

## Zusammenfassung.

Die Methylierung sowie Äthylierung von 1,2- und von 2,1-Benzolazonaphtol wurde in konz. Natronlauge bei erhöhter Temperatur unter Anwendung von 2 Mol Dialkylsulfat auf 1 Mol Oxyazoverbindung erfolgreich durchgeführt. [Variante der Vorschriften von Ghigi sowie Charrier & Ferreri.] Die Alkylierung von 1,4-Benzolazonaphtol erfordert nur 1,5 Mol Alkylierungsmittel.

Bei der Reduktion von 1,2-Benzolazonaphtol-methyläther in salzsaurer Zinnchlorürlösung entsteht neben den normalen Spaltprodukten 4-Amino-3-methoxy-1-(4-aminophenyl)-naphtalin.

Die katalytische Reduktion von 1,2-, 2,1- und 1,4-Benzolazonaphtol-alkyläthern liefert quantitativ die entsprechenden Aminonaphtol-alkyläther und Anilin. Die Trennung der beiden Basen geschieht durch Destillation.

Organisch-technisches Laboratorium  
der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

### 315. Spektroskopische Untersuchungen an Orange I und Orange II

von J. B. Müller<sup>1)</sup>, L. Blangey und H. E. Fierz-David.

(9. X. 52.)

Nachdem es Fierz-David, Blangey & Streiff<sup>2)</sup> gelungen war, als erste das Orange-I-N-Methyl-Derivat<sup>3)</sup>, d. h. die  $\alpha$ -Naphtochinon-methylphenylhydrazon-p-sulfosäure (III), durch Kondensation von  $\alpha$ -Naphtochinon mit Methylphenylhydrazin-p-sulfosäure darzustellen, nachdem ferner der O-Methyläther II des gleichen Oxyazofarbstoffes I schon seit langer Zeit<sup>4)5)</sup> bekannt ist, schien es interessant, durch spektroskopische Vergleichung des chinoiden N-Alkyl- und des azoiden O-Alkyl-Derivates mit dem nicht substituierten p-Oxyazofarbstoff zu untersuchen, ob letzterer als Oxyazoverbindung Ia oder als Chinonhydrazon Ib oder als Gemisch beider Formen vorliege. Zugleich konnte die Frage geklärt werden, ob der Farbumschlag von Orange I im alkalischen Gebiet auf dem Übergang in die Oxyazoform

<sup>1)</sup> Die vorliegende Veröffentlichung stellt eine gekürzte Fassung der Dissertation von Jörg B. Müller, ETH., Zürich 1952, dar, in welcher ebenfalls die Messmethodik zur Aufnahme der Lösungsspektren und die rechnerische Durchführung zur Bestimmung von  $K_I$  und  $pK$  beschrieben ist.

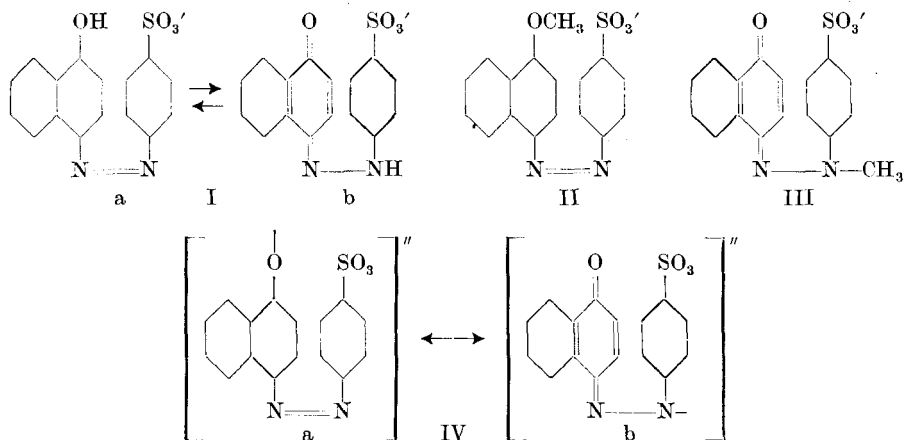
<sup>2)</sup> Fierz-David, Blangey & Streiff, *Helv.* **29**, 1718 (1946).

<sup>3)</sup> Orange I ist das Na-Salz von p-Sulfo-benzolazo- $\alpha$ -naphtol.

<sup>4)</sup> Woroshtzow, *Z. Farbenind.* **10**, 169 (1911).

<sup>5)</sup> Fierz-David, Jadassohn & Stoll. *Helv.* **20**, 1075 (1937).

(Auer)<sup>1)</sup> oder in die Chinonhydrazonform (Slotta<sup>2)</sup>) beruht, oder ob derselbe auf die Bildung eines mesomeren Farbanions IV mit unbehinderter Resonanzmöglichkeit zwischen den beiden Grenzformen IVa und IVb zurückzuführen ist – wie dies Arndt, Eistert und Bury bei p-Oxyazofarbstoffen annehmen<sup>3)</sup> 4) 5).



Die gleichen Untersuchungen wurden ebenfalls an Orange II<sup>6)</sup> und dessen erstmals hergestelltem O-Alkyläther durchgeführt, mit der Einschränkung, dass ein N-substituiertes Orange II infolge der Unmöglichkeit seiner Bildung nicht zur Untersuchung herbeigezogen werden kann<sup>7)</sup>.

