

Zusammenfassung

Die Wurzeln und Samen von *Pachycarpus schinzianus* (SCHLTR.) N. E. BR. enthalten reichliche Mengen digitaloider Glykoside. Aus den Wurzeln liessen sich bei einer Probe kleine Mengen von Uzarin sowie von zwei neuen Glykosiden, Pachomonosid und Glykosid HPU 14, isolieren.

Durch Einwirkung von Glucosidasen wurde das Glucosidgemisch weitgehend abgebaut. Aus den Wurzeln wurden neben wenig Cymaridin die folgenden Genine erhalten: Digitoxigenin, 3-Epi-digitoxigenin, Xysmalogenin, Carpogenin, Pachygenin und Pachygenol, sowie kleine Mengen weiterer Genine (HPU 28, Subst. E₂ und E₃), deren Differenzierung von bekannten Stoffen nicht völlig sicher ist. Carpogenin, Pachygenin und Pachygenol stellen neue Stoffe dar, für die hypothetische Formeln vorgeschlagen werden. Xysmalogenin besitzt genau gleichen Bau wie Uzarigenin, enthält aber noch eine zusätzliche Doppelbindung.

Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel

7. Über eine neuartige Isomerisierung des Δ^2 -Cyclopentenyl-acetonoxims (Darstellung und Eigenschaften bicyclischer Pyrrolin-Derivate)

2. Mitteilung¹⁾

von **Rudolf Griot** und **Theodor Wagner-Jauregg**

(22. XI. 58)

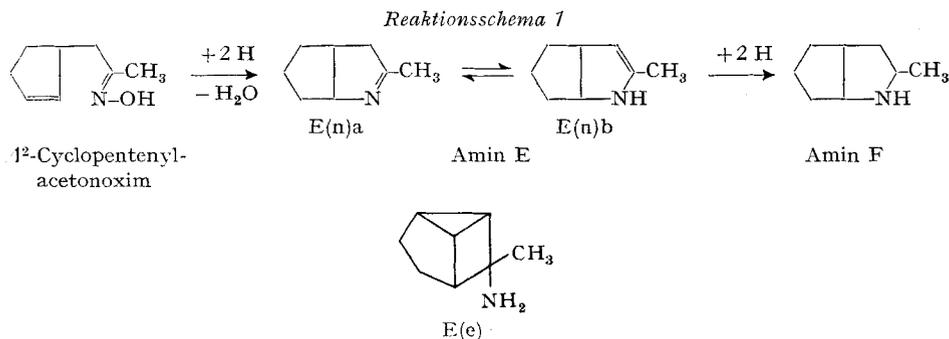
Kürzlich berichteten wir über die Gewinnung zweier neuer Amine (I und E) bei der Behandlung von Δ^2 -Cyclopentenyl-acetonoxim mit Zinkstaub in Eisessig¹⁾. Das Amin I (C₉H₁₃NO) stellt ein Isomerisierungsprodukt des Ausgangsmaterials dar, wogegen das Amin E (C₈H₁₃N) Sauerstoff-frei ist. Letzteres liefert durch Wasserstoffaddition das *Amin F* (C₈H₁₅N). Dessen Konstitution als *3-Methyl-2-azabicyclo-[3,3,0]-octan (3-Methyl-2-azapentalan)* ergab sich eindeutig auf Grund der Synthese aus 1-Acetonyl-cyclopentanon-(2), Wasserstoff und Ammoniak in Gegenwart von RANEY-Nickel²⁾. Die beiden Fünfringe sind im Amin F wahrscheinlich in *cis*-Stellung verknüpft, da nur diese Anordnung im Kalottenmodell eine spannungsfreie Molekel ergibt. Die strukturelle Beziehung des Amins F zum Δ^2 -Cyclopentenyl-acetonoxim ist aus deren Strukturformeln ohne weiteres erkennbar (s. Reaktionsschema 1).

