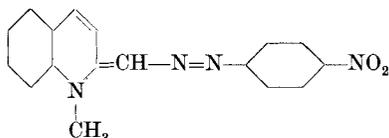


160. Zur Kenntnis der Äthylenazofarbstoffe

von R. Wizinger und Kemal Atakan.

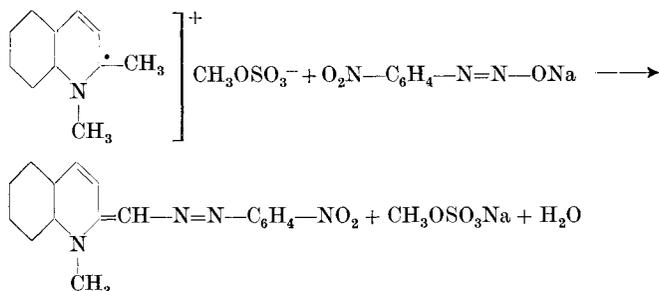
(12. VI. 56.)

Schon 1924 erhielt *W. Koenig*¹⁾ den interessantesten Äthylenazofarbstoff



indem er eine Pyridinlösung von N-Methylehinaldinium-methylsulfat mit viel zehnpromzentiger Sodalösung und einer mit Natriumacetat abgestumpften Lösung von Nitrophenyldiazoniumsulfat unter starkem Rühren versetzte. Es musste also, um die Kupplung zu ermöglichen, aus dem Chinaldiniumsalz erst das 1-Methyl-2-methylen-dihydro-chinolin (s. weiter unten, Formel A) in Freiheit gesetzt werden. Im gleichen Jahr führte auch *E. Rosenhauer*²⁾ in etwas abgeänderter Form einige derartige Kupplungsreaktionen durch. Er gab zu einer Lösung von N-Methylehinaldiniumsalz Alkali, nahm den Äthylenkörper rasch in Äther auf und schüttelte die abgetrennte ätherische Schicht mit einer neutralen Diazoniumsalzlösung. Abgesehen davon, dass hier nicht in homogener Lösung gearbeitet wird, ist der Umstand sehr störend, dass das 1-Methyl-2-methylen-dihydro-chinolin äusserst empfindlich ist und sich, vor allem an der Luft, rasch weiter verändert.

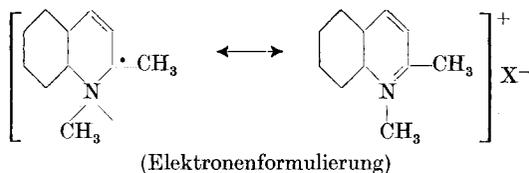
Es wurde nun eine sehr einfache Methode gefunden, um zu obigem Äthylenazokörper zu gelangen: N-Methylehinaldinium-methylsulfat wird in Wasser gelöst und dazu eine wässrige Lösung von p-Nitrophenylantidiazotat gegeben. Beim Erwärmen fällt der freie Äthylenazofarbstoff aus. Der Umsatz entspricht der Gleichung:



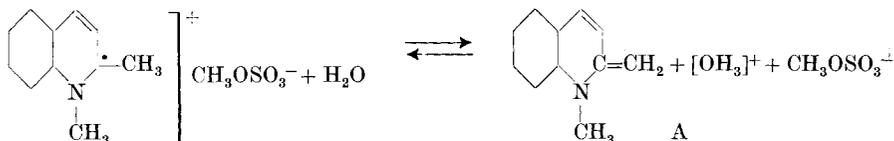
¹⁾ *W. Koenig*, Ber. deutsch. chem. Ges. **57**, 891 (1924).

²⁾ *E. Rosenhauer*, J. prakt. Chem. [2] **107**, 232 (1924).

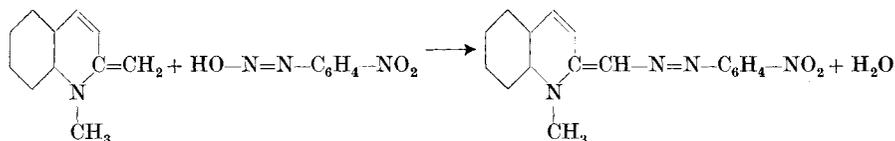
Diesem Versuch lag folgender Gedankengang zugrunde: Im unangeregten Grundzustand besteht im Chinaldiniumion Mesomerie zwischen Carbenium- und Imoniumextremformen: Der Einfachheit halber betrachten wir hier zunächst nur die Verhältnisse am α -C-Atom:



