

## Über das Methylphenanthrolin.

Von **Zd. H. Skraup** und **O. W. Fischer**.

(Aus dem Laboratorium der Wiener Handelsakademie XL.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Juli 1884.)

Der Eine von uns hat in Gemeinschaft mit G. Vortmann aus dem Meta-, beziehlich dem Paraphenylendiamin mittelst der Glycerinreaction zwei isomere Basen der Formel  $C_{12}H_8N_2$  dargestellt, die Phenanthrolin<sup>1</sup> und Pseudophenanthrolin<sup>2</sup> genannt, und ausführlich untersucht wurden.

In der Absicht eine Carbonsäure des Phenanthrolins zu gewinnen, gingen wir vom gewöhnlichen Dinitrotoluol (Schmelzpunkt 71;  $CH_3 : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4$ ) aus, welches in das Toluylendiamin übergeführt ein Methylphenanthrolin liefern und dann durch Oxydation die gesuchte Säure geben konnte.

Das Dinitrotoluol lässt sich mit Zinn und Salzsäure zwar sehr leicht reduciren (auf 10 Theile Nitrotoluol 20 Theile Zinn, entsprechend dem Verhältnisse 1 Mol. : 3 At.), da aber das entstandene Zinndoppelsalz auch nach sehr starker Concentration nur schwierig krystallisirt, ist man in diesem Falle genöthigt, die Reductionsflüssigkeit mit Schwefelwasserstoff zu entzinnen und das Filtrat vom Schwefelzinn bis zur Krystallisation des salzsauren Toluylendiamins einzudampfen, während bei Darstellung des Phenanthrolins und Pseudophenanthrolins die Arbeit wesentlich dadurch vereinfacht war, dass man nach erfolgter Reduction mit Zinn durch Einengen das Zinndoppelsalz der Phenylendiamine in nahezu theoretischer Ausbeute gewinnen und zur Synthese gebrauchen konnte.

Die erste Krystallisation des Toluylendiamin-Chlorhydrats wurde ohne weitere Reinigung verwendet.

<sup>1</sup> Monatshefte III, 570.

<sup>2</sup> Ebend. IV, 570.

40 Grm. des Salzes mit 30 Grm. Nitrobenzol und je 100 Grm. Glycerin und Schwefelsäure wurden durch 4 Stunden vor dem Rückflusskühler zum Sieden erhitzt, die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit sodann durch Einblasen von Wasserdampf von unverändertem Nitrobenzol befreit (6—7 Grm.) und dann mit Ätznatron alkalisch gemacht, wobei ein schwarzbraunes Harz ausfiel. Einmal wurde dann abermals Wasserdampf eingeleitet und dabei im Destillate Öltröpfchen beobachtet, die, dem Geruch nach Chinolin, zu einer weiteren Charakterisirung aber zu gering waren.

Das durch Ätznatron ausgefällte Harz löst sich in verdünnter Salzsäure bis auf einige Flocken vollständig, die eingedampfte salzsaure Lösung krystallisirt aber erst nach vorsichtigem Zusatz von Alkohol und nach längerem Stehen. Die Krystallisation wird durch Absaugen und Waschen mit absolutem Alkohol von der zähen Mutterlauge befreit und beträgt etwa 9—10 Grm. Das wieder eingedampfte Filtrat krystallisirt in der Regel nicht mehr und lieferte auch bei einer Reihe von zum Theile sehr mühsamen Versuchen, aus demselben in irgend einer anderen Weise nochmals krystallisirte Substanzen zu gewinnen, nur sehr kleine Mengen derselben.

Es enthält vorwiegend eine in Wasser unlösliche Base, deren Chlorhydrat harzig, in Wasser spielend leicht, in Alkohol unlöslich ist, die ein in Wasser unlösliches Chromat liefert und für sich weder durch Umkrystallisiren, noch durch Destilliren (wobei sie sich zersetzt) gereinigt werden konnte.

Die früher erwähnte Krystallisation, das Chlorhydrat des entstandenen Methylphenanthrolins, wird zunächst durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt, der es in der Hitze sehr leicht, in der Kälte wenig löst, dabei wird die Hauptmenge der färbenden Verunreinigungen entfernt.

