

Zur Sicherung der Identität mit 1,7,8-Trimethyl-phenanthren wurde das Trinitro-benzolat des Kohlenwasserstoffs hergestellt, das nach Umkrystallisieren aus Äthanol bei 192—193° schmolz. Gelbe Nadeln, die mit dem Trinitro-benzolat aus Dioxy-cassansäure keine Schmelzpunktserniedrigung zeigten.

Die Analysen wurden in unserem mikroanalytischen Laboratorium (Leitung *Hans Gubser*) ausgeführt.

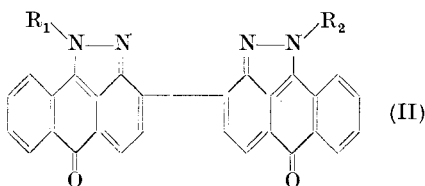
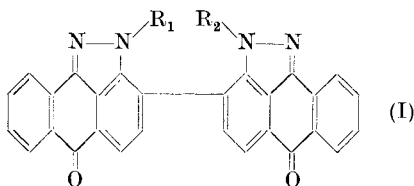
Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

XXI. Die Abhängigkeit der färberischen Eigenschaften der N,N'-Dialkyl-2,2'-dipyrazolanthrone vom Charakter der Alkylgruppen

von J. Koch.

(27. X. 41.)

2,2'-Dipyrazolanthrone¹⁾ (Formel I und II; $R_1 = R_2 = H$)²⁾, das Baumwolle in gelben Tönen färbt, ist infolge der durch die Imidwasserstoffe bedingten Alkaliempfindlichkeit als Farbstoff unbrauchbar.



Alkaliecht und damit als Farbstoffe geeignet sind hingegen seine N,N'-Dialkylverbindungen. Von diesen Produkten waren bisher gewisse Di-n-alkylderivate³⁾ und solche mit einem n-Alkyl- sowie einem Benzylrest⁴⁾ bereits bekannt. Sie sind dadurch charakterisiert,

¹⁾ A. Holl (Griesheim-Elektron), D.R.P. 255 641 (30. 1. 1912).

²⁾ F. Mayer, Chemie der organischen Farbstoffe, 3. Auflage, Bd. I, S. 205, Berlin, 1934. — G. Krünzlein, Werden, Sein und Vergehen der künstlichen organischen Farbstoffe, S. 26, Stuttgart, 1935.

³⁾ F. Singer und A. Holl (Griesheim-Elektron), D.R.P. 301 554 (7. 10. 1914).

⁴⁾ F. Singer und A. Holl (Griesheim-Elektron), D.R.P. 302 259 (22. 12. 1914), Zusatz zu D.R.P. 301 554.

dass ihre direkten, d. h. durch Oxydation der auf der Faser adsorbierten Leukoverbindung des Farbstoffes entstandenen Färbungen bei der üblichen Nachbehandlung mit einem kochenden Seifenbad den Farbton zum Teil ausserordentlich stark ändern. So liefert z. B. das Dimethylderivat (Formel II: $R_1 = R_2 = -CH_3$) in direkter Färbung ein lebhaftes klares Scharlachrot, das durch Seifen in ein stumpfes Bordeaux umschlägt. Ähnlich, aber nicht ganz so gross, ist der Farbumschlag beim Diäthylderivat¹⁾ (Formel II: $R_1 = R_2 = -CH_2-CH_3$), dessen direkter Farbton etwas stärker und dessen geseifter Farbton etwas weniger stark blautichig ist als derjenige des Dimethylanalogen. Die weiteren Homologen der Di-n-alkylreihe zeigen dann zwar ein kontinuierliches Zurückgehen der Farbtonänderung, die beim Di-n-amylderivat überhaupt aufhört; jedoch nimmt im gleichen Masse auch die Farbstärke ab. Sie beträgt beim Di-n-butylderivat noch etwa $\frac{1}{4}$, beim Di-n-amylderivat nur noch etwa $\frac{1}{6}$ derjenigen der Diäthylverbindung, die gleich wie die Dimethylverbindung sehr farbstark ist. Farbschwächer sind auch die durch Kombination eines n-Alkylrestes mit der nur einmal einföhrbaren Benzylgruppe entstehenden Verbindungen (Formel II: $R_1 = \text{Benzyl}$; $R_2 = \text{n-Alkyl}$), deren direkte Färbungen beim Seifen ebenfalls noch nach der Blauseite ändern.