Zahlreich sind die Veröffentlichungen über spektroskopische Messungen an 1,2-Benzolazonaphtol und seinem O-Methyläther sowie an 1,4-Benzolazonaphtol und seinen O- und N-Methylderivaten. Es sollen hier nur die Arbeiten von R. Kuhn & Bär<sup>8)</sup> und Ospenson<sup>9)</sup> Erwähnung finden. Die beiden ersteren Autoren stellten fest, dass 1,4-Benzolazonaphtol in organischen Lösungsmitteln ein Gemisch von Oxyazokörper und Chinonhydrazon darstellt: In benzolischer Lösung liegt ein Gemisch etwa gleicher Teile vor. In Pyridin ist ganz überwiegend die Azoform, in Eisessig und Nitrobenzol die Hydrazonform vorhanden. 1,2-Benzolazonaphtol zeigt vom Lösungsmittel praktisch unabhängige Absorptionsspektren, die – in Übereinstim-

<sup>1)</sup> E. Auer, Diss. ETH., Zürich 1943, p. 26.

<sup>2)</sup> Slotta & Franke, B. **64**, 86 (1931).

<sup>3)</sup> Arndt & Eistert, B. **71**, 2040 (1938).

<sup>4)</sup> Eistert, Angew. Ch. **49**, 33 (1936).

<sup>5)</sup> Bury, Am. Soc. **57**, 2116 (1935).

<sup>6)</sup> Orange II ist das Na-Salz von p-Sulfo-benzolazo- $\beta$ -naphtol.

<sup>7)</sup>  $\beta$ -Naphtochinon kondensiert sich mit Phenylhydrazinen nur in  $\beta$ -Stellung. Vgl. Fierz-David, Blangey & Kaul, Helv. **29**, 1765 (1946).

<sup>8)</sup> R. Kuhn & Bär, A. **516**, 143 (1935).

<sup>9)</sup> Ospenson, Acta chem. scand. **4**, 1351 (1950); **5**, 491 (1951).

mung mit *Burawoy*<sup>1)</sup> – der Hydrazonform zuzuordnen sind. Weiter schreiben *Kuhn & Bär*:

„Wir nehmen aber überdies an, dass allgemein bei o-Oxyazoverbindungen genau wie in der p-Reihe, von der Natur des Lösungsmittels abhängig, mit den Hydrazonen auch echte Azoverbindungen im Gleichgewicht stehen können. An den besonderen Beispielen der isomeren  $\beta$ -Naphtochinon-phenylhydrazone, die in Alkalien ganz bzw. fast unlöslich sind, ist allerdings für das Auftreten der echten Azoform spektroskopisch noch kein sicherer Anhaltspunkt zu gewinnen gewesen.“

*Burawoy* – der Verfechter der Chinonhydrazonformeln – entgegen jedoch<sup>2)</sup>:

„Die optischen Messungen ergeben eindeutig die Phenylhydrazonstruktur der bisher untersuchten o-Oxyazoverbindungen. Für die Annahme von Lösungsgleichgewichten mit der Phenolform liegen zur Zeit keinerlei Anzeichen vor.“

*Ospenson*<sup>3)</sup> nun, der das Absorptionsspektrum von 1,2-Benzolazonaphtol in alkoholischer Lösung untersucht, kommt zum Schluss, dass das deutlich ausgeprägte Nebenmaximum dieser Verbindung bei 421 m $\mu$  (Hauptmaximum 480 m $\mu$ ) zurückzuführen ist auf die Überlagerung der Absorptionskurven der Oxyazo- und der Hydrazonform. Nach Zerlegung der Absorptionsbande in Oxyazo- und Hydrazon-Anteil lässt sich mit Hilfe einer einfachen Proportion der relative Betrag an Hydrazonform zu 0,74 berechnen (Azobande bei 380 m $\mu$ , Hydrazonbande bei 480 m $\mu$ ). Für 1,4-Benzolazonaphtol ergibt sich der entsprechende Betrag zu 0,42.

### Orange I.

Vor Besprechung der eigenen Ergebnisse ist es nötig, kurz auf die Arbeiten von *Slotta & Franke*<sup>4)</sup><sup>5)</sup> einzugehen, welche sich mit den Indikatoreigenschaften von Orange I beschäftigen. Sie schrieben der Farbsäure (d. h. „saure“ Form) von Orange I das Vorliegen in Form eines doppelten Zwitterions V zu. Loslösung des ersten Protons bewirke schon den Farbumschlag, so dass der zweite Wasserstoffkern durch eine Alkylgruppe ersetzt werden könne (VI), ohne dass dadurch die Indikatoreigenschaft verloren ginge. Die „alkalische“ Form von Orange I besitze daher das tief gefärbte „p-Naphtochinon-phenylhydrazon-sulfonsäure“-Anion (VII). Dimethylierung liefere die alkalibeständige Verbindung VIII, welche allerdings von *Weissberger & Fasold*<sup>6)</sup> als IX identifiziert wurde. *Pfister*<sup>7)</sup><sup>8)</sup> äusserte ebenfalls gegen die von *Slotta & Franke*<sup>4)</sup> vorgebrachte Formulierung Bedenken. Kurz darauf berichtigten die beiden Autoren ihre erste

<sup>1)</sup> *Burawoy*, A. **503**, 197 (1933); **504**, 71 (1933); **509**, 60 (1934).

