

## 89. J. Sielisch und R. Sandke: Über das Vorkommen des Phenanthridins im Steinkohlenteer.

[Aus d. Zentral-Laborat. d. Rütgerswerke A.-G., Berlin.]

(Eingegangen am 14. Februar 1933.)

Nachdem das Acridin, das Stickstoff-Isologe<sup>1)</sup> des Anthracens, bereits im Jahre 1870 im Steinkohlenteer aufgefunden wurde, durfte mit großer Wahrscheinlichkeit auch mit dem Vorkommen des bisher nur synthetisch erhaltenen Phenanthridins, des stickstoff-haltigen Analogons des Phenanthrens, gerechnet werden.

Es ist Hrn. Dr. E. Theobald im Laboratorium der Fabrik Erkner der Rütgerswerke A.-G. gelungen, aus dem Basen-Gemisch des Anthracen-Öles einen Körper zu isolieren, den er nach seinem Schmelzpunkt, der Fluoreszenz der verdünnten salzsauren Lösung und nach dem Schmelzpunkt des Quecksilberdoppelsalzes als Phenanthridin ansprach. Er arbeitete folgendermaßen: Das Basen-Gemisch wurde in bekannter Weise durch Ausziehen mit verd. Schwefelsäure, Klardämpfen und Ausfällen mit Natronlauge erhalten. Durch Destillation konnten harzartige Bestandteile abgetrennt werden, und es wurde so eine Basen-Fraktion mit dem Siede-Intervall 200—340° bei Atmosphärendruck erhalten, deren spez. Gew. 1.12 bei 20° betrug. 35 kg dieses Basen-Gemisches wurden durch Destillation mit einer 1-m-Elsner-Kolonne, die mit Prym-Ringen gefüllt war, im Vakuum bei 4 mm in Fraktionen von je 1 kg zerlegt, wobei die Destillation so langsam geleitet wurde, daß jede Fraktion gleichmäßig in 2 Stdn. überging. Die Fraktionen 15—26 schieden bei gewöhnlicher Temperatur beim Stehen Acridin in Krystallen ab. Letztere wurden abgeschleudert und darauf unter 300 Atm. gepreßt, wobei 1.9 kg Roh-acridin erhalten wurden. Die Mutterlaugen, die Vorfraktionen 13 und 14, sowie die Nachfraktionen 27 und 28 wurden vereinigt; die so erhaltenen rund 14 kg wurden unter den gleichen Bedingungen nochmals fraktioniert. Aus den erhaltenen 14 Fraktionen schieden die Fraktionen 5—12 Acridin ab (nach entsprechender Aufarbeitung rund 1 kg). Die Fraktionen 4 und 13, sowie die Mutterlaugen von den Fraktionen 5—12 (Gesamtgewicht rund 9 kg) wurden abermals im Vakuum fraktioniert, wobei aber jetzt 1/2-kg-Fraktionen in je 1 Stde. aufgefangen wurden. Von den erhaltenen 18 Fraktionen ergaben die Fraktionen 4—13 Krystall-Abscheidungen, die nach dem Abschleudern und Pressen 300 g Roh-acridin lieferten.

Aus der Fraktion 15 der dritten Destillation, die anfangs flüssig blieb, schieden sich im Laufe eines halben Jahres allmählich Krystall-Drusen ab, die schon äußerlich von den Nadeln des Acridins verschieden waren. Sie wurden abgenutscht und 2-mal aus Benzol-Benzin (3:2) umgelöst: 50 g nunmehr farbloser Krystalle vom konstanten Schmp. 106° (in der Literatur für Phenanthridin angegeben 104°).

Um das Vorliegen von Phenanthridin sicher zu begründen, prüften wir zunächst die Einheitlichkeit des Materials durch fraktionierte Krystallisation von 6 g aus wenig 96-proz. Alkohol. Das 1. Krystallisat (5 g) besaß den Schmp. 106.0°, das 2. Krystallisat (0.6 g) schmolz bei 105.0—105.5°, der Rückstand aus der Mutterlauge bei 100—102°, nach 2-maligem Umlösen aus Benzol-Benzin bei 105.0°. Hiernach war das Material als weitgehend einheitlich anzusprechen.

0.1565 g Sbst. (1. Krystallisat): 0.5002 g CO<sub>2</sub>, 0.0730 g H<sub>2</sub>O. — 0.1458 g Sbst.: 0.4669 g CO<sub>2</sub>, 0.0686 g H<sub>2</sub>O. — 0.1754 g Sbst.: 12.3 ccm N (20°, 767 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>N. Ber. C 87.15, H 5.03, N 7.82. Gef. C 87.17, H 5.22, N 7.73.

