

BERND EISTERT und GERHARD FINK¹⁾

Reaktionen von α -Dicarbonylverbindungen und Chinonen mit Diazoalkanen, IV²⁾

Einige Versuche mit Phenanthrolinchinonen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken
(Eingegangen am 14. April 1962)

4.7-Phenanthrolinchinon-(5.6) (III) bildet mit Methanol oder Äthylenglykol Bis-Halbketale vom Typus IV und mit ätherischer Diazomethanlösung in Gegenwart von Methanol oder Nitromethan als isolierbare Hauptprodukte ein Mono- und ein Bis-Epoxyd VI bzw. VII. Auch aus dem 1.7-Phenanthrolinchinon-(5.6) (XII) wurde mit Diazomethan in Äther/Methanol ein Bis-Epoxyd erhalten.

Vorbemerkung: Aus einer Korrespondenz mit Herrn Prof. Dr. A. SCHÖNBERG, Berlin, ergab sich, daß er im Rahmen seiner Arbeiten über Reaktionen von α -Dicarbonylverbindungen und *o*-Chinonen mit verschiedenen Diazoalkanen, über die er demnächst berichten wird, auch die beiden Phenanthrolinchinone III und XII mit Diazomethan umsetzen ließ, wobei die beiden Bis-Epoxyde erhalten wurden, die bereits in der damals noch nicht veröffentlichten Dissertation G. FINK¹⁾ beschrieben wurden. Herr Kollege A. SCHÖNBERG war so freundlich, diese von seinem Mitarbeiter Herrn K. JUNGHANS ausgeführten Versuche in seiner Publikation zu streichen. In unserer vorliegenden Arbeit ist an den entsprechenden Stellen angemerkt (Fußnotenhinweise⁸⁾), welche Versuche auch Herr K. JUNGHANS — mit dem gleichen Ergebnis — ausgeführt hat.

Bei der Einwirkung von Diazomethan auf Phenanthrenchinon entsteht als Hauptprodukt das Mono-Epoxyd I^{3,4)}, das sich mit Borfluorid-ätherat zum 3.4;5.6-Dibenzosalicylaldehyd (II) isomerisieren läßt⁴⁾. Im folgenden berichten wir über Versuche mit Diaza-Analogen des Phenanthrenchinons, und zwar hauptsächlich mit dem 4.7-Phenanthrolinchinon-(5.6) (III) und orientierende Versuche mit dem 1.7-Isomeren XII.

III und XII wurden erstmals von J. DRUEY und P. SCHMIDT⁵⁾ hergestellt. Im Versuchsteil berichten wir über einige Erfahrungen, die wir bei der Übertragung der in Patentschriften⁶⁾ niedergelegten Synthese auf Laboratoriumsverhältnisse machten. Hier sei zunächst noch auf einige weitere Beobachtungen eingegangen, über die die genannten Autoren nichts verlautbart haben:

Das Phenanthrolinchinon III fällt aus heißer methanolischer Lösung bei raschem Abkühlen und Einengen in orangegelben Kristallen aus, deren Analyse gut auf die Formel III stimmt. Bei langsamem Kristallisieren erhielten wir farblose, doppeltbrechende Prismen, die unter Feuchtigkeitsausschluß einige Tage haltbar waren. Sie wiesen einen Gehalt von

¹⁾ Aus der Dissertat. G. FINK, Univ. Saarbrücken 1959.

²⁾ III. Mittel.: B. EISTERT und R. MÜLLER, Chem. Ber. 92, 2071 [1959].

³⁾ F. ARNDT, J. AMENDE und W. ENDER, Mh. Chem. 59, 210 [1932].