<sup>2)</sup> *Burawoy*, A. **521**, 298 (1936).

<sup>3)</sup> *Ospenson*, Acta chem. scand. **4**, 1351 (1950); **5**, 491 (1951).

<sup>4)</sup> *Slotta & Franke*, B. **64**, 86 (1931).

<sup>5)</sup> *Slotta, Franke & Haberland*, B. **66**, 108 (1933).

<sup>6)</sup> *Weissberger & Fasold*, Z. physikal. Ch. **157**, A, 66 (1931), Fussnote.

<sup>7)</sup> *Pfister*, Am. Soc. **54**, 1521 (1932).

<sup>8)</sup> *Pfister*, B. **66**, 1052 (1933).

Arbeit<sup>1)</sup>: Erst die Ablösung des zweiten Protons ermögliche den Farbumschlag. Es wurde die Tatsache übersehen, dass die saure Aufarbeitung des Orange-I-O-Methyläthers, der für die Untersuchungen verwendet worden war, eine Verseifung des Produktes bewirkt. An der Umschlagstheorie wird jedoch festgehalten.

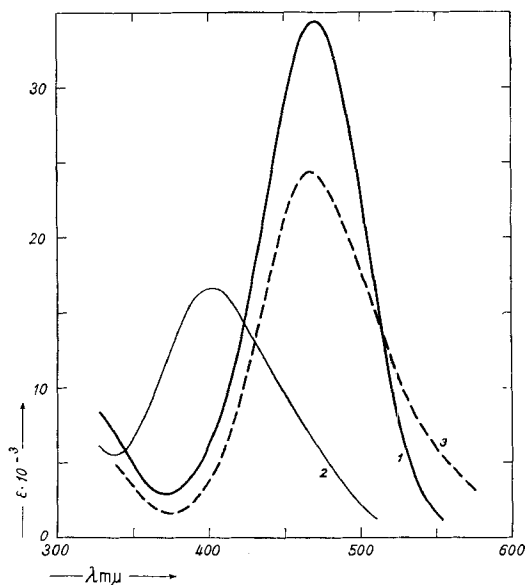
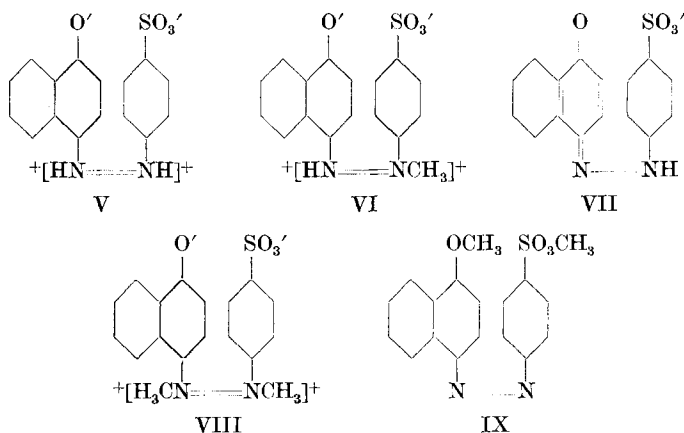


Fig. 1.

Absorptionskurven von Orange I sowie seinen O- und N-Methyl-Derivaten.

Orange I : 1

Orange-I-O-Methyl-Derivat: 2

Orange-I-N-Methyl-Derivat: 3

Messungen in neutraler wässriger Lösung.

<sup>1)</sup> Slotta, Franke & Haberland, B. **66**, 108 (1933).

Auer<sup>1)</sup> kommt in seiner Arbeit zu folgenden Feststellungen: Die Farbsäure von Orange I liege in der Hydrazonform vor, während in alkalischer Lösung die Azoform vorliege, da man daraus mit Dimethylsulfat den O-Äther der Azohydroxylverbindung herstellen könne (Orange-I-O-Methyläther:  $\lambda = 402 \text{ m}\mu$ ) (Fig. 1).

Eigene Messungen zeigten die Identität der Spektren von Orange I (Mono-Na-Salz) und Orange-I-Farbsäure in wässriger Lösung. In beiden Verbindungen liegt also das gleiche Farbanion I vor, und der Zusatz von einem Äquivalent Lauge zur Farbsäure bewirkt nur die Neutralisation der Sulfogruppe. Beginnt man das zweite Äquivalent Lauge zuzugeben, so wandert das Hauptabsorptionsmaximum ( $\lambda = 470 \text{ m}\mu$ ,  $\varepsilon = 34400$ ) nach längeren Wellen: Man begibt sich in das Umschlagsgebiet des Indikators. Die „alkalische“ Form absorbiert bei  $\lambda = 508 \text{ m}\mu$  ( $\varepsilon = 33000$ )<sup>2)</sup>. Der isosbestische Punkt liegt bei  $\lambda_1 = 490 \text{ m}\mu$  und  $\varepsilon_1 = 29000$  (Fig. 2). Die Indikator-konstante wurde zu  $K_I = 7,9 \cdot 10^{-9}$  und die Halbwertstufe zu  $\text{pK} = 8,1$  bestimmt. Slotta & Franke<sup>3)</sup> erhielten auf kolorimetrischem Wege für die Halbwertstufe von Orange I den Wert  $\text{pK} = 8,27$ .

