

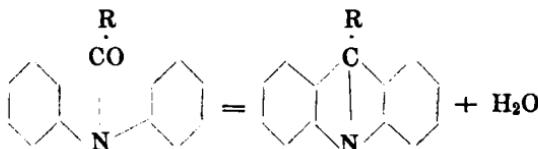
214. Amé Pictet und A. Hubert: Ueber eine neue Synthese der Phenanthridinbasen.

(Eingegangen am 11. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

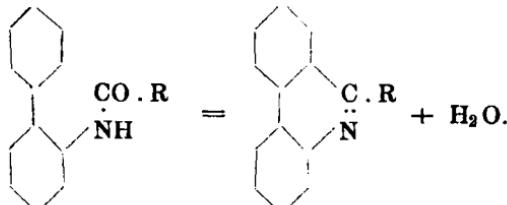
Zur Darstellung der Basen der Phenanthridinreihe sind bis jetzt zwei synthetische Methoden bekannt gegeben worden. Erstere beruht auf der pyrogenen Condensation der Benzylidenverbindungen der primären aromatischen Amine. So wurden das Phenanthridin selbst aus Anilin¹⁾ , zwei in einem der Benzolkerne methylierte Phenanthridine aus *o*- und *p*-Toluidin und die beiden Chrysidine aus *α*- und *β*-Naphthylamin²⁾ gewonnen.

Auf einem zweiten Wege ist das Phenanthridin von Graebe und Wanger³⁾ durch Zinkstaubdestillation des zuerst von ihnen aus Diphenaminsäure und Kaliumhypobromit dargestellten Phenanthridons erhalten worden.

Im Nachfolgenden theilen wir ein drittes Verfahren mit, welches sich zur Darstellung sowohl des Phenanthridins als auch seiner im Pyridinkern durch Kohlenstoffradicale substituirten Derivate eignet. Wie wir gefunden haben, bilden sich diese Verbindungen mit Leichtigkeit durch Wasserabspaltung aus den Säurederivaten des *o*-Aminobiphenyls. Dieser Vorgang entspricht der bekannten Berthsen'schen Synthese der Acridine aus Diphenylamin und scheint einer ebenso allgemeinen Anwendbarkeit fähig zu sein. In gleicher Weise wie die Acyldiphenylamine durch Wasserentziehung in Acridine übergehen,



so werden die isomeren Acyl-*o*-aminobiphenyle in Phenanthridine übergeführt:



¹⁾ Pictet u. Ankersmit, diese Berichte 22, 3339 u. Ann. d. Chem. 266, 138.

²⁾ Pictet und Erlich, Ann. d. Chem. 266, 153.

³⁾ Ann. d. Chem. 276, 250.

Da das *o*-Aminobiphenyl jetzt nach dem Verfahren von Graebe und Rateau¹⁾ leicht erhalten werden kann, so ist in der vorliegenden Reaction ein bequemer Weg zur Gewinnung der Phenanthridinbasen gegeben. Die Einführung der verschiedenen Säureradicale in die Aminogruppe des Aminobiphenyls erfolgt ohne Schwierigkeit nach den üblichen Methoden. Die so erhaltenen Anilide sind schön kry stallisirte, unzersetzt destillirende Substanzen. Zu ihrer Condensation eignet sich am besten, wie bei der Bernthsen'schen Synthese, das Chlorzink. Das Gemisch des Anilids mit der 3—4fachen Menge Chlorzink wird auf dem Sandbade langsam auf 250—300° erhitzt und auf dieser Temperatur so lange erhalten, bis die Gasentwicklung aufgehört hat, was nach anderthalb bis zwei Stunden der Fall ist. Dann wird die Reactionsmasse in warmer verdünnter Salzsäure gelöst, die von einer kleinen Menge harziger Producte abfiltrirte Lösung mit Natronlauge im grossen Ueberschuss versetzt, und die Base durch Schütteln mit Aether extrahirt.

Nach diesem Verfahren haben wir folgende Körper dargestellt:

Phenanthridin.

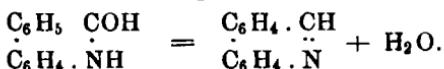
Durch zweistündiges Kochen des Aminobiphenyls am Rückflusskühler mit einem Ueberschuss von Ameisensäure, Abdestilliren der unverbrauchten Säure und Krystallisiren des bald erstarrenden Rückstandes aus verdünntem Alkohol, wird das *o*-Formaminobiphenyl in langen, weissen, bei 75° schmelzenden Nadeln erhalten; es löst sich sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, etwas in kaltem, ziemlich reichlich in kochendem Wasser.

