad zunächst auf ca.  $110^\circ$  erwärmt und langsam 60 g Paraldehyd zutropfen gelassen. Nach Zugabe des Aldehyds war alles Phenylendiaminchlorhydrat in Lösung gegangen; die Temperatur des Schwefelsäurebades wurde auf  $150 - 160^\circ$  erhöht und so durch weiteres vierstündiges Erhitzen die Condensation zu

<sup>1)</sup> Ann Chem. Pharm. 253, 328.

Ende geführt. Das braune Reaktionsgemisch wurde mit etwa 2 L Wasser verdünnt, von dem abgeschiedenen Harz abfiltrirt und dann diazotirt. Nach dem Kochen und Filtriren von abgeschiedenen, braunen, harzigen Massen resultirt eine dunkelrothgelb gefärbte Lösung, die namentlich bei stärkerem Verdünnen mit Wasser schön grüne Fluorescenz zeigt. Durch Uebersättigen mit concentrirter Natronlauge wurde die Base frei gemacht. Es entsteht ein brauner Niederschlag, der beim Ausschütteln mit Aether meist eine solche Emulsion verursacht, dass eine Trennung der ätherischen von der wässrigen Schicht erst nach langem Stehen und auch da erst theilweise möglich ist. Es ist deshalb von Vortheil, den Niederschlag abzufiltriren, zu trocknen und dann mit Benzol oder Aether zu extrahiren. Das Filtrat von diesem Niederschlag lässt sich dann leicht ohne Emulsionsbildung ausschütteln. Nach Vereinigung der ätherischen Auszüge wurde mit frisch ausgeglühtem, kohlenurem Kali getrocknet und der Aether abdestillirt. Das zurückbleibende dunkelbraune Oel wurde aus einem Retörtchen destillirt; das Destillat erstarrt nach einigem Stehen zu einem festen, braunen Kuchen. Die Destillation wurde wiederholt. Bei etwa  $340^{\circ}$  fängt die Base zu sieden an, das Quecksilber steigt aber rasch über  $360^{\circ}$ , sodass das Thermometer entfernt werden musste. Die Base geht als gelbes, leicht flüssiges Oel über und erstarrt alsbald zu einem durchscheinenden Kuchen.

Aus 100 g *m*-Phenylendiaminchlorhydrat wurden auf solche Weise 16 g Rohbase erhalten. Da eine Reinigung der Base durch Umkrystallisiren aus Lösungsmitteln, sowie durch Ueberführung derselben in das Pikrat und Zerlegung des letztern nur mit grossen Verlusten an Substanz zu bewerkstelligen war, so wurde die Base wieder in verdünnter Salzsäure gelöst und durch fractionirte Fällung mit Ammoniak zu reinigen versucht. Es wurde vorsichtig mit Ammoniak fast neutralisirt. Aus der kaum noch schwach sauren Flüssigkeit scheidet sich dann eine braune bis schwarze, schmierige Masse ab, von der rasch filtrirt wird. Beim Uebersättigen des Filtrats tritt zunächst milchige Trübung ein und nach kurzem Stehen an einem kühlen Ort krystallisirt die Base in haarfeinen, gekrümmten, fast farblosen Nadelchen aus, die abgesaugt und auf einem Thonteller von der anhängenden Mutterlauge befreit wurden. Die stark grün fluorescirende Mutterlauge enthält nur mehr geringe Mengen von Base gelöst.

Die Base, welche Krystallwasser enthält, schmilzt bei  $76-78^{\circ}$  (uncorr) und entlässt dasselbe beim Stehen über Schwefelsäure. Aus niedrig siedendem Petroläther (event unter Zusatz von etwas Thierkohle) krystallisirt sie wasserfrei in schönen, farblosen, langen Nadeln vom Schmelzpunkt  $97-98^{\circ}$  (uncorrigirt, wie überhaupt alle weiter folgenden Schmelzpunktangaben).

Die Base ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und verdünnten Säuren, schwer löslich in kaltem, leichter in heissem, niedrig siedenden Petroläther (bis 90° fractionirt), sehr wenig löslich in kaltem, leichter in heissem, besonders ammoniakhaltigem Wasser. Mit Wasserdämpfen ist sie, wenn auch etwas schwer, flüchtig. Die reine Base zeigt die Eigenschaft, in ihren Lösungen zu fluoresciren, in keiner Weise mehr.

- I. Bei der Elementaranalyse gaben 0.1700 g der über Schwefelsäure getrockneten Substanz 0.0995 Wasser und 0.5015 g Kohlensäure.
- II. Bei der volumetrischen Stickstoffbestimmung gaben 0.1160 g Substanz 14.4 ccm Stickstoff bei 728.5 mm Barometerstand und 21° C. Temperatur.

Ber. für $C_{14}H_{12}N_2$	Gefunden		H. Schiff u. Vanni: Gef. für $3C_{14}H_{16}N_2 + H_2O$
	I.	II.	
C 80.77	80.45	—	77.1 pCt.
H 5.77	6.50	—	7.3 »
N 13.46	—	13.60	— »

Es ist demnach in der That das von mir erwartete Phenanthrolin von der Formel  $C_{14}H_{12}N_2$  entstanden.

