

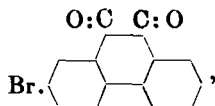
trockner Atmosphäre —, so ist die Glocke nach kurzer Zeit von Bromdämpfen erfüllt. Dieser leichte Zerfall in Brom und Phenanthrenchinon macht es selbstverständlich, dass das Additionsproduct im Uebrigen alle Eigenschaften des Phenanthrenchinons, d. h. Schmelzpunkt, Löslichkeitsverhältnisse, Farbenreactionen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

Stuttgart, Technische Hochschule.

556. Julius Schmidt und Erhard Junghans:  
Ueber das 2-Brom-phenanthrenchinon und seine Abkömmlinge<sup>1)</sup>.  
(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 cm Wasser und rührt 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 Zuschmelzen 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 dann 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 Rohrinhalts wird verhütet, wenn man das Rohr möglichst bald nach dem Zuschmelzen dem Erhitzen im lebhaft siedenden Wasserbad<sup>2)</sup> aussetzt. Nach 24 stündigem Erhitzen ist die Reaction beendigt.

<sup>1)</sup> Man vergleiche die vorhergehenden Abhandlungen.

<sup>2)</sup> 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 Wappfropfen lose verschlossen.

<sup>2)</sup> Wenn das 2-Bromphenanthrenchinon zufolge fehlerhafter Darstellung etwas 2,7-Dibromphenanthrenchinon enthält, zeigt es den gleichen Schmelzpunkt, nur ist die Schmelze nicht vollkommen klar. Es gelingt nicht, ein derartiges Präparat durch fractionirtes Krystallisiren vollkommen vom Dibromprodukt zu befreien.

Die innige Mischung von 5 g fein pulverisirtem 2-Bromphenanthrenchinon, 3 g Brom (2 Atome) und 40 ccm Wasser wurde im geschlossenen Rohr 8 Stunden auf 150—160° erhitzt. Das mittels schweflicher Säure von unverbrauchtem Brom befreite Reactionsproduct wog 5.8 g, während die Theorie 6.3 g desselben fordert. Es wurde zunächst mit 200 ccm Eisessig ausgekocht, wobei der grösste Theil des unveränderten 2-Bromphenanthrenchinons in Lösung ging. Der etwa 3 g betragende Rückstand wurde drei Mal aus Benzol umkrystallisirt. Er schmolz dann bei 323° und erwies sich auch durch alle sonstigen Eigenschaften als 2.7-Dibromphenanthrenchinon<sup>1)</sup>.

0.1916 g Sbst.: 0.1948 g AgBr.

$C_{14}H_8Br_2O_2$ . Ber. Br 43.50. Gef. Br 43.28.



Molekulare Mengen 2-Bromphenanthrenchinon und *o*-Phenylendiaminchlorhydrat werden in alkoholischer Suspension eine Stunde lang am Rückflusskühler gekocht, die entstandene Verbindung wird aus viel Alkohol umkrystallisirt. Man erhält sie so in gelbbraunen, zu Bündeln vereinigten Nadelchen, die bei 252—254° schmelzen.

0.2349 g Sbst.: 15.6 ccm N (14°, 748 mm).

$C_{20}H_{11}BrN_2$ . Ber. N 7.81. Gef. N 7.68.

#### 2-Bromphenanthrenchinon-monoxim.

Dasselbe wird nach der Methode erhalten, die wiederholt<sup>1)</sup> für die Gewinnung von Monoximen des Phenanthrenchinons und seiner Substitutionsderivate Anwendung fand. Es krystallisirt aus Alkohol in leuchtend orangefarbenen, verfilzten Nadelchen, die scharf bei 163—164° schmelzen.

0.2054 g Sbst.: 8.0 ccm N (13°, 742 mm).

$C_{14}H_8BrO_2N$ . Ber. N 4.63. Gef. N 4.49.

<sup>1)</sup> Der Constitutionsbeweis für diese Verbindung findet sich in der nächsten Abhandlung.

<sup>2)</sup> Ich möchte an dieser Stelle bemerken, dass ich bei der Beschreibung der Nitrophenanthrenchinonabkömmlinge die mit *o*-Phenylendiamin erhaltenen Condensationsproducte nicht in der jetzt gebräuchlichen Weise bezeichnet habe. Hr. O. Hinsberg hatte die Liebenswürdigkeit, mich in einem Schreiben vom 25. 11. 03 hierauf aufmerksam zu machen. Es würde also besser heissen diese Berichte 36, 3736, 3740, 3748 [1903]: *Nitrophenanthrophenazin* statt *Nitrodiphenylchinoxalin*.