Zweifellos befindet sich das Ion dem Imoniumzustand sehr nahe, erreicht ihn aber doch nicht ganz. Es bleibt am α -C-Atom ein gewisser Elektronenmangel bestehen. Infolgedessen wirkt dieses elektronensaugend und damit acidifizierend auf die CH_3 -Gruppe. Die CH_3 -Gruppe erhält also die Tendenz, ein Proton abzuspalten³⁾. Vielleicht liegt schon in der wässrigen Lösung von vornherein spurenweise freies N-Methyl-2-methylen-dihydro-chinolin vor, entsprechend dem Gleichgewicht



Vielleicht erfolgt die Protonenabspaltung aber auch erst bei Berührung mit dem Antidiazotat-ion. Doch dies ist kein prinzipieller, sondern nur ein quantitativer Unterschied. Auf jeden Fall kann das Chinaldiniumsalz wegen einer gewissen Annäherung an den Carbeniumzustand ein Proton abspalten. Dieses bildet nun mit dem Antidiazotat-ion die dem Äthylen äquivalente Menge Diazohydroxyd, welches mit dem Äthylen den Azokörper bildet:

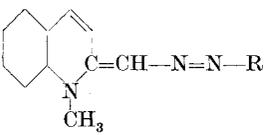
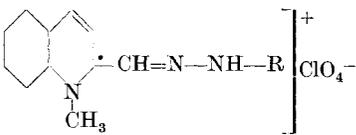
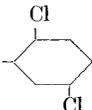
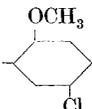


Ob das Diazohydroxyd schon vor der Kupplung in Diazonium-ion und Hydroxylon ionisiert, oder ob diese Aufspaltung erst bei Annäherung an die Methylengruppe erfolgt, ist ebenfalls keine prinzipielle Frage.

³⁾ Für eine umfassende Beschreibung müssten streng genommen alle an der Mesomerie mitbeteiligten Extremformen notiert werden. Aus Gründen der Raumersparnis und weil die Methylencarbeniumformel das der ganzen Körperklasse gemeinsame Strukturelement besser hervorhebt als die Oniumformeln, werden in dieser Abhandlung meist nur die Carbeniumextremformeln angegeben.

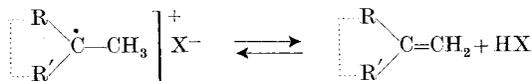
Für die Zwecke des Drucks mit Entwicklungsazofarbstoffen befinden sich eine Reihe sehr beständiger Antidiazotate im Handel (verschnitten mit anorganischen Salzen). Es wurden auch mit einigen dieser technischen Produkte Versuche angestellt, und zwar mit den Antidiazotaten aus 2,5-Dichlor-, 2-Methoxy-5-chlor- und 2-Methoxy-4-nitro-anilin⁴⁾. Auch diese Versuche verliefen positiv.

Da die freien Äthylenazokörper sich vielfach nicht gut umkristallisieren lassen, wurden in der Regel die leicht zu reinigenden Perchlorate zur Analyse gebracht. Folgende kleine Übersicht orientiert kurz über die erhaltenen Produkte:

R =	 $C=CH-N=N-R$ 1. Farbe der Benzollösung 2. λ_{max} in Methanol	 $CH=N-NH-R$ ClO_4^- 1. Farbe 2. λ_{max} in Eisessig oder Ameisensäure
	1. orangerot 2. 500 $m\mu$	1. gelb 2. 440 $m\mu$
	1. orangerot 2. 498 $m\mu$	1. orangegelb 2. 470 $m\mu$
	1. bläulich rot 2. 548 $m\mu$	1. orangegelb 2. 452 $m\mu$
	1. blaurot 2. 566 $m\mu$	1. gelb 2. 468 $m\mu$

Auf dieses Ergebnis hin versuchten wir, den Anwendungsbereich der Methode wenigstens in grossen Zügen zu umreissen.

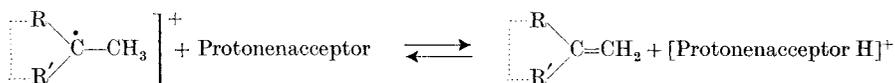
Für Methylcarbeniumsalze, präziser ausgedrückt für Salze, bei welchen eine gewisse Annäherung an den Methylcarbeniumzustand vorhanden ist, gilt die Gleichgewichtsbeziehung⁵⁾:



⁴⁾ Herrn Direktor Dr. R. Tobler von der CIBA Aktiengesellschaft sei für die freundliche Überlassung dieser Präparate verbindlichst gedankt.

⁵⁾ R. Wizinger, 1930; s. hierzu z. B. R. Wizinger, Z. angew. Chem. **44**, 469 (1931); J. prakt. Chem. [2] **154**, 1 (1939); Chimia **7**, 273 (1953).