Nach allen Erfahrungen müsste sich auch das Hydroderivat neben diesem finden. Versuche, die Hydrobase zu isoliren, führten bis jetzt zu keinem befriedigenden Ergebnisse.

**Reduction.** Da die reine Base ebenso wenig wie das salzsaure Salz derselben fluorescirt, untersuchte ich, ob durch Reduction mit Zinn und Salzsäure die Base diese Eigenschaft erhält. Es wurden zu diesem Zwecke 2 g Base in concentrirter Salzsäure gelöst und mit Zinn am Wasserbade 5 Stunden unter wiederholter Zugabe von Zinn und Säure erwärmt. Fluorescenz war nicht zu beobachten. Die Base wurde aus der salzsauren Lösung durch concentrirte Natronlauge frei gemacht und mit Benzol ausgeschüttelt. Auch die benzolische Lösung fluorescirt nicht. Bei der Reduction von Chinaldin mit Zinn und Salzsäure wird Tetrahydrochinaldin<sup>1)</sup> gebildet. Hier konnten nun ein oder beide Pyridinkerne reducirt werden und so ein tetra- oder octohydrirtes Product entstehen. Dass beide Kerne reducirt wurden, haben die folgenden Versuche mit grosser Wahrscheinlichkeit gezeigt. Die Benzoylirung gab 2 Producte, deren eines durch die Analyse als Benzoylverbindung eines Octohydrophenanthrolin glaubhaft gemacht werden konnte. Das zweite Benzoylproduct krystallisirte nicht und muss ich mit der Ansicht über dessen Constitution noch zurückhalten.

Benzoylirung der reducirten Base. Die vorerwähnte benzolische Lösung der reducirten Base wurde mit Benzoylchlorid

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2467.

versetzt und mit verdünnter, 10procentiger Natronlauge 10 Stunden geschüttelt. Die Benzollösung, welche die Benzoylverbindungen enthält, wurde in der Scheideburette von der Natronlauge getrennt. Sind bei der Reduction beide Pyridinkerne der Phenanthrolinbase reducirt worden, so ist zwar die Möglichkeit zur Bildung eines Dibenzoylderivates gegeben, aber es kann nach früheren Erfahrungen auch ein Monobenzoylderivat entstehen, welches letzteres dann noch basische Eigenschaften besitzen müsste. Ich erhielt, wie erwähnt, zwei verschiedene Producte.

A. Schüttelt man die Benzollösung wiederholt mit sehr verdünnter Salzsäure, so geht eine Base in Lösung, die sich beim Neutralisiren mit Ammoniak aus der zuerst milchig getrübbten Flüssigkeit alsbald als Krystallpulver zu Boden setzt (Schmp. 155°).

In Alkohol gelöst und mit heissem Wasser bis zur eben beginnenden Trübung versetzt, krystallisirt die Benzoylverbindung in kleinen, gelblich gefärbten Nadeln vom Schmelzpunkt 163—164°. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus benzolhaltigem Petroläther — in niedrig siedendem Petroläther für sich löst sich das Product sehr schwer — wird die Verbindung rein erhalten und zeigt den Schmelzpunkt 167—168°. Dieser Körper repräsentirt das Monobenzoylderivat der Oktohydrobase, soweit dies aus einer Stickstoffbestimmung geschlossen werden darf.

0.2318 g Substanz gaben bei der volumetrischen Stickstoffbestimmung 19.2 ccm Stickstoff bei 22° C. und 720 mm Barometerstand.

Ber. für $C_{14}H_{19}N_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$	Gefunden
N 8.75	8.93 pCt.

Löst man die Verbindung in verdünnter Salzsäure und versetzt mit einer Lösung von salpetrigsauren Natrium, so scheidet sich alsbald eine Nitrosoverbindung als fester Körper ab.

B. Die von der Monobenzoylverbindung durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure befreite benzolische Lösung hinterlässt nach dem Verdunsten des Benzols eine dunkelgelbgefärbte, zähflüssige Masse, die über Schwefelsäure gestellt, bisher noch nicht fest wurde.

In der Annahme, dass es vielleicht doch gelingen möchte, das von H. Schiff und Vanni angenommene Hydroderivat zu erhalten, wurden auch eine Reihe von Condensationen genau in der von Schiff und Vanni angegebenen Weise ausgeführt.

25 g salzsaures *m*-Phenylendiamin wurden mit 75 g Alkohol unter allmählichem Zutropfen von 50 g Acetaldehyd am Wasserbade erwärmt.

Nach Zugabe des Aldehyds, wobei sichtbar eine lebhaftere Reaction stattfand, kochte ich noch 4 Stunden auf dem Wasserbade. Nach dem Verjagen des unveränderten Aldehydes wurde die braune Masse in etwa 2 L Wasser aufgenommen, wodurch eine stark fluorescirende Lösung erhalten wurde. Die dunkelbraune Flüssigkeit unterwarf ich

einem Reinigungsprozess, wie er sich bei der Arbeit über Aldehydgrün zuerst ergeben hatte. In die noch mit Salzsäure versetzte Lösung wird Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet, hierauf schwefelige Säure.

