

13. K. H. Slotta und W. Franke: Zur Konstitution der Azo-Indicatoren. I. Mitteilung: α -Naphthol-Orange.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Breslau.]
(Eingegangen am 26. November 1930.)

Die Indicatoren¹⁾, die der Gruppe der Oxy-azostoffe angehören, schlagen innerhalb des alkalischen Gebietes der p_H -Skala um, wobei sie bei höherer Acidität gelb („saure Form“) und bei geringerer rot („alkalische Form“) gefärbt sind. Ihre Wirkung als Indicatoren beruht also letzten Endes auf ihrer sauren Funktion, d. h. auf der Fähigkeit, einen Wasserstoffkern abzugeben.

Vom α -Naphthol-Orange (I, s. exp. Teil I, 1), das außer der schwach sauren Hydroxylgruppe des Naphthols noch die starke Sulfonsäuregruppe aus der Diazo-sulfanilsäure enthält, wird man erwarten dürfen, daß bei Zugabe von Alkali zuerst einmal der Wasserstoff der Sulfonsäuregruppe ersetzt wird. Bekanntlich ist aber die reguläre SO_3H -Gruppe so stark sauer, daß in wäßriger Lösung stets eine Abgabe des Wasserstoffkernes erfolgt und in jedem Falle die dissoziierte Gruppe $-SO_3'$ vorhanden ist. Der Farbumschlag eines solchen Indicators kann also nicht erst durch Salzbildung, d. h. Ionisation der SO_3H -Gruppe, bewirkt werden.

Nun darf man bei der Betrachtung der Rolle, die die Sulfonsäuregruppe für die Molekel des α -Naphthol-Orange spielt, nicht übersehen, daß dieser Indicator, verglichen mit anderen Stoffen gleicher Molekelgröße, die eine Sulfonsäuregruppe tragen, auffällig wenig wasser-löslich ist. Das deutet darauf hin, daß eine Stelle in der Molekel vorhanden ist, die den Wasserstoffkern der Sulfonsäure äußerst leicht zu binden vermag. Denn in solchen Fällen erhält man ähnlich schwer lösliche Stoffe, wie Sulfanilsäure, Diazobenzol-sulfonsäure oder Helianthin, die in Wirklichkeit innere Salze sind. Daß die Schwerlöslichkeit des α -Naphthol-Orange auf denselben Ursachen beruht, geht aus Leitfähigkeits-Messungen hervor. Bei dem Versuche, die Säure-Konstante des α -Naphthol-Orange zu bestimmen, fanden wir, daß die Leitfähigkeit seiner wäßrigen Lösung so gering ist, daß sie sich nicht einmal angenähert bestimmen ließ. Die Werte lagen in derselben Größenordnung wie die Werte für die Leitfähigkeit des benutzten Leitfähigkeits-Wassers. Man kommt also zur Formel IIa oder IIb für die „saure“ Form des Naphthol-Orange.

Nun drängte sich erneut die Frage auf, ob zum Indicator-Umschlage die Ablösung eines Wasserstoffs genügt, oder ob beide, nämlich auch der aus dem phenolischen Hydroxyl, abdissoziieren müssen, damit die „alkalische“ rote Form entsteht. Um das zu entscheiden, titrierten wir auf konduktometrischem Wege mit Elektronenröhren-Schaltung²⁾ eine gewogene Menge α -Naphthol-Orange mit eingestellter Lauge, wobei durch Probe-Entnahme die jeweilige Farbe der Lösung festgestellt wurde. Es ergab sich, daß mit Zugabe von genau einem Äquivalent Lauge der Farbumschlag nach rot gleichzeitig mit dem ersten Sprunge in der Titrations-Kurve eintritt. Die Loslösung des einen Wasserstoffkernes genügt also, um den vollen Indicator-Umschlag zu erzeugen. Die Loslösung des zweiten Wasserstoffs, die man durch weiteren Laugen-Zusatz erreicht, und die man durch einen zweiten

¹⁾ J. M. Kolthoff, Der Gebrauch der Farb-Indicatoren, 3. Aufl., Bln. 1926.

²⁾ U. Ehrhardt, Chem. Fabr. 1929, 463.

Sprung in der Titrations-Kurve nach vollendeter Zugabe des zweiten Äquivalents Lauge erkennt, ist ohne optischen Effekt.

