

## NOTES DE LABORATOIRE

**La préparation de la nitro-6-phénanthroline-4.10;**  
par MM. A. KORCZYNSKI et W. BRYDOWNA.

(16.9.1925.)

Skraup a démontré (1) que les phénylènediamines subissent la transformation quinoléique en formant les phénanthrolines, combinaisons dans lesquelles le noyau benzénique est condensé de la manière angulaire avec deux noyaux pyridiques. Il existe donc trois phénanthrolines isomères dérivées de trois phénylènediamines. Si le groupe méthylique, comme substituant du noyau benzénique dans la phénylènediamine, se trouve dans une telle position que les noyaux pyridiniques peuvent s'unir avec le benzénique seulement d'une manière linéaire, comme c'est le cas du diméthyl-1.4-diamino-3.6-benzène, la synthèse de Skraup fournit une combinaison aminoquinoléique (2). C'est-à-dire que les conditions, citées plus haut, empêchent un des groupes NH<sup>2</sup> d'entrer en réaction et provoquent la formation d'un unique noyau hétérocyclique. Nous avons voulu voir si le groupe nitro en position méta dans le nitro-1-phénylènediamine-3.5 exerce une influence négative sur la formation de la phénanthroline; la fermeture d'un noyau doit, en effet, s'effectuer en position ortho par rapport au groupe NO<sup>2</sup>. On ne pourrait pas ignorer cette influence parce que le groupe NO<sup>2</sup> empêche la formation d'un dérivé diphenylméthanique par condensation de la nitro-1-phénylènediamine-3.5 avec l'aldéhyde formique (3).

La méthode originale de Skraup ne nous a pas permis d'obtenir la nitro-6-phénanthroline-4.10; nous l'avons obtenu cependant en nous servant de la modification de cette méthode due à Knuepel (4). Le mélange de 6 gr. de la nitro-1-phénylènediamine-3.5 (obtenue par réduction du trinitrobenzène avec Na<sup>2</sup>S en solution aqueuse), 14 gr. d'acide sulfurique conc., 14 gr. de glycérine et 9 gr. d'acide arsénique a été chauffé sur le bain de sable jusqu'à une vive réaction. Quand la réaction s'est calmée, le mélange a été encore chauffé pendant 4 heures à 140°-150°.

(1) *Monatsh.*, 1882, t. 3, p. 571; 1883, t. 4, p. 603; 1884, t. 5, p. 531.(2) MARCKWALD, *D. ch. G.*, 1890, t. 23, p. 1021; *Lieb. Ann.*, 1893, t. 274, p. 336.(3) KORCZYNSKI et PIASECKI, *Bull. Acad. Cracovie*, 1917, p. 336; *Chem. Zentr.*, 1921, t. 1, p. 866. Le point de fusion de la nitrophénylènediamine, imprimé par erreur 159°, doit être rectifié à 139°.(4) *D. ch. G.*, 1896, t. 29, p. 703.

On a épuisé le produit avec de l'eau chaude et puis avec de l'acide chlorhydrique étendu. Le liquide filtré et alcalinisé par de l'ammoniaque précipite un corps jaune pâle. Pour le purifier, on l'a cristallisé quelques fois dans l'eau bouillante et dans l'alcool étendu, en se servant du charbon animal. La nitrophénanthroline pure forme des aiguilles blanches, à reflets jaune pâle, qui fondent à 168°. Elle se dissout facilement dans les dissolvants organiques usuels; dans l'eau froide, elle est presque insoluble; l'eau bouillante la dissout assez facilement. Le rendement de la réaction est 43 0/0.

*Analyse.* — 0<sup>sr</sup>,1088 a donné 0<sup>sr</sup>,2542 CO<sup>2</sup> et 0<sup>sr</sup>,0299 H<sup>2</sup>O; 0<sup>sr</sup>,1330 a donné 21<sup>cc</sup>,3 N (T = 23°, P = 755 mm.). — Calculé pour C<sup>12</sup>H<sup>7</sup>O<sup>2</sup>N<sup>3</sup>: C 0/0, 63,9; H 0/0, 3,1; N 0/0, 18,6. — Trouvé: C 0/0, 63,7; H 0/0, 3,0; N 0/0, 18,7.

Le chlorhydrate, le sulfate et le picrate de la base obtenue sont très solubles dans l'eau. Le chlorure mercurique fournit dans la solution du chlorhydrate un précipité blanc; le mélange du chlorure mercurique et d'iodure de potassium fournit une combinaison jaune.

(Institut de Chimie organique de l'Université de Poznan).

