

Das Pyrrolidon erstarrt beim Abkühlen zu einer farblosen, faserigen Krystallmasse, welche bei 25—28° schmilzt und besonders beim Erwärmen ähnlich dem Acetamid riecht. Die Substanz löst sich sehr leicht in Wasser.

Die wässrige Lösung des Pyrrolidons reagirt neutral. Eine concentrirte, wässrige Lösung, welche mit Salzsäure versetzt ist, giebt mit Platinchlorid und Goldchlorid schön krystallisirte, ziemlich wasserlösliche Doppelsalze, und zwar fällt das Goldsalz zunächst als gelbes Oel aus, welches nach kurzer Zeit zu einem citronengelben Brei erstarrt und aus lauwarmem Wasser umkrystallisirt werden kann.

An feuchter Luft zerfließt das feste Pyrrolidon, um bald darauf wieder zu Krystallen zu erstarren. Dieselben Krystalle entstehen auch, wenn man geschmolzenes Pyrrolidon mit wenig Wasser verrührt, und treten bei langsamer Bildung in schönen rhombischen oder gestreckten, sechsseitigen Tafeln auf, welche bei 35° schmelzen; über Schwefelsäure zerfließen diese Krystalle wieder, indem sie unter Wasserabgabe in Pyrrolidon zurück gehen; der für die Analyse bestimmte Antheil der Substanz wurde deshalb an der Luft bis zur Gewichtsconstanz getrocknet; dabei ergab sich, dass das Hydrat des Pyrrolidons die Formel  $C_4H_7NO + H_2O$  besitzt, also mit der Amidobuttersäure isomer ist.

Berechnet für $C_4H_9NO_2$		Gefunden
C	46.60	46.91 pCt.
H	8.74	8.79 »

Ob die  $\gamma$ -Amidobuttersäure, wie man wohl erwarten darf, mit Schotten's Piperidinsäure<sup>1)</sup> identisch ist, muss die weitere Untersuchung lehren.

### 596. Amé Pictet und H. J. Ankersmit: Ueber Phenanthridin.

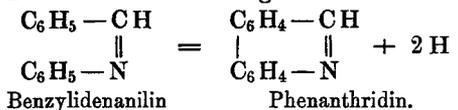
(Eingegangen am 27. December.)

Von den fünf möglichen Körpern, welche sich theoretisch vom Phenanthren durch Austausch einer CH-Gruppe gegen Stickstoff ableiten lassen, sind bis heute nur zwei bekannt, nämlich die beiden Naphtochinoline, welche das Stickstoffatom in einem der endständigen Ringe des Phenanthrens enthalten. Es ist uns jetzt gelungen, eine dritte isomere Base darzustellen, bei welcher der Stickstoff im mittleren Ringe steht. Für dieses Acridin der Phenanthrenreihe möchten

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 643.

wir den Namen Phenanthridin behalten, welcher schon von Etard und von Bernthsen für die noch unbekannt Base gebraucht worden ist.

Das Phenanthridin haben wir beim Durchleiten der Dämpfe von Benzylidenanilin durch eine hellroth glühende Röhre erhalten:



Diesen Versuch hat schon Graebe <sup>1)</sup> bei Gelegenheit seiner Synthese des Acridins aus *o*-Tolylanilin angestellt. Er destillirte das Benzylidenanilin durch eine bis zur schwachen Rothgluth erhitze Verbrennungsröhre und erhielt nur in geringer Menge neben Anilin eine hochsiedende Base, die er der schwachen Ausbeute wegen nicht genauer charakterisiren konnte; er genügte sich damit, zu constatiren, dass diese hochsiedende Fraction kein Acridin enthielt. Möglicherweise waren in derselben kleine Mengen von Phenanthridin vorhanden, obgleich wir bei unseren Versuchen bemerken konnten, dass die Bildung dieser Base einer bis fast zur Weissgluth erhöhten Temperatur bedarf.

