

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 Citronensäure<sup>12)</sup>; 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 Citronensäure<sup>12)</sup> 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 Zeit<sup>1)</sup> über die Alkylierung von  $\alpha$ -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 lassen<sup>2)</sup>. Bei unseren Versuchen mit Methyl- $\alpha$ -naphthol-Orange, die zu einer solchen Formulierung für das  $\alpha$ -Naphthol-Orange führten, sind wir aber infolge der gänzlich unerwarteten Unbeständigkeit der Monoalkyl- $\alpha$ -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

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

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

<sup>2)</sup> R. Kuhn, Naturwiss. **20**, 618 [1932].

Prüfung und konduktometrisch verfolgte Verseifung des leicht rein zu erhaltenden Dimethyl- $\alpha$ -naphthol-Orange veranlaßten ihn, die Formel I für zutreffend zu erklären<sup>3)</sup>. Auch er fand, wie wir schon früher, daß aus dem Dimethyl- $\alpha$ -naphthol-Orange beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure beide Methyl-Gruppen herausgespalten werden. Wenn diese Reaktion auch für die Formel I sprach, so stellte sie doch noch keinen sicheren Beweis dafür dar<sup>4)</sup>. Dieser wurde von uns endgültig durch die Spaltung mit Zinnchlorür und Salzsäure erbracht; dabei entsteht nämlich 1-Amino-4-methoxy-naphthalin neben Sulfanilsäure (Exp. Teil 1).

Jedenfalls lehnte A. Weißberger auf Grund seiner Versuche unsere Umschlags-Theorie ab; wir stellten für seine weiteren Untersuchungen die Mono-alkyl-Derivate des  $\alpha$ -Naphthol-Orange in etwas größeren Mengen her, lösten sie öfters um und sandten diese Präparate, deren Zusammensetzung uns nach früheren einwandfreien Analysen gesichert erschien, zur spektroskopischen Prüfung. A. Weißberger identifizierte sie aber als  $\alpha$ -Naphthol-Orange mit verschiedenem Gehalt an Krystallwasser.

Es gelang uns zwar seitdem wieder, nach den früheren Angaben sowohl das Methyl- (Exp. Teil 2, b) wie das Hexyl- $\alpha$ -naphthol-Orange (Exp. Teil 3) zu isolieren; wir stellten daraus die Calciumsalze her. Öfters aber wurde bei den Alkylierungsversuchen von  $\alpha$ -Naphthol-Orange nur Ausgangsmaterial zurückgehalten, obwohl scheinbar die Bedingungen des Versuches keine wesentlich anderen waren; das war besonders bei größeren Ansätzen, und wenn wir die Substanz mehrmals umlöst, der Fall. Einen Hinweis auf die übergroße Empfindlichkeit der Monoalkyl-Derivate des  $\alpha$ -Naphthol-Orange bot ein Versuch, bei dem wir ein Präparat erhielten, dessen Verbrennung und Methoxyl-Bestimmung auf Methyl- $\alpha$ -naphthol-Orange mit 1 Mol Krystallwasser stimmte. Es zeigte in wäßriger Lösung nur einen schwachen Farbumschlag nach rot; als wir es bei 135° trockneten, wandelte es sich unter Methylalkohol-Abspaltung in  $\alpha$ -Naphthol-Orange um (Exp. Teil 2, a). Wie wir übrigens jetzt feststellten, ist der leichte Zerfall dieser Substanz schon früher einmal vollständig übersehen worden<sup>5)</sup>.

Auch wir hatten mit ihm zunächst nicht gerechnet und infolgedessen nicht, wie wir annahmen, Monomethyl- $\alpha$ -naphthol-Orange, sondern den unmethylierten, schon wieder zurückgebildeten Ausgangsstoff reduzierend gespalten. Daß diese labilen Monoalkyl-Derivate des  $\alpha$ -Naphthol-Orange aber nicht, wie wir früher geschlossen hatten, das Alkyl am Stickstoff tragen, zeigte sich auch, als wir versuchten, das *N*-Methyl- $\alpha$ -naphthol-Orange durch Kondensation von Naphthochinon mit *asymm.* Methyl-phenylhydrazin-sulfonsäure herzustellen; dabei konnten aber nur farbige Lösungen erhalten werden; beim Versuch, den Farbstoff zu isolieren, zerfiel er wieder (Exp. Teil 4).

