

Zusammenfassung

Das bei der Behandlung von Δ^2 -Cyclopentenyl-acetonoxim mit Zinkstaub in Eisessig als Nebenprodukt entstehende *Amin E* ist *3-Methyl-2-azabicyclo-[3,3,0]-octen-(2, bzw. 3)* und besitzt nicht die in der 1. Mitteilung dieser Reihe angenommene Struktur eines tricyclischen primärenamins. In diesem Sinne erleiden auch die früher angegebenen Konstitutionsformeln von Derivaten desamins E eine Änderung.

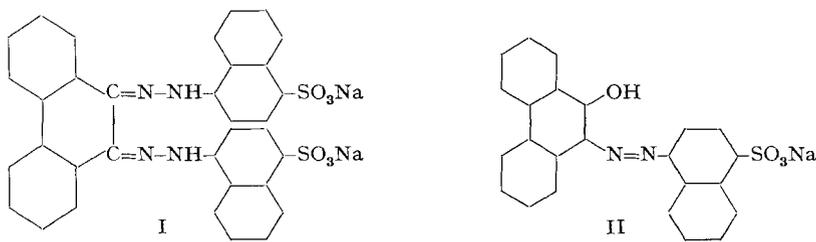
Forschungsabteilung der SIEGFRIED AG., Zofingen

8. Über die Konstitution des Phenanthrenrots

von M. Kamel und R. Wizinger

(26. XI. 58)

In den Farbstofftabellen von G. SCHULTZ (7. Auflage, Leipzig, 1931) wird unter Nr. 750 das «Phenanthrenrot» aufgeführt, dem die Konstitution I zuerteilt wird:



Nach den Angaben des DRP 40754 (Frdl. 1, 559) wird dieser Farbstoff dargestellt durch Erwärmen von fein verteiltem Phenanthrenchinon mit 2 Mol 1-Naphtylhydrazin-4-sulfosäure in wässriger Suspension. Er soll also das Dihydrazon sein.

Diese Auffassung erscheint von vorneherein fragwürdig. Wenn auch das Phenanthrenrot keine praktische Bedeutung hat, so schien uns doch die zuverlässige Abklärung der Konstitution unter dem Gesichtspunkt der Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe von einigem Interesse zu sein.

Bei der Einwirkung von Arylhydrazinen auf Phenanthrenchinon und verwandte o-Chinone sind u. W. bisher immer nur Monohydrazone bzw. die damit im Verhältnis der Tautomerie stehenden o-Hydroxyazofarbstoffe erhalten worden¹⁾. Demnach war es zumindest wahrscheinlich, dass auch das Phenanthrenrot ein o-Hydroxyazokörper ist im Sinne der Formel II.

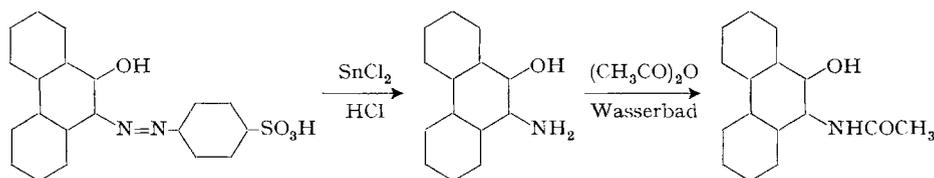
Das erwähnte DRP 40754 nennt als zur Farbstoffbildung geeignet noch die Hydrazine aus 2-Naphtylamin-6- und -7-sulfosäure, 2,2'-Benzidindisulfosäure, Sulfanilinsäure, m-Aminobenzolsulfosäure, o-Toluidin-p-sulfosäure, p-Toluidin-o-sulfosäure. Die Hydrazine der Benzolreihe geben Farbstoffe, welche Wolle orange färben, die Farbstoffe aus den beiden β -Naphtylhydrazinsulfosäuren sind gelbrot, derjenige aus

¹⁾ Siehe z. B. E. WEISS-BERG & R. WIZINGER, Helv. 40, 1056 (1957).

dem Hydrazin aus 2,2'-Benzidindisulfosäure braunrot. Alle diese Farbstoffe müssen analoge Konstitutionen besitzen.

