

559. Julius Schmidt und Gustav Ladner:
 Ueber Brom- und Brom-nitro-Derivate des Phenanthrens.
 (Studien in der Phenanthrenreihe. XV. Mittheilung.)

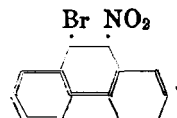
(Eingegangen am 1. October 1904.)

Die Darstellung von Nitrophenanthrenen durch directe Einwirkung von Salpetersäure auf Phenanthren ist wegen der leichten Verharzung, die hierbei eintritt, schwierig. Aus diesem Grunde schien es uns von Bedeutung, genauere Kenntniss darüber zu erlangen, ob und an welchen Stellen sich Nitrogruppen in die Bromphenanthrene einführen lassen, und ob aus den resultirenden Bromnitrophenanthrenen die Bromatome entfernt und so Nitro- beziehungsweise Amido-Phenanthrene gewonnen werden können. Hand in Hand mit dieser Untersuchung ging dann das Studium von Bromphenanthrenen selbst. Als die wesentlichsten Ergebnisse, die wir bisher bei den noch nicht vollständig abgeschlossenen Versuchen erhalten haben, führen wir folgende an:

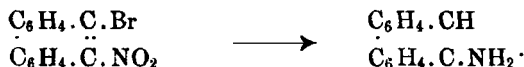
1. Eine neue Methode zur Gewinnung des von J. Schmidt und M. Strobel¹⁾ näher studirten 10-Amidophenanthrens;

2. Constitutionsaufklärung von bereits bekannten Brom- und Brom-nitro-Substitutionsproducten des Phenanthrens;

1. Ueber das 9.10-Brom-nitro-phenanthren,



Beim Erwärmen des nach Hayduck²⁾ leicht zugänglichen 9-Bromphenanthrens mit concentrirter Salpetersäure entsteht ein 9-Brom-nitrophenanthren, welches zuerst von Anschütz³⁾ dargestellt worden ist. J. Schmidt und A. Kämpf⁴⁾ haben nachgewiesen, dass in demselben die Nitrogruppe nicht an Stelle 3 haftet, und A. Werner⁵⁾ hat die Vermuthung ausgesprochen, dass sie die Stellung 10 einnehme. Wir konnten nun nachweisen, dass das Letztere thatsächlich der Fall ist, und dass in der Verbindung das 9.10 Brom-nitro-phenanthren vorliegt. Sie geht nämlich bei der Reduction insbesondere mit Zinnchlorür in das 10-Amidophenanthren über.



¹⁾ Diese Berichte 34, 1461 [1901]; 36, 2510 [1903].

²⁾ Ann. d. Chem. 167, 181 [1873].

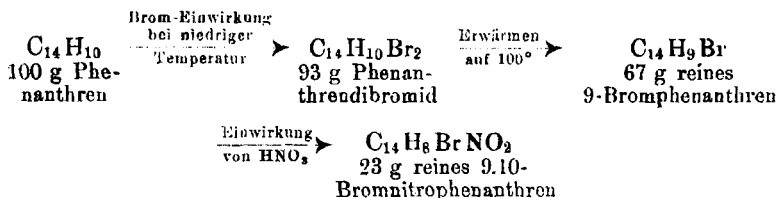
³⁾ Diese Berichte 11, 1218 [1878].

⁴⁾ Diese Berichte 35, 3121 [1902].

⁵⁾ Ann. d. Chem. 321, 335 [1902].

Während im 9-Bromphenanthren das Brom ausserordentlich fest gebunden ist¹⁾, lässt es sich nach Eintritt einer Nitrogruppe in das Molekül spielend leicht gegen Wasserstoff austauschen. Es war demzufolge überhaupt nicht möglich, das 9.10-Bromnitrophenanthren unter Erhaltung des Bromatoms im Molekül zu reduciren und zum 9.10-Bromamidphenanthren zu gelangen.

Bei der Darstellung des 9.10-Brom-nitro-phenanthrens, die durch das Schema²⁾



wiedergegeben wird, konnten wir an den bereits bestehenden Vorschriften einige Abänderungen anbringen, die uns vortheilhaft erschienen und die man in der demnächst erscheinenden Dissertation von G. Ladner, beschrieben findet.

Trotzdem lässt, wie aus obigen Zahlen ersichtlich ist, die schliessliche Ausbeute an reinem 9.10-Bromnitrophenanthren viel zu wünschen übrig.

