

0.2467 g Sbst.: 0.0990 g Ag.

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

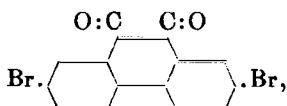
Die Untersuchung des 2-Bromphenanthrenchinons und seiner Derivate wird fortgesetzt.

Stuttgart, Technische Hochschule.

557. Julius Schmidt und Erhard Junghans: Ueber das 2.7-Dibromphenanthrenchinon und seine Abkömmlinge¹⁾. (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.

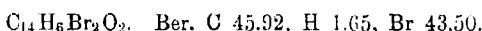
Die 9 g der bei ca. 250° schmelzenden ersten Fraction werden von neuem mit 8 g Brom und 50 ccm Wasser nach sorgfältigem Durchmischen im Einschlussrohr 12 Stunden auf 190° erhitzt. Man gewinnt dadurch weitere 10 g des bei ca. 295° schmelzenden Dibromproductes, welche mit den oben genannten 3 g vereinigt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

¹⁾ Man vergl. die vorhergehenden Abhandlungen.

mühsam. Man muss es gewöhnlich 5 bis 6 Mal aus Benzol umkristallisiren¹⁾ bis es schliesslich den Schmp. 323° zeigt, der sich bei weiterem Umkristallisiren nicht mehr erhöht. Dabei sind zum jedesmaligen Auflösen auf je 5 g Substanz 3 L Benzol nothwendig.

Das vollkommen reine 2,7-Dibromphenanthrenchinon ist also eine ziemlich schwer zugängliche Substanz. Es bildet rothgelbe, metallisch glänzende Nadeln, welche scharf bei 323° schmelzen²⁾ und sich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sehr wenig lösen.

0.1930 g Sbst.: 0.3260 g CO₂, 0.0333 g H₂O. — 0.1621 g Sbst.: 0.1648 g AgBr.



Gef. » 46.05, » 1.93, » 43.29.

Von concentrirter Schwefelsäure wird die Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur allmählich mit schmutzig brauner Farbe aufgenommen (charakteristischer Unterschied vom 2-Bromphenanthrenchinon, das sich mit tief grüner Farbe löst). Verdünnt man die braune Lösung mit Wasser, so scheidet sie sich unverändert wieder ab. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure liefert die Substanz eine gelbbraune Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser hellgelb, beim Uebersättigen mit Natronlauge gelbbräun wird.

Der Constitutionsbeweis für das 2,7-Dibromphenanthrenchinon wurde in doppelter Weise mit Hülfe des 2,7-Dinitrophenanthrenchinons¹⁾ erbracht.

1. Dasselbe lässt sich leicht in die entsprechende Amido- und Diazo-Verbindung überführen (vergl. loc. cit.). Letztere liefert bei der Umsetzung mit Kupferbromür in geringer Menge 2,7-Dibromphenanthrenchinon vom Schmp. 323°.

3 g 2,7-Diamidophenanthrenchinon, welche aus sorgfältig gereinigtem 2,7-Dinitrophenanthrenchinon vom Schmp. 301—303° hergestellt waren, wurden nach den Angaben von J. Schmidt und A. Kämpf³⁾ in salzsaurer Suspension diazotirt, die klare Diazolösung wurde zu der heißen Lösung von 5.4 g Kupferbromür in concentrirter Salzsäure gegeben. Unter lebhafter Stickstoffentwickelung fiel ein fast schwarzer, sehr fein vertheilter Niederschlag aus. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde derselbe durch ein Tuchfilter filtrirt, mit Wasser gewaschen und zur Entfernung von entstandenem 2,7-Dioxyphenanthrenchinon mit 300 ccm 1:10-n.-Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur digerirt. Filtriren und Auswaschen nehmen in

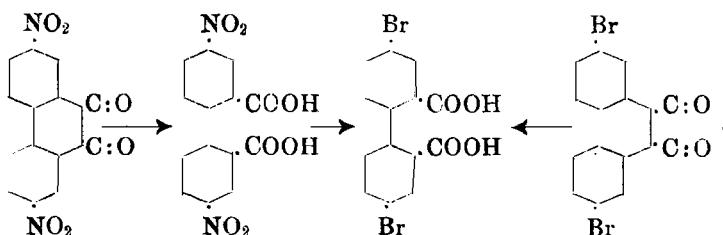
¹⁾ Nach einem etwa entstandenen Isomeren des 2,7-Dibromphenanthrenchinons wurde gelegentlich des häufigen Umkristallisirens eifrig gefahndet. Doch ergaben sich keinerlei Anzeichen für das Vorliegen eines solchen.

²⁾ Allerdings ist ein Präparat vom Schmp. 317—318° schon sehr rein, sodass man es ohne Bedenken als Ausgangsmaterial für weitere Versuche verwenden kann.

³⁾ Diese Berichte 36, 3738 [1903].

Folge der feinen Beschaffenheit des Niederschages mehrere Tage in Anspruch. Das in Alkali unlösliche, dunkelbraune Product wurde getrocknet, fein pulverisiert und mit Benzol extrahirt. Aus der Benzollösung schieden sich rothgelbe, glänzende Nadeln ab, die scharf bei 323° schmolzen und auch in allen sonstigen Eigenschaften mit dem durch Bromirung des Phenanthrenchinons erhaltenen Präparate völlig Uebereinstimmung zeigten.

