

Zeit in Min.	Träger ohne Flavin	6.7-Dimethyl- 9-d-riboflavin (aus Molke)
		150 γ
10	0	20.5
20	0	27.4
30	0	36.4
40	1.6	47.1
55	6.5	63.2
75	16.3	77.8
105	21.3	105.7

Hrn. H. W. Rzeppa danken wir für seine ausgezeichnete Unterstützung bei der Ausführung aller Messungen.

461. Felix Seidel und Otto Engelfried: Chemische und textilchemische Studien an neuen Textilhilfsmitteln und Farbstoffen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 9. Oktober 1936.)

Seit dem Beginn der großtechnischen Herstellung künstlicher Spinnfasern war die Textilchemie ständig bestrebt, deren Eigenschaften zu verbessern. Diese Einstellung zeigt sich einerseits an der Vervollkommnung des Spinnvorganges und andererseits an der Verwendung vieler und verschiedenartigster Spezialpräparate, die als Zusätze zu den Spinnlösungen oder für eine Nachbehandlung des fertigen Fadens Verwendung finden.

Bekanntlich besitzt Kunstseide in nassem Zustande — gegenüber der natürlichen Cellulosefaser — eine erheblich verminderte Reißfestigkeit; dieser Nachteil zeigt sich bei allen Naß-Behandlungen in der häufigen Wiederkehr mechanischer Schäden. Wäscherei und Bleicherei müssen mildere Behandlungsformen wählen, die im allgemeinen auf eine Verminderung von Temperatur und Einwirkungszeit hinauslaufen. Gegenwärtig findet diese Forderung in den vorhandenen Netz- und Emulgierungsmitteln ihre Erfüllung.

Die Erfahrungen und Erfolge, welche fast immer zuerst bei der Nachbehandlung künstlicher Spinnfäden mit den verschiedenartigsten technischen Präparaten gewonnen wurden, sind alsbald auch auf pflanzliche und tierische Spinnfasern übernommen worden. Die chemische Patentliteratur und der Reklameteil textilchemischer Zeitschriften weisen dauernd auf die Veredelungsmöglichkeiten aller Gespinnstfasern hin. Es ist aber geradezu überraschend, daß dieses Gebiet der Chemie kaum eine eingehende wissenschaftliche Bearbeitung gefunden hat. Nur über die neueren chemischen Waschmittel, die sauren Schwefelsäure-ester der Fettalkohole und die Kondensationsprodukte vom Typus der „Igepone“ finden sich einige wissenschaftliche Abhandlungen, aber auch ihr Inhalt ist z. Tl. weniger auf präparative und systematische Forschung eingestellt, als vielmehr auf eine etwas einseitige Betonung der Vorzüge moderner technischer Handelspräparate der Veredelungsindustrie. Demzufolge finden sich im chemischen Schrifttum auch kaum Veröffentlichungen, wie sie die Farbenchemie in so großer Zahl kennt, in denen

die Darstellung solcher appreturähnlicher Verbindungen und die Beziehungen zwischen Konstitution, Aufziehfähigkeit, Haftfestigkeit und ihre sonstigen textilchemischen Vorzüge Erwähnung finden. Die vorliegende Arbeit verfolgt die Absicht, diese Lücke mit auszufüllen.

Die theoretischen Grundlagen für die nachfolgenden Überlegungen und chemischen Präparate entsprechen vielfach den Erfahrungen der Farbenchemie. Wir wissen, daß bei künstlichen organischen Farbstoffen durchsichtige Beziehungen zwischen Konstitution, Dispersitätsgrad und Aufziehvermögen bestehen¹⁾. Hier ist besonders zu erwähnen, daß Dispersitätsbestimmungen zeigen, daß die sauren Wollfarbstoffe größtenteils molekular gelöste Verbindungen sind, die verschieden große kolloide Anteile besitzen können, und daß die Baumwollfarbstoffe mit zunehmender Teilchengröße immer stärker und bei kolloider Verteilung am stärksten färben. Demzufolge sind Farbstoffe, die in wäßriger Lösung zu etwa gleichen Teilen molekulardispers und kolloid gelöst sind, typische Halbwoolfarbstoffe. Farbstoffe mit besonderer Affinität zu Cellulose müssen außerdem in ihrem Bau langgestreckt, nicht verzweigt und nicht kugelförmig sein. Bei einer Betrachtung patentierter Veredelungsprodukte läßt ihre Mehrzahl erkennen, daß sie als Bestandteile Fettsäuren, deren Abkömmlinge oder höhere aliphatische Kohlenwasserstoffe enthalten. Vielfach handelt es sich um Gemische kolloiden Charakters, in selteneren Fällen um einheitliche chemische Verbindungen. In der vorliegenden Arbeit sind diese Erkenntnisse berücksichtigt worden, indem zunächst in die farblosen „Grundkörper“ der Farbstoffe Paraffin- bzw. Fettsäure-Reste mit möglichst fester chemischer Bindung eingefügt wurden. Dies ließ sich in Form von Stearoylchlorid und Octadecylbromid mittels der Friedel-Craftsschen Reaktion und nach dem Schema der Alkylierung bzw. Acylierung vorhandener Aminogruppen durchführen.

Das Stearoylchlorid ist nach der Vorschrift von H. A. Shonle und P. Q. Row²⁾ gut darzustellen, und das Octadecylbromid gewannen wir vorteilhafter als A. Oserko³⁾ und ähnlich wie J. Dick Meyer und E. Emmet Reid⁴⁾ und I. R. Ruhoff, R. E. Burnett und E. Emmet Reid⁵⁾, indem wir in geschmolzenem Octadecylalkohol bei 100° wasserfreien Bromwasserstoff einleiteten. Im Gegensatz zu den zuletzt genannten Forschern reinigten wir das Octadecylbromid nur durch Vakuumdestillation.

Als erste Verbindung wählten wir für unsere Betrachtungen das Monostearoyl-benzol (I), das bereits von A. Claus und H. Häfelin⁶⁾ aus Stearoylchlorid und Benzol mittels wasserfreien Aluminiumchlorids dargestellt worden ist. Seine bisher noch unbekannte Sulfonsäure sollte als einfach gebaute Substanz zeigen, in welcher Beziehung Wasserlöslichkeit und Fettcharakter stehen, ob die Verbindung in Analogie zu den sauren Wollfarbstoffen auf tierische Fasern zieht, und welche Eigenschaften sie ihnen verleiht. Die Sulfurierung des Stearoyl-benzols läßt sich wider alle Erwartungen nicht durch-

¹⁾ Eine ausführliche Abhandlung über dieses Problem stammt von A. Schaeffer, *Angew. Chem.* **46**, 618 [1933].

²⁾ *Journ. Amer. chem. Soc.* **43**, 363 [1921] (C. **1921** I, 894).

³⁾ *Journ. Russ. phys.-chem. Ges.* **46**, 413 [1914] (C. **1914** II, 1264).

⁴⁾ *Journ. Amer. chem. Soc.* **55**, 1583 [1933] (C. **1933** II, 35).

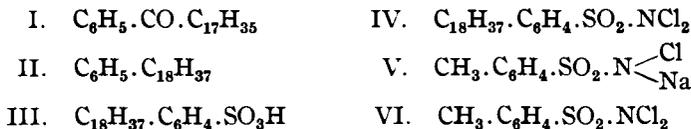
⁵⁾ *Journ. Amer. chem. Soc.* **56**, 2784 [1934] (C. **1935** I, 2665).

⁶⁾ *Journ. prakt. Chem.* [2] **54**, 399 [1896].

führen⁷⁾. Die Substanz bleibt, in der 4—5-fachen Gewichtsmenge Schwefelsäure mit 15% Schwefeltrioxyd gelöst, auch bei mehrstündiger Einwirkung vollkommen unverändert, während eine noch stärkere Säure sie dann sehr rasch zersetzt.

Um den fett- bzw. paraffinartigen Charakter des Mono-stearoylbenzols zu verstärken, haben wir zunächst festgestellt, wie viele Stearinsäure-Reste von einem Molekül Benzol unter den üblichen Bedingungen der Friedel-Craftsschen Reaktion maximal aufgenommen werden. Bei einem Umsetzungsverhältnis von 1 Mol. Benzol mit 3 Mol. Stearoylchlorid bildet sich stets nur das Mono-stearoyl-benzol, und es bleibt dabei gleichgültig, ob als Lösungsmittel Schwefelkohlenstoff oder Nitrobenzol verwendet wird. Das im Überschuß angewandte Säurechlorid wird als Stearinsäure zurückgewonnen.

In Parallele zu dem Stearoyl-benzol stellten wir das Octadecyl-benzol (II), das schon F. Krafft⁸⁾ mittels der Fittigschen Synthese und N. K. Adam⁹⁾ durch Reduktion des Stearoyl-benzols dargestellt haben. Auf die Synthese dieser Verbindung haben wir — ausgehend von Benzol, Octadecyl-bromid und katalytischen Mengen Aluminiumchlorid — erstmals das Verfahren von Friedel und Crafts angewandt. Die Ausbeuten, die nach dieser Arbeitsweise gefunden wurden, zeigen, daß es gegenüber den zuvor erwähnten Darstellungsmethoden keine Vorteile bietet. Das Octadecyl-benzol ist eine wachsähnliche, farblose Substanz, die bei der Behandlung mit rauchender Schwefelsäure in Octadecyl-benzol-mono-sulfonsäure (III)^{8) 9)} übergeht. Ihr Natriumsalz zieht in deutlich erkennbarer Menge, ähnlich wie ein Säurefarbstoff, auf Wolle und Baumwolle und gibt kunstseidenen Geweben einen fließenden, weichen Griff. Nähere Einzelheiten über die textilchemische Eignung enthalten die Tabellen am Ende des Versuchsteils.



Die Feststellung, daß Octadecyl-benzol-sulfonsäure auf tierische und pflanzliche Fasern aufzieht, ermunterte uns, das *N,N*-Dichlor-octadecyl-benzol-sulfamid (IV) darzustellen und seine chemische und textilchemische Wirkungsweise mit dem bekannten „Aktivin“¹⁰⁾, das ist *p*-Toluol-sulfonchloramid-natrium (V), und dem entsprechendem „Dichloramin“, „Peraktivin“, (VI) zu vergleichen. Diese organischen Oxydationsmittel sind relativ beständig, in Gegenwart oxydierbarer Stoffe wird ihre Zersetzungsgeschwindigkeit größer, immerhin bleibt sie jedoch geringer als die einer Hypochloritlauge. Durch Hydrolyse entsteht in saurer Lösung unterchlorige Säure, in wäßriger Lösung Sauerstoff. In dem *N,N*-Dichlor-octadecyl-benzol-

⁷⁾ Demgegenüber wird im Franz. Pat. 693699 vom 11./4. 1929 (C. 1931 I, 1018) die Darstellung einer Palmitoyl-benzol-sulfosäure beschrieben, die als Netz-, Reinigungs- und Dispersionsmittel technisch verwendet wird. ⁸⁾ B. 19, 2984 [1886].

⁹⁾ Proceed. Royal. Soc. London (A) 103, 684 [1923] (C. 1923 III, 1294).

