

Auch die Oxydation von Thiopyrin¹⁾ zu einem Thiopyrin-trioxyd²⁾, die am elegantesten mit 30-prozentigem Hydroperoxyd in saurer Lösung verläuft, gelingt durch Peressigsäure in wäßriger Lösung rasch und quantitativ.

140. Håkan Sandqvist: Ein neues Dibrom-phenanthren. Bromierung des Phenanthrens in Eisessig.

(Eingegangen am 8. Juni 1915.)

Von den 25 theoretisch möglichen Dibrom-phenanthrenen sind bisher nur vier sicher bekannt. Wird diesen das hier beschriebene neue vom Schmp. 123° zugesellt, so haben wir nun folgende fünf Dibrom-phenanthrene:

Schmp.	Stellung der Bromatome	Literatur ³⁾
113°	10	? Werner, A. 321, 331.
123°	10	? Sandqvist.
146°	10	3 oder 6 Schmidt, B. 35, 3571 [1902].
181—182°	10	9 » » 37, 4404 [1904].
199—200°	2	7 » » 40, 4562 [1907].

Der neue Körper wurde in den Rückständen nach Bromierung von Phenanthren in Eisessig aufgefunden. Die Analyse und der Umstand, daß er beim Reduzieren Phenanthren gab, bewiesen, daß ein Dibromphenanthren vorlag. Bei der Oxydation erhielt ich ein Monobrom-phenanthrenchinon, woraus erhellt, daß das eine Bromatom in der »Brücke« des Phenanthrenmoleküls stehen muß und somit die Stellung 9 oder 10 einnimmt. Das Monobromphenanthrenchinon schmilzt bei 233—234°, es ist jedoch nicht mit dem von Schmidt⁴⁾ beschriebenen 2-Monobromphenanthrenchinon vom Schmp. 233—234° identisch. Dieses gibt nämlich ein Monoxim vom Schmp. 163—164°⁵⁾, jenes ein Monoxim, das bei 213° unter Zersetzung schmilzt. Um völlig sicher zu sein, stellte ich auch das 2-Monobromchinon genau nach Schmidt dar. Das von mir dabei erhaltene Präparat schmolz bei 232—233°, Mischungen der beiden Chinone 20—30° niedriger. Die Farben der beiden Chinone sind auch verschieden. Das 2-Bromchinon ist orangefarben, das neue Bromchinon ist goldgelb mit einem Stich ins Braune und sehr hohem Metallglanz.

¹⁾ A. Michaelis, A. 320, 1.

²⁾ l. c. S. 18.

³⁾ Weitere Literaturangaben findet man in den tabellarischen Übersichten der Phenanthrenderivate von Kunz (1902) und von Sandqvist (1913).

⁴⁾ B. 37, 3558 [1904]. ⁵⁾ Ebenda 3560.

Da noch zwei Isomere bekannt sind, kennt man somit nun sämtliche vier theoretisch mögliche Monobromphenanthrenchinone:

Chinons	Schmelzpunkt des Monoxims	Stellung des Bromatoms	Literatur ¹⁾
126°	—	1 oder 4	Werner, A. 322 , 170.
233—234°	213° Zers.	1 oder 4	Sandqvist.
233—234°	163—164°	2	Schmidt, B. 87 , 3558 [1904].
268°	198°	3	» • 37 , 3571 [1904].

Über die Stellung des Bromatoms in dem neuen Bromchinon kann nichts anderes mit Gewißheit gesagt werden, als daß es die Stellung 2 oder 3 nicht einnimmt, denn das neue Monobromchinon ist ja von den früher bekannten 2- und 3-Monobromphenanthrenchinonen verschieden. Daher bleiben nur die Stellungen 1 und 4 übrig und man kann die Verbindung 1- oder 4-Monobromphenanthrenchinon nennen.

Dasselbe gilt auch für Werners Bromchinon. Welchem von diesen die eine oder andere Konstitution zukommt, muß vorläufig unentschieden gelassen werden.

In der dem neuen Chinon zugrunde liegenden Verbindung, dem 10-2-Dibromphenanthren vom Schmp. 123°, kann somit das nicht in der Brücke stehende Bromatom die Stellungen 1 oder 4 einnehmen, aber auch die mit diesem in dem Chinon gleichwertigen Stellungen 8 oder 5, die in dem einseitig brückensubstituierten Körper nicht mit 1 und 4 gleichwertig sind. Wenn man somit die Stellung des Brückenbromatoms 10 nennt, kann das zweite Bromatom die Stellungen 1, 4, 5 oder 8 einnehmen, die Stellungen 2, 3, 6, 7 und 9 sind ausgeschlossen.

Bromierung von Phenanthren in Eisessig.

Um größere Mengen 10-Bromphenanthren darzustellen, behandelte ich »Phenanthren« von Kahlbaum, Schmp. 95—96°, folgendermaßen mit Brom in Eisessig: 50 g Phenanthren, in etwa 700 ccm Eisessig gelöst, wurden mit 90 g Brom tropfenweise bei gewöhnlicher Temperatur versetzt. Nach einigen Stunden wurde der Niederschlag abfiltriert. Dieser besteht aus feinkrystallinischem Dibromid und einer darüber liegenden späteren Krystallisation von großen Blättern, die gesondert aufgesammelt werden und aus Dibromfluoren (Schmp.

¹⁾ Siehe weiter die soeben erwähnte tabellarische Übersicht von Sandqvist. Kunz erwähnt ein Monobromphenanthrenchinon vom Schmp. 222°, dieses findet man nicht in der von ihm zitierten Dissertation von Ney, dagegen das oben erwähnte Bromchinon vom Schmp. 126°, welchem dort der Schmp. 129° erteilt wird.

