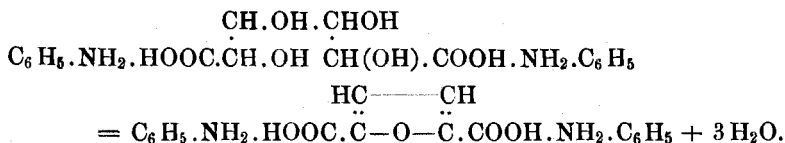
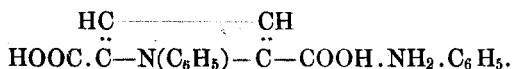


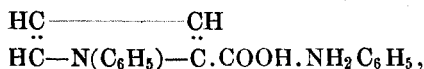
1. Das schleimsaure Salz verwandelt sich zuerst, unter Verlust von 3 Molekülen Wasser, in das entsprechende Salz der Dehydro-schleimsäure:



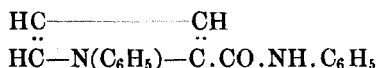
2. Durch eine partielle Dissociation des letzteren Salzes wird ein Molekül Anilin frei, welches auf den Ringsauerstoff einwirkt, unter Bildung des sauren Anilinsalzes der Phenylpyrroldicarbonsäure:



3. Durch Kohlensäureabspaltung liefert dieses das Anilinsalz der Monocarbonsäure:



welches alsdann zum grösseren Theil in Anilin, Kohlensäure und Phenylpyrrol, zum kleineren Theile aber auch in Wasser und das Anilid



zerfällt.

4. Endlich reagirt ein Theil dieses Anilids mit dem in Freiheit gesetzten Anilin, wie Feist es annimmt, unter Bildung von Phenylpyrrol und *symm.*-Diphenylbarnstoff.

Genf. Chemisch-pharmaceutisches Universitätslaboratorium.

416. Amé Pictet und E. Patry: Ueber die Einwirkung von Alkalien auf die Phenanthridin- und Acridin-Jodmethylate.

(Eingegangen am 24. Juni 1902.)

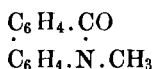
Vor einigen Jahren hat Decker¹⁾ gefunden, dass das Chinolinjodmethylat durch Alkalien in der Wärme zersetzt wird, unter Bildung von *N*-Methylchinolon und einer scharf riechenden Base, die er für *N*-Methyldihydrochinolin hielt. In gleicher Weise liefert das Pyridinjodmethylat *N*-Methyldihydropyridin, während das zu gleicher Zeit offenbar entstehende Methylpyridon eine weitere Veränderung erleidet und nicht isolirt werden konnte.

¹⁾ Diese Berichte 25, 3326 [1892].

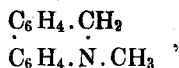
Ohne auf die interessanten theoretischen Betrachtungen einzugehen, die Decker über den Verlauf dieser Reaction und die Constitution der sogenannten cyclischen Ammoniumbasen aufstellt, wollen wir nur anführen, dass dieselbe Reaction auch bei den quaternären Salzen des Phenanthridins und des Acridins zu beobachten ist, und zwar in noch glatterer Weise, indem alle die gebildeten Producte sich hier isoliren und identificiren lassen.

Versetzt man eine Lösung des Phenanthridinjodmethylats in warmem Wasser mit einem Ueberschuss von Natronlauge, so fällt die von Pictet und Ankersmit¹⁾ als Methylhydroxyd beschriebene, bei 109° schmelzende Verbindung $C_{13}H_9N.CH_3.OH$ aus. Wird dann durch die Flüssigkeit Wasserdampf geleitet, so geht ein farbloses Oel über, welches bald zu kleinen Blättchen erstarrt, während beim Erkalten der rückständigen alkalischen Lösung eine reichliche Krystallisation langer, farbloser Nadeln erfolgt.

