

Über Derivate des Dipyridyls.

I. Mittheilung.

Von **Zd. H. Skraup** und **G. Vortmann**.

(Aus dem Laboratorium der Wiener Handelsakademie IV.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Juli 1882.)

Die bisher ausgeführten Umwandlungen von Amidoderivaten des Benzols in Chinolinabkömmlinge, betrafen vom Anilin abgesehen, ausschliesslich monosubstituirte Aniline und haben gezeigt, dass diese mit Glycerin unter Wasseraustritt in dem Sinne reagiren, dass ein Chinolin entsteht, welches gerade so substituiert ist, wie das Anilin, aus dem es entstand.

So liefern die Toluidine Toluchinoline¹ (Methylchinoline), Amidbenzoesäuren die Chinolinbenzcarbonsäuren², aus Chloranilin³ entsteht Chlorchinolin und aus Amidophenolen⁴ werden Oxychinoline gebildet. In all' diesen Processen, die zweifellos auf die meisten, wenn nicht alle substituirten Aniline, mit Ausnahme solcher ausgedehnt werden können, bei welchen beide zur NH₂-Gruppe in der Orthostellung befindlichen H-Atome substituiert sind, wird lediglich das vom Benzolring gebundene N-Atom mit einem Glycerinrest in den Pyridinring einbezogen, das Benzol mit seinen Seitenketten bleibt aber intact.

Gegenüber dieser Beobachtung erschien eine Untersuchung der Diamidobenzole, respective Dinitrobenzole, auf ähnlicher Basis von grossem Interesse. Konnten doch selbe, falls bei ihnen die Glycerin-Chinolinreaction überhaupt ausführbar ist, in diese in verschiedener Weise eintreten.

¹ Wien, Monatshefte, I, 316; II, 139 und III, 381.

² Ebend. II, 518.

³ Ber. f. 1882.

⁴ Ebend. und Monatshefte III.

Einmal war es denkbar, dass zwar das eine N-Atom auch hier einen Pyridinring bilde, das zweite aber in seiner Bindungsweise unverändert bleibe, aus Diamido —, Dinitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure demnach als Hauptproduct Amidochinolin erhalten werde; ebenso gut konnten aber auch beide N-Atome mit dem Glycerin in Reaction treten, also Basen entstehen, die nach der gewöhnlichen Ausdrucksweise zwei Pyridinringe an einen Benzolkern gelagert haben.

Die ersten Versuche gelangten mit dem *m*-Diamidobenzol zur Ausführung, da dieses von den drei Phenylendiaminen am leichtesten zu beschaffen ist, obzwar gerade bei diesem (sowie auch bei der Paraverbindung) die Verhältnisse complicirter sind als bei dem Orthoderivat, indem nur bei letzterem die Bildung zweier Pyridinringe in einer einzigen Weise, sonst aber in zweifacher Art erfolgen kann.

In Folgendem soll die neue Base aus *m*-Diamidobenzol, die aus unten zu erörternden Gründen Phenanthrolin genannt wird, sowie einige ihrer Spaltungsproducte besprochen werden.

Darstellung des Phenanthrolins.

In Folge der bei Synthese von Oxychinolinen gewonnenen Erfahrungen wurde von vornherein auf Anwendung des freien Diamins verzichtet, und anfänglich das Chlorhydrat benützt. Nachdem aber bei Reduction des Nitranilins sich zeigte, dass dasselbe auch durch Zinnchlorür mit Leichtigkeit in Diamidobenzol übergeführt wird, demnach letzteres in sehr einfacher Weise als Zinnchloriddoppelverbindung zu beschaffen ist, versuchten wir letztere bei der Synthese anzuwenden.

Bei einer Zinnchloridverbindung sind secundäre Reactionen, die Zinnchlorür etwa verursachen könnte, eben ausgeschlossen.¹

In der That zeigte sich nicht nur hier, sondern auch bei anderen Gelegenheiten, dass die Zinnchloriddoppelsalze aromatischer Amine zur Synthese von Chinolinderivaten ebenso vortheil-

¹ Auf solche secundäre Prozesse ist es vielleicht zurückzuführen, dass das Zinnchlorür Doppelsalz des *o*-Amidophenols, mit Nitrophenol, Glycerin und Schwefelsäure erhitzt, kein Oxychinolin lieferte.

(Skraup.)

haft anwendbar sind, als die freien Amine oder deren chlorwasserstoffsäure Salze, ein Umstand, der in präparativer Beziehung grossen Vortheil bringt.

Die Darstellung des *-m*-Diamidobenzol-Zinn-Doppelsalzes erfolgt am besten aus dem Nitranilin. Es genügt nach dem Reduciren mit den berechneten Mengen Zinn und Salzsäure am Wasserbad stark einzuengen um nahezu farblose Krystalle des Salzes zu erhalten. Die Ausbeute ist hier nahezu quantitativ. Dinitrobenzol liefert gleichfalls sehr befriedigende, aber doch geringere Ausbeuten, offenbar da die grössere Menge unverbundenen Zinnchlorids das Auskrystallisiren weit mehr beeinträchtigt. Ausserdem ist das aus Dinitrobenzol entstehende Zinnchlorid-doppelsalz weit mehr gefärbt, als jenes aus Nitranilin.

Von diesem Zinndoppelsalz werden nun ohne weitere Reinigung 95 Grm. mit 15 Grm. Dinitrobenzol, 100 Grm. Glycerin und 100 Grm. concentrirter Schwefelsäure gemischt und in einem Kolben, der mit einem Rückflusskühler verbunden ist, circa sechs Stunden auf dem Sandbad erhitzt, so dass mässiges Sieden stattfindet. Die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit, von in geringer Menge abgeschiedenem Harze durch Filtration befreit, wird dann alkalisch gemacht und oft wiederholt mit Äther, dem etwas Alkohol zugesetzt ist, ausgeschüttelt. Äther allein nimmt die entstandene Base nur spärlich auf, besser alkoholartiger, welcher allerdings auch bedeutende Mengen gefärbter Verunreinigungen löst.

Durch Destillation der sorgfältig¹ getrockneten ätherischen Lösung erhält man zwar leicht ein hochsiedendes basisches Öl das aber durch oftmaliges Destilliren nicht, sondern nur durch Verwandlung in ein Salz und partielle Oxydation rein erhalten werden kann.

Wir verfahren daher ferner stets derart, dass wir die ätherischen Schüttelflüssigkeiten, die lebhaft gelb gefärbt sind, mit verdünnter Salzsäure schüttelten, und die dunkelrothbraun gefärbten salzsauren Lösungen sodann eindampften.

Die bis zur beginnenden Krystallisation eingedampfte Salzlösung setzt nach dem Zufügen von etwa dem gleichen Volum

¹ Ist Wasser in auch nur geringen Mengen noch anwesend, so ist die Destillation, des heftigen Schäumens halber, sehr schwer ausführbar.

Alkohol reichlich Krystalle des in Alkohol schwer löslichen Chlorhydrates an, die abgesaugt und mit absolutem Alkohol gewaschen werden. Die alkoholischen Mutterlaugen und Waschflüssigkeiten geben, wieder eingedampft noch ein bis zwei Krystallisationen, wobei die Mutterlaugen immer zähflüssiger werden, so dass es schliesslich nothwendig wird, dieselben durch Aufstreichen auf Ziegelsteine zu beseitigen.

Auch aus dem rohen Chlorhydrat, das in den ersten Krystallisationen gelblichbraun, später braun gefärbt ist, kann reine oder weiter leicht zu reinigende Base direct nicht abgeschieden werden, wohl aber wenn durch Oxydationsmittel der grösste Theil der anhängenden Fremdkörper zerstört ist.

Diese partielle Oxydation kann in verschiedener Art ausgeführt werden, am zweckmässigsten ist es, das Chlorhydrat in Wasser zu lösen und mit der annähernd berechneten Menge Kaliumbichromat zu versetzen, worauf das in kaltem Wasser äusserst schwer lösliche Phenanthrolinechromat in langen, gelben Nadeln ausfällt. Dasselbe mit Wasser gewaschen in Wasser suspendirt und mit Ammoniak unter Erwärmen zersetzt, scheidet ein gelbliches Öl ab, das beim Erkalten zu einem Haufwerk feiner Nadeln erstarrt, besonders wenn geschüttelt wird, wo dann die Flüssigkeit zu einem dicken Brei erstarrt.

Die feinen Krystallnadeln, eine Krystallwasserbindung des Phenanthrolins, sind nun nach dem Waschen mit kaltem Wasser und Abpressen nahezu rein.

In vier Operationen, also aus 380 Grm. Diamidobenzol-Zinn-Doppelsalz und 60 Grm. Dinitrobenzol gewannen wir 111 Grm. solchen Productes, was einer Ausbeute von 49 Procent entspricht, wenn auch das Dinitrobenzol in Phenanthrolin übergeht und einer solchen von 70 Procent, wenn nur das Diamidobenzol die neue Base liefert.

