

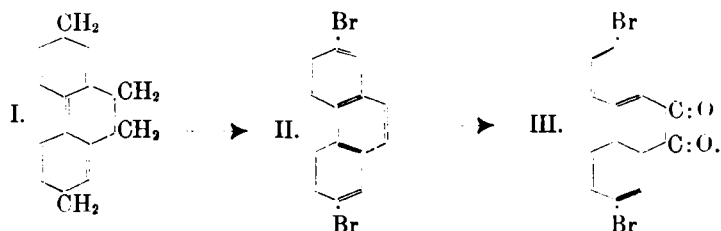
659. Julius Schmidt und Robert Mezger: Über 2,7-Dibromphenanthren und 2,7-Dibromphenanthrenchinon.

[Studien in der Phenanthrenreihe. XXII. Mitteilung ¹⁾.]

(Eingegangen am 4. November 1907.)

Die Einwirkung von Brom auf das in der XXI. Mitteilung beschriebene α -Tetrahydrophenanthren (I) ergab ein Dibromphenanthren (II) vom Schmp. 199—200°, das bisher nicht bekannt war. Es ist uns gelungen, die Konstitution dieser Verbindung aufzuklären; sie liefert nämlich bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung ein Dibromphenanthrenchinon, welches, wie ein genauer Vergleich zeigte, sich identisch erwies mit dem 2,7-Dibromphenanthrenchinon (III), das J. Schmidt und Junghans²⁾ früher beschrieben haben.

Somit liegt in dem Dibromphenanthren vom Schmp. 199—200° das 2,7-Dibromphenanthren vor, und die eben geschilderten Reaktionen sind durch das Schema wiederzugeben:



Wir benutzten das 2,7-Dibromphenanthrenchinon, um eine Frage weiter zu studieren, welche neuerdings durch Arbeiten von J. Schmidt und Söll³⁾ aufgeworfen worden ist, und den Zusammenhang zwischen Konstitution und Körperfarbe bei Phenanthrenchinonabkömmlingen zum Gegenstand hat.

¹⁾ Die 21 früheren Mitteilungen finden sich diese Berichte **33**, 3251 [1900]; **34**, 1461, 3531 [1901]; **35**, 3117, 3129 [1902]; **36**, 2508, 3730, 3734, 3738, 3745 [1903]; **37**, 3556, 3558, 3567, 3571, 3573, 4402 [1904]; **38**, 3733, 3737 [1905]; **39**, 3891 [1906]; **40**, 2454, 4240 [1907].

²⁾ J. Schmidt und Junghans, diese Berichte **35**, 3517 [1904].

³⁾ J. Schmidt und Söll, diese Berichte **40**, 2454, 4257 [1907]. H. Stobbe hat (diese Berichte **40**, 3383 [1907]) an der Chrysoketoncarbonsäure gezeigt, daß mit der Umwandlung der Ketodoppelbindung in die Imin-doppelbindung Farbaufhellung verbunden ist. Ein Hinweis auf diese Arbeit von Stobbe gehört in die Abhandlung von J. Schmidt und J. Söll, diese Berichte **40**, 4257 [1907], und zwar zu dem Passus »oder, wie man sich auch ausdrücken kann...« auf S. 4258; er ist daselbst aus Versehen weggeblieben, wie ich hier berichtigend bemerken möchte.

J. Schmidt.

Schmidt und Söll haben gefunden, daß das gelbe Phenanthrenchinondioxim vollkommen farblose Abkömmlinge liefert, wenn man den Wasserstoff in den Oximidogruppen durch Acetyl-, durch Benzoyl- oder durch Methylgruppen ersetzt, oder wenn man es durch Abspaltung von Wasser in das innere Anhydrid, das Phenanthrofurazan, überführt. Es war von Interesse, auch das Dioxim des 2.7-Dibromphenanthrenchinons in gleicher Richtung wie das Phenanthrenchinondioxim zu untersuchen.