Der Beweis, dass die Kondensation nur im Verhältnis 1:1 erfolgt, liess sich leicht erbringen. Wegen der besseren Löslichkeitsverhältnisse untersuchten wir zunächst die Farbstoffbildung mit Phenylhydrazin-p-sulfosäure. Entsprechend der Vorschrift des Patentes wurden Phenanthrenchinon und Phenylhydrazinsulfosäure im Verhältnis 1:2 (1/100:2/100 Mol) in Wasser bis zur völligen Lösung erwärmt. Nach dem Eindampfen konnte man unter dem Mikroskop eine orangerote und eine farblose Substanz nebeneinander erkennen. Die orangerote Substanz, die freie Farbsäure, wurde mit Alkohol extrahiert. Der farblose Rückstand erwies sich als unverbrauchte Phenylhydrazinsulfosäure. Aus dem alkoholischen Extrakt liess sich die Farbsäure mit Äther kristallin abscheiden. Nach nochmaligem Umkristallisieren aus den gleichen Medien war sie analysenrein. Bei Anwendung von nur 1/100 Mol Phenylhydrazinsulfosäure wurde das Phenanthrenchinon ebenfalls restlos umgesetzt und praktisch die gleiche Ausbeute an Farbsäure erhalten. Das Ergebnis der Analyse spricht eindeutig dafür, dass ein Monophenylhydrazon bzw. ein o-Hydroxyazokörper vorliegt.

Um aber jeden Zweifel auszuschliessen, wurde der Farbstoff auch noch in üblicher Weise mit Zinnchlorür reaktiv aufgespalten. Wie erwartet, bildete sich 9-Amino-10-hydroxy-phenanthren, welches als 9-Acetamido-10-hydroxy-phenanthren²⁾ identifiziert wurde:



Auf Wolle zieht der Farbstoff mit etwas rotstichigeren Tönen auf als Orange II, dessen Benzologes er darstellt.

Anschliessend wurde Phenanthrenchinon mit 1-Naphtylhydrazin-4-sulfosäure sowohl im molaren Verhältnis 1:2 wie 1:1 zur Reaktion gebracht. Das Ergebnis entsprach völlig demjenigen mit Phenylhydrazin-p-sulfosäure. Das Phenanthrenrot wurde in Form seines Bariumsalzes zur Analyse gebracht. Auch hier beweisen die erhaltenen Werte, dass Kondensation im Verhältnis 1:1 eingetreten ist. Das Phenanthrenrot besitzt also mit Bestimmtheit die Konstitution eines o-Hydroxyazokörpers.

Auch die in dem sehr interessanten DRP 25817 (Frdl. **11**, 399) beschriebenen chromierbaren Farbstoffe aus o-Hydroxyarylhydrazin-sulfosäuren und Phenanthrenchinon sowie einigen anderen 1,2-Dicarbonylverbindungen verhalten sich eindeutig wie Monoazokörper, in diesem Falle wie o,o'-Dihydroxyazofarbstoffe.

1921 kondensierten E. R. WATSON & S. DUTT 2,7-Diaminophenanthrenchinon mit Phenylhydrazinsulfosäure. Unter Hinweis auf das oben erwähnte DRP 40754 hielten sie ihr Produkt für ein Diphenylhydrazon³⁾.

Nach unseren Befunden erscheint es geboten, auch diesen Fall gelegentlich zu überprüfen.

²⁾ R. PSCHORR & I. SCHRÖTER, Ber. deutsch. chem. Ges. **35**, 2734, 2737 (1902).

³⁾ J. chem. Soc. **1921**, 1211.

Bemerkenswert ist, dass die Azofarbstoffe aus Phenanthrenchinon schon eine gewisse Substantivität besitzen, was im Patent nicht erwähnt wird.