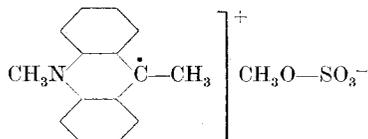
Genauer und zugleich umfassender ist die Formulierung:



Bei schwach basischen Äthylenen sind die Methylcarbeniumsalze unbeständig; in Lösung tritt weitgehende Aufspaltung ein. Solche schwach basischen Äthylene können direkt mit Diazoniumsalzen, sogar bei Gegenwart von Säure, gekuppelt werden. Hierhin gehören α, α -Diaryläthylene, wie Dianisyläthylen, Dimethylaminodiphenylen u. a.⁶⁾ Mit zunehmender Basizität der Äthylene steigt die Beständigkeit ihrer Säureadditionsprodukte. Wenn die Methylcarbeniumsalze so stabil geworden sind, dass sie sich bequem isolieren lassen, kann grundsätzlich der Umsatz mit Antidiazotat in alkoholischer oder wässriger Lösung in Frage kommen. Es gibt eine Gruppe von Übergangstypen, bei welchen sogar in Eisessiglösung noch Kupplung eintritt, weil die CH_3 -Gruppe noch in diesem Medium ihr Proton leicht abgibt. Diese Methylcarbeniumsalze lassen sich sowohl mit Diazoniumsalzen in schwach saurer bis neutraler Lösung als auch mit Antidiazotaten in neutraler Lösung umsetzen. Das eigentliche Anwendungsgebiet der Antidiazotatmethode sind diejenigen Methylcarbeniumsalze, die an Wasser oder Alkohol praktisch das Proton nicht mehr abgeben, wohl aber noch an ein Antidiazotat-ion.

Nimmt die Beständigkeit der Methylcarbeniumsalze noch weiter zu, so wird schliesslich ein Punkt erreicht, wo die Methylgruppe an das Antidiazotat-ion kein Proton mehr abgibt. Hier liegt dann die Grenze der Methode. In derartigen Methylcarbeniumsalzen ist der Elektronenmangel am Carbenium-C-atom durch Elektronen aus Auxochromen praktisch vollständig abgesättigt. Derartigen Salzen liegen äusserst stark basische, schwer isolierbare Äthylene zugrunde.

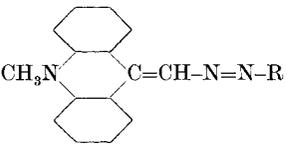
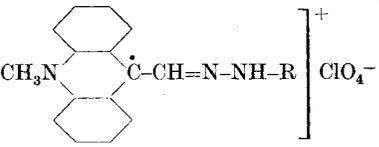
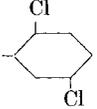
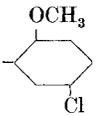
Ein Methylcarbeniumsalz mittlerer Stabilität ist das 9,10-Dimethylacridinium-methylsulfat:



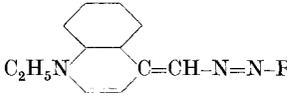
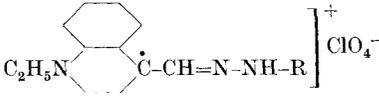
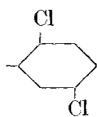
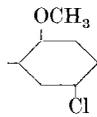
Es koppelt in Eisessig mit Diazoniumsalzen. *R. Wizinger & B. Cyriax* führten so die Kupplung mit diazotiertem Anilin, p-Nitranilin und 2,4-Dinitroanilin durch⁷⁾. Es setzt sich aber auch in wässriger Lösung mit Antidiazotaten um. Folgende freien Äthylenazokörper und deren Perchlorate wurden gefasst:

⁶⁾ *W. Diltthey*, J. prakt. Chem. [2] **142**, 184 (1935); *B. Cyriax*, Diss. Bonn 1936; *R. Wizinger & B. Cyriax*, Helv. **28**, 1018 (1945); DRP 682344 (Erfinder *R. Wizinger*).

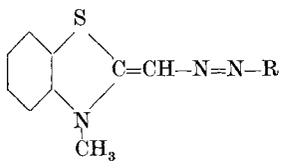
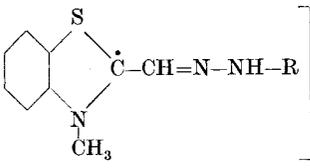
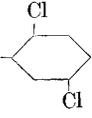
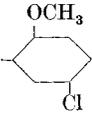
⁷⁾ *B. Cyriax*⁶⁾; *R. Wizinger & B. Cyriax*⁶⁾.