Ferner theilte mir Hr. O. Hinsberg in Bezug auf meine Citate (diese Berichte 36, 3750 [1903]) mit, dass die ersten Versuche über die *Einwirkung von o-Diketoverbindungen auf 1.8-Naphtylendiamin* von ihm (diese Berichte 22, 801 [1889]) nicht von Nölting gemacht wurden. J. S.

<sup>3)</sup> z. B. J. Schmidt und A. Kämpf, diese Berichte 35, 3120 [1902].

2-Bromphenanthrenchinon-monophenylhydrazon entsteht bei Einwirkung von *salzsaurem* Phenylhydrazin auf das Chinon. Die alkoholische Suspension von 2 g des 2-Bromphenanthrenchinons und die salzsaure Lösung von 0.76 g Phenylhydrazin werden mit einander gemischt; die Mischung wird 3 Stunden rückfließend gekocht. Das aus rothen Nadelchen bestehende, voluminöse Reactionsproduct ist in den meisten Lösungsmitteln, ausgenommen Benzol, sehr schwer löslich; doch war es nicht möglich, es aus der Lösung in Benzol krystallisirt zu erhalten. Es wurde deshalb zur Reinigung mit Alkohol ausgekocht und schmolz bei 171—172°.

0.2025 g Sbst.: 13.0 ccm N (14°, 744 mm).

$C_{20}H_{13}BrON_2$ . Ber. N 7.44. Gef. N 7.40.

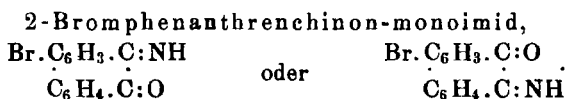
2-Brom-9,10-diacetoxy-phenanthren (2-Brom-diacetylhydrophenanthrenchinon).

Lässt man an Stelle von salzsaurem das *freie* Phenylhydrazin auf 2-Bromphenanthrenchinon einwirken, so tritt nicht Hydrazonbildung, sondern glatte Reduction zum 2-Bromhydrophenanthrenchinon ein<sup>1)</sup>. Das Letztere ist indessen so unbeständig, dass es nicht gelang, es in reinem Zustande zu isoliren. Dagegen konnte das Diacetylderivat leicht auf folgende Weise erhalten werden: Die benzolische Lösung von 2 g 2-Bromphenanthrenchinon wird unter Erhitzen am Rückflusskühler mit 0.753 g Phenylhydrazin (genau abzuwägen) versetzt. Nachdem die Stickstoffentwicklung beendigt ist, werden der hellgelben Lösung 10 ccm Essigsäureanhydrid zugefügt, und es wird das Kochen noch ca. 2 Stunden fortgesetzt. Nach dem Abdestilliren vom grössten Theile des Benzols scheidet sich das Reactionsproduct aus der erkaltenden Flüssigkeit in gelblich-weissen Krystallen ab. Durch Umkrystallisiren aus Eisessig erhält man es in weissen, zu Bündeln vereinigten Nadelchen vom Schmp. 178—179°.

0.2095 g Sbst.: 0.4435 g  $CO_2$ , 0.0708 g  $H_2O$ .

$C_{18}H_{13}BrO_4$ . Ber. C 57.91, H 3.57.

Gef. » 57.73, » 3.78.



Die Verbindung kann am einfachsten in folgender Weise<sup>2)</sup> erhalten werden. Fein gepulvertes 2-Bromphenanthrenchinon wird im

<sup>1)</sup> Man vergleiche J. Schmidt und A. Kämpf, diese Berichte 35, 3123 [1902].

<sup>2)</sup> Auch die Darstellung des Phenanthrenchinonmonimids, die bisher etwas umständlich war (vergl. z. B. Pschorr, diese Berichte 35, 2734 [1902]), gestaltet sich nach diesem Verfahren äusserst einfach: fein gepulvertes

geräumigen Erlenmeyer-Kolben mit einem Ueberschuss von kaltgesättigtem, alkoholischem Ammoniak (100 g auf 3 g Chinon) übergossen, kräftig durchgeschüttelt, und der Kolben dann bei Zimmertemperatur verschlossen stehen gelassen. Das Bromphenanthrenchinon beginnt fast augenblicklich, sich in eine gelbe, voluminöse Masse umzuwandeln. Nach 24 Stunden wird das Imid abfiltrirt<sup>1)</sup> und aus Alkohol umkrystallisirt. Es bildet goldgelbe, glänzende Nadelchen, die bei 169° unter Gasentwicklung schmelzen.

