

setzung sehr nahe der Ester-säure $(C_5H_9)_2C(CO_2H).CO_2C_2H_5$. Ganz analysenrein konnten wir sie allerdings nicht fassen, denn wir konnten sie nicht zum Krystallisieren bringen, und beim Destillieren spaltet sie sich unter CO_2 -Abgabe. Das übergehende farblose Öl zeigt beim nochmaligen Rektifizieren den Sdp.₁₅ 140—142° und stellt den Di-cyclopentyl-essigsäure-äthylester dar.

$C_{14}H_{24}O_2$. Ber. C 75.00, H 10.80. Gef. C 75.15, H 10.83.

Der gegen Alkali-Einwirkung sehr beständige Ester (vergl. weiter unten) wurde durch 12-stdg. Erhitzen mit konz. HCl auf 150—160° (bei 130° ist die Umwandlung sehr wenig vollständig) in die Di-cyclopentyl-essigsäure übergeführt, die unter 12 mm bei 175—180° unzersetzt siedet, schnell in der Vorlage zu einer farblosen Krystallmasse erstarrt und bei 59—60° schmilzt.

0.1648 g Sbst.: 0.4442 g CO_2 , 0.1546 g H_2O .

$C_{12}H_{20}O_2$. Ber. C 73.41, H 10.28. Gef. C 73.51, H 10.49.

Gegen Alkohol in Gegenwart von HCl-Gas ist die Säure genau so resistent wie die Di-isopropyl-essigsäure. Das in der üblichen Weise gefällte, leicht in überschüssigem Ammoniak, schwer in Wasser lösliche, farblose Silbersalz (Ber. Ag 35.60. Gef. Ag 35.50) liefert dagegen mit Jodäthyl in Benzol leicht den vorhin beschriebenen Äthylester. Dieser zeigt nun wieder beim Verseifen die bei der Diisopropylverbindung beobachteten Verhältnisse: bei 6-stdg. Kochen mit 2 Mol. KOH in wäßrig-alkohol. Lösung wurden nur etwa 5% angegriffen, bei 10-stdg. stieg der Betrag an durch Verseifung gebildeter Säure auf knapp 10%. Bei 6-stdg. Erwärmen mit 2-n. alkoholisch-wäßriger H_2SO_4 (1 Mol.) auf 100° konnte keine merkliche Bildung von Di-cyclopentyl-essigsäure wahrgenommen werden.

20. K. H. Slotta und W. Franke: Zur Konstitution der Azo-Indicatoren, II. Mittel.: Die höheren Homologen des Helianthins und des Methylrots.

[Aus d. Chem. Institute d. Universität Breslau.]

(Eingegangen am 17. Dezember 1932.)

Kurz nachdem man gefunden hatte, daß auch Phenol- und Naphthol-äther mit Diazoverbindungen kuppeln können¹⁾, wurde beobachtet, daß bei dieser Umsetzung leicht das Methyl aus der Methoxylgruppe abgespalten wird²⁾. Wenig später wurde dann die Angabe gemacht³⁾, daß beim Kuppeln mit Diazoniumsalzen auch aus einem Dialkylamin ein Alkyl austreten könne; so soll beim Versuch, aus *N*-Dibutyl-anilin mit Diazobenzol-sulfonsäure ein Helianthin mit zwei Butylen statt der zwei Methyle zu erhalten, als einziges Reaktionsprodukt Mono-butyl-helianthin entstanden sein. Auf Grund dieser Angaben wurde eine allgemeine Theorie der Kupplungsreaktion aufgestellt, die dann auch mit dem Beispiel des Butyl-helianthins in die Lehrbücher aufgenommen wurde⁴⁾. Obgleich die Synthese des

¹⁾ K. H. Meyer, A. 398, 74 [1913]; B. 47, 1741 [1914].

²⁾ K. v. Auwers, B. 47, 1286 [1914]. ³⁾ P. Karrer, B. 48, 1398 [1915].