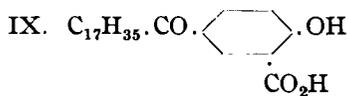
¹⁰⁾ Chemische Fabrik Pyrgos, Dresden-Radebeul; von der Firma Fahlberg, List u. Co. in Magdeburg wird es unter der Bezeichnung „Chloramin T“ und „Miamin“ in den Handel gebracht.

sulfamid (IV) erhofften wir eine Substanz zu erhalten, die in wäßriger Lösung zunächst — genau wie die zugehörige Säure (III) — auf die tierische Faser aufzieht und dort — und nicht im Bade — ihre Bleichwirkung entfaltet. Über das Octadecyl-benzol-sulfonsäure-chlorid (VII) ließ sich ohne Schwierigkeit das entsprechende Sulfonsäure-amid (VIII) herstellen, aber die weitere Umsetzung zu dem



erhofften „Chlor-amid“, die sich bei den niedrigen Homologen (V und VI) ganz glatt vollzieht, konnten wir auch bei vielfach veränderten Versuchsbedingungen nicht erreichen. Vielleicht gelingt sie, wenn man die Natrium-Verbindung des Sulfamids VIII in wäßriger Lösung mit Chlor behandelt. Unsere Vorversuche, die wir wegen Mangel an Material nicht weiterführen konnten, scheinen diese Vermutung zu stützen. Eine sehr geringe Substanzmenge, in welcher wir das „Chloramid“ vermuteten, erwies sich jedoch als in Wasser unlöslich. Wenn diese Eigenschaft zutrifft, sinkt die textilchemische Bedeutung derartiger Verbindungen.

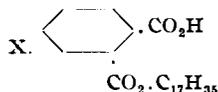
Nun war zu erwarten, daß sich Salicylsäure mit Stearoylchlorid unter den Bedingungen der Friedel-Craftsschen Reaktion leicht zu der 5-Stearoyl-2-oxo-benzoessäure-(1) (IX) umsetzen lassen sollte. Diese Annahme



trifft auch¹¹⁾ zu; die Substanz ähnelt dem Stearoyl-benzol und ist wie dieses farblos und wachsähnlich. Sie löst sich nicht nur in organischen Lösungsmitteln, sondern klar und seifenähnlich schäumend in Alkalilauge und Sodaauflösung. Die Verbindung enthält in ihrem Molekül Substituenten, die mit den auxochromen Gruppen der Farbstoffe (Salicylsäure-Azofarbstoffe) vergleichbar sind. Sie zieht in geringer Menge auf Baumwolle auf.

Unsere bisherigen Ergebnisse lassen erkennen, daß in den Molekülen der Textilhilfsmittel zur Erreichung von Wasserlöslichkeit die Sulfogruppe enthalten sein sollte; sie zeigen auch weiter, daß die direkte Sulfurierung zum mindesten nicht immer leicht gelingt. Es schien uns demzufolge wichtig, als Ausgangsmaterial Sulfonsäuren zu verwenden und in ihre Moleküle nachträglich Paraffin- und Fettsäure-Reste einzuführen¹²⁾. Einem solchen Wunsche konnte die Aluminiumchlorid-Synthese von Friedel-Crafts nicht entsprechen; deswegen alkylierten, bzw. acylierten wir Amino-sulfon-

¹¹⁾ Eine gleichzeitige Veresterung der phenolischen Hydroxylgruppe, wie sie gelegentlich beobachtet wurde (z. B. F. Kunckell u. F. Johannsen, B. **30**, 1715 [1897]), erfolgt hier nicht. — Die Verbindung unterscheidet sich auffällig durch ihren Schmp. 119—121° von dem isomeren Stearinsäure-salicylsäure-ester (Schmp. 88°) (X), der von H. P. Kauffmann (Ztschr. angew. Chem. **40**, 69—79 [1927]) hergestellt ist:



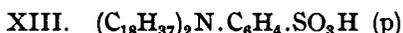
¹²⁾ Ähnliche Gedanken enthalten neuere Patente der I.-G. Farbenindustrie A.-G.; Canad. Patt. 330011, 330012, 330013 (C. **1935** II, 282).

säuren. Um anfangs einfache und übersichtliche Umsetzungen zu bekommen, wählten wir die Sulfanilsäure.

So, wie sich Jodmethyl in der Mehrzahl der Fälle an primäre, sekundäre und tertiäre Amine anlagert, so verhalten sich auch die Halogenide der höheren Kohlenwasserstoffe. Schon F. Fridau¹³⁾ stellte aus Hexadecyljodid und Anilin das *N*-Hexadecyl-anilin (XI) und das *N,N*-Dihexadecyl-anilin (XII) her, und P. Griess¹⁴⁾ zeigte, daß

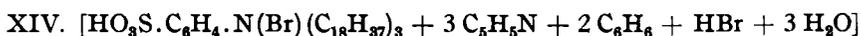


die Alkylierung der Sulfanilsäure relativ leicht gelingt. Ähnliche Ergebnisse können wir über die Einwirkung von Octadecylbromid auf Sulfanilsäure mitteilen. Erhitzt man Sulfanilsäure mit Octadecylbromid im molekularen Verhältnis 1:2 in Pyridin, so bildet sich die *N,N*-Di-octadecyl-sulfanilsäure (XIII). Sie zeigt eine deutliche erkennbare Affinität zu Baumwolle;

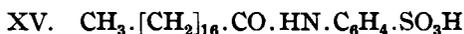


bei Kunstseide und Wolle ist sie geringer.

Unter bestimmten Reaktionsbedingungen lassen sich in das Molekül der Sulfanilsäure vielleicht auch drei Octadecyl-Reste einfügen. Dabei bildet sich unter Beteiligung von Pyridin und des zur Reinigung verwendeten Benzols der Komplex XIV. Er ist gegen siedendes Wasser beständig. Ob darin die Octadecyl-Reste teils an die Sulfanilsäure, teils an das Pyridin geknüpft sind, wurde zunächst nicht ermittelt.



Zum Vergleich der chemischen Beständigkeit und der textilen Eigenschaften haben wir die fast ähnlich gebaute, aber bisher noch unbekannte *N*-Stearoyl-sulfanilsäure (XV) hergestellt¹⁵⁾.



Sie wird in erkennbaren Mengen von Wolle, auch noch von Kunstseide, weniger jedoch von Baumwolle aufgenommen.

Die Ergebnisse bei der Sulfanilsäure haben wir auf *p*-Diamine übertragen, um Moleküle zu erhalten, die Paraffin-, bzw. Fettsäure-Reste in noch größerer Zahl enthalten, als sie bisher bekannt sind. Hierdurch wird nicht nur der wachsartige Charakter der betreffenden Verbindungen erheblich verstärkt, sondern das Molekül wird dadurch beträchtlich verlängert. Diese letztere Veränderung sollte sich nach den eingangs erwähnten Erfahrungen als eine Verbesserung der Haftfestigkeit auf cellulose-artigen Spinnfasern auswirken. Diese Vermutung wird, wie es die nachfolgenden Tabellen veranschaulichen, bestätigt. Von solchen Kondensationsprodukten war zu erwarten, daß sie infolge ihres wachsartigen Charakters in Wasser unlöslich sein würden, und daß sie — ähnlich wie die „basischen Farbstoffe“ — nur als salzsaure, essigsäure und oxalsaure Salze oder als Chlorzink-Doppelsalze in Wasser löslich und gebrauchsfähig sein könnten. Überraschenderweise

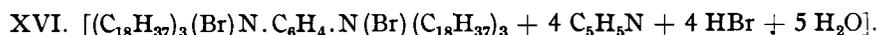
¹³⁾ A. 88, 29, 31 [1852].

¹⁴⁾ B. 12, 2116 [1879].

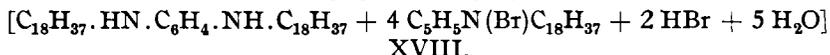
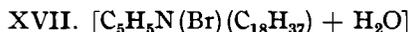
¹⁵⁾ Selbst bei einem größeren Überschuß an Fettsäurechlorid (2 Mol.) gegenüber der Sulfanilsäure (1 Mol.) entsteht unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen die Mono-acyl-Verbindung.

ergibt die Alkylierung in Pyridin sehr gut wasserlösliche, seifenähnlich schäumende Komplexverbindungen. Ihre wäßrigen Lösungen sind beständig; sie werden durch Natrium-, Magnesium- und Calciumsulfat-Lösungen erst bei höchsten Konzentrationen schwach getrübt.

Um klare Kenntnisse zu erlangen, haben wir zuerst *p*-Phenylendiamin mit Octadecylbromid (Molverhältnis 1:6) in Pyridin-Lösung zur Umsetzung gebracht. Es bildet sich eine zart moosgrün gefärbte Substanz folgender Zusammensetzung (XVI):



Da nach unseren Beobachtungen und einer Patentschrift der I.-G. Farbenindustrie A.-G.¹⁶⁾ bei der von uns eingehaltenen Reaktionstemperatur Pyridin an seinem Stickstoffatom alkyliert wird (XVII), so ist die Annahme möglich, daß in der Formel XVI nicht sämtliche Octadecyl-Reste direkt an das *p*-Phenylendiamin gebunden sind. Ihr ist demnach noch die Formulierung XVIII an die Seite zu stellen. Die Substanz zieht auf tierische und pflanzliche

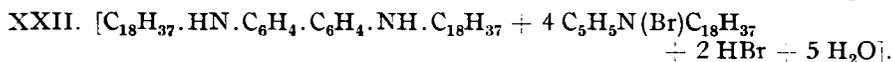
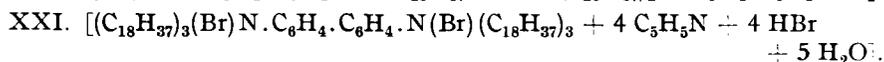
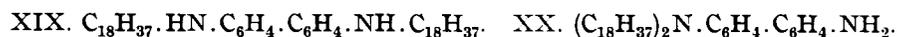


XVIII.

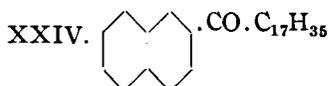
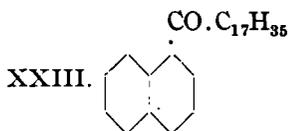
Fasern gut, auf cellulosehaltige besonders festhaftend auf und verleiht Geweben aus diesen Materialien einen weichen, vollen Griff.

Von den bis jetzt erwähnten Substanzen zeigt nur der Abkömmling des *p*-Phenylendiamins eine wesentlich größere Affinität für cellulosehaltige Spinnstoffe. In Analogie zu den Benzidin-Farbstoffen wählten wir als „Grundkörper“ für unsere Versuchsreihe das Benzidin; denn von einem solchen Präparat erhofften wir eine Verbesserung der chemischen Beständigkeit, Aufziehfähigkeit und Haftfestigkeit auf Cellulosefasern. Bei der Alkylierung des Benzidins mit Octadecylbromid bilden sich zwei verschiedene Substanzen. Die eine erkannten wir als Di-octadecyl-benzidin (XIX bzw. XX). Es entsteht in geringer Menge, ist unlöslich in Wasser und deswegen für textilchemische Zwecke bedeutungslos. Für die Konstitution dieser Verbindungen kommen 2 Formeln (XIX bzw. XX) in Frage. Da nach den allgemeinen Erfahrungen ein Stickstoffatom im Benzidin nicht bevorzugt wird, halten wir die symmetrische Formulierung für die wahrscheinliche.