Für die Tatsache, daß dieser zweite Wasserstoff für den Farb-Umschlag des Indicators bedeutungslos und beim Umschlage noch in der Molekel fest gebunden ist, fanden wir einen noch schlagenderen Beweis. Dieser Wasserstoff läßt sich nämlich in alkalischem Medium glatt durch Alkyle ersetzen, ohne daß die erhaltenen Stoffe ihre Eigenschaft als Indicatoren verlieren. Die Umsetzung von α -Naphthol-Orange mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung ergibt immer nur die Monomethyl-Verbindung (Vers.-Tl. I, 2), die fast vollkommen die gleichen Eigenschaften in bezug auf die Lage des Umschlag-Intervalls und der Halbwert-Stufe (= optische Mitte, d. h. die p_H -Stelle, an der 50% gelbe und rote Form vorhanden sind³⁾) wie der Ausgangsstoff besitzt.

Vergleichsweise haben wir *p*-Oxy-azobenzol-sulfonsäure, die ebenfalls in saurer Lösung gelb und in alkalischer rot gefärbt ist, unter den gleichen Bedingungen methyliert; dabei entsteht jedoch *p*-Methoxy-azobenzol-sulfonsäure als hellbraunes, wenig wasser-lösliches Pulver, das mit Alkali keinen Farbumschlag mehr gibt (I, 2b).

Beim α -Naphthol-Orange führt die Alkylierung, die auch mit Diäthylsulfat, *p*-Toluol-sulfonsäure-propyl-, sowie -butylester⁴⁾ und Hexylbromid durchgeführt wurde, im Gegensatz dazu stets zu monoalkylierten Indicatoren (I, 3—6). Bei allen liegen die eigentlichen Indicator-Eigenschaften, also Umschlag-Intervall (II, 1) und Halbwert-Stufe (II, 2), unverändert an fast genau der gleichen Stelle wie beim α -Naphthol-Orange selbst (s. Taf. I). Nur die Grenzfarben werden durch die Einführung der Alkyle kräftiger. Die Alkylierung hat also an einer Stelle der Molekel eingesetzt, an der durch die größere Beschwerung eine spektrale Verschiebung nach tieferen Farben hin erzeugt wird. Gleichzeitig wird auch die Deckkraft ganz bedeutend gesteigert. Wie wir im Ausfluß-Colorimeter feststellten, braucht man von den Alkyl-Derivaten nur ungefähr die in der untersten Zeile der Tafel I angegebenen Mengen, um dieselbe Deckkraft wie beim α -Naphthol-Orange zu erzeugen.

Tafel I.

	α -Naphthol-Orange	Methyl-	Äthyl-	Propyl-	Butyl-	Hexyl-
		naphthol-Orange				
Umschlag-Gebiet .	7.4—8.9	7.4—9.0	7.3—8.9	7.4—8.9	7.3—9.0	7.4—8.9
Halbwert-Stufe ...	8.27	8.25	8.23	8.26	8.33	8.27
alkal. Färbung....	graurosa	blaßrosa	rosa-carmin		carminrot	
saure Färbung ...	blaß gelbgrün	gelbgrün	gelb		goldgelb	
Indicator-Menge bei gleicher Deckkraft	= 100 gesetzt	90 %	75 %	70 %	75 %	60 %

Die Tatsache, daß sich die Indicator-Eigenschaften des α -Naphthol-Orange mit denen aller Alkyl-Derivate so scharf decken, beweist deutlich, daß alle diese Stoffe gleiche Konstitution besitzen. Wenn es also gelingt,

³⁾ A. Thiel u. O. Peter, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **173**, 169 [1928].

⁴⁾ K. H. Slotta u. W. Franke, B. **68**, 678 [1930].

die des Monomethyl-Derivates zu beweisen, ist damit auch die Formulierung des Grundstoffes und der Homologen gegeben.

Über die Konstitution des Monomethyl-naphthol-Orange erhielten wir zuerst durch sein Verhalten beim Kochen mit konstant siedender Jodwasserstoffsäure Aufschluß. Die Methylgruppe wird dabei nicht abgespalten. Wäre die Methylierung am Hydroxyl erfolgt, oder wäre der Sulfonsäure-ester $-\text{SO}_3\text{R}$ entstanden, was allerdings höchst unwahrscheinlich war, so wäre die Methylgruppe durch die starke Jodwasserstoffsäure unbedingt abgelöst worden, wie wir es bei der erwähnten *p*-Methoxy-azobenzol-sulfonsäure fanden (I, 2b). Beim Methyl-naphthol-Orange gelingt es erst beim Erhitzen mit Ammoniumjodid auf über 200° Methyljodid, und zwar nur die Hälfte des berechneten Wertes, zu erhalten (I, 2a). Das ist aber, wie wir weiterhin feststellen, genau das Verhalten, das die *p*-Sulfonsäure des *asymm.* Methyl-phenyl-hydrazins (III) zeigt (I, 2b). Es ist also zweifellos sichergestellt, daß das Methyl an einen Azo-Stickstoff gebunden ist.