Beide Körper besitzen denselben Schmp. 108°, sind jedoch ganz verschieden. Die mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen Nadeln sind in verdünnten Mineralsäuren unlöslich und erweisen sich durch ihre Eigenschaften als identisch mit dem von uns²⁾ durch Oxydation des sogenannten Phenanthridinmethylhydroxyds mittels Ferricyankalium, sowie von Graebe und Wander³⁾ durch Behandlung der Kaliumverbindung des Phenanthridons mit Jodmethyl erhaltenen *N*-Methylphenanthridon,



Der mit den Wasserdämpfen flüchtige Körper zeigt dagegen basischen Charakter. Er löst sich farblos und ohne Fluorescenz in verdünnten Mineralsäuren und wird durch Alkalien wieder ausgefällt. Seine alkoholischen und ätherischen Lösungen zeigen eine schöne, blauviolette Fluorescenz. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt er in kleinen, flachen Nadeln, die bei 108° schmelzen. Diese Eigenschaften stimmen vollständig überein mit denen des *N*-Methyldihydrophenanthridins,



welches Ankersmit⁴⁾ auf zwei verschiedenen Wegen erhalten hat, nämlich durch Reduction des Phenanthridinjodmethylats mittels Zinn und Salzsäure und durch Behandlung des Dihydrophenanthridins mit Jodmethyl bei 100°.

¹⁾ Ann. d. Chem. 266, 149 [1891].

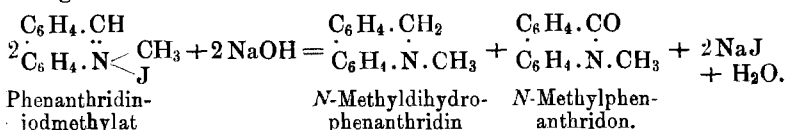
²⁾ Diese Berichte 26, 1962 [1893]. ³⁾ Ann. d. Chem. 276, 252 [1893].

⁴⁾ H. J. Ankersmit, Ueber das Phenanthridin. Dissertation, Bern 1891.

Ankersmit hatte bereits auf die leichte Oxydirbarkeit dieses Körpers hingewiesen, welcher sich an der Luft rasch verändert, wie übrigens auch das Dihydrophenanthridin selbst. Wir haben gefunden, dass bei dieser Oxydation Methylphenanthridon entsteht. Schon nach kurzem Liegen an der Luft, und ohne dass ihr Schmelzpunkt eine Aenderung erfahren hat, löst sich die Substanz nicht mehr vollständig in Säuren auf. Der lösliche Theil, durch ein Alkali wieder gefällt, zeigt noch die Eigenschaften der ursprünglichen Base. Der unlösliche Theil dagegen besitzt alle Charaktere des Methylphenanthridons.

In Folge dieser Unbeständigkeit konnte uns das Methylhydrophenanthridin bei der Elementaranalyse niemals scharf stimmende Resultate liefern; wir erhielten immer Zahlen, die zwischen den für Methylhydrophenanthridin und Methylphenanthridon berechneten schwankten.

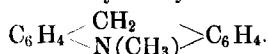
Trotzdem folgt aus dem Vorhergehenden, dass das Phenanthridinjodmethylat durch warme Natronlauge gemäss folgender Gleichung zerlegt wird:



Wie oben angedeutet, lässt sich eine ähnliche Spaltung beim Acridin beobachten.

Mit Alkalien in derselben Weise behandelt, wie für die Phenanthridinverbindung angegeben, zerfällt das Acridinjodmethylat in zwei Producte, die sich ebenfalls durch Destillation mit Wasserdampf vollständig trennen lassen. Der mit den Dämpfen nicht flüchtige Körper krystallisirt in langen, hellgelben Nadeln. Seine Unlöslichkeit in verdünnten Säuren, die prachttvolle blaue Fluorescenz seiner alkoholischen Lösung und sein bei 201° liegender Schmelzpunkt identificiren ihn mit dem von Decker¹⁾ und von Graebe und Lagodzinski²⁾ beschriebenen *N*-Methylacridon.

Der mit Wasserdampf flüchtige Körper zeigt, entgegen der entsprechenden Verbindung der Phenanthridinreihe, keine basischen Eigenschaften. Er ist in Wasser, Alkalien und Säuren unlöslich. In Alkohol löst er sich ziemlich leicht und ohne Fluorescenz und krystallisirt daraus, durch langsamen Zusatz von Wasser, in grossen, compacten Krystallen, deren Schmelzpunkt bei 96° liegt. Die Analyse führt zur Formel des *N*-Methyldihydroacridins,



¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 45, 161 [1892].

²⁾ Ann. d. Chem. 276, 47 [1893].