Experimentelles. – *9-Hydroxy-10-[4'-sulfobenzolazo]-phenanthren*. 2,08 g (1/100 Mol) fein verteiltes Phenanthrenchinon und 1,88 g (1/100 Mol) Phenylhydrazin-p-sulfosäure mit 150 ml Wasser eine Std. zum Sieden erhitzen. Lösung filtrieren und auf dem Wasserbad zur Trockne eindampfen. Rückstand in 100 ml Alkohol lösen; 300 ml Äther zuzufügen; über Nacht im Eisschrank stehenlassen; 3,4 g orangefarbene Kristalle. Für Analysenzwecke nochmals aus Alkohol und Äther umkristallisieren; unlöslich in Äther, Benzol; orange bis orangefarben löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig, Pyridin, wässrigen Alkalien. In konz. Schwefelsäure violette Halochromie.

Bei einem Ansatz von 2/100 Mol (3,76 g) Phenylhydrazinsulfosäure auf 1/100 Mol (2,08 g) Phenanthrenchinon wurde nach dem Eindampfen ein Gemenge orangefarbener und farbloser Kriställchen erhalten. Beim Extrahieren mit Alkohol blieb die farblose Substanz zurück. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser, Smp. 286°; mit Phenylhydrazinsulfosäure keine Depression. Aus der orangefarbenen alkoholischen Lösung fielen nach Ätherzusatz wiederum rund 3,4 g freie Farbsäure aus.

Beide Präparate der Farbsäure besitzen nach erneutem Umkristallisieren aus Alkohol und Äther den Smp. 178°.

$C_{20}H_{14}O_4N_2S \cdot 2H_2O$ Ber. C 57,97 H 4,34 N 6,76% Gef. C 58,05 H 4,41 N 6,82%

Reduktive Spaltung: 2 g Farbsäure wurden in 80 ml Eisessig mit 4 g Stannochlorid und 12 g konz. Salzsäure bis zur Entfärbung erwärmt. Die nach einigem Stehen ausgeschiedenen Kristalle wurden mit Alkohol und Äther gewaschen und dann mit 20 g Essigsäureanhydrid und 3 g wasserfreiem Natriumacetat eine halbe Std. erhitzt. Das mit Wasser ausgefällte Rohprodukt wurde in 5-proz. Kalilauge in der Kälte gelöst und aus der filtrierten Lösung mit Essigsäure wieder abgeschieden. Die durch Umkristallisieren aus Eisessig erhaltenen farblosen flachen Nadeln vom Smp. 223° zeigten mit 9-Acetamido-10-hydroxy-phenanthren keine Smp.-Erniedrigung.

Phenanthrenrot. Je 1/100 Mol (2,08 g) Phenanthrenchinon wurden einmal mit 1/100 Mol (2,38 g) bzw. 2/100 Mol (4,76 g) 1-Naphtylhydrazin-4-sulfosäure in 150 ml Wasser zur Reaktion gebracht. Die Aufarbeitung erfolgte genau wie beim vorhergehenden Präparat. Beim Ansatz mit 2/100 Mol wurde rund 1/100 Mol Naphtylhydrazinsulfosäure zurückgewonnen. Die Ausbeute an Farbsäure war bei beiden Versuchen gleich.

Zur Analyse wurde das unlösliche Bariumsalz dargestellt durch Auflösen der Farbsäure in mit wenig Essigsäure versetztem Wasser und Ausfällen mit verd. Bariumacetatlösung. Nach gründlichem Auswaschen mit heissem Wasser wurde im Vakuum getrocknet. Intensiv dunkelrotes Pulver. Mit konz. Schwefelsäure blaue Halochromie.

$C_{34}H_{22}O_6N_4S_2Ba$ Ber. S 8,17 Ba 17,53%
 $(C_{24}H_{15}O_4N_2S)_2Ba$ Ber. „ 6,46 „ 13,86% Gef. S 6,62 Ba 14,3%

Zusammenfassung

Das aus 1-Naphtylhydrazin-4-sulfosäure und Phenanthrenchinon dargestellte Phenanthrenrot ist nicht, wie bisher angenommen, ein Dihydraxon, sondern ein Monohydraxon (9-Hydroxy-10-[4'-sulfonaphthalin-1'-azo]-phenanthren).

Institut für Farbenchemie der Universität Basel