Die Frage, welcher der beiden Azo-Stickstoffe die Methylgruppe trug, wurde durch Spaltung mit hydro-schwefligsaurem Natrium, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, in alkalischer Lösung entschieden. Dabei erhielten wir als das eine Spaltstück *p*-Amino- α -naphthol, dessen Nachweis wegen seiner leichten Oxydierbarkeit in der alkalischen Lösung nur durch einen kleinen Kunstgriff gelang. Wir überschiedeten von vornherein die Reduktionslösung mit Äther, in dem sich das Amin unter blauvioletter Anfärbung löste, hoben den Äther ab, verdampften ihn und gaben eine Lösung von *p*-Nitro-benzoylchlorid in Pyridin zu. Dabei entstand das *p*-Nitro-benzoyl-Derivat des nicht methylierten *p*-Amino- α -naphthols (VI; I, 2c). Damit ist, was später noch klarer hervortritt, bewiesen, daß die Methylgruppe an den Azo-Stickstoff, der dem Benzol-Kern benachbart steht, gebunden war. An dieser Stelle hat also auch der durch die Methylierung substituierte Wasserstoff gesessen, wenn man nicht etwa annehmen wollte, daß bei der Methylierung eine Alkyl-Wanderung statthat — eine Annahme, für die auch nicht der geringste Grund, noch irgendein experimenteller Anhalt vorhanden ist.

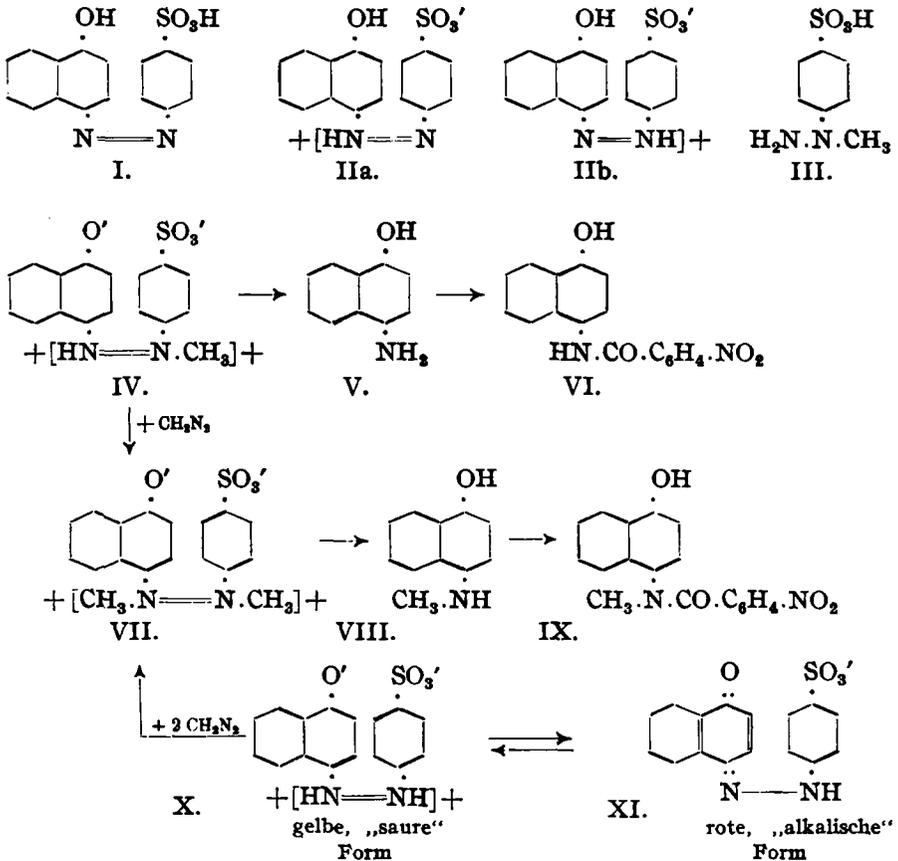
War es uns bisher gelungen nachzuweisen, wo der Wasserstoff im α -Naphthol-Orange gebunden ist, durch den der Indicator-Umschlag sicher nicht bewirkt wird, so blieb als viel wichtigere Frage natürlich, an welcher Stelle der Wasserstoff sitzt, dessen Loslösung den Farbumschlag nach rot, also die Umwandlung in die Konstitution des tiefgefärbten Stoffes, zur Folge hat. Um das festzustellen, versuchten wir, auch diesen Wasserstoff durch Alkyl zu ersetzen; aber durch keinen Überschuß der erwähnten Alkylierungsmittel gelang es, einen dialkylierten Stoff zu erhalten. Nur mit ätherischer Diazo-methan-Lösung entstand aus dem festen, in Äther aufgeschwemmten, grünlänzenden Monomethyl-Stoff nach längerem Stehen das rot-orange glänzende Dimethyl-naphthol-Orange (I, 7a). Dieser Stoff ist wasser-unlöslich und gibt, in wäßrigem Aceton gelöst, mit Lauge keinen Farbumschlag mehr. Bei der Spaltung mit hydro-schwefligsaurem Natrium in heißem Methanol wurde das beständigere *p*-Methylamino- α -naphthol (VIII) erhalten, das ebenfalls, wie oben geschildert, als *p*-Nitro-benzoyl-Verbindung (IX) abgeschieden wurde (I, 7b). Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor⁵⁾ wurde kein Methyl abgespalten,

