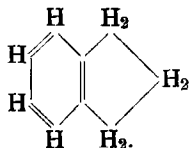


Wie die erwähnten Forscher hervorheben, zeigt das Inden, trotz des mangelnden Sauerstoffgehaltes, die grösste Aehnlichkeit mit dem Cumaron. Wie die Körper der Tetrolgruppe wird es durch Säuren verharzt. Das Methylinden färbt sich an der Luft wie die Indole¹⁾. Inden wird durch Natrium in alkoholischer Lösung reducirt, und das Hydrinden besitzt die Eigenschaften der Benzolkohlenwasserstoffe mit offener Seitenkette²⁾.



Der Hydrirungsprocess scheint somit auch beim Inden von denselben Erscheinungen begleitet zu sein, die Bamberger beim Naphthalin, Chinolin und bei den Indolen in scharfsinniger Weise hervorgehoben hat. Es verdient erwähnt zu werden, dass das Hydrinden von Säuren nicht mehr verharzt wird, ein Verhalten, welches an das der Hydroindole und Hydropyrrole lebhaft erinnert.

Die zweiwerthige CH_2 -Gruppe wäre danach im Stande, wie der Schwefel und der Sauerstoff und wie die zweiwerthige Imingruppe, als fünftes Glied den Schluss eines Tetrolringes zu bewirken.

Bologna, am 18. Juni 1891.

339. Hugo Schiff: Zu W. v. Miller's Bemerkungen zur Constitution der Phenanthrolinbasen³⁾.

(Eingegangen am 23. Juni.)

Im Band XXIV, S. 1729—1745 dieser Berichte hat W. v. Miller, auf Grund der von F. Gerdeissen und von Th. Niederländer ausgeführten Versuche, die in einer von mir mit A. Vanni gemeinschaftlich veröffentlichten Abhandlung (Ann. Chem. Pharm. 253, 327) aufgestellten Formeln der Phenanthrolinkörper einer Kritik unterworfen. Was zunächst das Product der Einwirkung von *m*-Phenylendiamin auf Acetaldehyd betrifft, so hat v. Miller auf Grund seiner Untersuchungen die Formel

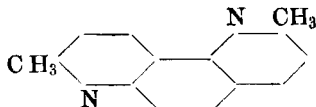


¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 247, 160.

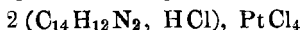
²⁾ Krämer und Spilker, diese Berichte XXIII, 3281.

³⁾ Diese Berichte XXIV, 1729.

verworfen und erachtet als zutreffender die Formel:



Es ist in der betreffenden Abhandlung erörtert, auf welche Weise wir zur Aufstellung der ersteren Formel gelangt sind. Es liegt derselben nur die Betrachtung zu Grunde, dass in den zunächst entstehenden Verbindungen die Aldehydgruppe bereits an den Stickstoff der Base gebunden ist; speciell auf die Begründung der ersteren Formel gerichtete Versuche haben wir nicht ausgeführt. Wir haben dabei vielleicht die uns übrigens wohlbekannteren früheren Untersuchungen v. Miller's weniger beachtet, als sie es bei ihrer in diesem Capitel bahnbrechenden Richtung verdient hätten, um so mehr können wir denselben aber jetzt Gerechtigkeit widerfahren lassen, nachdem v. Miller die betreffende Reaction nochmals hat durcharbeiten lassen und nachdem er die Chinaldinsynthese (a. a. O. 1721) wiederholt mit der ihm hierin zustehenden Autorität besprochen und beleuchtet hat. Wir nehmen um so weniger Anstand, die von v. Miller vorgeschlagenen Constitutionsformeln anzunehmen, als das von uns mehrfach analysirte Chloroplatinat der Formel



leidlich gut entspricht, wie sich dies aus den folgenden Zahlen ergibt:

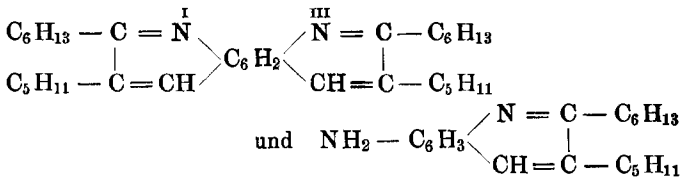
	Berechnet		Gefunden				
C	40.67	40.55	40.22	—	—	—	pCt.
H	3.15	4.70	4.22	—	—	—	»
Pt	23.58	23.10	23.69	22.7	24.5	22.9	»

In Anbetracht des hohen Wasserstoffgehaltes haben wir auf die Bildung von Hydrophenanthrolinen geschlossen. Die freie Base hat Niederländer jetzt in geringer Menge rein abscheiden können und er hat sie nach der Formel $C_{14}H_{12}N_2$ zusammengesetzt gefunden. Unsere Formel $3C_{14}H_{16}N_2 + H_2O$ haben wir seiner Zeit nur unter Vorbehalt gegeben und ausdrücklich bemerkt, dass sie nur im Vergleich mit dem Chloroplatinat einige Wahrscheinlichkeit biete.

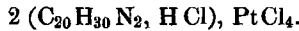
Bei der aus Metaphenylendiamin und Oenanthol dargestellten Base sind wir wiederum von dem Diönanthylidenderivat des Diamins ausgegangen. Es ist uns allerdings nicht entgangen, dass die Zusammensetzung des Aethylidenkörpers nicht derjenigen des Oenantholderivates entspricht; aber unsere Analysen deuteten auf eine aus zwei Mol. Oenanthol und einem Mol. Diamin abstammende Verbindung und die Formel musste wohl dem Resultat der Analysen Rechnung tragen. In den unserem Analysenheft beigefügten Berechnungen und Bemerkungen haben wir allerdings, mit Beachtung der früheren v. Miller'schen Untersuchungen, unseren Berechnungen die Formeln zu Grunde

gelegt, wie sie jetzt aus den Untersuchungen von Gerdeissen hervorgehen, aber später haben wir uns doch wieder durch die im primitiven Oenantholderivat einmal vorhandene Bindungsweise beeinflussen und verführen lassen, die Verbindung in der in der Abhandlung gegebenen Weise zu formuliren. Die nun von v. Miller mitgetheilten Bemerkungen zur Chinaldinbildung scheinen aber den Sachverhalt in befriedigender Weise aufzuklären.