Dem Amin E teilten wir in unserer 1. Mitteilung mit Vorbehalt die Strukturformel E(e) zu. Diese stellt ein kondensiertes carbocyclisches System mit je einem Drei-, Vier- und Fünf-Ring dar und enthält eine NH₂-Gruppe. Das Amin E reagiert nämlich mit salpetriger Säure quantitativ unter Stickstoffabspaltung (VAN-SLYKE-

¹⁾ Als 1. Mitteilung gilt die Arbeit von R. GRIOT & TH. WAGNER-JAUREGG, *Helv.* **41**, 867 (1958). Identische Verbindungen sind in der 1. und 2. Mitteilung mit den gleichen Buchstaben, bzw. römischen Zahlen bezeichnet. Abgeänderte Strukturformeln werden durch ein zusätzliches n in Klammern gekennzeichnet, z. B. E(n).

²⁾ R. GRIOT, *Helv.* **42**, 67 (1959).

Reaktion), wie eine primäre Base. Das IR.-Spektrum schien mit den Strukturelementen der Formel E(e) im Einklang zu stehen. Auch die Molekularrefraktion sprach dafür und gegen die Anwesenheit einer Doppelbindung. Beim Übergang von E(e) in Amin F käme es zu einer reduktiven Sprengung der einen Cyclopropanring-Bindung bei gleichzeitiger Erweiterung des Vierer- zum Fünfering unter Einschlebung einer NH-Gruppe. Dies könnte man als einen Analogiefall zur Ringerweiterung von Nitrocycloalkanen bei der Reduktion durch LiAlH_4 ³⁾ ansehen. Weitere Versuche



haben uns aber gezeigt, dass sich die Eigenschaften und Umsetzungen des Amins E besser durch die Strukturformeln E(n) eines bicyclischen sek. Enamins E(n)b, bzw. seiner Iminform E(n)a (cyclische SCHIFF'sche Base), erklären lassen⁴⁾. Zunächst macht diese Annahme das Ergebnis der ZEREWITINOFF-Bestimmung verständlicher, bei der kein aktiver Wasserstoff gefunden wurde, der Form E(n)a entsprechend⁵⁾. Dementsprechend fällt auch die Reaktion auf sekundäre Amine mit Acetaldehyd und Nitroprussidnatrium⁶⁾ negativ aus. Jedoch löst Amin E, der tautomeren Form E(n)b entsprechend, Schwefel mit rotbrauner Farbe, wie dies von sekundären cyclischen Aminen bekannt ist⁷⁾. Auch die rasche Reaktion des Amins E mit Permanganat und Brom findet durch die Formel mit Doppelbindung eine befriedigendere Erklärung.

Im IR.-Spektrum hatte man die starke Bande des Amins E bei 1650 cm^{-1} ursprünglich einer primären Aminogruppe zugeteilt, mit Auftreten der viel schwächeren und unscharfen $-\text{NH}$ -Bande beim Übergang ins Amin F⁸⁾ (Fig. 1). Wir nehmen jetzt an, dass die intensive 1650 cm^{-1} -Bande einer >C=C<NH- bzw. >C=N -Gruppierung⁹⁾¹⁰⁾ zuzuordnen ist. Sie verschwindet bei der Hydrierung und lässt dann, im Amin F, an der gleichen Stelle, aber viel weniger intensiv, die Bande des sek. Amins zurück. Gestützt wird diese Annahme durch die Verlagerung der Doppelbindungs-

³⁾ G. E. LEE, E. LUNT, W. R. WREGG & H. J. BARBER, *Chemistry & Ind.* **1958**, 414.

⁴⁾ Wir verdanken den Anstoss zur Nachprüfung der Strukturformel des Amins E einer Diskussion mit Herrn P.D. Dr. ESCHENMOSER, Organ.-chem. Laboratorium der ETH, Zürich.

⁵⁾ Vgl. dazu P. M. MAGINITY & J. B. CLOKE, *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 49 (1951).

⁶⁾ F. FEIGL & V. ANGER, *Mikrochim. Acta* **1**, 138 (1937).

⁷⁾ I. Mitteilung¹⁾, Fussnote 6.

⁸⁾ Die in Fig. 1 unserer I. Mitteilung bei 1738 cm^{-1} sichtbare schwache Bande gehörte offenbar einer Verunreinigung an, da sie in reineren Präparaten nicht mehr auftrat.