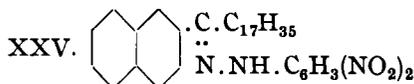
Das Hauptprodukt der Reaktion ähnelt in seiner Zusammensetzung dem *p*-Phenylendiamin-Derivat (XVI bzw. XVIII); es hat die allgemeine Zusammensetzung XXI. Ihr ist aus den schon oben erörterten Gründen noch die Formel XXII an die Seite zu stellen. Die Ähnlichkeit im Aufbau mit dem *p*-Phenylendiamin-Abkömmling drückt sich nicht nur in der übereinstimmenden Wasserlöslichkeit, sondern auch in der guten Aufziehfähigkeit (vergl. die Tabellen) auf die verschiedenen Faserarten aus.



¹⁶⁾ Engl. Pat. 379396 vom 1. 6. 1931 (C. 1932 II, 3808).



In den Kreis der orientierenden Versuche haben wir noch das α - und β -Stearoyl-naphthalin (XXIII und XXIV) einbezogen. Die erste Substanz hat bereits H. Ryan und Th. Nolan¹⁷⁾ aus α -Naphthyl-magnesiumbromid und Stearinsäure-amid dargestellt (Schmp. 54⁰). Demgegenüber gewannen wir vermittels der Friedel-Craftsschen Reaktion aus Naphthalin und Stearinsäurechlorid ein Gemisch von α - und β -Stearoyl-naphthalin und trennten die beiden Isomeren durch ihre verschiedene Löslichkeit in Eisessig. Sie schmelzen in reinem Zustand bei 52—54.5⁰ und 66—67⁰. Die Übereinstimmung des einen Schmelzpunktes mit dem Literaturwert läßt die α -Verbindung (XXIII) sofort erkennen, und da bei derselben Reaktion aus Säurechlorid und Naphthalin regelmäßig nur die beiden α - und β -Substitutionsprodukte entstehen, so ist demnach jene Verbindung mit dem Schmp. 66—67⁰ das β -Stearoyl-naphthalin (XXIV). Das Dinitro-phenylhydrazon des β -Stearoyl-naphthalins (XXV) ist rot¹⁸⁾.



Auffällig leicht gelingt die Sulfurierung des Stearoyl-naphthalins (Gegensatz zu Stearoyl-benzol!) mit 20-proz. Oleum bei 65—70⁰. Die Stearoyl-naphthalin-sulfonsäure hat als Netz-, Reinigungs- und Dispersionsmittel technische Bedeutung erlangt¹⁹⁾. Wir benützen zur Beurteilung der Affinität zu Spinnfasern das Natriumsalz und fanden, daß die Säure auf tierische Fasern gut aufzieht.

Die Umsetzung mit Stearinsäurechlorid haben wir noch auf α - und β -Naphthol übertragen. Hier hat die Friedel-Craftssche Reaktion nicht die erwarteten Oxy-naphthalin-ketone geliefert. Mit β -Naphthol entstand nur der β -Naphthol-stearinsäure-ester (XXVII). Er erwies sich nicht nur mit dem synthetischen Präparat, das sich aus β -Naphthol und Stearinsäurechlorid in Pyridin-Lösung bildet, vollkommen identisch, sondern lieferte auch bei der alkalischen Verseifung Stearinsäure. In Analogie zu den Umlagerungsversuchen, die H. Lederer²⁰⁾ an niedrigen aliphatischen Naphtholestern mit Aluminiumchlorid erfolgreich durchgeführt hat, versuchten wir dieselbe Verschiebung des aliphatischen Restes in den Kern und beobachteten statt dessen seine vollkommene Abspaltung.

α -Naphthol bildet mit Stearinsäurechlorid unter denselben Bedingungen wie die β -Verbindung 2 Substanzen mit den Schmp. 64—66⁰ und 86.5—88⁰. Die erste von beiden ist ein Gemisch von Stearinsäure- α -naphthol-ester

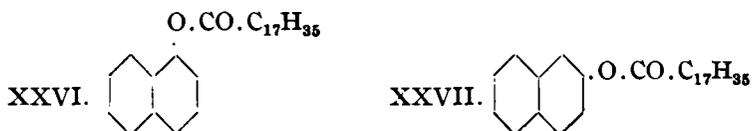
¹⁷⁾ Proceed. Roy. Irish Acad. (B) **30**, 1—5 [1912] (C. **1913** II, 2050).

¹⁸⁾ Das α -Stearoyl-naphthalin kondensiert sich nicht mit Phenylhydrazin¹⁷⁾.

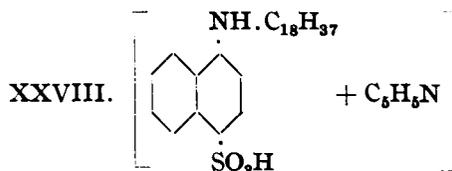
¹⁹⁾ Das Franz. Pat. 693699 vom 11. 4. 1929 (C. **1931** I, 1018) enthält Angaben über die Herstellung von Stearoyl-naphthalin und seiner Sulfonsäure.

²⁰⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **135**, 49—56 [1932].

(XXVI) mit jener vom Schmp. 86.5—88°, welche dieselbe Bruttoformel besitzt, aber in ihrer Konstitution nicht geklärt ist. 2.4-Dinitro-phenylhydrazin und wäßrig-alkoholische Kalilauge ließen die Verbindung vom Schmp. 86.5° bis 88° auch bei mehrstdg. Einwirkung in der Hitze unverändert. Den noch unbekanntem Stearoyl- α -naphtholester (XXVII) stellten wir aus α -Naphthol und Stearoylchlorid in Pyridin-Lösung her (farblos, Schmp. 67.5—69°).



Von den Naphthalin-Derivaten haben wir noch die Naphthionsäure in unsere Beobachtungen einbezogen. Bringt man sie mit Octadecylbromid in Pyridin zur Umsetzung, so entsteht die Komplexverbindung XXVIII, bei welcher der Verdacht besteht, daß sie in 2 verschiedenen Formen, einer in Aceton leicht löslichen und einer schwer löslichen existiert. Sie zieht in ungefähr gleichen Gewichtsmengen auf Viscose-Kunstseide, Baumwolle und Wolle auf und gibt den Geweben gleichfalls einen vollen, weichen Griff.



Nachdem sich gezeigt hatte, daß die Präparationen einiger der vorstehenden Textilhilfsmittel fest und waschbeständig sind, vermuteten wir in ihnen die Fähigkeit, daß sie die Wasser- und Waschechtheit substantiver Färbungen auf pflanzlichen Fasern erhöhen würden. Substanzen mit derartigen Eigenschaften sind in der Färbereipraxis bereits bekannt²¹⁾. Bei einigen hat A. Chwala²²⁾ gezeigt, daß sie mit substantiven Farbstoffen schwerlösliche salzartige Verbindungen bilden.

Wir fanden nun bei 4-proz. Färbungen von Viscose-Kunstseide mit Siriusblau G ganz allgemein, daß anschließende Behandlung mit unseren Substanzen hier keine wesentliche Erhöhung der Farbechtheit bewirkt. Die behandelten Muster zeigten beim nachfolgenden Seifen fast die gleiche Farbtiefe (voller Griff und Weichheit waren erhalten geblieben) wie die nicht behandelten. Bedeutsam erscheint uns indes der Hinweis, daß bei einer Vorbehandlung von Viscose-Kunstseide mit den vorerwähnten Substanzen einige davon (vergl. die Tabellen!) die Fähigkeit besitzen, das Aufziehen von Farbstoffen im Färbebade völlig zu verhindern.

²¹⁾ z. B. das „Solidogen“ der I.-G. Farbenindustrie A.-G., die „Sapamine“ der Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel.

²²⁾ Melliand Textilber. 17, 583 [1936].

	Zusatz zur Flotte. Alle Flotten für Baumwolle und Kunstseide enthalten: 10% Natriumsulfat und 5% Soda; für Wolle: 10% Natriumsulfat und 2.5% Schwefelsäure	Beschaffenheit der Lösung
a	Flotte ohne Zusatz	Klar, ohne Schaum
b	III.	Klar, farblos, schäumend; wird in der Wärme durch Soda und Natriumsulfat nicht gefällt
c	IX.	Die soda-alkalische Lösung ist klar und schäumend; sie wird durch Natriumsulfat leicht getrübt
d	XIII.	Schwach milchig getrübt, wenig schäumend, wird auf Zusatz von Soda gefällt
e	XIV.	Sehr gut schäumend, seifenähnlich, klar, farblos
f	XV.	Klare, zart braune Lösung, wenig schäumend, wird auf Zusatz von Soda und Natriumsulfat trübe
g	XVI.	Klare, hellbraune Lösung, die gut schäumt und durch Soda und Natriumsulfat nicht verändert wird
h	XXI.	Klar, gelbbraun, gut schäumend; bleibt auf Zusatz von Soda und Natriumsulfat unverändert
i	$C_{10}H_6(SO_3Na)(CO.C_{17}H_{35})$	Klar, farblos, schäumend; Soda und Natriumsulfat wirken nicht fälegend
k	Siriusblau G	Tief blau
l	XXVIII.	Klare, seifenähnlich schäumende Lösung von schwach gelber Farbe, die von Soda nicht verändert wird
m	Verschmelzung von Benzopurin 4 B mit Octadecylbromid (Formeln XXX und XXXI); Rohprodukt verwendet	Hellrote Lösung mit beständigem, seifenähnlichem Schaum. Während des Färbens hellt sich das Bad sichtlich auf
n	Benzopurin 4 B	Die Lösung ist tiefrot; sie hellt sich während des Färbens kaum auf

Bei Wolle, die mit Croceinscharlach (4% Farbstoff; 10% Natriumsulfat, 5% Schwefelsäure) gefärbt war, konnten wir beobachten, daß die Verbindungen, die sich von der Sulfanilsäure ableiten — gegenüber jenen der Benzidin-Reihe — das Abbluten des Farbstoffes und Aufziehen auf beigegebene ungefärbte Wolle verhindern. Nach Vorbehandlung von Wolle mit denselben Appreturmitteln, wie wir sie für Kunstseide verwendeten, stellten wir fest, daß bei ihr die Farbstoff-Aufnahme praktisch nicht beeinflußt wird.

