

### 34. Reduktionsprodukte des N-Methyl-p-phenanthrolin-monojodmethylats, Isochinolin-N-oxyds und Phenanthridin-N-oxyds

von W. Traber, M. Hubmann und P. Karrer

(3. XII. 59)

Aus N-Methyl-p-phenanthrolin-monojodmethylat wurde vor 12 Jahren<sup>1)</sup> durch Reduktion mit Natriumdithionit ein Dihydroderivat hergestellt, das entsprechend den damaligen Kenntnissen über solche Dihydroverbindungen als o-Dihydroderivat aufgefasst worden ist. Inzwischen hat sich gezeigt<sup>2)</sup>, dass die Reduktion cyclischer quartärer Ammoniumsalze mittels  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  meistens zu p-Dihydroverbindungen führt, während mittels Natriumborhydrid in manchen Fällen o-Dihydroderivate erhalten werden. Daher haben wir die Reduktion des N-Methyl-p-phenanthrolin-monojodmethylats mittels Natriumborhydrid untersucht.

Dabei erhielten wir ein N-Methyl-dihydro-p-phenanthrolin, welches von dem früher<sup>1)</sup> beschriebenen verschieden ist. Letzteres soll als N-Methyl-dihydro-p-phenanthrolin a), das neue als N-Methyl-dihydro-p-phenanthrolin b) bezeichnet werden.

Beide Dihydroverbindungen reduzieren Silbernitratlösung in der Kälte sehr stark. Ihre UV.- und IR.-Spektren sind verschieden (Fig. 1); beide bilden gelbe Kristalle, die Farbe der Verbindung b) ist tiefer als diejenige von a). Während N-Methyl-dihydrophenanthrolin a) bei 117–118° schmilzt, kann für das Isomere b) kein Schmelzpunkt angegeben werden, da sich letzteres schon unterhalb 80° in das Isomere a) umzulagern beginnt.

Die Umwandlung von b) in a) gelingt vollständig durch Destillation von b) im Kugelrohr bei 0,0001 Torr und Luftbadtemperatur von 120°. Das kristallin erstarrte Destillat liefert nach dem Umkristallisieren aus Methanol-Wasser-Gemisch reines N-Methyl-dihydro-p-phenanthrolin a).

Bei den beiden Isomeren handelt es sich zweifellos um die *ortho*- und *para*-Dihydroderivate I und II,



und zwar dürfte dem Isomeren a) wahrscheinlich die Formel der p-Dihydroverbindung, dem Isomeren b) jene des o-Dihydroderivates zukommen.

Diese Schlussfolgerung erscheint wahrscheinlich, wenn auch nicht streng bewiesen, weil in anderen analogen Fällen die Reduktion mit Dithionit zu p-Dihydro-, und jene mit  $\text{NaBH}_4$  zu o-Dihydro-Derivaten führten<sup>2)</sup>. Auch die grösse Unbeständigkeit von b), verglichen mit jener von a), stimmt mit dieser Schlussfolgerung überein.

<sup>1)</sup> P. KARRER, A. PLETSCHER & W. MANZ, Helv. 30, 1146 (1947).

<sup>2)</sup> W. TRABER & P. KARRER, Helv. 41, 2066 (1958).

Beide N-Methyl-dihydro-p-phenanthroline werden bei der katalytischen Reduktion in das schon früher<sup>1)</sup> beschriebene Tetrahydroderivat (Smp. 99–100°) übergeführt, das auch bei der katalytischen Hydrierung von p-Phenanthrolin-monojod-methylat entsteht (Fig. 2).

Einige weitere Versuche galten der Abklärung der Frage, ob N-Oxyde cyclischer Basen bei der Reduktion mittels  $\text{LiAlH}_4$  dieselben Dihydroderivate ergeben wie die Reduktion der cyclischen Basen selbst. Zu diesem Zweck wurden Isochinolin-N-oxyd