⁹⁾ G. G. EVANS, *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 5230 (1951).

¹⁰⁾ B. WITKOP, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 2873 (1956).

bande nach 1675 cm^{-1} im Perchlorat und im Pikrat desamins E, entsprechend der in der Literatur angegebenen Verschiebung um $20\text{--}50\text{ cm}^{-1}$ nach höheren Frequenzen beim Übergang von $\text{>C}=\overset{|}{\text{C}}-\text{N}<$ nach $\text{>CH}-\text{C}=\overset{\oplus}{\text{N}}<$ (¹⁰11).

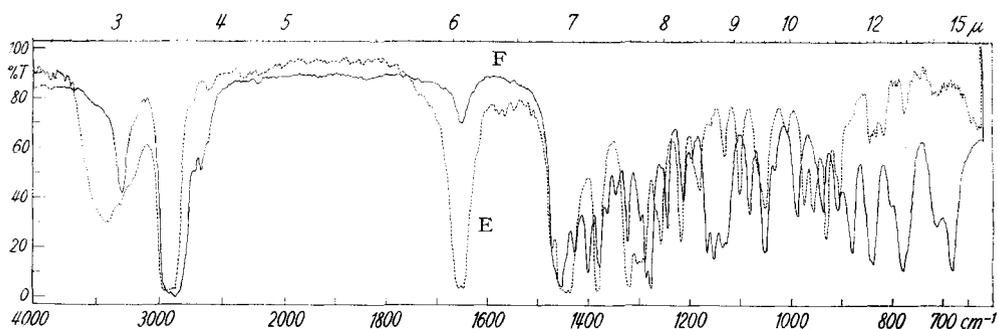


Fig. 1. IR.-Spektrum der Amine E und F in flüssiger Phase ohne Lösungsmittel; 0,05- bzw. 0,038-mm-Zelle

Bei der Oxydation von Amin E mit Kaliumpermanganat konnten wir Essigsäure, Bernsteinsäure und Glutarsäure isolieren. Das Auftreten der letztgenannten Verbindung ist ebenfalls besser mit Formel E(n) als mit der früher angenommenen Struktur E(e) zu vereinen.

Die für Amin E gefundene Molekularrefraktion von 37,2 scheint mit den Strukturformeln E(n) (MR_D ber. für E(n)a 37,9, für E(n)b 37,7) insofern vereinbar, als nicht nur Pyrrol (ebenso wie Furan und Thiophen)¹², sondern auch Pyrrolin vielfach niedrigere MR_D -Werte aufweisen, als sich aus der Summe der Atomrefraktionen + $1\bar{\text{F}}$ berechnet, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Molekularrefraktion von Pyrrolinen

Substanz	MR_D		
	gef.	ber.	gef. – ber.
2-Äthyl- Δ^1 -, bzw. - Δ^2 -pyrrolin ⁵): $n_D^{25} = 1,4732$, $D_4^{24} = 0,8540$. .	29,8	30,7 bzw. 31,0	–0,9 bzw. –1,2
1-Butyl-2-methyl- Δ^2 -pyrrolin ¹³): $n_D^{20} = 1,4865$, $D_4^{20} = 0,904$. .	44,2	45,0	–0,8
Δ^3 -Pyrrolin ¹⁴): $n_D^{20} = 1,4664$, $D_4^{20} = 0,9097$. .	21,0	21,6	–0,6

Einen weiteren Beweis für die Richtigkeit der jetzt angenommenen Formel E(n) erbringt der Vergleich der Eigenschaften der N-methylierten Derivate XVI desamins F und XVIa desamins E. Letzteres besitzt die für Enamine charakteristische Doppelbindungs-IR.-Bande bei 1640 cm^{-1} (bzw. 1675 cm^{-1} des Perchlorats und

¹¹) N. J. LEONARD & V. W. GASH, J. Amer. chem. Soc. **76**, 2781 (1954).

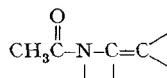
¹²) BAUER & K. FAJANS in A. WEISSBERGER, Technique of Organic Chemistry, Vol. I, p. 677 (1945).