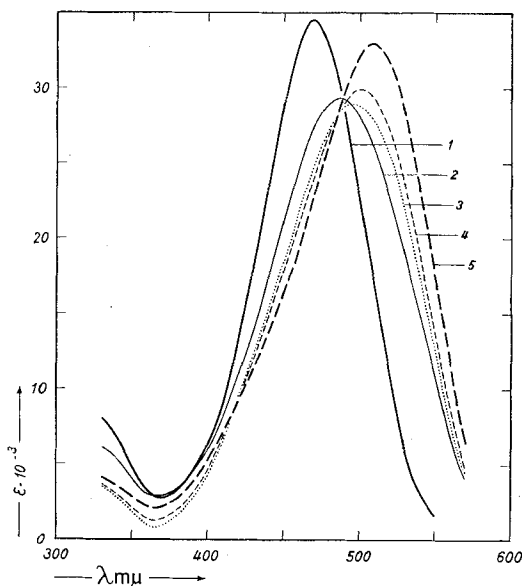


Fig. 2.

Absorptionskurven von Orange I.

„saure“ Form: 1	pH = 8,72 : 4
pH = 8,27 : 2	„alkal.“ Form: 5
pH = 8,56 : 3	

1) E. Auer, Diss. ETH., Zürich 1943, p. 26.

2) Dolinsky, J. Assoc. Offic. Agr. Chemists **32**, 640 (1949).

3) Slotta & Franke, B. **64**, 86 (1931).

Beim Vergleich der Absorptionskurven von Orange I (Ia oder Ib) („saure“ Form,  $\lambda = 470 \text{ m}\mu$ ) mit seinem N-Methyl-Derivat III ( $\lambda = 466 \text{ m}\mu$ ) in wässriger, neutraler Lösung ergab sich die interessante Feststellung, dass die Kurven sich sehr ähnlich sind, woraus geschlossen werden muss, dass die „saure“ Form von Orange I in der Chinonhydrazonform Ib vorliegt (Fig. 1).

Weiter ergibt sich daraus, dass die Umschlagstheorie von *Slotta & Franke* fallen gelassen werden muss. In alkalischer Lösung liegt Orange I also weder in der Azoform (*Auer*) noch in der Hydrazonform (*Slotta & Franke*), sondern als doppelt negativ geladenes Anion vor, welches der Mesomerie zwischen Phenolat-Form IVa und Azeniat-Form IVb fähig ist (*Arndt, Eistert, Bury*).

### Orange II.

Orange II besitzt das Absorptionsmaximum bei  $\lambda = 487 \text{ m}\mu$  und  $\epsilon = 22000$  (Fig. 3). Nach grösseren Wellenlängen hin fällt die Absorptionskurve steil ab. Im kurzwelligeren Gebiet, bei ca.  $430 \text{ m}\mu$ , ist ein Inflexionspunkt feststellbar. Anfänglich (bei  $\alpha < 0,5$ )<sup>1)</sup> ändert sich bei Zugabe von Alkali die Lage des Absorptionsmaximums in

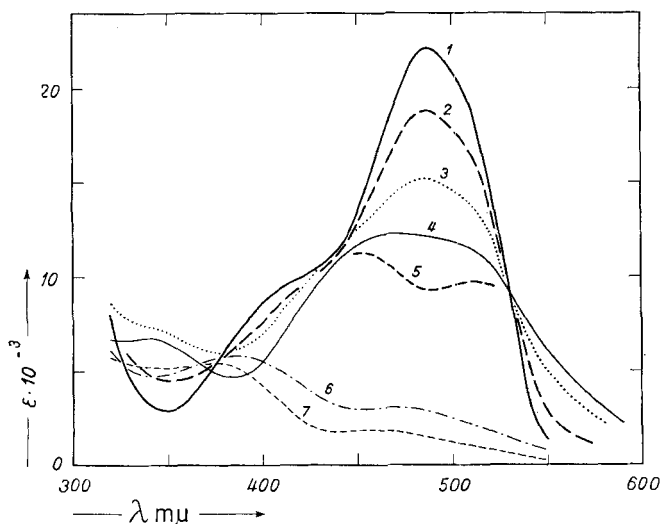


Fig. 3.

Absorptionskurven von Orange II und dessen O-Äthyl-äther.

Orange II	„saure“ Form: 1	pH = 11,9 : 4
	pH = 10,9 : 2	„alkal.“ Form: 5 (Kurve berechnet)
	pH = 11,4 : 3	
Orange-II-O-Äthyläther	: 6 (neutrale Lösung)	
1,2-Benzolazonaphthol-methyläther:	7 (in Feinsprit)	

<sup>1)</sup>  $\alpha$  bezeichnet den „Umschlagsgrad“. Bei  $\alpha = 1$  liegt Orange II ganz in seiner „alkalischen“ Form vor, d. h. als doppelt negativ geladenes Anion.

