

After decarboxylation of galacturonic acid with Ni^{++} at 100° , arabinose was isolated and identified.

3. The decarboxylation of other acids in pyridin by Ni^{++} at 100° was studied. The methyl ester and methyl ethers of galacturonic acid, di-galacturonic acid, and glucurone are decarboxylated, α -methyl-galacturonoside, polygalacturonic acid, saccharic acid, and the γ -lactone of galactonic acid are not.

4. A mechanism for the decarboxylation of galacturonic acid by metal ions is suggested. The metal ion forms a coordinative linkage with the oxygen of the aldehydic hydroxyl group at C_1 . Thereby, the proton of this hydroxyl group can interact with the nucleophilic C_5 . This interaction favours the transfer of the electron pair between C_5 and C_6 to C_5 , which leads to the liberation of CO_2 .

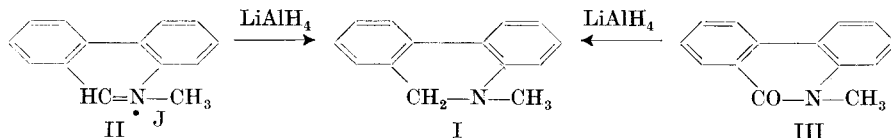
Agrikulturchemisches Institut
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

78. Reduktionsprodukte des Phenanthridin-jodmethylats und des Nicotinsäureamid-jod-propylats

von P. R. Brook, F. Blumer, H. J. V. Krishna, S. Schnell und P. Karrer.

(27. II. 56.)

Die Reduktion quartärer cyclischer Ammoniumsalze zu Dihydroverbindungen wurde zuerst mit Natriumdithionit ausgeführt¹⁾. Später haben wir für denselben Zweck Lithiumaluminiumhydrid angewandt²⁾, an dessen Stelle auch Natriumborhydrid benützt werden kann³⁾. Durch Reduktion von Phenanthridin-jodmethylat (II) mit LiAlH_4 erhielten wir N-Methyl-o-dihydro-phenanthridin (I)⁴⁾, dessen Konstitution als ortho-Dihydroverbindung dadurch bewiesen wurde, dass dieselbe Substanz auch aus N-Methyl-phenanthridon (III) durch Reduktion mittels LiAlH_4 entstand:



¹⁾ P. Karrer & O. Warburg, Biochem. Z. **285**, 297 (1936); P. Karrer und Mitarbeiter, Helv. **19**, 811, 1028 (1936); **20**, 55, 72, 418, 622 (1937); **21**, 223 (1938); **29**, 1152 (1946); **30**, 1146, 1157 (1947).

²⁾ H. Schmid & P. Karrer, Helv. **32**, 960 (1949).

³⁾ J. Panouse, C. r. Séances hebdomadaires de l'Académie des Sciences, **233**, 260 (1951).

⁴⁾ P. Karrer, L. Szabo, H. J. V. Krishna & R. Schwyzler, Helv. **33**, 294 (1950).

Schon vor 5 Jahren⁵⁾ haben wir dann festgestellt, dass bei der Reduktion des Phenanthridin-jodmethyates (II) mittels Natriumdithionit ein anderes N-Methyl-dihydro-phenanthridin gebildet wird, das sehr viel höher als I schmilzt.

N-Methyl-o-dihydro-phenanthridin schmilzt bei 48°; der Smp. des neuen Hydrierungsproduktes ist von der Schnelligkeit des Erhitzens abhängig. In offener Kapillare liegt er je nach der Schnelligkeit des Aufheizens bei 182—186°, in geschlossener, evakuierter Kapillare bei 209°. Die Verbindung kristallisiert in schwach gelblichen Nadeln und ist in Äther und Alkohol wenig, in Wasser sehr wenig löslich. Ätherische Lösungen fluoreszieren schwach violett, alkoholische violett, wässrige stark blauviolett. Alkoholische Lösungen der Substanz reduzieren Silbernitrat momentan in der Kälte. Das Absorptionsspektrum (Fig. 1) zeigt Maxima bei 245 und 369 m μ (Lösungsmittel Äthanol). Es ist längerwellig als dasjenige des N-Methyl-o-dihydro-phenanthridins⁴⁾⁵⁾.