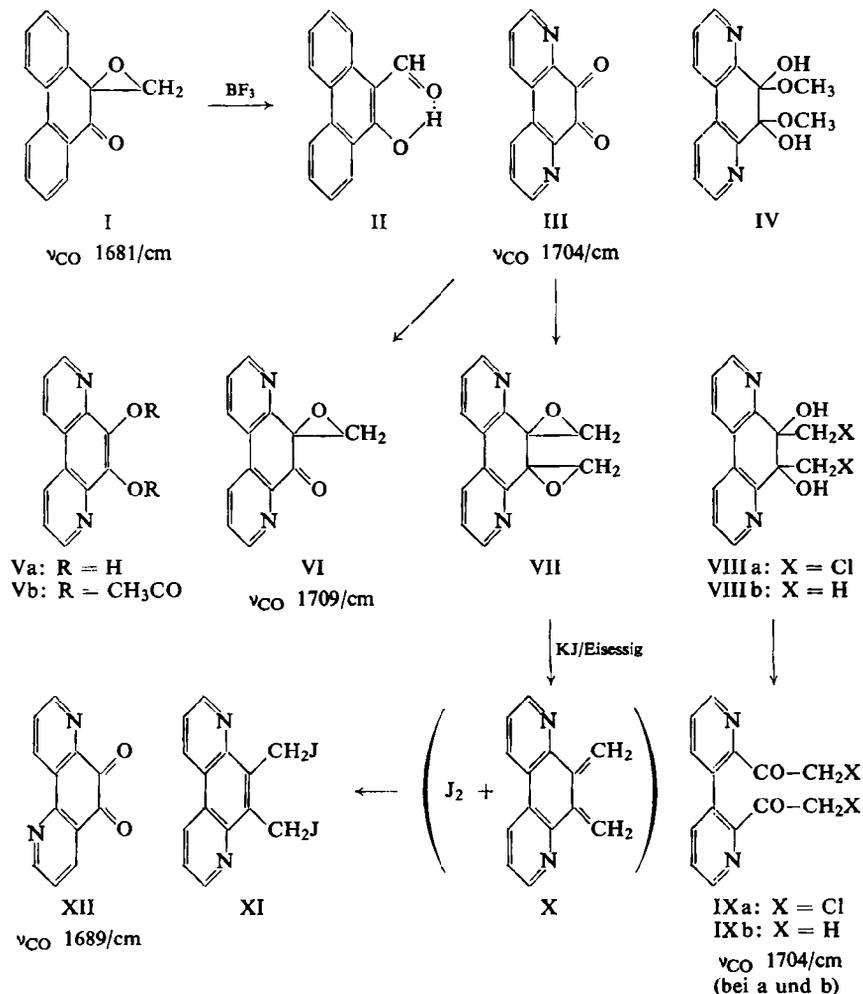
⁴⁾ B. EISTERT, G. FINK und R. WOLLHEIM, Chem. Ber. 91, 2710 [1958].

⁵⁾ Helv. chim. Acta 33, 1080 [1950].

⁶⁾ CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, BASEL (J. DRUEY und P. SCHMIDT), Amer. Pat. 2640830 (2. 6. 1953), C. A. 48, 3400 [1954]; 2706197 (12. 4. 1955), C. A. 49, 8334a [1955]; und 2755281 (17. 7. 1956), C. A. 51, 2878^f [1957].

2 Methanol-Molekeln auf, den sie i. Vak. bei 100° unter Rückbildung von gelbem III abgaben. Das IR-Spektrum des farblosen Methanol-Addukts zeigte nicht mehr die CO-Bande des reinen III bei 1704/cm, dafür aber eine kräftige OH-Bande bei 3450/cm. Es handelt sich demnach um das Bis-Halbketal IV.

Ein analoges Additionsprodukt konnten wir aus III und Äthylenglykol erhalten. Da es annähernd die Zusammensetzung 1:1 zeigte, dürfte es sich um ein cyclisches Bis-Halbketal, also um ein Dioxanderivat handeln⁷⁾. Es blieb beim Kochen mit Benzol unverändert, verlor aber beim Kochen mit Wasser oder beim Erhitzen über ca. 160° das addierte Glykol.



Bei der katalytischen Hydrierung des Chinons III, die nach J. DRUEY und P. SCHMIDT⁵⁾ unter Aufnahme von 1 Mol. H₂ das farblose Va liefert, machten wir die Beobachtung, daß die erste Hälfte der berechneten H₂-Menge sehr rasch aufgenommen

⁷⁾ Über ein cyclisches Bis-Halbketal aus Diacetyl und Glycerin s. O. NEUNHOEFFER und H. PAUL, J. prakt. Chem. [4] 4, 257 [1957].

wurde, wobei rote Kristalle ausfielen, die sich erst allmählich unter Aufnahme der zweiten Hälfte H_2 in das farblose Va umwandelten. Es handelt sich bei den roten Kristallen um das *Chinhydron*, das sich auch einerseits leicht beim Stehenlassen des Hydrochinons Va an der Luft, andererseits aus dem Chinon III beim Erwärmen mit wäßriger Kaliumjodidlösung (unter Freisetzung von Jod), ja sogar beim Kochen von III mit Äthanol (anstelle des erwarteten Bis-Halbketals analog IV) bildet. Auch beim Erwärmen von III mit Hydrazinhydrat in Pyridin färbte sich das Gemisch unter N_2 -Entwicklung rot.

Aus alkalischen Lösungen des Hydrochinons Va scheiden sich an der Luft rasch dunkelgrüne Flocken aus, bei denen es sich um das entspr. Alkalisalz des Semichinons handeln dürfte. Man erhält sie auch als Nebenprodukt bei der Synthese von III (s. Versuchsteil). Aus Va wurde mit Acetanhydrid ein Diacetylderivat Vb hergestellt.