Analyse: Ber. für C₁₃H₁₁NO.

Procente: C 79.19, H 5.58, N 7.11.

Gef. » » 78.97, » 5.42, » 7.45.

Durch Schmelzen mit Chlorzink wird es nach folgender Gleichung in Phenanthridin übergeführt:



Zur Reinigung wird die in der angegebenen Weise durch Aether extrahierte Base in Salzsäure gelöst und mit Sublimatlösung in grossem Ueberschuss versetzt; das Phenanthridin wird so in Form seines unlöslichen Quecksilberdoppelsalzes vollständig niedergeschlagen, während eine geringe Quantität Aminobiphenyl (durch Kohlenoxydabspaltung aus der Formylverbindung zurückgebildet) in Lösung bleibt. Das abfiltrirte Chlormercurat löst man darauf in heißer verdünnter Salzsäure wieder auf und zerlegt es mit Schwefelwasserstoff. Die so erhaltenen, fast farblose, blau fluorescirende Lösung des Chlorhydrats

¹⁾ Ann. d. Chem. 279, 266.

wird zur Trockne eingedampft und das Salz noch durch Umkristallisation aus Alkohol gereinigt; es bildet kleine, ganz farblose Nadeln¹⁾.

Die aus dem Chlorhydrat durch Natriumcarbonat in Freiheit gesetzte Base ist identisch mit dem aus Benzylidenanilin gewonnenen Phenanthridin. Sie krystallisiert aus heissem, verdünnten Alkohol in weissen Nadeln vom Schmp. 104°. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist sie leicht löslich, in Wasser sehr wenig. Die wässrige Lösung zeigt eine schwache blaue Fluoreszenz. Auch der Schmelzpunkt des charakteristischen, in langen weissen Nadeln kristallisirenden Quecksilberdoppelsalzes wurde wie früher bei 197° gefunden.

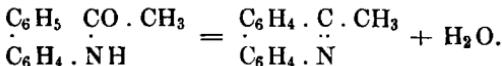
Analysen: Ber. für C₁₃H₉N.

Procente: C 87.15, H 5.03.
Gef. » » 86.90, » 5.17.

ms-Methylphenanthridin.

Das *o*-Acetaminobiphenyl ist bereits von Graebe und Rateau beschrieben worden. Es entsteht leicht durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Aminobiphenyl und bildet farblose Prismen, die bei 117° schmelzen; es siedet unzersetzt bei 335° (uncorr.).

Die Chlorzinkschmelze führt es in *ms*-Methylphenanthridin über:



Die gebildete Base wird in gleicher Weise wie das Phenanthridin isolirt und durch Umkristallisation ihres sehr schwer löslichen Quecksilbersalzes gereinigt. Aus der Lösung des Chlorhydrats wird sie durch Natriumcarbonat als ein nicht erstarrendes Öl abgeschieden. Dasselbe wurde in Aether aufgenommen, mit Kali getrocknet und nach Verjagen des Aethers der Destillation unterworfen. Bei einer über 360° liegenden Temperatur ging das Methylphenanthridin als eine farblose, dicke Flüssigkeit über, welche nach wenigen Augenblicken zu einer harten weissen Krystallmasse erstarrte.

Der Körper ist in kaltem Alkohol sehr leicht löslich und wird daraus durch Zusatz von Wasser ölig gefällt, auch wenn die beiden Flüssigkeiten vorher stark abgekühlt worden sind. In Aether, Benzol und Chloroform löst es sich auch sehr leicht, krystallisiert aber beim

¹⁾ Die hellgelbe Farbe, welche Pictet und Ankersmit bei den Salzen des Phenanthridins aus Benzylidenanilin bemerkten, ist bei Präparaten anderer Ursprungs nicht mehr beobachtet worden, und rührte offenbar von einer schwer zu beseitigenden Verunreinigung her. Die Salze der bis jetzt dargestellten Phenanthridinbasen mit farblosen Säuren sind in reinem Zustande ebenfalls farblos.

Verdunsten des Lösungsmittels nicht. Von Wasser wird er bei Siedehitze etwas aufgenommen, scheidet sich beim Erkalten ebenfalls in Form von Oeltropfen aus.