Nachfolgende Zusammenstellung gibt über die erhaltenen Resultate sogleich Aufschluß. Es ist:

$C_6H_4.C:O$	$Br.C_6H_3.C:O$
$C_6H_4.C:O$	$Br.C_6H_3.C:O$
Phenanthrenchinon, rötlichbraun.	2.7-Dibromphenanthrenchinon, feurig ziegelrot.
V.	
$C_6H_4.C:N.OH$	$Br.C_6H_3.C:N.OH$
$C_6H_4.C:N.OH$	$Br.C_6H_3.C:N.OH$
Phenanthrenchinondioxim, gelb.	2.7-Dibromphenanthrenchinondioxim, hellockergelb.
VI.	
$C_6H_4.C:N.O.COCH_3$	$Br.C_6H_3.C:N.O.COCH_3$
$C_6H_4.C:N.O.COCH_3$	$Br.C_6H_3.C:N.O.COCH_3$
Diacetyläther des Phenanthren- chinondioxims, farblos.	Diacetyläther des 2.7-Dibrom- phenanthrenchinondioxims, leuchtend gelb.
VII.	
$C_6H_4.C:N \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} O$	$Br.C_6H_3.C:N \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} O$
$C_6H_4.C:N \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} O$	$Br.C_6H_3.C:N \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} O$
Phenanthrofurazan, farblos.	2.7-Dibromphenanthrofurazan, farblos.

Also auch hier erhält man aus einer gelbgefärbten chinoiden Verbindung durch Abspaltung von Wasser eine Substanz, die den gleichen chinoiden Kern wie die erste enthält, aber vollkommen farblos ist¹⁾.

Andererseits ist es bemerkenswert, daß die Diacetylderivate vom Phenanthrenchinondioxim und vom 2.7-Dibromphenanthrenchinondioxim nicht, wie man nach modernen Theorien erwarten sollte, beide gefärbt sind, vielmehr ist das erstere farblos, das letztere gelb. Da eine konstitutionelle Verschiedenheit im Kern dieser beiden

¹⁾ Man vergleiche auch die ganz neuerdings erschienene Abhandlung von Hantzsch und Glover, diese Berichte 40, 4344 [1907].

Verbindungen nicht anzunehmen ist, liegt also hier der interessante Fall vor, daß ein und derselbe chinoide Kern Veranlassung gibt zur Bildung eines farblosen oder aber eines gefärbten Derivates, je nachdem am Kohlenstoff desselben Wasserstoff oder Brom gebunden ist.

Darstellung des 2.7-Dibrom-phenanthrens.

3.3 g α -Tetrahydrophenanthren werden in 200 ccm Chloroform gelöst und mit einer Lösung von 14.5 g Brom (10 Atome) in 50 ccm Chloroform versetzt. Die alsbald eintretende Reaktion macht sich durch die kräftige Bromwasserstoffabspaltung bemerkbar. Sie ist nach 2-tägigem Stehen der Flüssigkeit noch nicht beendet. Es wird deshalb nach dieser Zeit noch weitere 6 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Nach Entfernen des überschüssigen Broms durch Schütteln der Lösung mit schwefliger Säure und Abdestillieren des Chloroforms hinterbleibt ein schwachbraunes Öl, das alsbald zu einer halbfesten Masse erstarrt. Dieselbe wird in ca. 1/4 l Alkohol in der Siedehitze gelöst. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich zunächst ein Öl aus, das sich am Boden des Becherglases ansammelt. Erst dann krystallisiert bei weiterem, etwa 24-stündigem Stehen das 2.7-Dibromphenanthren aus, und zwar sammelt es sich auf dem Öl und an den Wänden des Becherglases an, so daß es beim nunmehrigen Filtrieren schon mechanisch von der Hauptmenge des Öles getrennt werden kann.

Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol¹⁾ erhält man es in langen, weißen Nadeln vom Schmp. 199—200°. Ausbeute ca. 1 g.

0.2336 g Sbst.: 0.4266 g CO₂, 0.0543 g H₂O. — 0.2169 g Sbst.: 0.2390 g AgBr.

C₁₄H₁₄Br₂. Ber. C 50.00, H 2.39, Br 47.31.
Gef. » 49.81, » 2.60, » 47.01.

