

dieser Tabelle mit der früher¹⁾ gegebenen lehrt, schmelzen die Monobromphenanthrenchinone alle niedriger als die entsprechenden Nitrophenanthrenchinone.

Namen	Schmelzpunkte	Namen	Schmelzpunkte
2-Bromphenanthrenchinon	233—234°	p-Bromdiphensäure	238—239°
3-Bromphenanthrenchinon	268°	m-Bromdiphensäure	257° u. Z.
4-Bromphenanthrenchinon	126°		—
2,7-Dibromphenanthrenchinon	323°	p,p-Dibromdiphensäure	277—278°

Stuttgart, Technische Hochschule.

555. Julius Schmidt und Erhard Junghans: Ueber das Phenanthrenchinondibromid²⁾.

(Studien in der Phenantrenreihe. XI. Mittheilung³⁾).

(Eingegangen am 1. October 1904.)

Gelegentlich der Versuche zur Herstellung der Bromsubstitutionsproducte des Phenanthrenchinons haben wir beobachtet, dass Phenanthrenchinon, wenn man es im trocknen Zustand oder bei Gegenwart von sehr wenig Wasser mit überschüssigem Brom zusammenbringt, sich unter beträchtlicher Erwärmung in eine tief braunrote Masse verwandelt. Durch eine grössere Anzahl von Versuchen konnten wir dann feststellen, dass es leicht gelingt, ein Dibromid des Phenanthrenchinons darzustellen. Am zweckmässigsten wird folgendermaassen verfahren:

Man röhrt 3 Gewichtstheile Phenanthrenchinon mit 2 Gewichtstheilen Wasser derart an, dass eine gleichmässige Paste entsteht; dieselbe wird in einem weithalsigen, mit eingeschliffenem Glasstopfen zu verschliessenden Gefäß unter guter Kühlung mit Eis auf's innigste mit 3 Gewichtstheilen Brom zusammengerührt. Es tritt sogleich Reaction ein, welche daran zu erkennen ist, dass die gleichmässige Paste anfängt, sich zu entmischen, d. h. sie beginnt zu erstarren und das Wasser scheidet sich gleichzeitig aus ihr ab. Man giesst, sowie

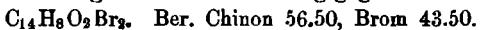
¹⁾ Diese Berichte 36, 3730 [1903].

²⁾ Man vergleiche die vorhergehende Abhandlung.

³⁾ Die 10 früheren Mittheilungen finden sich [diese Berichte 33, 3251 [1900]; 34, 1461, 3531 [1901]; 35, 3117, 3129 [1902]; 36, 2508, 3730, 3734, 3738, 3745 [1903].

die Entmischung vollständig ist, das Wasser ab, verschliesst das Gefäss und lässt es, in Eis verpackt, 24 Stunden stehen. Nach dieser Zeit ist die Reaction beendigt. Das Reactionsproduct, eine harte, rothbraune Masse, wird möglichst rasch auf einem Thonteller zerdrückt und auf demselben so lange liegen gelassen, bis es von überschüssigem Brom und Wasser befreit ist. Es erfordert einige Uebung, diesen Zeitpunkt richtig zu erkennen, da die Verbindung alsbald beginnt, sich unter Bromabspaltung zu zersetzen. Bei Anwendung von 3 g Phenanthrenchinon ist er in ca. 30 Minuten erreicht.

Dann wird die rasch abgewogene Substanz zur Analyse durch Kochen mit Wasser zersetzt, wobei alles Brom entweicht. Die Flüssigkeit wird in einer tarirten Platinschale zur Trockne verdampft und das zurückbleibende, bei 100° getrocknete Phenanthrenchinon gewogen. Andererseits wird zur directen Bestimmung des Broms die Substanz wiederum durch Kochen mit Wasser zersetzt¹⁾), das entweichende Brom in Jodkaliumlösung geleitet und das ausgeschiedene Jod mit Natriumbiosulfatlösung titriert. Die in grosser Anzahl ausgeführten Analysen, von denen wir nur eine anführen, konnten wegen der leichten Zersetzunglichkeit der Verbindung und der Schwierigkeit, das Trocknen im richtigen Moment abzubrechen, sowie Substitution durch Brom vollständig zu verhindern, nur annähernde Resultate liefern. Sie lassen jedoch keinen Zweifel darüber, dass ein Dibromid des Phenanthrenchinons vorliegt, dem in Analogie mit dem von Kehrmann und Mattison beschriebenen Phenanthrenchinonnitrat höchst wahrscheinlich die in der vorhergehenden Abhandlung gegebene Formel zukommt.