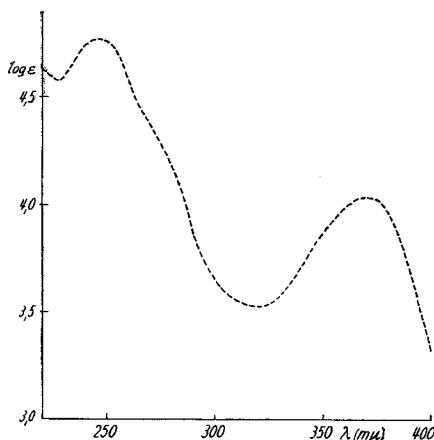


Fig. 1.

N,N'-Dimethyl-9,10,9',10'-tetrahydro-9,9'-diphenanthridyl (in Äthanol).

Säuert man die alkoholische Lösung des neuen Hydrierungsproduktes mit Salzsäure schwach an (pH 4–5), so ist das Absorptionsspektrum unmittelbar nach dem HCl-Zusatz unverändert, nach 24 Std. zeigt aber die Absorptionskurve neben 2 Maxima in ungefähr gleicher Lage wie früher noch ein weiteres bei ca. 316 m μ (Fig. 2).

Da das neue Hydrierungsprodukt um über 135° höher schmilzt als N-Methyl-o-dihydro-phenanthridin, erwogen wir, ob es bimolekular ist. Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol ergaben tatsächlich Mol.-Gew. von 371 und 378, während dasjenige eines monomolekularen N-Methyl-dihydro-phenanthridins C₁₄H₁₃N 195 beträgt. Mit der Formel C₁₄H₁₃N stimmten auch die Elementaranalysen

⁵⁾ Die Versuche sind veröffentlicht in der Dissertation von H. J. V. Krishna, Universität, Zürich 1952.

nicht genau überein, indem die gefundenen Werte für Wasserstoff durchgehends ca. 0,5% zu tief lagen.

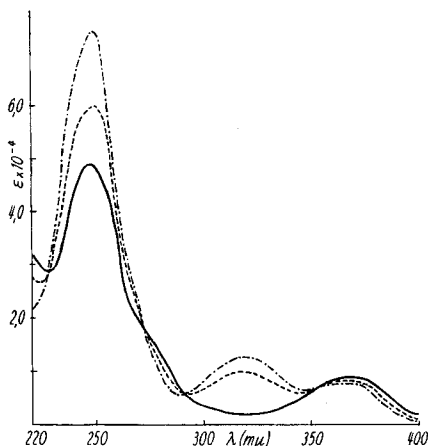
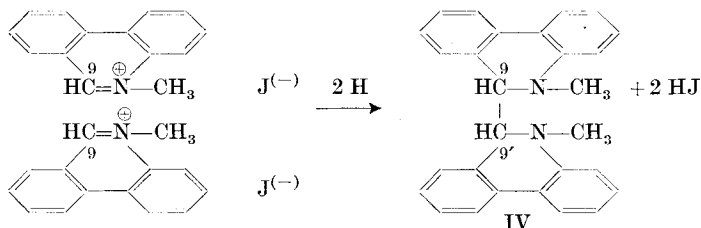


Fig. 2.

Absorptionsspektrum des N,N'-Dimethyl-9,10,9',10'-tetrahydro-9,9'-diphenanthridyls in Äthanol + HCl:

- nach 20 Min. pH 4—5
- - - nach 24 Std. pH 4—5
- · - · nach 48 Std. pH 4—5 und weiteren 20 Std. pH 3—4

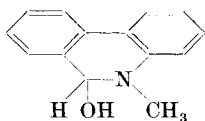
Die einzige für dieses bimolekulare Reduktionsprodukt mögliche Struktur, die den erwähnten und den noch zu besprechenden Eigenschaften der Verbindung entspricht, ist diejenige des N,N'-Dimethyl-9,10,9',10'-tetrahydro-9,9'-diphenanthridyls (IV). Das Reduktionsprodukt entsteht aus 2 Mol Phenanthridin-jodmethylat auf folgendem Wege:



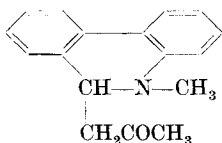
Als verdoppeltes N-Methyl-o-dihydro-phenanthridin (I) wird die Verbindung IV ähnliche Eigenschaften wie ersteres besitzen, z. B. starkes Reduktionsvermögen, ähnliches (etwas längerwelliges) UV.-Spektrum, Säureempfindlichkeit.

