

386. A. Kaufmann und Radoslav Radošević:
Über das *p*-Phenanthrolin.

[I. Vorläufige Mitteilung.]

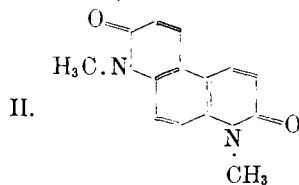
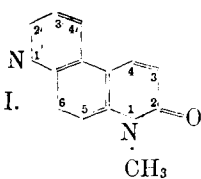
(Eingegangen am 24. Juni 1909.)

Die Phenanthroline sind von H. Skraup¹⁾ durch zweifache Chinolisierung der Phenylendiamine synthetisch dargestellt worden. Ihre Konstitution ergibt sich einerseits aus dem Aufbau, andererseits aus der Oxydation zu Dipyridyldicarbonsäuren resp. Dipyridylen. Derivate sind bis heute nicht bekannt und höhere Homologe nur vereinzelt dargestellt worden, was wohl darauf zurückzuführen ist, daß die bis dahin angewandten Synthesen der mehrfachen Chinolisierung zu wenig ausgearbeitet sind und deshalb schlechte Ausbeuten ergeben.

Ein näheres Studium namentlich der einfachen und doppelten Halogenalkylate dieser Verbindungen schien uns um so gebotener, als wir seit einiger Zeit Dipyridyle und Dichinolye in den Kreis unserer Forschung gezogen hatten, die mit den Phenanthrolinen ja in nächster Beziehung stehen.

Durch eine kleine Abänderung im bisher üblichen Verfahren gelangen wir nun mit quantitativen Ausbeuten zu dem *p*-Phenanthrolin, so daß der näheren Untersuchung dieser Base nichts mehr im Wege steht.

Während wir aus der Muttersubstanz selbst weder Nitro- noch Oxydationsprodukte erhalten konnten, führte uns die Oxydation des Mono- und Dijodmethylates zu dem äußerst reaktionsfähigen Phenanthrolon (I) resp. Phenanthrolindion (II).



Letzterer Körper besitzt unseres Wissens bis heute kein Analogon. Wir werden später auf die theoretischen Betrachtungen über Ketoncharakter und Bindungsverhältnisse zurückkommen. Es sei ferner auf den Krystallwassergehalt aufmerksam gemacht, der — wie aus dem ausgedehnten Analysenmaterial hervorgeht — mit verschwindend wenigen Ausnahmen allen Phenanthrolinderivaten zukommt und im Hinblick auf das analoge Verhalten anderer Cyclamine zu theoretischen Spekulationen herausfordert.

¹⁾ Monatsh. für Chemie **3**, 570 [1882]; *ibid.* **4**, 569 [1883].

Experimenteller Teil.

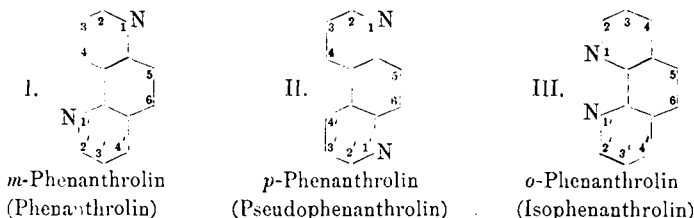
Mitbearbeitet von Rich. Hüßy und Wulf Damje.

p-Phenanthrolin¹⁾.

Viele Versuche zur Darstellung der Base nach der Vorschrift von Zd. H. Skraup und G. Vortmann²⁾ ergaben wenig befriedigende Ausbeuten; sie waren in der Regel selbst noch kleiner, als von M. Blau³⁾ (30 %) angegeben worden ist. Auch wenn man die Methode systematisch zu modifizieren versucht, sind die Resultate bei Verwendung von *p*-Phenylendiamin als Ausgangsprodukt weder mit Arsensäure noch mit Pikrinsäure wesentlich besser. Geht man dagegen von dem 6-Aminochinolin aus, so erhält man ohne große Schwierigkeiten quantitativ das *p*-Phenanthrolin.