⁴⁾ Gattermann-Wieland, Praxis d. organ. Chemikers, 22. Aufl., Berlin 1930,

(Di-)Butyl-helianthins wenig später von anderer Seite⁵⁾ glatt durchgeführt werden konnte, findet sich die ältere Angabe immer noch in den neuesten Auflagen⁴⁾ der Lehrbücher.

Wir haben die Kupplung von vorher isolierter, in Wasser aufgeschwemmter Diazobenzol-sulfonsäure mit *N*-Dipropyl- und -Dibutyl-anilin in fast quantitativer Ausbeute durchführen können, ohne daß Anzeichen für das gleichzeitige Entstehen der monoalkylierten Helianthine vorhanden gewesen wären. Merkwürdigerweise gelang die Umsetzung mit Di-*n*-amyl-anilin nicht, obgleich wir sie mehrmals versuchten, während Di-*n*-hexyl-helianthin, wenn auch in geringerer Ausbeute, glatt erhalten wurde. Es erwies sich übrigens als praktisch, die höheren Homologen des Helianthins nicht als Natriumsalze, wie es beim Helianthin selbst üblich ist, sondern als freie Säuren aus dem Reaktionsgenisch abzuscheiden.

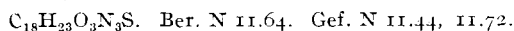
Als weiteres Beispiel dafür, daß beim Kuppeln von Dialkyl-anilinen mit Diazoverbindungen auch dann kein Alkyl abgespalten wird, wenn es sich um größere Reste handelt, haben wir Anthranilsäure diazotiert und die Diazoniumsalz-Lösung mit *N*-Dialkyl-anilinen umgesetzt. Die Ausbeuten waren etwas geringer, aber wir konnten neben dem früher schon beschriebenen Methyl-⁶⁾, Äthyl-⁷⁾ und Propyl-⁸⁾rot auch glatt Butylrot gewinnen; das Hexylrot wurde nur als Öl erhalten.

Beschreibung der Versuche.

I. Helianthin-Reihe.

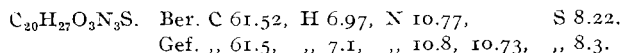
a) Propyl-helianthin ist früher krystallwasserhaltig beschrieben worden⁹⁾. Wir erhielten es aus Methanol durch Äther- oder Aceton-Fällung wasser-frei vom Schmp. 225⁰ und Zers.-Pkt. 238⁰.

0.0901 g Subst.: 9.1 ccm N (21⁰, 758 mm, 23-proz. Lauge). — 3.130 mg Subst.: 0.3191 ccm N (22⁰, 755.3 mm, korrr.).



b) Butyl-helianthin. Die Aufschwemmung von 9.2 g Diazobenzol-sulfonsäure (= 0.05 Mol.) in 100 ccm Wasser wurde langsam unter Schütteln mit einer gekühlten Lösung von 10 g *N*-Dibutyl-anilin (= 0.05 Mol.)¹⁰⁾ in 60 ccm Eisessig versetzt, wobei sofort Rotfärbung und bald danach Abscheidung eines roten, schweren Öles eintrat. Nach 2-tägigem Stehen im Eisschrank hatten sich 19 g Dibutyl-helianthin (= 100% d. Th.) als dunkelviolette, stark glänzend. Krystallmasse abgeschieden, die aus 75-proz. Methanol umgelöst wurde. Zers.-Pkt. 198⁰.

0.1578 g Subst.: 0.2828 g CO₂, 0.1004 g H₂O, 0.0958 g BaSO₄. — 0.1148 g Subst.: 11.1 ccm N (21⁰, 751 mm, 23-proz. Lauge). — 3.022 mg Subst.: 0.2822 ccm N (22⁰, 755.3 mm, korrr.).



⁵⁾ J. Reilly u. W. Hickinbottom, Journ. chem. Soc. London **113**, 99 [1918].

⁶⁾ E. Rupp u. R. Loose, B. **41**, 3905 [1908].

⁷⁾ E. Rupp, Arch. Pharmaz. **253**, 366 [1915]; C. **1915**, II 1289.

⁸⁾ A. Thiel u. O. Peter, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **173**, 169 [1928].