Um wasserfreie Base darzustellen, muss man die Krystallwasserbindung entweder durch langes Trocknen über Schwefelsäure oder 1 bis 2stündiges Erhitzen auf etwa 100° möglichst wasserfrei machen, da sonst auch hier beim Destilliren sehr heftiges Spritzen und Schäumen auftritt. Die Destillation erfolgt am besten aus untubulirten Retorten; anfangs geht noch etwas Wasser über, dann die ölige Base mit Wasser gemischt, welche

dann wieder nadelig erstarrt, schliesslich die reine Base als schwach gelbes Öl, das um so rascher krystallisirt, je reiner sie ist und zwar in ineinander geschobenen Tafeln. Durch eine zweite Destillation, bei der die Hauptmenge als Mittelfraction aufgefangen wird, erhält man die Base vollständig farblos.

Das Phenanthrolin stellt im reinen Zustande eine weisse, durchsichtige Masse dar, bestehend aus meist vierseitigen Tafeln, die ineinandergeschoben sind, bei gewöhnlicher Temperatur sehr schwach, bei höherer jedoch stark und eigenthümlich riecht; der Geruch erinnert an den des Naphtochinolins. Es schmilzt bei 78 bis 78·5° C. uncorr., bleibt mitunter auch beim Abkühlen flüssig, erstarrt aber dann augenblicklich beim Berühren mit einem Stäubchen fester Substanz. Es ist ziemlich hygroskopisch, die klaren Krystalle überziehen sich an freier Luft bald mit einem weissen undurchsichtigen Überzug, zerfallen endlich vollständig; im geschmolzenen Zustande mit sehr wenig Wasser übergossen, geht es beim Reiben mit dem Glasstabe vollständig in das Hydrat über, so dass, wenn nicht zu viel Wasser genommen wurde, eine vollständig trockene Masse desselben entstehen kann.

In kaltem Wasser löst es sich so gut wie nicht, leichter in kochendem. Nach dem Abkühlen krystallisirt dann wieder die Krystallwasserverbindung, doch in der Regel erst nachdem schon krystallisirte Substanz eingeworfen wird.

Alkohol löst in allen Verhältnissen, Äther, Benzol, Petroleumäther fast gar nicht, leicht dagegen verdünnte Säuren. Die kaltwässrige Lösung reagirt nahezu neutral, die kochend concentrirte merklich alkalisch.

Die vollkommen reine Base lässt sich vollständig unzersetzt destilliren. Der Siedepunkt liegt weit über 360°. Mit Wasserdampf ist sie flüchtig, doch in sehr geringem Masse, so dass eine sehr verdünnt wässrige Lösung nach dem Eindampfen noch einen grossen Theil der gelösten Substanz hinterlässt.

Die Krystallwasserverbindung bildet lange, weiche Nadeln, die an der Luft nicht verwittern, doch über Schwefelsäure ihr Krystallwasser abgeben, und im Capillarrohr bei 65·5° schmelzen.

1. 0·2956 Grm. wasserfreier Base gaben 0·8605 Grm. CO₂ und 0·1207 Grm. H₂O.

Die charakteristische Eigenthümlichkeit des Phenanthrolins, eine beständige Krystallwasserverbindung zu liefern, ja ziemlich hygroskopisch zu sein, ist auch in der Chinolinreihe keine ganz vereinzelte Erscheinung. Ich habe schon vor langer Zeit bei fractionirten Destillationen von Chinolin, den Toluchinolen etc. häufig das Auftreten von Wasser in Fractionen beobachtet, die aus wohlgetrocknetem Material oft als Mittel- und Schlussfractionen erhalten worden waren, und welches bei Berücksichtigung aller Verhältnisse nicht anders denn als hygroskopisches Wasser betrachtet werden konnte. In neuester Zeit haben denn auch T. Hoogewerff und van Dorp¹ gefunden, dass das Chinolin allmählig ein Hydrat der Formel $C_9H_7N + 1\frac{1}{2}H_2O$ bilde.

Salze. Das Phenanthrolin ist in den allermeisten Salzen einsäurig, nur bei grossem Säureüberschuss und starker Concentration lassen sich neutrale Salze erhalten, in denen es zweisäurig auftritt.

Basisches Chlorhydrat. Dieses Salz krystallisirt in langen, weissen Prismen, die leicht in Wasser, in Alkohol um so schwieriger löslich sind, je höhergradig er ist. Es entsteht aus alkoholischen Lösungen selbst dann, wenn überschüssige Salzsäure zugesetzt worden ist, und enthält Krystallwasser, das durch Trocknen bei 120° entfernt werden kann.

0.3828 Grm. verloren 0.0288 Grm. H_2O und lieferten mit Silbernitrat gefällt 0.2294 Grm. $AgCl$ und 0.0009 Grm. Ag .

	Berechnet für $0_{12}H_8N_2 \cdot HCl + H_2O$	Gefunden
H_2O	7.67	7.52
HCl	15.56	15.32.

Neutrales Chlorhydrat. Diese ziemlich unbeständige Verbindung kann derart erhalten werden, dass man Phenanthrolin in möglichst wenig überschüssiger concentrirter Salzsäure bei gelinder Wärme auflöst. Beim Erkalten scheidet es sich in kleinen kurzen, farblosen Prismen ab, die auf einer porösen Platte, von anhängender Mutterlauge befreit rasch analysirt werden müssen. In Wasser löst es sich sehr leicht, beim Verdunsten

¹ Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas. 1882, 1.

hinterbleiben die für das basische Salz charakteristischen langen Prismen.

0.2564 Grm. lufttrockene Substanz gaben 0.2684 Grm. AgCl und 0.0007 Grm. Ag.

Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2, 2\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$	Gefunden
2HCl 26.93	26.72.

Platindoppelverbindung. Dieselbe bildet in der Kälte und aus concentrirter Lösung gefällt einen fleischrothen, feinpulverigen Niederschlag, der von kaltem und heissem Wasser so gut wie nicht, von heisser Salzsäure nur spärlich gelöst wird. Aus heissen, verdünnten, mit Chlorwasserstoff stark angesäuerten Lösungen, kann es direct in kleinen röthlich gelben Nadelchen krystallisirt erhalten werden.

0.3288 Grm. verloren bis 120°, 0.0098 Grm. H₂O, und hinterliessen 0.1052 Grm. Pt.

0.5166 Grm. gaben nach dem Glühen mit Ätzkalk 0.7306 Grm AgCl und 0.0011 Grm. Ag.

Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2, \text{H}_2\text{Cl}_6\text{Pt} + \text{H}_2\text{O}$	Gefunden
H ₂ O 2.96	2.96
Pt 32.07	31.97
Cl 35.03	35.06.

Nitrat. Das Phenanthrolin wird von concentrirter Salpetersäure beim Erwärmen sehr leicht und unverändert gelöst; auch als rauchende Säure mit und ohne Schwefelsäurezusatz gewählt und einige Zeit erwärmt wurde, gelang es nicht, die Bildung eines Nitroderivates mit Sicherheit nachzuweisen. Beim Verdünnen mit Wasser entstand ein einziges Mal eine Fällung glänzender, körniger Krystalle, die mit Wasser gewaschen in feine Nadeln zerfielen, aber nicht wieder zu erhalten waren. Wahrscheinlich sind dieselben auch kein Nitroproduct, sondern blos eine additionelle Verbindung des Nitrats gewesen, die bei Wasserzusatz dann zerfiel. Wird zu der mit Wasser vorher verdünnten salpetersauren Lösung Ammoniak zugefügt, so dass saure Reaction

auch zum Schlusse bemerkbar ist, bilden sich reichlich lange, glänzende, dünne Prismen, nicht unähnlich dem Phenanthrolinhydrat, doch besser ausgebildet.

Um eventuell beigemischte freie Base zu entfernen, wurden sie nach dem Absaugen und Abpressen mit absolutem Alkohol ausgekocht, der nur geringe Mengen löst. In kochendem Wasser lösen sie sich ziemlich leicht, und auf NH_3 -Zusatz fällt je nach Concentration das Phenanthrolin gleich als Öl, oder allmählig in den verfilzten Fäden der Krystallwasserbindung aus.

Die Analyse bestätigte, dass das Nitrat vorlag.

0.2184 Grm. lieferten 0.4736 Grm. CO_2 und 0.0717 Grm. H_2O .

	Berechnet für <u>$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{NO}_3\text{H}$</u>	Gefunden
C	59.25	59.14
H	3.70	3.65.

Chromat. Von dieser prächtig krystallisirenden Verbindung war schon weiter oben die Rede. Es bildet goldgelbe glänzende Nadeln, die in kaltem Wasser schwer, weit leichter in heissem, noch besser in heisser verdünnter Salzsäure löslich sind. Auch in verdünnter salzsaurer Lösung kann es, ohne verändert zu werden, lange gekocht werden, nur bei starkem Concentriren tritt Reduction ein. Beim längeren Liegen in directem Licht nimmt es eine rothbraune Färbung an, im Wasserbad getrocknet, verliert es constant, aber nur sehr wenig an Gewicht, und macht sich deutlicher Geruch nach freiem Phenanthrolin bemerkbar.

0.4295 Grm. kurze Zeit bei 100° getrocknet hinterliessen
0.1141 Grm. Cr_2O_3 .

	Berechnet für <u>$(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$</u>	Gefunden
Cr_2O_3	26.61	26.59.

Pikrinsäuresalz. Schon beim Vermischen sehr verdünnter und kochender alkoholischer Lösungen der Componenten fällt es in intensiv lichtgelben, mikroskopischen Prismen aus, die in kochendem Alkohol sehr schwer löslich sind, bei 205° zu sintern beginnen und bei 238 — 240° schmelzen.