Diese Eigentümlichkeit der Farbtonänderung beim Seifen weisen auch eine Anzahl anderer Küpenfarbstoffe auf; es handelt sich dabei meist um Farbvertiefung, doch sind auch Änderungen in hypsochromem Sinne bekannt. In der Praxis bezeichnet man die Farbtonänderung beim Seifen auch als „Springen“. Starkes Springen behaftet die betreffenden Farbstoffe mit Nachteilen. Unwirtschaftlich ist einmal der zur Entwicklung des endgültigen Farbtones notwendige Seifeverbrauch, der sich andernfalls stark vermindern oder manchmal auch ganz erübrigen würde; denn für manche den Farbton nicht ändernde Produkte genügt eine kochende Nachbehandlung des gefärbten Materials mit Wasser oder verdünnter Sodalösung. Ein weiterer unangenehmer Nachteil starken Springens ist die dadurch bedingte Erschwerung des Nuancierens sowohl bei der Ausführung von Typ- als auch von Kombinationsfärbungen, und ganz besonders, wenn diese genau nach Muster zu erfolgen haben.

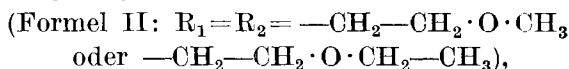
Eingehende Untersuchungen haben nun zur Auffindung zahlreicher neuer N,N'-Dialkyl-2,2'-dipyrazolanthrone mit den verschiedensten Rotnuancen geführt, die unter meist vollständiger Erhaltung und zum Teil weiterer Verbesserung der übrigen wertvollen Eigenschaften den Vorteil aufweisen, dass sie beim Seifen den Farbton nur noch ganz wenig oder gar nicht mehr ändern. Sie besitzen ferner den weiteren Vorzug, dass ihre geseiften Färbungen in mittleren und dunkeln Tönen im allgemeinen vollkommen weissätzbar sind, wäh-

¹⁾ F. Singer und A. Holl (Griesheim-Elektron), D.R.P. 301554 (7. 10. 1914).

rend dies bei den bisher bekannten Vertretern meistens nur für helle Töne zutrifft. Man erreicht diese Effekte hauptsächlich durch zwei Mittel: Entweder durch Unterbrechung der geraden Kette der normalen Alkylreste durch ein Sauerstoffatom oder durch Ersatz der geradkettigen durch verzweigte sekundäre Alkylreste.

Farbstoffe mit Alkoxy-alkylgruppen¹⁾.

Führt man in das 2,2'-Dipyrazolanthronyl zwei Methoxy-äthyl- oder zwei Äthoxy-äthylreste ein



so wird im ersten Fall der in direkter Färbung erhaltene blaustichigrote Farbton beim Seifen ganz leicht gelbstichiger, während er sich im zweiten Falle praktisch überhaupt nicht verändert. Die geseiften Färbungen stellen unter sich sehr ähnliche gedeckte Rotnuancen von ganz bedeutend geringerem Blaustich als diejenigen der Dimethyl- und auch der Diäthylverbindung dar, deren wertvolle Eigenschaften im übrigen erhalten geblieben sind; überdies lassen sich die geseiften Färbungen der neuen Farbstoffe auch in dunkeln Tönen vollständig weiss ätzen. Es ergibt sich somit, dass durch das Anfügen einer Alkoxygruppe an den Alkylrest bzw. durch dessen Unterbrechung durch ein Sauerstoffatom die färberischen Eigenschaften derartiger Farbstoffe weitgehend beeinflusst werden. Dabei spielt die Länge der auf das Sauerstoffatom folgenden Alkylkette offenbar eine wesentliche Rolle; mit ihrer wachsenden Länge nimmt die Tendenz zur Farbveränderung nach der Blauseite beim Seifen zu, d. h. bei steigender Kohlenstoffatomzahl des Alkoxyteiles nimmt der ganze Rest wieder mehr den Charakter eines n-Alkylrestes an. So ändert z. B. die Dibutoxy-äthylverbindung (Formel II: $R_1=R_2= -\text{CH}_2-\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) beim Seifen wieder eine Spur nach der Blauseite, was sie zusammen mit den übrigen Eigenschaften weit mehr zu einem Vertreter der Di-n-alkylreihe stempelt, wo ihr der Platz zwischen dem Di-n-butyl- und dem Di-n-amylderivat zukommt.