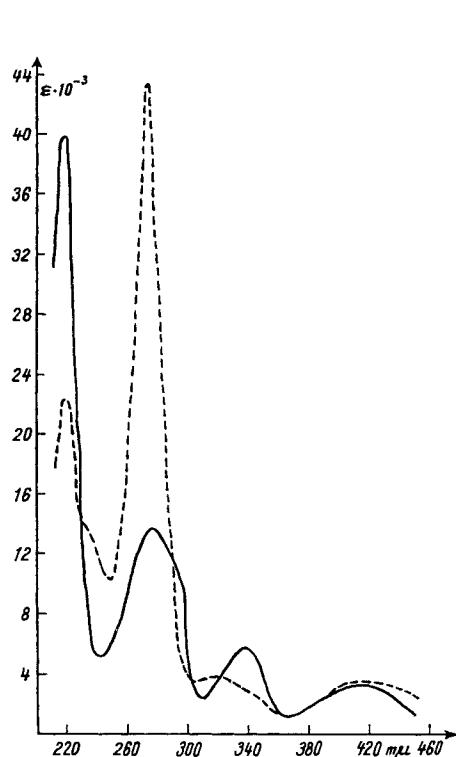


Fig. 1. UV.-Absorptionsspektren  
in 95/96-proz. Alkohol  
----- N-Methyl-dihydro-p-phenanthroline b  
 $c = 5,55 \cdot 10^{-5}$  Mol/Liter  
— N-Methyl-dihydro-p-phenanthroline a)  
(aus Umlagerung)  $c = 5,12 \cdot 10^{-5}$  Mol/Liter

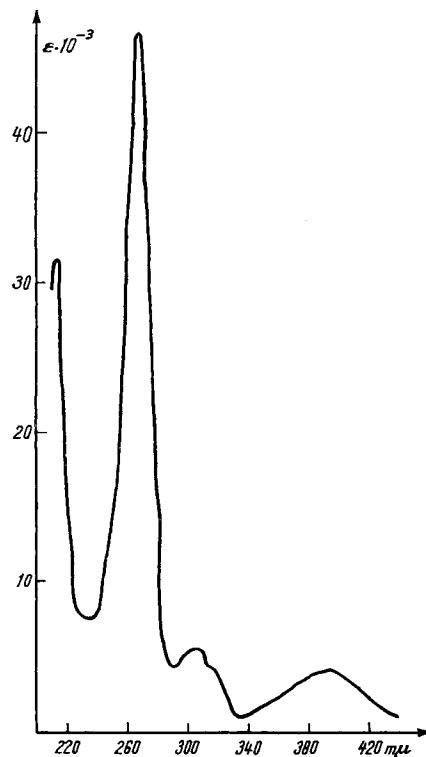


Fig. 2. UV.-Spektrum von  
N-Methyl-tetrahydro-p-phenanthrolin  
in 95/96-proz. Alkohol  
 $c = 4,33 \cdot 10^{-5}$  Mol/Liter

und Isochinolin einerseits und Phenanthridin-N-oxyd und Phenanthridin andererseits unter gleichen Bedingungen mit  $\text{LiAlH}_4$  behandelt. Bei beiden Paaren entstanden aus der Base und ihrem N-Oxyd dieselben Dihydroderivate. Das erhaltene Dihydroisochinolin ist ein hellgelbes, Silbernitrat in der Kälte stark reduzierendes Öl, das auch im Hochvakuum nur beschränkt haltbar ist und allmählich in zähflüssige Öle übergeht.

Dihydrophenanthridin, das Reduktionsprodukt des Phenanthridins und dessen N-Oxyds, bildet hellgelbe Blättchen, die bei 122–124° schmelzen.

Dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

### Experimenteller Teil

*Reduktion des p-Phenanthrolin-monoiodmethyllats mit NaBH<sub>4</sub>.* p-Phenanthrolin wurde in absoluter benzolischer Lösung mit überschüssigem Methyljodid unter Rückfluss gekocht. Das Monoiodmethyllat kristallisiert aus und wird so der Weiterreaktion entzogen. Es wurde abgesaugt und aus Alkohol-Wasser umkristallisiert. Ausbeute 50–60%.

4,4 g Monoiodmethyllat wurden in 500 ml Wasser gelöst und mit 4,4 g wasserfreiem Natriumcarbonat versetzt. Die klare Lösung hat man auf 2° abgekühlt und in kleinen Portionen 2,2 g NaBH<sub>4</sub> zugesetzt. Dabei färbte sich die Lösung tief rotbraun; sie wurde aber ziemlich schnell heller und es begannen sich tiefgelbe Kristalle abzuscheiden. Nach 1-stdg. Stehen in Eiswasser wurden die ausgefallenen Kristalle abgesaugt und mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen. Anschliessend hat man sie in warmem Methanol gelöst, Wasser bis zur beginnenden Trübung zugesetzt und rasch auf Zimmertemperatur abgekühlt. Dabei schied sich ein tief rotes Öl ab. Von diesem wurde abdekantiert und die Lösung anschliessend auf 2° abgekühlt. Es kristallisierten tiefgelbe Blättchen aus, die Silbernitrat schon in der Kälte reduzierten. Ein genauer Schmelzpunkt konnte nicht bestimmt werden, da sich die Substanz schon unterhalb 80° in eine andere Verbindung umzuwandeln beginnt. Die Analyse stimmte auf ein N-Methyl-dihydrophenanthrolin.

