

Verseifung des
2,5-Diphenyl-3-benzoyl-furancarbonsäure(4)-anhydrides (XI).

a) 157 mg des Anhydrides (XI) hat man mit 2 cm³ 10-proz. alkoholischer Kalilauge kurz gekocht. Die mit 5 cm³ Wasser verdünnte und mit verdünnter Salzsäure angesäuerte Lösung schied eine weisse Fällung aus. Nach dem Eindampfen auf die Hälfte des Volumens und dem Sättigen mit Ammoniumsulfat wurde abgenutscht und gut mit Wasser nachgewaschen. Der getrocknete Rückstand (157 mg = 97,5% der Theorie) erwies sich als 2,5-Diphenyl-3-benzoyl-furancarbonsäure(4) (I) vom Smp. 153—154⁰ (höherschmelzende dimorphe Form) und zeigte im Gemisch mit dieser keine Erniedrigung.

b) 113 mg des Anhydrides (XI) wurden im Bombenrohr mit 10 cm³ absolutem Methanol 10 Stunden auf 120⁰ erhitzt. Aus der eingeengten Lösung krystallisierten 50 mg farblose Nadelchen vom Smp. 140—141⁰, die im Gemisch mit dem Methylester der 2,5-Diphenyl-3-benzoyl-furancarbonsäure(4), Smp. 141⁰, keine Schmelzpunktserniedrigung aufwiesen.

Die eingedampfte Mutterlauge ergab 58 mg festen Rückstand. Aus Schwefelkohlenstoff-Petroläther umkrystallisiert, lieferte dieser lange, farblose Nadeln (Smp. 143⁰), die im Gemisch mit 2,5-Diphenyl-3-benzoyl-furancarbonsäure(4) ohne Erniedrigung schmolzen.

Die Mikroanalysen wurden von Herrn *W. Manser*, mikroanalytisches Laboratorium der E. T. H., ausgeführt.

Physikalisch-Chemisches und Chemisches Institut
der Universität Zürich.

**147. N-Methyl-dihydro- und N-Methyl-tetrahydro-derivate
des p-, m- und o-Phenanthrolins**

von **P. Karrer, A. Pletscher und W. Manz.**

(9. VI. 47.)

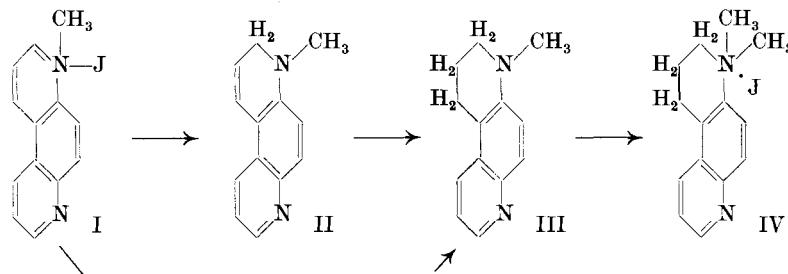
Quartäre Salze von Pyridinderivaten lassen sich, wie wir früher in mehreren Arbeiten zeigten¹⁾ oft durch Natriumdithionit zu o-Dihydroverbindungen reduzieren. Dadurch werden partiell hydrierte Basen zugänglich, für die bisher keine andere Darstellungsmöglichkeit besteht. Die Reaktion ist indessen nicht bei quartären Salzen aller Pyridinabkömmlinge durchführbar, sondern ihr Anwendungsbereich wird durch konstitutionelle Momente bestimmt.

Wir haben diese Reduktionsmethode nun auch auf quartäre Salze von Verbindungen mit 2 Stickstoff haltigen Ringen ausgedehnt und berichten nachfolgend über einige dieser Ergebnisse.

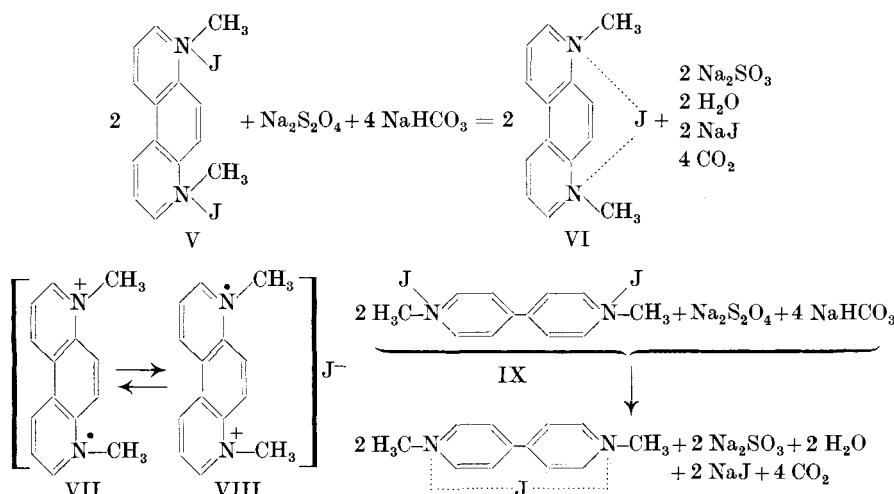
p-Phenanthrolin-jodmethylenat (I) lässt sich durch Na₂S₂O₄ zum N-Methyl-o-dihydro-p-phenanthrolin (II) reduzieren, einer gut krystallisierten Verbindung von Smp. 118⁰, die Silbernitratlösung stark reduziert. Durch katalytische Reduktion mit Wasserstoff und Platin wird sie weiter zum N-Methyl-tetrahydro-p-phenanthrolin (III) redu-