0·2697 Grm. bei 100° getrocknet gaben 0·5169 Grm. CO₂ und 0·0692 Grm. H₂O.

	Berechnet für <u>C₁₂H₈N₂C₆H₂OH(NO₂)₃</u>	Gefunden
C	52·81	52·27
H	2·69	2·85.

Ein Sulfat sowie ein Tartrat sind leicht durch Zusatz der Säuren zur alkoholischen Lösung der Base darstellbar. Beide bilden feine unansehnliche Prismen, die häufig zu Wäzchen vereinigt und in Alkohol schwer löslich sind. Das Tartrat wird auch von Wasser schwierig aufgenommen. Nachdem das Phenanthrolin mit mehrbasischen Säuren voraussichtlich noch complicirter zusammengesetzte Salze liefern dürfte, als andere Chinolinderivate, bei denen der Eine von uns mitunter vergeblich reine Sulfate darzustellen versuchte, haben wir die Analyse der erwähnten Verbindungen nicht vorgenommen.

Jodmethylverbindung. Von Methyljodid wird das Phenanthrolin beim Erwärmen leicht gelöst, nach dem Verdunsten der kaum gefärbten Flüssigkeit hinterbleibt es jedoch ganz unverändert. Wenn aber etwa die vierfache Menge Methyljodid und die fünffache Methylalkohol mit der Base in einem Rohr eingeschlossen und zwei bis drei Stunden auf 100° erhitzt werden, hat die Lösung nach dem Erkalten eine dunkelgelbe Färbung angenommen und ist sie mit centimeterlangen breiten Prismen von derselben Farbe erfüllt, die durch Umkrystallisiren aus wenig heissem Wasser kaum geändert wird.

Wie die Analyse zeigt, ist trotz des Überschusses von Methyljodid nur 1 Mol. desselben aufgenommen worden. Die Eigenschaften des Körpers sind denen der analogen Verbindungen von Chinolin und seinen Homologen ganz ähnlich, er löst sich nicht in Äther, schwierig in absolutem Alkohol, leichter in verdünntem Weingeist, am besten in Wasser; die wässrige Lösung ist nahezu farblos, wird auf Zusatz von Ätzkali rothgefärbt, dann trüb, indem ein öliges, nicht erstarrendes Körper ausfällt, der beim Erhitzen ganz ähnlich, nur nicht so stechend riecht wie jene die beim Kochen von Chinolin- oder einem der Toluchinolinmethyljodide mit Ätzkali entstehen.

Sorgfältig abgepresst scheint es 1 Mol. Wasser zu enthalten, das es aber selbst in Röhrcchen eingefüllt rasch verliert.

0·2645 Grm. bei 100° getrocknet gaben 0·1885 Grm. AgJ und 0·0027 Grm. Ag.

	Berechnet für $C_{12}H_8N_2 \cdot CM_3J$	Gefunden
J	39·44	39·71.

0·2753 Grm. verloren bis 100° getrocknet 0·0147 Grm.

	Berechnet für $C_{12}H_8N_2CM_3J+H_2O$	Gefunden
H ₂ O	5·29	5·34.

Einwirkung von Brom.

Das Phenanthrolin reagirt mit Brom in sehr eigenthümlicher und je nach Umständen verschiedener Weise. Trotz einiger Mühe konnten wir die Natur der entstehenden Verbindungen nur zum Theile erkennen, und müssen weitere Untersuchungen Klarheit bringen.

Es sei von vornherein bemerkt, dass die Eigenthümlichkeit des Phenanthrolins mit Brom relativ beständige Additionsverbindungen einzugehen, auch vielen anderen Körpern der Chinolinreihe, so dem Chinolin selber zukommt, und dass die Reactionsproducte in physikalischer und chemischer Beziehung mit den hier schon beschriebenen grosse Ähnlichkeit zeigen.

Bei Versuchen, das Phenanthrolin in alkoholischer Lösung zu bromiren, zeigte sich, dass aus verdünnten Lösungen nichts, aus heissen, concentrirten Lösungen jedoch eine prachtvoll roth gefärbte krystallisirte Substanz ausfiel, die bei 176—178° sich verflüssigte, mit Ammoniak übergossen, unter stürmischer Gasentwicklung in die weissen Fäden des Phenanthrolinhydrates überging, also kein Substitutions-, sondern nur ein Additionsproduct sein konnte.

0·2247 Grm. lufttrockene Substanz lieferten nach dem Glühen mit Ätzkalk 0·2002 Grm. Br Ag und 0·0056 Grm. Ag.

Aus diesen Zahlen berechnet sich als einfachste Formel $(C_{12}H_8N_2)_2Br_3$ oder besser $(C_{12}H_8N_2)_2Br_3H$.

Berechnet für $(C_{12}H_8N_2)_2Br_3$	Gefunden
Br ₃ . . . 40·00	39·75

Eine bromreichere Additionsverbindung entsteht in wässriger Lösung.

Bei Zusatz von titrirtem Bromwasser zu in Wasser gelöstem Phenanthrolinchlorhydrat fällt schon der erste Tropfen eine röthlichgelbe Verbindung, die beim Umschwenken eine lichtmattgelbe Farbe annimmt. Diese vermehrt sich so lange, bis genau 1 Mol. Brom verbraucht ist. Bei weiterem Bromzusatz wird anfänglich bloß die bis dahin schwachgelbe Lösung, später aber auch der Niederschlag dunkelorange gelb gefärbt.

Der lichtgelbe krystallinische Niederschlag zeigt unter dem Mikroskop deutlich kurze Prismen, ist in Wasser in der Kälte kaum löslich, nicht viel besser in der Kochhitze, wobei unter Bromentwicklung erst allmählig Lösung erfolgt. Er schmilzt im Haarröhrchen unter vorhergehender Rothfärbung bei 149°, bläut energisch feuchtes Jodkaliumpapier und verhält sich gegen Ammoniak ganz so wie die obenerwähnte rothe Substanz, indem unter Gasentwicklung (Stickstoff?) Phenanthrolinhydrat entsteht. Beim Aufbewahren erleidet sie oft nach Stunden, oft nach langer Zeit zum Theil oder in der ganzen Masse eine Veränderung, indem sie in eine dunkelroth gefärbte Substanz übergeht, die sich auch beim Erhitzen aus ihr bildet.

Auf diesen Umstand ist es wohl zurückzuführen, dass die Analysen von einander und von den theoretischen Zahlen abweichende Ergebnisse lieferten. Die Brombestimmung erfolgte einmal in der Art (a), wie Jörgensen¹ gelegentlich im Herapathit das freie Jod bestimmte, indem die gewogene Substanz mit Jodkalium und etwas Alkohol übergossen, in einer Flasche fleißig geschüttelt und die jedesmal eintretende Gelbfärbung mit Natriumhyposulfidflösung immer beseitigt, nach vollständiger Lösung dann mit Jod zurücktitrirt wurde. Durch Wechselwirkung der Substanz und Jodkalium bildensich leider stets Klumpen einer Jodverbindung,

¹ J. f. prakt. Chem. (2) 14. 241.

die sich nur sehr schwer löst, besonders wenn der Alkoholzusatz unterbleibt.

Bei anderen Bestimmungen (*b*) übergossen wir die Substanz mit Jodkalium und Salzsäure, erhitzten im geschlossenen Gefäß wobei die erstausgeschiedene dunkle Masse in Lösung ging, kühlten rasch ab und titrirten dann in gewöhnlicher Weise.

Endlich (*c*) wurde auch einmal sehr vorsichtig mit Ätzkalk geglüht und das Brom gewichtsanalytisch bestimmt.

Vor jeder Analyse wurde über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknet. Mitunter war der Verlust ganz unbedeutend, manchmal aber sehr beträchtlich, so 12·5 Procent in einem Falle.

Der Bromgehalt in Substanz verschiedener Darstellungen wurde nach den angeführten Methoden ermittelt mit:

<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Br. . 47·9, 46·6, 44·7, 46·05	47·39, 49·17, 43·6, 50·1	45·10

Für eine Verbindung der Formel $C_{12}H_8N_2Br_2$ berechnet sich dagegen 47·5. Trotz der zum Theil bedeutend abweichenden Zahlen kann wohl nicht gezweifelt werden, dass ein Phenanthrolin-Dibromid vorliegt. Diese Auffassung wird dadurch noch gestützt, dass das Dibromid in sehr guter Ausbeute erhalten wird, so in einem quantitativ verfolgten Versuch 90 Procent der theoretischen, dass es ferner von derselben, ja den berechneten Zahlen am nächsten kommenden Zusammensetzung (Versuch Nr. 1 sub *b*) und mit genau denselben Eigenschaften, nur in geringerer Ausbeute, entsteht, wenn weniger als 1 Mol. Br. in Anwendung kommt.

Wir versuchten durch Anwendung stark überschüssigen Broms ein bromreicheres Product zu erhalten. Durch Bromwasser wurden die Krystalle des in Wasser suspendirten Dibromids röthlich, welche Färbung durch Waschen mit Wasser indess vollständig beseitigt wird, indem das Dibromid am Filter bleibt.

