

Ätherlösung haben wir viermal mit einer gesättigten Natriumhydrogencarbonatlösung, dann mit Wasser gewaschen, getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Es verblieb ein fester Rückstand, der 540 mg wog und eine soda-alkalische Permanganatlösung in der Kälte sofort unter Braunsteinabscheidung entfärbte. Die Substanz ist unlöslich in Petroläther (30–60°) und sehr leicht löslich in Methanol. Wir haben die Verbindung aus wenig Äthylalkohol umkrystallisiert, mit Petroläther-Äthanol (1:1) gewaschen und bei 30° im Hochvakuum getrocknet. Smp. 54–56°. Ausbeute: 400 mg. Die Analyse liefert nachstehende Werte:

$C_{17}H_{18}O_7S_2$	Ber. C 51,25	H 4,55	$-OC_2H_5$ 0,00%
	Gef. „ 51,52	„ 4,48	„ (Spuren)

#### 4. Einwirkung von NaJ auf Glycerinacetaldisulfosäureester (II).

6,5 g des Acetals wurden mit 5,4 g NaJ, 2H<sub>2</sub>O in Aceton bei 50° behandelt, wobei sich im Verlaufe von zwei Stunden 5,5 g Natriumtoluolsulfonat abschieden. Wir nahmen die Lösung in Äther auf und entfernten das Jod mit Natriumthiosulfatlösung, die mit Kochsalz gesättigt worden war. Nach der Abtrennung und dem Trocknen der Ätherschicht verdampften wir sie vorsichtig über eine Kolonne bei 40° Badtemperatur.

Der Rückstand bestand aus einigen Tropfen einer acetalartig riechenden Flüssigkeit, die die Eigenschaften des Acroleinacetals zeigte. Kp. 125° (Luftbadtemperatur), Verseifung mit Säure ergab Acrolein, erkenntlich am Geruch.

Im Destillat befand sich viel Acrolein, das am Geruch erkenntlich war. Mit p-Nitrophenylhydrazin bildete sich das charakteristische Hydrazon, das in gelben bis gelb-orangen Nadelsternen krystallisiert. Mit Nitroprussidnatrium und Piperidin gab das Acrolein eine enzianblaue Färbung, die auf Zusatz von Ammoniak violett, von Eisessig grünblau und von Natronlauge schmutzig rotbraun wurde.

#### Zusammenfassung.

Es wurden das 3-(p-Toluolsulfonyl)-glyceraldehyd-diäthylacetal, das 2,3-(Di-p-toluolsulfonyl)-glyceraldehyd-diäthylacetal und der 2,3-(Di-p-toluolsulfonyl)-glyceraldehyd hergestellt. Aus 2,3-(Di-p-toluolsulfonyl)-glyceraldehyd-diäthylacetal entstanden bei der Einwirkung von Natriumjodid Acrolein und etwas Acroleinacetal.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

### 111. Über Reduktionsprodukte von substituierten Phenanthrolinen

von P. Karrer und A. Pletscher.

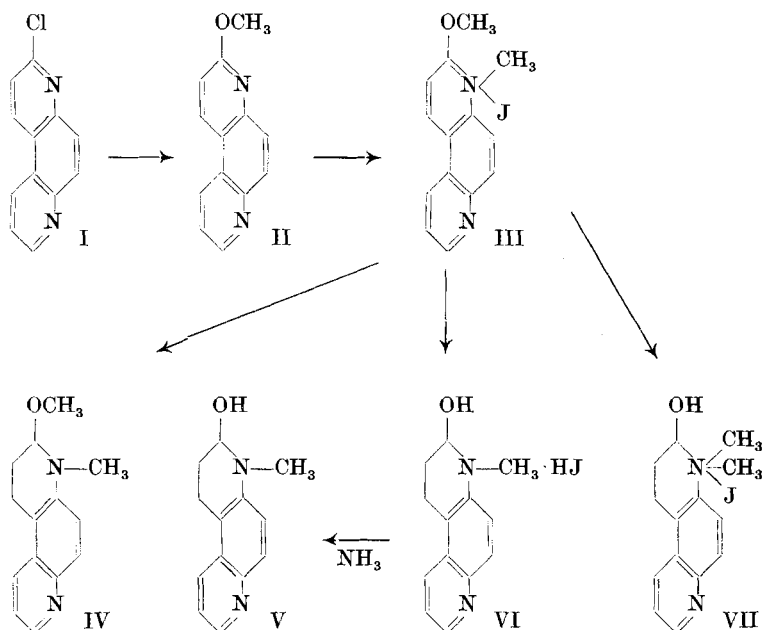
(16. III. 48.)

