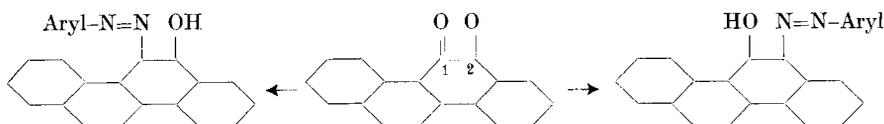


122. Zur Kenntnis der Chrysenchinonphenylhydrazone

von Ellinor Weiss-Berg und R. Wizinger.

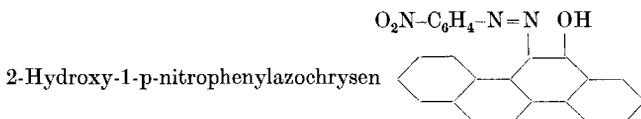
(17. V. 57.)

Während beim Umsatz eines Arylhydrazins mit Phenanthrenchinon sich infolge des symmetrischen Baus des Chinons nur ein o-Hydroxyazokörper bilden kann, scheinen beim 1,2-Chrysenchinon zwei Möglichkeiten gegeben, nämlich entweder die Bildung eines 1-Hydroxy-2-arylazokörpers oder umgekehrt eines 1-Arylazo-2-hydroxykörpers:



Das Chrysenchinon-phenylhydrazon ist zwar schon beschrieben worden¹⁾, doch ist nicht abgeklärt, welches der beiden denkbaren Isomeren vorliegt.

Erfreulicherweise ist heute das 2-Hydroxychrysen technisch zugänglich²⁾. So liess sich die eben skizzierte Frage sehr leicht entscheiden. Wir kuppelten einerseits diazotiertes p-Nitranilin mit 2-Hydroxychrysen und kondensierten andererseits Chrysenchinon mit p-Nitrophenylhydrazin. Das erste Produkt muss naturnotwendig folgende Konstitution besitzen:



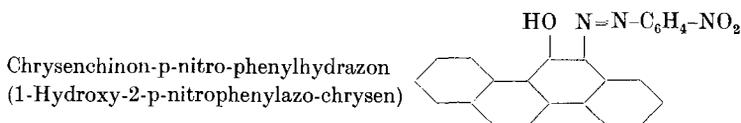
Das Produktschmilzt bei 245–246° unter Zersetzung; die rote benzolische Lösung zeigt ein Maximum bei 519 m μ ; mit alkoholischem Alkali entsteht eine blaue Lösung; die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist dunkelrot.

Deutlich verschieden ist das Umsetzungsprodukt von Chrysenchinon mit p-Nitrophenylhydrazin. Es schmilzt bei 257–258° unter Zersetzung. Die benzolische Lösung ist nur orange-gelb mit einem Maximum bei 512 m μ ; mit alkoholischem Alkali entsteht eine violett-blaue Lösung; mit konzentrierter Schwefelsäure tritt blauviolette Halochromie auf. Der Mischschmelzpunkt der beiden Präparate ergibt

¹⁾ A. Liebermann, Liebigs Ann. Chem. **311**, 262 (1900).

²⁾ Für die lebenswürdige Überlassung des Präparates sprechen wir der CIBA Aktiengesellschaft unseren verbindlichen Dank aus.

eine deutliche Depression. Infolgedessen muss man dem Nitrophenylhydrazon die isomere Konstitution zuschreiben:



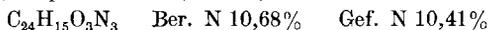
Der Vollständigkeit halber haben wir auch noch das Di- und Trinitrophenylhydrazon dargestellt:

Chrysenchinon-dinitrophenylhydrazon
(1-Hydroxy-2-[2',4'-dinitrobenzolazo]-chrysen): Rote Nadeln, Smp. 322–323° (u. Zers.). Benzollösung orangegelb, λ_{\max} 486 m μ ; in alkohol. NaOH: blau; in konz. Schwefelsäure: blauviolett.

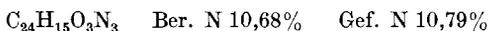
Chrysenchinon-trinitrophenylhydrazon
(1-Hydroxy-2-[2',4',6'-trinitrobenzolazo]-chrysen): Rote Nadeln, Smp. 280–281° (u. Zers.). Benzollösung orange, λ_{\max} 443 m μ ; in alkohol. Alkali: blauviolett; in konz. Schwefelsäure: blau.

Von den 9-Hydroxy-10-arylazo-phenanthrenen leiten sich die Chrysenchinon-arylhydrazone ab durch Anellierung eines Benzolringes in 1,2-Stellung, die 2-Hydroxy-1-arylazo-chrysen aber durch Anellierung in 7,8-Stellung. Die Diskussion der Anellierungseffekte erscheint noch verfrüht.

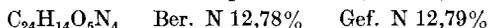
Experimentelles. 2-Hydroxy-1-[4'-nitrobenzolazo]-chrysen: Eine Lösung von 2,5 g 2-Hydroxychrysen in 100 cm³ Pyridin wird mit der Diazoniumsalzlösung aus 1,3 g p-Nitranilin, 5 cm³ Wasser, 3 cm³ konz. Salzsäure und 0,8 g Natriumnitrit versetzt. Nach ½ Std. wird der Farbstoff abfiltriert und aus Pyridin-Wasser (2:1) umkristallisiert. — Dunkelrotes Pulver, Smp. 245–246° (u. Zers.).



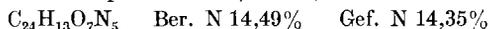
1-Hydroxy-2-[4'-nitrobenzolazo]-chrysen (Chrysenchinon-4-nitrophenylhydrazon). 0,52 g Chrysenchinon und 0,31 g p-Nitrophenylhydrazin in siedendem Eisessig lösen; Lösungen vereinigen; 30 Min. unter Rückfluss erhitzen: Rote Nadeln. Smp. 257–258° (u. Zers.).



1-Hydroxy-2-[2',4'-dinitrobenzolazo]-chrysen (Chrysenchinon-2,4-dinitrophenylhydrazon). Analog dem Vorigen aus 0,52 g Chrysenchinon und 0,40 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin 1 Std. kochen: Rote Nadeln. Smp. 322–323° (u. Zers.).



1-Hydroxy-2-[2',4',6'-trinitrobenzolazo]-chrysen (Chrysenchinon-2,4,6-trinitrophenylhydrazon). Analog aus 0,52 g Chrysenchinon und 0,49 g Trinitrophenylhydrazin 3 Std. kochen: Feine rote Nadeln. Smp. 280–281° (u. Zers.).



Zusammenfassung.

Es wird ermittelt, dass beim 1,2-Chrysenchinon die Arylhydrazonbildung in 2-Stellung erfolgt.

Institut für Farbenchemie der Universität Basel.