Farbstoffe mit sekundären Alkylgruppen²⁾.

Einen noch überraschenderen Einfluss auf die färberischen Eigenschaften vermögen sekundäre Alkylreste wie der Isopropyl-, sek. Bu-

¹⁾ Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Schwz.P. 182402 (8. 3. 1935), Zusätze und Auslandpatente. — Einen Spezialfall dieser Art, nämlich N-Methoxymethyl-N'-äthyl-2,2'-dipyrazolanthronyl, hat etwas später auch die I.G. Farbenindustrie A.G. zum Patent angemeldet: F.P. 806406 und E.P. 480769 mit deutscher Priorität vom 23. 5. 1935.

²⁾ Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Schwz.P. 194958 (30. 7. 1936), Zusätze und Auslandpatente. — Diese Farbstoffe wurden später, unabhängig von der Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, auch bei E. I. Du Pont de Nemours & Co. aufgefunden: M. A. Perkins und C. E. Carr, amerikanische Patentanmeldung Ser. Nr. 139100 vom 26. 4. 1937; zurückgezogen.

tyl- und sek. Amylrest zu erzielen (Formel II: $R_1 = R_2 = -CH(CH_3)_2$ oder $-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$ oder $-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-CH_3$ oder $-CH(CH_2-CH_3)_2$). Auch diese Farbstoffe ändern beim Seifen viel weniger als diejenigen der Di-n-alkylreihe oder praktisch überhaupt nicht mehr und zeigen in bezug auf das Mass des Springens eine recht weitgehende Analogie zu den Dialkoxy-alkylverbindungen. So ändert das Di-isopropylderivat beim Seifen den Farbton noch merklich, das Di-sek.-butylderivat nur mehr ganz wenig nach der Gelbseite, während das Di-sek.-amylderivat (Methyl-propyl-carbiny) schon leicht blauer wird. Also auch hier: je länger der eine Zweig, desto stärker beginnt der Charakter des n-Alkylrestes zu dominieren. Jedoch sind die Rotnuancen dieser Produkte noch wesentlich reiner als diejenigen sowohl der Di-n-alkyl- als auch der Dialkoxy-alkylreihe. Zudem sind sie ganz bedeutend gelbstichiger; der Gelbstich nimmt sogar mit steigenden Homologen zu und erreicht beim Di-sek.-amylderivat (Methyl-propyl-carbiny) das Gebiet bläustichiger Scharlach. Ferner sind die geseiften Verbindungen wie bei der Alkoxy-alkylreihe auch in dunkeln Tönen vollkommen weissätzbar. Wesentlich für diese Effekte ist, dass die sekundären Kohlenstoffatome dieser verzweigten Alkylreste an den Iminogruppen sitzen; substituiert man verzweigte Reste mit primären Kohlenstoffatomen als Haftpunkten, so tritt in den Eigenschaften keine Veränderung gegenüber der Di-n-alkylreihe ein; so ändert z. B. die Di-prim.-isobutylverbindung (Formel II: $R_1 = R_2 = -CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$) beim Seifen von einem Rosa nach einem sehr bläulichen Bordeaux und gehört so färberisch durchaus in die Di-n-alkylreihe, woraus sich auch Übereinstimmung mit dem verwandten Benzylrest ergibt. Die in mancher Hinsicht zu grosse Labilität der sekundären Butyl- und Amylreste macht die Di-isopropylverbindung zum wertvollsten Vertreter dieser Reihe.

Als sekundärer Alkylrest in weiterm Sinne kann auch der Cyclohexylrest angesprochen werden. Seine Einführung in die Dipyrazolanthronylmolekel gelingt — ähnlich wie beim Benzylrest — nur einmal. Seine Kombinationen mit n-Alkylresten hat sich die *I.G. Farbenindustrie A.G.* schützen lassen¹⁾ (Formel II: $R_1 = C_6H_{11}$; $R_2 = n\text{-Alkyl}$). Gegenüber den Di-n-alkylderivaten färben sie wohl etwas gelbstichigere Nuancen, ändern aber beim Seifen immer noch nach der Blauseite.

Gemischt alkylierte Farbstoffe.