Vor einiger Zeit haben wir eine Mitteilung über N-Methyl-dihydro- und N-Methyl-tetrahydroderivate des p-, m- und o-Phenanthrolins veröffentlicht<sup>1)</sup>. Im folgenden werden Reduktionen von 2-Methoxyderivaten der Jodmethylate der p-, m- und o-Phenanthroline beschrieben, die z. T. einen komplexeren Verlauf als die Reduktion der methoxylfreien Phenanthroliniumsalze nahmen. Die neuen Verbindungen wurden auch einer ersten pharmakologischen Prüfung unterworfen.

<sup>1)</sup> P. Karrer, A. Pletscher und W. Manz, Helv. **30**, 1146 (1947).

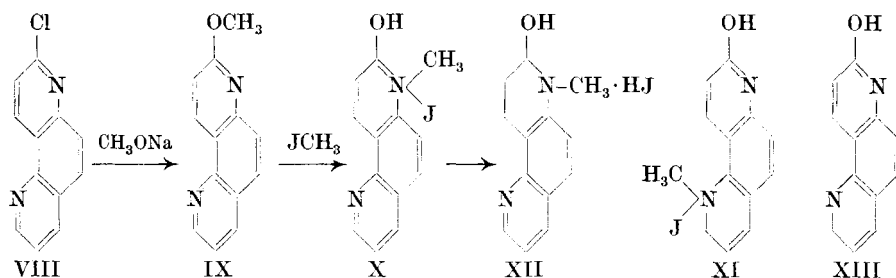
2-Methoxy-p-phenanthrolin (II) haben wir aus N-Methyl-p-phenanthrolon mit Phosphorpentachlorid und nachfolgendem Ersatz des Chlors im 2-Chlor-p-phenanthrolin (I) durch Methoxyl dargestellt. Der Umsatz mit Jodmethyl fuhrte zum 2-Methoxy-p-phenanthrolin-jodmethylat (III). Bei der katalytischen Reduktion dieses Salzes mit Platin und Wasserstoff bildete sich ein Substanzgemisch, aus welchem sich die drei Verbindungen IV, VI und VII isolieren liessen. 2-Methoxy-N<sup>1</sup>-methyl-1,2,3,4-tetrahydro-p-phenanthrolin (IV), ist das normale Reduktionsprodukt; daneben bildete sich VI, 2-Oxy-N<sup>1</sup>-methyl-1,2,3,4-tetrahydro-p-phenanthrolin-hydrojodid, das seine Entstehung einer Entmethylierung der Methoxygruppe verdankt. Schliesslich entstand in einer etwas eigenartigen Reaktion das 2-Oxy-N<sup>1</sup>-methyl-1,2,3,4-tetrahydro-p-phenanthrolin-N<sup>1</sup>-jodmethylat (VII). Bei der Bildung dieser Verbindung muss die Methylgruppe des Methoxy-restes des 2-Methoxy-p-phenanthrolin-jodmethylates im Verlauf des Hydrierungsvorganges auf den benachbarten Stickstoff übertragen worden sein.

Der Umstand, dass solche Einwirkungen der OCH<sub>3</sub>-Gruppe auf die quartäre Ammoniumsalzgruppe im 2-Methoxy-p-phenanthrolin-jodmethylat bestehen, macht es sehr wahrscheinlich, dass die Konstitution des 2-Methoxy-p-phenanthrolin-jodmethylates wirklich der Formel III entspricht und die Anlagerung des Jodmethyls nicht am anderen Stickstoffatom erfolgte.



Das jodwasserstoffsaurer Salz VI ist gelb, dasselbe trifft für das salzsaurer Salz von V zu; das Hydrochlorid des 2-Methoxy-N<sup>1</sup>-methyl-1,2,3,4-tetrahydro-p-phenanthrolins (IV) besitzt rote Farbe. Über die Deutung der Ursache dieser Farben vgl. unsere frühere Mitteilung<sup>1)</sup>.

Aus 2-Methoxy-m-phenanthrolin (IX), welches sich aus 2-Chlor-m-phenanthrolin (VIII) und Natriummethylat darstellen lässt, konnte beim Erhitzen mit Jodmethyl in Methanollösung nur ein unter Spaltung der Methoxylgruppe entstandenes 2-Oxy-m-phenanthrolin-jodmethylat erhalten werden, welches wahrscheinlich der Konstitution X entspricht. (An m-Phenanthrolin kann nur ein Mol. JCH<sub>3</sub> addiert werden<sup>1)</sup>. Es scheint, dass das Stickstoffatom N<sup>5</sup>, vielleicht als Folge einer „sterischen“ Hinderung, für Anlagerungsreaktionen wenig geeignet ist; daher halten wir die Formel XI für das Anlagerungsprodukt von JCH<sub>3</sub> an 2-Methoxy-m-phenanthrolin für weniger wahrscheinlich.) Die Reduktion von X führte zu einem N-Methyl-2-oxy-tetrahydro-m-phenanthrolin, für welches wir die Struktur XII als wahrscheinlich ansehen.