20 g 6-Aminochinolin, 20 g Arsensäure, 56 g Glycerin und 48 g konzentrierte Schwefelsäure wurden gut gemischt, im Ölbad vorsichtig und unter häufigem Umrühren so lange erhitzt, bis bei ca. 150° Blasenbildung auftritt, worauf die sehr heftige Reaktion vorläufig sich selbst überlassen wird. Wird später noch 3—4 Stunden gelinde gekocht, so ist dann die Kondensation vollzogen und das Reaktionsprodukt wird mit dem doppelten Volume Wasser versetzt. Man erhält so eine braunrote, vollkommen klare Flüssigkeit, die auch nach längerem Stehen keine Spur von Harz ausscheidet. Neutralisiert man aber die saure Lösung mit Alkali, so fällt auch bei sehr guter Kühlung und allen Vorsichtsmaßregeln nie ein einheitliches Produkt aus, sondern stets auch

¹⁾ Die Phenanthroline sind in der Literatur und im »Beilstein« unter den Namen Phenanthrolin (I), Pseudophenanthrolin (II) und Isophenanthrolin (III) beschrieben und aufgeführt. Da diese Namen leicht zu Mißverständnissen führen können und vor allem über die Konstitution der Körper nichts aussagen, benutzen wir die gegebenen Präfixe meta, para und ortho, die sich unmittelbar aus dem Aufbau der Phenanthroline aus den entsprechenden Phenylendiaminen ergeben. Zur Bezeichnung der Stellungen im Phenanthrolin-Kern schlagen wir die im Schema geschriebene Numerierung vor. Es



ist leicht zu ersehen, daß infolge des symmetrischen Baues im *p*- und *o*-Phenanthrolin nur vier, dagegen im *m*-Phenanthrolin acht isomere Monoderivate zu erwarten sind.

²⁾ Monatsh. für Chemie 4, 569 [1883].

³⁾ Monatsh. für Chemie 13, 333 [1892].

größere Mengen harziger, schwarzer Klumpen, aus denen das reine *p*-Phenanthrolin nur durch Reinigung über das Chlorhydrat und Chromat gewonnen werden konnte.

Mühe los und quantitativ in festen, beinahe farblosen Nadelchen erhält man dagegen die Base, wenn die verdünnte Kondensationsflüssigkeit in die berechnete Menge Kalilauge unter Kühlung und Turbinieren eingetropt wird. Die lufttrockne Substanz wird hierauf bei einer Temperatur von 110° von ihrem Krystallwasser befreit und zur vollkommenen Reinigung am besten aus Ligroin umkrystallisiert. Man erhält so weiße Nadeln, die bei 177° schmelzen.

Das *p*-Phenanthrolin ist sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform und verdünnten Säuren, leicht löslich in Wasser und Benzol, schwer löslich in Ligroin und Äther. Aus wäßrigen Lösungen krystallisiert es in mächtigen Spießeln, die Krystallwasser enthalten, das aber schon bei gewöhnlicher Temperatur entweicht und schwer genau zu bestimmen ist. Die Substanz fängt bei 100° an in feinen, weißen Nadeln zu sublimieren.

I. 0.1480 g Sbst. verloren nach Waschen mit Alkohol und Äther im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure 0.0372 g Wasser.

II. 1.444 g Sbst. (lufttrocken) verloren bei 110–120° 0.8874 g Wasser.

Ber. für	3H ₂ O	4H ₂ O	3½H ₂ O	Gefunden
	23.08	28.6	25.92	I. 25.12 II. 26.83.

Ähnliche Zahlen haben Z. d. H. Skraup und G. Vortmann gefunden.

Mit Eisenchlorid gibt die wäßrige Lösung eine gelbe Trübung und nach kurzem Sieden scheidet sich beim Erkalten ein pulvriger, gelber Niederschlag aus. Zur Erkennung kleiner Mengen der Base mag die Quecksilberverbindung dienen, die durch Quecksilberchlorid aus der wäßrigen Phenanthrolinlösung in schwer löslichen, weißen Flocken ausgefällt wird, durch Zusatz von etwas Salzsäure sich in feine Nadelchen verwandelt und aus salzsäurehaltigem Wasser in breiten, zu Büscheln vereinigten Federn krystallisiert. Sie schmilzt bei 182–185°.