Beim Schütteln derselben mit in Wasser vertheiltem Brom entsteht eine dunkle braune halbflüssige Masse, in der dunkelroth gefärbte Krystalle enthalten sind. Nach dem Absaugen und Waschen mit Schwefelkohlenstoff sind dieselben aber nur mehr

wenig dunkler gefärbt wie das Dibromid sonst und zweifellos identisch mit demselben. Sie werden zwar schon bei 80° dunkelroth, schmelzen unter starkem Erweichen erst bei 154°, haben aber nahezu dieselbe Zusammensetzung (44·7 Procent Brom jodometrisch bestimmt) und geben mit Alkohol gekocht dasselbe Product wie auf gewöhnliche Art erhaltenes Phenanthrolindibromid.

Zersetzung durch Alkohol. Beim Übergiessen des Phenanthrolindibromids mit sehr wenig Alkohol verändert es sich nicht, wird aber der sehr sorgfältig verriebene Brei vorsichtig über freiem Feuer erhitzt, so wandelt es sich unter Entwicklung von Brom sehr rasch in prächtig dunkelrothe Krystalle um; wird es dann augenblicklich vom Feuer genommen und (etwa das fünffache Volum) kalter Alkohol zugefügt, so verändern sich jene nicht mehr und können mit Alkohol, der in der Kälte kaum Spuren löst, ausgewaschen werden. Beim Trocknen nehmen sie eine weniger schöne, mehr braunrothe Farbe an. Sie schmelzen glatt bei 176—178° und werden durch Ammoniak gleichfalls in Phenanthrolinhydrat verwandelt und lassen sich, ohne eine Veränderung zu zeigen, aufbewahren.

0·2761 Grm. mit Kalk geglüht gaben 0·2582 Grm. AgBr und
0·0008 Grm. Ag.

0·2486 Grm. gaben jodometrisch 0·07072 Grm. Br.

	Berechnet für $(C_{12}H_8N_2)_2Br_3$	Gefunden
Br ₃ . . .	40·00	40·00
Br ₂ . . .	26·66	28·45.

Nachdem die glatte Umwandlung in Phenanthrolinhydrat (Schmelzpunkt 66°) ausser Zweifel stellt, dass keines der Bromatome als Substituens vorhanden ist, könnte man den Körper etwa als Doppelverbindung von 1 Mol. Phenanthrolindibromid mit 1 Mol. Phenanthrolinbromhydrat, $C_{12}H_8N_2Br_2 + C_{12}H_8N_2BrH$, auffassen, zu welcher Formel die gefundenen Werthe zum Theil gut stimmen, und damit stünde die Art der Zersetzung der rothen Krystalle bei weiterem Kochen mit Alkohol im Einklang.

Das Verhalten derselben, wenn sie mit Wasser gekocht werden, ist aber dann schwer zu erklären. Kaltes Wasser ver-

ändert sie nicht, beim Erwärmen wird aber Brom frei und die Krystalle in lichtgelbe Flocken verwandelt, die mit dem Phenanthrolindibromid zweifellos identisch sind. Das im Reagirrohr noch enthaltene dampfförmige Brom verwandelt aber letztere nach dem Erkalten wieder in den ursprünglichen Körper, der beim Erhitzen wieder zersetzt wird, und ist dieser Farbenwechsel wiederholt zu beobachten, bis unter fortwährendem Bromverlust ein grosser Theil der Substanz vom Wasser gelöst worden ist und die geringen Mengen des Dibromids unverändert bleiben. Diese Erscheinung ist wohl nur unter Annahme einer complicirteren Zusammensetzung ungezwungen zu erklären und muss der Verlauf ähnlicher Processe bei einfacher zusammengesetzten Körpern, wie das Chinolin untersucht werden, ehe ein sicheres Urtheil möglich wird.

Sehr wahrscheinlich steht der rothe Körper den Acidperiodiden der Chinaalkaloïde etc. sehr nahe.

Der rothe Körper erleidet bei fortgesetztem Kochen mit Alkohol eine Reihe von Umwandlungen, doch konnte bisher nur das letztentstehende Product untersucht werden. Schon wenn bei Darstellung der rothen Krystalle nur einige Augenblicke zu lang gekocht wird, verwandeln sie sich zum Theil in orangerothe feine Nadeln. Die Umwandlung schreitet bei weiterem Erhitzen rasch fort, ehe sie aber beendet ist, gehen die Nadeln schon wieder in dicke gelbe Prismen über, welche etwas schwerer, doch häufig wieder schon, bevor die orangerothe Färbung vollständig verschwunden ist, in nahezu farblose lange Nadeln, sehr ähnlich denen des Phenanthrolinechlorhydrats umgeformt werden. Die letzteren entstehen auch, wenn das gelbe Phenanthrolindibromid von vornherein mit so viel Alkohol gekocht wird, dass bald Lösung erfolgt und krystallisiren beim Erkalten dann aus.

Sie sind in Alkohol sehr schwer, leicht in Wasser löslich, auf Zusatz von Ammoniak scheiden sie freies Phenanthrolin ab, ohne dass die geringste Gasentwicklung beobachtet werden kann, wirken nicht auf Jodkaliumstärkepapiere und besitzen die Zusammensetzung des Phenanthrolinbromwasserstoffsalzes.

0.2063 Grm. verloren über Schwefelsäure 0.0058 Grm. H_2O und gaben mit Silbernitrat zersetzt 0.1403 Grm. AgBr und 0.0018 Grm. Ag.

	Berechnet für $C_{12}H_8N_2HBr + \frac{1}{2}H_2O$	Gefunden
$\frac{1}{2}H_2O$	3·33	2·81
BrH	30·00	29·95

Dieselben schmelzen bei 278—280° uncorr.

Aus der alkoholischen Mutterlauge dieses Bromhydrats krystallisirten beim Verdunsten geringe Mengen etwas dickerer Prismen von gelblicher Farbe, die bei 300° sich noch nicht verflüssigten und möglicherweise das Salz eines bromirten Phenanthrolins sind. Dieselben entstehen aber nur ganz untergeordnet und so lässt sich die Zersetzung des Phenanthrolindibromids derart auffassen, dass dasselbe beim Kochen mit Alkohol nach und nach sein Brom abgibt, welches auf den Alkohol einwirkend Bromwasserstoffsäure bildet und daher schliesslich Phenanthrolinbromhydrat entsteht, während Bromphenanthrolin(?) nur in Folge secundärer Reactionen auftreten dürfte.

Bromphenanthrolin. Schliesst man Phenanthrolin mit Wasser und stark überschüssigem Brom in ein Rohr und erhitzt dasselbe durch 3—4 Stunden auf 120—130°, so ist nach dem Erkalten eine braune halbfeste Masse abgeschieden, die sehr stark nach Brom riecht, während die wässrige Flüssigkeit nur geringe Mengen eines nach dem Verdunsten hinterbleibenden krystallisirten Bromhydrats enthält.

Bei allmählichem Zusatz von verdünntem Ammoniak zu der öligen Masse scheidet sich unter lebhafter Stickstoffentwicklung ein bräunlichgelber fester Körper ab, der nach dem Auswaschen mit Wasser aus Eisessig umkrystallisirt wurde, in dem er in der Kälte schwierig, leicht dagegen in der Hitze löslich ist. Hiebei ist die Bildung einer grünlichen Substanz nicht zu verhindern, die allerdings in Eisessig schwerer löslich ist, von dem bromirten Körper aber doch nur schwierig zu trennen ist und offenbar durch Oxydation entsteht. Beim Verdunsten der in Eisessig gelösten, am leichtest löslichen Antheile über Schwefelsäure bildeten sich schliesslich gelblichbraune Krusten, die aber auch unter dem Mikroskop nichts Krystallinisches zeigten und wahrscheinlich nicht ganz rein waren.

0·1616 Grm. bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet, dann mit Ätzkalk geglüht, lieferten 0·1952 Grm. AgBr und 0·0011 Grm. Ag = 51·90 Procent Br.

Für ein Dibromphenanthrolin $C_{12}H_6Br_2N_2$ berechnen sich dagegen 47·33 Procent Br, für ein Tribromderivat $C_{12}H_5N_2Br_3$ 58·96 Procent Br, so dass vielleicht ein Gemisch vorlag.

Einwirkung von nascirendem Wasserstoff.

Wirkt überschüssiges Zinn mit Salzsäure auf Phenanthrolin (2 Grm. Base, 21 Grm. Salzsäure, 40 Grm. Sn), entwickelt sich gleich anfangs reichlich Wasserstoff. Die Flüssigkeit färbt sich auch bei fortgesetztem Erwärmen nicht, wenn nur am Wasserbad erhitzt wird, bald aber röthlich beim Kochen über freier Flamme; beim Erkalten der concentrirten Flüssigkeit scheidet sich eine in Nadeln krystallisirende Zinndoppelverbindung ab.

Zur Isolirung des Reductionsproductes wurde, nachdem das Sn vollständig gelöst war, verdünnt, mit Schwefelwasserstoff ausgefällt, das Filtrat vom Schwefelzinn mit Ätzkali schwach alkalisch gemacht und mit Äther extrahirt.¹

Die mit geglühter Pottasche getrocknete ätherische Lösung, zuerst am Wasserbade destillirt, dann über freiem Feuer, gibt ein hochsiedendes bräunliches Öl, das bei nochmaliger Destillation von gelblicher Farbe erhalten wird. Anfangs dickflüssig, wird es bei einigem Stehen fest, bleibt aber auch nach Monate langem Stehen amorph.