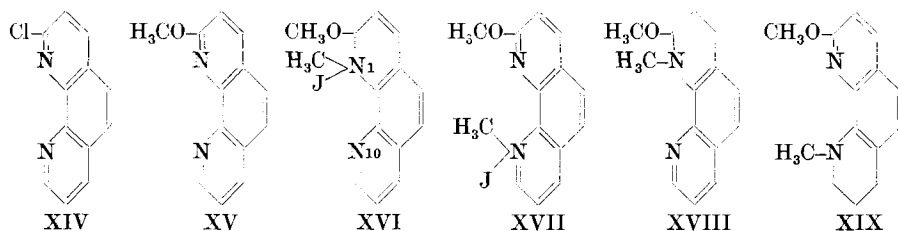
Als man 2-Methoxy-m-phenanthrolin (IX) mit Jodmethyl im Bombenrohr während sieben Stunden im kochenden Wasserbad erhitzte, erfolgte eigentümlicherweise eine — wohl thermisch bedingte — Entmethylierung zum 2-Oxy-m-phenanthrolin (XIII). Durch Diazomethan liess sich dieses wieder zum 2-Methoxy-m-phenanthrolin methylieren.

Zur Herstellung des 2-Methoxy-o-phenanthrolins (XV) konnte vom 2-Chlor-o-phenanthrolin (XIV) ausgegangen werden, welches kurzlich von *B. E. Halcrow* und *W. O. Kermack*<sup>2)</sup> aus N-Methyl-2-p-phenanthrolon und Phosphorpentachlorid erhalten worden war; das Darstellungsverfahren haben wir leicht modifiziert.

2-Methoxy-o-phenanthrolin lagert 1 Mol JCH<sub>3</sub> an; es ist noch nicht bewiesen, ob diese Anlagerung am N<sup>1</sup> oder N<sup>10</sup> erfolgt; für das Reaktionsprodukt kommen daher die Formeln XVI und XVII in Betracht. Die katalytische Reduktion des Jodmethylates ergab ein N-Methyl-2-methoxyl-tetrahydro-o-phenanthrolin, dem man entweder die Struktur XVIII oder XIX zuschreiben muss.

<sup>1)</sup> l. c.

<sup>2)</sup> Soc. 1946, 155.



### A. Bakterien-Wachstumshemmversuche.

Es wurden folgende Substanzen auf bakteriostatische Wirksamkeit geprüft:

1. N-Methyl-2-oxy-1,2,3,4-tetrahydro-p-phenanthrolinhydrochlorid (V),
2. N-Methyl-2-oxy-1,2,3,4-tetrahydro-p-phenanthrolinmonojodmethylat (VII),
3. N-Methyl-2-methoxy-1,2,3,4-tetrahydro-p-phenanthrolinhydrochlorid (IV),
4. N-Methyl-2-methoxy-tetrahydro-o-phenanthrolin (XVIII oder XIX),
5. 2-Methoxy-o-phenanthrolinmonojodmethylat (XVI oder XVII).

Die Untersuchungen erstreckten sich auf sechs verschiedene Bakterienarten:

1. *Staphylococcus aureus*,
2. *Staphylococcus albus*,
3. *Streptococcus haemolyticus*,
4. *Streptococcus non haemolyticus*,
5. *Bacterium coli*,
6. *Bacillus pyocyaneus*.

### Versuchsordnung.

Die Bakterien wurden in Bouillon verimpft, welche das betreffende Antibiotikum in verschiedener Konzentration enthielt. Dann wurde 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.

