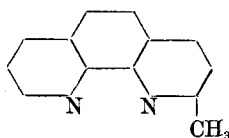


Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Komplexsalze des α -Methyl-o-phenanthrolinsVon **Paul Pfeiffer** und **Winfried Christeleit**

(Eingegangen am 6. Juli 1938)

Im Anschluß an eine Untersuchung über phenanthrolin-haltige Komplexverbindungen der Alkali- und Erdalkalimetallsalze haben wir die Fähigkeit des α -Methyl-o-phenanthrolins



zur Komplexsalzbildung näher untersucht. Es stellte sich heraus, daß die Einführung einer α -ständigen Methylgruppe in das Phenanthrolinmolekül ohne wesentlichen Einfluß auf die Fähigkeit der beiden Stickstoffatome zur Bindung an Metallatome ist, daß aber die Farbe der methylhaltigen Phenanthrolin-Komplexsalze von der der methylfreien erheblich abweichen kann.

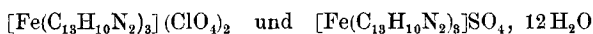
Das α -Methylphenanthrolin wurde mit geringen Abweichungen nach dem Verfahren von Gerdeissen¹⁾ erhalten und durch Destillation i. V. gereinigt. Das erstarrte Destillat war fast farblos und schmolz bei 50—53°. Durch Darstellung eines Perchlorats, eines Chloroplateats und eines Pikrats wurde das Amin näher charakterisiert.

Ebenso wie o-Phenanthrolin selbst gibt auch sein α -Methylderivat schön gefärbte komplexe Eisensalze; sie entsprechen der allgemeinen Formel:

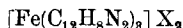


¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **22**, 245 (1889).

Näher untersucht wurde das Perchlorat und das Sulfat der Reihe, denen die Formeln:



zukommen. Während nun aber die Tri-phenanthrolin-ferrosalze

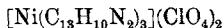


tiefrot gefärbt sind und sich tief-blutrot mit roter Ablauffarbe in Wasser lösen¹⁾, sind die beiden Komplexsalze des α -Methylphenanthrolins nur orangefarben und geben gelb-orangefarbene Lösungen mit gelbem Ablauf. Das Perchlorat löst sich gut in Nitrobenzol, das Sulfat in Wasser.

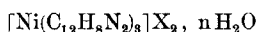
Die α -ständige Methylgruppe bedingt also einen unerwartet starken hypsochromen Effekt. Auch wird durch sie die Farbintensität erheblich geschwächt.

Nach der Oktaederttheorie sollten die Tri-methylphenanthrolin-ferrosalze, wie man sich leicht am Modell überzeugt, in cis-trans-isomeren Formen auftreten. Diese wurde aber bisher nicht gefunden.

Von Nickel-Komplexsalzen des Methylphenanthrolins haben wir nur das Perchlorat

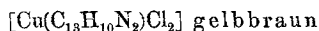


dargestellt. Es ist fast farblos (etwas braunstichig) und löst sich mit gelber bis orange-gelber Farbe in Pyridin, Nitrobenzol und Eisessig. In seiner Zusammensetzung schließt es sich den phenanthrolinhaltigen Salzen

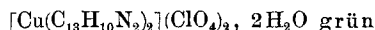


an, die zwar als Hydrate stets hell-rosarot gefärbt sind, in wasserfreiem Zustand aber hell-graubraun sind [vgl. z. B. das Chlorid der Reihe]²⁾.

Von den beiden Kupfer-Komplexsalzen



und

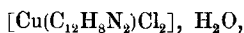


ist das Chlorid, das seiner Zusammensetzung nach zu den

¹⁾ F. Blau, Mh. Chem. 19, 678 (1898).

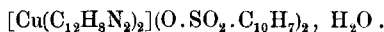
²⁾ P. Pfeiffer u. Fr. Tappermann, Z. anorg. allg. Chem. 215, 278 (1933).

reinen Anlagerungsverbindungen gehört, gelbbraun gefärbt, im Gegensatz zu dem Phenanthrolinkörper¹⁾

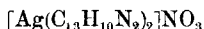


der als Hydrat und in wasserfreier Form eine grüne Farbe besitzt.