bezug auf die Wellenlänge nicht<sup>1)2)3)</sup>. Der  $\varepsilon$ -Wert nimmt aber bei zunehmendem pH kontinuierlich ab, und der Inflexionspunkt verschwindet. Die Isobathmen im Umschlagsgebiet sind breiter. Die berechnete Absorptionskurve der „alkalischen“ Form besitzt 2 ausgeprägte Maxima<sup>4)5)</sup>. Das erste ( $\lambda = 450 \text{ m}\mu$ ) scheint dem Absorptionsmaximum der „sauren“ Form zu entsprechen. Bei zunehmendem pH ( $\alpha > 0,5$ ) verschiebt sich dieses also nach kürzeren Wellenlängen<sup>6)</sup>. Das zweite ( $\lambda = 510 \text{ m}\mu$ ) entsteht aus dem bei der „sauren“ Form schwach wahrnehmbaren, im Umschlagsgebiet immer deutlicher sich ausbildenden Absorptions-„Buckel“ bei der gleichen Wellenlänge. Das Minimum liegt bei der Wellenlänge, die zugleich das Maximum der „sauren“ Form charakterisiert. Ein isosbestischer Punkt ist auf der rechten Seite der Kurve bei  $\lambda_1 = 530 \text{ m}\mu$  und  $\varepsilon_1 = 9300$  erkennbar.

Trägt man die Differenz zwischen dem  $\varepsilon$ -Wert der „sauren“ Form und dem der jeweiligen Isobathme bei  $\lambda = 487 \text{ m}\mu$  gegen den berechneten Umschlagsgrad auf, erhält man eine Gerade; d. h. innerhalb der beiden Grenzformen „sauer“–„alkalisch“ ist die relative Abnahme des Extinktionskoeffizienten  $\Delta\varepsilon$  direkt proportional dem Umschlagsgrad  $\alpha$  (Fig. 4).

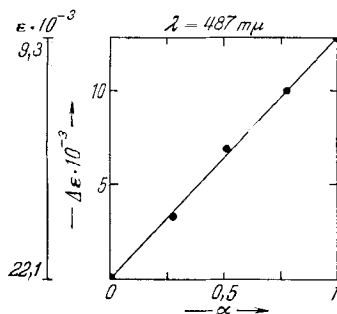


Fig. 4.

Molekularextinktionskoeffizient  $\varepsilon$  in Abhängigkeit des Umschlaggrades  $\alpha$  bei Orange II.

Die Indikatorkonstante bestimmt sich zu  $K_I = 4,2 \cdot 10^{-12}$  und die Halbwertstufe zu  $pK = 11,4$ . Hoyer<sup>7)</sup> gibt jedoch für das Umschlagsgebiet von Orange II  $pH > 12,4$  an (vgl. <sup>8)</sup>).

Dass in alkalischem Gebiet das Maximum an gleicher Stelle bleibt, jedoch der  $\varepsilon$ -Wert abnimmt, stellte schon Anna Bakos<sup>9)</sup> fest,

<sup>1)</sup> Ufimtsev, Chem. Abstr. **39**, 294<sup>7</sup> (1945), C. r. Acad. sci. URSS. **39**, 351 (1943).

<sup>2)</sup> Perekalin, Chem. Abstr. **42**, 5868<sup>c</sup> (1948), Ž. obšč. Chim. **17**, 1788 (1947).

<sup>3)</sup> Perekalin & Savost'yanova, Chem. Abstr. **44**, 4330<sup>f</sup> (1950); Bl. Acad. sci. URSS., Sér. phys. **12**, 585 (1948).

<sup>4)</sup> Dolinsky, J. Assoc. Offic. Agr. Chemists **32**, 640 (1949).

<sup>5)</sup> Dolinsky, J. Assoc. Offic. Agr. Chemists **33**, 407 (1950).

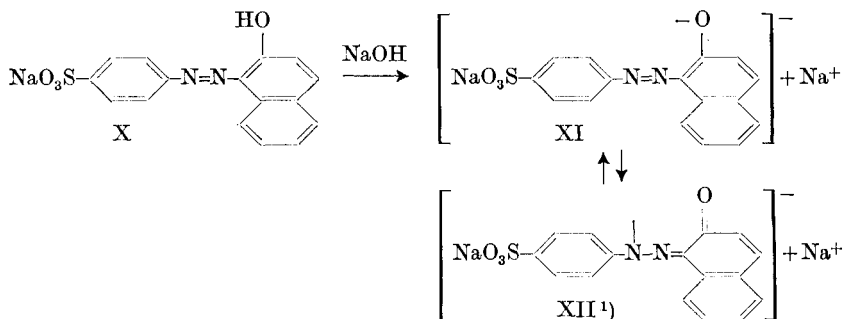
<sup>6)</sup> Stein, J. Assoc. Offic. Agr. Chemists **32**, 672 (1949).

<sup>7)</sup> Hoyer, Koll. Z. **122**, 164 (1951).

<sup>8)</sup> Blumberger, R. **59**, 665 (1940).