R =	 Lösungsfarbe in Pyridin	 Lösungsfarbe in Eisessig
	violett	blaustichig rot
	violettrot	blauviolett
	blau	karminrot
	blau	rotviolett

Das N-Äthyllepidiniumion gibt weniger leicht ein Proton ab als das 9,10-Dimethylacridiniumion. So ist die Antidiazotatmethode für die Lepidinreihe ähnlich wie für die Chinaldinreihe besonders geeignet. Beim Erwärmen von wässriger N-Äthyllepidiniumjodid-lösung mit Antidiazotatlösung scheiden sich die Äthylenazokörper rasch aus, die sich leicht in die Perchlorate überführen lassen:

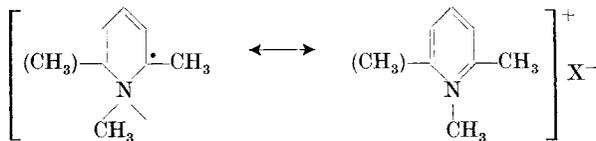
R =	 Lösung in Pyridin	 Lösung in Ameisensäure
	violett	orangestichig gelb
	violett (rötlich)	orange
	blau	orange gelb
	blau	orange

Als nächste passive Komponente wurde das 1,2-Dimethylbenzthiazolium-methylsulfat (Additionsprodukt vom Dimethylsulfat an 2-Methylbenzthiazol) herangezogen. Mit 4-Nitrophenyl- und 2-Methoxy-4-nitrophenyl-antidiazotat verlief die Reaktion in wässriger Lösung normal. Dagegen wurden mit 2,5-Dichlor- und 2-Methoxy-5-chlor-phenyl-antidiazotat in wässriger Lösung uneinheitliche Produkte erhalten. In der Benzthiazolreihe bilden sich unter Umständen auch Kupplungsprodukte im Verhältnis 1:2⁸⁾. Wohl gelang es auch hier, durch Variation der Bedingungen zu den Äthylenazokörpern und deren Perchloraten zu gelangen, doch soll darüber gesondert berichtet werden. Aus Analogiegründen sind die Lösungsfarben dieser Produkte in die folgende Tab. mitaufgenommen:

R =	 Lösung in Pyridin	 Lösung in Ameisensäure	ClO ₄ ⁻
	orangerot	orange	
	orangerot	rot	
	tiefkarminrot	gelb	
	rotviolett	gelborange	

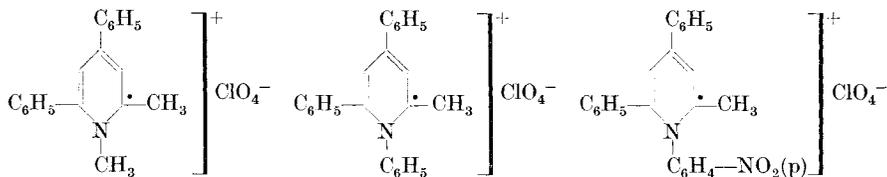
N-Alkyl- α -picoliniumsalze spalten noch weniger leicht Säure ab als die analogen Chinaldinium- oder Lepidiniumsalze. Erwärmen von α -Picolin-jodmethylat und ebenso von 2,6-Lutidin-jodmethylat führte nicht zu einem brauchbaren Resultat. Es entstanden lediglich geringe Mengen undefinierter Produkte. Bei den N-Alkyl- α -methylpyridiniumsalzen ist der unangeregte Grundzustand der Imoniumform schon sehr nahe:

⁸⁾ Die Bildung von Äthyldiazokörpern wurde am Chinaldiniumsalz schon von *W. Koenig* 1924 beobachtet, später (1935) von *B. Cyriax* am Diveratryläthylen und dann etwa gleichzeitig und unabhängig von uns von *A. Wahl* in der Benzthiazolreihe.



Dass aber die Carbeniumform immer noch einen gewissen Einfluss hat, zeigt die Tatsache, dass sich N-Alkyl-picolinium- und -lutidiniumsalze bei Gegenwart von Piperidin mit aromatischen Aldehyden zu kondensieren vermögen, Lutidiniumsalze sogar im Verhältnis 1:2⁹).

Auch der Umsatz von N-Methyl-2-methyl-4,6-diphenylpyridiniumperchlorat mit 4-Nitrophenylantidiazotat ergab kein brauchbares Resultat. In der Absicht, die Basizität herabzusetzen und damit die Reaktionsfähigkeit der α -ständigen Methylgruppe zu erhöhen, wurden noch die analogen N-Phenyl- und N-p-Nitrophenyl-Verbindungen dargestellt: Die drei Substanzen (Carbeniumextremformeln):



lassen sich durch Umsatz von 2-Methyl-4,6-diphenylpyryliumsalz mit Methylamin, Anilin und p-Nitranilin leicht darstellen¹⁰). Wegen der geringen Löslichkeit der Perchlorate in Wasser wurde Methanol als Lösungsmittel verwandt. Es hat den Anschein, als ob in den sich bildenden unschönen Gemengen auch die erwarteten Äthylenazokörper vorhanden seien. Zur bequemen präparativen Darstellung eignet sich die Antidiazotatmethode hier aber nicht mehr.