Als zweisäurige Base vermag das *p*-Phenanthrolin basische und neutrale Salze zu bilden, die gut krystallisieren und, wie die Muttersubstanz, sämtlich Krystallwasser enthalten. Die beiden Chlorhydrate, das Chromat- und Platindoppelsalz, sind an anderen Orten¹⁾ bereits beschrieben.

Das Pikrat, C₁₂H₈N₂·C₆H₂(NO₂)₃·OH·H₂O, wird auch durch einen großen Überschuß an Pikrinsäure aus der alkoholischen Lösung als gelbes, krystallinisches Pulver ausgefällt. Schwer löslich in Benzol, leichter in Al-

¹⁾ Monatsh. 4, 569 [1883].

kohol und Wasser. Aus Wasser feine, gelbe Nadeln vom Schmp. 249—250°. Enthalten ein Molekül Krystallwasser, das über Schwefelsäure im Vakuum nicht entweicht.

0.1178 g Sbst.: 0.2177 g CO₂, 0.0327 g H₂O.

C₁₅H₁₁N₅O₇·H₂O. Ber. C 50.59, H 3.04.

Gef. » 50.40, » 3.08.

Beim Konzentrieren der Mutterlaugen erhält man geringe Mengen brauner Nadeln, die bei 189—190° schmelzen und wahrscheinlich das Dipikrat darstellen.

Das *p*-Phenanthrolin gibt Mono- und Dihalogenalkylate. Das Monojodmethylat, C₁₂H₉N₂(CH₃)J·H₂O, entsteht beim längeren Stehen einer verdünnten alkoholischen Lösung mit der berechneten Menge Jodmethyl in der Kälte. Feine, gelbliche Nadeln, die bei 257° unter Zersetzung schmelzen, leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol; enthalten ein Molekül Krystallwasser. Die alkoholische Lösung des Salzes ist gelb mit grünlicher Fluoreszenz, die wäßrige vollkommen farblos. Die Ausbeute beträgt kaum über 50 %.

0.2132 g Sbst.: 0.3590 g CO₂, 0.0748 g H₂O.

C₁₂H₉N₂(CH₃)J·H₂O. Ber. C 45.87, H 3.82.

Gef. » 45.92, » 3.89.

Das aus demselben durch Digerieren mit Chlorsilber dargestellte Chlor-methylat bildet prächtig gelbe Nadelchen, die bei 218—221° schmelzen und in Alkohol und vor allem in Wasser äußerst leicht löslich sind. Das Methylpikrat ist unlöslich in Benzol, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Wasser. Prächtige, glitzernde, gelbe Nadeln vom Schmp. 235°.

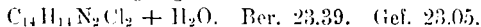
0.2052 g Sbst.: 0.4102 g CO₂, 0.0558 g H₂O.

C₁₃H₁₃N₅O₇. Ber. C 54.14, H 3.07.

Gef. » 54.48, » 3.02.

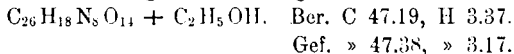
Das Dijodmethylat, C₁₂H₉N₂(CH₃J)₂·H₂O, erhielten Skraup und Vortmann, neben dem Monojodmethylat, durch längeres Erhitzen der Base in alkoholischer Lösung mit einem großen Überschuß von Jodmethyl. Bequemer und quantitativ bildet sich das Dimethylsulfat-Additionsprodukt beim Eintragen des wasserfreien Phenanthrolins in zwei Moleküle Methylsulfat, das im Ölbad auf 140° erhitzt wird. Aus der wäßrigen Lösung dieses Salzes wird durch Jodkalium das Dijodmethylat ausgefällt, das bald in glitzernden, gelbgrünen Blättchen, bald — besonders bei langsamer Krystallisation — in großen, braunroten Prismen erscheint, die bei höherer Temperatur, bei längerem Liegen an der Luft, beim Waschen mit Alkohol und Äther rasch einen grünen Oberflächenglanz annehmen und dabei Krystallwasser verlieren. Sie schmelzen bei 265° unter Zersetzung. Durch Digerieren des Dijodmethylates mit Chlorsilber oder durch Aussalzen der wäßrigen Methylsulfatlösung mit Chlornatrium erhält man das in Wasser und Alkohol bedeutend leichter lösliche Dichlormethylat. Es krystallisiert in prachtvollen, braungelben, dicken Spießen, die ein Molekül Krystallwasser enthalten und bei 218—220° schmelzen.