Das einzige Lösungsmittel, welches sich zum Umkristallisiren des Methylphenanthridins geeignet erwies, ist Ligroin, worin dasselbe in der Kälte ziemlich, in der Wärme reichlich löslich ist. Durch Erkalten der warm bereiteten Lösung wird es in kleinen, weissen Nadeln erhalten, die bei 85° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}N$.

Procente: C 87.05, H 5.70, N 7.25.

Gef. » » 86.73, » 5.58, » 7.37.

Es wurden folgende Salze dargestellt:

Das Chlorhydrat ist in kaltem Wasser nur wenig löslich, in kochendem ziemlich leicht, und krystallisiert daraus in langen, weissen, wasserfreien Nadeln, die bei 285° schmelzen; die wässrige Lösung fluorescirt blau. Auch aus Alkohol, worin es in der Kälte sehr wenig löslich ist, kann das Salz umkristallisiert werden.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}N \cdot HCl$.

Procente: Cl 15.43.

Gef. » » 15.33.

Das Nitrat und das Sulfat sind in Wasser leicht löslich; ihre wässrigen Lösungen zeigen ebenfalls eine schwache blaue Fluorescenz.

Das Chlorplatinat bildet, aus heißer verdünnter Salzsäure umkristallisiert, lange fleischfarbene Nadeln, welche 2 Mol. Wasser enthalten und den Schmelzpunkt 272° besitzen.

Analyse: Ber. für $(C_{14}H_{11}N \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$.

Procente: H_2O 4.33, Pt 24.46.

Gef. » » 4.37, » 24.79.

Das Chloraurat wird aus kochendem Wasser in kleinen hellgelben Nadeln erhalten. Schmp. 163—164° unter Zersetzung.

Das Chlormercurat ist in Wasser in der Kälte so gut wie unlöslich und löst sich auch schwer beim Erwärmen. Aus der heißen Lösung sowie aus kochendem Alkohol krystallisiert es in weissen Nadeln, die bei 247° schmelzen.

Das Dichromat scheidet sich aus seiner heißen wässrigen Lösung in Form prachtvoller orangegelber Nadeln; bei 270° ist es noch nicht geschmolzen.

Das Pikrat krystallisiert aus siedendem Wasser, worin es sehr schwer löslich ist, in kleinen sternförmig gruppierten, gelben Nadeln; dieselben schmelzen bei 233° unter Zersetzung.

Das Jodmethylat entsteht durch kurzes Erwärmen der Base mit Jodmethyl im Einschlusrohr bei 100°. Das gelbe Reactionsproduct kann aus Wasser oder Alkohol umkristallisiert werden. In

diesen beiden Lösungsmitteln löst es sich in der Wärme ganz farblos auf; beim Erkalten scheidet sich das Salz in Nadeln ab, welche die ursprüngliche, lebhaft gelbe Farbe wieder besitzen. Schmp. 246—247° unter Zersetzung.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}N \cdot CH_3J$.

Procente: J 37.81.

Gef. » » 37.97.

Die wässrige Lösung des Jodmethylats gibt durch Zusatz eines Alkalis einen weissen Niederschlag des in Wasser unlöslichen, in Aether leicht löslichen Methylhydrats.

ms-Aethylphenanthridin.

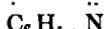
Das zur Darstellung dieser Base nötige *o*-Propionamino-biphenyl haben wir durch Vermischen des Aminobiphenyls mit überschüssigem Propionsäureanhydrid und Destilliren des Productes bereitet. Bei etwa 350° geht das Anilid als ein farbloses Oel über, welches in der Vorlage erstarrt. Durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol oder aus Ligroin wird es in Form langer, weisser, glänzender Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt bei 65° liegt. Der Körper ist in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform leicht, in Ligroin wenig, in Wasser nicht löslich.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{15}NO$.

Procente: C 80.00, H 6.67, N 6.22.

Gef. » » 79.89, » 6.54, » 6.46.

Das daraus erhaltene und in der angegebenen Weise isolirte *ms-Aethylphenanthridin*



ist in allen seinen Eigenschaften dem Methylphenanthridin sehr ähnlich. Wie dieses, scheidet es sich aus den meisten Lösungsmitteln ölig ab und konnte nur aus warmem Ligroin umkristallisiert werden. Wir bekamen so flache, weisse, concentrisch gruppierte Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 54—55° beobachtet wurde. Der Körper ist bei hoher Temperatur unzersetzt destillirbar.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{13}N$.

Procente: C 86.96, H 6.28, N 6.76.

Gef. » » 86.69, » 6.45, » 6.82.