163°) bestehen. Zu der Mutterlauge wurden darauf noch 50 g Phenanthren zugesetzt, die in 300 ccm lauwarmem Eisessig gelöst waren, und die Bromierung jetzt mit nur 75 g Brom vorgenommen. Dies wurde mit immer geringeren Mengen neuen Eisessigs (300—70 ccm) und Brom (90—60 g) noch achtmal wiederholt, somit insgesamt 500 g Phenanthren verarbeitet. In dieser Weise gelang es, unter verhältnismäßig geringem Aufwand an Lösungsmittel (insgesamt 1800 ccm) und Brom (680 g) eine ziemlich gute Ausbeute von Phenanthrendibromid zu erzielen, das durch Erwärmen in 520 g rohes 10-Bromphenanthren übergeführt wurde. Dies entspricht einer Ausbeute von 72%. Die hauptsächlich Dibromfluoren enthaltende Krystallisation wog 87 g. Das 10-Bromphenanthren kann nach Destillation im Vakuum am besten durch Umkrystallisieren aus Äther gereinigt werden.

Von den Nebenprodukten bei dieser Reinigung wurden weitere Mengen Dibromfluoren und das schon von Hayduck¹⁾ erwähnte dunkelgefärbte (rotbraune), ziemlich leichtflüssige Öl isoliert, dessen Zusammensetzung genau mit der eines Monobromphenanthrens übereinstimmt, und das bei der Oxydation ein Gemisch von Chinonen gibt.

Aus der von Brom stark gefärbten Eisessig-Mutterlauge hatte sich nach mehreren Monaten eine feste Substanz ausgeschieden, die in Benzol sehr leicht löslich war. Durch fraktionierte Krystallisation in Benzol konnten als schwer löslicherer Körper einige Gramm des so gleich zu besprechenden Dibromphenanthrens, als leicht löslicherer ein Öl erhalten werden. Dieses Öl wurde auch neben Anthrachinon²⁾ aus einem mit Wasser aus der Eisessiglösung gefällten butterähnlichen Körper erhalten. Die Zusammensetzung dieses heller rotbraunen und sehr zähen Öles entsprach ziemlich genau der eines Dibromphenanthrens. Bei der Oxydation wurde eine Mischung von Chinonen erhalten.

10,?-Dibrom-phenanthren.

Über die Konstitution dieser Verbindung siehe oben. Sie ist leicht löslich in Benzol, schwer löslich in Eisessig und Alkohol und krystallisiert in farblosen Nadeln, die bei 123° schmelzen. Sie ist insofern wie viele andere Phenanthrenderivate dimorph. Wenn ihre Schmelze bei gewöhnlicher Temperatur erstarrt, so hat die feste Substanz einen niedrigeren Schmelzpunkt. Setzt man die Schmelzpunktprobe bei niedriger Temperatur in das Temperaturbad ein und erhitzt, so kommt dieser niedrigere Schmelzpunkt nicht zum Vorschein, die

¹⁾ A. 167, 182 [1873].

²⁾ Vergl. Werner, A. 321, 332 [1902].

Substanz schmilzt bei 123° . Setzt man dagegen die erstarrte Substanz in ein Bad von z. B. 120° oder 110° , so schmilzt sie. Durch Ausprobieren bei immer niedrigeren Temperaturen wurde der Schmelzpunkt der labilen Form bei etwa 106° gefunden.

Beim Schmelzen mit Kali (250°) gibt das Dibromphenanthren einen bromfreien, phenolartigen Körper, der wegen Mangels an Material nicht näher untersucht werden konnte. Beim mehrstündigen Kochen mit alkoholischem Ammoniak und Zinkstaub entsteht Phenanthren.

0.1989 g Subst.: 0.3663 g CO_2 , 0.0434 g H_2O , 0.0947 g Br. — 0.2605 g Subst.: 0.4769 g CO_2 , 0.0571 g H_2O , 0.1240 g Br.

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Br}_2$. Ber. C 50.0, H 2.4, Br 47.6.

* Gef. » 50.2, 49.9, » 2.4, 2.5, » 47.6, 47.6.

Eine Pikrinsäureverbindung konnte weder in Alkohol noch in Benzol erhalten werden.

1- oder 4-Monobrom-phenanthrenchinon.

1.25 g Dibromphenanthren vom Schmp. 123° wurden in 100 ccm Eisessig gelöst und zu der heißen Lösung allmählich 1.5 g Chromsäure gesetzt. Dann wurde noch 5—10 Minuten gekocht. Beim Abkühlen krystallisierte das Chinon schon fast rein. Aus Eisessig umkrystallisiert, stellt es eine goldgelbe, etwas braune und stark metallglänzende Masse von stark verfilzten, breiten Nadeln oder langen Blättern dar. Schmp. 233 — 234° .

0.1554 g Subst.: 0.3315 g CO_2 , 0.0350 g H_2O , 0.0438 g Br.

$\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2\text{Br}$. Ber. C 58.5, H 2.5, Br 27.9.

Gef. » 58.2. » 2.5, » 28.2.

1- oder 4-Monobrom-phenanthrenchinon-9- oder -10-monoxim.

0.55 g fein gepulvertes Chinon wurden mit einer Lösung von 0.25 g Hydroxylamin-chlorhydrat in 25—30 ccm Alkohol eine Stunde unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen krystallisierten 0.4 g des Monoxims, das schon rein war. Aus Alkohol, worin es schwer löslich ist, umkrystallisiert, bildete es eine mussivgoldähnliche Masse kleiner Krystallblätter, die bei 213° unter Zersetzung schmelzen.

0.1896 g Subst.: 7.8 ccm N (18° , 756 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{NO}_2\text{Br}$. Ber. N 4.6. Gef. N 4.8.

Universitätslaboratorium Upsala.