0.2260 g Stbst.: 0.2106 g AgCl.



Das 1.1'-Dimethyl-*p*-phenanthrolindipikrat, $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2[\text{CH}_3 \cdot \text{OC}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3]_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, wird aus der alkoholischen Lösung der Dihalogenmethylate durch Pikrinsäure als fein verteilter gelber Niederschlag ausgefällt. Beim Erwärmen und Krystallisieren aus Wasser ballt er sich leicht zu einem braunschwarzen Produkte zusammen. Braune Nadeln, die bei 233–237° schmelzen. Beinahe unlöslich in Benzol, schwer löslich in Alkohol, leichter in Wasser.

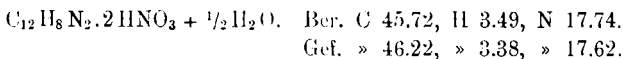
0.1184 g Stbst.: 0.2058 g CO_2 , 0.0338 g H_2O .



Verschiedene Versuche zur Oxydation des Phenanthrolins zu einem dem Phenanthrenchinon entsprechenden Phenanthrolinchinon waren nicht von dem erwarteten Erfolg begleitet. Chromsäure oxydiert sowohl in schwefelsaurer, wie in Eisessig-Lösung leicht und mit vorzüglichen Ausbeuten zu *m*-Dipyridyldicarbonsäure vom Schmp. 213°, während andere Oxydationsmittel die unveränderte Base zurückgaben. Es scheint sich also in dieser Hinsicht das *p*-Phenanthrolin analog dem strukturähnlichen β -Naphthochinolin zu verhalten, das nach Zd. H. Skraup und Cobenzl¹⁾ ebenfalls kein Chinon bildet und sich dadurch wesentlich von seinem Isomeren, dem α -Naphthochinolin unterscheidet.

Die Gegenwart der beiden Pyridinkerne scheint auch eine Nitrierung des Benzolringes im Phenanthrolinkerne zu verhindern, wenigstens konnte bis heute bei vielfach variierten Versuchen ein Nitroderivat nicht erhalten werden. Beim längeren Erhitzen der Base mit konzentrierter (1.52) Salpetersäure wurde durch Eis einmal ein körniger, weißer Niederschlag ausgefällt, der mit Alkohol und Äther gewaschen und zur Analyse gebracht wurde.

0.1161 g Stbst.: 0.1967 g CO_2 , 0.0384 g H_2O . — 0.1056 g Stbst.: 17.1 ccm N (17°, 713 mm).



Das neutrale Nitrat ist in heißem Wasser leicht löslich. Durch Ammoniak wird in dieser Lösung das *p*-Phenanthrolin in prachtvollen, weißen Nadeln niedergeschlagen.

Oxydation zu 1-Methyl-*p*-phenanthrolon-(2) (Formel I, S. 2612).

Lösungen des *p*-Phenanthrolin-monojodmethylates in Wasser oder Alkohol geben in der Kälte, mit Kalilauge vorsichtig versetzt, eine

¹⁾ Monatsb. 4, 442 [1883].

gelbrote Färbung. Nach einiger Zeit erscheint eine Trübung, und es scheiden sich gelbliche Nadelchen ab, die von Äther leicht mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz aufgenommen werden, sich bei ca. 100° zersetzen und offenbar das Methylphenanthrol darstellen dürften. Beim Erhitzen tritt leicht Verharzung ein. Silberoxyd fällt aus dem Jodmethylat sofort Jodsilber. Die davon abfiltrierte heiße, wäßrige Lösung zeigt hellrote Farbe. Beim Erkalten scheiden sich ebenso gefärbte Flocken aus. Viel deutlicher ist die Färbung in Alkohol. Das erhaltene dunkelrote Pulver ist nach kurzem Liegen an der Luft farblos. Die Lichtempfindlichkeit erinnert an das analoge Verhalten von Chinolinfarbstoffen und Cyaninen.