Ringförmige Reste wie Benzyl- und Cyclohexylgruppen sind, wie erwähnt, nur einmal in die Dipyrazolanthronylmolekel einföhrbar. Doch kann man auch beim Arbeiten mit allen doppelt einföhr-

¹⁾ W. Zerweck und E. Gofferjé (*I.G. Farbenindustrie A.G.*), D.R.P. 662462 (10. 6. 1936), erteilt 16. 6. 1938, gelöscht 27. 2. 1941.

baren Alkylresten durch entsprechende Dosierung des Alkylierungsmittels zu Monoalkylderivaten gelangen. Dies ist deshalb ohne weiteres möglich, weil die Alkylierung des Dipyrazolanthronyls bekanntlich stufenweise verläuft; durch anschliessende Einführung eines zweiten verschiedenartigen Alkylrestes lassen sich auf diese Weise gemischt alkylierte Derivate gewinnen, die einheitliche Verbindungen von ganz bestimmten Eigenschaften darstellen.

Weit fruchtbarer nun als die bereits erwähnten derartigen Kombinationen n-Alkyl/Benzyl oder n-Alkyl/Cyclohexyl erweisen sich solche von n-Alkylresten mit Alkoxy-alkyl- oder sekundären Alkylresten. Es hat sich nämlich gezeigt, dass schon beim Vorhandensein nur eines solchen Restes dessen wertvolle Eigenschaften bereits wirksam in Erscheinung treten; so ändern manche Kombinationen n-Alkyl/Alkoxy-alkyl und n-Alkyl/sek. Alkyl beim Seifen ihren Farbton nicht; ihre Nuancen sind gelbstichiger als diejenigen der Di-n-alkylverbindungen, die der Kombinationen n-Alkyl/sek. Alkyl zudem wesentlich reiner. Auch die Färbungen derartiger Kombinationen sind in dunkeln Tönen vollständig weissätzbar.

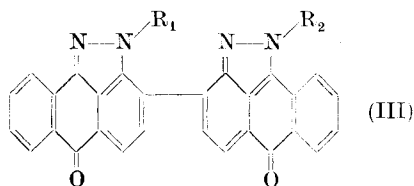
Interessant ist auch die in diesem Zusammenhang gemachte Beobachtung, dass einfache physikalische Mischungen von Di-n-alkylverbindungen mit Dialkoxy-alkyl- oder Di-sek.alkylverbindungen je nach dem Mischungsverhältnis ebenfalls Färbungen ergeben, die beim Seifen den Farbton nicht ändern und in dunkeln Tönen vollständig weissätzbar sind.

Zusammenfassend ergibt sich somit, dass im 2,2'-Dipyrazolanthranyl die im Verhältnis zur ganzen Molekel immerhin kleinen Alkylgruppen einen ausserordentlich grossen Einfluss auf Farbton und färberische Eigenschaften der Farbstoffe ausüben. Jede konstitutionelle Änderung auch nur in einem der beiden Alkylreste spiegelt sich geradezu automatisch in Nuance und Verhalten der Färbung wieder. Dieser Fall dürfte in der Anthrachinonchemie einzig dastehen, und man muss sich, um ähnliche Beispiele zu finden, schon auf die verschiedenartige Ebene der Azofarbstoffe begeben.

Die auffallend grossen Unterschiede dieser Farbstoffe im Verhalten beim Seifen führen zur Frage, ob hier starkes Springen ebenfalls als Folge einer Dispersitätsverringerung des Farbstoffüberzuges anzusehen ist, wie sie *R. Haller* und *A. Ruperti*¹⁾ bei Färbungen der

¹⁾ Siehe z. B. *R. Haller*, Beiträge zur Kenntnis der Färbeporgänge, *Melliand's Textilber.* **1925**, 669. — *R. Haller* und *A. Ruperti*, Physikalische Farbstoffkondensation auf der Faser, *Cellulosechemie* **1925**, 189. — *A. Ruperti*, Beiträge zur Kenntnis der Einwirkung feuchter Hitze auf Eisfärbungen unter besonderer Berücksichtigung der Naphthol-AS-Färberei, *Melliand's Textilber.* **1927**, 942. — *J. Okány-Schwarz*, Beiträge zur Kenntnis der Farbstoffkondensation und deren Beziehung zum histologischen Aufbau der Gespinnstfasern, Promotionsarbeit E.T.H. Zürich 1934.

