

Über eine verbesserte Synthese für das 1.10-Phenanthrolin

VON K. MADEJA

Inhaltsübersicht

Im Rahmen komplexchemischer Untersuchungen wurden größere Mengen 1.10-Phenanthrolin benötigt, dessen Synthese zunächst einige Schwierigkeiten bereitete. Obwohl in der Literatur bereits eine ganze Reihe von Darstellungsmethoden beschrieben worden sind¹⁻⁸), ließ sich die Verbindung — bei Verwendung von *o*-Phenylendiamin als Ausgangssubstanz — nach der SKRAUPSchen Methode nur im günstigsten Fall mit einer Ausbeute von etwa 30% gewinnen, die aber nicht immer erreicht wurde. Durch Reaktion von *o*-Phenylendiamin mit Glycerin in 80proz. H₂SO₄ und in Gegenwart von Jod als Katalysator konnte bei geeigneter Aufarbeitung das 1.10-Phenanthrolin in einer Ausbeute von etwa 50% erhalten werden.

Bei der Suche nach einer geeigneten Synthese konnten wir feststellen, daß sich das 1.10-Phenanthrolin auch nach einem von J. T. HEWITT und F. TRUSTHAM⁹) für die Darstellung des Chinolins und seiner Derivate beschriebenen Verfahren herstellen läßt. Dazu wurde *o*-Phenylendiamin mit Glycerin in Gegenwart von etwas Jod in konzentrierter Schwefelsäure umgesetzt, wobei unter dem katalytischen Einfluß des Jods die Schwefelsäure sowohl als Kondensationsmittel als auch unter Bildung von SO₂ und H₂O dehydrierend wirkt.

Führt man jedoch diese Umsetzung in 80proz. Schwefelsäure durch und tropft das Glycerin zu, so läßt sich die reine Base bei geeigneter Aufarbeitung in einer Ausbeute von über 50% isolieren. Als weitere Vorteile kommen hinzu, daß die Reaktion auch bei größeren Ansätzen völlig ruhig verläuft, man benötigt trotz besserer Ausbeute weniger Glycerin

1) F. BLAU, Mh. Chem. **19**, 647 (1898).

2) B. F. HALEROW u. W. O. KERMAK, J. chem. Soc. London **1946**, 155.

3) W. HIEBER u. F. MÜHLBAUER, Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 214a (1928).

4) E. HODEL u. H. GYSIN, DBP. 809912.

5) H. R. LÜLLICH, Dissertation Jena 1934.

6) P. PFEIFFER u. W. CHRISTELEIT, Z. anorg. allg. Chem. **239**, 133 (1938).

7) P. PFEIFFER u. FR. TAPPERMANN, J. prakt. Chem. **140**, 29 (1934).

8) G. F. SMITH u. C. A. GETZ, Chem. Rev. **16**, 133 (1935).

9) J. T. HEWITT u. F. TRUSTHAM, USP. 2358162.

und Schwefelsäure als üblich, kommt ohne ein zusätzliches Dehydrierungsmittel aus und erhält zudem weniger harzige Nebenprodukte.

Bei der Aufarbeitung des Ansatzes liegt eine weitere Schwierigkeit darin, daß die mitausfallenden teerigen Bestandteile hartnäckig Phenanthrolin zurückhalten und so die Ausbeute verringern. Hier erwies sich das Auskochen mit verdünnter Essigsäure als besonders vorteilhaft, in der sich das Phenanthrolin gut löst, das Harz dagegen als kaum löslich zurückbleibt. Durch anschließendes Aufnehmen der Base in Chloroform und Benzol lassen sich die dunklen Nebenprodukte soweit verringern, daß man schon durch einfaches Umkristallisieren aus Wasser oder verdünntem Alkohol zur reinen Verbindung kommen kann.