Zum besseren Studium dieser Reaktionen wurde das Jodmethylat nach der Methode von H. Decker¹⁾ mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung zum *N*-Methyl-*p*-phenanthrolon oxydiert.

10 g *p*-Phenanthrolinjodmethylat wurden in kaltem Wasser gelöst, und die vollkommen farblose Lösung unter Kühlung und stetem Rühren mit der Turbine allmählich mit einer wäßrigen Lösung von 70 g Ferricyankalium versetzt. Nach kurzer Zeit scheiden sich glitzernde Nadeln aus, die sich zusehends vermehren. Nach einigen Stunden wird abgutscht und mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen. Durch Krystallisation aus Wasser erhält man grünlichgelbe Nadeln. Sie enthalten drei Moleküle Krystallwasser, zersetzen sich beim Erhitzen gegen 200° ohne zu schmelzen und stellen das Ferricyaniddoppelsalz des 1-Methyl-*p*-phenanthrolins dar:

0.1904 g Sbst.: 0.4438 g CO₂, 0.0828 g H₂O. — 0.1545 g Sbst.: 0.3579 g CO₂, 0.0631 g H₂O. — 0.3104 g Sbst.: 0.0311 g Fe₂O₃.

[C₁₂H₈N₂.CH₃]₃Fe(CN)₆.3H₂O. Ber. C 63.46, H 4.58, Fe 6.58.
Gef. » 63.56, 63.19, » 4.83, 4.53, » 7.00.

Versetzt man die kalte, wäßrige Lösung dieses Salzes mit Kalilauge, so erscheinen nach längerem Stehen oder sofort bei Zugabe von viel Alkali vorerst eine milchige Trübung und bald schimmernde, weiße Nadelchen. Dasselbe Produkt erhält man auch, wenn zu einer kalten Lösung des Jodmethylats direkt Ferricyankalium und Alkali zutropft wird. Aus Benzol umkrystallisiert erhält man schwach gelb gefärbte Spieße des 1-Methyl-*p*-phenanthrolons-(2), die bei 239—240° zu einer roten Flüssigkeit zusammenschmelzen. Die Substanz wurde bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0.1524 g Sbst.: 0.4139 g CO₂, 0.0664 g H₂O.

C₁₂H₁₀N₂O. Ber. C 74.28, H 4.76.

Gef. » 74.08, » 4.95.

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

Das Methylphenanthrolon ist schwer löslich in Äther, Ligroin, Benzol, leicht löslich in Alkohol und Chloroform, sehr leicht in Wasser. Durch Quecksilberchlorid entsteht in der wäßrigen Lösung ein voluminöser, weißer Niederschlag, der bei Zusatz von wenig Salzsäure in Lösung geht und dann in gelbbraunen Nadeln vom Schmp. 280° krystallisiert. Das 1-Methyl-*p*-phenanthrolon ist basisch und bildet gut krystallisierende, gelbe Salze.

Das Chlorhydrat, $C_{13}H_{10}N_2O \cdot HCl + 2H_2O$, wird durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung des Methylphenanthrolons in gelben Nadeln gefällt. Es schmilzt bei 297—298°, krystallisiert mit zwei Molekülen Wasser, die über konzentrierter Schwefelsäure im Vakuum entweichen.

1.256 g Stbst. 0.1584 g H_2O .

$C_{13}H_{10}N_2O \cdot HCl \cdot 2H_2O$. Ber. H_2O 12.76. Gef. H_2O 12.61.