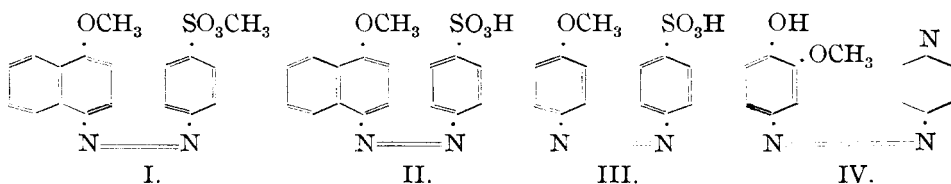
Das interessanteste Problem, das sich aus diesen Feststellungen ergab, war folgendes: Wir hatten früher gefunden, daß der Methyläther der *p*-Oxyazobenzol-*p'*-sulfonsäure (III) die normale Beständigkeit besitzt. Ebenso wird die Methoxyl-Gruppe des Dimethyl- $\alpha$ -naphthol-Orange (I) erst durch

<sup>3)</sup> A. Weißberger u. K. Fasold, Ztschr. physikal. Chem. (A) **157**, 66 [1931]; C. **1932**, I 5.

<sup>4)</sup> G. Goldschmidt, Monatsh. Chem. **28**, 1063 [1907].

<sup>5)</sup> N. N. Woroschtzow, Ztschr. Farben-Industrie **10**, 170 [1911]; C. **1911**, II 611.

Kochen mit Jodwasserstoffsäure gespalten; das gleiche Verhalten fanden wir beim Natriumsalze des Monomethyl- $\alpha$ -naphthol-Orange, das neuerdings von K. Pfister<sup>6)</sup> hergestellt wurde. Er hat beim Nacharbeiten unserer Angaben erkannt, daß unser Irrtum auf die Säure-Empfindlichkeit der Alkyl-Derivate zurückzuführen ist. Weder ihm noch uns (Exp. Teil 2, c) gelang es, aus dem Natriumsalz des Monomethyl- $\alpha$ -naphthol-Orange die Säure ohne Aufspaltung der Methoxyl-Gruppe in Freiheit zu setzen.



Die Alkoxy-Gruppen sind also dann so auffallend unbeständig, wenn sie an einem Naphthalin-Kern stehen und am anderen Kern des Azofarbstoffes eine freie Sulfonsäure-Gruppe vorhanden ist, welche beim Trocknen der noch krystallwasser-haltigen Substanz (II) als saures Verseifungsmittel wirken kann. Wenn der Naphthalin- durch einen Benzol-Ring ersetzt wird, so haben die Alkoxy-Gruppen auch gegen saure Verseifungsmittel die normale Beständigkeit. Nun ist zwar schon früher beobachtet worden, daß Methoxy-Gruppen mitunter bei der Bildung von Azo-Verbindungen gespalten werden<sup>7)</sup>; daß aber in fertig gebildeten Methoxy-azofarbstoffen die Methoxy-Gruppe derartig unbeständig ist, wurde unseres Wissens in der Literatur noch nicht erwähnt.

Zufällig wurden wir kürzlich auf einen anderen, wenn auch nicht gar so krassen Fall aufmerksam gemacht<sup>8)</sup>:  $\gamma$ -[3-Methoxy-4-oxy-benzol-azo]-pyridin (IV) spaltet schon beim Erwärmen seiner verd. salzsauren Lösung das Methyl ab (Exp. Teil 5). Da es sich hier um ein zur Azogruppe *m*- und im Methyl- $\alpha$ -naphthol-Orange um ein *p*-ständiges Methoxyl handelt, wollten wir auch noch den Einfluß der Azo-Gruppe auf eine *o*-ständige Methoxyl-Gruppe in einer der Naphthol-Orange möglichst ähnlichen Substanz prüfen. Es zeigte sich aber, daß das dazu ausgewählte  $\beta$ -Naphthol-Orange mit Diazo-methan ausschließlich ein Monomethyl-Derivat ergab, das nach seinem gesamten Verhalten sicher als der Sulfonsäure-ester anzusehen ist (Exp. Teil 6). Entsprechend läßt sich Benzolazo- $\alpha$ -naphthol mit Diazo-methan umsetzen, die  $\beta$ -Verbindung aber nicht<sup>9)</sup>.

Es hat sich also durch die Methylierung des  $\alpha$ -Naphthol-Orange nicht beweisen lassen, daß der Umschlag dieses Farbstoffes auf dem Übergang seiner Oxy-azo-Form in die Naphthochinon-hydrason-Form beruht; das besagt aber noch nicht, daß diese Umschlags-Theorie unrichtig ist. Der Unterschied gegenüber der Auffassung in der früheren Arbeit würde dann nur darin bestehen, daß damals der Umschlag auf die Ablösung des ersten Protons zurückgeführt wurde, während er nach den jetzigen Befunden erst bei der Ablösung des zweiten Protons eintreten könnte.