¹³) R. ADAMS & J. E. MAHAN, J. Amer. chem. Soc. **64**, 2588 (1942).

¹⁴) BEILSTEIN, H **20**, 133.

Der Beweis, dass VII ein tosyliertes Aminoketon ist, wurde bereits in der 1. Mitteilung erbracht, doch erklärt die jetzige Formel VII(n) besser den Befund, dass die Substanz schon bei Zimmertemperatur eine deutliche Jodoformreaktion gibt. Die Aufspaltung des ungesättigten Ringes des Amins E bei der Tosylierung besitzt ihr Analogon in der Bildung von Methyl-(γ -benzoylamino-propyl)-keton beim Schütteln von 2-Methyl- Δ^2 -pyrrolin¹⁸⁾ mit Benzoylchlorid und Kalilauge¹⁹⁾ (siehe Reaktionsschema 4, unten).

Das Reaktionsschema 3 enthält auch die Acetylierungsprodukte des Amins E. In der N-Monoacetylverbindung VI(n) sind das bicyclische Ringsystem und die Doppelbindung des Amins E noch erhalten. Die Substanz gibt Braunfärbung mit Tetranitromethan und reagiert mit Permanganat; die Titration mit Monoperphthalsäure²⁰⁾ zeigt eine Doppelbindung an (gef. 0,94 Δ). Auch die UV.-Absorptionsbande bei 245 $m\mu$ ($\epsilon = 11380$) ist mit einer Vinylamin(Enamin)-Struktur vereinbar¹⁵⁾²¹⁾, desgleichen das IR.-Spektrum (vgl. Fig. 3 der 1. Mitteilung: starke Amidcarbonyl-Bande bei 1670 cm^{-1} , intensive Doppelbindungsbande bei 1645 cm^{-1}). Der für die Molekularrefraktion gefundene Wert von $MR_D = 48,0$ ist um 0,8 höher als für die Formel VI(n) berechnet; vermutlich kommt der Gruppe



eine Art Konjugations-Exaltation zu.

Die Verknüpfung der Monoacetylverbindung des Amins E mit dem Amin F ist im Reaktionsschema 3 angegeben.

Für das aus der Monoacetylverbindung des Amins E bei Behandlung mit konz. Salzsäure gebildete Produkt XIII, das je ein Mol. HCl und H₂O mehr als das Ausgangsmaterial enthält, möchten wir noch keine endgültige Strukturformel angeben. Im IR.-Spektrum sind stärkere Banden bei 3,4, 5,9, 6,05, 6,5, 7,05, 7,3, 8,55, 9,9 und 11,5 μ vorhanden. Gibt man zu XIII ein Mol Lauge, dann spaltet sich HCl ab. Der erhaltenen Verbindung vom Smp. 77–78° kann auf Grund ihrer Entstehung aus VI(n) und der UV.- und IR.-Spektren die Struktur IX(n)²²⁾ des N-Acetyl-1-amino-2-acetonyl-cyclopentans zugeordnet werden. Ebenso wie die entsprechende N-Tosylverbindung VII(n) bildet auch IX(n) schon in der Kälte mit NaOJ Jodoform. Beim Kochen mit konz. Salzsäure wird, unter Abspaltung von Essigsäure, der zweite Ring wieder geschlossen, unter Bildung des Amins E.

Die Diacetylverbindung XIV des Amins E enthält eine an Kohlenstoff gebundene CH₃CO-Gruppe, vermutlich in α -Stellung zur Methylgruppe und β -ständig zum Stickstoff. Die Verbindung zeigt sehr deutlich die Jodoformreaktion, besitzt im UV. ein Absorptionsmaximum bei 308 $m\mu$ ($\log \epsilon = 4,21$; abs. Alkohol) und gibt ein tief rot gefärbtes Dinitrophenylhydrazon vom Smp. 182° (λ_{\max} : 399 $m\mu$; $\log \epsilon = 4,36$; 96-proz. Alkohol).

¹⁸⁾ R. HIELSCHER, Ber. deutsch. chem. Ges. **31**, 277 (1898).