⁹⁾ H. Goldschmidt u. H. Keller, B. **35**, 3536 [1902].

¹⁰⁾ K. H. Slotta u. W. Franke, B. **63**, 687 [1930].

Nr.		Helian-		
		Methyl-	Äthyl-	Propyl-
1	Vergleichs-Lösung	3.8	4.2	4.0
2	Abstand von der Keilmitte	+0.02	—0.12	+0.04
		+0.03	—0.14	+0.05
		+0.03	—0.13	+0.05
3	Gef. p_{II}	3.77	4.33	3.95
4	Vergleichs-Lösung	4.0	4.4	3.8
5	Abstand von der Keilmitte	+0.25	+0.05	—0.16
		+0.26	+0.06	—0.14
		+0.23	+0.05	—0.14
6	Gef. p_{II}	3.75	4.35	3.95
7	Indicator-Exponent	3.76	4.34	3.95
8	Umschlags-Gebiet	3.1—4.4	3.1—4.6	3.2—4.3
9	Saure Färbung	rot	bläßviolett	rotviolett
10	Tropfenzahl	1	3	2
11	Alkalische Färbung	gelbgrün	braunorange	gelbbraun
12	Tropfenzahl	1	2	1.5

c) *n*-Amyl-helianthin herzustellen, gelang nicht: Beim Versuch, Diamyl-anilin mit Diazobenzol-sulfonsäure in entsprechender Weise wie unter b) beschrieben wurde, umzusetzen, trat selbst nach 1-tägigem Stehen bei 40—50° keine Reaktion ein.

Zur Darstellung von Di-*n*-amylanilin wurde Anilin mit der doppelt molaren Menge *n*-Amylbromid und Kaliumhydroxyd 10 Stdn. auf 105° erhitzt. Die Benzol-Lösung des erhaltenen Roh-amins wurde mit Phthalsäure-anhydrid versetzt und die gebildete Phthalamidsäure des Mono-*n*-amyl-anilins durch Schütteln mit wäßriger Natronlauge entfernt¹¹⁾. Aus dem Benzol wurden nur etwa 15% an Di-*n*-amyl-anilin als gelbes Öl vom Sdp. 280—284° erhalten.

d) *n*-Hexyl-helianthin: 11.6 g Anilin (= 0.125 Mol.) wurde mit 16.8 g 87-proz. Kaliumhydroxyd (= 0.25 Mol.) und 42 g *n*-Hexylbromid (= 0.25 Mol. + 5%) im Ölbad 15 Stdn. erhitzt. Nach üblicher Reinigung wurde das entstandene Di-*n*-hexyl-anilin mit etwas Essigsäure-anhydrid destilliert. Sdp.₇₅₅ 300—301°; Sdp.₁₅ 172—173°. Schwach riechendes, wasserhelles Öl. Ausbeute 18 g (= 55% d. Th.).

Zu einer Aufschwemmung von 3.7 g Diazobenzol-sulfonsäure (= 0.02 Mol.) in 50 ccm Eisessig wurden 3.5 g Di-*n*-hexyl-anilin (0.02 Mol.) gegeben. Nach 10-stdg. Stehen bei 45° hatten sich 1.5 g (= 20% d. Th.) an *n*-Hexyl-helianthin abgeschieden, das ganz ähnlich wie alle untersuchten Vertreter der Helianthin-Reihe aussieht; es sind violettglänzende, schiefwinklige, in der Durchsicht blutrote Blättchen, kaum in Äther und Aceton, aber in Wasser und Alkohol löslich. In Methanol gelöst und mit Äther und Aceton gefällt: Zers.-Pkt. 259°.

0.1038 g Sbst.: 0.2462 g CO₂, 0.0732 g H₂O. — 0.0905 g Sbst.: 7.5 ccm N (20°, 763 mm, 23-proz. Lauge).

C₂₄H₃₅O₃N₃S. Ber. C 64.68, H 7.92, N 9.42. Gef. C 64.69, H 7.89, N 9.49.