Gef. > 59.20, > 40.15.

Das bei diesen Analysen resultirende Phenanthrenchinon schmolz im rohen Zustand bei ca. 198—200°, während reines Phenanthrenchinon bei 206° schmilzt. Diese Schmelzpunkterniedrigung röhrt davon her, dass das durch Zersetzung des Dibromids entstehende Präparat etwas 2-Bromphenanthrenchinon enthält. Die Substitution durch Brom, welche neben der Addition sich vollzieht, kann bei Ausführung des Versuches in der oben geschilderten Weise auf ein Minimum zurückgedrängt werden, sie lässt sich jedoch nicht vollständig vermeiden.

Die am meisten charakteristische Eigenschaft des Phenanthrenchinondibromids ist die Leichtigkeit, mit welcher dasselbe Brom abspaltet. Wenn man es, auf einem Uhrglas ausgebreitet, unter einer Glasglocke aufbewahrt — gleichgültig, ob in feuchter oder vollständig

¹⁾ Es fand hierbei der bekannte Apparat von Bunsen Verwendung, wie er für die Bestimmung des Mangandioxydes im Braunstein auf jodometrischem Wege dient.

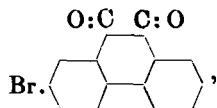
trockner Atmosphäre —, so ist die Glocke nach kurzer Zeit von Bromdämpfen gefüllt. Dieser leichte Zerfall in Brom und Phenanthrenchinon macht es selbstverständlich, dass das Additionsproduct im Uebrigen alle Eigenschaften des Phenanthrenchinons, d. h. Schmelzpunkt, Löslichkeitsverhältnisse, Farbenreactionen usw. desselben, zeigt.

Stuttgart, Technische Hochschule.

**556. Julius Schmidt und Erhard Junghans:
Ueber das 2-Brom-phenanthrenchinon und seine Abkömmlinge¹⁾.
(Studien in der Phenanthrenreihe. XII.] Mittheilung.)**

(Eingegangen am 1. October 1904.)

Für die Darstellung des 2-Bromphenanthrenchinons,



haben wir nach vielen Versuchen folgendes Verfahren als das zweckmässigste erkannt.

In ein 55—60 cm langes, nicht unter 2,5 cm weites Schiessrohr füllt man 25 g fein gepulvertes Phenanthrenchinon, 21 g Brom und 80 ccm Wasser und röhrt mit einem Kupferdraht, der unten zu einer Spirale gewunden ist, so lange durch, bis das Phenanthrenchinon vom Brom und Wasser völlig gleichmässig durchdrungen ist. Es ist unbedingt nothwendig, dass vor dem Zusammelzen des Rohres eine homogene Paste vorliegt. Ist das nicht der Fall, oder tritt vor Beginn des Erhitzens wieder Entmischung der genannten Substanzen ein, so nimmt die Reaction einen sehr ungünstigen Verlauf. Es bleibt nämlich danu der grösste Theil des Phenanthrenchinons unverändert, und an den Stellen, an welchen das Brom nach der Entmischung zu liegen kommt, bilden sich aus dem Phenanthrenchinon höher bromirte Producte. Ein Entmischen des Röhrinhals wird verhütet, wenn man das Rohr möglichst bald nach dem Zusammelzen dem Erhitzen im lebhaft siedenden Wasserbad²⁾ aussetzt. Nach 24 stündigem Erhitzen ist die Reaction beendet.

¹⁾ Man vergleiche die vorhergehenden Abhandlungen.

²⁾ Wir verwenden ein 70 cm hohes, röhrenförmiges Wasserbad von constantem Niveau, in dem gleichzeitig drei Röhren ohne jede Beaufsichtigung und Gefahr erhitzt werden. Sie tauchen (ohne eiserne Hüllen) vollständig in das siedende Wasser ein. Das Wasserbad ist mit einem Wattepropfen lose verschlossen.