

ist, durch directes Sonnenlicht oder schwaches Erwärmen die Umsetzung einzuleiten. Während dessen ist der Kolben mit einem Rückflusskühler und dieser mit einem Ableitungsrohr und Auffangvorrichtung für die entweichenden Gase und Dämpfe versehen. Nach Zusatz der angegebenen Menge Aluminiumchlorid lässt man die Mischung eine Stunde sieden, schüttelt nach dem Erkalten mit Wasser durch, wobei sich die dunkle benzolige Schicht hell grünlichbraun färbt, trocknet, destillirt das überschüssige Benzol ab und trennt in üblicher Weise durch eine Destillation des Rückstandes das gebildete Diphenylmethan vom Triphenylmethan und beide von einem nicht destillirenden Rückstand, und krystallisirt das Triphenylmethan aus Benzol um. Eine Vermehrung der Aluminiumchloridmenge verbessert die Ausbeute nicht, eine Verminderung giebt schlechtere Ausbeuten; das Gleiche ist der Fall, wenn das Gemisch länger als eine Stunde im Sieden erhalten wird, weil sich dabei Diphenylenphenylmethan vom Schmp. 145° , $\begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{smallmatrix} > \text{CHC}_6\text{H}_5$, bildet, dieses aber vom Triphenylmethan nur durch ein langwieriges Umkrystallisiren zu trennen ist.

Als praktische Regel würde sich für das Arbeiten mit Aluminiumchlorid aus diesen Versuchen ergeben, dass bei neuen Reactionen stets mehrere Versuche anzustellen sind und zwar einmal mit reinem Aluminiumchlorid und ferner mit einem käuflichen oder durch ein mehrstündiges Liegen an der Luft gemilderten Präparat.

Bei der Durchführung vorstehender Versuche bin ich von mehreren Praktikanten des Laboratoriums, den HHrn. Rottmann, Grimm und Wilde, unterstützt worden.

Greifswald, Universitätslaboratorium.

375. Amé Pictet und E. Patry: Ueber Phenanthridon.

(Eingegangen am 20. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

In einer vor einiger Zeit erschienenen Abhandlung von Pictet und Ankersmit über Phenanthridin¹⁾ wurde über eine Synthese dieser Base aus *o*-Diphenylcarbonsäure berichtet. Dieselbe beruht darauf, dass die Säure nitriert wird, wobei ein Gemenge isomerer Nitroproducte entsteht, welches direct in alkalischer Lösung reducirt wird. Neben verschiedenen Amidosäuren, bildet sich dabei ein neutraler, in Alkalien und Säuren unlöslicher Körper, welcher über Zinkstaub destillirt glatt Phenanthridin liefert.

¹⁾ Ann. d. Chem. 266, 138.

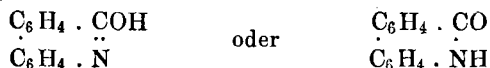
Die Analyse dieses neutralen Körpers ergab Zahlen, welche für die Formel $C_{13}H_9NO$ gut passten:

Analyse: Ber. für $C_{13}H_9NO$.

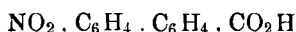
Procente: C 80.00, H 4.62.

Gef. » » 79.82, » 4.72.

Es erschien also gerechtfertigt, denselben als ein Oxyphenanthridin folgender Formel:



zu betrachten, welches durch Reduction und Wasserabspaltung aus der im rohen Gemische der Nitrosäuren enthaltenen *o*-Nitrophenyl-*o*-carbonsäure



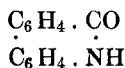
entstanden war.

Da der Zweck der Arbeit blos derjenige war, das Phenanthridin aus einem Diphenylderivate synthetisch darzustellen, und so einen Beweis für seine Constitution zu bringen, so wurde das intermediär gebildete Oxyphenanthridin nicht weiter untersucht. Ausser den soeben angeführten Eigenschaften und Analyse wurde nur constatirt, dass der Körper aus Alkohol in kleinen farblosen Nadeln krystallisirt, die über 290° schmelzen. Später haben wir beobachtet, dass die Substanz sogar bei 340° noch fest bleibt.