Durch Oxydationsmittel wie Ag_2O , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{K}_3$ und Chromsäure wird sie leicht zu monomeren N-Methyl-phenanthridinderivaten zurückoxydiert, d. h. es wird durch den Dehydrierungsvorgang die zwischen den C-Atomen 9 und 9' im N,N'-Dimethyl-9,10,9',10'-tetrahydro-9,9'-diphenanthridyl bestehende Bindung wieder gelöst.

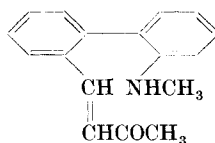
ölige Oxydationsprodukt selbst kann nicht die Pseudobase IV sein, da diese eine kristallisierte, bei 107° schmelzende Substanz ist⁸⁾ und durch Ag₂O zu N-Methyl-phenanthridon oxydiert wird. Es enthält einen leicht abspaltbaren Acetonrest, da durch 2,4-Dinitrophenylhydrazin schon bei gewöhnlicher Temperatur Aceton-2,4-dinitrophenylhydrazon ausgefällt wird.



IV



V



Va

Analyse und übrige Eigenschaften zeigen, dass das acetonhaltige Oxydationsprodukt die Verbindung V ist, entstanden durch Kondensation der primär gebildeten Pseudobase IV mit Aceton. Analoge Verbindungen sind bekanntlich schon vor langer Zeit aus Cotarnin⁹⁾ und ähnlichen Pseudobasen mit Aceton hergestellt worden, und man hat auch ihre leichte Spaltbarkeit in die Komponenten durch verdünnte Säuren beobachtet¹⁰⁾.

Dass unserer Substanz die Konstitution V und nicht die tautomere Form Va zukommt, ergibt sich einmal aus dem Umstand, dass sich in ihr kein aktives H-Atom nachweisen lässt, sowie daraus, dass

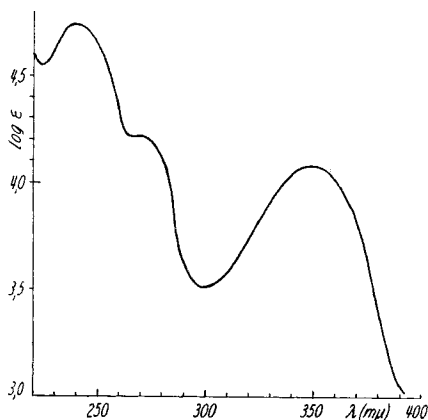


Fig. 3.

UV.-Spektrum des Kondensationsproduktes aus der N-Methyl-phenanthridinium-pseudobase mit Aceton in Alkohol unter Zusatz von 1 Tropfen Ammoniumhydroxydlösung.

ihr UV.-Spektrum (Fig. 3) weitgehend mit jenem des N-Methyl-o-dihydro-phenanthridins (I)⁴⁾⁵⁾, mit dem sie dasselbe Chromophor gemeinsam hat, übereinstimmt.

⁸⁾ A. Pictet & H. J. Ankersmit, *Liebigs Ann. Chem.* **266**, 138 (1891).

⁹⁾ C. Liebermann & F. Kropf, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **37**, 211 (1904).

¹⁰⁾ C. Liebermann & A. Glawe, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **37**, 2740 (1904).

Die Oxydation des N,N'-Dimethyl-9,10,9',10'-tetrahydro-9,9'-diphenanthridyls mit Kaliumferricyanid in wässriger Acetonlösung führte ebenfalls zu einem, nach chromatographischer Reinigung farblosen, öligen Produkt, in welchem sich kein aktives H-Atom nachweisen liess (*Zerewitinoff*-Bestimmung) und das mit Pikrinsäure N-Methylphenanthridiniumpikrat gab. Das ölige Oxydationsprodukt enthält ebenfalls einen labil gebundenen Acetonrest und scheint mit dem oben beschriebenen identisch zu sein. Lässt man es einige Minuten mit 10-proz. wässriger Salzsäure stehen, so fällt 2,4-Dinitrophenylhydrazin aus der Lösung Aceton-2,4-dinitrophenylhydrazon aus.

