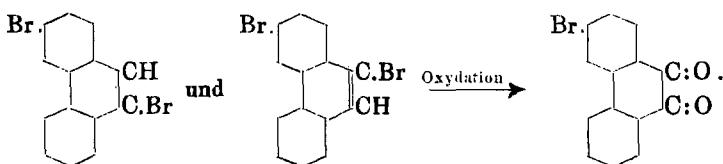


558. Julius Schmidt und Gustav Ladner:
Ueber das 3-Bromphenanthrenchinon und seine Abkömmlinge.
(Studien in der Phenanthrenreihe. XIV. Mittheilung.)

(Eingegangen am 1. October 1904.)

Bei der Bromirung des Phenanthrens in siedender Chloroformlösung erhielten wir ein Gemenge von Bromverbindungen, aus dem sich ein Dibromphenanthren vom Schmp. 146° isoliren liess¹⁾), dessen Constitution bisher nicht bekannt war. Es liefert bei der Oxydation 3-Bromphenanthrenchinon, enthält also die Bromatome an den Stellen 3.9 oder 3.10.



Die Darstellung des 3-Bromphenanthrenchinons gestaltet sich demnach folgendermaassen:

In die am Rückflusskühler siedende Lösung von 6 g 3.9- oder 3.10-Dibromphenanthren in 200 ccm Eisessig trägt man allmählich eine concentrirte, wässrige Lösung von 5 g Chromsäure ein. Nach jedesmaligem Zusatz des Oxydationsmittels tritt lebhaftes Aufkochen und Entwicklung von Bromdämpfen ein. Man kocht, wenn alle Chromsäure eingetragen ist, die Flüssigkeit noch etwa 30 Minuten lang und giesst sie hierauf in Wasser. Das sich ausscheidende Chinon wird durch Umkristallisiren aus Eisessig gereinigt.

Es bildet gelbbraune, glänzende Nadeln vom Schmp. 268°.

0.1589 g Sbst.: 0.3398 g CO₂, 0.0366 g H₂O. — 0.1700 g Sbst.: 0.1122 g AgBr.

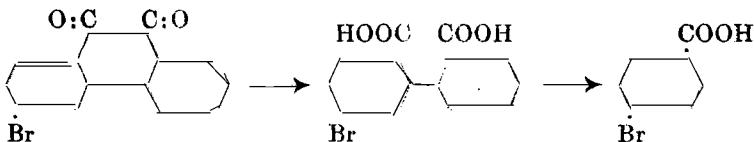
C₁₄H₇BrO₂. Ber. C 58.53, H 2.45, Br 27.86.
Gef. » 58.33, » 2.58, » 28.09.

Die Verbindung löst sich bei gewöhnlicher Temperatur schwer in Methyl-, Aethyl-Alkohol, Aether, Eisessig, leichter in Benzol und Chloroform. Von kalter, concentrirter Schwefelsäure wird sie mit schwarzbrauner Farbe aufgenommen, aus der Lösung scheidet sie sich beim Verdünnen mit Wasser unverändert ab.

Der Constitutionsbeweis für das 3-Bromphenanthrenchinon wurde durch Abbau desselben vermittelst Oxydation geliefert. Man erhält durch Einwirkung von Kaliumbichromat und Schwefel-

¹⁾ Man vergleiche die nachfolgende Abhandlung.

säure zunächst *m*-Bromdiphensäure, die sich mit Hülfe von Kaliumpermanganat weiter zu *p*-Brombenzoësäure abbauen lässt:



Die *m*-Bromdiphensäure wird aus dem 3-Bromphenanthrenchinon nach der gleichen Vorschrift bereitet, wie sie für die Gewinnung der *p*-Bromdiphensäure gegeben wurde¹⁾. Man befreit die rohe Säure durch Lösen in Soda von eventuell unverändert gebliebenem Bromphenanthrenchinon und krystallisiert sie nach dem Fällen mit verdünnter Schwefelsäure aus Weingeist um. Sie bildet weisse Nadeln und schmilzt bei 257° unter Zersetzung.

0.1897 g Sbst.: 0.3625 g CO₂, 0.0516 g H₂O. — 0.2304 g Sbst.: 0.1349 g AgBr.

C₁₄H₉BrO₄. Ber. C 52.84, H 2.82, Br 24.91.

Gef. » 52.12, » 3.04, » 24.93.

Zur Ueberführung in *p*-Brombenzoësäure wurde die siedend heisse Lösung von 2 g *m*-Bromdiphensäure in 2 Liter 3-procentiger Schwefelsäure so lange mit Kaliumpermanganatlösung versetzt, bis dieselbe nicht mehr entfärbt wurde. Die heiss vom ausgeschiedenen Braunstein abfiltrirte Flüssigkeit wurde auf ein kleines Volumen eingeengt. Beim Erkalten der concentrirten Lösung schieden sich weisse Nadeln ab. Dieselben zeigten den Schmp. 251° und auch alle sonstigen Eigenschaften der *p*-Brombenzoësäure.

0.1040 g Sbst.: 0.1600 g CO₂, 0.0228 g H₂O.

C₇H₅BrO₂. Ber. C 41.80, H 2.49.

Gef. » 41.95, • 2.44.

3-Bromphenanthrenchinon-monoxim erhält man nach der bekannten Darstellungsweise in feinen, hellgelben Nadeln, die bei 198° schmelzen.

0.2154 g Sbst.: 9.2 ccm N (16°, 742 mm).

C₁₄H₉BrO₂N. Ber. N 4.63. Gef. N 4.49.

3-Bromphenanthrophenazin, $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}:\text{N} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_4$,
Br.C₆H₃.C:N

wird ebenso bereitet wie die in den vorstehenden Abhandlungen erwähnten Phenazinderivate und bildet gelbe Nadeln vom Schmp. 249°.

0.1840 g Sbst.: 13.80 ccm N (29°, 745 mm).

C₂₀H₁₁BrN₂. Ber. N 7.81. Gef. N 8.03.

Stuttgart, Technische Hochschule.

¹⁾ Man vergleiche S. 3566 der vorletzten Abhandlung.