Das Chlorhydrat ist im Gegensatz zum entsprechenden Salze des Methylphenanthridins in Wasser und Alkohol leicht löslich; aus seiner alkoholischen Lösung wird es durch Zusatz von Aether in kleinen, weissen, bei 205° schmelzenden Nadeln gefällt. Seine wässrige Lösung fluorescirt schwach blau.

Das Chlorplatinat ist in warmer verdünnter Salzsäure schwer löslich und krystallisiert daraus in kleinen gelben Nadeln; dieselben enthalten 2 Mol. Krystallwasser und schmelzen bei 241—242°.

Analyse: Ber. für $(C_{15}H_{13}N \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2 H_2O$.

Procente: H_2O 4.19, Pt 23.63.

Gef. » » 4.19, » 23.33.

Das Chloraurat bildet kleine hellgelbe Nadeln (aus Wasser). Schmp. 149° unter Zersetzung.

Das Chlormercurat ist in kochendem Wasser schwer löslich; es scheidet sich beim Erkalten in kleinen weissen Nadeln aus, die bei 214° schmelzen.

Das Dichromat bildet lange goldgelbe Nadeln, die beim Erwärmen sich ohne zu schmelzen zersetzen.

Das Pikrat krystallisiert aus heissem Wasser in gelben Nadeln Schmp. gegen 210° unter Zersetzung.

ms-Phenylphenanthridin.

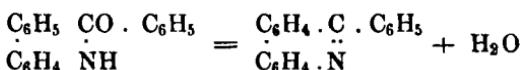
Das *o*-Benzaminobiphenyl wurde aus dem Aminobiphenyl nach der Schotten-Baumann'schen Methode durch Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge gewonnen, und durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol gereinigt. Es bildet weisse, perlmutterartig glänzende Blättchen vom Schmp. 85 — 86°. Es ist etwas löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{15}NO$.

Procente: C 83.52, H 5.49, N 5.13.

Gef. » » 83.20, » 5.45, » 5.43.

Bei der Chlorzinkschmelze geht es in *ms*-Phenylphenanthridin über:



Letzteres bildet sich auch durch Einwirkung von Zinkchlorid auf ein Gemisch von Aminobiphenyl und Benzoësäure.

Zur Reinigung des Phenylphenanthridins eignet sich die Ueberführung in das Chlormercurat nicht; dieses Salz krystallisiert nicht schön und scheint wenig beständig zu sein.

Es genügt hier, die Lösung der roben Base in verdünnter Salzsäure bis zur Krystallisation einzudampfen; beim Erkalten scheidet sich das Chlorhydrat in schönen Prismen aus, die man durch Umkrystallisiren aus warmer verdünnter Salzsäure weiter reinigen kann.

Aus der Lösung des Chlorhydrats wird die Base durch Zusatz von Natriumcarbonat in festem Zustande gefällt. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man grosse, farblose, viereckige Tafeln, die den Schmp. 109° besitzen.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{13}N$.

Procente: C 89.41, H 5.10, N 5.49.

Gef. » » 89.10, » 5.18, » 5.65.

Das Phenylphenanthridin siedet ohne Zersetzung oberhalb 400°. Es ist in kochendem Wasser etwas löslich und verflüchtigt sich lang-

sam mit den Wasserdämpfen. Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol lösen es in der Kälte leicht, Ligroin dagegen schwer. Diese Lösungen zeigen keine Fluorescenz.

Das Phenylphenanthridin besitzt nur schwache basische Eigenschaften. In den starken Mineralsäuren löst es sich mit einer schönen violetten Fluorescenz. Die Salze werden durch Wasser leicht dissociirt.

Das Chlorhydrat krystallisiert aus verdünnter Salzsäure mit 1 Mol. Wasser. Beim Erwärmen schmilzt es bei $95 - 96^{\circ}$, wird einige Grade höher wieder fest, um sich bei 220° zum zweiten Male zu verflüssigen. Die Bestimmung des Krystallwassers ist auf directem Wege nicht möglich; beim Erhitzen auf 110° verliert nämlich das Salz nicht nur das Wasser, sondern auch die ganze Säure. Eine Chlorbestimmung im wasserhaltigen Salze ergab folgendes Resultat:

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{13}N \cdot HCl + H_2O$.

Procente: Cl 11.44.

Gef. » » 11.39.