⁵⁾ R. Benedikt u. M. Bamberger, Monatsh. Chem. 12, 1 [1891].

so daß die Stellung des Methyls am Stickstoff gesichert ist. Daß die Hydroxylgruppe nicht methyliert worden war, geht auch aus dem amphoterem Charakter des erhaltenen *N*-Methyl-amino-naphthols hervor, das deutlich alkali-löslich ist. Dem Dimethyl-naphthol-Orange kommt also Formel VII zu.

Es gelang leider in keinem Falle, das die Säuregruppe tragende Spaltstück zu isolieren; denn es wäre interessant gewesen festzustellen, ob dieser Rest als betain-artiger innerer Ester beständig und identisch mit *N*-Methyl-sulfanilsäure ist. Bei der Reduktion in heißem Methanol trat Mercaptan-Geruch auf, ein Zeichen, daß die Reduktion noch weitergeht und dieses Spaltstück dabei weitgehend zerstört wird.

Aus der Kenntnis der Konstitution des Dimethyl-naphthol-Orange ist nun mit Sicherheit eine Entscheidung über die Formulierung der „sauren“ Form des Methyl-naphthol-Orange möglich. Eine Methylierung mit Diazomethan kann stets nur an der Stelle erfolgen, wo der zur Bildung der Methylgruppe notwendige Wasserstoff vorhanden ist. So entsteht auch bei der Umsetzung von Glykokoll mit Diazomethan Betain⁶⁾. Demzufolge kommt der „sauren“ Form des Methyl-naphthol-Orange eindeutig die Formel IV zu.



⁶⁾ H. Biltz u. H. Paetzold, B. 55, 1069 [1922].

Das α -Naphthol-Orange selbst muß also in seiner „sauen“ Form als doppeltes Zwitter-Ion (X) formuliert werden. Nimmt bei höherem p_{H} der Lösung der Gehalt an Hydroxyl-Ionen zu, so wird ein Wasserstoffkern fortgezogen, und zwar von dem Azo-Stickstoffatom, dessen benachbarter Ring am ehesten einen Ausgleich der freiwerdenden Bindungsstelle ermöglicht — also nach unserer Schreibweise chinoid wird —, und das ist der Naphthalin-Kern. Damit entsteht das tiefgefärbte *p*-Naphthochinon-phenylhydrazon-sulfonsäure-Anion (XI), dessen „Hydrazon“-Wasserstoff durch die üblichen Alkylierungsmittel substituiert werden kann. Dabei entstehen die alkalischen Formen der alkylierten α -Naphthol-Orange-Indicatoren.

Wenn unsere bisherigen Überlegungen richtig sind, muß es auch möglich sein, aus der „sauen“ Form des α -Naphthol-Orange selber den Dimethyl-Stoff unmittelbar zu erhalten. Dieses testimonium crucis ließ sich wirklich eindeutig erbringen. Das feste α -Naphthol-Orange, das ja der „sauen“ Form entspricht, ergibt schon nach einigen Stunden beim Stehenlassen mit ätherischer Diazo-methan-Lösung den roten Dimethyl-Stoff der Formel VII (I, 7a). Auf Grund dieser Befunde erscheint kaum noch eine andere Formulierung für den Indicator-Umschlag und die Konstitution der „sauen“ und „alkalischen“ Form des α -Naphthol-Orange möglich, als wir sie durch die Formeln X und XI ausdrücken.

Beschreibung der Versuche.