In ähnlicher Weise erhielt vor einigen Jahren Etard <sup>2)</sup> durch pyrogene Condensation des Benzyliden-*o*-toluidins einen Körper, den er als Methylphenanthridin auffasste. Der Eine von uns <sup>3)</sup> hat aber gezeigt, dass diese allerdings sehr schwache Base, welche sich bei relativ niedriger Temperatur bildet, mit Phenanthridin in keiner Beziehung steht und P<sub>2</sub>-2-Phenylindol ist.

Zur Gewinnung des Phenanthridins haben wir folgendermaassen verfahren: das Benzylidenanilin wurde durch ein eisernes, mit Bimssteinstücken gefülltes Rohr destillirt, welches in einem Mermet'schen Ofen <sup>4)</sup> bis zur hellen Rothgluth erhitzt wurde. In der abgekühlten Vorlage sammelte sich ein braunes Oel, welches eine grosse Anzahl verschiedener Körper zu enthalten scheint. Uncondensirbare, gasförmige Producte bilden sich nur in sehr geringem Maasse, und in der Röhre erfolgt keine Abscheidung von Kohle. Aus dem Gemisch der flüssigen Condensationsproducte haben wir vorläufig nur das Phenanthridin zu isoliren versucht. Zu diesem Zwecke wurde das Oel durch Destillation in zwei Portionen getrennt und die zweite, über 250° übergehende Fraction mit verdünnter Salzsäure in der Wärme behandelt. Die so erhaltene tiefgelbe Lösung wurde dann mit Quecksilberchlorid versetzt. Es entstand ein voluminöser Niederschlag, welcher aus heissem Wasser umkrystallisirt und mit siedendem Alkohol behandelt wurde. Das Chlormercurat des Phenanthridins bleibt bei

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1370.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XV, 2917.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XIX, 1063.

<sup>4)</sup> Vergl. Graebe, diese Berichte XX, 660.

dieser letzten Operation als in heissem Alkohol fast unlöslich zurück. Die aus diesem Salze in Freiheit gesetzte Base wurde endlich durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf und Krystallisation aus verdünntem Alkohol gereinigt. Wir erhielten sie so in Form schöner, weisser Nadeln, welche bei der Analyse folgende Zahlen lieferten:

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_9N$
C	87.19	87.15 pCt.
H	5.08	5.03 »
N	7.72	7.82 »

Eine Dampfdichtebestimmung, nach V. Meyer in Schwefeldampf ausgeführt, gab den Werth 6.5, während die Formel  $C_{13}H_9N$  6.2 erfordert.

Unsere Base ist somit isomer mit Acridin, an welches sie übrigens durch ihre Eigenschaften und ihr ganzes Verhalten lebhaft erinnert. Diese Aehnlichkeit sowie die Bildungsweise des Körpers aus Benzylidenanilin lassen wohl nicht zweifeln, dass seine Constitution der oben angegebenen Formel entspricht. Wir werden trotzdem versuchen, einen Beweis für diese Constitution durch die Oxydation zu bringen und hoffen so entweder zu einem Diphenylderivat oder zu einer Carbonsäure des Chinolins resp. Isochinolins zu gelangen.

Das Phenanthridin bildet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, lange, haarfeine, weisse Nadeln, welche bei  $104^{\circ}$  schmelzen. Es siedet ohne Zersetzung über  $360^{\circ}$ . Mit den Wasserdämpfen ist es ziemlich schwer flüchtig. In heissem Wasser löst es sich wenig, in kaltem sehr wenig (1 Theil in ungefähr 3500 Theilen Wasser), in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol sehr leicht. Die wässrige Lösung besitzt eine schwache blaue Fluorescenz.

In der Kälte hat Phenanthridin fast keinen Geruch. Seine Dämpfe sind dagegen stechend und reizen zum Niesen, aber doch in einem viel geringeren Grade als diejenigen des Acridins. Der Geschmack, besonders bei der salzsauren Lösung, ist brennend und pfefferartig.