Die noch immer braun gefärbte Substanz scheidet in Wasser gelöst und kochend mit Kaliumbichromat versetzt, gelbliche Nadeln eines Chromates ab, das aus Wasser umkrystallisirt in Form rother, spröder Nadeln erhalten wird. Ammoniak zerlegt es in gelinder Wärme leicht unter Abscheidung eines lichtbräunlichen, leicht erstarrenden Öls, das die Krystallwasserverbindung des Methylphenanthrolins und in Folge heftigen Schäumens nicht destillirbar ist. Nach etwa  $1\frac{1}{2}$  stündigem Trocknen bis  $100^{\circ}$  hat es das

Wasser vollständig verloren und gibt dann aus einer kleinen Retorte destillirt, ein schwach gelbliches Öl, das sehr leicht zu einer krystallinischen Masse erstarrt, die ganz reines Methylphenanthrolin ist.

#### Analyse:

0·1764 Grm. gaben 0·5187 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0·0878 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ .

0·1505 „ „ 0·4436 „ „ „ 0·0698 „ „

Berechnet für		Gefunden	
$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2$			
C.....	80·41	80·19	80·38
H.....	5·15	5·52	5·15

Das Methylphenanthrolin destillirt erst über der Thermometergrenze in reinem Zustande nahezu ohne Zersetzung. Den gebräuchlichen Lösungsmitteln gegenüber verhält es sich ganz ähnlich dem von Skraup und Vortmann beschriebenen Phenanthrolin, dem es auch im Geruche ähnelt, nur riecht die neue Base schärfer, an Acridin erinnernd. Mit Wasser zusammengebracht, wird es augenblicklich weiss und undurchsichtig und in die Krystallwasserverbindung übergeführt, die in ziemlich kurzen Prismen krystallisirt und ebenso wie die wasserfreie Base bei 95—96° schmilzt.

0·5726 Grm. des Hydrates verloren über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknet 0·1884 Grm.

Berechnet für		Gefunden	
$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$			
5 $\text{H}_2\text{O}$ .....	31·8 Perc.	32·9	

In Wasser löst sich die Base in der Kälte etwas leichter als in der Hitze, die wässerige Lösung, sowie die in Alkohol und in Säuren sind ungefärbt und fluoresciren nicht. Die verdünnt alkoholische Lösung wird auf Zusatz von Eisenchlorid gelblichbraun gefärbt; mit Silbernitrat vermischt, scheidet sie allmälige kugelige Aggregate von weissen Nadelchen ab, Kupferacetat fällt nach einiger Zeit lange, weiche, blaue Nadeln.

#### Salze.

Das basische Chlorhydrat krystallisirt aus Wasser oder Alkohol selbst bei Anwesenheit überschüssiger Salzsäure in

langen, durchsichtigen Nadeln, die in Wasser sehr leicht, in Wein-  
geist um so schwerer löslich sind, je concentrirter er ist. Aus etwa  
50 Perc. Alkohol lässt es sich mit Leichtigkeit umkrystallisiren.

0·2572 Gr. gaben 0·1377 Grm. AgCl.

0·2103   "       "       0·1033   "       "

Berechnet für		Gefunden
$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{HCl} + 4\text{H}_2\text{O}$		
HCl.....	12·57   12·49	12·45

Das Krystallwasser entweicht bei 100° nur langsam, rascher  
bei 110°, dann aber unter weiterer Zersetzung, wobei starker  
Geruch nach freier Base bemerkbar wird.

0·3650 Grm. verloren nach  $\frac{1}{2}$ stündigem Trocknen auf 100° 19 Perc., nach  
einstündigem schon 33 Perc., während sich 24·78 Perc. berechnen.

Chromat. Bei rascher Krystallisation erhält man dieses  
Salz in weichen, gelben, bei langsamer in spröden, rothen Nadeln,  
die aber beim Aufbewahren bald gleichfalls gelbe Farbe an-  
nehmen. Es ist in heissem Wasser nicht unbeträchtlich, in kaltem  
aber ausserordentlich schwer löslich, etwa in demselben Ver-  
hältnisse, wie die äquivalente Menge freier Base. Das Salz enthält  
kein Krystallwasser.

0·3195 Grm. bei 100° getrocknet, hinterliessen beim Glühen 0·0810 Grm.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Berechnet für		Gefunden
$(\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2)_2\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$		
Cr.....	17·16	17·34

Platindoppelsalz. In üblicher Weise durch Fällung  
gewonnen, bildet es einen lichtgelben, krystallinischen Nieder-  
schlag, der in Wasser und Salzsäure auch in der Kochhitze sehr  
schwer löslich ist.

0·2692 Grm. verloren bei 120° 0·0154 Grm. und hinterliessen 0·0816 Grm. Pt.

Berechnet für		Gefunden
$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{H}_2\text{Cl}_6\text{Pt} + 2\text{H}_2\text{O}$		
Pt.....	30·47	30·31
H <sub>2</sub> O .....	5·62	5·72

Die Pikrinsäureverbindung erhält man als krystal-  
linischen Niederschlag, der in kochendem Alkohol sehr schwer

löslich ist, im Capillarrohr erhitzt um  $200^{\circ}$  sintert und unter vorhergehender Bräunung bei  $253^{\circ}$  schmilzt.