¹⁾ Helv. 19, 811, 1028 (1936); 20, 55, 72, 418, 622 (1937); 21, 223 (1938); 29, 1152 (1946).

ziert, Smp. 98—99°, dessen Salze man auch direkt aus p-Phenanthrolin-halogenmethylat (I) durch katalytische Hydrierung gewinnen kann. Die Anlagerung von 1 Mol. Methyljodid an N-Methyl-tetrahydro-p-phenanthrolin führt zum N-Methyl-tetrahydro-p-phenanthrolin-jodmethylat (IV).

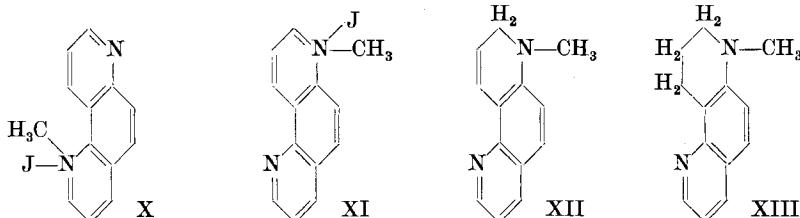


Auch p-Phenanthrolin-di-jodmethylat (V) lässt sich durch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ reduzieren, wobei eine tief rote Lösung entsteht, der sich durch Äther keine Substanz entziehen lässt. Dieser Umstand weist darauf hin, dass sich bei der bei hydrogencarbonatalkalischer Reaktion ausgeführten Reduktion keine freie Base, sondern ein Salz gebildet hat. Der manometrisch verfolgte Reduktionsvorgang¹⁾ liess erkennen, dass pro Mol. p-Phenanthrolin-di-jodmethylat nur 1 Mol. H_2 aufgenommen wird; die Reaktion verläuft analog derjenigen, die wir früher am γ, γ' -Dipyridyl-dijodmethylat (IX) beobachtet haben²⁾. Man kann das Reduktionsprodukt des p-Phenanthrolin-di-jodmethylates entsprechend Formel VI semichinoid formulieren oder durch die mesomeren Grenzzustände VII und VIII charakterisieren:

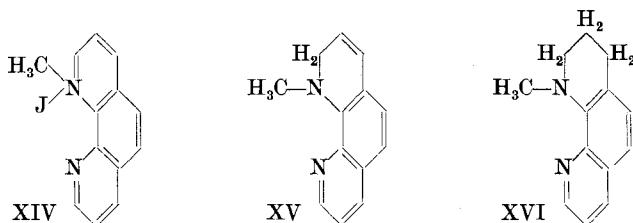


¹⁾ Warburg und Christian, Bioch. Z. **282**, 157 (1935); P. Karrer, Kahnt, Epstein, Jaffé, Ishii, Helv. **21**, 223 (1938). ²⁾ Helv. **21**, 223 (1938).

Vom m-Phenanthrolin ist nur ein Mono-jodmethylat bekannt; auch ein Dijodmethylat liess sich bisher nicht gewinnen. Die Konstitution des Mono-jodmethylates ist nicht bewiesen, es erscheint aber wahrscheinlich, dass ihm von den beiden möglichen Formeln X und XI die letztere zukommt. Bei der Reduktion mit Natrium-dithionit geht es — in schlechter Ausbeute — in ein Dihydroderivat über, das bisher nicht krystallisierte. Es besitzt das dieser Körperklasse eigene starke Reduktionsvermögen und dürfte die Konstitution XIII haben. Die katalytische Reduktion des m-Phenanthrolin-jodmethylates mit Wasserstoff und Platin führte zum jodwasserstoffsäuren Salz des N-Methyl-tetrahydro-m-phenanthrolins der vermutlichen Formel XIII, aus dem sich leicht die beständige freie Base gewinnen liess.



Auch o-Phenanthrolin bildet nur ein Mono-jodmethylat (XIV), ein Dijodmethylat konnte selbst mit sehr grossem Überschuss an Methyljodid nicht erhalten werden. Die Verbindung XIV liess sich in sehr schlechter Ausbeute in ein krystallisiertes o-Dihydroderivat (XV) überführen, das Silbernitratlösung stark reduziert. Durch katalytische Reduktion des o-Phenanthrolin-jodmethylates erhielten wir das jodwasserstoffsäure Salz des N-Methyl-tetrahydro-o-phenanthrolins (XVI), aus diesem die freie Base als Öl.



Die Salze des N-Methyl-tetrahydro-p-phenanthrolins (III) und N-Methyl-tetrahydro-m-phenanthrolins (XIII) sind sowohl in Kry stallform wie in Lösung intensiv rot, diejenigen des N-Methyl-tetra hydro-o-phenanthrolins (XVI) schwach gelb. Diese Tatsache erinnert an die Farbigkeit der Salze gewisser Aminochinoline. So werden die Salze des 3-Aminochinolins als gelb beschrieben, wobei jene die tiefste Farbe besitzen, die pro Mol. Base $\frac{1}{2}$ Äquivalent Säure enthalten (z. B. $[\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2]_2 \cdot \text{HCl}$). Auch das Mono-hydrochlorid des 6-Aminochinolins ist gelb, das Di-hydrochlorid dagegen farblos.