Das Phenanthridin ist eine ziemlich starke Base. Seine Salze sind gelb und krystallisiren meistens sehr schön. Im Allgemeinen sind sie löslicher, weniger intensiv gefärbt und nicht so stark fluorescirend als diejenigen des Acridins. Wir haben bis jetzt folgende etwas näher untersucht.

Das Chlorhydrat krystallisirt in breiten Nadeln, und ist in Wasser leicht löslich. Seine verdünnte Lösung besitzt eine blaue Fluorescenz, welche, wie bei den Acridinsalzen, bei zunehmender Concentration sich allmählich in eine grüne verwandelt und bald ganz verschwindet.

Natriumnitrit ruft in der Lösung dieses Salzes einen voluminösen, nicht krystallinischen, gelben Niederschlag. Der so entstehende

Körper ist das Nitrit des Phenanthridins, welches wie das entsprechende Salz des Acridins in Wasser sehr schwer löslich ist, und stellt kein Nitrosamin dar, da er durch verdünnte Natronlauge zersetzt wird und die Liebermann'sche Reaction nicht giebt. Die tertiäre Natur des Phenanthridins ist somit festgestellt.

Das Chlorplatinat wird durch Krystallisation aus heisser ver-  
dünnter Salzsäure in verzweigten Nadeln erhalten. Es ist in siedendem Wasser fast unlöslich und bei 225° noch nicht geschmolzen. Eine Platinbestimmung der lufttrockenen Substanz ergab:

	Gefunden	Ber. für $(C_{13}H_9N \cdot HCl)_2PtCl_4$
Pt	25.41	25.35 pCt.

Das Chloraurat löst sich ebenfalls fast garnicht in heissem Wasser, leichter in heisser Salzsäure und scheidet sich daraus beim Erkalten in langen prismatischen Nadeln.

Das Chlormercurat krystallisirt aus nicht zu concentrirten, salzsauren Lösungen in kleinen Prismen aus, die durch Pyramiden begrenzt sind; aus concentrirten Lösungen bei raschem Abkühlen in langen, sternförmig gruppirten Nadeln. Beide Modificationen schmelzen bei 190°. Quecksilberbestimmung:

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_9N \cdot HCl \cdot HgCl_2$
Hg	41.13	41.12 pCt.

Das Picrat bildet dünne Nadelchen; es kann bis 220° erhitzt werden, ohne zu schmelzen oder sich zu zersetzen.

Das Bichromat ist in warmem Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten in langen, haarfeinen Nadeln.

In der salzsauren Lösung der Base erzeugt Jodkalium einen gelben, Jodjodkalium einen rothbraunen, Natriumsulfit aber keinen Niederschlag.

Das Jodmethylat des Phenanthridins wurde durch kurzes Erwärmen der Base mit Methyljodid auf dem Wasserbade und Umkrystallisiren aus Alkohol in Form dicker, gelber Prismen vom Schmelzpunkt 199—201° erhalten. Das entsprechende Platindoppelsalz  $(C_{13}H_9N \cdot CH_3Cl)_2PtCl_4$ , haben wir durch Digestion der wässerigen Lösung des Jodmethylats mit Chlorsilber und Fällern mit Platinchlorid als einen voluminösen, fast weissen Niederschlag erhalten, welcher folgenden Platingehalt zeigte:

	Gefunden	Berechnet
Pt	24.41	24.40 pCt.

In der folgenden Tabelle stellen wir zur besseren Identificirung die wichtigsten Eigenschaften des Acridins und des Phenanthridins und ihrer Salze neben einander zusammen. Diese Vergleichung wurde durch die Freundlichkeit von Hrn. Prof. Graebe ermöglicht, welcher uns eine Probe reinen Acridins zur Verfügung stellte:

	Aeridin.	Phenanthridin.
† Schmelzpunkt der freien Base	107°	104°.
Platindoppelsalz	kleine, sternförmig gruppierte Nadeln, Schmp. über 225°	büschelförmige Nadeln, Schmp. über 225°.
Golddoppelsalz	lange Nadeln, in heissem Wasser wenig löslich	lange Nadeln, in heissem Wasser fast unlöslich.
Quecksilberdoppelsalz	lange, sternförmig gruppierte Nadeln, Schmp. 225° <sup>1)</sup>	lange, sternförmig gruppierte Nadeln, Schmp. 190°.
Bichromat	kurze Nadeln, in heissem Wasser kaum löslich	lange, haarfeine Nadeln, in heissem Wasser ziemlich leicht löslich.
Picrat	prismatische Nadeln, zersetzt sich gegen 200°	feine, dünne Nadelchen, bei 220° noch unverändert.
Nitrit	kurze Nadelchen	flockiger, nicht krystallinischer Niederschlag.
Natriumsulfid erzeugt in der Lösung des Chlorhydrats	einen aus kleinen, braunrothen Nadeln bestehenden Niederschlag	keinen Niederschlag.
Jodkalium erzeugt in den Lösungen des Chlorhydrats	einen aus langen, gelben Nadeln bestehenden Niederschlag	einen aus gelben Körnern bestehenden Niederschlag.

<sup>1)</sup> Der Schmelzpunkt dieses für Aeridin sehr charakteristischen Salzes war noch nicht bestimmt worden.

Der Hauptunterschied zwischen Phenanthridin und Acridin liegt aber im Verhalten beider Basen gegen Reductionsmittel. Während bekanntlich Acridin dabei in einen Körper übergeführt wird, welcher keinen basischen Charakter mehr besitzt, liefert das Phenanthridin, bei der Behandlung mit Zinn und Salzsäure, ein basisches Hydroderivat.

Dieser näher zu untersuchende Körper krystallisirt aus Alkohol in kleinen, weissen Nadeln, die gegen  $100^{\circ}$  schmelzen. Seine salzsaure Lösung ist farblos und besitzt keine Fluorescenz. Natriumnitrit fällt daraus ein krystallisiertes Nitrosamin, welches die Liebermann'sche Reaction in glatter Weise zeigt. Durch Wasserstoffaddition wird also das tertiäre Phenanthridin in eine secundäre Base und nicht wie das Acridin in ein neutrales Reductionsproduct verwandelt.

Der Grund des verschiedenen chemischen Charakters der beiden isomeren Hydroderivate muss wohl in der verschiedenen Bindung der Imidogruppe gesucht werden. Während diese Gruppe beim Hydroacridin, wie bei dem ebenfalls indifferenten Carbazol, in Verbindung mit zwei Phenylgruppen steht, befindet sie sich im Hydrophenanthridin zwischen einer Phenyl- und einer Methylengruppe.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Genf. Universitätslaboratorium.

**597. Paul Matthes: Ueber das Verhalten von  $\alpha$ - $\beta$ -Dinaphtylamin bei der Combination mit Diazobenzol.**

(Eingegangen am 21. Dezember.)

Zur Aufklärung der Constitution der durch Oxydation der Azoverbindungen entstehenden Azammoniumbasen wurde das Verhalten von drei Paar Isomeren dieser Körperklasse im Universitätslaboratorium zu Marburg unter Leitung des Prof. Zincke von mir untersucht<sup>1)</sup>.

Die Darstellung des Ausgangsmaterials, der Azokörper bot im Allgemeinen keine Schwierigkeiten dar; die Ausbeuten bei sämtlichen waren höchst befriedigend. Es kamen zur Verwendung:

- 1) Benzolazo- $\beta$ -naphtyltolylamin und Toluolazo- $\beta$ -naphtylphenylamin;
- 2) Benzolazo- $\beta$ - $\beta$ -dinaphtylamin und  $\beta$ -Naphtalinazo- $\beta$ -naphtylphenylamin;
- 3)  $\alpha$ -Naphtalinazo- $\beta$ -naphtylphenylamin und Benzolazo- $\alpha$ - $\beta$ -dinaphtylamin.

<sup>1)</sup> Inaug.-Diss. Marburg 1888.