Wir haben die Nitrirung des 9-Bromphenanthrens zunächst durch Erhitzen desselben in Eisessiglösung mit Salpetersäure nach den Angaben von Anschütz³⁾ durchgeführt. Alsdann fanden wir, dass sie auch mittels Stickstoffdioxyd gelingt. Zu diesem Zweck leitet man in die mit Eis gekühlte Lösung von 10 g 9-Bromphenanthren in 300 ccm Benzol Stickstoffdioxyd (bereitet durch Erhitzen von entwässertem Bleinitrat) in lebhaftem Strom ein. Die mit dem Gas gesättigte Lösung wird ca. 12 Stunden, in Eis gut verpackt, sich selbst überlassen. In dieser Zeit scheiden sich 0.5–1 g reines 9.10-Bromnitrophenanthren ab. Das Filtrat von demselben wird wiederholt mit Sodalösung, dann mit Wasser durchgeschüttelt, über frisch geglühtem Natriumsulfat getrocknet und auf ein kleines Volumen eingeeengt. Es scheiden sich noch ca. 6 g sehr unreines Bromnitrophenanthren (Schmp. ca. 150–160°) ab. Die Reinigung desselben durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Eisessig ist so verlustreich, dass dieses Verfahren vor dem obengenannten keinen Vortheil bietet.

¹⁾ Man vergl. J. Schmidt und M. Strobel, diese Berichte 36, 2510 [1903].

²⁾ Die beigefügten Zahlen zeigen die durchschnittlichen Ausbeuten an, wie sie sich aus einer Reihe von Versuchen ergaben haben.

³⁾ Hierauf bezieht sich auch die vorstehend angegebene Ausbeute.

Das auf die eine oder andere Art bereitete 9.10-Bromnitrophenanthren bildet in vollkommen reinem Zustande hellgelbe Nadeln und schmilzt¹⁾ scharf bei 206—207°.

0.2557 g Sbst.: 0.5207 g CO₂, 0.0642 g H₂O. — 0.2877 g Sbst.: 9.8 ccm N (10°, 745 mm). — 0.2383 g Sbst.: 0.1467 g AgBr.

C₁₄H₈BrNO₂. Ber. C 55.63, H 2.65, N 4.65, Br 26.49.

Gef. » 55.54, » 2.81, » 4.69, » 26.20.

Es löst sich leicht in Benzol, Chloroform, weniger leicht in Aether, Alkohol, Eisessig, Schwefelkohlenstoff, und wird am besten aus Eisessig umkrystallisirt.

Die

Ueberführung des 9.10-Brom-nitro-phenanthrens in
10-Amido-phenanthren

gestaltet sich folgendermaassen.

In die am Rückflusskühler siedende Lösung von 5 g reinem 9.10-Bromnitrophenanthren in 300 ccm Eisessig wird allmählich eine Lösung von 18.3 g krystallisirtem Zinnchlorür (5 Mol.) in 20 ccm concentrirter Salzsäure eingetragen. Die gelbe Flüssigkeit färbt sich zunächst intensiv roth und wird nach 2-stündigem Erhitzen vollständig farblos. Man engt dieselbe auf ein Drittel ihres Volumens ein, lässt erkalten und saugt das ausgeschiedene Zinndoppelsalz des 10-Amidophenanthrens scharf ab. Dasselbe wird sogleich mit überschüssigem, verdünntem Ammoniak fein verrieben. Dem Gemenge von Zinnhydroxyd und 10-Amidophenanthren wird das Letztere durch Extraction mit Alkohol im Soxhlet'schen Extractiionsapparat entzogen. Man fällt es aus der alkoholischen Lösung durch Zusatz des 3—4-fachen Volumens Wasser und reinigt es durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Kochen mit Thierkohle.

Man erhält so 3—3.5 g 10-Amidophenanthren, das den Schmp. 137—138° und auch alle sonstigen Eigenschaften zeigt, welche früher von J. Schmidt und M. Strobel²⁾ angeführt wurden.

0.3047 g Sbst.: 18.57 ccm N (12°, 740 mm).

C₁₄H₁₁N. Ber. N 7.25. Gef. N 7.04.

Versuche zur Reduction des 9.10-Bromnitrophenanthrens mit der berechneten Menge Zinnchlorür, mit Zinkstaub und Essigsäure, mit alkoholischem Schwefelammonium lieferten ebenfalls 10-Amido- und nicht das gewünschte 9-Brom-10-amidophenanthren³⁾.

¹⁾ Schwabacher, Inaug.-Dissertation Zürich 1901, S. 39 und 44, giebt 194—195° an.

²⁾ Diese Berichte 34, 1461 [1901]; 36, 2510 [1903].

³⁾ Bei Anwendung nur der für die Reduction der NO₂- zur NH₂-Gruppe berechneten Menge Zinnchlorür bleibt dementsprechend wegen Mangels an Reduktionsmittel ein Theil Bromnitrophenanthren unverändert.

II. Ueber das 10-Nitrophenanthren-dibromid,

In der Absicht, das 9.10-Bromnitrophenanthren aus dem 10-Nitrophenanthren zu erhalten und so einen weiteren Constitutionsbeweis zu erbringen, studirten wir die Einwirkung von Brom auf das Letztere. Es ist schon früher von J. Schmidt und M. Strobel¹⁾ nachgewiesen worden, dass das 10-Nitrophenanthren im Gegensatz zum Phenanthren²⁾ kein Brom addirt, wenn man seine Lösung in Schwefelkohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur mit Brom versetzt. Wohl aber erfolgt diese Addition unter den nachfolgenden Bedingungen.