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub> (196,1) Ber. C 79,59 H 6,17 N 14,30% Gef. C 79,71 H 6,63 N 15,00% Das UV.- und das IR.-Spektrum sind vom bekannten, durch Reduktion des Monoiodmethyllates mit Dithionit erhaltenen Produkt (hier mit N-Methyl-dihydro-phenanthrolin a) bezeichnet) verschieden<sup>1)</sup>. Die Ausbeute an Dihydroprodukt schwankt stark und liegt zwischen 50 und 80% der Theorie. In mehreren Fällen gelang es, aus dem zuerst ausgefallenen Öl noch kristallisierte Produkte zu erhalten, die aber nicht sehr rein waren.

Wahrscheinlich liegt in diesem N-Methyl-dihydro-p-phenanthrolin das N-Methyl-o-dihydro-p-phenanthrolin vor. Es soll aber, da der Beweis noch aussteht, vorerst nur als N-Methyl-dihydro-p-phenanthrolin b) bezeichnet werden.

*Umlagerung des N-Methyl-dihydro-p-phenanthrolins b) in N-Methyl-dihydro-p-phenanthrolin a).* Wir haben u. a. versucht, das N-Methyl-dihydro-p-phenanthrolin b) im Hochvakuum zu destillieren oder zu sublimieren. Es wurde dabei ein hellgelbes, kristallisiertes Produkt erhalten. Dieses entsprach aber in allen Eigenschaften dem N-Methyl-dihydro-p-phenanthrolin a). Der Versuch wurde mehrmals wiederholt und die Ausbeute konnte schliesslich bis gegen 70% gesteigert werden.

Zur Umlagerung wurde das Dihydroderivat b) im Kugelrohr bei 0,0001 Torr in das auf 120° vorgewärme Luftpbad gebracht. Bei dieser Temperatur schmilzt das Präparat und destilliert. (Wird unterhalb 80° sublimiert, so ist die Umlagerung nur unvollständig und es wird ein Gemisch von o- und p-Dihydroderivat erhalten.) Das kristallin erstarrte, hellgelbe Destillat wurde für die Analyse zweimal aus Methanol-Wasser umkristallisiert und 10 Std. bei Zimmertemperatur im Hochvakuum getrocknet. F. 117–118° (evak. Kapillare).

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub> (196,1) Ber. C 79,59 H 6,17 N 14,30% Gef. C 79,36 H 6,34 N 14,28%

*Katalytische Reduktion des N-Methyl-o-dihydro-p-phenanthrolins.* Nach früheren Angaben<sup>1)</sup> wird aus dem N-Methyl-dihydro-p-phenanthrolin a) und dem p-Phenanthrolin-monoiodmethyllat durch katalytische Hydrierung dasselbe Tetrahydroprodukt erhalten. Dieselbe Substanz entstand durch katalytische Hydrierung des N-Methyl-dihydro-p-phenanthrolins b).

250 mg N-Methyl-dihydro-p-phenanthrolin b) wurden mit 30 mg Platinoxyd in 30 ml absol. Alkohol in H<sub>2</sub>-Atmosphäre bei Zimmertemperatur geschüttelt. Innerhalb von 3 Std. wurde die für 1 Mol. berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen, worauf die Hydrierung zum Stillstand kam. Die alkoholische Lösung hat man vom Katalysator abfiltriert und den Alkohol im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wurde im Kugelrohr im Hochvakuum sublimiert. Subl. p. 80–100° (Badtemperatur)/0,003 Torr. Ausbeute fast quantitativ. F. 99–100°. Die Substanz ist hellgelb

und nicht, wie in der Literatur beschrieben, farblos. Für die Analyse hat man sie zweimal aus Methanol-Wasser umkristallisiert und 10 Std. im Hochvakuum bei Zimmertemperatur getrocknet.