Das 2.7-Dibromphenanthren löst sich sehr leicht in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, leicht in Benzol, Toluol und Xylol, weniger leicht in Eisessig und Äther, und schwer in Methyl- und Äthylalkohol. Gegen konzentrierte Salpetersäure ist es in der Kälte sowohl wie auch in der Hitze recht beständig. Mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt, geht es mit brauner Farbe in Lösung.

Überführung des 2.7-Dibrom-phenanthrens in 2.7-Dibromphenanthrenchinon.

1 g des 2.7-Dibromphenanthrens wurde in Eisessiglösung unter Erwärmen allmählich mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 2 g Chromsäure versetzt; beim Eingießen der grünen Lösung in Wasser schieden sich ziegelrote Flocken ab, die aus Benzol umkrystallisiert wurden.

¹⁾ Beim Aufarbeiten der alkoholischen Mutterlaugen erhält man geringe Mengen 9-Bromphenanthren.

Man erhält so ziegelrote Nadeln, die im Schmp. 323° und allen übrigen Eigenschaften mit dem 2.7-Dibromphenanthrenchinon von J. Schmidt und E. Junghans übereinstimmen.

Zur weiteren Identifizierung wurde dasselbe noch durch Erhitzen mit *o*-Phenylendiaminchlorhydrat in alkoholischer Suspension in das 2.7-Dibrom-phenanthrophenazin übergeführt. Auch diese Verbindung zeigt im Schmp. 295—297° und den sonstigen Eigenschaften vollkommene Identität mit dem von Schmidt und Junghans beschriebenen Präparat.

Damit ist der Konstitutionsbeweis für das oben angeführte 2.7-Dibromphenanthren mit aller Sicherheit erbracht.

2.7-Dibromphenanthrenchinon-dioxim (Formel V, S. 4561).

Die Verbindung läßt sich nach der von J. Schmidt und Söll¹⁾ neuerdings angegebenen Methode bequem herstellen.

6 g fein pulverisiertes 2.7-Dibromphenanthrenchinon werden in 3 l absolutem Alkohol aufgenommen und mit 10.5 g fein pulverisiertem, in wenig Alkohol aufgeschlämmtem Bariumcarbonat versetzt. Zu der am Wasserbade unter Rückfluß siedenden Flüssigkeit fügt man allmählich unter Umschütteln eine konzentrierte, wäßrige Lösung von 15 g Hydroxylaminchlorhydrat. Die Reaktion ist in etwa 8—9 Stunden beendigt, und die Farbe der Flüssigkeit geht dabei von ziegelrot in hellgelb über.

Die Lösung wird siedend heiß von ungelöst gebliebenen Bariumverbindungen abfiltriert und auf ca. 1½ l eingeengt. Beim Erkalten der so konzentrierten Flüssigkeit scheidet sich sehr reines Dioxim ab. Aus der Mutterlange von diesem erhält man nach dem Einengen auf ca. 200 ccm eine zweite Krystallisation von weniger reinem Dioxim. Es ist meistens mit Krystallen von Hydroxylaminchlorhydrat durchsetzt, von dem es durch Waschen mit Wasser leicht befreit werden kann.

Die Gesamtausbeute an Dioxim beträgt 6.2 g. Es läßt sich durch Umkrystallisieren aus Alkohol leicht reinigen, bildet hell- oder ocker-gelbe Nadeln und schmilzt bei 290° unter Zersetzung.

0.2246 g Sbst.: 13.2 ccm N (16°, 739 mm).

C₁₄H₈N₂O₂Br₂. Ber. N 7.09. Gef. N 6.76.

Das Dioxim ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich. Am besten löst es sich noch in Äther und Benzol, weniger gut in Methyl- und Äthylalkohol, fast gar nicht in Chloroform, Eisessig und Schwefelkohlenstoff. Von konzentrierter Schwefelsäure wird es bei gewöhnlicher Temperatur mit weinroter, in der Hitze aber mit gelber Farbe gelöst.

¹⁾ J. Schmidt und Söll, diese Berichte 40, 2454 [1907].

Diacetylderivat des 2.7-Dibrom-phenanthrenchinon-dioxims
(Formel VI, S. 4561).

Man erhält die Verbindung ähnlich wie das Diacetylderivat vom Dioxim des Phenanthrenchinons.