Die Analysenzahlen der vorstehenden Kondensationsprodukte, die mehrfach fast übereinstimmen, konnten die Vermutung aufkommen lassen, daß sich stets ein und dieselbe Substanz, das Octadecyl-pyridiniumbromid, bilden würde. Daß aber nicht nur Octadecyl-bromid mit Pyridin, sondern

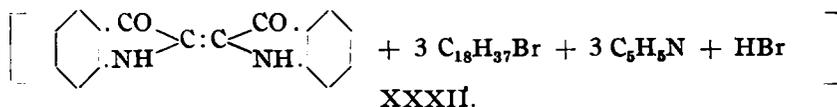
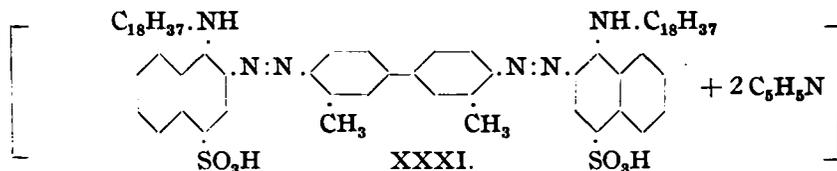
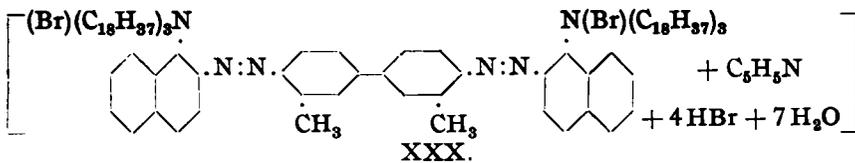
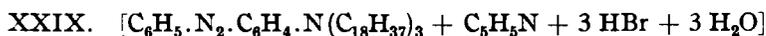
Baumwolle.

Gewichtsveränderung des Strängchens nach dem Aufziehversuch in % Fasergewicht		Aufgezogene Substanz in % Fasergewicht nach Einrechnung der Gewichtsveränderung durch Soda und Natriumsulfat	Dasselbe Strängchen in 300 ccm Wasser (70°, 40 Min.) liegen gelassen und 3-mal in je 200 ccm Wasser gespült (Appretur-Echtheit); Veränderung in % Fasergewicht	Farbe des ursprünglich weißen Strängchens nach dem Aufziehversuch
a	—0.6 —0.7	—	+0.8 —0.1	weiß
b	—0.3	+0.3	—0.4	weiß
c	—0.5	+0.1	—0.3	weiß
d	+1.4	+2.0	—0.5	weiß
e	+5.0	+5.5	—0.8	zart hellbraun
f	—1.1	—0.5	—	weiß
g	+2.5	+3.1	—0.6	zart rotbraun
h	+3.2	+3.8	—0.6	zart hellbraun
i	—1.1	—0.5	+0.1	weiß
k	—0.1	+0.5	—	tief blau
l	+6.0	+6.4	—	zart hellbraun
m	+2.6	—	—	Hellrote, gut egalisierte Ausfärbung. Das Strängchen hat einen weichen fließenden Griff
n	—	—	—	tief rot

auch mit der jeweiligen anderen Amin-Komponente reagiert, beweisen schon deutlich die Umsetzungen mit Amino-sulfonsäure, denn die gereinigten neuen Verbindungen sind schwefelhaltig. Eine weitere Bestätigung dafür ist die Tatsache, daß auch „Amino- und Imino-Farbstoffe“ sich mit Octadecylbromid in Gegenwart von Pyridin in analoger Weise umsetzen. Hier sind die reinen Substanzen farbig und behalten die gleiche Farbstärke auch nach weiterem Umkrystallisieren. Daneben zeigt aber die Analyse, daß die neuen farbigen Verbindungen auch den Octadecyl-Rest enthalten. Praktisch bedeutsam erscheint uns der Hinweis, daß mit Hilfe dieser Umsetzung auch in Wasser unlösliche Farbstoffe gut löslich und zu direkt ziehenden Baumwollfarbstoffen werden. Die neuen Farbstoffe sind im Vergleich zu ihren farbigen „Grundsubstanzen“ stets etwas heller gefärbt, aber ihre Ausfärbungen sind festhaftend und von schönem Aussehen. Sie verleihen überdies Geweben, namentlich kunstseidenen, einen vollen, weichen und glatten Griff, und da die Verbindungen durch Wasser nicht zersetzt werden, wird die farbige Appretur solange auf dem Gewebe haften, so lange es farbig ist. Als Beispiele erwähnen wir die Umsetzung von *p*-Amino-azo-benzol (XXIX), Benzopurpurin 4B (XXX, XXXI) und Indigo mit Octadecylbromid in Pyridin (XXXII).

Viscose-Kunstseide.

	Gewichtsveränderung nach dem Aufziehversuch in % Fasergewicht	Aufgezogene Substanz in % Fasergewicht nach Einrechnung der Gewichtsveränderung durch Soda und Natriumsulfat	Farbe des ursprünglich weißen Gewebes nach dem Aufziehversuch. Griff	Färberisches Verhalten gegen 10% Siriusblau G, 5% Soda und 10% Natriumsulfat
a	-0.6	—	weiß	tief blau angefärbt
	-0.9		rau, hart	
b	-1.4	-0.6	weiß; rau, hart	tief blau angefärbt
c	-1.5	-0.7	weiß; weich	tief blau angefärbt
d	-0.2	+0.6	weiß; weich	schwach blau angefärbt
e	+5.0	+5.8	zart hellbraun weich	nicht angefärbt
f	+0.7	+1.5	weiß; weich	tief blau angefärbt
g	+1.5	+2.3	zart rotbraun weich	tief blau angefärbt
h	+5.2	+6.0	zart hellbraun weich	nicht angefärbt
i	-1.3	-0.5	weiß	tief blau angefärbt
			rau, wenig weich	
k	—	—	—	—
l	+4.9	+4.6	zart hellbraun weich	sehr zart angefärbt
m	+2.9	—	lachsartig weich und voll	—
n	+2.1	—	rot hart und leer	—



Wolle.

	Gewichtsveränderung des Strängchens nach dem Aufziehversuch in % Fasergewicht	Aufgenommene Substanz in % Fasergewicht nach Einrechnung der Gewichtsveränderung durch Schwefelsäure und Natriumsulfat	Dasselbe Strängchen in 300 ccm Wasser (70°, 40 Min.) liegen gelassen und 3-mal in je 200 ccm Wasser gespült; Veränderung in % Fasergewicht	Farbe des ursprünglich weißen Strängchens nach dem Aufziehversuch
a	+0.7	—	+0.1	weiß
b	+5.4	+4.7	—0.6	weiß
c	—	—	—	—
d	+2.0	+1.3	—	weiß
e	+3.1	+2.9	—0.5	weiß
f	+8.1	+7.4	—	weiß
g	+2.0	+1.3	—0.4	zart rotbraun
h	+3.6	+2.9	—0.1	zart hellbraun
i	+6.4	+5.7	—0.2	weiß
k	—	—	—	—
l	+4.5	+4.5	—	zart hellbraun
m	+2.2	—	—	lachsrot, gut egalisiert
n	+1.6	—	—	carminrot

Wir haben bis jetzt auch bei diesen farbigen Komplexverbindungen nicht zu entscheiden versucht, an welche Stickstoffatome des Komplexes die Octadecyl-Reste gebunden sind. Besonders zu erwähnen ist, daß die Ausfärbung mit dem Abkömmling des Indigos (XXXII) nicht in der Küpe, sondern direkt gefärbt ein schönes Gelb liefert.

Versuche, in Farbstoffe auf andere Art fettähnliche Komponenten einzuführen, wurden schon vor Jahrzehnten ausgeführt²³⁾. Wir können die dort erwähnte Eigenschaft, daß damit die Faser eine poröse, wasserabstoßende Wirkung bekommt, von unseren hier erwähnten Farbstoffen nicht bestätigen.

Beschreibung der Versuche.

n-Octadecyl-bromid, $\text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_{17} \cdot \text{Br}$ ^{3) 4) 5)}.

Man leitet durch geschmolzenen Octadecylalkohol bei 100° 8—10 Stdn. gut getrockneten Bromwasserstoff. Dann wird die rotbraune Flüssigkeit im Vak. von Brom, Bromwasserstoff und Wasser befreit und unter vermindertem Druck destilliert. Nach 4-maliger Destillation ist das „Bromid“ farblos; Sdp.₁₂ 214—216°.

0.3628 g Sbst.: 0.2030 g AgBr.

$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{Br}$ (333.21). Ber. Br 23.98. Gef. Br 23.81.

Stearoyl-benzol (I)⁶⁾.

a) Mit Schwefelkohlenstoff als indifferentes Lösungsmittel: Zu 24 g trockenem Benzol und 91 g Stearinsäurechlorid (Mol.-Verh. 1:1) in 250 g trockenem Schwefelkohlenstoff gibt man im Verlauf einer Stde. 40 g

²³⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 188909, 193451 [1906].

fein gepulvertes, wasserfreies Aluminiumchlorid. Die Flüssigkeit bleibt 12 Stdn. bei Raumtemperatur stehen, dann wird sie 2 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Abkühlen in kaltes Wasser gegossen. Um Reste von Schwefelkohlenstoff und Aluminiumchlorid zu entfernen, wird die amorphe Abscheidung nochmals mit heißem Wasser gewaschen, auf Ton abgepreßt und im Vak. über Calciumchlorid getrocknet. Nach 1-maliger Krystallisation aus Methylalkohol erhält man 67 g einer fast farblosen Substanz vom Schmp. 62—64°. Nach insgesamt 3-maliger Krystallisation aus Methylalkohol ist das Stearoyl-benzol analysenrein; weiße, glänzende Blättchen vom Schmp. 64—65°.

0.1224 g Sbst.: 0.3751 g CO₂, 0.1294 g H₂O.

C₂₄H₄₀O (344.31). Ber. C 83.64, H 11.71. Gef. C 83.58, H 11.83.

b) Mit überschüss. Benzol als Lösungsmittel: 30 g Stearoylchlorid werden in ähnlicher Weise wie bei der ersten Darstellung mit 120 g trockenem Benzol (Mol.-Verh. 1:15) und 14 g Aluminiumchlorid umgesetzt. Die Reaktionsflüssigkeit wird in kaltes Wasser eingegossen und das zart gelbe Rohprodukt vom Benzol befreit. Auf Ton abgepreßt sind es 32 g und nach 2—4-maliger Krystallisation aus Methanol 25 g silbern glänzende Blättchen (Schmp. 62—64°).

36.49 mg Sbst.: 111.59 mg CO₂, 38.73 mg H₂O. — Gef. C 83.40, H 11.87.

c) Aus einem Ansatz von 91 g Stearinsäurechlorid, 8 g trockenem Benzol (Mol.-Verh. 3:1), 40 g Aluminiumchlorid und 250 g Nitrobenzol als Lösungsmittel, der in bekannter Weise aufgearbeitet wurde, ergaben sich beim ersten Umlösen aus Methylalkohol (unlöslich blieb in reichlicher Menge eine dunkelbraune Substanz) 22 g Rohkörper. Nach 5-maliger Krystallisation erhielt man farblose Blättchen vom Schmp. 64—65°, die sich durch Analyse als Mono-stearoyl-benzol erwiesen.

0.1245 g Sbst.: 0.3807 g CO₂, 0.1324 g H₂O. — Gef. C 83.39, H 11.90²⁴⁾.

d) Ein anderer Ansatz, bestehend aus 91 g Stearinsäurechlorid, 8 g Benzol (Mol.-Verh. 3:1), 40 g Aluminiumchlorid und 250 g Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel wurde in derselben Weise zur Umsetzung gebracht und aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde wiederholt mit heißem Methylalkohol ausgezogen (brauner Rückstand) und die ausfallende Substanz noch 2-mal daraus umgelöst: 19 g weiße Blättchen vom Schmp. 63—65°. Nach 5-maliger Krystallisation (Schmp. 64—65°) wurde die Verbindung analysiert; sie erwies sich als Mono-stearoyl-benzol.