Beim Übergießen einer Suspension des Chinons III in wasserfreiem Äther oder Dioxan mit einer destillierten, absol.-ätherischen Diazomethanolösung trat keine merkliche Umsetzung ein. Erst bei Zusatz von ca. 10% absol. Methanol erfolgte mäßige N_2 -Entwicklung, wobei der Bodenkörper allmählich in Lösung ging. Man erhielt als Hauptprodukt ein hellgelbes Produkt, das eine CH_2 -Gruppe mehr enthielt als III. Sein IR-Spektrum zeigt bei 1709/cm eine ausgeprägte CO-Bande. Nach den unten zu beschreibenden Reaktionen handelt es sich um das I-analoge *5,5'-Oxido-5-methyl-5,6-dihydro-4,7-phenanthrolin-on-(6)* (VI). Als Nebenprodukt entstand eine Verbindung, die zwei CH_2 -Gruppen mehr enthielt als das Chinon III, und die sich als das Bis-Epoxyd VII erwies. Letzteres bildet sich als Hauptprodukt, wenn man eine Lösung des Chinons III in heißem Methanol abkühlte und dann erst ätherische Diazomethanolösung zusetzte⁸⁾, oder wenn man das Bis-Halbketal IV als Ausgangsstoff verwendete.

Versuche, das Mono-Epoxyd VI mit Borfluorid-ätherat zum Dipyrido-salicylaldehyd zu isomerisieren (vgl. I \rightarrow II), schlugen fehl. Auch mit Phenylhydrazin entstand kein definiertes Produkt. Mit Chlorwasserstoff in Äthanol oder in Eisessig bildet sich nicht das erwartete Chlorhydrin, sondern das rote Chinhydron. Dabei wird anscheinend die CH_2 -Gruppe als Formaldehyd abgespalten. Diese Spaltung erfolgte sogar mit Benzoylchlorid in Pyridin, ohne daß dabei ein Benzoylderivat des Hydrochinons Va gefaßt werden konnte. Das Epoxyd VI gab mit methanol. $FeCl_3$ -Lösung, besonders beim Erwärmen, allmählich eine grüne Farb-reaktion, jedoch mit Kupfer(II)-acetatlösung keine Kupferkomplexverbindung.

Das Bis-Epoxyd VII ließ sich mit Chlorwasserstoff in Äthanol oder Eisessig, ja sogar schon mit wäßr. Salzsäure (hier im Einschlußrohr) glatt in ein Bis-Chlorhydrin VIIIa umwandeln⁸⁾. Es entstand auch bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches aus VII und Benzoylchlorid in Pyridin, anscheinend infolge leichter Verseifbarkeit des primär gebildeten Bis-Benzoylderivats von VIIIa. Seine Konstitution ergab sich daraus, daß es sich mit Blei(IV)-acetat in absol. Benzol⁹⁾ zum *2,2'-Bis-chloracetyl-bipyridyl-(3,3')* (IXa) spalten ließ, das, im Gegensatz zu VII und VIII, eine kräftige CO-Bande (bei 1704/cm) im IR-Spektrum zeigt.

Durch Lithiumalanat ließ sich das Bis-Epoxyd VII zum Glykol VIIIb reduzieren, das bei der Spaltung mit Blei(IV)-acetat das *2,2'-Diacetyl-bipyridyl-(3,3')* (IXb)

⁸⁾ Dieser Versuch wurde auch von A. SCHÖNBERG und K. JUNGHANS ausgeführt (s. Vorbermerkung).

⁹⁾ R. CRIEGEE, L. KRAFT und B. RANK, Liebigs Ann. Chem. 507, 195 [1933].

(ν_{CO} 1704/cm) lieferte. Letzteres bildete, im Gegensatz zu IXa, ein Bis-Semicarbazon. Beim Versuch einer Synthese des Glykols VIIIb aus dem Chinon III mit 2 Moll. Methylmagnesiumbromid wurde III vorzugsweise zum Chinhydron reduziert.

Eine Lösung von Kaliumjodid in Eisessig wurde durch VII reduziert. Anstelle des erwarteten¹⁰⁾ 5.6-Bis-methylen-Derivats X wurde dabei eine jodhaltige Verbindung gewonnen, die durch „1.4-Addition“ von Jod an X entstanden sein könnte und der demnach die Formel XI zukäme; der Jodgehalt der (schwer verbrennbaren) Verbindung wurde allerdings etwas zu niedrig gefunden.

Bei der Umsetzung einer methanolischen Lösung des mit III isomeren 1.7-Phenanthrolin-chinons-(5.6) (XII) mit ätherischer Diazomethanlösung wurde als Hauptprodukt eine Verbindung erhalten, die zwei CH_2 -Gruppen mehr enthielt als XII und im IR-Spektrum keine CO-Bande mehr aufwies. Sie ließ sich in ein Bis-Chlorhydrin (analog VIIIa) umwandeln und war demnach das Bis-Epoxyd (analog VII)⁸⁾. Da uns nur eine geringe Menge XII zur Verfügung stand, haben wir damit vorerst keine weiteren Versuche angestellt.