### Bakterien-Wachstumshemmversuche

		V	VII	IV	XVIII oder XIX	XVI oder XVII
<i>Staphylococcus aureus</i>	konz. g/L	$>2 \cdot 10^{-1}$	$>5 \cdot 10^{-1}$	$>10^{-1}$	$>2 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-1}$
	konz. Mol/L	$>8 \cdot 10^{-4}$	$>1,4 \cdot 10^{-3}$	$>3,8 \cdot 10^{-4}$	$>5,6 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$
<i>Staphylococcus albus</i>	g/L	$>2 \cdot 10^{-1}$	$>5 \cdot 10^{-1}$	$>10^{-1}$	$>2 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-1}$
	Mol/L	$>8 \cdot 10^{-4}$	$>1,4 \cdot 10^{-3}$	$>3,8 \cdot 10^{-4}$	$>5,6 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$
<i>Streptococcus haemolyticus</i>	g/L	$2 \cdot 10^{-1}$	$>5 \cdot 10^{-1}$	$>10^{-1}$	$10^{-1}$	$10^{-2}$
	Mol/L	$8 \cdot 10^{-4}$	$>1,4 \cdot 10^{-3}$	$>3,8 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$
<i>Streptococcus non haemolyticus</i>	g/L	$2 \cdot 10^{-1}$	$>5 \cdot 10^{-1}$	$10^{-1}$	$10^{-1}$	$10^{-2}$
	Mol/L	$8 \cdot 10^{-4}$	$>1,4 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$
<i>Bacterium coli</i>	g/L	$>2 \cdot 10^{-1}$	$>5 \cdot 10^{-1}$	$>10^{-1}$	$>2 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-1}$
	Mol/L	$>8 \cdot 10^{-4}$	$>1,4 \cdot 10^{-3}$	$>3,8 \cdot 10^{-4}$	$>5,6 \cdot 10^{-4}$	$5,6 \cdot 10^{-4}$
<i>Bacillus pyocyaneus</i>	g/L	$>2 \cdot 10^{-1}$	$>5 \cdot 10^{-1}$	$>10^{-1}$	$>2 \cdot 10^{-1}$	$>5 \cdot 10^{-1}$
	Mol/L	$>8 \cdot 10^{-4}$	$>1,4 \cdot 10^{-3}$	$>3,8 \cdot 10^{-4}$	$>5,6 \cdot 10^{-4}$	$>1,4 \cdot 10^{-3}$

In vorstehender Tabelle sind die erhaltenen Resultate angegeben. Die Konzentration der zu prüfenden Substanz wurde in g pro Liter und in Mol pro Liter angegeben. Die Zahlen bedeuten die Konzentration der betreffenden Substanz, bei welcher das Bakterienwachstum gerade noch ausbleibt (Grenzkonzentration).

### B. Prüfung auf pharmakologische Wirksamkeit.

Als Versuchstiere gelangten weisse Mäuse von einem durchschnittlichen Gewicht von 16–18 g zur Verwendung. Die Substanzen wurden in einer 1 promilligen Lösung subcutan injiziert.

#### Versuchsergebnisse.

Verbindung IV: (als Hydrochlorid): 1 mg pro Tier bewirkt nach 1 Stunde leichte Somnolenz, die nach drei bis vier Stunden verschwunden ist; in einigen Fällen trat aber nach 15–20 Stunden der Tod ein. 1,5 und 2 mg pro Tier verursachen tiefen Schlaf, nach 10–15 Stunden tritt der Tod ein.

Verbindung V: 1,5 mg bewirken nach einer Stunde Somnolenz, die in einigen Fällen nach 12–17 Stunden in Tod übergeht. 1 mg ohne Wirkung.

Verbindung XVIII oder XIX: 3 mg pro Tier haben keine sichtbaren Veränderungen zur Folge.

Verbindung VII: 1 mg pro Tier ist wirkungslos; 1,5 bis 2 mg führen zu starkem Erregungszustand der Tiere und zu deren Tod.

Verbindung XVI oder XVII: 1 mg pro Tier verursacht nach einer Stunde unsicheren Gang, nach zwei Stunden Somnolenz, das Tier kann aber leicht geweckt werden. Allmählich Lähmungserscheinungen der hinteren Extremitäten, schliesslich Exitus.

### Experimenteller Teil.

#### N-Methyl-p-phenanthrolon<sup>1)</sup>.

Eine kalt gesättigte Lösung von 3 g p-Phenanthrolin-jodmethylat und eine konz. Lösung von 5 g Natriumhydroxyd in Wasser wurden in kleinen Portionen abwechselungsweise zu einer kalt gesättigten Lösung von 7,3 g Kaliumferricyanid in Wasser gegeben. Hierauf filtrierte man den Niederschlag ab, dampfte das Filtrat zur Trockene ein und extrahierte Niederschlag und Filtratrückstand während sechs Stunden im Soxhletapparat mit Benzol. Nach dem Verdampfen des Benzolauszugs wurde der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert und das N-Methyl-p-phenanthrolon als farbloses Krystallpulver vom Smp. 242° gewonnen

$C_{13}H_{10}ON_2$ (210,08)	Ber. C 74,26	H 4,8	N 13,33%
	Gef. „ 74,39	„ 4,48	„ 13,45%

Ausbeute: 92% der Theorie

#### 2-Chlor-p-phenanthrolin (Formel 1<sup>1)</sup>).

Man erhitzte 1 g N-Methyl-p-phenanthrolon, 1,2 g Phosphorpentachlorid und 10 g Phosphoroxychlorid während acht Stunden im Bombenrohr auf 150°, verdampfte hierauf das Phosphoroxychlorid im Vakuum, zersetzte unter Kühlung den Rückstand mit Wasser und machte mit Ammoniak alkalisch. Der gebildete Niederschlag wurde aus 50-proz. Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Ausbeute: 0,8 g 2-Chlor-p-phenanthrolin, in Wasser schwer, in Alkohol leicht lösliche Nadelchen. Smp. 188–189°.