<sup>9)</sup> Bakos, Acta chem. mineral. physica (Szeged) **7**, 147 (1939). Orig. ungar.

welche Absorptionskurven von Orange II in neutraler, 0,005-m. salzsaurer und 0,005-m. natronalkalischer Lösung aufnahm. Dabei liegt der absteigende Ast im roten Gebiet viel höher, und es verschwinden die UV-Maxima bei 226 m $\mu$ , 258 m $\mu$  und 306 m $\mu$ , an deren Stelle ein breites Minimum tritt. Bakos kommt zum Schluss, dass durch die Abgabe des Protons der phenolischen OH-Gruppe (X  $\rightarrow$  XI) im inneren Bau der Molekel und in der Elektronenverteilung keine wesentliche Änderung zustande kommt. Mit zunehmendem pH verändert sich lediglich das Dissoziationsgleichgewicht.



„Es ist möglich, dass beim Orange II infolge intramolekularer Umlagerung die tautomere chinoid Form XII entsteht, deren Gleichgewicht mit der Anfangsmodifikation die Ursache für die Schwächung und Verschwommenheit der Absorptionsbande bildet.“

Infolge der grossen Ähnlichkeit der Spektren von Orange II – in wässriger, neutraler Lösung – und von 1,2-Benzolazonaphthol – in Alkohol – welches nach *Ospenson* mehrheitlich in der chinoiden Form vorliegt, ist jedoch zu bemerken, dass auch erstere Verbindung in ganz überwiegendem Masse als Chinonhydrazon vorliegen muss. Der sicher azoide Orange-II-O-Äthyläther absorbiert bei viel kürzeren Wellenlängen ( $\lambda = 390$  m $\mu$ ) (Fig. 3). Vielmehr stellen XI und XII zwei mesomere Grenzformeln ein und desselben doppelt negativ geladenen Orange-II-Farbanions dar.

Eine Farbvertiefung, welche durch die im Farbanion von p-Oxy-azofarbstoffen postulierte Mesomerie zwischen Phenolat- und Azeniat-form – und die dabei auftretende Resonanzmöglichkeit – bewirkt wird, sollte ebenfalls im Orange-II-Farbanion eintreten.

Vielleicht ist der Grund des verschiedenen Verhaltens von Orange I und Orange II darin zu suchen, dass das Anion des ersteren Farbstoffes (XIII) eine längere Kette konjugierter Doppelbindungen besitzt als das Orange-II-Anion (XIV).

Nimmt man aber an, dass im Orange II das Proton der Oxygruppe als Wasserstoffbrücke gebunden ist<sup>2)</sup> und dass die azoide

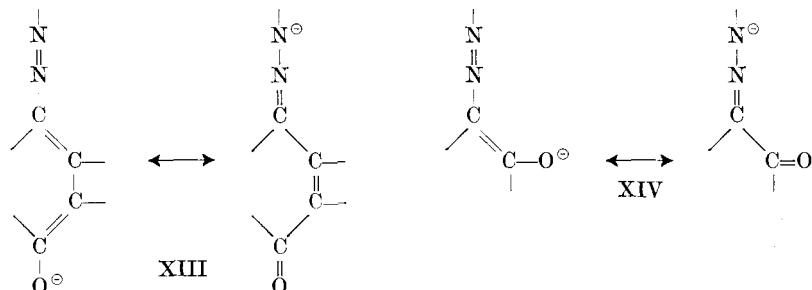
<sup>1)</sup> Im Original steht folgende Formel:  $(\text{NaO}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{N}=\text{C}_{10}\text{H}_6=\text{O})^{-} + \text{Na}^{+}$ . Sicher ist das H der NH-Gruppe irrtümlich gedruckt.

<sup>2)</sup> Fehlen der NH- und OH-Banden im IR.-Spektrum bei 1,2-Benzolazonaphthol<sup>3)</sup>.

<sup>3)</sup> *Hendricks, Wulj, Hilbert & Liddel*, Am. Soc. **58**, 1991 (1936).



und chinoide Form nicht tautomere, sondern mesomere Strukturen sind<sup>1)2)</sup>, so würde nach Entfernung des Protons keine wesentliche Änderung in der Elektronenkonfiguration eintreten (*Bakos*), ebenso keine wesentliche Verschiebung der Absorptionsbande.



## Experimentelle Angaben.

### Darstellung der Farbstoffe.

Orange I. Die freie Farbsäure wurde nach *Slotta & Franke*<sup>3)</sup> dargestellt und gereinigt.

20,39 mg Subst. gaben 43,78 mg CO<sub>2</sub> und 7,00 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S Ber. C 58,53 H 3,68% Gef. C 58,59 H 3,84%

O-Methyläther. Das Natriumsalz entsteht durch Methylieren von Orange I mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung nach<sup>4)</sup> und wird zur Reinigung aus Wasser umkristallisiert.

N-Methylderivat. Die von *Fierz-David, Blangey & Streiff*<sup>4)</sup> hergestellte und gereinigte Farbsäure wurde verwendet.

Orange II. Dieser Farbstoff wurde nach den Vorschriften von *Fierz-David & Blangey*<sup>5)</sup> dargestellt und zur Reinigung aus der 5fachen Menge heissen Wassers umkristallisiert.

O-Äthyläther. Erstmals wurde im Hinblick auf die vorliegenden Untersuchungen auch ein Alkyläther von Orange II hergestellt. Drei Veröffentlichungen über erfolglose Darstellungsversuche von Orange-II-O-Methyläther sollen in diesem Zusammenhang erwähnt werden.