Der sich hierbei in äusserst feiner Vertheilung ausscheidende Schwefel reisst die harzigen Bestandtheile aus der Flüssigkeit mit nieder. Wiederholt man diese Operation einige Male und filtrirt von dem ausgeschiedenen, massenhaften Niederschlag, so erhält man eine hellgelb gefärbte Lösung, die, wenn nöthig, durch Eindampfen concentrirt wird. Die Base wird durch Ammoniak abgeschieden und mit Aether aufgenommen. Die weitere Reinigung geschieht durch wiederholtes Lösen in verdünnter Salzsäure und fractionirtes Fällen mit Ammoniak. Aus Wasser krystallisirt die Base in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt  $76^{\circ}$  (uncorr.), die Krystallwasser enthalten. Der Schmelzpunkt der aus Petroläther umkrystallisirten, wasserfreien Base liegt bei  $98^{\circ}$  (uncorr.)

Die Ausbeute von Base ist eine sehr geringe.

0.3003 g der aus Wasser krystallisirenden Base verloren über Schwefelsäure 0.0446 g an Gewicht.

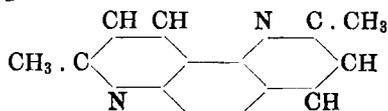
Ber. für $C_{14}H_{12}N_2 + 2H_2O$	Gefunden
$H_2O$ 14.75	14.86 pCt.

- I. 0.1072 g der wasserfreien Substanz gaben bei der Verbrennung 0.0598 g Wasser und 0.3164 g Kohlensäure.  
 II. 0.1428 g gaben bei der volumetrischen Stickstoffbestimmung 18.2 ccm Stickstoff bei  $22^{\circ} C.$  und 721 mm Barometerstand.

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_{14}H_{12}N_2$	I.	II.
C	80.77	80.49	— pCt.
H	5.77	6.19	— „
N	13.46	—	13.76 „

Analyse, wie Schmelzpunkt der Base deuten darauf hin, dass das zuerst erhaltene Dimethylphenanthrolin, nicht dessen Hydroproduct vorliegt, und es ist auch nicht sehr wahrscheinlich, dass Hydroderivate in grösserer Menge entstanden seien. Es gelang mir auch nicht, durch Benzoylirung eine secundäre Base zu fassen und nachzuweisen.

Nach den von Miller auseinandergesetzten Ansichten musste bei der Einwirkung von Aldehyd auf *m*-Phenylendiaminchlorhydrat ein Phenanthrolin folgender Art entstehen:



wobei, wie ersichtlich, die Methylene in die  $\alpha$ -Stellung zu stehen kommen, während H. Schiff und Vanni die  $\gamma$ -Stellung annehmen.

Der Beweis für die  $\alpha$ -Stellung wurde auf demselben Wege erbracht, den Gerdeissen bei der Ortsbestimmung der Alkyle im  $\alpha$ - $\alpha$ -Dihexyl- $\beta$ - $\beta$ -diamylphenanthrolin eingeschlagen hat.

War die Phenanthrolinbase, welche man bekam, indem man *m*-Amidochinaldin chinaldinisirte, mit der aus *m*-Phenylendiamin und Aldehyd dargestellten identisch, so konnte an der  $\alpha$ -Stellung der Methylgruppe nicht mehr gezweifelt werden.

#### Ueberführung von *m*-Amidochinaldin in Dimethylphenanthrolin.

Das *m*-Amidochinaldin wurde durch Reduction des *m*-Nitrochinaldins dargestellt, welches durch Nitrirung des Chinaldins in der von Gerdeissen <sup>1)</sup> angegebenen Weise erhalten wurde. Die Chinaldinisirung wurde mit Aldol sowohl wie mit Paraldehyd in gewöhnlicher Weise jedoch bei höherer Temperatur und die Reinigung, wie oben beschrieben, mit Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure ausgeführt.

Die aus Wasser in feinen, farblosen Krystallnadeln anschliessende Substanz schmilzt bei 76°. Der Schmelzpunkt der aus niedersiedendem Petroläther krystallisirenden, wasserfreien Base liegt wieder bei 98°. Der Schmelzpunkt stimmt demnach mit demjenigen überein, den die Base aus salzsaurem *m*-Phenylendiamin zeigt.

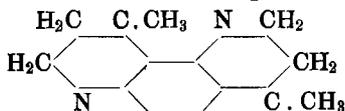
- I. 0.2206 g der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben 0.1254 g Wasser und 0.6518 g Kohlensäure.
- II. 0.2576 g Base gaben bei der volumetrischen Stickstoffbestimmung 32.2 ccm Stickstoff bei 21° C. und 720 mm Barometerstand.

Ber. für C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub>		Gefunden	
		I.	II.
C	80.77	80.54	— pCt.
H	5.77	6.31	— „
N	13.46	—	13.55 „

Demnach ist kein Zweifel, dass dem Dimethylphenanthrolin, die Formel



und nicht die von Schiff und Vanni angenommene Formel:



zukommt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 245.