Das Nitrat, $C_{13}H_{10}N_2O \cdot HNO_3$, wurde bei einem Nitrierungsversuch mit Salpetersäure (1.4) durch Wasser als braunrotes Pulver ausgefällt. Aus Alkohol gelbrote Nadeln vom Schmp. 229—230°.

0.1685 g Stbst.: 0.3302 g CO_2 , 0.0645 g H_2O .

$C_{13}H_{10}N_2O \cdot HNO_3 \cdot H_2O$. Ber. C 53.58, H 4.46.
Gef. » 53.33, » 4.25.

Methyl-*p*-Phenanthrolonjodmethylat, $C_{13}H_{10}N_2O(CH_3)J$.

Mit Jodmethyl vereinigt sich die Base nur schwer. Dimethylsulfat addiert sich bei einer Temperatur von 140°. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser aufgenommen und durch überschüssiges Jodkali das Jodmethylat ausgefällt. Aus Wasser gelbe Nadeln, die sich von 260° an allmählich zersetzen und bei 294—295° zusammenschmelzen.

5.0745 g Stbst. verloren 0.1395 g Wasser. — 0.1789 g (wasserfreie) Stbst.: 0.3130 g CO_2 , 0.0637 g H_2O .

$C_{13}H_{10}N_2O(CH_3)J \cdot \frac{1}{2}H_2O$. Ber. C 47.73, H 3.7, H_2O 2.50.
Gef. » 47.71, » 3.9, » 2.68.

Kalilauge fällt aus den Lösungen ein gelbes, krystallinisches Pulver, das sich bei 230° zu zersetzen scheint, aber bei 300° noch nicht vollständig geschmolzen ist.

Als bei einem anderen Versuche das Methylphenanthrolon mit Methylsulfat bis zur Siedetemperatur (180°) erhitzt worden war, war das Reaktionsprodukt in Wasser ziemlich schwer löslich und beim Versetzen mit Jodkalium erhielt man vorerst feine, beinahe farblose, jodfreie Kryställchen, die bei 300° noch nicht schmelzen, während aus den Mutterlaugen das Jodhydrat in gelben Nadeln vom Schmp. 255° krystallisiert.

Die farblose, jodfreie Substanz wurde aus Wasser umkrystallisiert und die weißen Nadeln analysiert.

0.1154 g Sbst.: 0.2227 g CO₂, 0.0452 g H₂O. — 0.1181 g Sbst.: 22 ccm N (18°, 713 mm).

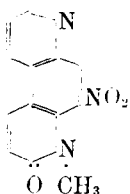
C₆H₆N₂O₂. Ber. C 52.18, H 4.33, N 20.28.

Gef. » 52.64, » 4.35, » 20.21.

Die gefundenen Werte machen das Vorliegen einer Aminopyridincarbonsäure wahrscheinlich, deren Bildung bei dieser Reaktion aber sehr überraschen muß. Leider war die erhaltene Menge zu gering, um eine genaue Untersuchung vornehmen zu können.

1-Methyl-*p*-phenanthrolon-(2)-methylpikrat erhalten durch Fällen der alkoholischen Jodmethylatlösung mit alkoholischer Pikrinsäure. Gelbe Nadelchen und Blättchen, die bei 255° schmelzen.

5-Nitro-1-methyl-*p*-phenanthrolon-(2).



Während aus dem Phenanthrolin kein Nitroderivat gewonnen werden konnte, ist das Methylphenanthrolon durch den Eintritt von Sauerstoff in das Molekül der Nitrierung leicht zugänglich geworden. Die Bildung eines Nitrokörpers erfolgt leicht und führt nach unseren Versuchen zu ein und derselben Mononitroverbindung.

Zur Darstellung wurde das oben erwähnte *p*-Phenanthrolinnitrat mit einem Gemisch der zehnfachen Menge konzentrierter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure übergossen und auf dem Wasserbade zwei Stunden erhitzt. Durch Eis wird ein gelbes Pulver ausgefällt. Krystallisation aus Alkohol ergibt gelbe, bei 301—303° schmelzende Nadelchen. Die Substanz krystallisiert mit $\frac{1}{2}$ Molekül Wasser.