Das bei einer weiteren Oxydation des N,N'-Dimethyl-9,10,9',10'-tetrahydro-9,9'-diphenanthridyls mit $K_3[Fe(CN)_6]$ in wässrig-sodaalkalischer Methyl-äthylketon-Lösung erhaltene Oxydationsprodukt konnte chromatographisch in kristallisiertes N-Methyl-phenanthridon und eine ölige Fraktion zerlegt werden, welche letztere mit Pikrinsäure N-Methyl-phenanthridiniumpikrat lieferte.

Schliesslich haben wir die Verbindung IV noch mit Chromtrioxyd in Acetonlösung bei Zimmertemperatur oxydiert und dabei kristallisiertes N-Methyl-phenanthridon erhalten.

Das IR.-Spektrum des N,N'-Dimethyl-9,10,9',10'-tetrahydro-9,9'-diphenanthridyls wird durch Fig. 4 wiedergegeben.

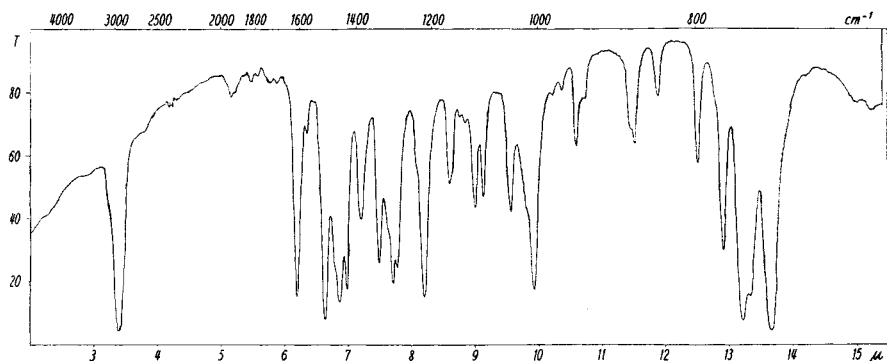


Fig. 4.

IR.-Spektrum des N,N'-Dimethyl-9,10,9',10'-tetrahydro-9,9'-diphenanthridyls, fest in Nujol.

Das N-Methyl-o-dihydro-phenanthridin vom Smp. 48° haben wir bei der Reduktion des Phenanthridin-jodmethylats mittels $Na_2S_2O_4$ nicht beobachtet; dagegen entstand dabei in kleineren, wechselnden Mengen N-Methyl-phenanthridon (III). Ob es sich dabei um ein bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches entstandenes Oxydationsprodukt der Dihydroverbindung handelt, muss offen gelassen werden.

Durch diese Untersuchung wurde 1952⁵⁾ zum erstenmal gezeigt, dass die Reduktion quartärer cyclischer Ammoniumsalze zu verschie-

denen Reduktionsprodukten führen kann, wenn man diese einmal mit LiAlH_4 , ein anderes Mal mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ reduziert. Kürzlich haben *Wallenstein & Schüly*¹¹⁾ mitgeteilt, dass aus dem Bromid des 1-(2,6-Dichlorbenzyl)-nicotinsäureamids bei der Reduktion mit Dithionit die p-Dihydroverbindung, mit NaBH_4 dagegen die ortho-Dihydroverbindung erhalten wird. Weiterhin haben, ebenfalls ganz kürzlich, *Stein & Stiassny*¹²⁾ berichtet, dass sie Nicotinsäureamid-jodpropylat einmal mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, einmal durch Einwirkung von Röntgen-Strahlen und einmal mit NaBH_4 reduzierten und im ersten Versuch ein Dihydroprodukt vom Smp. 86° , im zweiten ein solches vom Smp. $99-100^\circ$ und im dritten eine Mischung der beiden Dihydroderivate erhielten. Dagegen gewann *J. Panouse*³⁾ bei der Reduktion des Bromids des N-Tetracetyl-glucosyl-nicotinsäureamids mittels NaBH_4 eine Dihydroverbindung, welche sich mit der von uns früher¹³⁾ mittels Natriumdithionit dargestellten identisch erwies.