$C_{12}H_7N_2Cl$ (214,55)	Ber. Cl 16,55	Gef. Cl 16,50%
---------------------------	---------------	----------------

<sup>1)</sup> Anmerkung nach der Fertigstellung des Manuskripts: N-Methyl-p-phenanthrolon und 2-Chlor-p-phenanthrolin sind soeben auch in einer Mitteilung von B. Douglas, R. G. Jacob und W. O. Kermack, Soc. 1947, 1659, beschrieben worden.

## 2-Methoxy-p-phenanthrolin (Formel II).

1,3 g 2-Chlor-p-phenanthrolin werden mit der Lösung von 0,2 g Natrium in Methanol sechs Stunden am Rückflusskühler gekocht, wobei sich allmählich Kochsalz ausscheidet. Nach dem Abfiltrieren des Niederschlags dampft man das Filtrat ein und kristallisiert den Rückstand wiederholt aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Entfärbungskohle um. Ausbeute: 1,1 g 2-Methoxy-p-phenanthrolin vom Smp. 117°. Die Verbindung ist in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich.

$C_{13}H_{10}ON_2$  (210,08) Ber.  $OCH_3$  14,76 Gef.  $OCH_3$  15,00%

## 2-Methoxy-p-phenanthrolin-monojodmethylat (Formel III).

0,8 g 2-Methoxy-p-phenanthrolin wurden in methylalkoholischer Lösung mit 0,6 g  $JCH_3$  unter Rückfluss gekocht und nach einigen Stunden weitere 0,5 g  $JCH_3$  hinzugefügt. Nach acht Stunden Erhitzen hat man das Reaktionsgemisch in den Eisschrank gestellt, wo ein gelbliches, krystallines Pulver ausfiel. Dieses wurde mehrmals unter Tierkohlezusatz aus Wasser umkristallisiert. Es bildet gelbliche, feine Nadelchen, die sich in Wasser und in Alkohol leicht lösen. Smp. 243–245°.

$C_{14}H_{13}ON_2J$  (352,1) Ber. C 47,7 H 3,72  $OCH_3$  8,80%  
Gef. „ 47,14 „ 3,46 „ 9,08%

## Katalytische Hydrierung des 2-Methoxy-p-phenanthrolinjodmethylats.

1 g 2-Methoxy-p-phenanthrolin-jodmethylat wurde in verdünntem Alkohol mit Platinoxid und Wasserstoff hydriert. Hydrierdauer drei Stunden, Wasserstoffaufnahme 170 cm<sup>3</sup> bei 20° und 715 mm, entsprechend ca. 2 ½ Mol  $H_2$  pro Mol Jodmethylat. Während der Hydrierung nahm die anfangs gelbliche Lösung rotorange Farbe an.

Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum blieb ein fester, rotoranger Rückstand zurück, den man in absolutem Alkohol aufnahm und fraktioniert kristallisierte. Dabei wurden drei Fraktionen gewonnen (A, B, C). — Fraktion A ergab bei der weiteren Fraktionierung (in Alkohol) eine schwerst lösliche Fraktion von farblosen Nadelchen, die in Wasser leicht, in Alkohol schwerer löslich waren. Aus der wässrigen Lösung scheidet sich nach Zusatz von Ammoniak kein Niederschlag aus. Nach Analyse und Eigenschaften handelt es sich um das 2-Oxy-N<sup>1</sup>-methyl-1,2,3,4-tetrahydro-p-phenanthrolin-N<sup>1</sup>-jodmethylat (Formel VII).

$C_{14}H_{17}ON_2J$  (356,13) Ber. C 47,18 H 4,82 N 7,86 J 35,65 (N-)CH<sub>3</sub> 8,42%  
Gef. „ 47,39 „ 4,71 „ 7,98 „ 35,52 „ 8,64%

Die vorerwähnte Fraktion C wurde ebenfalls der fraktionierten Krystallisation aus Alkohol unterworfen und die Mittelfraktion weiter gereinigt. Gelbliche, in Wasser leicht, in Alkohol etwas schwerer lösliche Nadelchen. Zusatz von Ammoniak zur wässrigen Lösung bewirkt eine gelbe Fällung. Die Substanz C, das jodwasserstoffsäure Salz des 2-Oxy-N<sup>1</sup>-methyl-1,2,3,4-tetrahydro-p-phenanthrolins (Formel VI), ist indessen schwer rein zu erhalten.