verschiedensten Farbstoffklassen nach dem Erhitzen in Wasser oder Dampf nachgewiesen haben. Versuche in dieser Richtung haben aber gezeigt, dass derartige Agglomerierungserscheinungen hier nicht die Ursache des Springens sein können; die Agglomerierung ist nicht besonders ausgeprägt und in bezug auf ihr Mass besteht kein Unterschied zwischen springenden und nichtspringenden Derivaten¹⁾. Somit müsste die Farbtonänderung beim Seifen auf einer Änderung der chemischen Struktur dieser Verbindungen beruhen. Eine Möglichkeit solcher Art ist z. B. durch die Tautomerie der Pyrazolringe gegeben, wie sie aus den beiden Formelbildern I und II hervorgeht. In diesem Fall wäre eine zwischen diesen beiden Grenzzuständen stehende Zwischenstufe mit der unsymmetrischen Struktur III



in Betracht zu ziehen, der möglicherweise die in den direkten Färbungen vorliegende Form der Farbstoffe oder ein bestimmter Anteil davon entspricht.

Experimenteller Teil.

In den nachfolgenden Darstellungsbeispielen wird der Einfachheit halber durchgehend das gleiche Verfahren beschrieben, nämlich die Alkylierung des Dikaliumsalzes des 2,2'-Dipyrazolanthronyls mit 4-Methyl-benzolsulfonsäure-alkylestern, obwohl diese Farbstoffe auch nach andern an sich bekannten Methoden, wie z. B. durch Anwendung anderer Alkylierungsmittel oder durch alkalisches Verschmelzen entsprechender N-Alkyl-pyrazolanthrone (einheitlicher Verbindungen oder von Gemischen Isomerer) erhalten wurden.

Beispiel eines Farbstoffs mit Alkoxy-alkylresten.

N, N'-Diäthoxy-äthyl-2,2'-dipyrazolanthronyl.

10,3 g fein gepulvertes Dikaliumsalz des 2,2'-Dipyrazolanthronyls, 4 g wasserfreies Kaliumcarbonat und 14,7 g 4-Methyl-benzolsulfonsäure-äthoxy-äthylester werden in 70 cm³ Nitrobenzol suspendiert. Man erwärmt unter Rühren auf 140°. Die dünnflüssige bräunliche Suspension geht dabei oberhalb 100° allmählich in einen homogenen Brei von zuerst orangeroter und später tiefroter Farbe über, und die Temperatur steigt infolge der Reaktionswärme von selbst von 140° gegen 150°. Die Alkylierung ist rasch beendet. Man prüft im Reagenz-

¹⁾ Versuche von Herrn Dr. A. Ruperti.

glas durch Aufkochen einer kleinen Probe mit Alkohol; bei vollständiger Alkylierung darf sich die erhaltene alkoholische Suspension auf Zugabe einiger Tropfen konz. Natronlauge nicht wesentlich verfärben; Violettfärbung zeigt unvollständige Alkylierung an. (Diese Prüfung ist besonders beim isolierten und gereinigten Reaktionsprodukt absolut zuverlässig und eindeutig.) Man rührt insgesamt etwa 2 Stunden bei 150—160°, lässt abkühlen und nutsch ab; aus dem Rückstand werden anhaftendes Lösungsmittel und Beiprodukte durch Behandeln mit Wasserdampf oder durch Auskochen mit Alkohol und Wasser entfernt. Die Ausbeute an praktisch reinem Produkt beträgt etwa 60—70 % der Theorie; der Rest, die isomere als Küpenfarbstoff wertlose Form, ist im Nitrobenzol gelöst geblieben.

Das erhaltene in roten Nadelchen krystallisierte Produkt ist das N,N'-Diäthoxy-äthyl-2,2'-dipyrazolanthronyl. Es kann, wenn notwendig, zur weiteren Reinigung umgeköpft oder aus Schwefelsäure oder Nitrobenzol (50 Raumteilen) umkrystallisiert werden.

$C_{36}H_{30}O_4N_4$	Ber. C 74,21	H 5,19	N 9,62%
	Gef. „ 74,13	„ 5,22	„ 9,69%

Ganz analog wie das Diäthoxy-äthylderivat sind z. B. das Dimethoxy-äthyl- und das Dibutoxy-äthylderivat darstellbar, wobei in der obenstehenden Vorschrift lediglich die entsprechenden Mengen der betreffenden 4-Methyl-benzolsulfonsäure-alkoxy-alkylester einzusetzen sind.