$C_{13}H_{14}N_2$  (198,1) Ber. C 78,76 H 7,11 N 14,15% Gef. C 78,83 H 7,39 N 14,21%

Die nach KARRER *et al.*<sup>1)</sup> hergestellte Verbindung bildete ebenfalls hellgelbe Kristalle, die im UV.- und IR.-Spektrum und im Smp. mit obigem Tetrahydroderivat übereinstimmten. Misch-Smp. ohne Depression.

$C_{13}H_{14}N_2$  (198,1) Ber. C 78,76 H 7,11 N 14,15% Gef. C 78,84 H 7,42 N 14,28%

*Reduktion von Isochinolin-N-oxyd mit LiAlH<sub>4</sub>.* Die Darstellung des Isochinolin-N-oxyds erfolgte nach der Vorschrift von MEISENHEIMER<sup>3)</sup> durch Oxydation von Isochinolin mit Perbenzoësäure. ~ 1,50 g Isochinolin-N-oxyd wurden unter mechanischem Rühren in 50 ml absol. Äther eingetragen und bei Zimmertemperatur langsam 10 ml ätherische LiAlH<sub>4</sub>-Lösung (5,98% LiAlH<sub>4</sub>) zugetropft. Anschliessend hat man 2 Std. am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Hierauf wurde auf Eis gegossen, die ätherische Schicht abgetrennt und die wässrige Phase durch eine Schicht von Hyflo-Supercel filtriert. Das Adsorbens hat man anschliessend mehrmals mit Äther ausgewaschen und die wässrige Lösung zweimal mit je 50 ml Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherextrakte wurden über Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert, und der Äther im Vakuum bei Zimmertemperatur abdestilliert. Den gelben Rückstand hat man im Kugelrohr im Hochvakuum destilliert. Bei 70–80°/0,005 Torr wurde ein hellgelbes Öl erhalten, das Silbernitrat schon in der Kälte reduziert. Die Analyse stimmt mit jener eines Dihydroisochinolins überein.

$C_9H_9N$  (131,15) Ber. C 82,45 H 6,87 N 10,68% Gef. C 82,03 H 7,12 N 10,32%

UV.-Spektrum siehe Fig. 3. Das Produkt ist auch im Hochvakuum nicht unbegrenzt haltbar, sondern wird unter Gelbfärbung immer zähflüssiger. Die Ausbeute an reinem Dihydroisochinolin ist klein, da bei der Destillation immer grössere Mengen alkohollöslicher Harze entstehen. Diese lassen sich teilweise im Hochvakuum destillieren. Diese Destillate, vom Sdp. 100–180°/0,005 Torr, sind hochviskose, gelbe Öle. Ihre Analysen unterscheiden sich nicht wesentlich von jenen des Ausgangsmaterials, so dass es sich im wesentlichen um Polymerisationsprodukte handeln muss.

$C_9H_9N$  (131,15) Ber. C 82,45 H 6,87 N 10,68% Gef. C 81,41 H 7,63 N 10,60%

*Reduktion von Isochinolin mit LiAlH<sub>4</sub>.* 2 g Isochinolin wurden in 50 ml abs. Äther gelöst und unter mechanischem Rühren bei Zimmertemperatur 10 ml ätherische LiAlH<sub>4</sub>-Lösung (5,98% LiAlH<sub>4</sub>) zugetropft. Anschliessend hat man 2 Std. am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt, das Reaktionsgemisch wie bei der Reduktion des Isochinolin-N-oxyds aufgearbeitet und anschliessend destilliert. Neben einem zähflüssigen Rückstand wurde ein bei 70–80°/0,003 Torr siedendes, hellgelbes, leicht bewegliches Öl erhalten, das in allen Eigenschaften dem Dihydroderivat entsprach, welches aus dem Isochinolin-N-oxyd erhalten worden war.