$C_{13}H_{15}ON_2J$  (342,1) Ber. C 45,60 H 4,42 (N-)CH<sub>3</sub> 4,39%  
Gef. „ 46,04 „ 4,97 „ 4,86%

Die aus dem Hydrojodid VI in wässrig-alkoholischer Lösung mit Ammoniak freigesetzte Base (Formel V) bildet nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol gelbe Nadelchen vom Smp. 290–292°. Diese sind in Alkohol löslich, weniger Wasser.

$C_{13}H_{14}ON_2$  (214,1) Ber. C 72,86 H 6,59 (N-)CH<sub>3</sub> 7,02%  
Gef. „ 72,98 „ 6,67 „ 7,16%

Die oben erwähnte Fraktion B liess sich durch fraktionierte Krystallisation mit einiger Mühe auch in die Verbindungen VII und VI aufteilen.

Die Mutterlaugen, welche nach der fraktionierten Krystallisation des Hydriergemisches übrig geblieben waren, haben wir im Vakuum eingedampft und den harzigen Rückstand in Wasser aufgenommen, wobei sich nur ein Teil auflöste. Das Unlösliche wurde abgenutzt und ohne starkes Erwärmen in Alkohol gelöst, wobei eine grün flüo

rescierende Lösung entstand. Nach Zugabe von wenig Wasser setzte Krystallisation ein. Es bildeten sich gelbe Nadelchen, die in Alkohol leicht, in Wasser kaum löslich sind. Smp. 78—79°. Das Analysenergebnis zeigte, dass es sich um das 2-Methoxy-N<sup>1</sup>-methyl-1,2,3,4-tetrahydro-p-phenanthrolin handelte (Formel IV).

$C_{14}H_{16}ON_2$  (228,12) Ber. C 73,65 H 7,07  $OCH_3$  13,58  $CH_3$  (an N und O geb.) 13,15%  
Gef. „ 73,65 „ 6,83 „ 14,37 „ (an „ und „ geb.) 12,80%

Das Hydrochlorid von IV, in wässrig-alkoholischer Lösung mit Salzsäure hergestellt und aus Alkohol unter Petrolätherzusatz umkrystallisiert, bildet ein rotes Krystallpulver, das sich in Alkohol mit orange-roter Farbe löst. Nach Zugabe von mehr Salzsäure verschwindet die Farbe vollständig.

Im Vakuum gibt dieses Hydrochlorid bei ca. 60° den gebundenen Chlorwasserstoff vollständig ab und geht in die Base über.

Das Hydrochlorid von V, in gleicher Weise dargestellt, bildet leicht gelbliche Nadelchen, die sich in Alkohol wenig, in Wasser leichter mit gelber Farbe lösen.

#### N-Methyl-m-phenanthrolon.

Die Darstellung dieser Verbindung erfolgte analog jener des N-Methyl-p-phenanthrolons (siehe oben). Sie krystallisiert aus Alkohol in rechteckigen, gelblichen Plättchen, die sich in Wasser leicht, in Alkohol etwas weniger lösen. Smp. 198—199°

$C_{13}H_{10}ON_2$  (210,08) Ber. C 74,26 H 4,80%  
Gef. „ 74,20 „ 4,84%

#### 2-Chlor-m-phenanthrolin (Formel VIII).

Die Herstellung entspricht jener des 2-Chlor-p-phenanthrolins. Als Reaktionstemperatur wurde aber 120—150° eingehalten.

Die Verbindung bildet feine, leicht gelbliche Nadelchen, die sich in Alkohol leicht, in Wasser wenig lösen. Smp. 151—152°.

$C_{12}H_7N_2Cl$  (214,55) Ber. Cl 16,55 Gef. Cl 16,34%

#### 2-Methoxy-m-phenanthrolin (Formel IX).

Man stellt diese Verbindung aus 2-Chlor-m-phenanthrolin und Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung wie das entsprechende p-Phenanthrolinderivat her (siehe oben). Durch Krystallisation aus 50-proz. Alkohol erhält man sie in farblosen Nadeln, die in Wasser wenig löslich sind. Smp. 98—99°.

$C_{13}H_{10}ON_2$  (210,08) Ber.  $OCH_3$  14,76 Gef.  $OCH_3$  14,70%

#### 2-Oxy-m-phenanthrolin-jodmethylat (wahrscheinlich Formel X).

3 g 2-Methoxy-m-phenanthrolin wurden in methylalkoholischer Lösung mit 2 g Jodmethyl unter Rückfluss acht Stunden gekocht; während des Erhitzens hat man noch etwas mehr Jodmethyl hinzugefügt. Das in der Kälte ausgefallene Jodmethylat wurde abgenutscht und das Filtrat nach Jodmethylzugabe weitergekocht, wobei sich eine weitere Menge Jodmethylat bildete. Dieses haben wir zuerst aus Alkohol mit wenig Wasserzusatz unter Anwendung von Tierkohle umkrystallisiert; dabei werden indessen Krystalle erhalten, die oberflächlich von einer dünnen, blauschwarzen Schicht überzogen sind. Krystallisiert man sie aus absolutem Alkohol um, so erhält man feine, gelbliche Nadelchen, die sich in Wasser leicht, in Alkohol etwas schwerer lösen. Werden die Krystalle feucht, so verfärben sie sich nach blauschwarz, ebenso in Alkali.