In den von uns dargestellten N-Methyl-tetrahydro-phenanthrolinen liegen Verbindungen vor, die als eine Art dialkylierter Amino-chinoline aufgefasst werden können. Ihre tiefen Farben (vgl. auch die Absorptionsspektren Figg. 1 und 3 des N-Methyl-tetrahydro-p-phenanthrolin-hydrojodids und N-Methyl-tetrahydro-m-phenanthrolin-hydrojodids) müssen daher auf der gleichen Grundlage wie diejenigen der Amino-chinoline zu deuten versucht werden. (Das Absorptionsspektrum der Base N-Methyl-tetrahydro-p-phenanthrolin wird durch Fig. 2 dargestellt.)

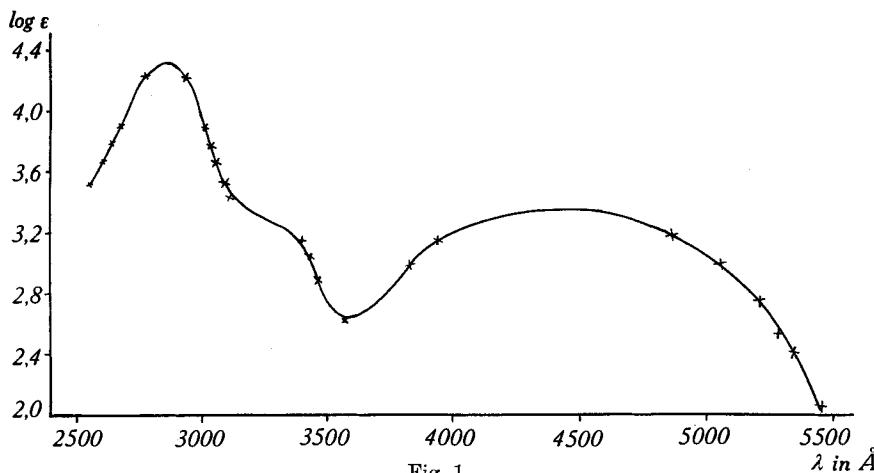


Fig. 1.

N-Methyl-tetrahydro-p-phenanthrolin-hydrojodid.

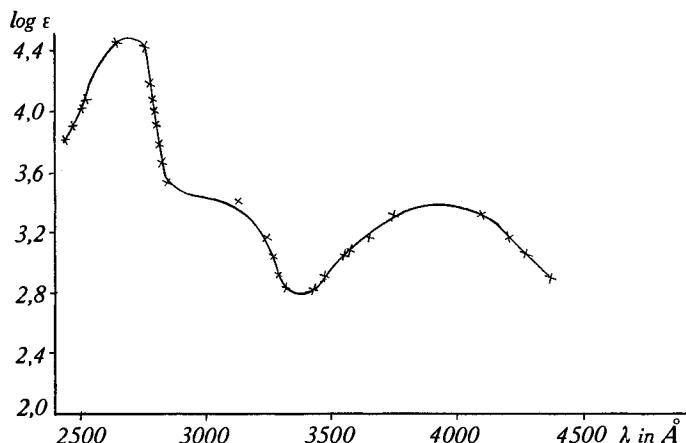


Fig. 2.

N-Methyl-tetrahydro-p-phenanthrolin.

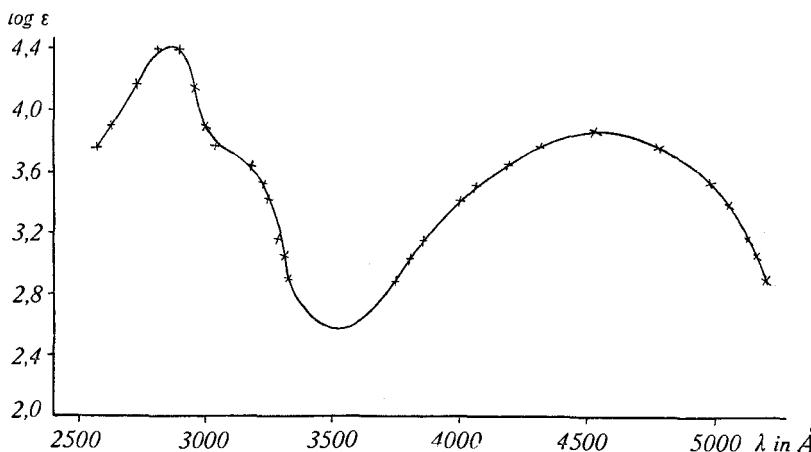
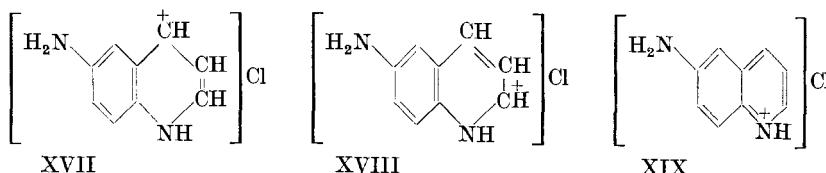


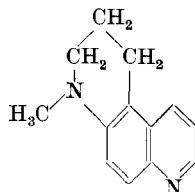
Fig. 3.