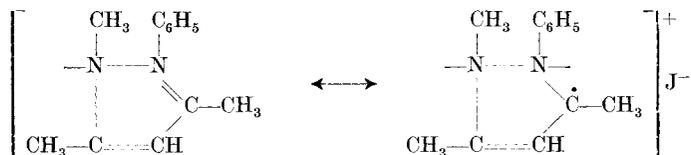
In grossen Zügen geht die Kupplungsfähigkeit der Methylcarbeniumsalze mit deren Fähigkeit zur Kondensation mit aromatischen Aldehyden parallel. Schwach basische Äthylene, bzw. deren Methylcarbeniumsalze, kuppeln in saurer Lösung mit Diazoniumsalzen und lassen sich auch in saurer Lösung mit Aldehyden zu Styrylfarbstoffen kondensieren. Die Salze, denen stark basische Äthylene zugrunde liegen, bilden Äthylenazokörper und Styrylfarbstoffe erst nach Säureabspaltung durch ein säurebindendes Mittel (Acetat, Pyridin, Piperidin, Alkali usw.). Bei mässig beständigen Salzen kann ein Antidiazotat als säurebindendes Mittel genügen. Für diese Fälle ist die eben besprochene Methode anwendbar.

Im 1-Phenyl-2,3,5-trimethyl-pyrazoliumjodid und mehreren verwandten Pyrazoliumsalzen begegnen wir schliesslich Methylcarbenium- bzw. „Cycloammonium“-Salzen, welche sich auch bei Gegenwart von

⁹) S. hierzu: DRP 622211 (Agfa, 1930); *R. Wizinger & K. Wagner*, *Helv.* **34**, 2290 (1951).

¹⁰) *Diss. A. Bellfontaine*, Bonn 1935; *Diss. O. Riester*, Bonn 1937.

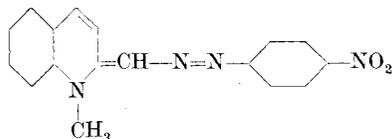
Piperidin oder NaOH nicht mehr mit Aldehyden kondensieren. Hier liegt der mesomere Zustand fast völlig auf der Imoniumseite.



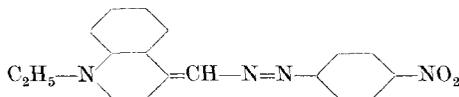
Es ist aber doch noch ganz schwach der Einfluss des Carbeniumzustandes bemerkbar, denn mit Äthylat in absolutem Alkohol lässt sich das Proton abspalten und Kondensation zu interessanten Mono- und sogar Distyrylverbindungen erzielen¹¹⁾. Die bisher allgemein übliche Ammoniumschreibweise hat dazu verleitet, diese Möglichkeit zu übersehen.

Lediglich der Vollständigkeit halber wurde auch ein Umsatz dieses Pyrazoliumsalzes mit Nitrophenylantidiazotat versucht. Wie erwartet, bildete sich kein Äthylenazokörper.

Über die Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe soll an dieser Stelle nicht näher gesprochen werden. Wir begegnen den gleichen Regeln, wie sie seinerzeit in der Arbeit von *R. Wizinger & B. Cyriax* über den Mechanismus der Azokupplung¹²⁾ dargelegt wurden. Hingewiesen sei lediglich auf die ausgeprägte Solvatochromie bei den Äthylenazokörpern mit Nitrogruppen, die z. T. auch schon früher beobachtet wurde. Es genüge die Erwähnung folgender drei Beispiele¹³⁾:



In Tetrachlorkohlenstoff:	blautichig rot	λ_{\max} 523 m μ
In Benzol:	violettrot	λ_{\max} 542 m μ
In Alkohol:	rotviolett	λ_{\max} 550 m μ
In Pyridin:	violett	λ_{\max} 565 m μ
In Pyridin + 10% H ₂ O:	blautichig violett	λ_{\max} 572 m μ

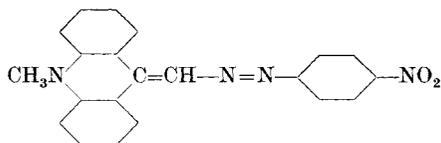


In Tetrachlorkohlenstoff:	blauviolett	λ_{\max} 575 m μ (ca.)
In Benzol:	blauviolett	λ_{\max} 590 m μ
In Alkohol:	blau	λ_{\max} 610 m μ
In Pyridin:	blau	λ_{\max} 620 m μ
In Pyridin + 10% H ₂ O:	blaugrün	λ_{\max} 630 m μ (ca.)

¹¹⁾ *R. Wizinger & Vera Grob-Albrecht*, Z. f. Naturforschung **1951**, 6b, 242.

¹²⁾ *R. Wizinger & B. Cyriax*⁶⁾.

¹³⁾ Da die Banden z. T. ziemlich flach sind, stellen manche der angegebenen Maxima nur Annäherungswerte dar.