Kurz nach der Publication der erwähnten Abhandlung wurde von Graebe und Wander im hiesigen Laboratorium eine Untersuchung über die Einwirkung von Natriumhypobromid auf Diphenimid und Diphenaminsäure begonnen, welche demnächst in Liebig's Annalen erscheinen wird. Dieselben hatten sich die Aufgabe gestellt, entsprechend der Darstellung von Anthranilsäure aus Phtalsäure, in der Diphensäure eine Carboxylgruppe durch NH_2 zu ersetzen. Anstatt so zu der freien Amidodiphenylcarbonsäure



zu gelangen, erhielten sie aber direct einen um ein Molekül Wasser ärmeren Körper $C_{13}H_9NO$, den sie als das Keton



ansehen, und als Phenanthridon bezeichnen.

Auffallender Weise erwies sich das Phenanthridon als nicht identisch mit dem auf ganz ähnliche Weise gewonnenen Oxyphenanthridin. Während letzteres bei 340° noch fest ist, schmilzt das Phenanthridon bei 293° . Sonst sind aber beide Verbindungen neutrale Körper, die in Säuren und Alkalien unlöslich sind und beim Glühen mit Zinkstaub dasselbe Phenanthridin liefern.

Um diese Verschiedenheit zu erklären, schien es wünschenswerth, vom Phenanthridin selbst ausgehend, ein sauerstoffhaltiges Derivat

desselben darzustellen, welches mit den beiden sich gegenüberstehenden Körpern verglichen werden konnte. In dieser Absicht haben wir das Studium der

Oxydation des Phenanthridins

wieder aufgenommen.

Schon Pictet und Ankersmit hatten constatirt, dass die Base dem Einflusse oxydirender Agentien ungemein energisch widersteht. Weder durch Chromsäure in essigsaurer Lösung, noch durch verdünnte Salpetersäure oder Kaliumpermanganat konnten sie ein fassbares Oxydationsproduct erhalten. Auch gab das Hydrophenanthridin, mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat behandelt, keinen dem Phenanthridon ähnlichen Körper, sondern nur Phenanthridin.

Nach vielen vergeblichen Versuchen ist es uns aber vor Kurzem gelungen, ein Oxydationsverfahren zu finden, welches uns zum Ziel führte. Dasselbe beruht auf der Anwendung einer Chlorkalklösung bei Gegenwart eines Kobaltsalzes, wobei bekanntlich nascirender Sauerstoff gebildet wird.

Die Anwendung dieses Oxydationsmittels, welches unseres Wissens in der organischen Chemie noch nicht gebraucht worden ist, gedenken wir im nächsten Semester ausführlich zu untersuchen. Mit Hülfe desselben gelang die Oxydation des Phenanthridins folgendermaassen:

1 g fein gepulvertes Phenanthridin wird in einem geräumigen, zugleich mit Rückflusskühler und Scheidetrichter versehenen Kolben eingetragen, und mit 500 ccm einer Chlorkalklösung übergossen, welche durch Schütteln von 1 Th. Chlorkalk mit 5 Th. kaltem Wasser frisch bereitet worden ist. Das Gemisch wird über freier Flamme zum Sieden erhitzt und dann durch den Scheidetrichter tropfenweise eine 10 procentige Lösung von salpetersaurem Kobalt zugegeben. Jeder Tropfen bewirkt eine heftige Reaction unter Entwicklung von Sauerstoff und Bildung eines schwarzen Niederschlags von Kobalthydroxyd. Wenn der Zusatz der Kobaltlösung keine Reaction mehr hervorruft, wird noch eine Stunde gekocht, erkalten lassen und filtrirt. Auf dem Filter bleibt, mit dem Kobalthydroxyd gemengt, das unlösliche Oxydationsproduct des Phenanthridins. Dieselben werden durch Waschen mit warmem Alkohol oder besser durch Sublimation getrennt. Sollte etwas unverändertes Phenanthridin dem Oxydationsproducte beigemischt sein, so wird dieses erst dann durch verdünnte Salzsäure entfernt.