0.1040 g Sbst.: 0.2263 g CO₂, 0.0376 g H₂O. — 0.1484 g Sbst.: 22 ccm N (19°, 720 mm).

C₁₃H₉N₃O₃ + $\frac{1}{2}$ H₂O. Ber. C 59.09, H 3.78, N 15.91.

Gef. » 59.34, » 4.01, » 16.13.

Sie ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich, ist schwach basisch und löst sich in verdünnten Säuren selbst in der Wärme nur wenig. Sie bildet ein bei 225° schmelzendes, schwer lösliches, gelbes Pikrat und ein in braunen festen Körnern krystallisierendes Platinsalz.

Die Stellung der Nitrogruppe ergibt sich vorerst aus den Versuchen von H. Decker¹⁾ über die Nitrierung des 1-Methyl-2-chinolons, welches in die 6-Stellung orientiert. Da letztere im Phenanthrolinkerne in den zweiten Pyridinkern eingreift, so bleibt für die Nitrogruppe nur noch die 5- resp. 6-Stellung übrig, nachdem durch die

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. **64**, 95 [1901].

bisherigen Erfahrungen eine Nitrierung des Pyridinrings im Chinolin-kern in allen Fällen ausgeschlossen erscheint.

5-Amino-1-methyl-*p*-phenanthrolon-(2).

Der Nitrokörper zeichnet sich durch seine äußerst leichte Reduzierbarkeit mit Schwefelammonium aus.

5 g Nitromethylphenanthrolon wurden in 100 ccm mit Ammoniak gesättigtem Alkohol fein verteilt aufgeschwemmt und in der Kälte Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Bei nachfolgendem Erwärmen auf dem Wasserbade tritt bald dunkelrote Färbung und vollständige Lösung ein. Nach ca. einer Stunde wird von dem ausgeschiedenen Schwefel abfiltriert und die Lösung auf das halbe Volumen gebracht. Beim Erkalten scheidet sich das braunrot gefärbte Aminoderivat aus. Durch Krystallisation aus Wasser erhält man lange braungelbe, zu Büscheln vereinigte Nadeln, die bei 250° schmelzen. Sie enthalten zwei Moleküle Wasser.

0.9360 g Subst.: 0.1320 g H₂O (bei 110°) — 0.1642 g Subst.: 0.3609 g CO₂, 0.0844 g H₂O.

C₁₃H₁₁N₃O + 2H₂O. Ber. C 59.77, H 5.75, H₂O 13.79.
Gef. » 59.95, » 5.71, » 14.1.

Das Amino-methyl-*p*-phenanthrolon-(2) ist schwer löslich in Äther, Ligroin und Benzol, leicht löslich in Alkohol und Wasser.

Mit Säuren gibt es rot gefärbte Salze, durch einen großen Überschuß an Säure werden deren Lösungen gelb.

Das Chlorhydrat wurde durch Versetzen einer wäßrigen Lösung des Aminokörpers mit wenig Salzsäure beim Erkalten in prächtigen roten Nadeln erhalten. In Alkohol ziemlich schwer löslich, leichter in Wasser. Zersetzt sich über 300°

0.2490 g Subst. verloren im Vakuum über konz. Schwefelsäure 0.0419 g H₂O. — 0.1384 g Subst.: 0.0632 g AgCl.

C₁₃H₁₁N₃O.HCl + 3 H₂O. Ber. 3 H₂O 17.12, Cl 11.23.
Gef. » 16.83, » 11.18.

Die rote Lösung wird durch Zusatz von konzentrierter Salzsäure gelb gefärbt. Ein krystallisiertes neutrales Salz konnte nicht gewonnen werden.

Das Acetylderivat erhält man beim Kochen mit Essigsäureanhydrid. Aus Benzol-Essig krystallisieren zu festen Büscheln vereinigte seidenglänzende Nadeln, die bei 280° schmelzen und mit Molekül Eisessig krystallisieren.

0.2162 g Subst.: 0.4944 g CO₂, 0.1040 g H₂O.