1.10-Phenanthrolin

In einen 2,5-Liter-Sulfierkolben mit Rührer, Thermometer und Gasableitungsrohr, bringt man 500 ml 80proz. Schwefelsäure und trägt in der Kälte und unter Rühren 108 g (1 Mol) o-Phenylendiamin ein. Nach Zugabe von etwa 2 g Jod bringt man den Kolben in ein Ölbad und erhitzt dieses auf etwa 150–160°. Sobald die Masse im Kolben eine Temperatur von ungefähr 145° erreicht, läßt man 240 g (2,6 Mol) wasserfreies Glycerin zutropfen. Die Tropfgeschwindigkeit regelt man am Anfang so ein, daß die Temperatur im Kolben nicht über 155 °C steigt. Sobald aber die Innentemperatur fällt — meist nachdem das erste Drittel des Glycerins zugesetzt worden ist — erhitzt man das Ölbad auf 180°, damit zusammen mit dem SO₂ auch das Wasser lebhaft entweichen kann. Nach beendeter Zugabe rührt man bei derselben Temperatur so lange, bis der Kolbeninhalt (nach etwa einer halben Stunde) zu schäumen beginnt. Man entfernt dann das Ölbad und läßt erkalten.

Anschließend gießt man den Kolbeninhalt in 2 Liter Wasser, macht mit Ammoniak alkalisch und filtriert vom ausgeschiedenen Harz ab. Die Mutterlauge wird mit Chloroform ausgeschüttelt und dann verworfen, das Harz in heißem Wasser suspendiert und unter Zusatz von verdünnter Essigsäure aufgeköcht. Dabei geht das 1.10-Phenanthrolin in Lösung, während der größte Teil des Harzes zurückbleibt. Zur vollständigen Extraktion des Phenanthrolins wird das Auskochen mit verdünnter Essigsäure noch zweimal wiederholt; dann werden die vereinigten Filtrate alkalisch gemacht, mit Chloroform ausgeschüttelt und das Lösungsmittel abdestilliert. Das zurückbleibende Rohphenanthrolin wird in heißem Benzol aufgenommen, wobei wiederum ein Teil der Verunreinigungen ungelöst bleibt.

Das nach dem Abdestillieren des Benzols erhaltene braune, kristalline Produkt suspendiert man in 2 Liter siedendem Wasser und tropft dann so lange verdünnte Essigsäure zu, bis sich das Phenanthrolin gerade gelöst hat, geringe ölige Verunreinigungen aber zurückbleiben. Man kocht mit Aktivkohle auf, filtriert und fällt dann aus der etwa 60–70° heißen Lösung das Phenanthrolin mit verdünntem Ammoniak langsam als hellbraune Kristallmasse aus. Diese Reinigungsoperation wird noch zweimal wiederholt. Das in den Mutterlauge zurückbleibende Phenanthrolin wird mit Chloroform extrahiert, während das in den kohlehaltigen Filtern befindliche Phenanthrolin durch Ausziehen mit heißem Wasser wiedergewonnen wird.

Danach wird das gesamte Phenanthrolin aus Wasser oder verdünntem Alkohol ein- bis zweimal unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert. Man erhält nach Eindampfen

der Mutterlauge insgesamt 100–103 g 1.10-Phenanthrolin (50–52% d. Th.) vom Schmelzpunkt 116°.

Von den in der Literatur beschriebenen Reinigungsoperationen ist noch das Umkristallisieren aus hochsiedendem Benzin (120–150°)¹⁰⁾ und das Ausfällen des Phenanthrolins als Hydrat aus Benzol¹¹⁾ zu empfehlen.

Der wesentliche Teil dieser Arbeit wurde bis Ende 1958 im Institut für Anorg. Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena auf Anregung des damaligen Direktors, Herrn Professor Dr. Dr. h. c. FR. HEIN, durchgeführt, und ich möchte ihm auch an dieser Stelle für sein förderndes Interesse danken. Herrn Professor Dr. S. HERZOG, dem Direktor des Instituts für Anorg.-Chemie der Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald, in dessen Institut die Arbeit beendet wurde, gebührt mein Dank für die Überlassung von Institutsmitteln.

¹⁰⁾ G. K. WHEELER, USP. 2651636.

¹¹⁾ W. W. BRANDT, F. P. DWYER u. E. GYERFAS, Chem. Rev. **54**, 961 (1954).

Greifswald, Institut für Anorganische Chemie der Ernst-Moritz-Arndt-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Oktober 1961.