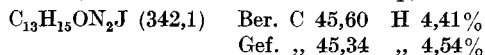
Nach der Analyse liegt in der Substanz das 2-Oxy-m-phenanthrolin-jodmethylat vor. Smp. (unter Zersetzung) 225—233°; bei 234° bilden sich feine lange Nadeln, die bei 280—300° verschwinden.

$C_{13}H_{11}ON_2J$  (338,1) Ber. C 46,14 H 3,28  $OCH_3$  0%  
Gef. „ 46,05 „ 3,48 „ 0%

Die wässrige Lösung der Substanz gibt auf Zusatz von Ammoniak keinen Niederschlag.

## Katalytische Hydrierung des 2-Oxy-m-phenanthrolin-jodmethylats.

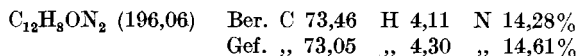
150 mg des vorbeschriebenen Jodmethylats haben wir in Alkohol mit Wasserstoff und Platinoxid fünf Stunden hydriert, wobei ca. 2 Mol  $H_2$  pro Mol Jodmethylat aufgenommen wurden. Nach dem Abtrennen des Katalysators hat man die Flüssigkeit im Vakuum eingedampft und den Rückstand fraktioniert aus Alkohol krystallisiert. Nach einer etwas rötlich gefärbten Spitzenfraktion wurden als Hauptfraktion gelbliche, in Wasser ziemlich gut lösliche Nadeln erhalten, welche das Hydrojodid des 2-Oxy-N-methyl-1,2,3,4-tetrahydro-m-phenanthrolins waren (Formel XII). Sie schmelzen unter Zersetzung bei 305—308° (Beobacht. unter dem Mikroskop).



Versetzt man die wässrige Lösung der Substanz mit Ammoniak und äthert aus, so fluoresciert die Ätherschicht im U. V. Licht intensiv grünblau.

## 2-Oxy-m-phenanthrolin (Formel XIII).

0,5 g 2-Methoxy-m-phenanthrolin (Formel IX) wurden mit 2 Mol  $JCH_3$  in methylalkoholischer Lösung sieben Stunden im Bombenrohr im kochenden Wasserbad erhitzt. Es bildete sich ein krystalliner Niederschlag, den man aus verdünntem Alkohol mehrmals umkrystallisierte. Smp. 302—304°. Die Verbindung ist in Wasser und Äther wenig, in Alkohol besser löslich. Analyse und Eigenschaften zeigen, dass es sich um das 2-Oxy-m-phenanthrolin handelt.



Durch Einwirkung einer atherischen Diazomethanolösung auf die Lösung der Verbindung in Alkohol wurde 2-Methoxy-m-phenanthrolin zurückgebildet. Smp. 98; Mischschmelzpunkt mit 2-Methoxy-m-phenanthrolin 98—99°.

## 2-Chlor-o-phenanthrolin (Formel XIV).

N-Methyl-2-o-phenanthrolon wurde von *B. E. Halcrow* und *W. O. Kermack*<sup>1)</sup> beschrieben, ebenso das 2-Chlor-o-phenanthrolin<sup>1)</sup>. Zur Darstellung letzterer Verbindung sind wir folgenderweise verfahren:

1,2 g N-Methyl-2-o-phenanthrolon wurden mit 2 g Phosphorpentachlorid in 15 g Phosphoroxychlorid im Paraffinbad unter Rückfluss erhitzt. Bei 80—90° Badtemperatur trat Reaktion ein (Aufschäumen). Man hielt die Badtemperatur so lange bei 90° bis die Reaktion beendet und das N-Methyl-o-phenanthrolon grösstenteils in Lösung gegangen war, erhitzte hierauf vier Stunden zum Sieden und destillierte schliesslich das Lösungsmittel im Vakuum ab. Der braune, harzige Rückstand wurde unter Eiskühlung mit Wasser und Ammoniak versetzt, wobei ein farbloser Niederschlag ausfiel. Dieser wurde nach der Krystallisation aus sehr verdünntem Alkohol (Tierkohlezusatz) in Form farbloser Nadelchen erhalten. Smp. 129°. Ausbeute: 1,0 g 2-Chlor-o-phenanthrolin.

