

Darstellung der 2-Methyl-1,10-phenanthrolin-6-sulfonsäure

Von K.-H. VOGT und FR. HEIN

Inhaltsübersicht

Durch DOEBNER-MILLER-Reaktion kann man aus 8-Aminochinolin-5-sulfonsäure das Natriumsalz der 2-Methyl-1,10-phenanthrolin-6-sulfonsäure darstellen, welches leicht in die Säure überführbar ist.

1,10-Phenanthrolin läßt sich schlecht sulfurieren und liefert dabei Isomergemische. So entstehen nach D. E. BLAIR und H. DIEHL¹⁾ beim Schmelzen der Base mit NH_4HSO_4 bei 365–370 °C neben di- und polysulfurierten Verbindungen hauptsächlich 1,10-Phenanthrolin-5-sulfonsäure sowie 1,10-Phenanthrolin-3-sulfonsäure. Um eine wohldefinierte 2-Methyl-1,10-phenanthrolin-sulfonsäure zu erhalten, erschien es aussichtsreicher, ein sulfuriertes 8-Aminochinolin der DOEBNER-MILLER-Reaktion zu unterwerfen und so z. B. von der 8-Aminochinolin-5-sulfonsäure zur 2-Methyl-1,10-phenanthrolin-6-sulfonsäure zu kommen. Unter Berücksichtigung von Erfahrungen, die K. MADEJA²⁾ bei der 2-Methyl-1,10-phenanthrolin-Synthese gemacht hatte, gelang es, das Natriumsalz der genannten Sulfonsäure darzustellen. Es kristallisiert in mäßig wasserlöslichen, farblosen Nadelchen. Diese ergeben mit CuCl in Wasser Lösungen von blutroter Farbe, welche für Cu(I) -Phenanthrolin-Komplexe charakteristisch ist. Aus salzsauren Lösungen des Natriumsalzes kristallisiert die 2-Methyl-1,10-phenanthrolin-6-sulfonsäure in kleinen, farblosen Nadeln. In der festen Verbindung ist der saure Wasserstoff an den Ringstickstoff gebunden, denn das IR-Spektrum (in KBr) weist eine NH -Bande und die Banden der $-\text{SO}_3^-$ -Gruppe auf. Die Banden der Sulfonat-Gruppe des Natriumsalzes sind zum Vergleich angegeben (alle in cm^{-1}).

¹⁾ D. E. BLAIR u. H. DIEHL, *Analytic. Chem.* **33**, 867 (1961).

²⁾ K. MADEJA, *J. prakt. Chem.* **17**, 97 (1962).

	ν_s -SO	ν_{as} -SO	ν -NH
Säure	1055 st.	1220 s.st.	etwa 2800 st., s.b.
Na-Salz	1060 st.	1230 s.st.	

(st. = stark, s.st. = sehr stark, s.b. = sehr breit)

Beschreibung der Versuche

Natrium-2-methyl-1,10-phenanthrolin-6-sulfonat

Im Laufe von etwa 2 Stunden wurden 10 ml Crotonaldehyd unter Rühren zu einer auf dem siedenden Wasserbad erwärmten Suspension von 24,2 g (0,1 Mol) 8-Aminochinolin-5-sulfonsäure-monohydrat (Darstellung nach Angaben von N. N. WOROSHTZOW und J. M. KOGAN³⁾ durch BUCHERER-Reaktion mit 8-Hydroxy-chinolin-5-sulfonsäure) in 15,1 g (0,1 Mol) $H_3AsO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ und 150 ml 30proz. Salzsäure eingetropfelt. Danach wurde noch eine Stunde auf dem siedenden Wasserbad beheizt. Die rotbraune Lösung wurde mit 300 ml Wasser verdünnt und tropfenweise mit Natronlauge versetzt. Zuerst schieden sich hierbei rotbraune, teerige Massen ab, die mit Hilfe von Kieselgur abfiltriert wurden. Bei fortschreitender Neutralisation fiel schließlich aus der bedeutend heller gewordenen Lösung das Natriumsalz der 2-Methyl-1,10-phenanthrolin-6-sulfonsäure als lehmfarbendes, unreines Produkt. Es wurde in viel siedendem Wasser gelöst, die Lösung mit Aktivkohle behandelt sowie bis zur Kristallabscheidung eingeeengt. Die kristallwasserhaltigen, farblosen Nadelchen wurden nach Entwässern bei 150 °C analysiert.

Ausbeute: 13,2 g (44% d. Th.).

$NaC_{13}H_9N_2O_3S$ (296,3) ber.: C 52,70; H 3,06; N 9,46;
gef.: C 52,20; H 3,22; N 9,50.

2-Methyl-1,10-phenanthrolin-6-sulfonsäure

11,9 g (0,04 Mol) Natrium-2-methyl-1,10-phenanthrolin-6-sulfonat wurden mit 4 ml (etwa 0,05 Mol) konz. Salzsäure in Wasser unter Erwärmen gelöst. Beim Abkühlen kristallisierten allmählich kleine, farblose Nadeln, die erst mit Wasser, dann mit Aceton gewaschen und im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet wurden. Eine weitere Fraktion konnte nach Einengen der Mutterlauge erhalten werden.

Ausbeute: 7,1 g (65% d. Th.).

$C_{13}H_{10}N_2O_3S$ (274,3) ber.: C 56,92; H 3,67; N 10,21;
gef.: C 56,78; H 3,69; N 10,30.

Für die IR-Aufnahmen danken wir Herrn Dipl.-Phys. Dr. R. KÜHMSTEDT, Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Jena.

³⁾ N. N. WOROSHTZOW u. J. M. KOGAN, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 142 (1932).

Jena, Institut für Anorganische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität und Forschungsstelle für Komplexchemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften, Forschungsgemeinschaft.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. März 1965.