Wir haben auf diese Weise einen Körper erhalten, dessen Zusammensetzung der Formel $C_{13}H_9NO$ entspricht:

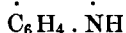
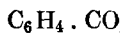
Analyse: Ber. für $C_{13}H_9NO$.

Procente: C 80.00, H 4.62, N 7.18.

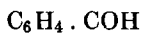
Gef. » » 79.82, » 4.46, » 7.41.

Dieser Körper ist identisch mit dem Phenanthridon von Graebe und Wander. Wie dieses, sublimiert es ausserordentlich leicht in langen farblosen Nadeln, die bei 293° (corr.) schmelzen. In Wasser, wässrigen Alkalien und verdünnten Säuren ist es unlöslich, löst sich dagegen leicht in warmem Alkohol. Am besten wird es aus warmem, verdünnten Alkohol umkrystallisiert, woraus es sich beim Erkalten in kleinen weissen Nadeln abscheidet. Seine Lösungen, zum Unterschied derjenigen des isomeren Acridons, zeigen keine Fluorescenz.

Da dem Phenanthridon unzweifelhaft, wie in der Abhandlung von Graebe und Wander bewiesen sein wird, die Formel:



gehört, so muss für das Oxyphenanthridin von Pictet und Ankersmit eine andere Constitution gefunden werden. Es scheint wenig wahrscheinlich, dass diese hochschmelzende Substanz sich vom Phenanthridon dadurch unterscheiden soll, dass sie die hydroxylierte Modification



repräsentiert. Richtiger könnte man vielleicht annehmen dass das Oxyphenanthridin nicht die einfache Formel $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{NO}$ besitzt, sondern eine aus zwei Molekülen Phenanthridon unter Verlust der zwei Imidwasserstoffatome entstandene Verbindung darstellt, was gleichfalls mit den Ergebnissen der Analyse und mit der Ueberführung in Phenanthridin durch Zinkstaub in Einklang zu bringen wäre. Man könnte es also als ein Analogon des Biacridonyls von Graebe und Lagodzinski¹⁾ ansehen. Leider stand uns kein Oxyphenanthridin mehr zur Verfügung um sein Moleculargewicht zu bestimmen; dieser Versuch soll aber später mit neuem Material ausgeführt werden.

Die Oxydation des Phenanthridins mittels Chlorkalk und Kobaltnitrat lässt, in Betreff der Ausbeute, noch zu wünschen übrig; wir haben ungefähr 30 pCt. der Theorie an Phenanthridon erhalten, hoffen aber durch Ausarbeitung des Verfahrens zu einer bessern Ausbeute zu gelangen.

Es sei hier noch kurz erwähnt, dass das Acridin, derselben Behandlung unterworfen, sich ebenfalls in Acridon verwandelt. Wie aus den Versuchen von Graebe und Lagodzinski (l. c.) hervorgeht, entsteht bei der Oxydation des Acridins durch Natriumdichromat und Eisessig nur sehr wenig Acridon. Viel bessere Resultate haben wir bei Anwendung von Chlorkalk und Kobaltnitrat erhalten. Das so gebildete Acridon war mit dem synthetischen vollkommen identisch.

¹⁾ Ann. d. Chem. 276, 52.

Alkylphenanthridone.

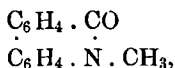
Durch die interessanten Untersuchungen von Decker ist gezeigt worden, dass die Ammoniumalkylhydroxyde der meisten Pyridin- und Chinolinbasen durch Oxydation leicht in *n*-Alkylpyridone resp. -chinolone übergehen; oft wird schon vom Luftsauerstoff eine partielle Umwandlung in diesem Sinne bewirkt; dieselbe erfolgt aber leicht und vollständig durch Behandlung mit Ferricyankalium und Alkali.