In Tetrachlorkohlenstoff:	rotviolett	λ_{\max} 570 $m\mu$
In Benzol:	violett	λ_{\max} 576 $m\mu$
In Alkohol:	violettblau	λ_{\max} 590 $m\mu$
In Pyridin:	blau	λ_{\max} 603 $m\mu$ (ca.)
In Pyridin + 10% H_2O :	grünlich blau	λ_{\max} 615 $m\mu$ (ca.)

Die Untersuchung soll fortgesetzt werden.

Experimenteller Teil.

Allgemeine Arbeitsweise zur Gewinnung der Äthylenazokörper. Die passive Komponente und das Antidiazotat werden getrennt in Wasser gelöst (Lösungen 2—5-proz.) und dann beide Lösungen zusammengegeben. Unter Rühren wird langsam so lange erwärmt (nicht kochen!), bis die Niederschlagsbildung beendet ist. Der Niederschlag wird mit lauwarmem Wasser gut ausgewaschen und im Vakuum getrocknet und evtl. in der jeweils angegebenen Weise umkristallisiert.

Die technischen Antidiazotate hatten folgenden Gehalt: 2,5-Dichlorphenylantidiazotat 54%, 2-Methoxy-5-chlorphenylantidiazotat 81%, 2-Methoxy-4-nitrophenylantidiazotat 54,2%. Das 9-Nitrophenylantidiazotat war praktisch rein. Es wurde stets ein Überschuss von 10% Antidiazotat angewandt.

I. Äthylenazokörper aus N-Methylchinaldinium-methylsulfat. 1. Mit 2,5-Dichlorphenylantidiazotat. Aus 2,69 g Chinaldiniumsulfat und 4,4 g Antidiazotat; Umkristallisieren aus abs. Alkohol. Blaurotes Pulver. Smp. 169° (Zers.). Lösungsfarben: rotorange (Benzol) bis rot (Pyridin + Wasser). — Perchlorat: Aus der Eisessiglösung des Azokörpers durch vorsichtigen Zusatz von 60-proz. Überchlorsäure. Umkristallisieren aus 85-proz. Ameisensäure. Mikrokristallines gelbes Pulver. Zers.-P. 273°.

$C_{17}H_{13}N_3Cl_2, HClO_4$ Ber. C 47,41 H 3,27% Gef. C 47,71 H 3,38%

2. Mit 2-Methoxy-5-chlorphenylantidiazotat. Aus 2,69 g Chinaldiniumsulfat und 2,85 g Antidiazotat. Umkristallisieren aus Alkohol. Metallisch grünläuzendes, mikrokristallines Pulver. Zers.-P. 147/48°. Lösungsfarben: orange (Petroläther) bis rotorange (Pyridin). — Perchlorat: Aus der alkoholischen Lösung des Azokörpers mit 20-proz. Überchlorsäure. Umkristallisieren aus Alkohol. Rote Nadeln. Zers.-P. 269/70°.

$C_{18}H_{16}ON_3Cl, HClO_4$ Ber. C 50,75 H 4,02% Gef. C 50,79 H 4,05%

3. Mit 4-Nitrophenylantidiazotat. Aus 2,69 g Chinaldiniumsulfat und 2,1 g Antidiazotat. Umkristallisieren aus Benzol. Metallisch grünläuzende Kristalle¹⁴). Smp. (Zers.) 190°. Lösungsfarben: bläulich rot bis blauviolett (s. theoret. Teil). — Perchlorat: Analog I, 1. Rote Kriställchen. Über 260° Zers.

$C_{17}H_{14}O_2N_4, HClO_4$ Ber. C 50,20 H 3,71% Gef. C 50,39 H 3,73%

4. Mit 2-Methoxy-4-nitrophenylantidiazotat. Aus 2,69 g Chinaldiniumsulfat und 4,45 g Antidiazotat. Umkristallisieren aus 70-proz. Alkohol. Metallisch grünläuzendes Pulver. Zers.-P. 158/59°. Lösungsfarben: violettstichig rot (Petroläther) bis blau (Pyridin + Wasser). — Perchlorat: Aus der Lösung des Azokörpers in Ameisensäure mit 60-proz. Überchlorsäure. Umkristallisieren aus Ameisensäure. Ziegelrote Kriställchen. Über 300° Zers.

$C_{18}H_{16}O_3N_4, HClO_4$ Ber. C 49,50 H 3,92% Gef. C 49,56 H 3,99%

¹⁴) Identisch mit dem von W. Koenig, Ber. deutsch. chem. Ges. 57, 891 (1924), durch Kuppeln in alkalischer Lösung erhaltenen Präparat.