N-Methyl-tetrahydro-m-phenanthrolin-hydrojodid.

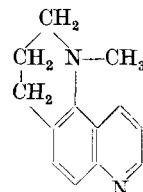
Die eine Erklärungsmöglichkeit ist die, dass man die Aminochinoline und N-Methyl-tetrahydro-phenanthroline als Carbeniumsalze auffasst, die z. B. im Fall des 6-Aminochinolins in den beiden mesomeren Formen XVII und XVIII auftreten können.



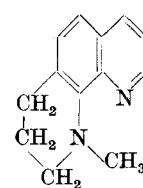
Die Aminogruppe wirkt hierbei als Auxochrom und verstärkt bei geeigneter Stellung die Intensität der Farbe. Die andere Auffassungsmöglichkeit ist die einer chinoiden Struktur (XIX), wobei die NH₂-Gruppe wieder als Auxochrom ihren bathochromen Einfluss ausübt. In den N-Methyl-tetrahydro-phenanthrolinen hat die basische, substituierte Aminogruppe einen stärker farbvertiefenden Effekt, wenn sie in 6- oder in 5-Stellung zum Pyridinstickstoff steht (die Numerierung wie im Chinolin gedacht) als wenn sie die 8-Stellung einnimmt:



Salze rot



Salze rot



Salze schwach gelb

Die bei den Aminochinolinen früher beobachteten, besonders intensiv farbigen Salze, die pro Mol. Base nur $\frac{1}{2}$ Äquivalent Säure enthalten, müssen wohl als „anormale“ Ammonium, bzw. Carbeniumsalze aufgefasst werden. Sie haben ihre Analoga in bekannten „anormalen“ Farbsalzen der Triphenylmethanreihe. Auch die Salze der N-Tetrahydro-phenanthroline besitzen ihre tiefste Farbe in schwach saurer Lösung. In Fig. 4 ist die Abhängigkeit der Extinktionskoeffizienten vom p_H für N-Methyl-tetrahydro-p-phenanthrolin bei der gleichen Wellenlänge $\lambda = 4950 \text{ \AA}$ dargestellt. Die Kurve zeigt, dass die Farbstärke zwischen $p_H 3,5$ — $4,5$ am grössten ist und sowohl im stärker wie im schwächer sauren Gebiet steil abfällt.

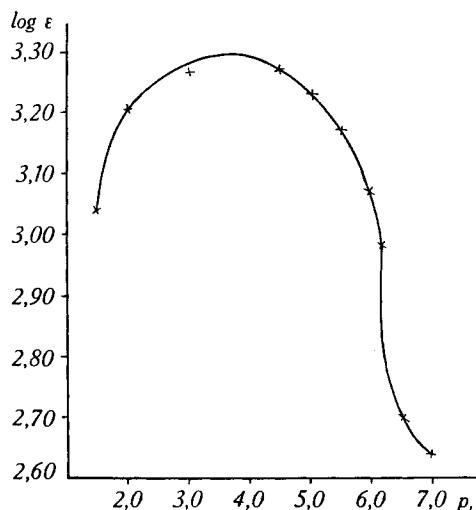


Fig. 4.

N-Methyl-tetrahydro-p-phenanthrolin.
Abhängigkeit des Extinktionskoeffizienten vom p_H bei $\lambda = 4950 \text{ \AA}$.

Die in dieser Abhandlung beschriebenen Substanzen wurden auf bakteriostatische und pharmakologische Wirkung geprüft. Die Beobachtungen waren folgende:

A. Bakterienwachstumshemmversuche.

Es wurden folgende Substanzen auf eventuell antibiotische Wirksamkeit geprüft:

1. N-Methyl-dihydro-p-phenanthrolin
2. N-Methyl-tetrahydro-p-phenanthrolin-hydrochlorid
3. N-Methyl-tetrahydro-m-phenanthrolin-hydrojodid
4. N-Methyl-tetrahydro-o-phenanthrolin-hydrojodid

Die Untersuchungen erstreckten sich auf verschiedene Stämme von 4 Bakteriengruppen, nämlich:

1. Streptococcus non haemolyticus
2. Staphylococcus aureus
3. Staphylococcus albus
4. Bacterium coli commune

Versuchsanordnung:

Die Bakterien wurden in Bouillon verimpft, welche das betreffende Antibioticum in verschiedener Konzentration enthielt. Dann haben wir diejenige Konzentration der zu prüfenden Substanz ermittelt, bei welcher das Bakterienwachstum gerade noch ausblieb. Dies liess sich an der fehlenden Trübung der Bouillon nach 24 Stunden Bebrütung erkennen.

Zur Prüfung des schlecht wasserlöslichen N-Methyl-o-dihydro-p-phenanthrolins wurden kleine Scheibchen aus Filtrerpapier mit einer konz. alkoholischen Lösung der Substanz getränkt. Nach sorgfältiger Entfernung des Lösungsmittels wurden die Scheibchen auf Agarplatten gelegt, deren Oberfläche vorher mit den betreffenden Bakterien gleichmässig bestrichen worden war. Die Wirkung der Substanz sollte an den bakterienfreien Zonen (Höfen) um das Filtrerpapierscheibchen herum gemessen werden, nachdem die Platten 24 Stunden lang bebrütet worden waren.