### Oxydation des Methylphenanthrolins.

Nach wiederholtem Eindampfen der Base mit Salpetersäure oder Königswasser bleibt sie in Form des in kaltem Wasser ziemlich schwierig löslichen Nitrates unverändert zurück.

In verdünnter Ätzkalilösung vertheilt, wird sie von Kaliumpermanganat (1 Molekül Base, 2 Moleküle  $\text{KMnO}_4$ ) erst bei Wasserbadwärme und dann noch schwierig angegriffen, der grösste Theil derselben ist aber unverändert geblieben, der Rest tiefer zersetzt.

Chromsäure und Schwefelsäure wirken um so langsamer ein, je mehr Wasser zugesetzt worden ist, und in demselben Verhältniss bleibt mehr Base unverändert, geht die Oxydation weiter als bis zur erwarteten Carbonsäure des Phenanthrolins. In sehr verdünnter Lösung wird nur eine kleine Menge Chinolinsäure gebildet, die am Schmelzpunkt,  $229-30^{\circ}$ , der Krystallform und an dem Pyridingeruch, den sie mit Ätzkali gemischt erhitzt, entwickelte, erkannt wurde. Relativ gute Ausbeute erhielten wir in folgender Weise.

8 Grm. Base wurden mit 20 Grm. concentrirter Schwefelsäure bis zur vollständigen Lösung erwärmt, und dann unter steter Kühlung und sorgfältigem Verrühren mit 10 Grm. Chromsäure allmählig vermischt, die in der eben nothwendigen Menge Eisessig gelöst war.

Nach jedesmaligem Zusatze trat in wenig Augenblicken rein grüne Färbung ein.

Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde durch wässrige Chromsäure ein Chromat ausgefällt, das unveränderte Base und die Hauptmenge der entstandenen Säure enthält. Das Filtrat von diesem mit Alkohol bis zur vollständigen Reduction der Chromsäure gekocht, mit Ammoniak gefällt, filtrirt und das Filtrat concentrirt, schied gleichfalls eine kleine Menge mit etwas Base verunreinigter Säure ab.

Bei Zerlegung des Chromates mit Ammoniak fiel Base aus, das Filtrat schied beim Eindampfen unter Ammoniakverlust die Säure in gelben Nadeln ab.

Zur Trennung von anhängendem Chromoxyd und noch immer beigemischter Base erwies es sich am besten, die rohe Säure in kochendem Eisessig zu suspendiren, Salzsäure bis zur vollständigen Lösung, und dann etwa das gleiche Volum Wasser zuzusetzen, worauf die Säure in nahezu weissen, weichen Nadelchen ausfällt, die auch nach wiederholter Krystallisation beim Trocknen etwas gelblich werden.

Die Phenanthrolinecarbonsäure ist in kaltem Wasser nahezu unlöslich, in heissem sehr schwer löslich, gleichfalls schwer in Alkohol, in Eisessig und in verdünnter Essigsäure, leicht und ohne Färbung löslich in Alkalien und Mineralsäuren. Die kalt-gesättigte wässerige Lösung reagirt gar nicht, die kochend gesättigte sehr schwach sauer. Sie schmilzt unter Zersetzung bei 277°. Die wässerige Lösung wird auf Zusatz von Eisenchlorid oder Eisenvitriol nicht verändert. Sie krystallisirt wasserfrei.

#### Analyse:

0·2397 bei 100° getrocknet, gaben 0·6093 CO<sub>2</sub> und 0·0800 Grm. H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Gefunden
C ..... 69·64	69·32
H ..... 3·57	3·70

Calciumsalz. Nach etwa einstündigem Kochen der in Wasser vertheilten Säure mit Calciumcarbonat war sie vollständig in Lösung gegangen und nach starkem Concentriren der klaren Flüssigkeit schieden sich weisse, undurchsichtige Nadeln ab, die beim Erkalten sich noch vermehrten.

Die lufttrockene Verbindung gab bei der Analyse Zahlen, die von jenen, die das Neutralsalz erfordert, stark abweichen, und aus welchen sich nur die allerdings merkwürdige Formel [(C<sub>13</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Ca + 5H<sub>2</sub>O]<sub>2</sub> + C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> berechnen lässt.

0·2358 verloren bis 110° 0·310 Grm. H<sub>2</sub>O und lieferten 0·0465 Grm. CaSO<sub>4</sub>.  
0·2625 mit Bleichromat verbrannt, gaben 0·5327 Grm. CO<sub>2</sub> und 0·0993 Grm. H<sub>2</sub>O.