Das grüne Perchlorat der Reihe entspricht in Farbe und Zusammensetzung dem grünen phenanthrolinhaltigen Salz²⁾



Als letzte methylphenanthrolinhaltige Verbindung wurde noch das farblose Silbersalz



dargestellt, in welchem Silber vierzählig auftritt, während im allgemeinen dem einwertigen Silber eine niedrigere Koordinationszahl zukommt.

Versuchsteil

1. α -Methyl-o-phenanthrolin

Die Darstellung des α -Methyl-o-phenanthrolins geschah nach den Angaben von Gerdeissen³⁾. Chinaldin wurde durch Behandlung mit Salpetersäure in ein Gemisch von 5-Nitro- und 8-Nitrochinaldin übergeführt, die sich auf Grund ihrer verschiedenen großen Basizität voneinander trennen ließen. Dann wurde das 8-Nitro-chinaldin mit Zinnchlorür und Salzsäure zum Zinndoppelsalz des entsprechenden Amins reduziert und dieses der Skraupschen Synthese unterworfen⁴⁾. Das rohe α -Methylphenanthrolin ließ sich leicht durch Vakuumdestillation reinigen; es siedet unter 12 mm Druck bei 243°. Der Dampf des Methylphenanthrolins ist schön orangefarben. Der Schmelzpunkt des erstarrten Destillats, das fast farblos ist, liegt bei 50—53°. Die Ausbeute betrug aus 15 g 8-Nitrochinaldin 3 g destilliertes α -Methyl-phenanthrolin.

2. Perchlorat, $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2$, 1HClO_4

Man löst Methylphenanthrolin in der Wärme in einem Überschuß von verd. wäßriger Überchlorsäure und läßt erkalten.

¹⁾ F. Blau, a. a. O.

²⁾ P. Pfeiffer u. Fr. Tappermann, a. a. O.

³⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 22, 245 (1889).

⁴⁾ Es ist nicht nötig, das Amin in Freiheit zu setzen.

Das auskrystallisierte Perchlorat wird zur Reinigung aus verd. wäßriger Überchlorsäure umkrystallisiert. Feine, farblose Nadeln, die unter Zersetzung bei 205—208° schmelzen. In der Wärme gut löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig und Pyridin.

5,890 mg Subst.: 0,440 ccm N (25°, 758 mm). — 4,657, 4,479 mg Subst. verbrauchten bei der Neutralisation 1,577, 1,513 ccm n/100-NaOH (Indicator: Thymolphthalein).

$C_{13}H_{10}N_2$, $HClO_4$	Ber. N 9,51	$HClO_4$ 34,11
	Gef. „ 9,33	„ 34,02, 33,94

3. Pikrat, $C_{13}H_{10}N_2$, $C_6H_3O_7N_3$

Aus einer Lösung äquimolekularer Mengen der beiden Komponenten in heißem Alkohol scheidet sich beim Erkalten das Pikrat in krystallinischer Form aus. Zur Reinigung Umkrystallisieren aus Äthyl- oder Propylalkohol. — Das Salz bildet gelbe, unregelmäßig ausgebildete, spießige Kryställchen. Gut löslich mit goldgelber Farbe in Pyridin; ferner gut löslich in Äthylendibromid, Methyläthylketon und Diäthylketon; ziemlich schwer löslich in Wasser und Aceton; praktisch unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin.

4,919 mg Subst.: 13,750 mg CO_2 , 2,420 mg H_2O . — 4,958 mg Subst. verbrauchten bei der Titration 1,160 ccm n/100 - $Ba(OH)_2$ (Indicator: Lakmoid).

$C_{13}H_{10}N_2$, $C_6H_3O_7N_3$	Ber. C 53,88	H 3,10	Pikrins. 54,13
	Gef. „ 53,92	„ 3,30	„ 53,59

4. Chloroplateat, $C_{13}H_{10}N_2$, H_2PtCl_6 , $4H_2O$

Man fällt eine Lösung von Methylphenanthrolin in verd. Salzsäure mit einer salzsauren Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure und krystallisiert den Niederschlag aus heißer konz. Salzsäure um. Das Salz bildet lange, goldgelbe Krystalle, die sich in der Hitze gut in Wasser und Nitrobenzol mit gelber Farbe lösen. Das Salz ist schwer löslich in Methyl- und Äthylalkohol, nahezu unlöslich in Äther und Ligroin. Bei längerem Erhitzen auf 180° färbt sich das Salz unter Zersetzung dunkelbraun. Im Vakuum neben P_2O_5 werden bei 160° zwei Moleküle Wasser abgegeben.