Resultate:

Substanz 1:

Streptococcus non haemolyticus: Sehr schmale Höfe (1—2 mm breit) *Staphylococcus aureus, albus; Bact. coli commune*: Keine Bildung von Höfen.

Substanz 2—4, siehe Tabelle.

	Grenz-konzentration	Substanz 2	Substanz 3	Substanz 4
Streptococcus	g/lit	2×10^{-2}	1×10^{-1}	2×10^{-1}
	Mol/lit	6×10^{-5}	3×10^{-4}	9×10^{-4}
<i>Staphylococcus</i>	g/lit	2×10^{-1}	2×10^{-1}	5×10^{-1}
	Mol/lit	6×10^{-4}	6×10^{-4}	2×10^{-3}
<i>Staphylococcus</i>	g/lit	2×10^{-1}	2×10^{-1}	5×10^{-1}
	Mol/lit	6×10^{-4}	6×10^{-4}	2×10^{-3}
<i>Bacterium coli</i>	g/lit	$> 5 \times 10^{-1}$	(5×10^{-1})	$> 5 \times 10^{-1}$
	Mol/lit	$> 1,5 \times 10^{-3}$	$1,5 \times 10^{-3}$	$> 2 \times 10^{-3}$

B. Prüfung der pharmakolog. Wirksamkeit.

Versuchsanordnung:

Als Versuchstiere wurden männliche weisse Mäuse von einem durchschnittlichen Gewicht von 16 g verwendet.

Die schwer wasserlöslichen Substanzen (Subst. 1 und 2) wurden in Pulverform in die Rückenmuskulatur der Tiere implantiert. Die wasserlöslichen Substanzen (Subst. 3—6) injizierten wir in wässriger Lösung subcutan.

Resultate:

1. N-Methyl-o-dihydro-p-phenanthrolin.

Nach der Implantation von Substanzmengen bis zu 5 mg pro Tier tritt nie eine sichtbare Wirkung auf. Die Tiere bleiben dauernd munter und zeigen keine Veränderung gegenüber unbehandelten Kontrolltieren.

2. N-Methyl-tetrahydro-p-phenanthrolin.

Ca. 4—5 Stunden nach der Implantation werden die Tiere somnolent und nach 2—3 weiteren Stunden tritt deutlicher Schlaf ein. Die Tiere sind durch Schmerzreize,

nicht aber durch akustische Reize weckbar. Der Gang ist im Wachstadium nicht verändert, der Muskeltonus normal. Ebenso zeigt die Atmung normale Frequenz. Nach wenigen Schritten schlafen die Tiere wieder ein. Wird die letale Dosis nicht erreicht, ist die Dauer des Schlafzustandes 10–15 Stunden. Nachher sind die Tiere wieder munter wie zu Beginn des Versuches und zeigen keine Veränderungen gegenüber unbehandelten Kontrolltieren.

Wirksame Dosis: 1 mg Substanz pro Tier.

Letale Dosis: 2,5–3 mg Substanz pro Tier.

3. N-Methyl-tetrahydro-p-phenanthrolin-hydrochlorid.

4. N-Methyl-tetrahydro-m-phenanthrolin-hydrojodid.

5. N-Methyl-tetrahydro-o-phenanthrolin-hydrojodid.

Diese Substanzen zeigen qualitativ die gleiche Wirkung wie die freie Base (Subst. 2). Die Somnolenz tritt aber bereits 1–2 Stunden nach der Injektion ein und der Schlafzustand dauert ca. 8–12 Stunden.

Wirksame Dosis: Subst. 3: 0,64 mg (entspricht 1 mg Hydrojodid)
(pro Tier) Subst. 4: 1 mg

Subst. 5: 1 mg

Letale Dosis: Subst. 3: 1,3 mg (entspricht 2 mg Hydrojodid)
Subst. 4: 2 mg
Subst. 5: 8–10 mg

6. N-Methyl-tetrahydro-p-phenanthrolin-jodmethylat.

1–2 Stunden nach der Injektion zeigen die Tiere bereits Lähmungserscheinungen der Skelettmuskulatur. Die Hinterbeine werden beim Gehen nachgeschleppt, der Tonus der Muskulatur ist vermindert. Nach 3–4 Stunden wird die Fortbewegung mühsam. Zu diesem Zeitpunkt ist die Atemfrequenz bereits auf $\frac{1}{3}$ der Norm abgesunken.

Der Tod tritt nach 4–15 Stunden ein, je nach der applizierten Dosis. Todesursache ist offenbar die Lähmung der Atemmuskulatur.

Dosis letalis (pro Tier): 0,1–0,2 mg.

Experimenteller Teil.

N-Methyl-dihydro-p-phenanthrolin (Formel II).