C₁₅H₁₃N₃O₂ + CH₃COOH. Ber. C 62.38, H 5.19.
Gef. » 62.22, » 5.39.

Das Pikrat fällt aus der alkoholischen Lösung als schwer lösliches dunkelrotes Pulver aus. Zersetzt sich bei 263°.

Oxydation der Dihaloidmethylate zu 1.1'-Dimethyl-*p*-phenanthrolindion-(2.2') (Formel II, S. 2612).

Das Dijodmethylat des *p*-Phenanthrolins gibt in wäßriger konzentrierter Lösung mit Kalilauge augenblicklich eine dunkelrote Färbung und scheidet nach kurzer Zeit ein schmutziggroßes, öliges Harz ab, das nicht zu reinigen war. Fügt man dagegen Kaliumferricyanidlösung zu, so bleibt die Flüssigkeit gelb gefärbt und es bildet sich ein fein krystallinischer Niederschlag.

Die Oxydation wurde in ähnlicher Weise wie diejenige des Monojodmethylates geleitet.

10 g Dijodmethylatlösung wurde bei gewöhnlicher Temperatur allmählich einer Auflösung von 30 g Ferricyankalium in 450 ccm Wasser zugetropft. Tritt nach einiger Zeit eine Trübung und Ausscheidung eines braunroten Produktes ein, so wird in kleinen Portionen Alkali zugegeben, was zuerst eine merkliche Aufhellung der Farbe und schließlich Krystallisation prachtvoller glitzernder Nadelchen hervorruft. Nach mehreren Stunden wird abgesaugt, ausgewaschen und aus heißem Wasser umkrystallisiert. Die Substanz schmilzt über 320°, enthält vier Moleküle Krystallwasser, die beim Erhitzen auf 110–120° vollständig entweichen. Wasserfrei ist der Körper sehr hyproskopisch. Trotz aller Vorsicht wurden stets nur Zahlen erhalten, die auf mehr oder weniger Krystallwasser schließen lassen.

0.8765 g Sbst.: 0.1957 g H₂O. — 3.000 g Sbst.; 0.6970 g H₂O.

C₁₄H₁₂N₂O₂ + 4 H₂O. Ber. 4 H₂O 23,08. Gef. 23 23, 23,24.

0.1410 g Sbst. 0.3437 g CO₂, 0.0727 g H₂O — 0.1245 g Sbst. 0.3101 g CO₂, 0.0654 g H₂O — 0.1895 g Sbst. 0.4807 g CO₂, 0.0920 g H₂O — 0.1163 g Sbst. 11 8 ccm N (23° 734 mm) — 0.1297 g Sbst. 12.8 ccm N (26° 725 mm) — 0.1743 g Sbst.: 18.4 ccm N (25° 723 mm).

C₁₄H₁₂N₂O₂.

Ber. C 70.00, H 5.00, N 11.67.

Gef. » 66.45, 67.92, 69.18, » 5.72, 5.83, 5.35, » 11.14, 11.12, 11.12.

Ein über konzentrierter Schwefelsäure im Vakuum getrocknetes Präparat ergab Zahlen für C₁₄H₁₂N₂O₂ + 3 H₂O.

0.2653 g Sbst.: 0.5548 g CO₂, 0.1446 g H₂O.

C₁₄H₁₂N₂O₂ + 3 H₂O. Ber. C 57.15, H 6.12.

Gef. » 57.18, » 6.05.

Das Dimethyl-*p*-phenanthrolindion ist schwer löslich in Benzol, Toluol und Alkohol, etwas leichter löslich in Chloroform und Aceton. Die Lösungen sind gelblich gefärbt und geben dicke feste Spieße von derselben Farbe. Das Produkt löst sich leicht in heißem Wasser mit

gelber Farbe und schöner grüner Fluorescenz. In kaltem Wasser ist es unlöslich. Die Mutterlaugen sind wasserhell. Salze konnten nicht erhalten werden.

Die Untersuchung über diese Derivate und die *m*- und *o*-Phenanthrolinreihe werden fortgesetzt.

Genf, Mai 1909. Chemisches Institut der Universität.