¹¹⁾ Engl. Patent 280877 [1928]; C. 1929, I 1046.

thin		Rot				
Butyl-	Hexyl-	Methyl-	Äthyl-	Propyl-	Butyl-	Hexyl-
4.0	3.6	5.0	5.4	5.8		
+0.00	—0.08	—0.08	+0.02	+0.31	flockt aus	unlöslich
—0.01	—0.12	—0.06	+0.03	+0.28	—	—
—0.02	—0.10	—0.09	+0.01	+0.30	—	—
4.01	3.70	5.08	5.42	5.50	—	—
3.8	3.8	5.2	—	5.4	—	—
—0.21	+0.08	+0.14	—	—0.06	—	—
—0.22	+0.08	+0.16	—	—0.08	—	—
—0.21	+0.06	+0.16	—	—0.08	—	—
4.01	3.72	5.04	—	5.47	—	—
4.01	3.71	5.06	5.42	5.48	—	—
3.4—4.7	2.3—4.1	4.4—6.3	4.7—6.5	4.8—6.5	4.7—6.7	—
rotviolett	orange	rotlila	bläulila	bläulila	lila	—
2	2 (flockt bald aus)	1	1	1	1	—
braungrau	gelbgrün	zeisiggrün	zeisiggrün	zeisiggrün	zeisiggrün	—
3	3	3	3	2	2	—

2. Rot-Reihe.

a) Die Anfangsglieder der Reihe wurden nach den üblichen Vorschriften gewonnen. Methylrot⁶⁾ schmolz bei 181°, Äthylrot⁷⁾ bei 148°; Propylrot⁸⁾ wurde nach Umlösen aus gleichen Teilen Aceton und Methanol in schwarzgrün schimmernden Blättchen vom Schmp. 173° erhalten. Da die anderen Vertreter der Rot-Reihe im allgemeinen als matt rotlila gefärbte, feine Nadelchen erhalten werden, ist das ganz andersartige Aussehen des Propylrots besonders auffällig.

b) Butylrot: 4.1 g Anthranilsäure (= 0.03 Mol.) wurde in 50 ccm Eisessig mit 0.2 g Natriumnitrit (= 0.03 Mol.) in 10 ccm Wasser diazotiert. Nach 20 Min. wurden 6.15 g *N*-Dibutyl-anilin in 20 ccm Eisessig zugefügt und nach 3 Stdn. die blaßvioletten, filzigen Nadeln des Butylrots nach Zugabe von etwas Wasser abgesogen. Ausbeute 7.3 g (70% d. Th.). Löslich in siedendem Methanol, Äthanol, Essigester, Benzol, Chloroform und Dioxan, sehr wenig löslich in Wasser. Aus 80-proz. Äthanol: Feine Nadeln vom Schmp. 117°.

0.1061 g Sbst.: 0.2773 g CO₂, 0.0728 g H₂O. — 0.1033 g Sbst.: 10.9 ccm N (20°, 755 mm, 23-proz. Lauge).

C₂₁H₂₇O₂N₃. Ber. C 71.33, H 7.70, N 11.90. Gef. C 71.46, H 7.67, N 11.95.

c) Hexylrot: 2.7 g Anthranilsäure (= 0.02 Mol.) wurden in 30 ccm Eisessig gelöst, mit 0.14 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser diazotiert und 3.5 g *N*-Dihexyl-anilin (= 0.02 Mol.) zugefügt. Nach 10-stdg. Stehen bei 50° war ein rotes Öl entstanden, das auch nach Zugabe von Wasser nicht kristallisierte. Es wurde in Chloroform aufgenommen, getrocknet und mit Äther versetzt; die gelbroten Flocken, die sich in geringer Menge dabei abschieden, waren nicht analysenrein zu erhalten.

3. Die Messungen des Indicator-Exponenten und des Umschlags-Gebietes der dargestellten Substanzen aus der Helianthin- und Rot-Reihe sind in obenstehender Tabelle zusammengefaßt.