Beispiel eines Farbstoffes mit sekundären Alkylresten.

N,N'-Di-isopropyl-2,2'-dipyrazolanthronyl.

10,3 g fein gepulvertes Dikaliumsalz des 2,2'-Dipyrazolanthronyls und 10,3 g wasserfreies Kaliumcarbonat werden in 50 cm³ Nitrobenzol unter Rühren erwärmt. Bei etwa 100° fügt man 12,9 g 4-Methyl-benzolsulfonsäure-isopropylester zu und erwärmt weiter auf 130—140°. Der weitere Verlauf sowie die Aufarbeitung sind identisch mit denjenigen beim N,N'-Diäthoxy-äthyl-2,2'-dipyrazolanthronyl.

Die Ausbeute beträgt etwa 60—65 % der Theorie.

Das erhaltene, in roten Nadelchen krystallisierte Produkt ist das N,N'-Di-isopropyl-2,2'-dipyrazolanthronyl. Es kann, wenn notwendig, zur weiteren Reinigung umgeköpft oder aus Schwefelsäure oder Nitrobenzol (70 Raumteilen) umkrystallisiert werden.

$C_{34}H_{26}O_2N_4$	Ber. C 78,14	H 5,02	N 10,72%
	Gef. „ 77,95	„ 5,07	„ 10,99%

Etwas komplizierter gestaltet sich dagegen die Darstellung des Di-sek.-butyl- und Di-sek.-amyl(Methyl-propyl-carbinyl)-derivates infolge der geringern Haftfestigkeit, die diese sekundären Alkylreste sowohl in ihrem 4-Methyl-benzolsulfonsäure-Verbindungen als in

Tabelle

Alkylreste		Farbkraft	Farbton		Änderung beim Seifen		Weissätzbarkeit der geseiften Färbungen in dunkelm Ton
R ₁	R ₂		Direkte Färbung	Geseifte Färbung	Mass	Richtung	
Farbstoffe mit n-Alkyl- und prim. Isoalkylresten:							
prim. Isobutyl	prim. Isobutyl	mittel	Rosa	blaues Bordeaux	gross	blau	ungenügend
Methyl	Methyl	gross	Scharlach	gedeckt. Bordeaux	gross	blau	"
Äthyl	Äthyl	gross	blaues Scharlach	rötlich. Bordeaux	gross	blau	"
n-Propyl	n-Propyl	mittel	bläuliches Rosa	bläuliches Rosa	noch deutlich	blau	gut
n-Butyl	n-Butyl	mittel	bläuliches Rosa	bläuliches Rosa	gering	blau	"
Äthyl	Benzyl	mittel	gedecktes Rosa	gedecktes Rosa	noch deutlich	blau	genügend
Methyl	Benzyl	mittel	gedecktes Rosa	gedecktes Rosa	noch deutlich	blau	"
Amyl	Amyl	gering	bläustichiges Rosa	bläustichiges Rosa	sehr gering	—	gut
Allyl	Allyl	gross	gedecktes Rosa	gedecktes Rosa	noch deutlich	blau	"
Farbstoffe mit Alkoxy-alkylresten:							
Butoxy-äthyl	Butoxy-äthyl	gering	bläustichiges Rosa	bläustichiges Rot	gering	blau	"
Äthoxy-äthyl	Äthoxy-äthyl	gross	bläustichiges Rot	bläustichiges Rot	sehr gering	—	"
Methoxy-äthyl	Methoxy-äthyl	gross	bläustichiges Rot	bläustichiges Rot	gering	gelb	"
Farbstoffe mit sek. Alkylresten:							
Isopropyl	Cyclohexyl	gross	bläustichiges Rosa	bläustichiges Rot	noch deutlich	gelb	ungenügend
Isopropyl	Isopropyl	gross	bläustichiges Rosa	bläustichiges Rot	noch deutlich	gelb	gut
Isopropyl	sek. Butyl	gross	bläustichiges Rot	bläustichiges Rot	noch deutlich	gelb	"
sek. Butyl	sek. Butyl	gross	bläustichiges Rot	bläustichiges Rot	gering	gelb	"
sek. Amyl	sek. Amyl	mittel	bläuliches Scharlach	bläuliches Scharlach	sehr gering	—	"

Tabelle (Fortsetzung).