Zu den Angaben von *Wallenstein & Schüly* können wir zurzeit noch nicht Stellung nehmen. Dagegen wäre zu der Arbeit von *Stein & Stiassny* zu bemerken, dass diese Autoren übersehen haben, dass wir schon vor 18 Jahren¹⁴⁾ die Reduktion des Nicotinsäureamid-jodpropylates mittels Natriumdithionit beschrieben und dabei eine kristallisierte Dihydroverbindung gewonnen haben, die ca. 10° höher schmolz als die von den genannten Autoren auf dem gleichen Weg erhaltene Substanz. Wir haben nunmehr die Reduktion des Nicotinsäureamid-jodpropylats auch mit Natriumborhydrid ausgeführt, die *Stein & Stiassny* zuerst vornahmen, erhielten aber dabei dasselbe Dihydroderivat, welches bei der Dithionit-Reduktion entsteht. Diese schön kristallisierte Verbindung schmilzt bei 93° (korr.); der Smp. lässt sich durch häufiges Umkristallisieren (oder Chromatographieren) auf 96° steigern. Eine isomere Verbindung konnten wir bei unseren Versuchen nicht beobachten.

Die mittels der beiden Reduktionsmethoden gewonnenen Präparate von N-Propyl-dihydro-nicotinsäureamid besitzen identische Absorptionsspektren (Fig. 5).

Die bisherigen Erfahrungen lehren, dass die Reduktion quartärer cyclischer Ammoniumsalze einerseits mit Natriumdithionit, andererseits mit LiAlH_4 oder NaBH_4 zu denselben oder zu verschiedenen Dihydroprodukten führen kann, je nach der Natur des quartären Ammoniumsalzes. In der folgenden Abhandlung wird ein weiteres Beispiel eines verschiedenartigen Reaktionsablaufes bei Verwendung der beiden Reduktionsmittel beschrieben.

¹¹⁾ *K. Wallenstein & H. Schüly*, Angew. Chem. **67**, 517 (1955).

¹²⁾ *G. Stein & G. Stiassny*, Nature **176**, 734 (1955).

¹³⁾ *P. Karrer, B. H. Ringier, J. Büchi, H. Fritzsche & U. Solmssen*, Helv. **20**, 55 (1937).

¹⁴⁾ *P. Karrer & F. J. Stare*, Helv. **20**, 418 (1937).

Auf die Konstitution der aus Nicotinsäureamid-jodalkylaten entstehenden Dihydroderivate¹⁵⁾ hoffen wir in einer späteren Abhandlung zurückkommen zu können.

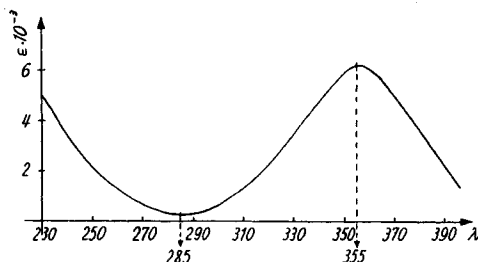


Fig. 5.

Absorptionsspektrum des N-Propyl-dihydro-nicotinsäureamids in Äthanol (2,4 mg/100 ml C_2H_5OH). Die Absorptionskurven der mittels $Na_2S_2O_4$ einerseits, mit $NaBH_4$ andererseits erhaltenen Substanz decken sich.

Dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung danken wir bestens für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil.

N,N'-Dimethyl-9,10,9',10'-tetrahydro-9,9'-diphenanthridyl (IV). In einer Reibschale wurde 1 g Phenanthridin-jodmethylat mit 2,1 g wasserfreier Soda und 2,1 g $Na_2S_2O_4$ innig zerrieben. Das Gemisch wurde in kleinen Portionen zu einer kalten Lösung von 0,1 g wasserfreier Soda in 30 cm³ Wasser gegeben. Während des Eintragens, das 30 Min. dauerte, haben wir durch die Lösung Stickstoff geleitet und die Flüssigkeit gut durchgeschüttelt. Diese färbte sich nach und nach rotbraun und wurde trübe. Wir haben sie noch eine Std. im Stickstoffstrom stehen lassen, hierauf dreimal mit peroxyd-freiem Äther (Gesamtmenge 150 cm³) ausgezogen, die ätherischen Extrakte mit Natriumsulfat getrocknet und nach der Filtration im Vakuum eingeeengt. Als sie auf 10 cm³ konzentriert waren, begann sich die Lösung zu trüben und wurde hierauf in den Eisschrank gestellt. Dabei schieden sich hellgelbe Kristalle vom Smp. 169–170° ab. Sie waren noch nicht einheitlich. Ihre Reinigung gelang entweder durch mehrmaliges Umkristallisieren aus absolutem Äthanol oder chromatographisch an einer Säule von Aluminiumoxyd (Lösungsmittel und Entwicklungsmittel Benzol). Im letzteren Fall stellten die die Adsorptionssäule zuerst durchlaufenden Fraktionen das Reduktionsprodukt IX dar, während aus der Adsorptionssäule durch Extraktion mit Benzol wenig N-Methyl-phenanthridon vom Smp. 102° isoliert worden ist (gef. C 80,58 H 5,45 N 6,77%).