Die von Decker in der Pyridin-, Chinolin-, Isochinolin- und Acridinreihe ausgeführten Versuche haben wir beim Phenanthridin wiederholt, und sind so, ganz übereinstimmend mit den früheren Resultaten, zu den *n*-Alkylphenanthridonen gelangt.

Methylphenanthridon. Wie bereits von Pictet und Ankersmit mitgeteilt, wird das Phenanthridinjodmethylat durch Alkalien, schon durch Ammoniak, zersetzt, unter Bildung des in Wasser unlöslichen, in Aether löslichen Methylhydroxyds. Dasselbe krystallisiert aus verdünntem Alkohol in langen, weissen Nadeln, die bei 109° schmelzen und sich, zum Unterschied vom Phenanthridin, in Mineralsäuren farblos lösen.

Das Phenanthridinmethylhydroxyd ist viel beständiger als die übrigen analogen Verbindungen derselben Körperklasse und oxydirt sich nur langsam an der Luft, so dass eine Analyse desselben ausgeführt werden konnte, die auf Formel $C_{13}H_9N \cdot CH_3 \cdot OH$ scharf stimmende Zahlen lieferte (l. c. S. 150).

Gegen alkalische Ferricyankaliumlösung verhält es sich aber ebenso wie die von Decker untersuchten Ammoniumbasen und wird dadurch leicht in *n*-Methylphenanthridon,



übergeführt. Zur Ausführung dieser Umwandlung haben wir das Jodmethylat in warmem Wasser gelöst, durch Natronlauge gefällt, dazu überschüssige Ferricyankaliumlösung gegeben und das Ganze 10 Minuten lang gekocht. Nach dem Erkalten wurde das abgeschiedene, gelbliche Pulver abfiltrirt, mit verdünnter Salzsäure gewaschen und aus schwachem Alkohol umkrystallisiert. Wir bekamen so das Methylphenanthridon in Form kleiner, weisser Nadeln vom Schmelzpunkt 108°.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}NO$.

Procente: C 80.38, H 5.26, N 6.70.

Gef. » » 80.07, » 5.37, » 6.87.

Das Methylphenanthridon ist in Wasser unlöslich; in Alkohol und Aether löst es sich leicht und wie das Phenanthridon ohne Fluorescenz. In verdünnten Mineralsäuren, sowie in Alkalien, ist es unlöslich.

Aethylphenanthridon. Das Phenanthridinjodäthylat, $C_{13}H_9N \cdot C_2H_5J$, entsteht durch kurzes Erwärmen der Base mit Jodäthyl im Einschlussrohr auf 100° . Aus warmem Alkohol wird es in Form kleiner, hellgelber Nadeln erhalten, die in kaltem Alkohol wenig, in Wasser ziemlich leicht löslich sind und bei 253° schmelzen. Seine wässrige Lösung giebt auf Zusatz von Natronlauge einen voluminösen, weissen Niederschlag des Aethylhydroxyds. Durch Umkrystallisiren desselben aus verdünntem Alkohol haben wir es als ein krystallinisches Pulver erhalten, welches den Schmelzpunkt 95° zeigte und ähnliche Eigenschaften wie die entsprechende Methylverbindung besass. Es scheint aber gegen Luft weniger beständig zu sein, wenigstens ergab seine Verbrennung Resultate, welche zeigten, dass während des Trocknens eine partielle Oxydation zu Aethylphenanthridon schon stattgefunden hatte.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{15}NO$.

Procente: C 80.00, H 6.67.

Gef. » » 80.47, » 6.10.

Ber. für $C_{15}H_{13}NO$.

Procente: C 80.72, H 5.83.

Gef. » » 80.47, » 6.10.

Durch Behandlung mit alkalischer Ferricyankaliumlösung wird das Phenanthridinäthylhydroxyd glatt in *n*-Aethylphenanthridon übergeführt. Dasselbe bildet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, weisse Nadeln, welche bei 88° schmelzen, in Wasser, Mineralsäuren und Alkalien unlöslich sind und sich leicht in Alkohol und Aether ohne Fluorescenz lösen.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{13}NO$.