Die leichte Bildung von Bis-Epoxyden aus den Diazaphenanthrenchinonen III und XII erscheint uns bemerkenswert; sie dürfte durch die gleichen konstitutionellen Faktoren verursacht sein, die auch die (bei III nachgewiesene) Bildung von Bis-Halbketalen begünstigen.

Wir danken auch an dieser Stelle der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, Bad Godesberg, und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, Düsseldorf, für die Förderung unserer Arbeiten. Den Herrn Dr. J. DRUEY und Dr. P. SCHMIDT von der CIBA Aktiengesellschaft, Basel, verdanken wir eine Probe 4.7-Phenanthrolinchinon-(5.6), den Werken der deutschen chemischen Industrie weitere wertvolle Chemikalien.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

4.7-Phenanthrolinchinon-(5.6) (III) wurde nach J. DRUEY und P. SCHMIDT⁶⁾ aus 4-Nitro-2-methoxy-anilin in 4 Stufen hergestellt, wobei sich die folgenden Änderungen als nützlich erwiesen:

In der 1. Stufe, bei der das 4-Nitro-2-methoxy-anilin einer Skraup'schen Synthese unterworfen wird, erhielten wir das 6-Nitro-8-methoxy-chinolin in 65–75% Ausbeute, wenn wir die Kondensation mit Glycerin in Schwefelsäure und Arsensäure bei 130–135° ausführten (bei höheren Temperaturen schäumt die Masse zu stark). Bei Verwendung von *m*-Nitro-benzolsulfonsäure statt Arsensäure als Oxydationsmittel wurden nur ca. 50% der theoretischen Ausbeute erhalten.

Die 2. Stufe, die Reduktion zum 6-Amino-8-methoxy-chinolin, ließ sich am bequemsten mit Adams-Katalysator ausführen, worauf das Amin über das Hydrochlorid gereinigt wurde:

0.5 g Platin(IV)-oxid nach ADAMS wurden in wenig Methanol vorhydriert. Man gab die Suspension von 58.0 g Nitroverbindung in 300 ccm Methanol hinzu und hydrierte in der Schüttelente, wobei unter anfangs lebhafter Wärmeentwicklung nach 2 Stdn. die berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen war. Nach Abfiltrieren des Katalysators fügte man überschüss. 4*n* methanol. HCl hinzu, stellte einige Zeit in den Eisschrank und saugte das ausgefallene Hydrochlorid ab. Es wurde nach dem Auswaschen (mit wenig eiskaltem Methanol) getrocknet, dann in wenig Wasser gelöst und das Amin durch Natronlauge ausgefällt. Ausb. 36.1 g (73% d. Th.). Aus Essigester feine, silberglänzende Blättchen, Schmp. 168°.

¹⁰⁾ S. BODFORSS, Ber. dtsh. chem. Ges. 49, 2795 [1916].

Für die 3. Stufe, eine weitere Skraupsche Chinolinsynthese, erwies sich die Verwendung von *m*-Nitro-benzolsulfonsäure als Oxydationsmittel¹¹⁾ als vorteilhafter:

24 g *6-Amino-8-methoxy-chinolin*, 200 g 66-proz. Schwefelsäure, 30 g *Glycerin* und 22 g *m-nitrobenzolsulfonsaures Natrium* wurden unter Rühren 3 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten goß man auf 500 g Eis, filtrierte die braune Lösung, neutralisierte mit festem Natriumcarbonat und stellte sie dann mit 10*n* NaOH auf pH 10 ein. Das abgeschiedene Öl wurde mit Chloroform aufgenommen, die wäßr. Schicht nochmals mit Chloroform ausgeschüttelt, die vereinigten Chloroformschichten über Natriumsulfat getrocknet, das Chloroform vorsichtig abdestilliert, der zähe, harzige Rückstand zur Entfernung von Chloroformresten noch 2mal mit etwas Methanol aufgenommen und dieses jeweils wieder abdestilliert (andernfalls tritt bei der anschließenden Vak.-Destillation sehr störendes Schäumen ein!). Unter 0.1 Torr ging bei 200–201° ein rotgelbes Öl über, das im Kühler erstarrte. Ausb. durchweg etwas über 40% d. Th. Für die Weiterverarbeitung (4. Stufe) erwies sich das so erhaltene *5-Methoxy-4.7-phenanthrolin* als hinreichend rein.

Die 4. Stufe, die Oxydation der Methoxyverbindung zum *4.7-Phenanthrolinchinon*-(5.6), wurde nach den Lit.-Angaben⁵⁾ ausgeführt, jedoch wurde die orangefarbene, saure Reaktionslösung nicht mit Natronlauge, sondern mit festem Natriumcarbonat neutralisiert. Man unterbricht die Zugabe des Natriumcarbonats zur lebhaft gerührten sauren Lösung, sobald der ausfallende Niederschlag nicht mehr gelb ist, sondern grünschwarz wird. Man saugt ab und wäscht mit heißem Wasser. Ausb. 90% d. Th.