Zur vollkommenen Reinigung haben wir das N,N'-Dimethyl-9,10,9'-10'-tetrahydro-9,9'-diphenanthridyl in Chloroform gelöst, durch Äthanolzusatz wieder ausgefällt und schliesslich mehrmals aus Äthanol umkristallisiert. Es schmilzt dann bei 185,5–186°.

$C_{28}H_{24}N_2$	Ber. C 86,55	H 6,23	N 7,21%
(388,5)	Gef. „ 86,44; 86,27; 86,14	„ 6,36; 6,12; 6,35	„ 7,53%

Die Verbindung lässt sich sehr schwer katalytisch hydrieren. In Alkohollösung nahm sie bei der Einwirkung von Wasserstoff und Platin sehr wenig Wasserstoff auf, in einer Mischung von Methanol und 30% Eisessig wurden 2–3 Mol H_2 innerhalb 6–8 Std. absorbiert.

¹⁵⁾ Vgl. hierzu M. Pullmann, A. San Pietro & S. P. Colowick, J. biol. Chemistry **206**, 129 (1954); W. G. Rajter & S. P. Colowick, ebenda **209**, 773 (1954); D. Mantzerall & F. H. Westheimer, J. Amer. chem. Soc. **77**, 2261 (1955); F. A. Loewus, B. Vennesland & D. L. Harris, ebenda **77**, 3391 (1955).

Das Hydrierungsprodukt IV reduziert in alkoholischer Lösung eine wässrige Silbernitratlösung momentan. Lässt man die kristallisierte Verbindung in Berührung mit Luft liegen, so verändert sie sich innerhalb einer Woche nicht nachweisbar.

Oxydation von N,N'-Dimethyl-9,10,9',10'-tetrahydro-9,9'-diphenanthridyl (IV) mit Silberoxyd. Die Lösung von 0,20 g IV in der Mischung von 60 cm³ Aceton und 10 cm³ Wasser wurde bei 25° 15 Min. mit aus 1 g Silbernitrat frisch bereitetem Silberoxyd geschüttelt. pH der Flüssigkeit war 8. Hierauf wurde das Unlösliche abgenutscht, mit etwas Aceton gewaschen und die Filtrate im Vakuum eingedampft, wobei ein gelbes Öl zurückblieb (254 mg, für ein Acetonkondensationsprodukt C₁₇H₁₇ON ber. 260 mg). Dieses nahmen wir in Benzol auf, destillierten zwecks Entfernung der letzten Reste Wasser einen Teil des Benzols ab, filtrierten die restliche Benzollösung und chromatographierten sie an Aluminiumoxyd, dem 10% Wasser zugesetzt worden waren. Dabei wurden 241 mg eines hellgelben Öles erhalten, das in Benzollösung blauviolett fluoreszierte. Die Verbindung, das Kondensationsprodukt von Aceton mit der N-Methylphenanthridinium-carbinolbase, wurde zur Analyse bei Zimmertemperatur bei 1,5 mm Druck 5 Std. getrocknet. Zur Bestimmung des abspaltbaren Acetons hat man gewogene Substanzmengen (etwa 10 mg) in 20 cm³ Wasser und 2 cm³ 2-n.H₂SO₄ gelöst, ca. 15 cm³ dieser Lösung abdestilliert und im Destillat das Aceton nach *Goodwin*¹⁶⁾ bestimmt.