I. Präparativer Teil.

1. α -Naphthol-Orange (X)

entsteht nach Untersuchungen von anderer Seite⁷⁾ in besonderer Reinheit, wenn man die Kuppelung in salzsäure-haltigem Alkohol vornimmt: 18.5 g Diazobenzol-sulfonsäure (= 0.1 Mol.) wurden mit 150 ccm 50-proz. Äthanol und 10 ccm konz. Salzsäure angerührt und mit 14.4 g α -Naphthol (= 0.1 Mol.) in 150 ccm Äthanol versetzt. Aus der braun werdenden Lösung schieden sich beim Stehenlassen bei Zimmer-Temperatur nach 1 bis 2 Stdn. Krystalle ab. Zur völligen Umsetzung der Diazobenzol-sulfonsäure wurde das Gemisch noch 1 Stde. auf dem Wasserbade auf 50–60° erwärmt und dann langsam erkalten gelassen. Der Farbstoff, der sich in glänzenden, schwarzgrünen Nadeln abschied, wurde abgesogen und mit wenig Aceton gewaschen. Ausbeute 29 g = 90% d. Th. Nach Umlösen aus 50-proz. Äthanol: Zers.-Pkt. 260°.

0.995 g Sbst.: 7.5 ccm N (21°, 762 mm, 23-proz. Lauge).

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$. Ber. N 8.54. Gef. N 8.59.

2. Methyl- α -naphthol-Orange (IV).

a) Herstellung. 3.3 g α -Naphthol-Orange (= 0.01 Mol.) wurden in 15 ccm *z-n*. Natronlauge (= 0.03 Mol.) gelöst und zur tiefroten Lösung 4 g Dimethylsulfat (= 0.03 Mol.) zugefügt. Aus dem Gemisch begannen sich bald unter Selbsterwärmung Krystalle abzuscheiden. Zur Vollendung der Umsetzung wurde noch 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt, mit verd. Salzsäure versetzt und die entstandenen feinen, grünglänzenden Nadelchen abgesogen. Ausbeute 3.3 g = fast theoretisch. Zur Reinigung wurde aus wenig 50-proz. Äthanol umgelöst. Zers.-Pkt. 260°.

⁷⁾ O. Witt, Journ. chem. Soc. London 1879, 184.

0.1021 g Sbst.: 0.2290 g CO₂, 0.0373 g H₂O, 0.0676 g BaSO₄. — 0.1111 g Sbst.: 8.1 ccm N (20°, 761 mm, 23-proz. Lauge). — 0.2580 g Sbst.: 2 $\frac{1}{2}$ Stdn. mit NH₄J auf 200°; verbr. 3.5 ccm n/10-AgNO₃⁸⁾. — 0.2552 g Sbst.: 3 Stdn. mit NH₄J auf 220°; verbr. 3.5 ccm AgNO₃.

C₁₇H₁₄O₄N₂S. Ber. C 59.65, H 4.13, N 8.19, S 9.38, CH₃ 4.58.

Gef. „ 59.56, „ 4.09, „ 8.31, „ 9.09, „ 2.04, 2.05.

b) Methyl-Bestimmungen zum Vergleiche. *asymm.* Methyl-phenyl-hydrazin-*p*-sulfonsäure⁹⁾: 0.1988 g Sbst.: 2 Stdn. mit NH₄J auf 120° keine Abspaltung, danach 3 Stdn. auf 260°; verbr. 4.2 ccm n/10-AgNO₃.

C₇H₁₀O₃N₂S. Ber. CH₃ 7.43. Gef. CH₃ 3.33.

p-Methoxy-azobenzol-*p'*-sulfonsäure: 9 g *p*-Oxy-azobenzol-*p'*-sulfonsäure (= 0.03 Mol.) wurden in 30 ccm 2-*n*. Natronlauge gelöst, und die rote Lösung mit 10 g Dimethylsulfat (= 0.08 Mol.) 3 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Der entstehende Methyläther schied sich als gelbe Masse in fast quantitativer Ausbeute ab. Aus Äthanol umgelöst.

0.1062 g Sbst.: 9.3 ccm N (21°, 742 mm, 23-proz. Lauge). — 0.2238 g Sbst.: 1 $\frac{3}{4}$ Stdn. mit sied. HJ; verbr. 7.4 ccm n/10-AgNO₃.

C₁₃H₁₃O₄N₂S. Ber. N 9.59, OCH₃ 10.6. Gef. N 9.68, OCH₃ 10.26.

c) Spaltung: 3.5 g Methyl- α -naphthol-Orange (= 0.01 Mol.) wurden in 40 ccm 2-*n*. Natronlauge gelöst und mit 200 ccm Wasser und 100 ccm Äther in einen Scheidetrichter gespült. Bei Zugabe von 3.4 g hydroschwefligsaurem Natrium (= 0.02 Mol.) in 50 ccm Wasser entfärbte sich die wäßrige Lösung von blutrot nach braun, und das gebildete Amin löste sich im Äther, der sich blau-lila färbte.