0.0967, 0.1636 g Sbst.: 0.2972, 0.5038 g CO₂, 0.1046, 0.1769 g H₂O.

Gef. C 83.82, 83.99, H 12.10, 12.10.

Der beim Ausziehen mit heißem Methylalkohol hinterbliebene braune Rückstand wurde je einmal aus Eisessig und aus Aceton umkrystallisiert. Das so erhaltene zart gelb gefärbte Pulver erwies sich nach dem Schmp. 69—71°, Mischschmp. mit reiner Stearinsäure 67—69° und Elementaranalyse als Stearinsäure; ber. C 75.98, H 12.76, gef. C 75.85, H 12.99.

²⁴⁾ zum Vergleich seien angeführt:

C₈H₄(CO.C₁₇H₃₅)₂ = C₄₂H₇₄O₂ (610.58). Ber. C 82.54, H 12.21.

C₆H₃(CO.C₁₇H₃₅)₃ = C₆₀H₁₀₈O₃ (876.84). Ber. C 82.11, H 12.38.

Octadecyl-benzol (II)^{8) 9)} und octadecyl-benzol-sulfonsaures Natrium (III)^{8) 9)}.

Bei Raumtemperatur wurde zu der Lösung von 50 g *n*-Octadecylbromid in 100 g Benzol 3 g wasserfreies Aluminiumchlorid gefügt. Dann ließ man die Flüssigkeit ohne zu erwärmen 30 Stdn. stehen, 4 Stdn. wurde sie auf 50° gehalten, dann nochmals 14 Stdn. bei Raumtemperatur belassen und schließlich in Wasser eingetragen. Die Benzol-Wasser-Suspension wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung über Calciumchlorid getrocknet, auf dem Wasserbade verdampft und der flüssige Rückstand im Vak. destilliert. Die Fraktion vom Sdp.₁₄ 225—250°²⁵⁾, 35 g rohes Octadecyl-benzol, wurden für die Sulfurierung benutzt.

10 g davon läßt man bei 0° innerhalb von 30 Min. in 25 g rauchende Schwefelsäure mit 15% Anhydrid eintropfen. Die Flüssigkeit bleibt zunächst 30 Min. bei Raumtemperatur stehen; in weiteren 30 Min. wird sie auf 45—50° erwärmt, dann erkalten gelassen und in Eiswasser gegossen. Die ausgeschiedene Sulfonsäure wird in Äther aufgenommen und diese Lösung in eine gesättigte von Kochsalz eingerührt. Das Natriumsalz der Octadecyl-benzol-sulfonsäure (III) scheidet sich alsbald aus. Es wird abgetrennt, auf dem Filter mit Äther gewaschen und aus wäbr. Alkohol (1:2) umkrystallisiert: weiße, glänzende Blättchen.

24.79, 22.69 mg Sbst.: 60.63, 55.50 mg CO₂, 20.79, 19.00 mg H₂O.

C₂₄H₄₁O₃SNa (432.4). Ber. C 66.61, H 9.56.

Gef. „ 66.70, 66.71, „ 9.38, 9.37.

Das Natriumsalz ist in heißem Wasser und wäbr. Alkohol gut löslich. Es wird aus der wäbr. Lösung durch hartes Wasser, insbesondere Magnesium- und Calcium-Ionen flockig gefällt, während die Abscheidungen, die durch Natriumsulfat und Soda entstehen, sich beim Erwärmen lösen.

Octadecyl-benzol-sulfonsäure-amid (VIII).

Gleiche Gewichtsmengen trocknes Natriumsalz der Octadecyl-benzol-sulfonsäure (III) und Phosphorpentachlorid werden innig verrieben. Der gebildete Brei bleibt 2 Stdn. unter Luftabschluß stehen. Man erwärmt ihn dann, bis er dünnflüssig ist, und trägt ihn unter Rühren in überschüss. Ammoniak ein. Nach 2—3 Stdn. ist die Umsetzung in das Säureamid vollständig. Man filtriert die Substanz ab, wäscht sie mit Wasser, streicht sie auf Ton (11.3 g) und krystallisiert sie 2-mal aus absolutem Alkohol und 3-mal aus Ligroin (Sdp. 73—95°) um: Schmp. 99—100°.

28.77 mg Sbst.: 74.20 mg CO₂, 27.18 mg H₂O. — 0.2676 g Sbst.: 8.3 ccm N (26°, 740 mm).

C₂₄H₄₃O₂NS (409.40). Ber. C 70.35, H 10.59, N 3.42.

Gef. „ 70.34, „ 10.57, „ 3.45.

Das „Sulfamid“ löst sich in Benzol, absol. Alkohol, Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff, besser in Chloroform und Pyridin.

Die verschiedenartigsten Versuche, den Wasserstoff der Amidogruppe des „Sulfamids“ (VIII) gegen Chlor auszutauschen, sind fehlgeschlagen. Auch nach ³/₄-stdg. Einwirkung von Thionylchlorid, Sulfurylchlorid und Phosphortrichlorid bei 50° und von Hypochlorit oder Chlor (in Wasser oder

²⁵⁾ Literaturwert für Octadecyl-benzol: 249°/15 mm⁸⁾.

indifferenten Lösungsmitteln suspendiert; 45 Min.) wurde nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vak. entweder das unveränderte Ausgangsmaterial oder halogenfreie Reaktionsprodukte erhalten.

5-Stearoyl-2-oxy-benzoesäure (IX)¹¹⁾.

Man löst in 310 g Nitrobenzol 68 g technisches Stearoylchlorid²⁶⁾, versetzt mit 32 g Salicylsäure und bringt die jetzt entstandene Suspension durch langsames Zufügen (45 Min.) von 60 g gepulvertem Aluminiumchlorid wieder in Lösung. Schon bei Raumtemperatur entwickelt sich reichlich, aber nicht stürmisch Chlorwasserstoff. Die Flüssigkeit bleibt 12 Stdn. stehen, dann wird sie noch 2 Stdn. auf dem siedenden Wasserbade erwärmt. Man fällt den Rohkörper durch Zusatz von Wasser und krystallisiert ihn erstmals aus Eisessig²⁷⁾, dann noch 3-mal aus Methanol um: Schmp. 117—119°, farblos, feinkörniges Pulver.

0.1307, 0.1433 g Sbst.: 0.3544, 0.3876 g CO₂, 0.1146, 0.1285 g H₂O.
 C₁₇H₃₅·CO·C₈H₃(OH)COOH = C₂₅H₄₀O₄ (404.31). Ber. C 74.20, H 9.97.
 Gef. „ 73.95, 73.76, „ 9.81, 10.03.

Die 5-Stearoyl-2-oxy-benzoesäure ist unlöslich in Wasser, sie löst sich nicht nur in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, sondern auch in heißer, verd. Sodalösung und Natronlauge. Beim Erkalten der alkalischen Lösung (2 g „Säure“ in 30 ccm 2.5-proz. NaOH) krystallisiert das Natriumsalz. Nach 2-maligem Umlösen aus Äthylalkohol erhält man es analysenrein (0.8 g; Zers.-Pkt. bei etwa 240°).

0.4244 g Sbst.: 0.0702 g Na₂SO₄.
 C₂₅H₃₉O₄Na (426.30). Ber. Na 5.39. Gef. Na 5.36.

Die soda-alkalische, schäumende und klare Lösung wird durch Natriumsulfat leicht getrübt; hartes Wasser, Magnesium- und Calciumsulfat-Lösungen fällen die Substanz flockig aus.

N,N-Di-octadecyl-sulfanilsäure (XIII).

10.4 g wasserfreie Sulfanilsäure, 40 g *n*-Octadecyl-bromid (Mol.-Verh. 1:2) und 40 g trocknes Pyridin werden am Steigrohr 9 Stdn. auf 150° erhitzt. Die noch warme, gelbe, klare Lösung wird im Vak. vom Überschuß des Pyridins befreit und zunächst aus 50-proz. wäßr. Methylalkohol umkrystallisiert (Ausbeute 30 g). Die analysierte Substanz war noch 3-mal aus Methylalkohol umgelöst worden. Sie ist amorph (aus Benzol Blättchen) und fast farblos: Schmp. 150—160°.

0.1064 g Sbst.: 0.2903 g CO₂, 0.1144 g H₂O. — 0.2287 g Sbst.: 5.5 ccm N (20°, 729 mm). — 0.2604 g Sbst.: 0.0795 g BaSO₄.

C₄₂H₇₉O₂NS (677.7). Ber. C 74.37, H 11.75, N 2.06, S 4.73.
 Gef. „ 74.41, „ 12.03, „ 2.68, „ 4.19.

Die *N,N*-Di-octadecyl-sulfanilsäure ist in heißem Alkohol, Chloroform und Benzol gut löslich; mit siedendem Wasser bildet sie eine milchig trübe Lösung, aus der sich auf Zusatz von Sodalösung ein weißer Bodenkörper abscheidet.

²⁶⁾ bei Verwendung von Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel bilden sich unerwünschte Nebenprodukte.

²⁷⁾ u. U. wird aus dem Filtrat nicht ausgeschiedene Substanz mit Wasser gefällt.

Einwirkung von *n*-Octadecyl-bromid auf Sulfanilsäure (XIV).

Man erhitzt 34.6 g wasserfreie Sulfanilsäure mit 66.2 g *n*-Octadecyl-bromid (Mol.-Verh. 1:1) in 80 g Pyridin im Bade 10 Stdn. auf 150—155°. Dann entfernt man das Pyridin aus dem Rückstand durch wiederholtes Erwärmen im Vak. und krystallisiert aus 90-proz. wäbr. Methanol²⁸⁾ und 4-mal aus Benzol um. Die zur Analyse verwendete Substanz war bei Raumtemperatur im Vak. gewichtskonstant getrocknet worden.

26.73, 23.14 mg Sbst.: 66.08, 57.24 mg CO₂, 24.27, 21.18 mg H₂O. — 0.1622 g Sbst.: 6.0 ccm N (18°, 733 mm); 0.2589 g Sbst.: 8.6 ccm N (20°, 731 mm). — 0.2405, 0.1775 g Sbst.: 0.0387, 0.0299 g BaSO₄. — 0.2795, 0.2990 g Sbst.: 0.0622, 0.0698 g AgBr. — 1.2577 g Sbst. (getrocknet bei 100°/12 mm 5 Stdn.): 1.2200 g.

$[\text{HO}_3\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{Br})(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2 + 3\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + 2\text{C}_6\text{H}_6 + \text{HBr} + 3\text{H}_2\text{O}] = \text{C}_{87}\text{H}_{150}\text{O}_6\text{N}_4\text{SBr}_2$ (1539.1).

Ber. C 67.83, H 9.82, N 3.64, S 2.08, Br 10.38.
Gef. „ 67.42, 67.46, „ 10.16, 10.24, „ 4.18, 3.72, „ 2.21, 2.31, „ 9.47, 9.93.

Die soeben analysierte Substanz wurde noch 2-mal aus Benzol umgelöst, im Vak. gewichtskonstant getrocknet und erneut analysiert:

27.30 mg Sbst.: 67.47 mg CO₂, 24.81 mg H₂O. — Gef. C 67.40, H 10.17.