Alkylreste		Farbkraft	Farbton		Änderung beim Seifen		Weissätzbarkeit der geseiften Färbungen in dunkeln Ton
R ₁	R ₂		Direkte Färbung	Geseifte Färbung	Mass	Richtung	
Farbstoffe mit n-Alkyl- und Alkoxy-alkylresten:							
Benzyl	Äthoxy-äthyl	mittel	blaustichiges Rosa	blaustichiges Rosa	gering	blau	genügend
Benzyl	Methoxy-äthyl	mittel	blaustichiges Rosa	blaustichiges Rosa	gering	gelb	"
Methyl	Äthoxy-äthyl	gross	blaustichiges Rot	blaustichiges Rosa	noch deutlich	blau	gut
Äthyl	Äthoxy-äthyl	gross	blaustichiges Rot	blaustichiges Rosa	noch deutlich	blau	"
Methyl	Methoxy-äthyl	gross	blaustichiges Rot	blaustichiges Rot	gering	gelb	"
Äthyl	Methoxy-äthyl	gross	blaustichiges Rot	blaustichiges Rot	gering	gelb	"
Farbstoffe mit n-Alkyl- und sek. Alkylresten:							
Äthyl	Cyclohexyl	gross	blaustichiges Rosa	rötlich. Bordeaux	noch deutlich	blau	ungenügend
Methyl	Cyclohexyl	gross	blaustichiges Rosa	rötlich. Bordeaux	gross	blau	"
Benzyl	Isopropyl	gross	blaustichiges Rosa	blaustichiges Rosa	sehr gering	—	—
Methyl	Isopropyl	gross	blaustichiges Rot	blaustichiges Rosa	gross	blau	gut
Äthyl	Isopropyl	gross	blaustichiges Rot	blaustichiges Rot	sehr gering	—	"
Farbstoffe mit Alkoxy-alkyl- und sek. Alkylresten:							
Äthoxy-äthyl	Cyclohexyl	gross	rötlich. Bordeaux	rötlich. Bordeaux	sehr gering	—	ungenügend
Methoxy-äthyl	Cyclohexyl	gross	rötlich. Bordeaux	rötlich. Bordeaux	sehr gering	—	"
Äthoxy-äthyl	Isopropyl	gross	blaustichiges Rot	blaustichiges Rot	sehr gering	—	gut
Methoxy-äthyl	Isopropyl	gross	blaustichiges Rot	blaustichiges Rot	gering	gelb	"

ihren N,N'-2,2'-Dipyrazolanthronylderivaten aufweisen. Bei analogem Ansatz wie für den Di-isopropyl-Farbstoff und im übrigen identischen Verfahren darf die Reaktionstemperatur 100° nicht wesentlich übersteigen, und es ist vorteilhaft, mehrmals noch kleinere Anteile Kaliumcarbonat und Ester nachzugeben. Trotzdem gelingt es nicht immer, in einem Arbeitsgang eine vollständige Alkylierung zu erzielen. In diesem Fall kann man z. B. das isolierte und bei 50° oder im Vakuum getrocknete Reaktionsprodukt in der 10-fachen Menge Schwefelsäure (90 %) lösen und unter Kühlung die Konzentration mit Wasser auf etwa 65 % ermässigen; die unvollständig alkylierten Anteile fallen dabei aus, und das aus dem Filtrat isolierte Produkt erweist sich dann in der Regel als praktisch alkaliecht.

Beispiel eines gemischt alkylierten Farbstoffes.

N-Äthyl-N'-methoxy-äthyl-2,2'-dipyrazolanthronyl.