Es löst sich leicht in Äther und Alkohol, ist in Wasser in der Kälte fast gar nicht, leichter in der Hitze löslich und wird von all diesen Lösungsmitteln wieder amorph abgeschieden.

Verdünnte und concentrirte Salzsäure lösen es sehr leicht, Platinchlorid fällt ein röthlichbraunes Platinsalz, das selbst bei fractioneller Darstellung immer stark gefärbt und anscheinend theilweise zersetzt ausfiel. Jodmethyl reagirt mit dem hydrirten Phenanthrolin ziemlich leicht, doch auch hier blieb das Product stets unkrystallisirt.

¹ Einmal erhielten wir durch Concentriren der zinnfreien Lösung und Füllen derselben mit Ätzkali eine feste, anscheinend krystallinische Substanz, die destillirt, als nicht wieder erstarrendes Öl überging.

Vor der Analyse wurde die Substanz im Wägeröhrchen über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknet, wobei sich an der Oberfläche der zähen Masse ein Häutchen zeigte, das bei Zutritt von Luft, ohne dass eine Gewichtsänderung zu constatiren gewesen wäre, rasch verschwand.

0.2734 Grm. CO_2 gaben 0.7696 Grm. CO_2 und 0.1872 Grm. H_2O .

	Berechnet für			Gefunden
	$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2, \text{H}_4$	$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2, \text{H}_6$	$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2, \text{H}_8$	
C	78.25	77.41	76.59	76.91
H	6.08	7.53	8.51	7.61

Obzwar die Resultate der Analyse am besten zur Formel $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2, \text{H}_6$ passen, ist diese trotzdem die am wenigsten wahrscheinliche. Nach den bisherigen Untersuchungen über Hydrürung von Chinolin und dessen Substitutionsproducten scheinen von diesen Körpern allgemein 4 Atome H aufgenommen zu werden, beim Phenanthrolin wäre dann die Addition von 4 oder von 8 H-Atomen zu erwarten. Wahrscheinlich liegt ein Gemenge zweier Körper vor, des Tetrahydro- und des Octohydrophenanthrolins.

Nachdem bei Hydrürung der Chinolinderivate zweifellos H an das N-Atom des Pyridinringes antritt, könnten im Octohydrophenanthrolin beide Pyridinringe Wasserstoffatome addirt haben, was darum nicht uninteressant ist, da nach dem sonstigen Verhalten des Phenanthrolins (gegen Säuren, Methyljodid, etwa auch noch Brom) in der Regel nur ein Pyridinring zu functioniren scheint.

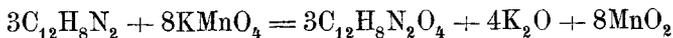
Oxydation des Phenanthrolins.

Es ist schon erwähnt worden, dass das Phenanthrolin seiner Entstehung nach in zweierlei Art constituirt sein kann. Die Untersuchung seiner Oxydationsproducte musste über die Constitution Aufschluss bringen, da nur eine Base, der die erste der S. 6 ersichtlichen Formeln zukommt, glatt eine Dicarbonsäure eines Diamins und zwar die Dicarbonsäure eines Dipyridyls liefern kann.

Die Oxydation geschieht sehr bequem durch Chamäleonlösung und verläuft sehr glatt, wenn gewisse Bedingungen eingehalten

werden. Folgendes Verfahren hat sich als das geeignetste herausgestellt:

5 Grm. wasserfreie Base werden in wenig kochendes Wasser eingetragen und unter lebhaftem Schütteln durch kaltes Wasser das Volum annähernd auf 1 Liter gebracht. Dadurch wird das Hydrat des Phenanthrolins in äusserst feiner Vertheilung abgeschieden. Der Krystallbrei wird nach dem Erkalten nun allmähig mit annähernd so viel einer 4—5procentigen Chamäleonlösung versetzt, als sich aus der Gleichung



berechnet.

Die Entfärbung der Chamäleonlösung geht ohne jede Temperaturerhöhung vor sich, wenn in kleinen Quantitäten zugefügt wird, ist anfangs ziemlich rasch, wird aber sehr langsam, wenn etwas mehr als die von der Theorie erforderte Menge zugesetzt ist. So waren, um den Endpunkt zu erreichen, 260, 264, 274 und 276 CC. nöthig statt den berechneten 260 CC. der 5procentigen Lösung.

Zweckmässig empfiehlt es sich, jedesmal nur etwa 20 CC. zuzusetzen und die totale Entfärbung derselben abzuwarten.

Die Flüssigkeit wird, um das fein vertheilte Mangan körniger zu erhalten, im Wasserbad erhitzt, durch Dekantation und schliesslich am Colirtuch vom Niederschlag getrennt, sodann durch Eindampfen über freiem Feuer, endlich am Wasserbade concentrirt. Hierbei macht sich der Geruch nach Phenanthrolin bemerkbar und krystallisiren auch etwa 5 Procent unangegriffener Base aus.

Zur Isolirung der Oxydationsproducte verfährt man in folgender Art:

Die vereinigten Filtrate und Waschwässer der wiedergewonnenen Base versetzt man, nachdem mit NO_3H annähernd neutralisirt wurde, mit der theoretisch erforderlichen Menge Silbernitrat, es erfolgt zunächst keine Fällung, wohl aber, wenn man jetzt vorsichtig Salpetersäure zufügt, so lange der Niederschlag sich noch vermehrt.

Nach mehrstündigem Stehen wird filtrirt und mit kaltem Wasser zuerst durch Dekantation, dann am Filter gewaschen.

Ein zweites Mal haben wir vor dem Zusatz von Silbernitrat schwach angesäuert und fractionell gefällt, man kann so als Mittel- und Hauptfraction ein schneeweisses körniges Salz erhalten, die letzte ist dann wieder flockig. Ob diese kleine Verschiedenheit es verursacht hat, dass das erste Mal das Silbersalz einer einheitlichen Säure ausfiel, das zweite Mal sich geringe Mengen einer zweiten nachweisen liessen, können wir nicht entscheiden.

Um aus dem Silbersalz die freie Säure zu erhalten, ist es am zweckmässigsten, dasselbe mit Schwefelwasserstoff heiss zu zersetzen, und Filtrat vom Schwefelsilber, sowie Waschwässer stark zu concentriren. Beim Stehen scheiden sich dann reichlich grosse tafelförmige Krystalle von gelblichröthlicher Farbe aus, die durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Blutkohle leicht ungefärbt zu erhalten sind. Diese Säure soll Dipyridyldicarbonsäure heissen. Die erste Mutterlauge gibt nach weiterem Verdampfen ein bis zwei neue Krystallisationen derselben Säure, nur das eine Mal liessen sich, wie schon erwähnt, geringe Mengen einer zweiten Säure nachweisen, die der Hauptmenge nach im Filtrat des Silberniederschlags enthalten ist.

Zur Isolirung derselben fällt man überschüssiges Silber mit Salzsäure, neutralisirt mit Soda, dampft auf ein geringes Volum ein und setzt dann Alkohol zu. Die Hauptmasse der anorganischen Salze wird dadurch gefällt, der Rest beseitigt, wenn der Rückstand der verdünnt alkoholischen Lösung in gleicher Art noch einmal behandelt wird. Nachdem dann der Alkohol wieder durch Abdestilliren und Eindampfen entfernt ist, fällt auf Zusatz von Kupferacetat ein schwerer blauer Niederschlag aus, der, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die zweite Säure in Freiheit setzt, die sich bei der Untersuchung als Chinolinsäure herausstellte, die Dicarbonsäure des Pyridins, die durch Oxydation des Chinolins und einiger Chinolinderivate erhalten worden ist.

Die Ausbeute ist eine sehr befriedigende. 24 Grm. wasserfreies Phenanthrolin (die wiedergewonnene Base in Abrechnung gebracht) lieferten 29 Grm. Phenanthrolinsäure, was mit Berücksichtigung des Krystallwassergehaltes einer Ausbeute von 77·5 Procent der theoretischen entsprechen würde. In Wirklichkeit

ist das Verhältniss günstiger, da ja ein Theil des nicht oxydirten Phenanthrolins beim Eindampfen entweicht, demnach der Berechnung sich entzieht.

Chinolinsäure entsteht nur in geringer Menge, man erhält aus 24 Grm. der Base etwa 3—4 Grm., d. i. eine Quantität, welche sich sehr annähernd aus der Minderausbeute von Dipyridyldicarbonsäure berechnet.

Weit ungünstiger sind die Ausbeuten, wenn man in concentrirter Lösung oxydirt.

Beispielsweise muss, wenn 5 Grm. Base in 500 CC. H_2O vertheilt sind, etwa um die Hälfte der berechneten Menge Kaliumpermanganat mehr genommen werden, ehe die Oxydation langsam wird und neben ziemlich viel unverändertem Phenanthrolin ist dann hauptsächlich Chinolinsäure und weit weniger Dipyridyldicarbonsäure zu isoliren wie früher.

Die Chinolinsäure entsteht zweifellos durch weitere Oxydation der in erster Phase gebildeten Dipyridyldicarbonsäure. Sie besass alle die Eigenschaften, wie sie der Eine von uns an dem aus Chinolin entstehenden Product beobachtet hatte, verflüssigte sich unter Anderem bei 231° , gab die charakteristische blaue Fällung mit Kupferacetat und hatte die richtige Zusammensetzung.