C ₁₇ H ₁₇ ON	Ber. C 81,24	H 6,84	N 5,58	Abspalt. Aceton 23,1%
(251,31)	Gef. „ 80,95	„ 6,85	„ 5,86	„ 22,3; 19,1%

Aus einer Probe des Aceton-N-methyl-phenanthridinium-carbinolbase-kondensationsproduktes haben wir das Pikrat bereitet, das sich mit N-Methyl-phenanthridiniumpikrat identisch erwies. Smp. 234°, Misch-Smp. mit N-Methyl-phenanthridiniumpikrat 234–235°.

C ₁₄ H ₁₂ N ₂ C ₆ H ₂ N ₃ O ₇	Ber. C 56,88	H 3,34	N 13,26	(N)CH ₃ 3,56%
(422,34)	Gef. „ 57,16	„ 3,56	„ 13,30	„ 3,43%

Eine andere Probe des Oxydationsproduktes wurde mit wenig 56-proz. Jodwasserstoffsäure versetzt und der entstandene gelbe Niederschlag aus Äthanol umkristallisiert. Er erwies sich nach Smp. (202–203°) und Misch-Smp. mit Phenanthridinjodmethylat identisch.

Eine weitere Menge (67,8 mg) des Acetonderivates hat man in Methanollösung mit einer salzsauren Lösung von 2,4-Dinitro-phenylhydrazin versetzt und hierbei 54 mg Aceton-2,4-dinitro-phenylhydrazon vom Smp. 123° erhalten (berechnet 64 mg für 1 Acetonrest).

Oxydation von N,N'-Dimethyl-9,10, 9', 10'-tetrahydro-9,9'-diphenanthridyl mit Kaliumferricyanid. Zur Lösung von 0,1 g der vorgenannten Verbindung IV in 30 cm³ Aceton gab man die Lösung von 0,68 g [Fe(CN)₆]K₃ (4 Äquivalente) und 2,1 cm³ n. KOH (4 Äquivalente) in 30 cm³ Wasser, liess die Mischung unter öfterem Umschütteln 30 Min. stehen und extrahierte sie hierauf mit Äther. Die Ätherlösung wurde mit Na₂SO₄ getrocknet, eingedampft und der Rückstand aus Benzollösung, wie im vorher erwähnten Beispiel, an Aluminiumoxyd chromatographiert. Die Hauptfraktion, ein farblozes Öl, hat man 3 Std. bei 0,03 mm Druck und 95° getrocknet. Die Analyse ergab, dass es keine aktiven H-Atome enthielt. Mit Pikrinsäure bildete sich daraus sofort N-Methylphenanthridinium-pikrat, Smp. 234°.

Wurde ein Teil des Öls in 10-proz. wässriger Salzsäure gelöst und nach 10 Min. mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin-hydrochlorid versetzt, so entstand ein kristalliner Niederschlag von Aceton-2,4-dinitro-phenylhydrazon, Smp. 123°, Misch-Smp. 124°.

Oxydation des Reduktionsproduktes IV mit K₃[Fe(CN)₆] in Methyläthylketon. Die Lösung von 0,12 g der Verbindung IV in 35 cm³ Methyläthylketon wurde 15 Min. mit einer solchen von 0,85 g K₃[Fe(CN)₆] und 0,22 g Na₂CO₃ in 15 cm³ Wasser geschüttelt. Hierauf extrahierte man die beiden Schichten mit Äther (3 × 30 cm³), trocknete die Ätherextrakte mit Na₂SO₄, verdampfte das Lösungsmittel und chromatographierte den öligen Rückstand (0,131 g) an Aluminiumoxyd, das 10% H₂O enthielt (Lösungsmittel und Entwicklungsflüssigkeit Benzol). Die erste, die Adsorptionssäule ver-

¹⁶⁾ L. F. Goodwin, J. Amer. chem. Soc. **42**, 39 (1920).

lassende Fraktion war ein gelbes Öl (0,062 g), die zweite bestand aus Kristallen (0,034 g), die bei 105° schmolzen. Nach dem Umkristallisieren aus Äther stieg der Smp. auf 109° und erfuhr in Mischung mit N-Methyl-phenanthridon keine Depression. Aus der ersten, öligen Fraktion entstand nach Zugabe von Pikrinsäure N-Methyl-phenanthridiniumpikrat, Smp. 233°, Misch-Smp. mit authentischem N-Methyl-phenanthridiniumpikrat 233–234°.