*Slotta, Franke & Haberland*<sup>6)</sup> erhielten durch Behandlung von Orange II mit benzolischer Diazomethanolösung nur den Sulfonsäure-methylester. Der von *Desai & Giles*<sup>7)</sup> eingeschlagene Weg, nämlich Kupplung von Diazosulfanilsäure mit  $\beta$ -Naphtholmethyläther, führte ebenfalls nicht zum Ziel. Die Alkylierung des Oxyazofarbstoffes mit Dimethylsulfat wurde von *Desai & Giles*<sup>7)</sup> wie auch von *Ghigi*<sup>8)</sup> vergeblich vorgenommen. Eigene Versuche ergaben nur bei einem Ansatz eine Spur des Methyläthers, welcher aus der alkalischen Methylierungslösung in glänzenden Plättchen ausfiel. Der Versuch konnte jedoch nicht reproduziert werden.

In beinahe quantitativer Ausbeute liess sich jedoch der Äthyläther nach folgender Vorschrift herstellen: In einem mit Rührer versehenen Becherglas von 250 cm<sup>3</sup> erwärmte man 35 cm<sup>3</sup> konz. Natronlauge (40° Bé) mit 3,5 g (0,01 Mol) Orange II auf 75°. Zur klaren

<sup>1)</sup> *Porai-Koshits & Efros*, Chem. Abstr. **43**, 4467<sup>b</sup> (1949); Ž. obšč. Chim. **18**, 929 (1948).

<sup>2)</sup> *Hartley & Le Fèvre*, Soc. **1939**, 531. <sup>3)</sup> *Slotta & Franke*, B. **64**, 86 (1931).

<sup>4)</sup> *Fierz-David, Blangey & Streiff*, Helv. **29**, 1718 (1946).

<sup>5)</sup> *Fierz-David & Blangey*, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 5. Aufl., Springer-Wien, 1943, p. 250. <sup>6)</sup> *Slotta, Franke & Haberland*, B. **66**, 108 (1933).

<sup>7)</sup> *Desai & Giles*, J. Soc. Dyers Colourists **55**, 641 (1949).

<sup>8)</sup> *Ghigi*, G. **70**, 204 (1940).

Lösung fügte man in einem Gusse 15,4 g (0,1 Mol) Diäthylsulfat unter energischem Rühren hinzu. Innerhalb 2 Min. erwärmte sich — bei entferntem *Bunsen*-Brenner — das Reaktionsgemisch von selbst auf 90°, wobei sich das überschüssige Diäthylsulfat zersetzte. Man rührte noch 50 Min. weiter, erhitze den nun abgekühlten Becherinhalt auf 90° und versetzte mit dem dreifachen Volumen an gesättigter Kochsalzlösung. Nach eintägigem Stehen im Kühlschrank wurden die feinen, gelben Kriställchen auf einer Nutsche gesammelt und zur Reinigung in 75 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst; die filtrierte Lösung wurde hernach mit 150 cm<sup>3</sup> gesättigter Kochsalzlösung versetzt. Der sich dabei auscheidende orange-braune kristalline Niederschlag wog nach Filtrieren und Trocknen 3,8 g und stellte ganz schwach kochsalzhaltigen Orange-II-O-Äthyläther dar.

Das Verhalten gegenüber Säure und Lauge ist charakteristisch und dient zum qualitativen Nachweis des Alkoxykörpers: Wässrige Lösung: gelb, auch nach Zusatz von 2-n. Natronlauge. Zusatz eines Tropfens 2-n. Salzsäure zur neutralen Lösung bewirkt eine intensive Rotfärbung. In konz. Schwefelsäure: rot. Beim Verdünnen mit Wasser: rote Lösung.

Die gelb-orange wässrige Lösung von Orange II färbt sich bei Zusatz von 2-n. Natronlauge orange-rot (die Lösung darf nicht zu verdünnt sein), bleibt jedoch bei Zusatz von 2-n. Salzsäure unverändert. Konz. Schwefelsäure löst Orange II mit roter Farbe, Zusatz von Wasser bewirkt einen Umschlag nach orange.

Zur Identifizierung wurde der Orange-II-O-Äthyläther in das Benzylthiuronium-Derivat übergeführt (orange Nadeln, die zur Analyse dreimal aus Methanol umkristallisiert wurden; Smp.: 168—168,5°).

12,661 mg Subst. gaben 27,74 mg CO <sub>2</sub> und 5,70 mg H <sub>2</sub> O	
20,382 mg Subst. verbrauchten 2,377 cm <sup>3</sup> Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 0,1-n.	
C <sub>26</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub> N <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	Ber. C 59,75 H 5,01 OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> 8,62%
	Gef. „ 59,79 „ 5,04 „ 8,76%

#### Messungen.

Alle Messungen wurden bei Zimmertemperatur und mit einem *Beckman*-Spektrophotometer und nur im sichtbaren Teile des Spektrums durchgeführt. Die ionale Stärke der Messlösungen betrug 0,1.