3 g 9-Nitrophenanthren werden mit 3 g Brom und 15 ccm Wasser 8 Stunden lang im geschlossenen Rohre im Wasserbade erhitzt. Am Boden des Rohres setzt sich das Reactionsproduct in Gestalt eines Oeles ab, das zu einem dunkel gefärbten Klumpen erstarrt. Derselbe wird zur Entfernung von überschüssigem Brom mit schwefliger Säure verrieben und alsdann aus Eisessig umkrystallisirt. Ausbeute ca. 4 g.

Die Verbindung bildet glänzende, gelbe Blätter und schmilzt bei 81—82°.

0.3146 g Sbst.: 0.5051 g CO₂, 0.0700 g H₂O. — 0.3917 g Sbst.: 0.3865 g AgBr. — 0.2887 g Sbst.: 9.6 ccm N (13°, 745 mm).

C₁₄H₉NO₂Br₂. Ber. C 43.88, H 2.35, N 3.67, Br 41.76.

Gef. » 43.79, » 2.48, » 3.84, » 41.99.

Die Annahme, dass das Brom sich an die Brückenbindung addirt und nicht an einer anderen Stelle den Phenanthrenkern substituirt hat, wird ausser durch die Analysenresultate durch das Verhalten der Verbindung bei der Oxydation gestützt. Sie wird nämlich nicht angegriffen, wenn man sie in Eisessiglösung mit Chromsäure erhitzt. Das Verhalten des Phenanthrens, sowie zahlreicher Substitutionsderivate desselben lehrt aber, dass in allen Fällen, in denen die »Brückenbindung« intact erhalten ist, bei der Oxydation entweder Chinonbildung oder weitergehende Oxydation eintritt. Es muss also bei Einwirkung von Brom auf 10-Nitrophenanthren die Brückenbindung gelöst, d. h. das Brom an den Stellen 9 und 10 addirt worden sein.

III. Ueber das 3.9- oder das 3.10-Dibrom-phenanthren.

Man erhält die Verbindung folgendermaassen, wenn auch in sehr geringer Ausbeute:

¹⁾ Diese Berichte 36, 2511 [1903].

²⁾ Hayduck, Ann. d. Chem. 167, 177 [1873].

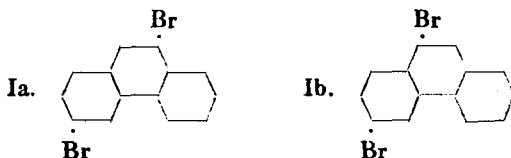
50 g reines Phenanthren werden in 150 ccm Chloroform gelöst, die am Rückflusskühler siedende Flüssigkeit¹⁾ wird allmählich mit einer Lösung von 89 g Brom (4 Atomen) in 150 ccm Chloroform versetzt. Nach jedesmaligem Bromzusatz findet lebhaftere Reaction statt, sodass Bromwasserstoff in Strömen entweicht. Die Reaction ist nach ca. 5 Stunden beendet. Zur Entfernung von überschüssigem Brom wird die Chloroformlösung mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, dann über Chlorcalcium getrocknet und eingedunstet. Aus dem Abdampfückstand, der zunächst eine syrupartige Flüssigkeit darstellt, scheiden sich beim Stehen an kühlem Orte gewöhnlich innerhalb 16—20 Stunden weisse Nadeln ab, die abgesogen und so lange aus Alkohol fractionirt umkrystallisirt werden, bis sie scharf bei 146° schmelzen²⁾. Ausbeute ca. 1—2 g.

0.1980 g Sbst.: 0.3622 g CO₂, 0.0473 g H₂O. — 0.2533 g Sbst.: 0.2828 g Ag Br.

C₁₄H₈Br₂. Ber. C 50.00, H 2.39, Br 47.61.

Gef. » 49.89, » 2.66, » 47.51.

Der Constitutionsbeweis für die Verbindung ist aus der vorhergehenden Abhandlung ersichtlich. Es haftet eines der beiden Bromatome an Stelle 3, das zweite an der Brücke des Phenanthrenkernes. Die Verbindung kann demnach 3.9- oder 3.10-Dibromphenanthren sein (Formel Ia oder Ib), und es liess sich bisher zwischen diesen beiden Möglichkeiten keine Entscheidung treffen.



Es sei noch bemerkt, dass ein Dibromphenanthren vom Schmp. 146° in der Literatur bereits erwähnt ist³⁾.

Stuttgart, Technische Hochschule.

¹⁾ Dieselbe darf nicht von der Sonne direct beschienen werden.

²⁾ Aus den alkoholischen Mutterlaugen lässt sich eine Verbindung isoliren, die in weissen Blättchen krystallisirt und bei ca. 123° schmilzt. Die Untersuchung derselben ist noch nicht abgeschlossen.

³⁾ Diese Berichte 11, 170 [1878]; 37, 3027 [1904]. Ann. d. Chem. 321, 330 [1902].