Berechnet für [(C <sub>13</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Ca + 5H <sub>2</sub> O] <sub>2</sub> + C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Gefunden
Ca ..... 5·81	5·79
C ..... 56·68	55·34
H ..... 4·06	4·20
H <sub>2</sub> O ..... 13·08	13·14

Es sei daran erinnert, dass der Eine von uns im Verein mit Schlosser<sup>1</sup> ähnlich zusammengesetzte Kalksalze bei der Meta- und der Orthochinolinbenzcarbonsäure beobachtet hat, und zwar  $[(C_{10}H_6NO_2)_2Ca + 3H_2O]_2 + C_{10}H_7NO_2$ , beziehentlich  $[(C_{10}H_6NO_2)_2Ca]_2 + C_{10}H_7NO_2$ .

Zu Versuchen, das normale Kalksalz der Phenanthrolincarbonsäure durch Kochen mit Ätzkalk darzustellen, fehlte genügendes Material.

Die kaltgesättigte Lösung (Mutterlauge) des analysirten Kalksalzes gab folgende Reactionen:

Silbernitrat: weisse Gallerte, die beim Kochen gelatinöse Flocken liefert, die am Licht bald bräunlich werden.

Kupferacetat: blaue Gallerte, beim Kochen lichtblaugrüne feine Flocken.

Bleizucker: glycerindicke Flüssigkeit, erst beim Kochen weisse Flocken.

Quecksilberoxydulnitrat: augenblicklich weisse Flocken.

Quecksilberchlorid: Trübung, beim Kochen weisser Niederschlag.

Eisenchlorid: gelbbraune Flocken, beim Kochen krystallinisch werdend.

Eisenvitriol: blutrothe Flocken, die beim Erhitzen schwer krystallinisch werden und beim tagelangen Stehen sich nicht verändern.

Kobaltsulfat: in der Kälte flockigen, in der Hitze feinpulverigen lichtgelben Niederschlag.

Nickelnitrat: ähnlich, nur lichtgrün.

### Destillation des Calciumsalzes.

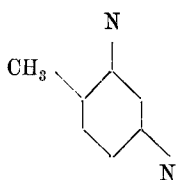
Phenanthrolincarbonsäure in wenig Ätznatron gelöst und dann mit dem fünffachen Gewicht Ätzkalk im Wasserbade eingetrocknet, roch schon deutlich nach Phenanthrolin. Beim Erhitzen des Gemisches in einem Glasrohr entwich anfangs Wasser, bei dunkler Rothgluth aber ein fast ungefärbtes, dickes Öl, erst die letzten Tropfen waren gelblichbraun. Das Öl erstarrte weder für sich, noch mit Wasser verrührt.

In verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit Kaliumbichromat versetzt, schied es ein bräunliches Chromat ab, das in viel heissem Wasser unter Abscheidung bräunlicher Flocken in Lösung ging und beim Erkalten zunächst in körnigen, röthlichen, dann in gelben, nadligen Krystallen wieder anschoss.

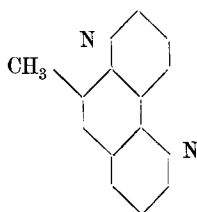
<sup>1</sup> Monatshefte II, 524 und 534.

Beim Verreiben mit Ammoniak gingen letztere augenblicklich, erstere nur langsam und unter vorhergehender Ölabscheidung in feine Krystallfäden über, die den Schmelzpunkt 65—66, respective 63—64 hatten, also nahezu bei derselben Temperatur sich verflüssigten, wie das Phenanthrolinhydrat, beim Erwärmen den eigenthümlichen Geruch des Phenanthrolins zeigten und auch eine in Alkohol äusserst schwer lösliche Pikrinsäureverbindung eingingen.

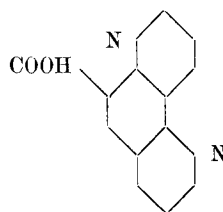
Die Entstehung des Phenanthrolins aus der beschriebenen Säure einerseits, die Bildung des Methylphenanthrolins aus dem gewöhnlichen Toluylendiamin anderseits, lassen die Constitution der genannten Verbindungen nicht zweifelhaft. Sie wird durch folgende Formeln ausgedrückt:



Toluylendiamin.



Methylphenanthrolin.



Phenanthrolinecarbonsäure.

Wir beabsichtigen von Diamidobenzoësäuren ausgehend, Isomere der Phenanthrolinecarbonsäuren darzustellen.