Durch vorsichtigen Zusatz von Aether zur Lösung des Chlorhydrats in absolutem Alkohol erhält man das wasserfreie Salz in hübschen, kleinen, weissen Nadeln; dieselben schmelzen sofort bei 220° .

Das Nitrat ist in Wasser sehr schwer löslich und wird aus der wässrigen Lösung des Chlorhydrats durch Salpetersäure gefällt; aus heissem Wasser krystallisiert es in kleinen, bei 205° schmelzenden Nadeln.

Das Chlorplatinat bildet kleine gelbe Nadeln, die gegen 300° ohne zu schmelzen zersetzt werden. Es enthält zwei Mol. Krystallwasser.

Analyse: Ber. für $(C_{19}H_{13}N \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2 H_2O$.

Procente: H_2O 3.77, Pt 21.16.

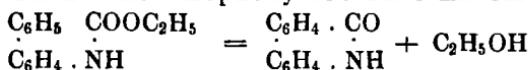
Gef. » » 3.43, » 21.40.

Das Chlormercurat krystallisiert schwierig aus sehr verdünnter Salzsäure. Hellgelbe Nadeln, Schmp. etwa 220° .

Das Pikrat wird durch Krystallisation aus Alkohol in gelben Nadeln erhalten; dieselben fangen bei 200° an, sich zu bräunen und schmelzen bei 242° unter lebhafter Zersetzung.

Phenanthridon.

Dasselbe Verfahren führte uns endlich zu einer neuen Synthese des Phenanthridons. Dasselbe entsteht unter Alkoholabspaltung durch Zusammenschmelzen des *o*-Biphenylurethans mit Chlorzink:



Die Ausbeute ist hier eine sehr geringe.

Das Biphenylurethan entsteht leicht durch Einwirkung von Chlor-kohlensäureäther auf Aminobiphenyl. Zur Entfernung des zugleich gebildeten salzauren Aminobiphenyls wird das Product mit Wasser behandelt und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinter-

lässt beim Eindampfen das Urethan als eine dickflüssige Masse, die bald zu krystallisiren anfängt. Durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol wird der Körper gereinigt; er bildet weisse Nadeln, die bei 186° schmelzen und sich leicht in den gebräuchlichen organischen Solventien lösen.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{15}NO_2$.

Procente: C 74.69, H 6.22, N 5.81.

Gef. » » 74.43, » 6.14, • 5.89.

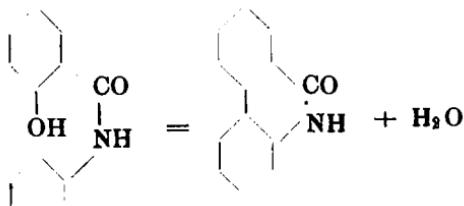
Nach dem Schmelzen des Urethans mit Chlorzink wurde das Reactionsproduct mit Wasser behandelt: es blieb dabei eine unlösliche Substanz zurück; dieselbe wurde in Alkohol aufgenommen und durch Zusatz von Wasser wieder gefällt. Der so erhaltene Körper erwies sich als identisch mit Phenanthridon; er sublimirte in langen, weissen, seideglänzenden Nadeln, die den Schmp. 289° zeigten, in Alkohol leicht und ohne Fluorescenz löslich waren, und sonst alle Eigenschaften der genannten Verbindung besaßen.

Genf. Universitäts-Laboratorium.

215. A'mé Pictet und A. Hubert: Ueber eine eigenthümliche Bildung des Acridons.

(Eingegangen am 11. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Vor schon längerer Zeit¹⁾ und ehe das Phenanthridon durch die Synthese von Graebe und Wander²⁾ bekannt geworden war, hatten wir versucht, diesen Körper durch Wasserentziehung aus dem Salicylanilid zu erhalten. Es sollte nach unserer Erwartung folgende Reaction eintreten:



Salicylanilid.

Phenanthridon.

Zu diesem Zwecke wurde das Anilid der Einwirkung der gebräuchlichen wasserentziehenden Mittel (Chlorzink, Schwefelsäure, Phosphorpentoxyd u. s. w.) unterworfen, aber ohne den gewünschten Erfolg. Ebensowenig wie bei den ähnlich gebauten Oxybenzyliden-anilinen³⁾ gelang es hier, die Bindung der Benzolringe unter Abspaltung des Phenolhydroxyls zu bewerkstelligen.

¹⁾ Vgl. Ann. d. Chem. 276, 37.

²⁾ Ann. d. Chem. 276, 245.

³⁾ Ann. d. Chem. 266, 139.