II. Äthylenazokörper aus 9,10-Dimethylacridinium-methylsulfat. 1. Mit 2,5-Dichlorphenylantidiazotat. Aus 3,2 g Acridiniumsalz und 4,4 g Antidiazotat. Dunkelviolette Pulver. Lösungsfarben: blautichig rot (Petroläther) bis blau (Pyridin + Wasser). — Perchlorat: Aus der Lösung des Azokörpers in Eisessig mit 60-proz. Überchlorsäure. Umkristallisieren durch Lösen in wenig 85-proz. Ameisensäure und vorsichtige Zugabe von Äther. Dunkelviolette, grünlich glänzende Nadelchen. Zers.-P. ca. 235°.

$C_{21}H_{15}N_3Cl_2 \cdot HClO_4$ Ber. C 52,47 H 3,35% Gef. C 52,23 H 3,20%

2. Mit 2-Methoxy-5-chlorphenylantidiazotat. Aus 3,2 g Acridiniumsalz und 2,85 g Antidiazotat. Schwarzbraunes Pulver. Lösungsfarben: blautichig rot (Petroläther) bis violettblau (Pyridin + Wasser). — Perchlorat: Aus der alkoholischen Lösung des Azokörpers mit 60-proz. Überchlorsäure. Umkristallisieren aus Alkohol. Grünglänzende Nadelchen. Zers.-P. ca. 230°.

$C_{22}H_{18}ON_3Cl \cdot HClO_4$ Ber. C 55,47 H 4,02% Gef. C 55,19 H 3,79%

3. Mit 4-Nitrophenylantidiazotat. Aus 3,2 g Acridiniumsalz und 2,1 g Antidiazotat. Dunkelrotes Pulver. Lösungsfarben: rotviolett (CCl_4) bis grünlichblau (Pyridin + Wasser) (vgl. theor. Teil). — Perchlorat: Analog I, 1. Grünglänzende Nadeln. Zers.-P. ca. 280°¹⁵⁾.

$C_{21}H_{16}O_4N \cdot HClO_4$ Ber. C 55,19 H 3,75% Gef. C 54,90 H 3,80%

4. Mit 2-Methoxy-4-nitrophenylantidiazotat. Aus 3,2 g Acridiniumsalz und 4,45 g Antidiazotat. Grauschwarzes Pulver. Lösungsfarben: violett (CCl_4) bis grünstichig blau (Pyridin + Wasser). — Perchlorat: Aus der Eisessiglösung des Azokörpers mit 60-proz. Überchlorsäure. Umkristallisieren durch Lösen in Ameisensäure und vorsichtigen Zusatz von Äther. Grünglänzende Kriställchen. Zers.-P. ca. 275°.

$C_{22}H_{18}O_3N_4 \cdot HClO_4$ Ber. C 54,29 H 3,93% Gef. C 53,87 H 3,81%

III. Äthylenazokörper aus N-Äthylepidiniumjodid. 1. Mit 2,5-Dichlorphenylantidiazotat. Aus 2,99 g Lepidiniumsalz und 4,4 g Antidiazotat. Goldglänzendes dunkles Pulver. Lösungsfarben: blautichig rot (Petroläther) bis violett (Pyridin). — Perchlorat: Aus der Lösung der Azokörper in Ameisensäure mit 60-proz. Überchlorsäure. Umkristallisieren aus Ameisensäure. Feine orangefarbene Nadeln. Zers.-P. 255°.

$C_{18}H_{15}N_3Cl_2 \cdot HClO_4$ Ber. C 48,62 H 3,63% Gef. C 48,84 H 3,54%

2. Mit 2-Methoxy-5-chlorphenylantidiazotat. Aus 2,99 g Lepidiniumsalz und 2,85 g Antidiazotat. Metallisch glänzendes, graublaues Pulver. Lösungsfarben: blautichig rot (Äther) bis intensiv rötlich violett (Pyridin). — Perchlorat: Aus der Eisessiglösung des Azokörpers mit alkoholischer Natriumperchloratlösung. Umkristallisieren aus Ameisensäure. Ziegelrotes mikrokristallines Pulver. Zers.-P. ca. 270°.

$C_{19}H_{18}ON_3Cl \cdot HClO_4$ Ber. C 51,83 H 4,35% Gef. C 51,97 H 4,37%

3. Mit 4-Nitrophenylantidiazotat. Aus 2,99 g Lepidiniumsalz und 2,1 g Antidiazotat. Schwarzgrünes Pulver. Lösungsfarben: blauviolett (CCl_4) bis blaugrün (Pyridin + Wasser). — Perchlorat: Aus der Lösung des Azokörpers in Ameisensäure mit 60-proz. Überchlorsäure. Umkristallisieren zuerst aus Ameisensäure, dann aus Chlorbenzol. Rotes, fein kristallines Pulver. Zers.-P. ca. 280°. λ_{max} 464 m μ (in Ameisensäure).