0.2187 g Sbst.: 0.4693 g CO<sub>2</sub>, 0.0601 g H<sub>2</sub>O. — 0.3032 g Sbst.: 13.8 ccm N (17°, 740 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>BrON. Ber. C 58.74, H 2.80, N 4.90.

Gef. » 58.57, » 3.05, » 5.14.

Das Imid kann auch, allerdings weniger einfach und glatt, erhalten werden beim Einleiten von Ammoniakgas in die am Rückflusskühler siedende, alkoholische Lösung des 2-Bromphenanthrenchinons. Diimid bildet sich hierbei nicht.

Von den Eigenschaften des 2-Bromphenanthrenchinonmonimids heben wir hervor, dass die alkoholische Lösung desselben bei gewöhnlicher Temperatur gelb, in der Siedehitze aber grün ist. Dieser Farbenwechsel dürfte, wie wir in einer späteren Abhandlung näher darlegen werden, auf eine Tautomerieerscheinung zurückzuführen sein.

### Dibrom-phenanthrazin.

Der Verbindung kommt die Formel IVa oder IVb zu. Die Entstehung derselben beim Erhitzen von 2-Bromphenanthrenchinon mit alkoholischem Ammoniak möchten wir in ähnlicher Weise deuten wie Bamberger und Grob<sup>2)</sup> die Entstehung von Phenanthrazin aus Phenanthrenchinon und Phenylhydrazin bzw. dem aus Letzterem entwickelten Wasserstoff und Ammoniak erklärt haben: Das 2-Bromphenanthrenchinon wird zunächst in 2-Bromphenanthrenchinonmonimid (I) übergeführt, Letzteres durch den Alkohol zu 2-Brom-9.10-amido-oxyphenanthren (II) reducirt, aus dem durch Condensation zwischen zwei Molekülen Dibromphenanthroxazin (IIIa oder IIIb)

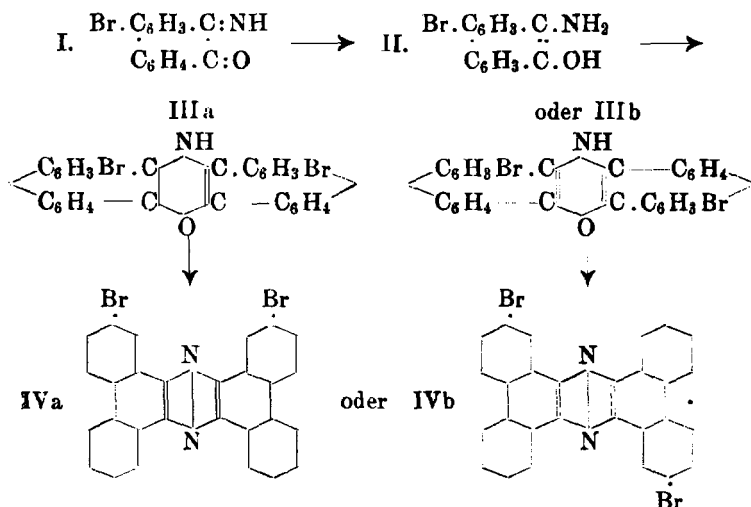
---

Phenanthrenchinon, mit einem Ueberschuss von alkoholischem Ammoniak gut gemischt, ist nach 48-stündigem Stehen quantitativ in das Imid verwandelt, das sich beim Umkrystallisiren aus Alkohol in prächtigen, centimeterlangen, goldgelben Nadeln vom Schmp. 159° abscheidet.

<sup>1)</sup> Der Rest desselben kann durch Einengen der Mutterlange erhalten werden.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 34, 533 [1901].

entsteht; Letzteres geht dann bei weiterer Einwirkung von Ammoniak in Dibromphenanthrazin (IVa oder IVb) über.