3 g p-Phenanthrolin-monojodmethylat¹⁾ wurden in eine Lösung von 8 g wasserfreier Soda in 80 g Wasser eingetragen und unter starker Kühlung (unter 0°) 7 g festes Natrium-dithionit unter starkem Schütteln langsam hinzugegeben. Die Flüssigkeit, die sich dunkelrot färbte und zunächst klar wurde, blieb 2 Stunden bei tiefer Temperatur stehen. Während dieser Zeit trübe sie sich, und ein Niederschlag fiel aus. Wir haben sie hierauf mehrmals mit peroxydfreiem Äther ausgezogen (insgesamt ca. 1 Liter Äther), den Äther-extrakt im Vakuum bei Zimmertemperatur eingedampft und den krystallinen Rückstand aus heissem Alkohol mit wenig Wasserzusatz umkristallisiert.

Das so gewinnete N-Methyl-dihydro-p-phenanthrolin bildet gelbe Krystalle, die bei 117–118° schmelzen (zugeschmolzenes, evakuiertes Schmelzpunktsröhren, unkor.). Ausbeute 0,45 g (25% der Theorie). Die ätherische Lösung der Verbindung fluoresziert schon im Tageslicht grün; im U.V.-Licht fluoreszieren die Krystalle der Substanz sowie ihre Lösungen (z. B. in Alkohol) stark blaugrün. Sie reduziert wässrige Silbernitratlösung stark, besonders schnell nach kurzem Erwärmen.

C₁₃H₁₂N₂ (196,1) Ber. C 79,59 H 6,17%
Gef. „ 79,50 „ 6,52%

Durch Säuren wird N-Methyl-dihydro-p-phenanthrolin wie ähnliche Dihydro-Verbindungen sofort irreversibel zerstört.

¹⁾ A. Kaufmann, R. Radoševic, B. 42, 2612 (1909).

Die Reduktion des p-Phenanthrolin-monojodmethylyates durch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ in Natriumhydrogencarbonat-alkalischer Lösung kann auch manometrisch verfolgt werden¹⁾. 6,8 mg Substanz entwickelten bei der Reduktion $1,04 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2$. Berechnet für die Aufnahme von 1 Mol. H_2 : $0,98 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2$. (Versuchsbedingungen: 100 mg $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, 12 cm^3 15-proz. NaHCO_3 -Lösung, Temperatur 14° , Druck $729,5 \text{ mm}$, Mol.-Gew. 340).

N-Methyl-tetrahydro-p-phenanthrolin (Formel III).

a) Durch Reduktion des N-Methyl-dihydro-p-phenanthrolins.

1 g N-Methyl-dihydro-p-phenanthrolin wurde in Alkohol gelöst und mit Wasserstoff und Platinoxyd reduziert (Zimmertemperatur). Nach 8 Stunden war die Wasserstoffaufnahme beendet (Absorption $135 \text{ cm}^3 \text{ H}_2$ statt 130 cm^3 entsprech. 1 Mol.). Die Lösung wurde im Vakuum eingedampft und der Rückstand mehrmals aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Ausbeute 0,72 g.

N-Methyl-tetrahydro-p-phenanthrolin ist farblos und schmilzt bei $98-99^\circ$. Es löst sich in Säuren mit tief rotgelber Farbe.

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2$ (198,1) Ber. C 78,76 H 7,11%
Gef. „ 78,65 „ 7,33%

b) Durch Reduktion des p-Phenanthrolin-monojodmethylyates.

2 g p-Phenanthrolin-monojodmethylyat wurden in alkoholischer Lösung mit Platinoxyd und Wasserstoff reduziert. Die anfänglich gelbe Lösung nahm rasch rote Farbe an. Nach ca. 6 Stunden waren 2 Mol. H_2 absorbiert. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators verdampfte man das Lösungsmittel im Vakuum und krystallisierte den roten Rückstand, bestehend aus dem N-Methyl-tetrahydro-p-phenanthrolin-hydrojodid, aus Alkohol um. Dieses ist wasserlöslich. Durch Ammoniakzusatz zur wässrigen Lösung des Salzes wurde N-Methyl-tetrahydro-phenanthrolin ausgefällt; dieses schmolz nach dem Umkristallieren aus Alkohol bei $98-99^\circ$ und ergab in Mischung mit der aus N-Methyl-dihydro-p-phenanthrolin durch Reduktion erzeugten Tetrahydroverbindung keine Schmelzpunktserniedrigung.

N-Methyl-tetrahydro-p-phenanthrolin-hydrochlorid wurde aus der in Alkohol gelösten Base und der berechneten Menge Salzsäure hergestellt und aus Alkohol umkristallisiert. Rote, in Wasser leicht mit gelbroter Farbe lösliche Substanz. Zersetzungspunkt 258° (unkorr.).

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Cl}$ (234,6) Ber. C 66,50 H 6,43 N 11,93 Cl 15,13%
Gef. „ 66,73 „ 6,26 „ 11,74 „ 14,84%

N-Methyl-tetrahydro-p-phenanthrolin-hydrojodid haben wir in analoger Weise aus der alkoholischen Lösung der Base und der für 1 Mol. berechneten Menge Jod-freier Jodwasserstoffsäure hergestellt. Die rote Verbindung wurde aus Alkohol umkristallisiert.

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{J}$ (326,1) Ber. C 47,83 H 4,63 N 8,57%
Gef. „ 47,56 „ 4,71 „ 8,79%

N-Methyl-tetrahydro-p-phenanthrolin-jodmethylyat (Formel VI).