0.2390 Grm. gaben 0.4402 Grm. CO_2 und 0.0680 Grm. H_2O .

	Berechnet für $C_7H_5NO_4$	Gefunden
C	50.29	50.23
H	2.99	3.19

Dipyridyldicarbonsäure. Im vollkommen reinen Zustand krystallisirt die Dipyridyldicarbonsäure in grossen farblosen Krystallen von meist tafelartiger Ausbildung, die Krystallwasser enthalten, das durch Trocknen bei $100-110^\circ$ vollständig entweicht, nicht aber bei gewöhnlicher Temperatur, geruchlos und von angenehm schwachsaurem Geschmack sind. Sie löst sich in kaltem Wasser schwierig, weit leichter in kochendem und liefert darin leicht übersättigte Lösungen.

Alkohol löst schon in der Kälte leicht, Äther und Benzol selbst beim Kochen überaus schwierig, Zusatz von verdünnten Mineralsäuren erhöht die Löslichkeit im Wasser bedeutend.

Im Röhrchen verliert sie zuerst Wasser, schmilzt dann unter lebhafter Kohlensäureabgabe, indem anfangs schwache Violet-, dann Braunfärbung eintritt zu einem fein krystallinisch erstarrenden Öl, ohne zu sublimiren.

Im Capillarrohr erhitzt schmilzt sie bei 217° uncorr. unter Gasentwicklung. Die zuvor durch Trocknen wasserfrei gemachte Säure bräunt sich stärker beim Erhitzen und zeigt den niedrigeren Schmelzpunkt: 214—215.

Die wässerige und alkoholische Lösung wird nach Zusatz von Eisenvitriol je nach Concentration blutroth bis schön gelbroth gefärbt, die Färbung wird bei vorsichtigem Zusatz von Soda-lösung anfangs nicht verändert, bei längerem Stehen beginnt eine von den obersten Schichten ausgehende langsame Entfärbung. Eisenchlorid gibt für sich keine charakteristische Färbung, wird aber Natriumcarbonat zugefügt, entsteht ein gelblicher, amorpher Niederschlag, der allmählig krystallinisch wird. Bromwasser färbt gelb, ohne eine Fällung hervorzurufen, die Färbung verschwindet erst nach langem Stehen. Auffallender Weise gibt dagegen nicht nur das Phenanthrolin, sondern auch die aus der Dipyridyldicarbonsäure unter Kohlensäureverlust entstehende Monocarbonsäure mit Brom Fällungen.

Herr Professor v. Lang hatte die Güte, die Krystalle der Säure zu untersuchen und uns hierüber mitzuthellen:

Krystallsystem: Asymmetrisch.

Elemente: $a : b : c = 0.5909 : 1 : 0.9773$.

$bc = 102^{\circ}22'$

$ca = 98^{\circ}51'$

$ab = 84^{\circ}12'$

Beobachtete Flächen: 010, 001, 110, $1\bar{1}0$, 111, $1\bar{1}1$, $\bar{1}11$, $\bar{1}\bar{1}1$.

Die zuerst untersuchten Krystalle waren tafelförmig durch das Vorherrschen der Flächen 010, bei den später gemessenen trat dagegen diese Fläche sehr zurück. Diese letzteren Krystalle sind mehr säulenförmig durch das Hervortreten der Flächen 110 und $1\bar{1}0$.

Wir erfüllen eine angenehme Pflicht, indem wir Herrn Prof. v. Lang für vorliegende Mittheilung besten Dank sprechen.

Die Säure wurde lufttrocken und nach dem Trocknen bei 100—110° analysirt.

1. 0·2974 Grm. verloren beim Trocknen bis 110° 0·0380 Grm. H₂O.
2. 0·2604 Grm. verloren 0·0325 Grm. H₂O.
3. 0·2441 Grm. gaben 0·4541 Grm. CO₂ und 0·0986 Grm. H₂O,
4. 0·4033 Grm. gaben 0·0514 Grm. H₂O.

Berechnet für					
<u>C₁₂H₈N₂O₄+2H₂O.</u>		1.	2.	3.	4.
C	51·43	—	—	50·74	—
H	4·29	—	—	4·49	—
2H ₂ O	12·86	12·77	12·48	—	12·74

- 0·2279 Grm. Trockensubstanz gaben 0·4912 Grm. CO₂ und 0·0702 Grm. H₂O.

Berechnet für	Gefunden
<u>C₁₂H₈N₂O₄</u>	<u> </u>
C 59·01	58·78
H 3·28	3·42.

Die Zusammensetzung der Säure findet in der Analyse einer Reihe ihrer Salze fernere Stütze; sie macht es mehr als wahrscheinlich, dass das Phenanthrolin eine dem Phenanthren analoge Constitution hat, und die Entstehung der Dipyridyldicarbonsäure in derselben Art erfolgt wie die der Diphensäure. Dies wird durch das Verhalten der Dipyridyldicarbonsäure beim Erhitzen mit Ätzkalk ausser Zweifel gestellt, da hiebei schliesslich durch Abspaltung von 2 Molekülen CO₂ eine Base von der Zusammensetzung eines Dipyridyl's entsteht.

Salze der Dipyridyldicarbonsäure.

Die Dipyridyldicarbonsäure spielt einmal die Rolle einer Dicarbonsäure und gibt mit Metallen dementsprechend saure und neutrale Salze, das andere Mal tritt sie als Amin auf

und verbindet sich mit anderen Säuren. Wir haben von allen drei Reihen Repräsentanten dargestellt, die zum Theile charakteristisch sind.

Neutrales Kalisalz. Die mit 2 Mol. Kalilauge vermischte wässrige Lösung von 1 Mol. Säure dunstet über Schwefelsäure zu einer glasigen Masse ein, die aber mit absolutem Alkohol angerührt, sich endlich vollständig in blendend weisse, schimmernde Kryställchen umsetzt, wenn von Zeit zu Zeit der im Exsiccator verflüchtigte Alkohol erneuert und oftmals umgerührt wird. Die mit Alkohol gewaschenen Krystalle zerfliessen aber fast augenblicklich, wie die alkoholische Mutterlauge entfernt ist, so dass von der Analyse Umgang genommen wurde.

Saures Kalisalz. Auch dieses Salz dunstet aus wässriger Lösung zu einem schwer krystallisirbaren Syrup ein, der aber in ähnlicher Weise, wie das neutrale Kaliumsalz leicht zur Krystallisation zu bringen ist. Es bildet ziemlich gut ausgebildete Prismen, die leicht im Wasser, schwer in Alkohol löslich sind, und Krystallwasser enthalten, das bei sorgfältigem Erhitzen auf 100° entweicht, während bei höherer Temperatur schon eine geringe tiefgreifende Zersetzung eintritt.

0·2887 Grm. verloren 0·0084 Grm. und lieferten 0·0865 Grm.



0·3785 Grm. lieferten 0·1095 Grm. K_2SO_4 .

Berechnet für	Gefunden	
$\text{C}_{12}\text{H}_7\text{KN}_2\text{O}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.	1.	2.
$\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	2·91	—
K	13·45	13·25.

Neutrales Calciumsalz. Die wässrige Lösung des neutralen Ammonsalzes scheidet auch bei ziemlich grosser Concentration nichts ab, wenn Chlorcalcium zugefügt wird, erst beim Eindampfen bilden sich durchsichtige, glänzende Krystalle, denen sich später kleinere, weisse beimischen. Nach dem Stehen über Nacht waren dann durchwegs homogene, kleine, schimmernde Blättchen sichtbar, die durch Waschen mit wenig Wasser, das schon in der Kälte merklich löst, von der Mutterlauge befreit und abgepresst wurden.

0·3451 Grm. verloren bis 110° 0·0577 Grm. und hinterliessen
0·1349 Grm. Ca.

	Berechnet für $C_{12}H_6CaN_2O_4 + 3H_2O$	Gefunden
$3H_2O$	16·07	16·72
Ca	11·90	11·49.

Neutrales Baryumsalz. Neutralisirt man die freie Säure gelöst in etwa der 300fachen Menge Wasser vorsichtig mit Barytwasser, so bleibt die Flüssigkeit in der Kälte klar, beim Erhitzen fallen aber körnige, in Wasser sehr schwer lösliche Krystalle aus, deren Mutterlauge beim Eindampfen eine zweite, der ersten ähnliche Krystallisation liefert.

0·3733 Grm. verloren bis 146° erhitzt 0·0282 Grm. H_2O und gaben 0·2124 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{12}H_6BaN_2O_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$	Gefunden
H_2O	7·11	7·66
Ba	33·57	33·45.

Neutrales Kupfersalz. Auf Zusatz von Kupferacetat zur verdünnten wässrigen Säurelösung tritt augenblicklich eine schön lichtblaue Färbung ein und erst nach einiger Zeit scheiden sich grünlichblaue, feinkörnige Krystalle ab. Nach etwa 12 Stunden ist das Kupfersalz vollständig ausgefallen, und kann durch Waschen mit Wasser, in dem es so gut wie unlöslich ist, leicht rein erhalten werden. Zur Analyse kam sorgfältig abgepresste Substanz zur Anwendung. Bis 105° verliert das Salz erheblich an Gewicht, dann aber erst wieder bei 150°, wobei gleichzeitig erheblich Zersetzung eintritt.

0·4076 Grm. Substanz gaben 0·6000 Grm. CO_2 , 0·1183 Grm. H_2O und 0·0909 Grm. CuO .