Einwirkung von CH_3J auf N,N'-Dimethyl-9,10,9',10'-tetrahydro-9,9'-diphenanthridyl (IV). Sowohl beim Erwärmen des Reduktionsproduktes IV mit Methyljodid allein im zugeschmolzenen Bombenrohr wie auch mit JCH_3 und Methanol konnte als Umsetzungsprodukt Phenanthridin-jodmethylat isoliert werden: z. B. wurden 0,15 g der Verbindung IV, 0,5 g CH_3J , evtl. 1,5 cm³ CH_3OH , 3 Std. auf 95° erwärmt, die Lösung eingedampft und der Rückstand aus Propanol umkristallisiert. Die gelben Nadeln vom Smp. 200–201° gaben mit Phenanthridin-jodmethylat keine Smp.-Depression.

Aus den Lösungen, aus welchen Phenanthridin-jodmethylat auskristallisiert war, konnten noch tiefer schmelzende Kristalle abgetrennt werden. Ihre geringe Menge erlaubte noch keine völlige Reinigung. Nach vorläufigen Analysen ist es möglich, dass sie ein Methylierungsprodukt der Ausgangssubstanz IV enthalten.

Oxydation von N,N'-Dimethyl-9,10,9',10'-tetrahydro-9,9'-diphenanthridyl mittels CrO_3 . 400 mg der Verbindung wurden in 50 cm³ Aceton gelöst und mit einer möglichst konzentrierten wässrigen Lösung von 600 mg Chromtrioxyd versetzt. Dabei bildete sich sogleich ein brauner Niederschlag, den man abfiltrierte und in 40 cm³ 10-proz. wässriger Natronlauge löste, worauf man diese Lösung mit Äther extrahierte. Der Ätherextrakt wurde getrocknet, das Lösungsmittel verdampft und der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Er erwies sich nach Smp. und Misch-Smp. mit N-Methyl-phenanthridon identisch (40 mg).

Reduktion von Nicotinsäureamid-jodpropylat mit NaBH_4 . 5 g Nicotinsäureamid-jodpropylat wurden in 5–6 cm³ heissem Wasser gelöst. Dazu gab man 3 Spatelspitzen Natriumhydrogencarbonat, überschichtete mit 350 cm³ Äther und trug im Verlaufe einer Viertelstunde Natriumborhydrid in Portionen ein. Die Lösung färbte sich zuerst orange. Man fügte portionenweise soviel Natriumborhydrid hinzu, bis der Äther-Extrakt und die wässrige Schicht ungefähr gleich hellgelb gefärbt waren (ca. 0,8 g NaBH_4), trennte die Ätherschicht ab und zog die wässrige Lösung viermal mit je 100 cm³ Äther aus. Die Äther-Extrakte wurden nach vorgängigem Trocknen über Natriumsulfat stark eingeeengt, worauf in der Kälte N-Propyl-dihydro-nicotinsäureamid auskristallisierte. Die Reinigung erfolgte durch erneutes Auflösen in kochendem peroxydfreiem Äther, Konzentrieren dieser Lösung und Stehenlassen in der Kälte, wobei die Verbindung wiederum in Kristallen anfiel. Hellgelbe Nadelchen vom Smp. 93°.

Zusammenfassung.

Durch Reduktion von Phenanthridin-jodmethylat mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ entsteht ein Hydrierungsprodukt vom Smp. 186°, welches verschieden ist von dem N-Methyl-o-dihydro-phenanthridin vom Smp. 48°, das unter Benutzung von LiAlH_4 als Reduktionsmittel früher erhalten wurde. Die Eigenschaften der neuen Dihydroverbindung sowie ihre Rückverwandlung in N-Methyl-phenanthridiniumderivate zeigen, dass es sich um das N,N'-Dimethyl-9,10,9',10'-tetrahydro-9,9'-diphenanthridyl (IV) handelt.

Durch Reduktion von Nicotinsäureamid-jodpropylat mittels Natriumborhydrid entsteht dieselbe Dihydroverbindung, die auch unter Anwendung von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ als Reduktionsmittel früher dargestellt wurde.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.