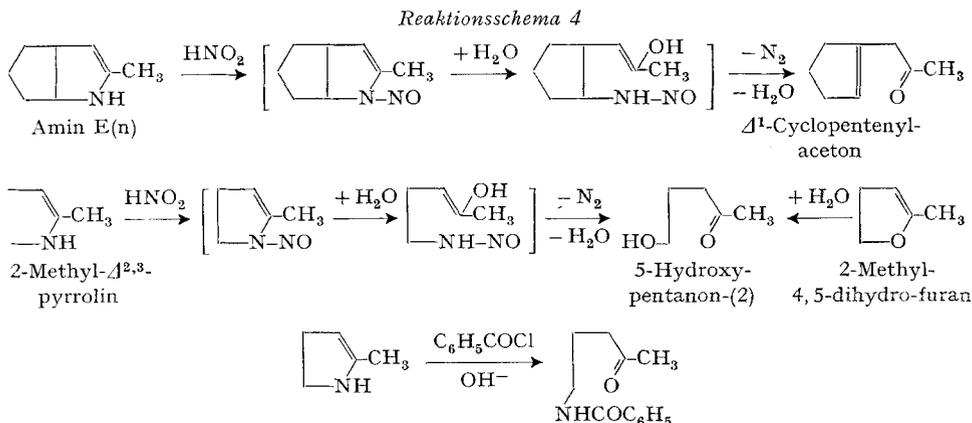
¹⁹⁾ S. GABRIEL, Ber. deutsch. chem. Ges. **42**, 1238 (1909); S. GABRIEL *et al. ibid.* **42**, 1243 (1909).

²⁰⁾ H. BÖHME, Ber. deutsch. chem. Ges. **70**, 379 (1937).

²¹⁾ Vgl. z. B. G. ROSENKRANZ, O. MANCERA, F. SONDHEIMER & C. DJERASSI, J. organ. Chemistry **21**, 520 (1956).

²²⁾ Diese Verbindung ist im experimentellen Teil unserer 1. Mitteilung¹⁾, S. 878, 11. Zeile von oben, irrtümlich mit XIII statt mit IX bezeichnet.

Bei der Umsetzung des Amins E mit salpetriger Säure konnte Δ^1 -Cyclopentenyl-aceton als Reaktionsprodukt gefasst werden¹⁾. Wir vermuten, dass vorerst ein unstabiles Nitroso-enamin entsteht, dessen ungesättigter Ring zunächst in Analogie zum Verhalten des N-tosylierten Derivates des Amins E hydrolytisch aufgespalten wird, worauf weiterhin unter Abspaltung von Stickstoff und Wasser die im Reaktionsschema 4 angedeutete Umwandlung erfolgt:



Um diese ungewöhnliche Reaktion eines sekundären Amins durch ein analoges Beispiel zu illustrieren, stellten wir das in der Literatur beschriebene 2-Methyl- Δ^2 -pyrrolin¹⁸⁾¹⁹⁾ her. Diese Base entwickelt mit HNO_2 lebhaft Stickstoff, und ihr Pikrat verhielt sich bei der VAN-SLYKE-Bestimmung wie ein primäres Amin, genau so wie das Pikrat des Amins E. Als Stickstoff-freies Endprodukt der Umsetzung von 2-Methyl- Δ^2 -pyrrolin mit HNO_2 konnte 5-Hydroxypentan-2-on in Form seines Dinisrophenylhydrazons gefasst werden (Reaktionsschema 4). Dieses Hydroxyketon erhält man in analoger Weise auch durch Hydrolyse von 2-Methyl-4,5-dihydrofuran²³⁾.

Wir fanden ferner, dass 2-Methyl- $\Delta^2(\Delta^1)$ -pyrrolin elementaren Schwefel mit rotbrauner Farbe löst, aber keine Acetaldehyd-Nitroprussidnatrium-Reaktion auf sekundäre Amine gibt, genau so wie Amin E.

Auf Grund der vorstehend mitgeteilten experimentellen Befunde halten wir die *Struktur E(n) a bzw. b für das Amin E* als gesichert²⁴⁾. In einer späteren Mitteilung soll über die Struktur des Amins I und seines Hydrierungsproduktes, sowie deren Entstehung aus Δ^2 -Cyclopentenyl-acetonoxim berichtet werden.