4-Oxy-1-[4'-nitro-benzoyl]-naphthylamin (VI).

Die Äther-Lösung wurde nach Trocknen mit Natriumsulfat mit 3.5 g *p*-Nitro-benzoylchlorid in 20 g Pyridin versetzt. Nach Abdestillieren des Äthers hinterblieb eine braune Flüssigkeit, die in verd. Salzsäure eingegossen wurde. Das sich dabei abscheidende schwarzbraune Öl erstarrte beim Anreiben zu hellbraunen Krystallen, die nach dem Absaugen auf Ton getrocknet wurden. Beim Kochen mit Methanol ging die aus dem überschüssigen Nitro-benzoylchlorid gebildete *p*-Nitro-benzoesäure in Lösung, und die Kondensationsverbindung blieb als gelber, flockiger Stoff zurück. Nach Lösen in Aceton und Ausfällen mit Tetrachlorkohlenstoff: Zers.-Pkt. 276°.

5.008 mg Sbst.: 12.135 mg CO₂, 1.77 mg H₂O. — 2.451 mg Sbst.: 0.193 ccm N (21.5°, 758 mm). — 0.0090 g Sbst. in 0.2202 g Campher: $\Delta = 6^\circ$.

C₁₇H₁₂O₄N₂. Ber. C 66.21, H 3.97, N 9.09, Mol.-Gew. 308.

Gef. „ 66.10, „ 3.95, „ 9.10, „ 272.

3. Äthyl- α -naphthol-Orange.

3.3 g α -Naphthol-Orange (= 0.01 Mol.) wurden in 50 ccm Äthanol und 15 ccm 2-*n*. Natronlauge (= 0.03 Mol.) gelöst und mit 5.0 g Diäthylsulfat (= 0.03 Mol.) 3 Stdn. auf dem Wasserbade unter Rückfluß gekocht. Nach Abdampfen des Alkohols wurde die Lösung mit wenig verd. Salzsäure angesäuert und in Eis gestellt. Die Menge der sich dabei abscheidenden,

⁸⁾ A. Kirpal, B. 47, 1084 [1914].

⁹⁾ A. Pfülf, A. 239, 219 [1887].

grünbraunen Nadeln betrug 3.6 g. Nach Umlösen aus 50-proz. Äthanol: Zers.-Pkt. 263—265°.

0.1107 g Sbst.: 0.2458 g CO₂, 0.0446 g H₂O, 0.0749 g BaSO₄. — 0.0998 g Sbst.: 6.85 ccm N (19°, 763 mm, 23-proz. Lauge).

C₁₈H₁₆O₄N₂S. Ber. C 60.64, H 4.53, N 7.87, S 9.01.
Gef. „ 60.57, „ 4.51, „ 7.89, „ 9.29.

4. *n*-Propyl- α -naphthol-Orange.

3.3 g α -Naphthol-Orange (= 0.01 Mol.) und 0.2 g Ätzkali (= 0.02 Mol.) wurden in 50 ccm Äthanol gelöst, und die Lösung mit 4.3 g *n*-Propyl-*p*-toluolsulfonat (= 0.02 Mol.) 4 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Nach Aufarbeitung und Umlösen aus wenig 50-proz. Äthanol: grünschwarze, filzige Nadeln. Ausbeute 2.8 g = 75% d. Th. Zers.-Pkt. 268°.

0.1115 g Sbst.: 0.2512 g CO₂, 0.0483 g H₂O, 0.0715 g BaSO₄. — 0.1156 g Sbst.: 7.9 ccm N (19°, 762 mm, 23-proz. Lauge).

C₁₉H₁₈O₄N₂S. Ber. C 61.58, H 4.90, N 7.56, S 8.66.
Gef. „ 61.46, „ 4.85, „ 7.85, „ 8.80.

5. *n*-Butyl- α -naphthol-Orange.

3.3 g α -Naphthol-Orange (= 0.01 Mol.) und 0.2 g Ätzkali (= 0.02 Mol.) wurden in 50 ccm Äthanol gelöst und die Lösung mit 4.6 g *n*-Butyl-*p*-toluolsulfonat (0.22 Mol.) 4 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung 2.5 g Ausbeute = 64% d. Th. Äußerst leicht löslich in Pyridin, löslich in Äthanol, wenig löslich in Aceton und Wasser, kaum löslich in Chloroform und Benzol. Umgelöst aus 60-proz. Äthanol. Zers.-Pkt. 269—270°.