Bis-Methanol-Addukt des 4.7-Phenanthrolinchinons-(5.6): Aus der Lösung des Chinons in *Methanol* fielen bei langsamem Erkalten farblose, doppeltbrechende Prismen aus, die sich beim Stehenlassen an der Luft oder beim Erwärmen gelb färbten. Schmp. 295–298° (Zers.). Sie wurden vor der Analyse 24 Stdn. bei Raumtemp. über konz. Schwefelsäure von anhaftendem *Methanol* befreit.

$C_{12}H_6N_2O_2 \cdot 2 CH_3OH$ (274.3) Ber. C 61.29 H 5.15 N 10.21 Gef. C 61.41 H 4.87 N 10.18

1.8954 g des *Bis-Methanol-Addukts* verloren nach 6 Stdn. bei 100°/0.1 Torr 0.4388 g an Gewicht. Ber. 23.2, gef. 23.4.

Das gelbe, methanolfreie Chinon wurde ebenfalls analysiert:

$C_{12}H_6N_2O_2$ (210.2) Ber. C 68.57 H 2.88 N 13.33 Gef. C 68.30 H 2.93 N 13.30

Äthylenglykol-Addukt des 4.7-Phenanthrolinchinons-(5.6): 1.3 g methanolfreies Chinon wurden unter Erwärmen in 2 ccm bidestilliertem *Äthylenglykol* gelöst. Beim Erkalten schied sich aus der gelben Lösung ein farbloser, feinkörniger Niederschlag aus, der abgesaugt und mit wenig *Äthanol* und *Äther* gewaschen wurde.

$C_{12}H_6N_2O_2 \cdot C_2H_6O_2$ (272.3) Ber. C 61.76 H 4.44 N 10.29 Gef. C 60.68 H 4.56 N 10.10

Das Präparat enthielt also noch etwas überschüss. Glykol.

Ab 150–155° Gelbfärbung; der Zers.-P. lag, wie der von III, bei 295°. Die Kristalle blieben beim Kochen mit Benzol farblos und ungelöst. In heißem Wasser mit gelber Farbe löslich; beim Erkalten schied sich III aus.

Katalyt. Hydrierung des Chinons III: Nach J. DRUEY und P. SCHMIDT⁵⁾ wurden 2 g des 24 Stdn. bei 110° getrockneten Chinons in 250 ccm heißem *Methanol* gelöst; nach dem Abkühlen gab man 2 g Raney-Nickel hinzu. Dabei färbte sich die Lösung sofort rot. Man hydrierte bei Raumtemperatur, wobei bereits nach 15 Min. die Hälfte der für die Reduktion zu Va benötigten Menge H₂ aufgenommen war und sich *roströte* Kristalle des *Chinhydrans* (Schmp. 243–244°) ausschieden. Sie wurden beim Weiterhydrieren farblos; die zweite Hälfte

¹¹⁾ I. G. FARBENINDUSTRIE A.G. (Erf. M. A. KUNZ, G. KOCHENDOERFER und K. KÖBERLE) Dtsch. Reichs-Pat. 609 383 (24. 1. 1935), C. 1935 I, 3714.

H₂ war nach ca. 60 Min. aufgenommen. Man gab noch 500 ccm Methanol hinzu, kochte auf und filtrierte heiß unter N₂ vom Katalysator ab. Beim Erkalten schied sich das 5.6-Dihydroxy-4.7-phenanthrolin (Va) in farblosen Blättchen aus. Sie wurden an der Luft, auch im trockenen Zustand, rasch rot. Schmp. 243–244°. Mit Natronlauge bildete Va an der Luft rasch dunkelgrüne Flocken; das Chinhydron gab diese auch unter Luftausschluß sofort.

5.6-Diacetoxy-4.7-phenanthrolin (Vb): Aus dem Hydrochinon durch Erwärmen mit Acetanhydrid. Farblose Kriställchen, Schmp. 266–268° (aus Chloroform)¹²⁾.

C₁₆H₁₂N₄O₄ (296.2) Ber. C 64.8 H 4.09 N 9.45 Gef. C 64.8 H 4.12 N 9.22

Umsetzungen des Chinons III mit Diazomethan

a) 3 g feingepulvertes III wurden in 150 ccm absol. Äther suspendiert. Da bei Zugabe von überschüssiger dest. ätherischer Diazomethanlösung keine merkliche N₂-Entwicklung erfolgte, fügte man 35 ccm absol. Methanol hinzu. Die sofort einsetzende Reaktion war nach 24 Stdn. beendet. Aus der dunkelbraunen Lösung hatten sich 2 g braungrauer Kriställchen (Schmp. 166–167°) ausgeschieden, die abgesaugt wurden (Mono-Epoxyd VI). Beim Einengen der Mutterlauge erhielt man 0.2 g derbe, in Methanol relativ schwerlösliche Kristalle vom Zers.-P. 212° (Bis-Epoxyd VII) und 0.1 g in Methanol leicht lösliche Anteile vom Schmp. ca. 170°. Die niedrig schmelzenden Reaktionsprodukte lieferten nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol und Dioxan 0.35 g hellgelbe Kriställchen des Mono-Epoxyds VI vom Schmp. 186–187°.