Die Substanz wird auch durch siedendes Wasser nicht verändert (11 g Sbst. 15 Min. in 300 ccm Wasser von 100°; die nach dem Erkalten ausgeschiedene Substanz wurde noch 2-mal aus Benzol umgelöst und bei Raumtemp. im Vak. gewichtskonstant getrocknet):

24.75 mg Sbst.: 61.49 mg CO₂, 21.83 mg H₂O. — Gef. C 67.76, H 9.86.

N-Mono-stearoyl-sulfanilsäure (XV)¹⁵⁾.

14.0 g wasserfreie Sulfanilsäure und 24.3 g Stearinsäurechlorid (Mol.-Verh. 1:1) werden mit 55 g trockenem Pyridin 3 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Das im Vak. vom überschüss. Pyridin befreite Reaktionsprodukt wird 3-mal aus einem Gemisch von 500 ccm Aceton mit 15 ccm Wasser und einmal aus Aceton umkrystallisiert. Man erhält 18 g eines schwach gelbbraunen, feinkörnigen Pulvers, das ungefähr bei 80° zu sintern beginnt, jedoch bei höherem Erhitzen nicht schmilzt²⁹⁾.

21.02 mg Sbst.: 50.19 mg CO₂, 17.12 mg H₂O.

C₂₄H₄₁O₄NS (439.40). Ber. C 65.54, H 9.40. Gef. C 65.12, H 9.11.

Die Stearoyl-sulfanilsäure ist in heißem Aceton, Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig gut löslich. Aus ihrer wäbr. Lösung wird die Substanz durch hartes Wasser, insbesondere durch Soda-, Gips- und in der Kälte schon durch Natriumsulfat-Lösung gefällt.

Einwirkung von *n*-Octadecyl-bromid auf Pyridin (XVII)¹⁶⁾.

Im Einschlußrohr werden 1.6 g Pyridin und 6.6 g *n*-Octadecyl-bromid 14 Stdn. auf 150—160° erhitzt. Der Rohrinhalt wird 4-mal aus Essigester umgelöst und die Substanz vor der Analyse im Vak. getrocknet.

²⁸⁾ In dem Filtrat fanden sich nach Zugabe von Äther 15.0 g unveränderte Sulfanilsäure.

²⁹⁾ Ein Ansatz von 8.7 g Sulfanilsäure und 30.3 g Stearinsäurechlorid (Mol.-Verh. 1:2), der sonst in gleicher Weise aufgearbeitet wurde, ergab nur Mono-stearoyl-sulfanilsäure. Gef. C 65.78, H 9.69 (aus Aceton).

Das Octadecyl-pyridiniumbromid ist farb- und geruchlos; es beginnt bei 70° zu sintern und schmilzt unter Schäumen bei 145—150°. Nach einigen Wochen war der Schmp. ohne äußere Einwirkung auf 240—245° gestiegen. Von den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln und von Wasser wird es in der Wärme gut aufgenommen.

0.1448 g Sbst.: 0.3430 g CO₂, 0.1383 g H₂O. — 0.2465 g Sbst.: 7.4 ccm N (17°, 737 mm). — 0.2720 g Sbst.: 0.1177 g AgBr.



Ber. C 64.15, H 10.31, N 3.26, Br 18.58.

Gef. „ 64.60, „ 10.69, „ 3.43, „ 18.41.

Ein Teil dieser analysierten Substanz wird aus Wasser umkrystallisiert (60 Min. auf 70° belassen; schlecht ausgebildete, silbern schillernde Blättchen) und noch 4-mal aus Essigester umkrystallisiert: farbloses Pulver, das bei 80° zu sintern beginnt und bei 160° unter Schäumen schmilzt.

38.83 mg Sbst.: 91.29 mg CO₂, 35.85 mg H₂O. — Gef. C 64.12, H 10.33.

Werden Octadecylbromid und Pyridin im gleichen Gewichtsverhältnis im Einschlußrohr 8 Stdn. auf 225° erhitzt, so zeigt das Reaktionsprodukt nach 6-maliger Krystallisation aus Essigester ebenfalls den Schmp. 240—245° und Analysenzahlen, die auf das Octadecyl-pyridiniumbromid stimmen.

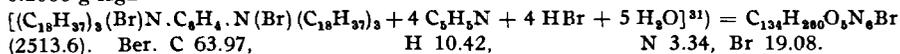
23.70 mg Sbst.: 55.48 mg CO₂, 22.17 mg H₂O. — 0.1569 g Sbst.: 4.9 ccm N (16°, 725 mm). — 0.2251 g Sbst.: 0.0997 g AgBr.

Gef. C 63.84, H 10.46, N 3.52, Br 18.85.

Einwirkung von *n*-Octadecyl-bromid auf *p*-Phenylen-diamin in Gegenwart von Pyridin (XVI bzw. XVIII).

4.3 g wasserfreies *p*-Phenylen-diamin, 80 g *n*-Octadecyl-bromid (Mol.-Verh. 1:6) und 40 g trocknes Pyridin werden 15 Stdn. am Steigrohr auf 150° erhitzt. Dann wird das überschüss. Pyridin in bekannter Weise im Vak. entfernt, der Rückstand, eine dunkelbraun gefärbte, spröde Masse, wird in 800 ccm Aceton unter Zusatz von 80 ccm Wasser in Lösung gebracht³⁰⁾, die Flüssigkeit 20 Min. im Sieden erhalten und heiß filtriert. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Stehenlassen in der Kälte ein braungelbes Pulver aus (83 g). Nach 10-maligem Umkrystallisieren aus Benzol erhält man ein zart moosgrünes Produkt, das bei ungefähr 70° zu sintern beginnt und sich bei höherem Erhitzen, ohne zu schmelzen, allmählich dunkel färbt.

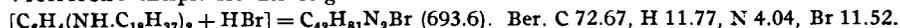
0.1163, 0.1183, 0.1191 g Sbst.: 0.2739, 0.2775, 0.2819 g CO₂, 0.1082, 0.1134, 0.1132 g H₂O. — 0.2573 g Sbst.: 7.85 ccm N (26°, 737 mm). — 0.2837, 0.2470 g Sbst.: 0.1262, 0.1086 g AgBr.



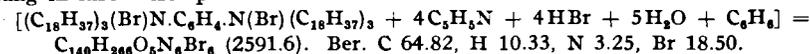
(2513.6). Ber. C 63.97, H 10.42, N 3.34, Br 19.08.

Gef. „ 64.23, 63.98, 64.55, „ 10.41, 10.72, 10.63, „ 3.38, „ 18.93, 18.71.

³⁰⁾ Bei Parallelversuchen bildete sich zuweilen eine in dem wäßr. Aceton unlösliche Substanz von noch zweifelhafter Konstitution und schwach violetter Farbe mit dem Schmp. 97—99° (3-mal aus Äthylalkohol umgelöst), die beim trocknen Erhitzen kein Pyridin, sondern sehr wenig Ammoniak abgibt. — Gef. C 73.33, H 11.49, N 4.08, Br 10.91. Vielleicht entspr. sie der folgenden Formel:



³¹⁾ Die Analysenzahlen lassen es nicht ausgeschlossen erscheinen, daß diese Verbindung in ihrem Komplex noch ein Molekül Benzol enthält:



Die Substanz löst sich sehr gut in Chloroform, gut in heißem Aceton, Benzol und Wasser. Ihre wäbr. Lösung bleibt auf Zusatz von Soda-, Natrium-, Magnesium- und Calciumsulfat-Lösung klar. Beim trocknen Erhitzen des Präparates — nicht jedoch beim Erhitzen mit 50-proz. Kalilauge — läßt sich das gebundene Pyridin deutlich am Geruch erkennen.

Einwirkung von *n*-Octadecyl-bromid auf Benzidin in Gegenwart von Pyridin (XXI bzw. XXII und XIX bzw. XX).

7.4 g Benzidin werden mit 80 g *n*-Octadecyl-bromid (Mol.-Verh. 1:6) und 90 g trockenem Pyridin 14 Stdn. am Steigrohr auf 150° erhitzt. Das im Vak. vom überschüss. Pyridin befreite Reaktionsprodukt bildet eine dunkel gelbbraune Masse (115 g). Zur Trennung der beiden in ihm enthaltenen Substanzen wird es 10 Min. mit dem Gemisch von 1.2 l Aceton und 100 ccm Wasser zum Sieden erhitzt und die Flüssigkeit noch warm vom Ungelösten abfiltriert. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten ein gelbes, körniges Pulver ab. Nach 5-maligem Umlösen aus Aceton sind es 58 g. 8.0 g hiervon werden einmal aus 250—300 ccm Wasser und dann noch 2-mal aus der gleichen Menge Wasser unter Zusatz von je 50 ccm Aceton umkrystallisiert: 4.5 g weiße, glänzende Blättchen, die bei ungefähr 72° zu sintern beginnen und bei 78°, ohne zu schmelzen, eine klare, durchsichtige Masse bilden.

0.1029 g Sbst.: 0.2447 g CO₂, 0.0968 g H₂O. — 34.75 mg Sbst.: 82.62 mg CO₂, 32.29 mg H₂O. — 0.2502 g Sbst.: 7.4 ccm N (20°, 726 mm). — 0.3279, 0.2931 g Sbst.: 0.1418, 0.1272 g AgBr.

$[(C_{18}H_{37})_3(Br)N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N(Br)(C_{18}H_{37})_3 + 4 C_6H_5N + 4 HBr + 5 H_2O]$
= C₁₄₀H₂₆₄O₅N₈Br₈ (2589.6).

Ber. C 64.88, H 10.27, N 3.25, Br 18.52.

Gef. „ 64.85, 64.84, „ 10.52, 10.40, „ 3.29, „ 18.40, 18.47.

Das Produkt ist in kaltem Chloroform, in Aceton, Alkohol, Benzol und Wasser in der Wärme gut löslich. Die wäbr. Lösung wird durch die Härtebildner des Wassers erst in höherer Konzentration gefällt. Beim trocknen Erhitzen läßt sich das gebundene Pyridin am Geruch nachweisen.

Der in verd. Aceton unlösliche Rückstand des Rohkörpers wird mit dem Gemisch von 60 ccm Aceton und 5 ccm Wasser ausgekocht, heiß filtriert und auf Ton getrocknet: 7.8 g rohes Di-octadecyl-benzidin (XIX bzw. XX) vom Schmp. 106—110°. Nach 8-maligem Umkrystallisieren aus Benzol ist das zart gelbbraune, körnige Pulver vom Schmp. 111—113° analysenrein und halogenfrei.

33.96 mg Sbst.: 104.03 mg CO₂, 37.52 mg H₂O. — 7.481 mg Sbst.: 0.290 ccm N (20°, 727 mm).

$C_{18}H_{37} \cdot HN \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_{18}H_{37} = C_{48}H_{84}N_2$ (688.68).

Ber. C 83.64, H 12.29, N 4.07. Gef. C 83.54, N 12.36, N 4.32.

Di-octadecyl-benzidin löst sich in Benzol, Chloroform und Ligroin beim Erwärmen; in siedendem Wasser ist es unlöslich.

α - und β -Mono-stearoyl-naphthalin (XXIII und XXIV)^{17) 19)}.