0.1106 g Sbst.: 0.2533 g CO₂, 0.0515 g H₂O, 0.0661 g BaSO₄. — 0.1061 g Sbst.: 7.0 ccm N (19°, 760 mm, 23-proz. Lauge).

C₂₀H₂₀O₄N₂S. Ber. C 62.46, H 5.25, N 7.20, S 8.35.
Gef. „ 62.49, „ 5.21, „ 7.36, „ 8.21.

6. *n*-Hexyl- α -naphthol-Orange.

3.3 g α -Naphthol-Orange (= 0.01 Mol.) und 0.2 g Ätzkali (= 0.02 Mol.) wurden in 50 ccm Äthanol gelöst und mit 3.5 g *n*-Hexylbromid (= 0.02 Mol.) 2 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Nach Zugabe von verd. Salzsäure fielen grüne, derbe Krystalle aus. Ausbeute 0.9 g = 22% d. Th. Nach Umlösen aus 50-proz. Äthanol: Zers.-Pkt. 267°.

0.1311 g Sbst.: 0.3079 g CO₂, 0.0685 g H₂O, 0.0760 g BaSO₄. — 0.1084 g Sbst.: 6.6 ccm N (19°, 765 mm, 23-proz. Lauge).

C₂₂H₂₄O₄N₂S. Ber. C 64.03, H 5.87, N 6.80, S 7.78.
Gef. „ 64.05, „ 5.85, „ 7.05, „ 7.95.

7. Dimethyl-naphthol-Orange (VII).

a) 1 g Methyl-naphthol-Orange wurde mit 100 ccm wasser-freiem Äther aufgeschwemmt und unter Eiskühlung mit 15 ccm ätherischer Diazomethan-Lösung versetzt. Bei schwacher Gasentwicklung setzte sich der grüne Ausgangsstoff zu rotorange gefärbten Flocken um. Am nächsten Tage wurde der Äther abgedampft und das erhaltene rotbraune Pulver, das leicht in Methanol und Aceton, wenig in Äther und kaum in Wasser löslich

ist, aus 40-proz., wäßrigem Aceton umgelöst: rotorange, hochglänzende Blättchen. Schmp. 178° nach Trocknen über Schwefelsäure.

Derselbe Stoff wurde auch unmittelbar aus α -Naphthol-Orange beim Stehenlassen mit Diazo-methan in ätherischer Lösung erhalten.

0.1204 g Sbst.: 0.2683 g CO₂, 0.0521 g H₂O, 0.0753 g BaSO₄. — 4.803 mg Sbst.: 10.675 mg CO₂, 1.96 mg H₂O. — 12.111 mg Sbst.: 7.735 mg BaSO₄.

C₁₈H₁₆O₄N₂S. Ber. C 60.44, H 4.52, S 9.00.
Gef. „ 60.80, 60.61, „ 4.84, 4.57, „ 8.6, 8.77.

b) Spaltung: 4 g Dimethyl-naphthol-Orange (= 0.01 Mol.) wurden in 80 ccm siedendem Methanol nahezu gelöst und mit 4.2 g festem hydro-schwefligsaurem Natrium (= 0.025 Mol.) versetzt. Die Umsetzung begann erst, als langsam Wasser eingespritzt wurde. Die Lösung entfärbte sich, ehe alles Salz verbraucht war.

1-Oxy-4-*N*-[4'-nitro-benzoyl]-*N*-methyl-naphthylamin (IX):

Nach Wegkochen der Hauptmenge des Methylalkohols entstand bei Zugabe von Wasser eine milchige Trübung von hellem Öl, das in Äther aufgenommen wurde. Aus der Äther-Lösung hinterblieb nach Zugabe von 0.02 Mol. *p*-Nitro-benzoylchlorid in Pyridin nach Abdampfen des Äthers ein dunkles Öl, das beim Eingießen in verd. Salzsäure zu hellbraunen Flocken erstarrte. Mit siedendem Äther wurde die aus dem überschüssigen Nitro-benzoylchlorid gebildete *p*-Nitro-benzoesäure herausgelöst und danach die Kondensations-verbinding aus einem gleichen Gemisch von Aceton und Methanol mit Tierkohle umgelöst und als gelbe Nadelchen erhalten. Schmp. 216°.

4.909 mg Sbst.: 12.065 mg CO₂, 1.96 mg H₂O. — 4.883 mg Sbst.: 11.955 mg CO₂, 1.95 mg H₂O. — 3.060 mg Sbst.: 0.234 ccm N (22°, 741 mm). — 2.950 mg Sbst.: 0.227 ccm N (22°, 741 mm).