C₁₃H₈N₂O₂ (224.2) Ber. C 69.64 H 3.60 N 12.50 Gef. C 69.70 H 3.70 N 12.61

Das 5.5¹-Oxido-5-methyl-5.6-dihydro-4.7-phenanthrolin-on-(6) (VI) nahm beim Stehenlassen am Licht allmählich intensiv gelbe Farbe an, wobei der Schmp. auf 188–189° stieg. Beim Erwärmen der ursprünglichen Kristalle mit methanol. FeCl₃-Lösung trat allmählich, bei am Licht aufbewahrten rasch Grünfärbung ein. Mit Phenylhydrazin und mit methanol. oder wäbr. Kupfer(II)-acetatlösung erfolgten keine Umsetzungen, die eine Isomerisierung zum Dipyrido-salicylaldehyd hätten erkennen lassen. Mit Borfluorid-ätherat in Benzol bildeten sich dunkelbraune Kristalle, aus deren wäbr. Lösung jedoch mit Kupfer(II)-acetat ebenfalls kein Chelat abgeschieden wurde.

Die in Methanol schwerlöslichen Anteile des Umsetzungsgemisches von III mit Diazomethan erwiesen sich als das 5.5¹:6.6¹-Bis-oxido-5.6-dimethyl-5.6-dihydro-4.7-phenanthrolin (VII). Aus Methanol derbe, farblose Kristalle, Zers.-P. 215–220°, die mit methanol. FeCl₃-Lösung auch nach längerem Erwärmen keine Farbreaktion gaben.

C₁₄H₁₀N₂O₂ (238.2) Ber. C 70.58 H 4.24 N 11.77 Gef. C 70.56 H 4.34 N 11.74

b) Zur Lösung von 0.5 g III in 50 ccm frisch dest. Nitromethan gab man nach dem Abkühlen 25 ccm einer dest. äther. Diazomethanlösung. Dabei trat sofort lebhafte Umsetzung unter Rotfärbung ein. Nach 24 Stdn. wurde unter vermindertem Druck eingeeengt und der Rückstand aus heißem Methanol unter Kohlezusatz umkristallisiert. Aus dem Filtrat schied sich beim Erkalten in ca. 20% Ausbeute das Mono-Epoxyd VI aus, Schmp. und Misch-Schmp. 186–187°.

c) Zur Lösung von 3 g III in 300 ccm absol. Methanol gab man unter dauernder Kühlung auf ca. 10° eine überschüss. Diazomethan enthaltende dest. äther. Diazomethanlösung (ca. 150 ccm), wobei stürmische N₂-Entwicklung erfolgte. Aus der dunkelrot gewordenen Lösung schieden sich nach ca. 15 Min. derbe farblose Kristalle aus, deren Menge beim Einengen auf ca. 100 ccm noch zunahm. Gesamtausb. an Bis-Epoxyd VII 1.9 g (56% d. Th.). Zers.-P. und Misc. Zers.-P. 215–220°⁸⁾.

¹²⁾ Diese Umsetzung wurde von Herrn Dr. HERBERT FINK ausgeführt.

d) Zur Lösung von 5 g *III* in 500 ccm absol. Methanol gab man 1 g Kaliumcarbonat und ließ dann unter Rühren die Lösung von 7 g *Nitrosomethylurethan* in 100 ccm Methanol zutropfen. Nach Beendigung der Umsetzung wurde filtriert und auf ca. 30 ccm eingeeengt. Dabei fielen 1.75 g besonders reines *Bis-Epoxyd VII* vom Zers.-P. 222–224° aus.