15 g Stearinsäurechlorid und 6.4 g Naphthalin (Mol.-Verh. 1:1) werden in 100 g Schwefelkohlenstoff gelöst und im Verlauf von 15 Min. 7 g gepulvertes Aluminiumchlorid zugefügt. Nach kurzer Zeit entwickelt sich reichlich Chlorwasserstoff. Die weitere Aufarbeitung dieses Ansatzes wird wie beim Stearoyl-benzol vorgenommen. Aus 18 g rotbraunem Rohprodukt

werden nach 4-maligem Umkrystallisieren aus Methanol 9.0 g einer weißen, pulverigen Masse erhalten (Schmp. 50—62°). Zur Trennung der beiden Isomeren löst man die Substanz in 250 ccm Eisessig, läßt 2—3 Stdn. bei Raumtemp. stehen, saugt die abgeschiedene Substanz ab und trocknet sie im Vak. über Ätzkali: 5.0 g β -Stearoyl-naphthalin (XXIV) vom Schmp. 66—67°.

24.70, 27.62 mg Sbst.: 77.22, 86.26 mg CO₂, 23.57, 26.67 mg H₂O.

C₂₈H₄₈O (394.33). Ber. C 85.21, H 10.73.

Gef. „ 85.26, 85.18, „ 10.68, 10.80.

Das β -Mono-stearoyl-naphthalin wird von den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln gut, von Wasser nicht aufgenommen.

Aus der Eisessig-Lösung wird, nachdem das β -Stearoyl-naphthalin abgetrennt worden ist, die isomere α -Verbindung isoliert, indem man die Flüssigkeit 12 Stdn. bei 5—10° stehen läßt. Der Niederschlag des α -Stearoyl-naphthalins (XXIII) 1.2 g), dessen Menge sich durch Zugabe von Wasser vermehrt, schmilzt nach einmaliger Krystallisation aus Eisessig bei 51—54°, nach 5-maliger bei 52—54.5°.

22.10, 18.30 mg Sbst.: 69.30, 57.16 mg CO₂, 21.60, 18.34 mg H₂O.

C₂₈H₄₂O (394.33). Ber. C 85.21, H 10.73.

Gef. „ 85.52, 85.19, „ 10.94, 11.21.

Dinitro-phenylhydrazon des β -Mono-stearoyl-naphthalins (XXV).

10 g gepulvertes Mono-stearoyl-naphthalin werden bei —5° bis 0° innerhalb von 45 Min. in 20 g rauchende Schwefelsäure mit 20% Anhydrid eingerührt. Das Sulfurierungsgemisch bleibt 20 Min. bei Raumtemp. stehen und wird noch 1 Stde. auf 65—70° erwärmt. Nach dem Erkalten gießt man es auf Eis und nimmt die ausgeschiedene Sulfonsäure in Äther auf. Aus der Flüssigkeit wird das „Natriumsalz“ mit konz. Kochsalzlösung gefällt, abgetrennt und mit verd. Kochsalzlösung auf dem Filter gewaschen. Das abgepreßte Rohprodukt wird je 2-mal mit Äther und kaltem Wasser gewaschen und getrocknet: 8.3 g eines weißen Pulvers. Beim Krystallisieren aus wäbr. Äthylalkohol (1:2) erhält man weiße, glänzende Blättchen. Diese werden im Vak. bei 100° bis zur Gewichtskonstanz erhitzt.

30.10 mg Sbst.: 74.26 mg CO₂, 22.38 mg H₂O. — 0.2513 g Sbst.: 0.1195 g BaSO₄.

C₁₀H₆(SO₂Na) (CO.C₁₇H₃₆) = C₂₈H₄₁O₄SNa (496.38).

Ber. C 67.69, H 8.32, S 6.46. Gef. C 67.28, H 8.31, S 6.53.

Das Natriumsalz löst sich gut in heißem Wasser und wäbr. Alkohol, weniger gut in Alkohol. Aus der wäbr. klaren, schäumenden Lösung wird durch Natrium-Ionen in der Kälte, durch Magnesium- und Calcium-Ionen schon in der Hitze die Substanz flockig abgeschieden.

Stearinsäure- β -naphthol-ester (XXVII).

a) 7.2 g β -Naphthol und 15 g Stearinsäurechlorid (Mol.-Verh. 1:1) werden — in Schwefelkohlenstoff suspendiert — unter den üblichen Bedingungen nach Friedel-Crafts umgesetzt. Es wird, wie beim Stearoyl-benzol beschrieben, aufgearbeitet: 21 g gelbbrauner Rohkörper. Nach 6-maligem Umlösen aus Methylalkohol sind es 12 g eines elfenbeinweißen Pulvers vom Schmp. 72—74°.

28.44 mg Sbst.: 85.44 mg CO₂, 26.25 mg H₂O.

C₄₆H₄₂O₂ (410.33). Ber. C 81.89, H 10.32. Gef. C 81.93, H 10.33.

Der Ester XXVII löst sich gut in Alkohol, Eisessig und Aceton, spielend leicht in Äther, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, in Wasser ist er unlöslich.

b) 1.0 g β -Naphthol, 1.5 g Stearinsäurechlorid (Mol.-Verh. 1.4 : 1) und 7.5 ccm Pyridin werden 45 Min. auf 70—80° erwärmt. Beim starken Abkühlen scheiden sich 0.8 g des Esters XXVII aus der Flüssigkeit ab, die nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Pyridin konstant bei 73—75° schmelzen (weiße, glänzende Blättchen) und im Gemisch mit der nach a) erhaltenen Substanz denselben Schmp. besitzen.

Verseifung des Stearinsäure- β -naphthol-esters (XXVII).

2.0 g „Ester“ werden in 100 ccm heißem Äthylalkohol gelöst und mit 30 ccm 25-proz. Kalilauge 4½ Stdn. zum Sieden erhitzt. Die beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle (auf Ton getrockn.: 1.2 g) werden in heißem Methanol gelöst und in kalte 2-n. Salzsäure eingerührt. Nach Schmp. und Misch-Schmp. erweisen sie sich als Stearinsäure (68.5—70°). Ber. C 75.98, H 12.76. Gef. C 76.00, H 12.41.

Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Stearinsäure- β -naphthol-ester (XXVII) in Nitrobenzol (Fries'sche Verschiebung)²⁰⁾.

6.0 g „Ester“ (nach Darst. a) erhalten) werden in 100 g Nitrobenzol suspendiert und mit 3.0 g Aluminiumchlorid (Mol.-Verh. 1 : 1.5) in Lösung gebracht. Die tief braune Flüssigkeit bleibt 18 Stdn. beim Raumtemp. stehen, wird dann 2 Stdn. auf dem Wasserbade schwach erwärmt und nach dem Erkalten in verd. Salzsäure eingegossen. Die ausgeschiedene Substanz (2.9 g) wird 4-mal aus Alkohol umgelöst. Sie ist noch zart rosa gefärbt, Schmp. und Mischschmp. mit Stearinsäure 68—70°. Gef. C 76.16, H 13.26.

Einwirkung von Stearinsäurechlorid auf α -Naphthol in Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid.

22 g α -Naphthol und 30 g Stearinsäurechlorid (Mol.-Verh. 1.5 : 1) werden in 100 g Schwefelkohlenstoff mit 14 g Aluminiumchlorid in bekannter Weise umgesetzt und aufgearbeitet. Aus dem gelbbraunen Rohprodukt (50 g) läßt sich bei einmaligem Aufkochen mit etwa 300 ccm Methanol aus dem heißen Filtrat durch Abkühlen mit Eis eine fast farblose Substanz isolieren. Sie schmilzt nach 4-maliger Krystallisation aus Methylalkohol bei 64—66° (8.7 g) und besteht aus einem Gemisch³²⁾ von Stearinsäure- α -naphtholester (XXVI) mit einer noch unbekanntenen Substanz derselben Bruttoformel:

20.72 mg Sbst.: 62.23 mg CO₂, 18.47 mg H₂O.

C₃₀H₄₂O₂ (410.33). Ber. C 81.89, H 10.32. Gef. C 81.91, H 9.97.

³²⁾ 1.5 g davon wurden mit der Mischung von 20 ccm Alkohol und 40 ccm 10-proz. Kalilauge 6½ Stdn. zum Sieden erhitzt und der krystalline Niederschlag nach mehrstdg. Stehenlassen abgesaugt, getrocknet und mit Äther extrahiert. Die Ätherlösung hinterließ die unveränderte Verbindung mit dem Schmp. 86.5—88° (aus Aceton). Der in Äther unlösliche Anteil war in Wasser unter Schäumen löslich und erwies sich durch die Analyse als stearinsäures Kalium. Ber. C 67.00, H 10.94. Gef. C 67.29, H 11.15.

Der Rückstand des Rohkörpers wurde je 2-mal aus sehr viel Methanol (7.4 g) aus Aceton umgelöst: zart grüne, glänzende Schuppen vom Schmp. 86.5—88°.

0.1035 g Sbst.: 0.3120 g CO₂, 0.0987 g H₂O.

C₂₈H₄₂O₂ (410.33). Ber. C 81.89, H 10.32. Gef. C 82.17, H 10.64.

Beide Substanzen sind in den meisten organischen Lösungsmitteln gut, in Wasser kaum löslich.

Stearinsäure- α -naphthol-ester (XXVI).

2.0 g α -Naphthol und 3.0 g Stearinsäurechlorid (Mol.-Verh. 1.4 : 1) werden mit 20 g trockenem Pyridin 3 Stdn. auf 60° erwärmt. Der in der Kälte ausgeschiedene Ester wird abgesaugt (1.9 g) und 4-mal aus Methanol umkrystallisiert: weißes Pulver vom Schmp. 67.5—69°.

19.02 mg Sbst.: 57.29 mg CO₂, 17.77 mg H₂O.

C₂₈H₄₂O₂ (410.33). Ber. C 81.89, H 10.32. Gef. C 82.15, H 10.45.

Verschmelzen von naphthionsaurem Natrium mit Octadecylbromid im Mol.-Verh. 1:2.

5.8 g naphthionsaures Natrium (bei 130—140° getrocknet) werden in 45 g wasserfreiem Pyridin mit 15.7 g *n*-Octadecylbromid 14 Stdn. im Bade auf 140° erhitzt. Die noch heiße, klare, rotbraune Flüssigkeit wird im Vak. vom Pyridin befreit. Nach dem Erkalten und Erstarren wird das Erwärmen und Evakuieren wiederholt. Dann wird der Rückstand zunächst 3-mal aus Aceton umkrystallisiert. Dabei zeigt es sich, daß beim Filtrieren der heißen Lösung bei der zweiten und dritten Reinigung stets ein Teil der Substanz unlöslich auf dem Filter zurück bleibt (Substanz A)³⁹⁾, und daß sich aus dem Filtrat eine wesentlich andere Verbindung ausscheidet (Substanz B).

Substanz A): Die in Aceton schwer lösliche Substanz krystallisiert in winzigen Nadeln; sie ist in Äthyl- und Methylalkohol gut löslich. Ihre Reinigung erfolgt fast ohne Verluste durch Krystallisation aus Benzol. Nach 3-maligem Umlösen hat sie den konstanten Schmp. 112°. Sie ist frei von Halogen und Alkali und riecht beim trocknen Erhitzen — nicht beim Erwärmen mit 50-proz. Kalilauge — nach Pyridin.