0·3038 Grm. Substanz verloren bei 105° 0·0279 Grm. und gaben 0·0677 Grm. CuO .

0·3551 Grm. Substanz verloren bei 105° 0·0323.

	Berechnet für	Gefunden		
	$C_{12}H_6CuN_2O_4 + 3H_2O$.	1.	2.	3.
C.	40·05	40·14	—	—
H	3·33	3·22	—	—
Cu.	17·66	17·81	17·79	—
$2H_2O$	10·01	—	9·18	9·09.

Nach diesen Zahlen scheint das Salz 3 Mol. Krystallwasser zu enthalten, von welchen eines aber nur unter Zersetzung der Trockensubstanz zu entfernen ist.

Neutrales Silbersalz. Die Lösung des neutralen Ammonsalzes gibt mit Silbernitrat versetzt einen weissen Niederschlag, der anfangs beim Umrühren wieder verschwindet, und erst nach weiterem Zusatz des Fällungsmittels bleibend wird. Er bildet ein weisses Pulver, bestehend aus mikroskopischen Blättern, und setzt sich auch nach langem Stehen schlecht ab.

Das über Schwefelsäure getrocknete Salz enthält 31·51 % C, 2·71 H, 34·30 Ag, scheint also ein Gemenge des Neutralsalzes mit dem im Folgenden beschriebenen sauren Salz zu sein, da die anfängliche Vermuthung, dass es noch Ammoniak enthalte, sich nicht bestätigte.

Saures Silbersalz. Die in der 50fachen Menge kochenden Wassers gelöste Säure, mit einigen Tropfen Salpetersäure und dann mit Silbernitrat versetzt, scheidet weisse Nadelchen ab, die feder- oder büschelförmig angeordnet sind. Die lufttrockene Substanz enthält, wie die Analyse zeigt, Krystallwasser.

0·2283 Grm. gaben 0·2835 Grm. CO_2 , 0·0674 Grm. H_2O ,
0·0585 Grm. Ag.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{12}H_7AgN_2O_4 + 4H_2O$	
C.	34·04	33·80
H	3·54	3·28
Ag.	25·53	25·62

Salzsäureverbindung. Die eingedampfte Salzsäurelösung hinterlässt eine gummöse Masse die mit concentrirter Salzsäure übergossen, nach mehreren Tagen in zum Theil sehr gut ausgebildete, durchsichtige Prismen übergeht, die einzeln und

concentrisch angeordnet sind. In Wasser sind sie sehr leicht löslich und hinterbleiben beim freiwilligen Verdunsten wieder amorph.

Die Krystalle wurden mit wenig Salzsäure angerührt, gut abgepresst und dann analysirt.

0·2796 Grm. gaben 0·2484 Grm. ClAg und 0·0010 Grm. Ag.

Berechnet für $C_{12}H_8N_2O_4 \cdot 2HCl$	Gefunden
HCl. 23·02	22·69.

Platindoppelsalze. Platinchlorid fällt die verdünnt salzsaure Lösung der Dipyridyldicarbonsäure nicht augenblicklich, nach mehrstündigem Stehen bilden sich aber reichlich grosse, dicke, gelbe Prismen, die unregelmässig ausgebildet sind. Beim Waschen werden sie unter Farbveränderung zersetzt, die zersetzten Krystalle sind chlorärmer und platinreicher wie die reine Substanz, bei einer zweiten Darstellung unterblieb daher das Waschen und die abgesaugten Prismen wurden nur sorgfältig zwischen Papier gepresst.

0·2799 Grm. verloren bis 125° 0·0309 Grm. H₂O und hinterliessen 0·0548 Grm. Pt.

0·3258 Grm. gaben 0·2788 Grm. AgCl und 0·0019 Grm. Ag.

Berechnet für $(C_{12}H_8N_2O_4)_2H_2PtCl_6 + 6H_2O$	Gefunden
Pt. 19·38	19·57
Cl. 21·11	21·36
6H ₂ O . . . 10·73	11·04.

Die Mutterlauge dieser Doppelverbindung setzt bei freiwilliger Verdunstung über Schwefelsäure anfänglich den beschriebenen ganz ähnliche Krystalle ab, später setzen sich diese aber in orangerothe, anscheinend rhombische Täfelchen um, die mit Wasser übergossen, lichtgelb und trüb werden, ohne aber die Form zu ändern. Durch Stehen über Ätzkali von der Hauptmasse der Säure befreit, wurden die Täfelchen sodann abgesaugt und abgepresst. Sie enthalten Krystallwasser, das unter theilweiser Zersetzung bei 100° entweicht, höher erhitzt, werden sie unter constantem Gewichtsverlust matt, endlich rostfarbig.

0·1880 Grm. verloren bis 100° 0·0159 Grm. und hinterliessen
0·0520 Grm. Pt.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{12}H_8N_2O_4 \cdot H_2PtCl_6 + 3H_2O$	
3 H ₂ O	7·58	8·45
Pt	27·58	27·66.

Dipyridylmonocarbonsäure. Schon früher ist bemerkt worden, dass die Dipyridyldicarbonsäure beim Erhitzen unter Verlust von Kohlensäure in eine neue, krystallinische Substanz übergeführt werden kann. Dieser Prozess ist durch einige Versuche quantitativ erfolgt worden.

0·4033 Grm. verloren bis 130° erhitzt 0·0514 Grm. = 12·74 Procent H₂O, und bei 190—195° unter Aufschäumen, Schmelzen und Bräunung 0·078 Grm = 19·5 Procent der ursprünglichen Menge, während sich für den Verlust von 1 Mol. CO₂ 15·7 Procent berechnen.

5 Grm. zuerst auf 110°, dann durch ½ Stunde auf 190° erhitzt, verloren 29·4 Procent, berechnet für 1 Mol. CO₂ + 2 Mol. H₂O. 28·6 Procent.

0·500 Grm. ebenso behandelt, verloren im Ganzen 29·6 Procent, darunter 14·1 Procent CO₂ (im Kaliapparat aufgefangen).

Zur Reindarstellung des entstandenen Körpers wird die Schmelze in Wasser gelöst, von einer geringen Menge einer humösen, braunen Substanz abtitrirt, und zur Krystallisation gedampft, die Krystalle wiederholt aus Wasser krystallisirt, schliesslich unter Zusatz von Thierkohle.

Die reine Säure krystallisirt in zarten, weissen Nadeln, die in der Regel als dichter Brei ausfallen. Nach dem Abpressen backt sie zusammen.

Die bei 100° getrocknete Säure sintert im Capillarrohr erhitzt bei 179° sehr stark und schmilzt zwischen 182·5—184° zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit, in der einzelne Gasbläschen sichtbar sind, die nach dem Abkühlen erstarrt, aber vollkommen durchsichtig und glasig bleibt und oft erst nach Tagen zu krystallisiren beginnt. Im Röhrchen stark erhitzt, destillirt sie unter geringer Zersetzung, sublimirt aber nur sehr untergeordnet. Die destillirte Säure erstarrt gleichfalls amorph, beim Reiben mit dem

Glasstabe tritt nur allmählig Krystallisation ein. Bei der Destillation ist irgend ein charakteristischer Geruch nicht zu bemerken.

In kaltem Wasser ist sie schwer, weit leichter in heissem löslich, und zwar in etwas grösserer Menge wie die Dicarbonsäure. Kalter Alkohol löst sie schwierig, kochender sehr leicht, ebenso verdünnte Mineralsäuren.

Die wässrige Lösung gibt auf Zusatz von Eisenvitriol keine, mit Eisenchlorid eine Gelbbraunfärbung. Kupferacetat färbt sie schön lichtblau, nach kurzem Erwärmen scheiden sich prachtvoll lichthimmelblau gefärbte, seidenglänzende, kleine Nadeln ab, die in sehr viel kochendem Wasser unzersetzt auflöslich sind. Silbernitrat fällt einen Niederschlag, der sich im Überschuss der Säure, sowie in überschüssigem Fällungsmittel löst. Auf Zusatz von Ammoniak scheiden sich Flocken ab, die beim Kochen zum Theil gelöst, zum Theil in ein flüssiges Harz verwandelt werden, worauf sich alsbald ein schwerer, krystallinischer Niederschlag von weisser Farbe abscheidet, und das Harz krystallinisch erstarrt. Bromwasser erzeugt einen prächtig dunkelzinnerrothen, feinkrystallinischen Niederschlag, Platinchlorid fällt die verdünnt salzsaure Lösung in der Kälte auch bei längerem Stehen nicht, nach dem Eindampfen krystallisirten orangerothe Blätter, die im Wasser schwer löslich sind.

Die Dipyridylmonocarbonsäure enthält Krystallwasser, verwittert, wie quantitativ festgestellt wurde, nicht an der Luft und verliert das Wasser zwar schon zum grössten Theil bei 100°, vollständig aber erst bei 150°.

1. 0·2227 Grm. Trockensubstanz gaben 0·5375 Grm. CO₂ und 0·0804 Grm. H₂O.
2. 0·2233 Grm. Trockensubstanz gaben 0·5368 Grm. CO₂ und 0·0816 Grm. H₂O.

Berechnet für <u>C₁₁H₈N₂O₂</u>	Gefunden	
	1.	2.
C. . . . 66·00	65·82	65·56
H. . . . 4·00	4·01	4·05.