2 g des 2.7-Dibromphenanthrenchinondioxims werden aufs feinste verrieben und in 100 ccm Essigsäureanhydrid suspendiert. In die Suspension wird 70 Stunden lang unter häufigem Umschütteln ein langsamer Strom von sorgfältig getrocknetem Chlorwasserstoff eingeleitet. Das Eintreten der Reaktion ist daran zu erkennen, daß das ursprünglich ockergelbe Produkt immer heller wird, so daß schließlich leuchtend schwefelgelbe Kryställchen vorliegen. Das Produkt wird abfiltriert, mit Eisessig gewaschen, bei 100° getrocknet und ist sogleich analysenrein.

0.2583 g Sbst.: 12.6 ccm N (18°, 737 mm).

$C_{18}H_{12}O_4N_2Br_2$. Ber. N 5.85. Gef. N 5.55.

Der Diacetyläther bildet leuchtend schwefelgelbe Nadeln und schmilzt unter Zersetzung bei 250°. Als besonders bemerkenswert möchten wir hervorheben, daß die Verbindung gelb gefärbt ist und diese Farbe als Körperfarbe auch nach häufigem Umkrystallisieren beibehält.

Das Diacetylderivat des 2.7-Dibromphenanthrenchinondioxims spaltet leicht die Acetylreste ab; schon beim Kochen mit Alkohol unter Zusatz von Tierkohle wird es in das 2.7-Dibromphenanthrenchinondioxim zurückverwandelt.

1 g des Diacetyläthers wurde in ca. 1 l kochendem Alkohol gelöst, die Lösung zeigte zunächst goldgelbe Farbe. Nach Zufügen von wenig Tierkohle wurde 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht, wobei alsbald die Farbe der Lösung von goldgelb in gelbgrün umschlug.

Aus der von der Tierkohle abfiltrierten und auf die Hälfte des Volumens eingedampften Lösung krystallisierten beim Erkalten ockergelbe Nadeln, die alle Eigenschaften und die Zusammensetzung des Phenanthrenchinondioxims zeigten.

0.2246 g Sbst.: 13.2 ccm N (16°, 739 mm).

$C_{14}H_8N_2O_2Br_2$. Ber. N 7.09. Gef. N 6.76.

Das Diacetylderivat ist in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich. Einigermaßen löst es sich in Eisessig, Essigsäureanhydrid und Benzol, weniger gut in Methyl- und Äthylalkohol.

Anhydrid des 2.7-Dibrom-phenanthrenchinon-dioxims. —

2.7-Dibrom-phenanthrofurazan (Formel S. 4561).

Diese Verbindung bildet sich, wenn man versucht, das 2.7-Dibromphenanthrenchinondioxim nach Schotten-Baumann zu benzoylieren.

1 g 2.7-Dibromphenanthrenchinondioxim wurde mit wenig 2-prozentiger Natronlauge zu einer feinen Paste verrieben und dann mit 100 ccm 2-prozen-

tiger Natronlauge und 100 ccm Benzol in eine etwa 500 ccm fassende Stöpsel-
flasche gespült.

Unter fortwährendem Schütteln mit der Schüttelmaschine wurden im Ver-
lauf von etwa 5 Stunden allmählich 15 ccm Benzoylchlorid zugefügt und durch
weiteren Zusatz von 2-prozentiger Natronlauge dafür gesorgt, daß die Flüssig-
keit stets alkalisch blieb.

Ein Teil des Reaktionsproduktes ist in hellgrauen Flocken in der Flüssig-
keit suspendiert und wird abfiltriert. Der Rest findet sich in der Benzol-
schicht, die abgehoben und eingedampft wird. Ausbeute 0.8 g.'

Das Produkt wird durch Umkrystallisieren aus Alkohol unter
Kochen mit Tierkohle gereinigt. Hierbei erhält man zuweilen Lö-
sungen, die zufolge einer Verunreinigung smaragdgrün gefärbt sind.
Das Dioximanhydrid bildet jedoch farblose Nadeln, stimmt hierin mit
Phenanthrenchinondioximanhydrid überein und schmilzt bei 306°.