$C_{18}H_{16}O_2N_4 \cdot HClO_4$ Ber. C 51,37 H 4,07% Gef. C 51,18 H 3,81%

4. Mit 2-Methoxy-4-nitrophenylantidiazotat. Aus 2,99 g Lepidiniumsalz und 4,45 g Antidiazotat. Grauschwarzes, mikrokristallines Pulver. Lösungsfarben: violettblau bis grünblau. — Perchlorat: Analog I, 1. Bordeauxrote, glänzende Nadeln. Zers.-P. ca. 288°.

$C_{19}H_{18}O_3N_4 \cdot HClO_4$ Ber. C 50,62 H 4,25% Gef. C 50,44 H 4,00%

¹⁵⁾ Identisch mit dem durch Kuppeln in Eisessig nach *B. Cyriax*, Diss. Bonn 1936, erhaltenen Präparat.

IV. Äthylenazokörper aus 1,2-Dimethylbenzthiazolium-methylsulfat. 1. Mit 4-Nitrophenylantidiazotat. Aus 2,75 g Benzthiazoliumsalz und 2,1 g Antidiazotat. Fast schwarzes Pulver. Lösungsfarben: orangerot (Äther) bis tief karminrot (Pyridin). λ_{\max} 520 m μ (in Methanol). — Perchlorat: Aus der Eisessiglösung des Azokörpers mit 60-proz. Überchlorsäure. Umkristallisieren aus Methanol. Zers.-P. ca. 282°. λ_{\max} 448 m μ (in Ameisensäure).

$C_{15}H_{12}O_2N_4S, HClO_4$ Ber. C 43,64 H 3,17% Gef. C 43,44 H 3,25%

2. Mit 2-Methoxy-4-nitrophenylantidiazotat. Aus 2,75 g Benzthiazoliumsalz und 4,4 g Antidiazotat. Niederschlag in Alkohol lösen und in Eiswasser unter Rühren umgiessen. Dunkel braunrotes Pulver. Lösungsfarben: bläulich rot (CCl₄) bis rotviolett (Pyridin). — Perchlorat: Aus der Eisessiglösung des Azokörpers mit 60-proz. Überchlorsäure. Umkristallisieren aus Methanol. Blaurote, metallisch glänzende Kriställchen. Zers.-P. 282°. λ_{\max} 448 m μ (in Ameisensäure).

$C_{15}H_{12}O_2N_4S, HClO_4$ Ber. C 43,64 H 3,17% Gef. C 43,44 H 3,25%

Zusammenfassung.

Es wird ein einfaches Verfahren beschrieben zur Darstellung von Äthylenazofarbstoffen durch Umsatz von Methylcarbeniumsalzen mit Antidiazotaten in wässriger oder alkoholischer Lösung. Der Anwendungsbereich des Verfahrens wird umgrenzt.

Basel, Institut für Farbenchemie der Universität.

161. 1-Keto-5 α -ätiansäure-methylester.

Steroide, 10. Mitteilung¹⁾)

von F. Sallmann und Ch. Tamm.

(13. VI. 56.)

Steroide mit einer Sauerstofffunktion an C-1 sind bisher selten in der Natur gefunden worden. Die einzigen zur Zeit bekannten Vertreter sind die beiden digitaloiden Aglykone Acovenosigenin A und Ouabagenin. Acovenosigenin A besitzt die Konstitution eines 1 β ,3 β -14-Trihydroxy-cardenolids³⁾). Im Ouabagenin befinden sich in den Ringen A und B Hydroxylgruppen höchstwahrscheinlich in 1-, 3-, 5- und 19-Stellung⁴⁾⁵⁾⁶⁾). Allerdings ist das Vorliegen des Steringerüsts noch nicht eindeutig bewiesen worden. Durch Synthese sind in 1-Stellung substituierte Steroide erst in der Cholestan-Reihe zugänglich geworden⁷⁾⁸⁾). Es war deshalb von Interesse, besonders auch im Hinblick

¹⁾ Auszug aus der Diss. F. Sallmann, Basel 1955.

²⁾ 9. Mitt. K. Brenneisen, Ch. Tamm & T. Reichstein, Helv. **39**, 1233 (1956).

³⁾ W. Schlegel, Ch. Tamm & T. Reichstein, Helv. **38**, 1013 (1955).

⁴⁾ R. P. A. Sneeden & R. B. Turner, J. Amer. chem. Soc. **77**, 130 (1955).

⁵⁾ K. Florey & M. Ehrenstein, J. org. Chemistry **19**, 1174 (1954).

⁶⁾ Ch. Tamm, Helv. **38**, 147 (1955).

⁷⁾ P. Striebel & Ch. Tamm, Helv. **37**, 1094 (1954).

⁸⁾ Pl. A. Plattner & A. Fürst & H. Els, Helv. **37**, 1399 (1954).