Orange I. Die Konzentration an Orange-I-Farbsäure betrug  $1,147 \cdot 10^{-5}$ -m. Die Absorptionskurve der „sauren“ Form des Indikators wurde in Wasser aufgenommen, die der „alkalischen“ Form in einer Lösung, welche zu 200 cm<sup>3</sup> 3 cm<sup>3</sup> 0,1-n. Kalilauge enthielt. Im Umschlagsgebiet wurde eine Ammoniumperchlorat-Natronlauge-Pufferlösung verwendet. Zur pH-Messung diente ein *Beckman*-pH-Meter. Die Berechnung der Indikator konstanten  $K_I$  und der Halbwertstufe  $pK$  wurde auf spektroskopischem Wege durchgeführt nach den rechnerischen Ansätzen von *Hüttig*<sup>1)</sup>, *Thiel*<sup>2)</sup>, *Weissberger*<sup>3)</sup> und *Konopik*<sup>4)</sup>.

Orange II. Die Konzentration an Orange II betrug  $2,07 \cdot 10^{-5}$ -m. Die Absorptionskurve der „sauren“ Form wurde in Wasser aufgenommen. Die drei im Umschlagsgebiet befindlichen Isobathmen besaßen eine Konzentration an Kalilauge von  $10^{-3}$ -,  $3 \cdot 10^{-3}$ - und  $10^{-2}$ -m. Dies entspricht pH-Werten von 10,9, 11,4 und 11,9, berechnet nach der Gleichung  $K_W = 1,15 \cdot 10^{-14}$  bei ionaler Stärke  $\mu = 0,1$ . Die Absorptionskurve der „alkalischen“ Grenzform sowie der Indikator konstanten wurde indirekt berechnet, wobei eine Grenzform und mindestens 2 Isobathmen im Umschlagsgebiet bekannt sein müssen (*Thiel & Greig*)<sup>5)</sup>.

Die Mikroanalysen wurden im analyt. Laboratorium der techn.-chem. Abteilung der ETH. (Frl. dipl. Ing. chem. *E. Kunz*) ausgeführt.

<sup>1)</sup> *Hüttig*, Z. physikal. Ch. **88**, 172 (1914).

<sup>2)</sup> *Thiel, Dassler & Wülken*, Fortschr. d. Chemie **18**, 79 (1924—1926).

<sup>3)</sup> *Weissberger & Fasold*, Z. physikal. Ch. **157**, A, 65 (1931).

<sup>4)</sup> *Konopik & Leberl*, M. **80**, 420 (1949).

<sup>5)</sup> *Thiel & Greig*, Z. physikal. Ch. **169**, A, 193 (1934).

### Zusammenfassung.

Das Lösungsspektrum der  $\alpha$ -Naphtochinon-methylphenylhydrazon-p-sulfosäure (N-Methyl-Orange I) wurde erstmals aufgenommen. Durch Vergleich konnte festgestellt werden, dass Orange I in neutraler, wässriger Lösung („saure“ Form) in der Chinonhydrazon-Form vorliegt. Ebenso besteht die „saure“ Form von Orange II ganz überwiegend aus der Chinonhydrazon-Form.

Die „alkalische“ Form von Orange I entspricht weder der Oxyazo- noch der Chinonhydrazon-Form, sondern stellt ein mesomeres, zweifach negativ geladenes Farbanion dar. Das gleiche gilt auch für die „alkalische“ Form von Orange II.

Der Einfluss von Laugezusatz auf das Spektrum von Orange I und Orange II wurde untersucht, ferner wurden die Indikatorkonstanten und Halbwertstufen bestimmt.

Erstmals wurde Orange II erfolgreich alkyliert. Die Äthylverbindung wurde durch Zusammensetzung und Absorptionsspektrum als Orange-II-O-Äthyläther identifiziert.

Organisch-technisches Laboratorium  
der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

## 316. Recherches sur la formation et les transformations des esters<sup>1)</sup>.

### II. Sur l'hydrolyse des esters phosphoriques et celle des esters en général

par Emile Cherbuliez et Jean-Pierre Leber.

(9 X 52)

#### I. Introduction.

L'hydrolyse des esters a été étudiée avant tout dans le cas des esters d'acides carboxyliques<sup>2)</sup>. Ici, sauf exceptions, la réaction est bimoléculaire, ionique, du 1<sup>er</sup> ordre en ester et du 1<sup>er</sup> ordre en eau; elle est catalysée par les bases et les acides, la vitesse étant approximativement proportionnelle à la concentration respectivement des ions hydroxydes et des protons. La catalyse par OH<sup>-</sup> étant généralement plus marquée que celle par H<sup>+</sup>, la courbe des constantes de vitesses en fonction du pH est une parabole dont le minimum est situé à un pH faiblement acide (5,1 dans le cas de l'acétate d'éthyle<sup>3)</sup>).

<sup>1)</sup> Ire communication: Helv. **35**, 644 (1952).

<sup>2)</sup> Voir p. ex. J.-B. Senderens & J. Aboulenc, Traité de chimie organique de Grignard **9**, 117 (1939), et E. Carrière & H. Bonnet, même ouvrage **2**, 1058 (1936); voir aussi E. R. Alexander, Principles of Ionic Organic Reactions, p. 224 (1950); A. E. Remick, Electronic Interpretations of Organic Chemistry, p. 408 (1949); J. N. E. Day & C. K. Ingold, Trans. Faraday Soc. **37**, 686 (1941), et S. C. Datta, J. N. E. Day & C. K. Ingold, Soc. **1939**, 838.

<sup>3)</sup> H. M. Dawson & W. Lowson, Soc. **131**, 2444 (1927).