0.2010 g Sbst.: 0.3302 g CO₂, 0.0323 g H₂O. — 0.2192 g Sbst.: 14.8 ccm
N (21°, 736 mm).

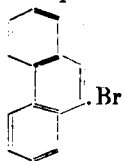
C₁₄H₆N₂Br₂O. Ber. C 44.44, H 1.56, N 7.43.

Gef. » 44.80, » 1.80, » 7.58.

Das 2.7-Dibromphenanthrofurazan ist in den gebräuchlichen Lö-
sungsmitteln schwer löslich; einigermaßen löst es sich in Schwefel-
kohlenstoff, Chloroform, weniger gut in Benzol und Äther, fast gar
nicht in Eisessig, Methyl- und Äthylalkohol. Von konzentrierter
Schwefelsäure wird es in der Kälte mit schwachgrüner Farbe gelöst;
die Farbe der Lösung schlägt beim Erwärmen in rotgelb um. Von
konzentrierter Salpetersäure wird es bei gewöhnlicher Temperatur
nicht angegriffen, dagegen tritt beim Erwärmen mit einem Gemisch
von konzentrierter Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure Ni-
trierung ein.

A n h a n g:

9-Bromphenanthren-pikrat.



.C₆H₂(NO₂)₃.OH.

Trotzdem das 9-Bromphenanthren schon seit langem bekannt ist
und von verschiedenen Forschern bearbeitet wurde, ist bisher nicht
mitgeteilt worden, daß dasselbe leicht ein Additionsprodukt mit Pikrin-
säure liefert, welches bei seiner Charakterisierung gute Dienste leistet.

Man verfährt zur Darstellung desselben folgendermaßen:

Die bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte alkoholische Lösung von 9-
Bromphenanthren wird mit einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten,

alkoholischen Lösung von Pikrinsäure vermischt; beim Stehen der Flüssigkeit im gut verschlossenen Gefäß scheidet sich nach mehreren Stunden das Pikrat in prächtigen, gelben Nadeln ab. Es wird abfiltriert und mit wenig eiskaltem Alkohol gewaschen.

Die Verbindung schmilzt scharf bei 118°, löst sich sehr leicht in Chloroform, leicht in Benzol und Eisessig und ziemlich leicht in Methyl-, Äthylalkohol und Äther.

0.2566 g Sbst.: 0.4623 g CO₂, 0.0599 g H₂O. — 0.2468 g Sbst.: 19.2 ccm N (22°, 741 mm).

C₂₀H₁₂O₇N₃Br. Ber. C 49.36, H 2.48, N 8.66.

Gef. » 49.13, » 2.61, » 8.78.

Stuttgart, Laborat. für Allgemeine Chemie, Techn. Hochschule.

660. Julius Schmidt und Robert Mezger: Über Hydrierung des Fluorens.

(Eingegangen am 7. November 1907.)

Die bei Hydrierungsversuchen am Phenanthren gemachten Erfahrungen, welche wir vor kurzem¹⁾ mitgeteilt haben, ließen es wünschenswert erscheinen, das Verhalten des Fluorens bei Hydrierung unter verschiedenen Bedingungen näher kennen zu lernen.

Hydrierung des Fluorens mit Jodwasserstoff (spez. Gew. 1.96) und Phosphor im Einschlußrohr.

Nr.	Röhren	Angewandt		Phosphor g	Erhitzt		Erhalten	
		Fluoren g	Jodwasserstoff g		Std.	auf o	g	Hydroderivat
1	2	12	14	6	7	150	0	—
2	2	12	21	9	7	175	1.5	Dekahydrofluoren
3	2	12	14	6	7	200	5	»
4	2	6	21	6	7	150	0.4	»
5	3	9	52.5	18	10	175	5.9	»
6	2	12	14	6	7	250	5.2	»
7	2	12	14	6	7	300	4.5	»
8	—	12	21	9	7	150	2.1	»
9	2	6	36 vom spez. Gew. 1.7	7.5	13	250	4.6	»
10	2	7.2	18 vom spez. Gew. 1.7	6	8	250	4.4	»

¹⁾ Diese Berichte 40, 4240 [1907].