Experimenteller Teil

Dehydrierung des N-methylierten Derivates XVI des Amins F mit Quecksilber(II)-acetat zu XVIa: 20,4 g (0,15 Mol) XVI²⁵⁾ wurden mit 225 g (0,72 Mol) Quecksilber(II)-acetat in 600 ml 5-proz. Essigsäure 2 Std. auf dem Dampfbad erhitzt. Nach kurzer Zeit bildete sich ein kristalliner Niederschlag von Quecksilber(I)-acetat, der nach beendeter Reaktion 63,5 g (0,244 Mol) betrug.

²³⁾ Vgl. MARSHALL & W. H. PERKIN, JR., J. chem. Soc. **59**, 881 (1891), sowie J. COLONGE & R. GELIN, Bull. Soc. chim. France **1954**, 799; Chem. Abstr. **49**, 8797 h.

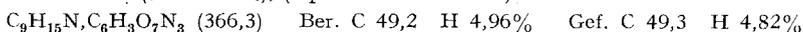
²⁴⁾ Wir erhielten kürzlich Kenntnis von einer Notiz von J. MEINWALD (Proc. chem. Soc., Oct. **1958**, 286), worin dieser die experimentellen Angaben unserer I. Abhandlung aufgreift und, abgesehen vom Monoacetylderivat des Amins E, in gleicher Weise wie in vorliegender Arbeit interpretiert.

²⁵⁾ Darstellung siehe ¹⁾.

In das filtrierte Gemisch leitete man H_2S bis zur Sättigung ein, trennte das Sulfid ab, sättigte nochmals mit H_2S und verdrängte diesen aus der neuerdings filtrierten Lösung durch Einleiten von CO_2 . Dann wurde die Lösung mit Kaliumcarbonat gesättigt und mit total 2 l Äther portionenweise extrahiert. Die getrocknete Ätherlösung hinterliess einen Rückstand von 2,3 g, der sich als Ausgangsmaterial erwies. Man fügte daher Kalilauge zur wässrigen Lösung und extrahierte wieder mit der gleichen Menge Äther, wobei 12,5 g einer gelbgefärbten Base resultierten. Man fraktionierte und untersuchte die bei $66\text{--}67^\circ/12$ Torr siedende Fraktion ($n_D^{20} = 1,5235$; 3,3 g).

Diese Base XVIa ist sehr unbeständig, sie färbt sich schon beim kurzen Stehen bei Raumtemperatur intensiv gelb; nur im Vakuum in Trockeneis aufbewahrt ist sie einigermaßen haltbar. Sie entfärbt Permanganatlösung und bräunt Tetranitromethan. $\text{pK}_a' = 11,9$ (dem pH der in wässriger Lösung mit HCl zur Hälfte neutralisierten Base entsprechend); Ausgangsmaterial: $\text{pK}_a' = 10,1$. – IR.-Spektrum: Intensive Bande bei 1640 cm^{-1} , die im Ausgangsmaterial fehlt. UV.-Spektrum: $\lambda_{\text{max}} 236\text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 3,63$ (in abs. Äther). Ausgangsmaterial: $\lambda_{\text{max}} 211\text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4,12$ (gleiches Lösungsmittel).

Pikrat von XVIa: Aus Essigester lange Nadeln, Smp. $165\text{--}166^\circ$. IR.-Spektrum: Mittelstarke Bande bei 1675 cm^{-1} ($>\text{C}=\text{N}^+\text{<}$), (5-proz. in Chloroform).

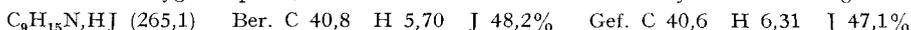


Perchlorat von XVIa: Base mit 20-proz. wässrigem HClO_4 neutralisiert und Lösung über P_2O_5 im Vakuum eingedampft. Rückstand zweimal aus abs. Alkohol umkristallisiert, Smp. $95,5\text{--}96,5^\circ$.