3 g fein pulverisiertes 2-Bromphenanthrenchinon werden mit 80 ccm alkoholischem Ammoniak 10 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr auf 130—140° erhitzt. Das entstandene Dibromphenanthrazin bildet gelbbraune, glänzende Nadeln und zeigt in allen seinen Eigenschaften grosse Aehnlichkeit mit dem Phenanthrazin<sup>1)</sup>. Es ist so gut wie unlöslich in Methyl-, Aethyl-Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol, kann aber aus siedendem Nitrobenzol umkrystallisirt werden. Beim Erkalten der heissen Lösung scheidet es sich in langen, dunkelgelben, diamantglänzenden Nadeln ab. Dieselben schmelzen noch nicht bei 350° und sublimiren bei starkem Erhitzen unzersetzt. Concentrirte Schwefelsäure löst die Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur mit blauvioletter, in der Wärme mit kornblumenblauer Farbe.

0.2092 g Sbst.: 0.4772 g CO<sub>2</sub>, 0.0471 g H<sub>2</sub>O. — 0.2835 g Sbst.: 0.2005 g AgBr. — 0.2224 g Sbst.: 10.0 ccm N (22°, 743 mm).

C<sub>28</sub>H<sub>14</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 62.45, H 2.60, Br 29.74, N 5.20.  
Gef. » 62.21, » 2.50, » 30.00, » 4.97.

<sup>1)</sup> Gräbe, diese Berichte 7, 785 [1874]. Zincke, ebenda 12, 1643 [1879]. Anschütz und Schultz, Ann. d. Chem. 196, 54. Somaruga, Wiener Monatshefte 1, 159. Japp, Journ. chem. Soc. 1886, I, 843. Leuckart, Journ. für prakt. Chem. 41, 335. Bamberger und Grob, diese Berichte 34, 533 [1901].

Die

*Sulfurirung des 2-Bromphenanthrenchinons*

führt je nach dem Anhydridgehalt der Schwefelsäure und der Reaktionstemperatur zu verschiedenen Producten. Eine grössere Anzahl von diesbezüglichen Versuchen<sup>1)</sup> hat Folgendes ergeben: Man erhält vorwiegend Monosulfosäure (verunreinigt mit wenig Disulfosäure) beim Erhitzen des 2-Bromphenanthrenchinons mit rauchender Schwefelsäure von ca. 4 pCt. Anhydridgehalt auf 100°, während dagegen die Einwirkung einer Schwefelsäure von ca. 35 pCt. Anhydridgehalt auf das Chinon bei gewöhnlicher Temperatur vorwiegend Disulfosäure (verunreinigt mit wenig Monosulfosäure) liefert<sup>2)</sup>.

**2-Bromphenanthrenchinon-Monosulfosäure.**

Die Lösung von 3 g 2-Bromphenanthrenchinon in 50 g rauchender Schwefelsäure von 4 pCt. Anhydridgehalt wird in einem mit Chlorcalciumrohr verschlossenen Gefäss 24 Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wird die grüne Flüssigkeit in 300 ccm Wasser gegossen. Es entsteht eine nahezu klare, rothgelbe Lösung, zu der man in der Siedehitze so lange Baryumhydroxyd giebt, bis alle unverbrauchte Schwefelsäure ausgefällt ist. Sobald dieser Punkt erreicht ist, tritt ein Farbumschlag von Rothgelb in Rothbraun ein, indem sich aus der freien Sulfosäure dunkelrothbraunes Baryumsalz bildet. Nachdem sich das Baryumsulfat in der Wärme abgesetzt hat, wird abfiltrirt und gut ausgewaschen. Das heisse Filtrat versetzt man, um die geringen Mengen des Baryumsalzes zu zerlegen, so lange vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure, bis eben kein Niederschlag mehr entsteht, was sich durch häufige Probenahme gut feststellen lässt. Alsdann wird wiederum filtrirt und das Filtrat, das nunmehr nur noch Sulfosäure enthält, zur Trockne eingedampft. Der Abdampfückstand haftet sehr fest an der Porzellanschale und ist ausserordentlich hygroskopisch. Um ihn vollständig trocken zu erhalten, bringt man ihn noch einige Zeit in ein 100° heisses Luftbad und schliesslich in den mit Schwefelsäure beschickten Vacuumexsiccator.

Man erhält so die Sulfosäure als hellrothbraune, krystallinische Masse.

0.3900 g Sbst.: 0.2819 g BaSO<sub>4</sub>.

<sup>1)</sup> Eine eingehende Beschreibung und Zusammenstellung derselben findet sich in der Dissertation von Erhard Junghans, Stuttgart 1904.

<sup>2)</sup> Es bleibt vorläufig unentschieden, ob die so entstehende Mono- und Di-Sulfosäure einheitlich sind oder ob sie Gemische von stellungsisomeren Verbindungen darstellen. Wenn wir also der Kürze halber im Nachfolgenden von 2-Bromphenanthrenchinon-Monosulfosäure und -Disulfosäure sprechen, so soll damit nicht behauptet werden, dass die so benannten Substanzen einheitliche Verbindungen darstellen.