2. Das 2.7-Dinitrophenanthrenchinon liefert bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure die *p,p'*-Dinitrodiphensäure, welche über die Amido- und Diazo-Verbindung in die *p,p'*-Dibromdiphensäure übergeführt werden kann. Zur gleichen Säure gelangt man durch Oxydation des bei der Bromirung von Phenanthrenchinon entstehenden Dibromderivates.



p,p'-Dibromdiphensäure.

Die Darstellung der Säure durch Oxydation des 2.7-Dibromphenanthrenchinons erfolgt in analoger Weise wie die der *p*-Bromdiphensäure¹⁾, nur muss man hier, weil die Oxydation sehr langsam verläuft, viel länger mit dem Oxydationsgemisch erhitzen als dort.

Durch Umkristallisiren aus 50-proc. Weingeist erhält man die Säure in weissen Blättchen, die bei 277—278° schmelzen.

0.1588 g Sbst.: 0.2459 g CO₂, 0.0371 g H₂O. — 0.1508 g Sbst.: 0.1408 g AgBr.

C₁₄H₈Br₂O₄. Ber. C 42.01, H 2.62, N 39.98.

Gef. » 42.23, » 2.61, » 39.74.

Die Säure löst sich spielend in Alkohol und Aether, weniger in Benzol, sehr schwer in Wasser. Aus der Lösung der Säure in der äquivalenten Menge Ammoniak fällt beim Versetzen mit Silbernitrat das Silbersalz in weissen Kryställchen aus; es ist auch in heissem Wasser ausserordentlich schwer löslich.

Die Gewinnung der Säure aus der *p,p'*-Diamidodiphensäure gestaltet sich ganz ähnlich wie diejenige vom 2.7-Dibrom- aus 2.7-Diamido-Phenanthrenchinon (vergl. die vorhergehende Seite). Das Digeriren des Reactionsproduktes mit Kalilauge unterbleibt hier. Man befreit

¹⁾ Vergl. die vorhergehende Abhandlung.

das Präparat zunächst von entstandenem Harz durch Umlösen aus Soda und krystallisiert es dann so oft aus 50-prozentigem Weingeist um, bis der Schmelzpunkt constant bleibt. Begreiflicher Weise wird hierbei nur eine geringe Ausbeute erzielt.

2.7-Dibrom-phenanthrophenazin, $\text{Br.C}_6\text{H}_3.\text{C:N} > \text{C}_6\text{H}_4$,
 $\text{Br.C}_6\text{H}_3.\text{C:N}$

wird ebenso bereitet wie das 2-Bromphenanthrophenazin und durch Auskochen mit Alkohol gereinigt. Bildet gelblichgrüne Nadelchen vom Schmp. 294—295°.

0.2217 g Sbst.: 13.4 ccm N (15°, 721 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{N}_2$. Ber. N 6.40. Gef. N 6.70.

2.7-Dibromphenanthrenchinon-monoxim, in der bekannten Weise dargestellt und durch Auskochen mit Alkohol gereinigt, bildet gelbrothe Nadeln und schmilzt bei 229—230° unter Zersetzung.

0.4074 g Sbst.: 12.2 ccm N (12°, 743 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_7\text{Br}_2\text{O}_3\text{N}$. Ber. N 3.68. Gef. N 3.42.

2.7-Dibromphenanthrenchinon-monimid, entsteht ganz analog dem 2-Bromphenanthrenchinonmouimid durch 1—2-tägiges Digeriren des 2.7-Dibromphenanthrenchinons mit alkoholischem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur. Es krystallisiert aus Benzol in langen, rothbraunen Nadeln, die unter Erweichen von 225° ab bei 231—232° unter Zersetzung schmelzen.

$\text{C}_{14}\text{H}_7\text{Br}_2\text{ON}$. Ber. N 3.85. Gef. N 4.03.

Das Imid löst sich in kalter, concentrirter Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe, die Lösung wird beim Erwärmen rothbraun.

2.7-Tetrabrom-phenanthrazin, $\text{Br.C}_6\text{H}_3.\text{C.N.C.C}_6\text{H}_3.\text{Br}$,
 $\text{Br.C}_6\text{H}_3.\text{C.N.C.C}_6\text{H}_3.\text{Br}$

Die Verbindung wird erhalten durch 10-stündiges Erhitzen des 2.7-Dibromphenanthrenchinons mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 140—150°. Der Verlauf der Reaction ist ähnlich wie beim 2-Bromphenanthrenchinon zu deuten.

Das Tetrabromphenanthrazin hat in allen Eigenschaften grosse Aehnlichkeit mit dem Dibromphenanthrazin, nur zeigt es noch geringere Löslichkeit als dieses. Aus sehr viel heissem Nitrobenzol krystallisiert es in mikroskopischen Nadelchen, die makroskopisch als hellgelbe Flocken erscheinen. Dieselben schmelzen noch nicht bei 350°.

0.5931 g Sbst.: 21.83 ccm N (22°, 743 mm). — 0.8780 g Sbst.: 0.4112 g AgBr.

$\text{C}_{28}\text{H}_{12}\text{Br}_4\text{N}_2$. Ber. C 45.97, H 4.02.
Gef. » 46.15, » 4.16.

Stuttgart, Technische Hochschule.