Procente: C 80.72, H 5.83, N 6.28.

Gef. » » 80.85, » 5.74, » 6.55.

Benzylphenanthridon. Zur Darstellung dieses Derivates wurde Phenanthridin mit Benzylchlorid zwei Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt, das Product mit Wasser behandelt und durch Schütteln mit Aether von den unlöslichen Bestandtheilen befreit. Die so erhaltene, farblose, wässrige Lösung des Phenanthridinchlorbenzylats gab durch Zusatz von Natronlauge einen weissen Niederschlag des Hydroxyds. Dasselbe erwies sich aber als so leicht oxydirbar, dass auf eine Analyse verzichtet wurde. Es wurde sofort durch Ferricyankalium in das entsprechende Phenanthridon verwandelt. Dasselbe bildet kleine, weisse Blättchen, die bei 115° schmelzen und ähnliche Eigenschaften wie die Methyl- und Aethylderivate besitzen.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{15}NO$.

Procente: C 84.21, H 5.26, N 4.91.

Gef. » » 84.09, » 5.51, » 5.16.

Wie von Graebe und Wander gefunden worden ist, lassen sich die drei zuletzt beschriebenen Körper auch durch Behandlung der Kaliumverbindung des Phenanthridons mit den Chlorüren oder Jodüren der entsprechenden Alkoholradicalen darstellen, was ihre Constitution als Stickstoffalkylphenanthridone ausser Zweifel stellt.

Genf, Universitätslaboratorium.

376. Zd. H. Skraup und F. Konek von Norwall: Ueber neue Isomere der Jodäthylverbindungen von Chinaalkaloïden.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.]

(Eingegangen am 24. Juli)

Ganz allgemein wird angenommen, dass die Chinaalkaloïde ein tertiär gebundenes Stickstoffatom enthalten. Ob das zweite Stickstoffatom secundär oder tertiär ist, blieb bisher jedoch zweifelhaft. Dieser Gegenstand ist mehrfach, so von Claus und dem Einen von uns, erörtert, ein einwandfreier Beweis aber bisher nicht geliefert worden. Ein solcher ist auch nur zu erbringen, wenn es z. B. beim Cinchonin gelingt, die Einwirkung eines Halogenalkyls so zu richten, dass dieses ausschliesslich mit jenem Stickstoffatom in Reaction tritt, welches intact bleibt, wenn die schon bekannten Halogenalkyladditionsproducte entstehen, deren quaternäre Natur gesichert ist. Je nachdem die neue Verbindung quaternär oder Salz einer Ammoniakbase ist, ergibt sich dann die Natur des zweiten Stickstoffatoms.

Die Gewinnung solcher Isomeren der bekannten Halogenalkylverbindungen ist theoretisch unter der Voraussetzung sehr einfach, dass in den sogenannten neutralen, richtiger basischen Salzen der Chinaalkaloïde, z. B. des Cinchonins, die Säure an dieselbe stickstoffhaltige Gruppe getreten ist, wie beispielsweise das Jodäthyl in dem schon bekannten Additionsproduct, das beim Erhitzen von 1 Mol. Cinchonin mit 1 Mol. Jodäthyl entsteht.

Bei der Einwirkung von Jodäthyl auf ein Neutralsalz des Cinchonins kann, wenn Umlagerungen ausbleiben, jenes nur an das zweite Stickstoffatom treten und muss ein jodwasserstoffsäures Jodäthylcinchonin entstehen, das mit Alkalien zersetzt eine Verbindung abscheidet, die jedenfalls nicht identisch mit dem schon dargestellten Cinchoninjodäthyl ist.

Es hat sich nun herausgestellt, dass solche Reactionen nur unter ganz bestimmten Bedingungen eintreten. Anfangs verliefen unsere Versuche ebenso resultatlos, wie die von Grimaux¹⁾.

¹⁾ Compt. rend. 115, 117.