$C_{14}H_5Br(SO_3H)O_2$ . Ber. S 8.74. Gef. S 9.92<sup>1)</sup>.

$C_{14}H_5Br(SO_3H)_2O_2$ . Ber. » 14.35.

Da die Verbindung in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, sofern dieselben kein Wasser enthalten, unlöslich ist, sich hingegen in Wasser spielend löst, war es nicht möglich, sie umzukrystallisiren und von Disulfosäure zu befreien. Auch ihre Salze lösen sich ausserordentlich leicht in Wasser und konnten nicht zur Reinigung benutzt werden. Die wässrige Lösung der Säure ist hellrothgelb, diejenige der Alkali- und Erdalkali-Salze tief dunkelrothbraun. Wolle wird von der wässrigen Lösung der Säure braun gefärbt.

Ueber das Resultat der pharmakologischen Prüfung, zu welcher das Natriumsalz der so dargestellten Säure benutzt wurde, theilen uns die Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning, Höchst a/M. Folgendes mit:

»Die Substanz besitzt so gut wie gar keine allgemein narcotisirenden Eigenschaften; selbst Gaben von 0.5 g waren in dieser Hinsicht bei mässig grossen Hunden ohne Wirkung, erzeugten aber sehr heftige Vergiftungserscheinungen, wie Erbrechen und Aehnliches, und führten meist nach einigen Tagen unter schweren Organdegenerationen zum Tode.

Nur in einer Richtung hatte das Präparat eine morphinähnliche Wirkung; es bringt nämlich, besonders bei intravenöser Beibringung, eine Verlangsamung und Verminderung der Athemthätigkeit hervor, was sich sowohl am Kymographion als auch an der Gasuhr constataren liess.

Der Blutdruck wird durch die Substanz gesteigert, aber ebenfalls nur dann deutlich, wenn sie direct in's Gefässsystem gebracht wird.«

## 2-Bromphenanthrenchinon-Disulfosäure.

3 g 2-Bromphenanthrenchinon werden in 20 g rauchender Schwefelsäure, welche 35 pCt. Anhydrid enthält, aufgelöst. Die grüne Lösung bleibt bei Zimmertemperatur 48 Stunden lang stehen und wird hierauf in derselben Weise verarbeitet, wie es im Vorstehenden bei der Monosulfosäure geschildert ist. Der Schwefelgehalt des erhaltenen Productes lässt erkennen, dass es vorwiegend aus Disulfosäure besteht, der jedoch auch etwas Monosulfosäure beigemischt ist. Eine Trennung beider war nicht möglich.

<sup>1)</sup> Der Schwefel lässt sich in diesen Sulfosäuren nicht nach der Methode von Carius bestimmen, weil dieselben durch Salpetersäure selbst bei tagelangem Erhitzen auf 300° nicht vollständig oxydirt werden. Die Schwefelbestimmungen wurden deshalb nach der Methode von Liebig und Du Ménil ausgeführt durch Schmelzen der Substanz mit Kalihydrat und Salpeter.

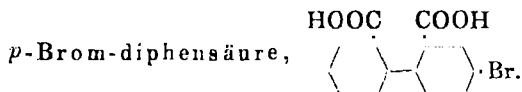


0.2355 g Sbst.: 0.2256 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>14</sub>H<sub>5</sub>Br(SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. S 14.35. Gef. S 13.16.

C<sub>14</sub>H<sub>5</sub>Br(SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. » 8.74.

In allen Eigenschaften zeigt die 2-Bromphenanthrenchinon-Disulfosäure grosse Aehnlichkeit mit der Monosulfosäure. Sie ist nur noch hygroskopischer und sowohl in festem Zustande als auch in Lösung dunkler gefärbt als diese.



Die Ueberführung des 2-Bromphenanthrenchinons in *p*-Bromdiphenssäure durch Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure gestaltet sich ähnlich wie die entsprechende Reaction bei den Nitrophenanthrenchinonen<sup>1)</sup>.