<sup>1)</sup> Zur Bezeichnungswiese vergl. Fries u. Finck, B. 41, 4271 [1908].

Diese Werte stimmen nun auf  $C_{13}H_9N$ , eine Bruttoformel, wie sie dem Phenanthridin, dem Acridin und deren Isomeren zukommt. Eine besondere Unsicherheit lag ferner darin, daß wir den Sdp. der neuen Teerbase zu  $349^0$  ( $769$  mm) fanden, während der Sdp. des Phenanthridins zu über  $360^0$  angegeben ist. Zur Charakterisierung der Base studierten wir deshalb noch die folgenden Derivate:

Quecksilberdoppelsalz, nach Pictet und Ankersmit<sup>2)</sup> dargestellt. Der Schmp. des Phenanthridin-Doppelsalzes wird von den genannten Autoren zu  $190^0$  bzw.  $197^0$  (korr.) angegeben. Unser Quecksilberdoppelsalz bildete feine, weiße Nadelchen, die nach Sinterung bei  $190^0$  ein Schmelzintervall von etwa  $195$ — $207^0$  besaßen.

Das Jodmethylat, ebenfalls nach Pictet und Ankersmit (l. c.) hergestellt, erhielten wir in gelben Nadeln mit dem Schmp.  $204.5^0$ , während für das Jodmethylat des Phenanthridins der Schmp. zu  $199$ — $201^0$  bzw.  $202^0$  angegeben wird.

Die Oxydation der neuen Teerbase mit Chlorkalk nach Pictet und Patry<sup>3)</sup> lieferte uns ein weißes Krystallisat, das stark chlor-haltig war und den Schmp.  $283$ — $288^0$  hatte. Durch Umkrystallisieren aus viel Alkohol wurden chlor-haltige Produkte vom Schmp.  $300$ — $303^0$  bzw. Schmp.  $270$ — $273^0$  erhalten; Phenanthridon konnte nicht gefaßt werden.

Unsere bisherigen Beobachtungen standen somit nicht in befriedigender Übereinstimmung mit den in der Literatur für Phenanthridin angegebenen Daten. Eine sichere Entscheidung glaubten wir nur dadurch herbeiführen zu können, daß wir die neue Teerbase einem direkten Vergleich mit synthetisch hergestelltem Phenanthridin unterzogen. Letzteres stellten wir aus Phenanthren nach Graebe und Wander<sup>4)</sup> dar; durch Vergleich des synthetischen Produktes bzw. seiner Derivate mit der neuen Teerbase und ihren Derivaten konnten wir die Identität der beiden Basen feststellen: 1) Schmp. der beiden Basen, sowie Misch-Schmp.:  $106^0$ ; 2) Sdp. auch des synthetischen Phenanthridins  $349^0$  ( $769$  mm). 3) Das Quecksilberdoppelsalz (Schmp. zu  $190^0$  bzw.  $197^0$  (korr.) angegeben) entsprach völlig dem der Teerbase: Schmelzintervall nach Sinterung bei  $190^0$ , etwa  $195$ — $207^0$ . 4) Schmp. des Phenanthridin-Jodmethylates (zu  $199$ — $201^0$  bzw.  $202^0$  angegeben)  $204.5^0$  in Übereinstimmung mit dem des Jodmethylats der Teerbase. 5) Die Oxydation des synthetischen Phenanthridins mit Chlorkalk führte auch hier nicht zum Phenanthridon, sondern ergab die gleichen chlor-haltigen Produkte, wie sie bei der Teerbase beschrieben wurden. Die Angaben der Literatur über Phenanthridin müssen also entsprechend berichtigt werden.

Was die Überführung des Phenanthridins in Phenanthridon mit Chlorkalk angeht, so glauben wir nicht berechtigt zu sein, die Beobachtungen von Pictet und Patry (l. c.) in vollem Maße als unzutreffend hinzustellen, da bekanntermaßen verschiedene Muster Chlorkalk auch verschieden reagieren können, indem in einem Falle die chlorierende, in einem anderen Falle die oxydierende Wirkung in den Vordergrund tritt. Wir selbst verwendeten Chlorkalk D. A.-B. 6.

Nachdem nunmehr kein Unterschied in dem Verhalten von synthetischem Phenanthridin und der neuen Teerbase besteht, ist somit das Vorkommen des Phenanthridins im Steinkohlenteer erwiesen.

<sup>2)</sup> B. **22**, 3342 [1889]; A. **266**, 147 [1891].

<sup>3)</sup> B. **26**, 1964 [1893].

<sup>4)</sup> A. **276**, 248 [1893].