10,3 g fein gepulvertes Dikaliumsalz des 2,2'-Dipyrazolanthronyls, 2 g wasserfreies Kaliumcarbonat und 4,2 g 4-Methyl-benzolsulfonsäure-äthylester werden in 70 cm³ Nitrobenzol 2 Stunden bei 150—160° gerührt. Die dünnflüssige bräunliche Suspension geht dabei oberhalb 100° allmählich in einen homogenen Brei orangeroter Nadelchen über (Mono-N-äthyl-2,2'-dipyrazolanthronyl). Man lässt auf etwa 80° abkühlen, fügt 3 g wasserfreies Kaliumcarbonat und 6,9 g 4-Methyl-benzolsulfonsäure-methoxy-äthylester zu und rührt weitere 2 Stunden bei 150—160°. Die orangerote Farbe des Breis ist nunmehr in ein blautichiges Rot übergegangen. Die Aufarbeitung erfolgt in genau gleicher Weise wie bei den einheitlich alkylierten Farbstoffen.

Die Ausbeute beträgt 60—70 %.

Das in roten Nadelchen krystallisierte Produkt ist das N-Äthyl-N'-methoxy-äthyl-2,2'-dipyrazolanthronyl. Es kann, wenn notwendig, zur weiteren Reinigung umgeküpt oder aus Schwefelsäure oder Nitrobenzol umkrystallisiert werden.

Man erhält den identischen Farbstoff, wenn man bei der Alkylierung die beiden 4-Methyl-benzolsulfonsäure-alkylester in umgekehrter Reihenfolge einsetzt, wobei deren erforderliche Mengen sinngemäss zu ändern sind. Man kann in diesem Fall auch das Mono-N-methoxy-äthyl-2,2'-dipyrazolanthronyl isolieren, in sein Kaliumsalz überführen und durch Behandeln mit Äthylbromid im Überschuss bei 150° unter Druck (Bombenrohr) zu Ende alkylieren.

Sämtliche Farbstoffe lösen sich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter, in Natriumdithionitlösung (Na₂S₂O₄) mit grünstichig-blauer Farbe.

Die färberischen Eigenschaften einer Anzahl der neuen Farbstoffe sind in der umseitigen Tabelle zusammengestellt, worin zum

Vergleich auch die bisher bekannten Di-n-alkyl-, n-Alkyl/Benzyl- und n-Alkyl/Cyclohexylderivate angeführt sind. Die Reihenfolge richtet sich dabei innerhalb jeder Gruppe ungefähr nach dem zunehmenden Gelbstich der geseiften Färbungen.

Die Analysen wurden von unserer analytischen Abteilung unter Leitung von Herrn Dr. *G. Oesterheld* durchgeführt.

Wissenschaftliche Laboratorien der Gesellschaft
für Chemische Industrie in Basel,
Farbstoffabteilung.

XXII. Untersuchungen über einige chemische und physiologische Eigenschaften der gonadotropen Wirkstoffe

von **F. Benz.**

(27. X. 41.)

Die Forschungen der vergangenen zwei Jahrzehnte und insbesondere die Untersuchungen aus jüngster Zeit haben unsere Kenntnisse über Chemie und Physiologie der Wirkstoffe der innersekretorischen Drüsen in erstaunlichem Masse erweitert, und es kann heute zumindestens die chemische Erforschung einer Reihe von wichtigen Hormonen in grundlegender Hinsicht als abgeklärt gelten. Das gleiche lässt sich nicht von den Wirkungen und ihren stofflichen Grundlagen des kleinen, aber äusserst wichtigen Hirnanhangs behaupten, der durch seine innersekretorische Tätigkeit nahezu alle physiologischen Vorgänge des Wirbeltierorganismus beeinflusst. Es ist zwar in letzter Zeit unser Wissen über die Hypophyse und ihre Funktionen durch eine ausserordentlich grosse Anzahl von Untersuchungen, meist physiologischer Art, die in einem umfangreichen Schrifttum ihren Niederschlag gefunden haben, bedeutend erweitert worden; dennoch besteht kein Zweifel über die Tatsache, dass auch heute noch eine Reihe von grundsätzlichen Problemen nicht annähernd einer Lösung entgegengeführt sind, ja, es werden noch immer über eine Vielzahl von entscheidenden Fragen einander widersprechende Auffassungen vertreten. Es gilt sogar für manche Fälle, dass mit fortschreitender Forschung wohl eine Fülle von neuen Erscheinungen bekannt geworden, deren ungezwungene Deutung aber mit Schwierigkeiten verbunden ist, dass ferner Beobachtungen gemacht wurden, die nicht immer mit den bereits vorhandenen, als gesichert geltenden Erkenntnissen in Übereinstimmung zu bringen sind. Das trifft besonders für die Untersuchungen über die Wirk-