## 2-Methoxy-o-phenanthrolin (Formel XV).

Die Darstellung erfolgte durch 8-stündiges Erhitzen von 0,8 g 2-Chlor-o-phenanthrolin in Methanol mit einer Lösung von 0,3 g Natrium in Methanol. Der nach Verdampfen des Lösungsmittels erhaltene Rückstand wurde aus verdünntem Alkohol unter Tierkohlezusatz umkrystallisiert. Smp. 88—89° (nach vorgängigem Sintern). Ausbeute: 0,7 g.



## 2-Methoxy-o-phenanthrolin-jodmethylat (Formel XVI oder XVII).

0,6 g 2-Methoxy-o-phenanthrolin in Methanol werden mit 3 Mol Jodmethyl im Bombenrohr sieben Stunden im siedenden Wasserbad erhitzt, der ausgefallene Nieder-

<sup>1)</sup> Soc. 1946, 155.



schlag abgenutzt und aus Alkohol mit wenig Wasserzusatz umkrystallisiert. Ausbeute 0,6 g. Smp. 234—235°, unter Zersetzung, ab 225° Braunfärbung.

$C_{14}H_{13}ON_2J$ (352,1)	Ber. C 47,73	H 3,72	$CH_3$ (an C und N geb.) 8,52%
	Gef. „ 48,00	„ 3,94	„ (an „ und „ geb.) 8,36%

#### Katalytische Hydrierung des 2-Methoxy-o-phenanthrolin-jodmethylats.

Bei der Reduktion von 0,4 g des vorbeschriebenen Jodmethylats in Äthanol mit Wasserstoff und Platinoxid wurden ca. 2,5 Mol  $H_2$  aufgenommen. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels blieb ein schwach gelblicher Rückstand zurück, den man aus Methanol umkrystallisierte. Leicht gelbliche Nadelchen vom Smp. 190—191°. Die Verbindung ist das Hydrojodid des N-Methyl-2-methoxy-tetrahydro-o-phenanthrolins (Formel XVIII oder XIX), doch ergab die Analyse nicht genau stimmende Werte.

$C_{14}H_{17}ON_2J$ (356,13)	Ber. C 47,18	H 4,82	N 7,86	J 35,65	$CH_3$ 8,42%
	Gef. „ 49,11	„ 5,60	„ 8,35	„ 33,83	„ 8,77%

(Es scheint ein leichter Verlust an Jodwasserstoff eingetreten zu sein.) Daher haben wir aus der (öligen) Base das Pikrat des N-Methyl-2-methoxy-tetrahydro-o-phenanthrolins hergestellt, das nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 157—158° schmolz.

$C_{14}H_{16}ON_2, C_6H_5O_7N_3$ (457,15)	Ber. C 52,50	H 4,19	$CH_3$ (an C und N geb.) 6,56%
	Gef. „ 52,80	„ 4,01	„ (an „ und „ geb.) 6,53%

#### Zusammenfassung.

Aus der Reihe des p-Phenanthrolins wurden N-Methyl-p-phenanthrolon, 2-Chlor-p-phenanthrolin, 2-Methoxy-p-phenanthrolin und 2-Methoxy-p-phenanthrolin-mono-jodmethylat hergestellt und letzteres katalytisch reduziert. Hierbei bildeten sich 2-Oxy-N<sup>1</sup>-methyl-1,2,3,4-tetrahydro-p-phenanthrolin-N<sup>1</sup>-jodmethylat, 2-Oxy-N<sup>1</sup>-methyl-1,2,3,4-tetrahydro-p-phenanthrolin, sowie 2-Methoxy-N<sup>1</sup>-methyl-1,2,3,4-tetrahydro-p-phenanthrolin.

Ausgehend vom m-Phenanthrolin wurden N-Methyl-m-phenanthrolon, 2-Chlor-m-phenanthrolin, 2-Methoxy-m-phenanthrolin und 2-Oxy-m-phenanthrolin-jodmethylat gewonnen. Die katalytische Hydrierung letzterer Verbindung ergab das 2-Oxy-N-methyl-1,2,3,4-tetrahydro-m-phenanthrolin. Weiterhin wird eine Entmethylierung des 2-Methoxy-m-phenanthrolins zu 2-Oxy-m-phenanthrolin beschrieben.

Von Derivaten des o-Phenanthrolins wurden 2-Chlor-o-phenanthrolin, 2-Methoxy-o-phenanthrolin und 2-Methoxy-o-phenanthrolin-jodmethylat synthetisiert. Durch katalytische Reduktion des letzteren entstand das Hydrojodid eines N-Methyl-2-methoxy-tetrahydro-o-phenanthrolins.

Mehrere der vorgenannten Verbindungen wurden auf bakterizide Wirkung und pharmakologisch geprüft.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.