5.6-Dihydroxy-5.6-bis-chlormethyl-5.6-dihydro-4.7-phenanthrolin („*Bis-Chlorhydrin*“, *VIIIa*)

a) 1 g *Bis-Epoxyd VII* wurde mit 15 ccm *Salzsäure* (d 1.19) im Einschlußrohr 4 Std. auf 120° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit Wasser verdünnt und mit Natriumacetat auf pH 4 eingestellt, der farblose Niederschlag mit Wasser gewaschen und aus Methanol umkristallisiert. Farblose Nadelchen, Schmp. 220–223° (ohne Zers.), Misch-Schmp. mit dem Ausgangsstoff 210–212° (Zers.). Ausb. 90% d. Th.⁸⁾

b) 0.5 g *VII* wurden mit einem Gemisch aus 20 ccm Pyridin und 1.5 ccm *Benzoylchlorid* zum Sieden erhitzt, wobei sich zunächst alles löste. Nach ca. 1 Min. schied sich aus der braun werdenden Lösung ein auch in der Hitze schwerlöslicher Niederschlag ab. Man hielt noch 5 Min. im Sieden, kühlte ab und verdünnte mit 20 ccm Wasser. Der abgesaugte, mit Wasser gewaschene und aus Methanol/Benzol (2:1) umkristallisierte Niederschlag erwies sich nach Schmp. und Misch-Schmp. (220–223°, ohne Zers.) als identisch mit dem nach a) erhaltenen *Bis-Chlorhydrin*.

$C_{14}H_{12}Cl_2N_2O_2$ (311.2) Ber. C 54.03 H 3.89 Cl 22.79 N 9.01

Präp. nach a): Gef. C 54.15 H 3.92 Cl 22.52 N 9.03

Präp. nach b): Gef. C 54.08 H 3.90 Cl 22.73 N 8.93, 9.35

Glykolspaltung des Bis-Chlorhydrins VIIIa zum 2.2'-Bis-chloracetyl-bipyridyl-(3.3') (*IXa*): 0.6 g *VIIIa* (0.002 Mol) wurden in 60 ccm trockenem Benzol in der Hitze gelöst und durch rasches Abkühlen als feine Suspension wieder z. T. ausgefällt. Man gab unter Umschütteln in kleinen Portionen insgesamt 1 g (0.0022 Mol) *Blei(IV)-acetat* hinzu, wobei zunächst klare Lösung eintrat und sich dann plötzlich ein brauner schmieriger Niederschlag abschied. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad zersetzte man das überschüss. *Blei(IV)-acetat* durch 15 ccm Wasser, saugte die flüssigen Phasen vom *Blei(IV)-oxid* ab und verdampfte, ohne sie zu trennen, auf dem Wasserbad das Benzol. Beim Abkühlen fielen aus der wäbr. Lösung farblose Kristalle aus, die mit Wasser gewaschen, in wenig Aceton gelöst und durch vorsichtiges Zugeben von Wasser wieder ausgefällt wurden. Ausb. 0.45 g (75% d. Th.) blaßgelbe Nadelchen, Schmp. 180–181° (aus wenig Methanol). Das IR-Spektrum zeigt eine kräftige CO-Bande bei 1704/cm; unter den üblichen Bedingungen wurden jedoch keine Derivate mit Semicarbazid, Hydroxylamin und 2.4-Dinitro-phenylhydrazin erhalten.

$C_{14}H_{10}Cl_2N_2O_2$ (309.2) Ber. C 54.38 H 3.24 Cl 22.94 N 9.06

Gef. C 54.43 H 3.41 Cl 23.04 N 9.03

Lithiumalanat-Reduktion des Bis-Epoxyds VII zum 5.6-Dihydroxy-5.6-dimethyl-5.6-dihydro-4.7-phenanthrolin (VIIIb): 2.4 g *VII* (0.01 Mol) wurden in 100 ccm reinem, über $LiAlH_4$ dest. Tetrahydrofuran unter Erwärmen gelöst. Zu der beim Abkühlen im Eisbad ausfallenden feinen Suspension gab man unter Rühren portionsweise insgesamt 0.6 g Lithiumalanat (0.02 Mol), wobei sich das Gemisch erwärmte und dunkelorange färbte. Man ließ 30 Min. im Eisbad stehen, tropfte vorsichtig 100 ccm einer 10-proz. Lösung von Kaliumnatriumtartrat (Seignette-Salz) hinzu und brachte das ausgeschiedene Aluminiumhydroxid durch Erwärmen in Lösung. Die Lösung wurde 5 mal mit je 50 ccm Toluol ausgekocht und die vereinigten Toluolschichten, notfalls nach Filtrieren, auf ca. 100 ccm eingeeengt. Beim Erkalten schieden sich 1.75 g (72% d. Th.) derbe, farblose bis blaßgelbe Kristalle aus. Schmp. 264 bis 266° (aus Methanol/Benzol (4:1)). Zur Analyse wurde ein Teil unter 10 Torr bei 190–200° sublimiert, wobei das Glykol völlig farblos wurde, ohne seinen Schmp. merklich zu ändern.

$C_{14}H_{14}N_2O_2$ (242.2) Ber. C 69.40 H 5.83 N 11.56 Gef. C 69.35 H 6.04 N 12.10

Bei Versuchen, das gleiche Glykol aus dem Chinon III durch Umsetzen mit Methylmagnesiumjodid herzustellen, blieb das Chinon bei der Siedetemperatur des Äthers unverändert; als der Äther durch Benzol ersetzt und erneut zum Sieden erhitzt wurde, erfolgte Reduktion zum Chinhydron (Schmp. und Misch-Schmp. 243°) neben der Bildung unlöslicher dunkelgrüner Produkte (Magnesiumsalz des Chinhydrons?).