*Reduktion von Phenanthridin-N-oxyd mit LiAlH<sub>4</sub>.* Phenanthridin-N-oxyd wurde nach der Vorschrift von P. MAMALIS & PETROW<sup>4)</sup> hergestellt. ~ 1,0 g Phenanthridin-N-oxyd wurde in 50 ml absol. Äther aufgeschlämmt, worauf man unter mechanischem Rühren bei Zimmertemperatur 15 ml 5,98-proz. ätherische LiAlH<sub>4</sub>-Lösung zutropfte. Das N-oxyd ging schnell in Lösung und diese begann blaugrün zu fluoreszieren. Anschliessend erhitzte man 2 Std. unter Rückfluss zum Sieden. Hierauf wurde vorsichtig auf Eis gegossen und, nach Abtrennen des Äthers, die wässrige Schicht noch fünfmal mit je 30 ml Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherextrakte wurden mit Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert und der Äther im Vakuum abdestilliert. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol-Wasser enthielt das Produkt immer noch gelbe, gummiartige Nebenprodukte. Eine Probe wurde an Aluminiumoxyd mit Benzol-Petroläther (1:1) chromatographiert. Dabei wurden wohl die Harze zurückgehalten, gleichzeitig aber das Dihydrophenanthridin zu Phenanthridin oxydiert. Die Hauptmenge der Substanz haben wir daher im Vakuum sublimiert. Subl. p. 80–90°/0,0001 Torr. Das Sublimat wurde anschliessend zweimal aus Methanol-Wasser umkristallisiert und bei 36° 10 Std. im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 100 mg Dihydrophenanthridin, F. 122–124°.

$C_{13}H_{11}N$  (181,24) Ber. C 86,15 H 6,12 N 7,73% Gef. C 86,04 H 6,32 N 7,56%

<sup>3)</sup> J. MEISENHEIMER, Ber. deutsch. chem. Ges. 59, 1848 (1926)

<sup>4)</sup> P. MAMALIS & V. PETROW, J. chem. Soc. 1950, 703.

*Reduktion von Phenanthridin mit LiAlH<sub>4</sub>*. 5 g Phenanthridin wurden in 100 ml absol. Äther gelöst und unter mechanischem Rühren bei Zimmertemperatur 1,5 g LiAlH<sub>4</sub>, gelöst in 50 ml Äther, langsam zugetropft. Anschliessend wurde 2 Std. unter Rückfluss auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt, hierauf vorsichtig auf Eis gegossen, vom Äther abgetrennt und die wässrige Phase durch eine Schicht von Hyflo-Supercel filtriert. Der Hyflo wurde mit Äther ausgewaschen und die wässrige Phase dreimal mit je 50 ml Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherfraktionen hat man mit Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert und den Äther im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wurde dreimal aus Alkohol-Wasser umkristallisiert und anschliessend 10 Std. im Hochvakuum getrocknet. Ganz leicht gelbliche Blättchen, F. 122–124°. Ausbeute 3,0127 g.

C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>N (181,24)      Ber. C 86,15 H 6,12 N 7,73%      Gef. C 86,00 H 6,42 N 7,83%

Das Produkt ist mit dem aus dem N-oxyd erhaltenen Dihydrophenanthridin im UV.- und IR.-Spektrum und im Smp. identisch. Misch-Smp. ohne Depression. UV.-Spektrum vgl. Fig. 4.



Fig. 3. UV.-Spektrum von Dihydroisochinolin  
in 95/96-proz. Alkohol  
 $c = 7,91 \cdot 10^{-5}$  Mol/Liter

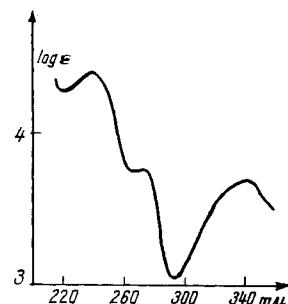


Fig. 4. UV.-Spektrum von Dihydrophenanthridin in 95/96-proz. Alkohol  
 $c = 5,50 \cdot 10^{-5}$  Mol/Liter

#### ZUSAMMENFASSUNG

Durch Reduktion von N-Methyl-p-phenanthrolin-monojodmethylylat mit Natriumdithionit einerseits, mit Natriumborhydrid andererseits, entstehen zwei verschiedene N-Methyl-dihydro-p-phenanthroline. Erstes wird mit a), letzteres mit b) bezeichnet. Im N-Methyl-dihydro-p-phenanthrolin a) liegt wahrscheinlich die p-Dihydroverbindung, im N-Methyl-dihydro-p-phenanthrolin b) das o-Dihydroderivat vor. Letzteres lässt sich leicht in das Isomere a) umlagern.

Isochinolin-N-oxyd und Phenanthridin-N-oxyd werden durch LiAlH<sub>4</sub> zu denselben Dihydroderivaten wie Isochinolin bzw. Phenanthridin reduziert.