0·2589 Grm. verloren bis 150° 0·0362 Grm. H₂O = 13·98 Procent, während sich für einen Krystallwassergehalt von 2 Mol. 15·25, für 1½ Mol. H₂O 11·93 Procent berechnet.

Calciumsalz. Die Säure löst sich beim Kochen mit überschüssigem Calciumcarbonat vollständig auf, nach dem Eindampfen der filtrirten Lösung auf einen kleinen Rest krystallisiren beim Erkalten lange, glänzende Nadeln, blätterartig vereinigt, aus.

Das Salz gibt sein Krystallwasser vollständig erst bei 220° ab, darüber hinaus getrocknet, verliert es immer noch an Gewicht, deutliche Zersetzung ist aber erst bei etwa 265° zu bemerken.

0·3074 Grm. verloren 0·0229 Grm. und gaben 0·0877 Grm.

CaSO₄.

Berechnet für		Gefunden
$(C_{11}H_7N_2O_2)_2Ca + 2H_2O$		
2H ₂ O	7·60	7·44
Ca	8·44	8·39.

Silbersalz. Die in wenig heissem Wasser gelöste Säure, mit der annähernd äquivalenten Menge Silbernitratlösung vermischt, scheidet nach dem Erkalten einen dichten Niederschlag ab, der beim Stehen krystallinisch wird. Die filtrirten, mit Wasser gewaschenen und abgepressten, anscheinend prismatischen Krystalle wurden über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknet.

0·2893 Grm. gaben 0·4352 Grm. CO₂, 0·0681 Grm. H₂O und 0·0987 Grm. Ag.

Berechnet für		Gefunden
$C_{11}H_7AgN_2O_2 + \frac{1}{2}H_2O$		
C	41·77	41·03
H	2·53	2·61
Ag	34·17	34·12.

Die Analyse der Dipyridylmonocarbonsäure und ihrer Salze lässt keinen Zweifel darüber, dass die Dicarbonsäure schon nahe unterhalb ihres Schmelzpunktes ziemlich glatt 1 Mol. Kohlendioxyd abspaltet und in die Monocarbonsäure übergeht.

Dipyridyl. Beim Erhitzen des dipyridyldicarbonsauren Calciums, gemischt mit Atzkalk, destillirt neben Wasser ein anfangs farbloses, später braungelbes Öl, das schwerer wie Wasser, und in demselben so gut wie unlöslich ist. Dasselbe ist mit Wasserdampf kaum flüchtig, leicht löslich in Äther, und besitzt einen schwachen,

dem des Pyridins äusserst ähnlichen Geruch, der recht deutlich sich bei grosser Verdünnung des Dampfes wahrnehmbar macht.

Beim Schütteln mit Äther geht das Dipyridyl in denselben über während sehr geringe Mengen eines krystallisirbaren Körpers im Wasser zurückbleiben. Die getrocknete Ätherlösung wurde destillirt und gab als Hauptfraction ein Öl, das Dipyridyl, dessen Siedepunkt zwischen 287—289° uncorr. liegt und das mit Wasserdampf so gut wie nicht flüchtig ist.

Die alkoholische Lösung desselben mit Pikrinsäure versetzt, liefert einen gelben Niederschlag einer Picrinsäureverbindung, der in kaltem Alkohol sehr schwer, weit leichter in kochendem löslich ist und nach dem Erkalten als Krystallbrei, aus mattgelben Nadelchen bestehend, wieder ausfällt. Der Schmelzpunkt des Salzes liegt bei 149·5° uncorr. Beim längeren Trocknen auf 100° tritt deutlicher Geruch auf; die denselben bedingende Zersetzung erklärt wohl die nicht unbedeutliche Differenz zwischen den gefundenen und berechneten Zahlen.

0·1722 Grm. Substanz, 2 Stunden bei 100° getrocknet gaben
0·3247 Grm. CO₂ und 0·0491 Grm. H₂O.¹

	Berechnet für <u>C₁₀H₈N₂, C₆H₂(NO₂)₃OH</u>	Gefunden
C	51·42	49·87
H	3·17	3·40.

Das Dipyridyl löst sich leicht in verdünnter und concentrirter Salzsäure, beim Verdunsten im Exsiccator hinterbleiben schöne weisse Prismen des Chlorhydrates, die an die Luft gebracht, erst nach längerem Stehen etwas zerfliessen.

Die verdünnt salzsaure Lösung des Dipyridyls lässt auf Zusatz von Platinchlorid einen lichtgelben Niederschlag des Platindoppelsalzes fallen, der in kaltem und heissem Wasser, sowie in mässig concentrirter Salzsäure selbst beim Kochen schwer löslich ist, dabei aber eine leichte Farben- und Formveränderung erkennen lässt.

Das in der Kälte gefällte Salz erscheint unter dem Mikroskop in kleinen Körnern. Bis 160° lässt es sich ohne Zersetzung

¹ Dasselbe reagirte stark sauer.

zu erleiden erhitzen, von da ab tritt unter Zersetzung constanter Gewichtsverlust ein.

0·3440 Grm. verloren bis 120° 0·0038 Grm. H₂O und hinterliessen 0·0836 Grm. Pt.

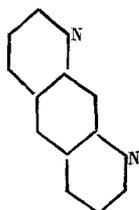
	Berechnet für $C_{10}H_8N_2H_2Cl_6Pt + \frac{1}{2}HO$	Gefunden
$\frac{1}{2}H_2O$	1·55	1·55
Pt	33·91	34·26.

Die geringe Menge des Dipyridyls, die uns zur Verfügung stand,¹ gestatteten nicht, die Untersuchung desselben weiter auszudehnen.

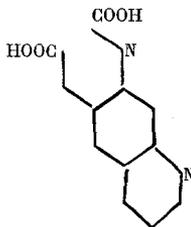
Immerhin dürfte die Zusammensetzung und damit die Natur der öligen Base genügend begründet sein und damit auch die Constitution der beiden Carbonsäuren und des Phenanthrolins.

Schliesslich sei noch kurz eines Einwandes erwähnt, der möglicherweise unseren oben niedergelegten Anschauungen gegenüber erhoben werden könnte.

Gesetzt, das Phenanthrolin hätte eine gewissermassen dem Anthracen ähnliche Constitution, könnte die Entstehung einer Dicarbonsäure der Formel $C_{12}H_8N_2O_4$ allenfalls durch die Annahme erklärt werden, dass in einem der Pyridinringe Lösung der Bindungen und Anlagerung von zwei mal zwei Sauerstoffatomen erfolgt.



Phenanthrolin.



Dicarbonsäure.

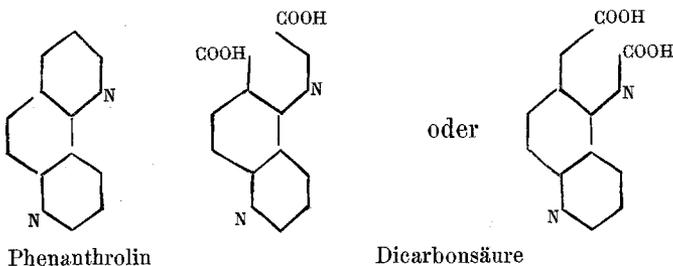
Ganz abgesehen davon, dass eine derartige Sprengung des Pyridinringes kaum zu einer Säure der Formel $C_{12}H_8N_2O_4$ führen

¹ Aus 6 Grm. Dipyridyldicarbonsäure wurden etwa 2 Grm. Öl erhalten, die in Äther aufgenommen, getrocknet und destillirt etwa 1 CC. der zwischen 287—289° siedenden Fraction gaben. Dieselbe enthielt bei der Analyse noch etwas Wasser, das wahrscheinlich nach der Destillation wieder aufgenommen wurde.

würde, stünde dieselbe mit all dem, was über das Verhalten von Pyridinderivaten bei vorsichtlger Oxydation bekannt ist, in vollkommenem Widerspruche, wobei ferner noch in Betracht zu ziehen kommt, dass eine Säure der obigen Formel sehr leicht oxydabel sein und dabei in eine Carbonsäure des Chinolins überführbar sein müsste, wofür experimentell nicht der geringste Anhaltspunkt vorliegt.

Damit steht wohl die von uns aufgestellte Constitutionsformel des Phenanthrolins sicher.

Ähnliche, wie wir glauben, unübersteigliche Hindernisse stehen der Erklärungsweise entgegen, das Phenanthrolin besäße zwar die eingangs angenommene Constitution, die Dicarbonsäure entstünde aber nicht analog der Diphensäure aus dem Phenanthren, sondern durch Anlagerung von Sauerstoff an einen Pyridinring, wie es folgende graphische Formeln bezeichnen:



Das Dipyridyl ist unseres Wissens der erste Repräsentant der dem Diphenyl analogen Körper der Pyridinreihe, und zwar dasjenige in der *-o-* und *-m-*Stellung. Es ist seinen Eigenschaften und sonstigem Verhalten nach bestimmt verschieden von dem Dipyridin von Anderson,¹ und ebenso bestimmt nicht identisch mit dem Isodipyridin von A. Cahours und A. Etard.²

In einer späteren Mittheilung soll über ein anderes Dipyridyl, dasjenige, das durch analoge Prozesse aus dem P-Diamidobenzol erhalten werden kann, berichtet werden.

¹ J. B. f. 1869, 703.

² J. B. f. 1880, 951.