Glykolspaltung des vorstehenden Glykols VIIIb zu 2.2'-Diacetyl-bipyridyl-(3.3') (IXb): 0.9 g VIII b (0.004 Mol) wurden in 50 ccm trockenem Toluol in der Wärme gelöst und nach Abkühlen auf ca. 20° portionsweise mit 2.2 g *Blei(IV)-acetat* (0.005 Mol) versetzt. Nach 15 Min. wurde kurz auf dem Wasserbad erhitzt und dann durch Zugabe von etwas Äthylenglykol der Überschuß an *Blei(IV)-acetat* zerstört. Man saugte den *Blei(IV)-oxid-Niederschlag* ab, kochte ihn mit Toluol aus und engte die vereinigten Toluollösungen auf ca. 10 ccm ein. Die dabei ausfallenden Kristalle wurden aus Methanol/Wasser (1:1) umkristallisiert. Ausb. ca. 0.5 g, farblose bis blaßgelbe Nadelchen, Schmp. 136—138°.

$C_{14}H_{12}N_2O_2$ (240.3) Ber. C 69.99 H 5.03 N 11.66 Gef. C 69.34 H 5.06 N 11.84

Das IR-Spektrum des Diketons zeigt eine starke CO-Bande bei 1704/cm. Mit Semicarbazid erhielt man ein *Bis-semicarbazon* vom Zers.-P. 245—246°.

$C_{16}H_{18}N_8O_2$ (354.4) Ber. N 31.62 Gef. N 32.00

5.6-Bis-jodmethyl-4.7-phenanthrolin (XI) (?): 0.5 g *Bis-Epoxyd VII* wurden in 10 ccm reinem Eisessig unter Zusatz von 1 g *Kaliumjodid* 15 Min. zum Sieden erhitzt. Die dunkelbraune Lösung wurde heiß filtriert und der Filtrerrückstand mit 5 ccm warmem Eisessig nachgewaschen. Aus dem Filtrat schieden sich 0.55 g gelbe Kristalle aus (Roh-Schmp. 180—205°), die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol farblos wurden und den Zers.-P. 231 bis 232° erreichten. Die Substanz erwies sich als schwer verbrennbar.

$C_{14}H_{10}J_2N_2$ (460.1) Ber. J 55.18 Gef. J 48.70

Aus der Mutterlauge wurde mit Wasser eine braunrote, stark jodhaltige amorphe Masse ausgeschieden, die nicht weiter untersucht wurde.

5.5';6.6'-Bis-oxido-5.6-dimethyl-5.6-dihydro-1.7-phenanthrolin: 0.5 g des *1.7-Chinons XII* (Schmp. 251°)⁵⁾ wurden in 50 ccm absol. Methanol gelöst und mit 100 ccm dest. äther. *Diazomethanolösung* versetzt. Die stürmische N_2 -Entwicklung war nach 2 Stdn. beendet. Die braune Lösung wurde filtriert und i. Vak. eingedunstet, wobei ein kristalliner Rückstand hinterblieb. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äthanol unter Zusatz von etwas Adsorptionskohle wurden ca. 0.1 g farblose Kristalle vom Zers.-P. 193—194° erhalten⁶⁾. Ihr IR-Spektrum zeigt keine CO-Bande.

$C_{14}H_{10}N_2O_2$ (238.2) Ber. C 70.58 H 4.24 N 11.77 Gef. C 70.10 H 4.41 N 11.76

5.6-Dihydroxy-5.6-bis-chlormethyl-5.6-dihydro-1.7-phenanthrolin: 0.1 g des vorstehenden *Bis-Epoxyds* wurden mit einem Gemisch aus 5 ccm Äthanol und 5 ccm konz. *Salzsäure* im Einschmelzrohr 2 Stdn. auf 120° erhitzt. Dann wurde (wegen des mitentstandenen Äthylchlorids) mit Eis gekühlt, vorsichtig geöffnet und der Rohrinhalt mit Wasser auf 50 ccm verdünnt. Bei Zugabe von Natriumacetat fiel ein farbloser Niederschlag aus, der aus Methanol/Wasser (1:1) umkristallisiert wurde. Schmp. 226—228°, chlorhaltig.

$C_{14}H_{12}Cl_2N_2O_2$ (311.2) Ber. C 54.03 H 3.89 N 9.0 Gef. C 54.24 H 4.08 N 8.9

Beim Aufkochen des *Bis-Epoxyds* mit 2n HCl/Eisessig bildete sich kein *Bis-Chlorhydrin*, vielmehr wurde nach Zugabe von Natriumacetat das *Bis-Epoxyd* wiedergewonnen.