4,936 mg Subst.: 1,427 mg Pt. — 9,244 mg Subst.: 0,331 ccm N (25°, 757 mm). — 5,296 mg Subst. gaben bei 160° i. V. einen Gewichtsverlust von 0,294 mg (Verlust von $2H_2O$). — 5,771 mg Subst. verbrauchten

bei der Neutralisation mit n/100-NaOH 1,790 ccm (Indicator: Thymolphthalein).

$C_{13}H_{10}N_2, H_2PtCl_6 \cdot 4 H_2O$			
Ber. Pt 28,84	N 4,14	H_2O 5,33	H_2PtCl_6 10,79
Gef. „ 28,91	„ 4,09	„ 5,55	„ 11,31

5. Tri-methylphenanthrolin-ferro-perchlorat, $[Fe(C_{13}H_{10}N_2)_3](ClO_4)_2$

Man löst 150 mg Methylphenanthrolin und 70 mg Ferrosulfat in 6 ccm heißem, 20%-igem Methylalkohol. Aus der orangefarbenen Lösung fällt durch Zusatz von festem Natriumperchlorat ein orangefarbener Niederschlag aus, der sich aus heißem Wasser umkrystallisieren läßt. Das Salz krystallisiert in orangefarbenen, meist sägeartig verzahnten Krystallkeilen. Es löst sich mit gelb-oranger Farbe sehr gut in Nitrobenzol, gut in verd. Essigsäure und in Alkohol; es ist verhältnismäßig schwer in heißem Wasser löslich. Bei einer fraktionierten Krystallisation des Salzes konnten keine Anzeichen für das Vorliegen isomerer Formen gefunden werden.

6,653 mg Subst.: 0,656 mg Fe_2O_3 . — 6,932 mg Subst.: 0,603 ccm N (25°, 760 mm).

$[Fe(C_{13}H_{10}N_2)_3](ClO_4)_2$	Ber. Fe 6,67	N 10,04	Gef. Fe 6,90	N 9,96
------------------------------------	--------------	---------	--------------	--------

6. Tri-methylphenanthrolin-ferro-sulfat, $[Fe(C_{13}H_{10}N_2)_3]SO_4 \cdot 12H_2O$

Man erhitzt eine Lösung der berechneten Menge von Methylphenanthrolin und Ferrosulfat in 20%-igem wäbrigem Methylalkohol 1 Minute lang zum Sieden, gibt zur Lösung festes Natriumsulfat und krystallisiert den Niederschlag aus sehr wenig heißem Wasser um. Orangefarbene, unregelmäßig geformte Kryställchen, die an der Luft ziemlich schnell verwittern. Mit gelb-oranger Farbe sehr leicht löslich in Wasser; gut löslich in warmem Alkohol, schwer löslich in warmem Pyridin, praktisch unlöslich in Benzol und Aceton. Beim Erhitzen i. V. auf 100° wird der gesamte Wassergehalt abgegeben; das wasserfreie Salz hat eine blutrote Farbe.

Hydrat

6,790 mg Subst. gaben i. V. bei 100° einen Gewichtsverlust von 1,591 mg.

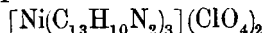
Ber. H_2O 22,75	Gef. H_2O 23,43
-------------------	-------------------

Wasserfreies Salz

3,412 mg Subst.: 0,380 mg Fe_2O_3 . — 2,990 mg Subst.: 0,298 ccm N (22,5°, 758 mm).

$[\text{Fe}(\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2)_3]\text{SO}_4$ Ber. Fe 7,61 N 11,45 Gef. Fe 7,79 N 11,48

7. Tri-methylphenanthrolin-nickel-perchlorat,

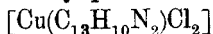


Man gibt zu einer Lösung der berechneten Mengen von Nickelacetat und Methylphenanthrolin in verd. Methylalkohol festes Natriumperchlorat. Es scheidet sich ein fast weißer Niederschlag aus, der hellbraunstichig ist. Er wird zur Reinigung aus Nitrobenzol mit Äther umgefällt und bildet so ein hellbraunstichiges, krystallinisches Pulver, welches sich mit gelber bis orange-gelber Farbe in Pyridin, Nitrobenzol und Eisessig löst; in heißem Wasser und in Alkohol ist es schwer löslich.