<sup>6)</sup> K. H. T. Pfister, Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 1521 [1932]; C. **1932**, II 1295.

<sup>7)</sup> z. B. K. v. Auwers, B. **47**, 1286 [1914].

<sup>8)</sup> Wir danken Hrn. E. Koenigs, Breslau, für die Erlaubnis, diese Tatsache hier zu erwähnen. <sup>9)</sup> C. Smith, Journ. chem. Soc. London **93**, 843 [1908]; C. **1908**, I 2149.

**Beschreibung der Versuche.**1) Dimethyl- $\alpha$ -naphthol-Orange (I):

Methoxyl-Bestimmung: 0.1960 g Stbst., nach 2 Stdn. mit HJ: 10.4 ccm 0.1-n. AgNO<sub>3</sub>.  
 C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S. Ber. CH<sub>3</sub> 8.4. Gef. CH<sub>3</sub> 8.0.

Spaltung: 5 g Dimethyl- $\alpha$ -naphthol-Orange wurden mit 6 g kryst. Zinnchlorür in 25 ccm konz. Salzsäure kräftig geschüttelt. Nach eingetretener Entfärbung wurde die Lösung mit 125 ccm siedendem Wasser versetzt, aufgekocht und durch Kohle filtriert. Beim Erkalten krystallisierte ein Teil des salzsauren 1-Amino-4-methoxy-naphthalins in federförmig gebogenen Spießen; beim Eindampfen kam die Sulfanilsäure. Aus der insgesamt erhaltenen Krystallmasse (4 g) wurde nach dem Trocknen das salzsaure 1-Amino-4-methoxy-naphthalin mit absol. Äthanol ausgezogen, daraus mit Äther gefällt und dann aus 50-proz. Methanol umgelöst. Das mit Essigsäure-anhydrid und einer Spur konz. Schwefelsäure daraus hergestellte 1-[Acetyl-amino]-4-methoxy-naphthalin schmolz nach Umlösen aus 50-proz. Methanol bei 187° (Lit.<sup>5)</sup>): Schmp. 180—181°).

2.054 mg Stbst., nach 30 Min. mit HJ: 0.26 ccm 0.02-n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>10)</sup>. — 2.900 mg Stbst., nach 45 Min. mit HJ: 0.34 ccm 0.02-n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. CH<sub>3</sub> 7.0. Gef. CH<sub>3</sub> 6.34 und 7.4.

Ein Vergleichs-Präparat wurde auf folgendem Wege hergestellt.  $\alpha$ -Naphthol wurde mit Dimethylsulfat methyliert, der Methyläther nitriert, das 1-Methoxy-4-nitro-naphthalin mit Zink und Salzsäure reduziert und das Amin acetyliert. Das erhaltene 1-[Acetyl-amino]-4-methoxy-naphthalin schmolz auch bei 187° und zeigte keine Schmelzpunkts-Depression mit dem obigen Spaltprodukt.

2a) Monomethyl- $\alpha$ -naphthol-Orange (II) wurde, wie früher<sup>1)</sup> beschrieben worden ist, hergestellt. Das grüne Rohprodukt (ungefähr 3 g) wurde aus dem neutralen bis schwach sauren Reaktionsgemisch abgesogen, an der Luft getrocknet und 0.5 g in 60-proz. Alkohol gelöst, filtriert und nach Zugabe von 0.5 ccm 2-n. Salzsäure 10 Stdn. stehen gelassen. Danach wurden die grünen Nadeln abgesogen, mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum-Exsiccator aufbewahrt. Die wäßrige Lösung dieser Substanz gab auf Zusatz von Alkali nur einen schwachen Farbumschlag nach rot.

0.0283 g Stbst.: 0.0587 g CO<sub>2</sub>, 0.0115 g H<sub>2</sub>O. — 0.0313 g Stbst.: 0.0647 g CO<sub>2</sub>, 0.0182 g H<sub>2</sub>O. — 3.740 mg Stbst., 2 Stdn. mit HJ: 3.70 ccm 0.02-n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>10)</sup>.

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S + H<sub>2</sub>O. Ber. C 56.63, H 4.48, CH<sub>3</sub> 4.2.  
 Gef. „ 56.6, 56.4, „ 4.55, 4.58, „ 4.9.