Werden hiernach aus dem Diönanthyliden-*m*-phenylendiamin, bei dessen Umwandlung in Phenanthroline, die beiden Oenantholmoleküle wieder abgespalten und zunächst zur Aldolbildung verwandt, dann ist die Aldehydmenge jedenfalls zur völligen Umwandlung weitaus ungenügend. Es musste sich zunächst Phenylendiamin zurückbilden, welches wir denn auch wirklich als Chloroplatinat abgeschieden hatten. Bei der relativ geringen der Umwandlung zu Gebote stehenden Menge von Oenanthol werden sich die beiden Basen

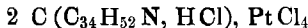


oder deren Hydroderivate in wechselnden Mengen bilden. Letzterer Base, welche ebenfalls zwei Mol. Oenanthol zu ihrer Bildung bedarf, entsprechen die Analysen einer Anzahl von Chloroplatinaten, welche wir aus dem Basengemenge durch Fractionirung erhalten haben. Im Folgenden findet sich der Vergleich mit der Formel:



	Berechnet	Schiff u. Vanni Mittel:	Gerdeissen
C	47.71	46.95	— pCt.
H	6.17	6.73	— »
Pt	19.33	19.85	19.18 »

Wahrscheinlich waren unsere Chloroplatinat nicht ganz frei von demjenigen der Base $\text{C}_{34}\text{H}_{52}\text{N}_2$. Dieses Chloroplatinat verlangt nur 45.5 pCt. C, dagegen 21.7 pCt. Pt und erklärt das Minus an Kohlenstoff sowie das Plus an Platin. Unter den vielen von uns analysirten Chloroplatinaten, wie sie sich nun einmal bei Reinigung durch Fractionirung ergeben, finden sich noch mehrere, deren Platingehalte auf die Base $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{N}_2$ oder auf ein Hydroderivat derselben hinweisen. Aus den löslicheren Fractionen erhielten wir mehrere Platinsalze mit 14—15 pCt. Pt, welcher Platingehalt auf ein zweites Chloroplatinat der Phenanthrolinebase



hindeutet, wofür sich 14.1 pCt. Pt berechnet.

Abgesehen von dem freien Dimethylphenanthrolin, von welchem aber in der Abhandlung speciell angegeben ist, dass wir es nicht rein abscheiden konnten, entsprechen die analysirten Chloroplatinate recht wohl den Verbindungen, welche bei den erwähnten Reactionen des Metaphenylendiamins entstehen konnten. Es scheint mir also, als sei v. Miller zu weit gegangen, wenn er (a. a. O. 1731) »so ziemlich das ganze von Schiff und Vanni gesammelte experimentelle Material für falsch« erklärt (!). Was andererseits die Constitution der entstehenden Verbindungen, und speciell die Stellung der Alkyle betrifft, so erkenne ich ohne Weiteres an, dass ich dabei, von anderen Betrachtungen beeinflusst, den früheren interessanten Forschungen v. Miller's nicht gehörig Rechnung getragen habe, dass ich aber heute, durch die gegebenen Aufklärungen überzeugt, die Formeln so auffasse, wie v. Miller sie jetzt als die wahrscheinlichsten betrachtet. Das hier Gesagte bezieht sich natürlich auch auf die, durch Umwandlung des Diönantholderivats des Metatoluylendiamins entstehenden Chinaldin- und Phenanthrolinbasen.

In der erwähnten Abhandlung (Ann. Chem. Pharm. 253, 329—335) habe ich mehrere Derivate aromatischer Aldehyde auf ihre Eigenschaft, etwa mit Metadiaminen fluorescirende Verbindungen zu bilden, untersucht und dabei nur negative Resultate erhalten. Fluorescirende Verbindungen erzeugen die Metadiamine nur mit aliphatischen Aldehyden. Hierbei macht aber der Formaldehyd eine Ausnahme. Mit *m*-Phenylendiamin und *m*-Toluylendiamin bildet der Formaldehyd krystallinische, farblose Derivate, welche sich nicht in Wasser lösen. Erst auf Zusatz von Salzsäure erfolgt beim Erwärmen Lösung zur goldgelben, bei gösserer Concentration orangefarbenen Flüssigkeit ohne jede Fluorescenz. Das Toluylendiamin scheint dabei in Tetramidoditolylmethan überzugehen. (Vergl. diese Berichte XXIII, 716.) Benzidin bildet mit Formaldehyd ein sehr gut krystallisirendes, farbloses, bei 140—141° corr. schmelzendes Methylenderivat. Wird dasselbe mit Salzsäure erwärmt, so löst es sich mit gelber, rasch in Orange und Roth übergehender Farbe, und alsbald scheiden sich kleine rothe Nadeln des Chlorhydrats des Umwandlungsproductes aus. Ammoniak scheidet daraus die freie Base als gelbes Pulver ab, welches aus viel kochendem Weingeist in glänzenden Schüppchen krystallisirt. In ganz ähnlicher Weise verhält sich Tolidin. — Auf diese Verbindungen werde ich später ausführlicher zurückkommen.

Florenz. Universitätslaboratorium.