C₁₈H₁₄O₄N₂. Ber. C 67.06, H 4.38, N 8.70.
Gef. „ 67.04, 66.84, „ 4.47, 4.47, „ 8.63, 8.68.

II. Messung der Indicator-Eigenschaften.

1. Zur Bestimmung des Umschlag-Intervalls wurden in gleichmäßig ausgesuchten, ausgedämpften Reagensgläsern stets 5 ccm Puffer-Gemisch aus 0.05-mol. Borax und 0.2-mol. Borsäure (mit 0.05-*n*. NaCl¹⁰⁾) mit der gleichen Menge (1 oder 2 Tropfen) 0.001-mol. Indicator-Lösung versetzt und die Anfärbungen in verdunkeltem Raume vor einer Tageslicht-Lampe gegen eine Unterlage von weißem Filtrierpapier von oben her verglichen. Die Puffer-Lösungen unterschieden sich immer um 0.1 p_H. Sie wurden potentiometrisch nachgemessen, wobei zwischen den gefundenen und den angegebenen Werten vollständige Übereinstimmung festgestellt wurde. Die Ergebnisse sind in Tafel I enthalten.

2. Die Bestimmung der Halbwert-Stufe wurde im Doppelkeil-Colorimeter nach Bjerrum-Arrhenius (von der Fa. Lautenschläger, München) vorgenommen. Die Ergebnisse sind in Tafel I erwähnt und in Tafel II mit den gemessenen Werten enthalten.

¹⁰⁾ S. Palitzsch, Biochem. Ztschr. 70, 333 [1915]; C. 1915, II 757; s. a. J. M. Kolt-hoff, Farb-Indicatoren, 3. Aufl., S. 138.

Tabelle II.

	pH der Vergl.- Lösung	Abstand von der Keilmitte	pH ^{1/2}	pH der Vergl.- Lösung	Abstand von der Keilmitte	pH ^{1/2}	Halb- wert- Stufe
α-Naphthol-Orange ..	8.2	-0.06	8.26	8.3	+0.02	8.28	8.27
		0.08			0.02		
		0.05			0.02		
Methyl-	8.2	-0.07	8.27	8.3	+0.07	8.23	8.25
		0.06			0.07		
		0.08			0.06		
Äthyl-	8.2	-0.02	8.22	8.3	+0.06	8.24	8.23
		0.03			0.06		
		0.01			0.05		
Propyl- ¹¹⁾	8.2	-0.08	8.26	8.3	+0.03	8.28	8.27
		0.06			0.02		
		0.05			0.02		
Butyl- ¹¹⁾	8.2	-0.15	8.33	8.41	+0.09	8.33	8.33
		0.12			0.08		
		0.13			0.07		
Hexyl- ¹¹⁾	8.2	-0.06	8.26	8.3	+0.02	8.28	8.27
		0.08			0.02		
		0.06			0.02		

Eine spektrographische Untersuchung der beschriebenen Stoffe wurde von uns noch nicht durchgeführt. Hr. Privatdozent Dr. A. Weißberger, Leipzig hat sich freundlichst bereit erklärt, sie in Angriff zu nehmen, und wird von sich aus darüber berichten.

Der Deutschen Forschungs-Gemeinschaft sind wir für die großzügige Unterstützung unserer Arbeit zu bestem Danke verpflichtet.

14. Ernst Müller und Hermann Raudenbusch: Über α-Chlor-äthan-α-sulfochlorid.

(Eingegangen am 23. Oktober 1930.)

Bei der Chlorierung von β-Tri-thioacetaldehyd in wäßriger Aufschlammung erhielten E. Müller und G. Schiller¹⁾ ein stechend riechendes Öl, dessen Reaktionsfähigkeit gegen Ammoniak, Anilin, Hydrazin und Phenyl-hydrazin vermuten ließ, daß es sich um ein Sulfochlorid handle. Die Analyse des Öles hatte diese Annahme bestätigt: sie stimmte auf ein Chlor-äthan-sulfochlorid. Die Einwirkung von Chlor auf den Tri-thioacetaldehyd war aber damals nicht näher untersucht worden. Die nachstehende Abhandlung enthält nun die Ergebnisse neuerer Untersuchungen über diese Reaktionen.

Das bei der erschöpfenden Chlorierung von β-Tri-thioacetaldehyd erhaltene Öl siedet unter 13 mm Druck bei 70°. Es kann also nicht identisch

¹¹⁾ Da die üblichen Indicator-Mengen zu starke Färbungen gaben, wurde nur $\frac{2}{3}$ davon angewandt.

¹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 116, 175 [1927].