Dieselbe Substanz ergab nach dem Trocknen im Vakuum bei 130°: 0.0313 g Stbst.: 0.0667 g CO<sub>2</sub>, 0.0117 g H<sub>2</sub>O. — 4.660 mg Stbst.: 9.915 mg CO<sub>2</sub>, 1.690 mg H<sub>2</sub>O. — 2.833 mg Stbst.: 0.210 ccm N (29°, 737 mm). — 2.958 mg Stbst., 1 Stde. mit HJ: 0.18 ccm 0.02-n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S. Ber. C 58.5, H 3.7, N 8.5, CH<sub>3</sub> —.  
 Gef. „ 58.1, 58.0, „ 4.2, 4.0, „ 8.2, „ 0.3.

2b) Ein anderes, nach unseren früheren Angaben<sup>1)</sup> hergestelltes Präparat von Monomethyl- $\alpha$ -naphthol-Orange wurde aus kaltem Wasser mit Calciumchlorid gefällt.

0.1658 g Stbst.: 0.0308 g CaSO<sub>4</sub>.

C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>SCa/2. Ber. Ca 5.56. Gef. Ca 5.47.

<sup>10)</sup> K. H. Slotta u. G. Haberland, B. 65, 127 [1932].

2c) Natriumsalz des Monomethyl- $\alpha$ -naphthol-Orange<sup>6)</sup>.

3.187 mg Subst., 2 Stdn. mit HJ: 2.70 ccm 0.02-n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_2\text{SNa}$ . Ber.  $\text{CH}_3$  4.12. Gef.  $\text{CH}_3$  3.97.

3) Hexyl- $\alpha$ -naphthol-Orange, das nach unseren früheren Angaben<sup>1)</sup> isoliert wurde, ergab beim Fällen mit  $\text{CaCl}_2$  ein Calciumsalz, das nach Waschen und Trocknen im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 80° analysiert wurde.

0.3864 g Subst.: 0.0622 g  $\text{CaSO}_4$ .

$\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N}_2\text{SCa}/2$ . Ber. Ca 4.65. Gef. Ca 4.74.

4) *N*-Methyl- $\alpha$ -naphthol-Orange: Zu einer wäßrigen Lösung von *asymm.* Methyl-phenyl-hydrazin-sulfonsäure wurde eine konz. heiße, alkohol. Lösung von  $\alpha$ -Naphthochinon gegossen, so daß dieses in ganz fein verteilter Form ausfiel. Es entstand eine tief rotviolette Lösung, aus der beim Eindampfen auf dem Wasserbade bei Unterdruck Naphthochinon mit den Wasserdämpfen fortging. Auch bei Versuchen, die alkalische Lösung einzudampfen, die Farbsäure mit Salzsäure zu fällen oder deren Calciumsalz herzustellen, trat Zerfall ein. Bemerkenswerterweise schlägt der Farbton der wäßrigen Lösung von rot im sauren nach gelb im alkalischen Gebiet um.

5)  $\gamma$ -[3-Methoxy-4-oxy-benzolazo]-pyridin<sup>8)</sup> ergab beim vorsichtigen Erwärmen in verd. Salzsäure ein salzsaures Salz, das aus Alkohol umgelöst werden konnte.

2.992 mg freie Base, 2 Stdn. mit HJ: 3.98 ccm 0.02-n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3$ . Ber.  $\text{CH}_3$  6.55. Gef.  $\text{CH}_3$  6.24.

Wurde die Base oder ihr salzsaures Salz mit verd. Salzsäure zur Trockne gedampft, so färbte sie sich dunkel, und der sehr hygroskopische Rückstand ergab nach dem Trocknen im Vakuum-Exsiccator beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure keine Abspaltung von Jodmethyl mehr.

6) [ $\beta$ -Naphthol-1-azo]-benzol-sulfonsäure-methylester: Vollkommen trocknes, reines  $\beta$ -Naphthol-Orange wurde mit überschüssiger, benzolischer Diazo-methan-Lösung<sup>11)</sup> über Nacht stehen gelassen. Nach Abfiltrieren von unumgesetztem  $\beta$ -Naphthol-Orange wurde die Lösung bei Unterdruck eingedampft und der Rückstand aus 50-proz. Aceton umgelöst. Rote, stark glänzende Quader. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, löslich in Äther und Benzol, kaum in Wasser. In wäßrigem Aceton löst sich die Substanz hellgelb; die Farbe bleibt bei Lauge- oder Säure-Zusatz bestehen.

4.250 mg Subst., 1 Stde. mit HJ: 0.77 ccm 0.1-n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$ . Ber.  $\text{CH}_3$  4.4. Gef.  $\text{CH}_3$  4.54.

<sup>11)</sup> F. Arndt u. J. Amende, Ztschr. angew. Chem. **43**, 444 [1930].