7,398 mg Subst.: 1,312 mg NiSO_4 . — 4,810 mg Subst.: 0,420 ccm N (23°, 758 mm).

$[\text{Ni}(\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2)_3](\text{ClO}_4)_2$ Ber. Ni 6,90 N 10,01 Gef. Ni 6,72 N 9,88

8. Dichloro-methylphenanthrolin-kupfer,

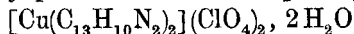


Man löst berechnete Mengen von Kupferchlorid und Methylphenanthrolin in wenig heißem Wasser und läßt die Lösung kurze Zeit sieden. Beim Abkühlen krystallisiert das Komplexsalz aus der dunkel gefärbten Lösung aus; es wird zur Reinigung aus heißem Essigsäureanhydrid umkrystallisiert. — Die Verbindung bildet gelbbraune, undeutliche Kryställchen, die sich mit bräunlich-roter Farbe gut in heißem Wasser, mit olivgrüner Farbe gut in heißem Pyridin, mit goldgelber Farbe gut in heißem Essigsäureanhydrid, mit gelbgrüner bis goldgelber Farbe (je nach der Konzentration) gut in heißem Nitrobenzol lösen.

4,124 mg Subst.: 0,984 mg CuO . — 5,254 mg Subst.: 0,390 ccm N (24°, 759 mm).

$[\text{Cu}(\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2)_2]\text{Cl}_2$ Ber. Cu 19,35 N 8,53 Gef. Cu 19,06 N 8,52

9. Di-methylphenanthrolin-kupfer-perchlorat,



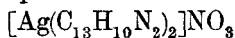
Man erwärmt 125 mg Kupfersulfat und 100 mg Methylphenanthrolin mit wenigen Kubikzentimetern stark verdünnter

Schwefelsäure, fällt die Lösung mit festem Natriumperchlorat und krystallisiert den Niederschlag aus einem Gemisch von verd. Essigsäure und Dioxan um. Große, gut ausgebildete, grasgrüne Krystalle. Sie lösen sich in der Wärme mit grasgrüner Farbe gut in verd. Essigsäure und in Pyridin, mit gelbgrüner Farbe gut in Nitrobenzol; sie sind schwer löslich in Alkohol und Eisessig, praktisch unlöslich in Dioxan und Ligroin. Beim Erhitzen der trocknen Substanz starke Explosion.

7,940 mg Subst. verloren i. V. bei 137° neben P_2O_5 0,398 mg H_2O .
 — 5,093 mg Subst.: 0,583 mg CuO . — 5,541 mg Subst.: 0,395 ccm N (22°, 758 mm).

$[Cu(C_{13}H_{10}N_2)_2](ClO_4)_2, 2H_2O$	Ber. Cu 9,26	N 8,16	H_2O 5,25
	Gef. „ 9,15	„ 8,21	„ 5,01

10. Di-methylphenanthrolin-silber-nitrat,



Man erwärmt Silbernitrat und Methylphenanthrolin im molekularen Verhältnis 1:2 mit einigen Kubikzentimetern 20 %-igem Methylalkohol. Beim Abkühlen der klaren Lösung scheidet sich das Komplexsalz in Form eines voluminösen gelblichen Niederschlags aus. Umkrystallisieren aus heißem Wasser. Kleine, undeutliche, farblose Kryställchen, die sich gut in heißem Wasser, Alkohol, Nitrobenzol, Pyridin und Chloroform lösen. Beim Erwärmen auf 140° i. V. tritt keine Gewichtsabnahme ein.

3,278 mg Subst.: 0,629 mg Ag. — 4,047 mg Subst.: 0,428 ccm N (22,5°, 757 mm).

$[Ag(C_{13}H_{10}N_2)_2]NO_3$ Ber. Ag 19,35 N 12,54 Gef. Ag 19,19 N 12,17