IR.-Spektrum (5-proz. in Chloroform): Intensive Bande bei 1675 cm^{-1} ($>\text{C}=\overset{\oplus}{\text{N}}\text{<}$).

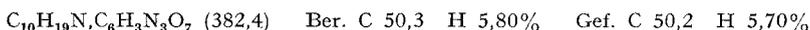


Methylierung von Amin E zu XVIa: 6,15 g Amin E erhitzte man mit 7,0 g Methyljodid in 30 ml Methanol bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion. Nach Eindampfen des Lösungsmittels kristallisierten 10,3 g Hydrojodid der am Stickstoff methylierten Base XVIa aus. Ein Teil wurde zweimal aus Alkohol/Äther umkristallisiert. Smp. $108\text{--}110^\circ$. Die Verbindung ist ausserordentlich hygroskopisch; wahrscheinlich sind deshalb die Analysenwerte nicht genau.

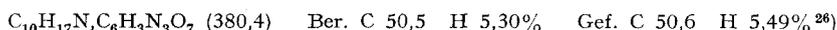


Die freie Base XVIa wurde aus obigem Salz mit KOH freigesetzt und mit Äther extrahiert. Den getrockneten Ätherextrakt destillierte man im Kugelrohr, wobei ein rasch gelb werdendes Öl erhalten wurde. $\text{pK}_a' = 11,8$. – IR.- und UV.-Spektren sind mit denjenigen des durch Dehydrierung aus N-Methyl-Amin F gewonnenen Produktes identisch. Das Pikrat der aus Amin E hergestellten Base kristallisierte in langen Nadeln vom Smp. 165° und erwies sich im Misch-Smp. mit dem im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Pikrat als identisch.

Äthylisierung von Amin F erfolgte durch Umsetzung der Base mit Äthyljodid in der üblichen Weise. Das Pikrat schmolz bei $133\text{--}134^\circ$.

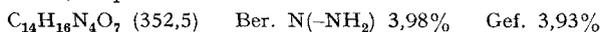


Dieses Pikrat ist nicht identisch mit dem bei $102\text{--}104^\circ$ schmelzenden Pikrat der Verbindung Xa der 1. Mitteilung (*loc. cit.*¹⁾, S. 877). Letzteres zeigte im IR. die für $>\text{C}=\overset{\oplus}{\text{N}}\text{<}$ typische Bande bei 1680 cm^{-1} ; bei diesem Amin handelt es sich offenbar um das N-Äthyl-Derivat des Amins E und nicht, wie ursprünglich angenommen wurde, um das erst jetzt erhaltene N-Äthyl-Derivat Xb des Amins F.

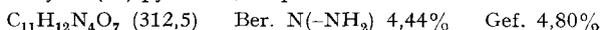


VAN-SLYKE-Bestimmungen nach KAINZ²⁷⁾ (ausgeführt durch Herrn H. FROHOFER, Chem. Inst. d. Universität Zürich):

Pikrat des Amins E; Smp. 181° .



Pikrat des 2-Methyl- $\Delta^2(\Delta^1)$ -pyrrolins; Smp. 125° .



²⁶⁾ Die Angabe «Gef. H 5,79%» in der 1. Mitteilung¹⁾ beruht auf einem Druckfehler.

²⁷⁾ G. KAINZ, Mikrochim. Acta **4**, 349 (1953); Chem. Abstr. **48**, 1201 i (1954).

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.

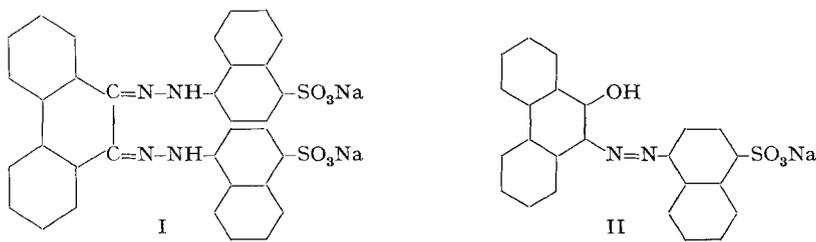
Forschungsabteilung der SIEGFRIED AG., Zofingen

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).