Die Messung des Indicator-Exponenten wurde mit einem Doppelkeil-Colorimeter nach Bjerrum-Arrhenius vorgenommen. Jeder der beiden

Keile enthielt 80 ccm destilliertes Wasser, das durch 10 Tropfen 0.1-n. Natronlauge alkalisch bzw. durch 10 Tropfen 0.1-n. Salzsäure sauer gemacht war. In einem Reagensglase befanden sich als Vergleichs-Lösung 5 ccm einer Puffer-Lösung aus sek. Natriumphosphat und Citronensäure¹²⁾; damit beim Durchblick durch den Doppelkeil und die Vergleichs-Lösung gleiche Indicator-Mengen vorhanden waren, wurden stets zur Vergleichs-Lösung 0.3 ccm und in jeden Keil 2.0 ccm der zu untersuchenden 0.001-molaren Indicator-Lösung gesetzt. Nach einem Vorversuch über die für die Keilmitte zutreffende Säure-Stufe wurde dann für eine Vergleichs-Lösung von zu niedrigem (Spalte 1) und eine von zu hohem (Spalte 4) Säure-Grade der Abstand von der Keilmitte in p_H -Einheiten gemessen (Spalte 2 und 5), woraus sich mit einer Genauigkeit von 0.03 Einheiten 2 Werte für den Indicator-Exponenten ergaben (Spalte 3 bzw. 6), deren Mittelwert in Spalte 7 angegeben ist.

Zur Bestimmung des Umschlags-Gebietes wurden in gleichmäßig ausgesuchten, ausgedämpften Reagensgläsern Puffer-Gemische aus sek. Natriumphosphat und Citronensäure¹²⁾ von steigendem Säure-Grad mit der gleichen Menge stets 0.001-molarer Indicator-Lösung versetzt und die Anfärbungen im verdunkelten Raum vor einer Tageslicht-Lampe gegen eine Unterlage von weißem Filtrierpapier von oben her verglichen (Spalte 8). Außer der „sauen“ (Spalte 9) und „alkalischen“ Färbung (Spalte 11) ist zur näherungsweise Beurteilung der Farbstärke angegeben, wieviel Tropfen 0.001-molarer Indicator-Lösung notwendig sind, um in 5 ccm destilliertem Wasser, das mit einem Tropfen 0.1-n. Salzsäure (Spalte 10) bzw. mit einem Tropfen 0.1-n. Natronlauge (Spalte 12) versetzt ist, die gleiche Farbstärke hervorzurufen.

21. K. H. Slotta, W. Franke u. G. Haberland: Zur Konstitution der Azo-Indicatoren, III. Mitteil.: Die Alkylierung von Naphthol-Orange.

[Aus d. Chem. Institute d. Universität Breslau.]

(Eingegangen am 17. Dezember 1932.)

Wir berichteten vor einiger Zeit¹⁾ über die Alkylierung von α -Naphthol-Orange und formulierten auf Grund dieser Versuche diesen Farbstoff als doppeltes Zwitter-Ion. In der Tat unterliegt es keinem Zweifel, daß sich viele Erscheinungen in der Farbstoff-Chemie am besten durch die Annahme von polaren Stellen in der Molekel, Zwitter-Ionen-Bildung oder Betain-Struktur verstehen lassen²⁾. Bei unseren Versuchen mit Methyl- α -naphthol-Orange, die zu einer solchen Formulierung für das α -Naphthol-Orange führten, sind wir aber infolge der gänzlich unerwarteten Unbeständigkeit der Monoalkyl- α -naphthol-Orangen einem Irrtum anheimgefallen.

Am Schluß der vorigen Abhandlung war schon berichtet worden, daß unsere Substanzen spektroskopisch von A. Weißberger untersucht werden würden, der gegen unsere Formulierung mündlich Bedenken geäußert hatte. Die von ihm gemeinsam mit R. Haase durchgeführte spektroskopische

¹²⁾ K. H. Slotta u. W. Franke, B. **64**, 452 [1931].

¹⁾ K. H. Slotta u. W. Franke, B. **64**, 86 [1931].

²⁾ R. Kuhn, Naturwiss. **20**, 618 [1932].