Man erhielt 0,5 g N-Methyl-tetrahydro-p-phenanthrolin, in wenig Alkohol gelöst, mit 1 g Methyljodid 8 Stunden im Bombenrohr auf dem Wasserbad. Nach dem Abkühlen bildete sich ein roter, krystalliner Niederschlag, das Monojodmethylyat des N-Methyl-tetrahydro-p-phenanthrolins. Mehrere Krystallisationen aus Alkohol waren notwendig, um die Verbindung annähernd analysenrein zu gewinnen. Sie lässt sich durch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ nicht reduzieren.

$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{J}$ (340,1) Ber. C 49,39 H 5,03 N 8,23%
Gef. „ 50,1 „ 4,53 „ 8,46%

¹⁾ Vgl. Methodik und Berechnung solcher Reduktionen: Helv. **21**, 225 (1938).

Reduktion von p-Phenanthrolin-dijodmethyatl durch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (Formel IV).

Der Reduktionsvorgang wurde manometrisch verfolgt und wie üblich die in Freiheit gesetzte Menge CO_2 gemessen¹⁾.

9,4 mg p-Phenanthrolin-dijodmethyatl²⁾, in 12 cm³ 5-proz. NaHCO_3 -Lösung mit 100 mg $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ reduziert, (Temp. 16⁰ C, Druck 732,7 mm, Mol.-Gew. 482) entwickelten 0,94 cm³ CO_2 . Dies entspricht der Aufnahme von 1 Mol. H_2 pro Mol. p-Phenanthrolin-dijodmethyatl; denn als theoretischer Wert für die Bildung von CO_2 beim Reduktionsvorgang berechnen sich 0,96 cm³ CO_2 :

$$\frac{9,4 \times 44,8 \times 760 \times 289}{482 \times 273 \times 733} = 0,96 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2$$

Die Lösung, welche das Reduktionsprodukt der p-Phenanthrolin-di-jodmethylates enthält, besitzt tief rote Farbe.

Darstellung des m-Phenanthrolins³⁾. 19 g m-Phenyldiamin, 80 cm³ Glycerin, 50 g Meta-Arsensäure und 40 cm³ konz. Schwefelsäure wurden in einem 2 Liter Rundkolben mit Steigrohr 3 Stunden auf 140⁰, dann weitere 3 Stunden auf 150⁰ und schliesslich 2 Stunden zum schwachen Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten haben wir das Reaktionsgemisch mit Ammoniak alkalisch gemacht und im Vakuum zur Trockene eingedampft. Der klebrige Rückstand wurde mit Seesand verrieben und mit Benzol extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Benzols blieb ein bräunliches Öl zurück, das sich aus heissem Wasser unter Tierkohlezusatz krystallisieren liess. Die Verbindung war reines m-Phenanthrolin; Smp. 79⁰, Ausbeute 17 g.

m-Phenanthrolin-monojodmethyatl (Formel XI).

Man kochte die alkoholische Lösung von 9 g m-Phenanthrolin mit 7 g Methyljodid unter Rückfluss. Das ausfallende m-Phenanthrolin-monojodmethyatl wurde von Zeit zu Zeit abfiltriert, das Filtrat mit neuem CH_3J versetzt und weiter erhitzt. Die Krystallisation des Monojodmethylates führten wir aus verdünntem Alkohol mit Zusatz von Entfärbungskohle aus. Es bildet gelbe Nadeln, die bei 250⁰ verschmelzen.

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{J}$ (322,1)	Ber. C 48,43	H 3,45%
	Gef. , , 48,74	, 3,58%

Die Reduktion des m-Phenanthrolin-monojodmethylates in sodaalkalischer Lösung mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ unter denselben Bedingungen, die oben bei der Reduktion des p-Phenanthrolin-jodmethylates beschrieben worden sind, führte zu einem Reduktionsprodukt, welches bisher nur als nicht krystallisierendes Öl erhalten werden konnte. Da es Silbernitrat schon in der Kälte reduziert, ist nicht daran zu zweifeln, dass das Öl ein noch nicht völlig reines N-Methyl-o-dihydro-m-phenanthrolin enthält.

N-Methyl-tetrahydro-m-phenanthrolin (Formel XIII).

2 g m-Phenanthrolin-monojodmethyatl wurden in alkoholischer Lösung mit Wasserstoff und Platinoxyd bei Zimmertemperatur reduziert. Die Wasserstoffaufnahme betrug 2 Mol. Die Lösung nahm während des Reduktionsvorganges eine tief rote Farbe an.

Das gebildete N-Methyl-tetrahydro-m-phenanthrolin-hydrojodid wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Rote Krystalle.

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{J}$ (326,1)	Ber. C 47,83	H 4,63	N 8,58	J 38,96%
	Gef. , , 47,80	, 4,81	, 8,97	, 38,20%

Aus dem Hydrojodid wird das N-Methyl-tetrahydro-m-phenanthrolin durch Zusatz von Ammoniak zur wässrigen Lösung in Freiheit gesetzt. Wir zogen die Base mit Äther aus, verdampften das Lösungsmittel und destillierten den ölichen Rückstand im Hochvakuum in der Kugelröhre. Bei 0,05 mm Druck und 135⁰ Luftbadtemperatur ging das N-Methyl-tetrahydro-m-phenanthrolin als hellgelbliches Öl über. Es ist bisher, auch nach starkem Abkühlen, nicht krystallisiert.