5 g 2 Bromphenanthrenchinon werden in der Reibschale mit 30 g concentrirter Schwefelsäure verrieben. Die erhaltene Lösung wird allmählich unter stetem Verreiben mit 100 ccm Wasser versetzt, sodass eine dünnflüssige Paste entsteht und das Chinon in sehr feiner Vertheilung vorliegt. Die Paste wird in einen geräumigen Kochkolben gespült und mit einer Lösung von 40 g Kaliumbichromat in 400 ccm Wasser 12 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten wird abfiltrirt und das gelbrothe Reactionsproduct mit 5-procentiger Sodalösung digerirt. Hierbei geht die Bromdiphenssäure in Lösung, während unverändertes Chinon zurückbleibt und von neuem der Behandlung mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure unterworfen werden kann.

Die aus der Sodalösung mittels Schwefelsäure abgeschiedene Bromdiphenssäure erhält man durch Umkrystallisiren aus 50-procentigem Weingeist in schneeweissen, glänzenden Blättchen vom Schmp. 238—239°.

0.1967 g Sbst.: 0.3760 g CO<sub>2</sub>, 0.0547 g H<sub>2</sub>O. — 0.1767 g Sbst.: 0.1028 g AgBr.

C<sub>14</sub>H<sub>5</sub>BrO<sub>4</sub>. Ber. C 52.34, H 2.82, Br 24.91.

Gef. » 52.13, » 3.11, » 24.76.

Die *p*-Bromdiphenssäure löst sich leicht in Alkohol und Aether, weniger leicht in Benzol und Chloroform, so gut wie garnicht in Wasser. Die Lösung der Säure in der äquivalenten Menge Ammoniak giebt mit Chlorbaryum keinen, mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag, der sich in siedendem Wasser löst. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Silbersalz in weissen Nadeln ab.

<sup>1)</sup> J. Schmidt und Austin, diese Berichte 36, 3732 [1903].

0.2467 g Subst.: 0.0990 g Ag.

$C_{14}H_7BrO_4Ag_2$ . Ber. Ag 40.34. Gef. Ag 40.13.

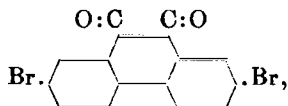
Die Untersuchung des 2-Bromphenanthrenchinons und seiner Derivate wird fortgesetzt.

Stuttgart, Technische Hochschule.

557. Julius Schmidt und Erhard Junghans: Ueber das 2,7-Dibromphenanthrenchinon und seine Abkömmlinge<sup>1)</sup>. (Studien in der Phenanthrenreihe. XIII. Mittheilung.)

(Eingegangen am 1. October 1904.)

Das 2,7-Dibromphenanthrenchinon,



lässt sich sowohl durch directe Bromirung des Phenanthrenchinons, als durch weitere Bromirung des 2-Bromphenanthrenchinons darstellen. In keinem der beiden Fälle entsteht es in guter Ausbeute, weil die Bromirung unvollständig bleibt. Aus den vielen Versuchen, die wir angestellt haben, lässt sich schliessen, dass es noch am zweckmässigsten ist, das folgende combinirte Verfahren anzuwenden, bei dem das durch Monobromverbindung verunreinigte Product ohne vorherige Reinigung weiter bromirt wird.

Das innige Gemisch von 12 g Phenanthrenchinon, 20 g Brom (4 Atome) und 80 ccm Wasser wird im Einschlussrohr 6 Stunden lang auf 150—160° erhitzt. Das mit schwefliger Säure von unverbrauchtem Brom befreite Reactionsproduct wiegt 18 g und schmilzt bei ca. 240—260°. Es wird mit 1200 ccm Eisessig ausgekocht, wobei 3.5 g ziemlich reines Dibromphenanthrenchinon vom Schmp. ca. 295° ungelöst bleiben. Aus der filtrirten Lösung scheiden sich beim Erkalten etwa 9 g Krystalle ab, die ungefähr bei 250° schmelzen. Die Mutterlauge hiervon enthält ein Gemisch von Monobromphenanthrenchinon und Phenanthrenchinon und wird zur Gewinnung desselben auf ein kleines Volumen eingedampft.

Die 9 g der bei ca. 250° schmelzenden ersten Fraction werden von neuem mit 8 g Brom und 50 ccm Wasser nach sorgfältigem Durchmischen im Einschlussrohr 12 Stunden auf 190° erhitzt. Man gewinnt dadurch weitere 10 g des bei ca. 295° schmelzenden Dibromproductes, welche mit den oben genannten 3 g vereinigt werden. Die vollständige Reinigung dieser 13 g des Reactionsproductes durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Benzol ist recht

<sup>1)</sup> Man vergl. die vorhergehenden Abhandlungen.