¹⁾ Helv. 21, 225 (1938).

²⁾ Dargestellt nach Kaufmann und Radoševic, B. 42, 2615 (1909).

³⁾ Vgl. dazu Am. Soc. 52, 400 (1930).

Die ätherische Lösung der Verbindung zeigt im U.V.-Licht starke blaue Fluoreszenz. Spuren von Säuren färben sie rot, da die Salze dieser Base rote Farbe haben.

$C_{13}H_{14}N_2$ (198,1) Ber. C 78,76 H 7,11 N 14,13%
Gef. „ 78,52 „ 7,08 „ 14,58%

***o*-Phenanthrolin-mono-jodmethyлат (Formel XIV).**

5 g *o*-Phenanthrolin, gelöst in 50 cm³ Alkohol, wurden mit 2 g Methyljodid 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Beim Abkühlen schied sich das Mono-jodmethyлат in gelben Nadeln aus. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol lag sein Schmelzpunkt bei 210°. Ein Dijodmethyлат des *o*-Phenanthrolins liess sich auch bei Anwendung eines grossen Überschusses von Methyljodid nicht darstellen.

$C_{13}H_{11}N_2J$ (322,1) Ber. C 48,42 H 4,45%
Gef. „ 48,03 „ 4,41%

***N*-Methyl-dihydro-*o*-phenanthrolin (Formel XV).**

Bei der Reduktion des *o*-Phenanthrolin-mono-jodmethyлатes mit $Na_2S_2O_4$ in soda-alkalischer Lösung wird nur sehr wenig *o*-Dihydroverbindung gebildet; diese ist außerdem so zersetzblich, dass wir sie, obwohl krystallisiert, nicht in ganz reiner Form isolieren konnten.

2,0 g *o*-Phenanthrolin-mono-jodmethyлат und 5,0 g Soda wurden in 50 cm³ Wasser aufgeschlämmt und unter Kühlung 2,5 g $Na_2S_2O_4$ eingetragen. Langsam trat ein Farbumschlag von gelb nach rot ein. Nach halbstündigem Stehen haben wir die rote Lösung mit Äther mehrmals ausgezogen (im ganzen mit 1 Liter), den Äther abdestilliert, den kleinen Rückstand in wenig Alkohol gelöst und unter Kratzen mit dem Glasstab allmählich Wasser tropfenweise zugesetzt. Dabei krystallisierte das *N*-Methyl-*o*-dihydro-*o*-phenanthrolin aus. Es wurde abgenutscht und mit einigen Tropfen verdünntem Alkohol gewaschen. Ausbeute sehr klein. Beim Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol treten wiederum grosse Verluste ein.

Das *N*-Methyl-*o*-dihydro-*o*-phenanthrolin reduziert Silbernitratlösung stark, besonders schnell beim Erwärmen. Beim Erhitzen im Schmelzpunktsrörchen fängt es schon oberhalb 80° an, sich etwas braun zu färben, um ca. 150° wird es schwarz und schmilzt schliesslich zwischen 170—180°. Seine alkoholische Lösung fluoresziert im Ultravioletlicht grün, nach Zusatz von Alkali ebenfalls grün; nach Zusatz von Schwefelsäure verschwindet die Fluoreszenz, da die Substanz durch Säure zerstört wird.

$C_{13}H_{12}N_2$ (196,1) Ber. C 79,58 H 6,17%
Gef. „ 78,96 „ 6,92%

***N*-Methyl-tetrahydro-*o*-phenanthrolin (Formel XVI).**

2,0 g *o*-Phenanthrolin-jodmethyлат wurden in alkoholischer Lösung mit Wasserstoff und Platinoxyd reduziert (Zimmertemperatur, Atmosphärendruck, wobei 2 Mol H_2 pro Mol Jodmethyлат aufgenommen wurden). Die Lösung, die anfangs hellgelb gewesen war, nahm während der Reduktion goldgelbe Farbe an. Sie wurde eingedampft und der Rückstand, bestehend aus dem *N*-Methyl-tetrahydro-*o*-phenanthrolin-hydrojodid, aus Alkohol umkristallisiert. Die Verbindung ist etwas hygroskopisch und schmilzt bei 184°. Ausbeute über 1,5 g.

$C_{13}H_{15}N_2J$ (326,1) Ber. C 47,83 H 4,63%
Gef. „ 47,90 „ 4,71%

Aus dem Hydrojodid erhält man die Base, das *N*-Methyl-tetrahydro-*o*-phenanthrolin durch Zugabe von Ammoniak zur wässrigen Lösung. Die Base wird mit Äther extrahiert und nach der Verdampfung des Äthers im Hochvakuum in einer Kugelröhre destilliert. Unter 0,05 mm Druck ging sie bei einer Lufttemperatur von 120—125° über. Nach wiederholter Destillation ergab die Analyse:

$C_{13}H_{14}N_2$ (198,1) Ber. C 78,76 H 7,11%
Gef. „ 78,65 „ 7,33%

N-Methyl-tetrahydro-*o*-phenanthrolin fluoresziert in ätherischer Lösung im Ultravioletlicht blaugrün. In salzsäurehaltigem Wasser löst es sich mit gelber Farbe.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.