26.30 mg Sbst.: 68.48 mg CO₂, 20.75 mg H₂O. — 0.1633 g Sbst.: 8.0 ccm N (20°, 721 mm). — 0.3718, 0.5375 g Sbst.: 0.1525, 0.2230 g BaSO₄.

[C₁₀H₈(NH.C₁₈H₃₇)(SO₃H) + C₈H₈N] = C₃₃H₅₀O₃N₂S (554.5).

Ber. C 71.42, H 9.09, N 5.05, S 5.78.

Gef. „ 71.01, „ 8.82, „ 5.41, „ 5.63, 5.69.

Substanz B): Sie wurde zunächst noch 2-mal aus Aceton umkrystallisiert und im Vak. getrocknet.

25.04 mg Sbst.: 60.56 mg CO₂, 21.49 mg H₂O. Gef. C 65.95, H 9.60.

Nach weiterem 3-maligen Umkrystallisieren aus Aceton und Trocknen im Vak. lieferte sie diese Werte:

25.20 mg Sbst.: 61.39 mg CO₂, 22.08 mg H₂O. — 0.1364 g Sbst.: 5.0 ccm N (22°, 727 mm). — 0.3145, 0.2821 g Sbst.: 0.0951, 0.0851 g AgBr, 0.0374, 0.0322 g BaSO₄.

Gef. C 66.44, H 9.80, N 4.06, Br 12.87, 12.84, S 1.63, 1.57.

³⁹⁾ Bei der analogen Umsetzung von naphthionsaurem Natrium mit *n*-Octadecylbromid im Mol.-Verh. 1:1 entsteht dieselbe, in Aceton schwer lösliche Substanz vom Schmp. 112°. Gef. C 71.63, H 8.95, N 5.16, S 5.68, 5.52.

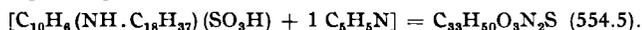
Die Konstitution dieser Verbindung steht noch nicht fest. Das Molekül enthält in sehr fester Bindung Pyridin, welches nicht beim Erwärmen der Substanz mit 50-proz. Kalilauge, sondern erst beim trocknen Erhitzen entweicht. Zwischen 70° und 80° schmilzt der Körper sehr unscharf. Sein mikroskopisches Bild läßt keine Krystalle erkennen.

Eine weitere Prüfung dieser beiden Substanzen sollte erkennen lassen, ob sie durch warmes Wasser eine Veränderung erleiden. Deswegen wurden 3.5 g Substanz, die der vorstehend beschriebenen Schmelze entstammten und 2-mal aus Aceton umkrystallisiert waren, 20 Min. in dem Gemisch von 40 ccm Aceton mit 15 ccm Wasser zum Sieden erhitzt. Aus dem Filtrat wurden 2.5 g einer farblosen Substanz isoliert, die sich bei der weiteren Reinigung aus Aceton in eine leicht und eine schwer lösliche Verbindung scheiden ließen:

Der schwer lösliche Anteil (etwa $\frac{1}{5}$ der Substanz), 2-mal aus Benzol umkrystallisiert, ist halogenfrei, krystallisiert, enthält Pyridin und zeigt den konstanten Schmp. 112°. Der Mischschmp. mit der auf S. 2587 erwähnten Substanz A ist 110—112°. Somit ist auch die hier vorliegende Verbindung *N*-Mono-octadecyl-naphthionsäure + 1 Pyridin anzusprechen.

Die in siedendem Aceton leicht lösliche Substanz wurde noch 3-mal aus Aceton umgelöst. Ihre zart braune Farbe und ihr unscharfer Schmp. zwischen 70° und 80° bleiben dabei erhalten. Beim trocknen Erhitzen der Substanz ist deutlich Pyridin-Geruch wahrnehmbar.

23.18 mg Sbst.: 60.33 mg CO₂, 18.78 mg H₂O. — 0.1961 g Sbst.: 0.0018 g AgBr, 0.0759 g BaSO₄.



Ber. C 71.42, H 9.09, S 5.78.

Gef. „ 70.98, „ 9.06, „ 5.32, Br 0.39.

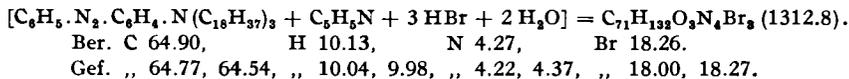
Es besteht somit der merkwürdige Verdacht, daß die *N*-Octadecyl-naphthionsäure in der Verbindung mit 1 Mol. Pyridin in 2 verschiedenen Formen besteht, was für den textilchemischen Wert bedeutungslos ist.

Verschmelzung von *p*-Amino-azobenzol mit *n*-Octadecyl-bromid in Pyridin (XXIX).

5.5 g *p*-Amino-azobenzol und 28 g Octadecylbromid (Mol.-Verh. 1:3) wurden, in 60 g Pyridin gelöst, 12 Stdn. auf 135° erhitzt. Dann wurde die noch heiße Flüssigkeit im Vak. vom Pyridin befreit und der Rückstand (37 g), der sich in fast allen organischen Lösungsmitteln mit gelbgrüner, in Eisessig und Wasser mit rotbrauner Farbe löst, aus 200 ccm Aceton umkrystallisiert. Nach 15-stdg. Stehenlassen hatten sich 20 g einer graugrünen Substanz (sintert bei 80—90°, schmilzt bei 150° unt. Zers.) abgeschieden; bei Eiskühlung ergab das Filtrat weitere 5.0 g (sintern bei 80—90°, schmelzen bei 210—215°).

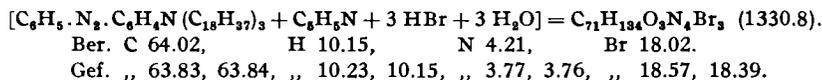
Diese letzteren 5.0 g wurden noch 3-mal aus Essigester umkrystallisiert und 15 Stdn. im Vak. getrocknet. Die neue Verbindung zeigte nach der ersten und zweiten Reinigung den Schmp. 235°, nach der dritten 160—162° und nach einigen Wochen ohne äußere Einwirkung wieder 235°. Beim trocknen Erhitzen ist der Geruch nach Pyridin deutlich erkennbar; in Wasser löst sich die blaugrüne Verbindung mit rotbrauner Farbe und schäumt seifenähnlich.

0.2959, 0.2678 g Sbst.: 0.7027, 0.6337 g CO₂, 0.2655, 0.2390 g H₂O. — 0.3695 g Sbst.: 14.0 ccm N (22°, 731 mm); 0.3387 g Sbst.: 13.3 ccm N (22°, 731 mm). — 0.3400, 0.3698 g Sbst.: 0.1438, 0.1588 g AgBr.



Jene 20 g Rohsubstanz, die bei 80—90° sinterten und bei 150° unt. Zers. geschmolzen waren, wurden 6-mal aus Essigester umgelöst und im Vak. gewichtskonstant getrocknet (15 g). Darnach ist die Verbindung blaugrau gefärbt; sie sintert bei 70—80° und schmilzt bei 235°, im Gemisch mit der obigen analysierten Substanz schon bei 150—160°.

0.2320 g Sbst.: 0.5430 g CO₂, 0.2122 g H₂O. — 30.05 mg Sbst.: 70.34 mg CO₂, 27.25 mg H₂O. — 0.2962 g Sbst.: 9.9 ccm N (20°, 735 mm); 0.2275 g Sbst.: 7.6 ccm N (20°, 735 mm). — 0.2420, 0.2809 g Sbst.: 0.1056, 0.1214 g AgBr.

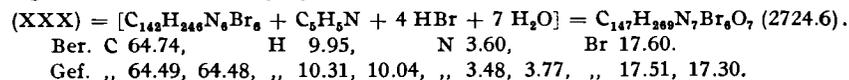


Einwirkung von Octadecyl-bromid auf Benzopurpurin 4 B in Pyridin-Lösung (XXX und XXXI).

3.5 g Benzopurpurin 4 B (aus einem technischen Präparat der I.-G. Farbenindustrie A.-G., aus Wasser umkryst.) werden mit 10.2 g *n*-Octadecyl-bromid (Mol.-Verh. 1:6) in 50 g trockenem Pyridin am Steigrohr im Bade auf 130° erhitzt. Im Vak. wird die warme Flüssigkeit unter Wiederholung des Erwärmens vom Pyridin befreit. Als Rückstand verbleibt eine carminrote Substanz.

Wird dieser Rückstand (5.0 g) in Äthylalkohol aufgenommen, die Flüssigkeit filtriert und dann im Vak. bei Raumtemp. auf 20 ccm eingengt, so scheidet sich zunächst eine carminrote Substanz aus (0.7 g, nach insgesamt 3-maliger Krystallisation aus Alkohol hat sie den Schmp. 212—218°), und beim weiteren Konzentrieren der Flüssigkeit erhält man eine lachsrote Verbindung (3.5 g), die nach 4-maliger Krystallisation aus Essigester (2.4 g) zwischen 70° und 80° sintert und bei 235° unter Schäumen schmilzt.

0.2276, 0.1356 g Sbst.: 0.5382, 0.3206 g CO₂, 0.2097, 0.1245 g H₂O. — 0.2487 g Sbst.: 7.8 ccm N (22°, 731 mm); 0.2124 g Sbst.: 7.2 ccm N (22°, 731 mm). — 0.2253, 0.2298 g Sbst.: 0.0927, 0.0934 g AgBr. — Die Substanz ist frei von Alkali und Schwefel.



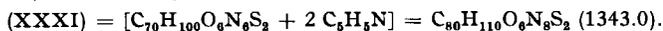
Ein Teil der soeben analysierten Substanz wurde weitere 4 Male aus Essigester — erstmals unter Zusatz von Tierkohle — umgelöst. Sie verändert dadurch weder ihre Farbe noch ihre Zusammensetzung: sintert bei 70—80° und schmilzt bei 240°.

0.2567, 0.2245 g Sbst.: 0.1090, 0.0932 g AgBr. Gef. Br 18.07, 17.67.

Wenn man den rohen Schmelzrückstand (5.0 g) mit Essigester (100 ccm) aufkocht und heiß filtriert (carminroter Rückstand, 1.3 g), so erhält man nach dem Erkalten aus der Flüssigkeit eine lachsfarbige Substanz (2.3 g), die zwischen 60° und 70° sintert und bei 238° schmilzt. Die in Essigester unlösliche Substanz (Schmp. 218—220°) wird in siedendem Alkohol suspendiert und durch wenig heißes Wasser in Lösung gebracht. Nach dem

Abkühlen scheidet sie sich mit unveränderter Farbe wieder aus (0.9 g). Sie wird auf dieselbe Art noch 3-mal gereinigt und besitzt dann den konstanten Schmp. 208—210°. Beim trocknen Erhitzen läßt sich der Geruch von Pyridin und Schwefeldioxyd beobachten; ein Glührückstand hinterbleibt nicht. Die Substanz ist vollkommen frei von Halogen.

0.1465 g Sbst.: 0.3805 g CO₂, 0.1119 g H₂O. — 0.0968 g Sbst.: 7.5 ccm N (20°, 735 mm). — 0.1651 g Sbst.: 0.0560 g BaSO₄.



Ber. C 71.48, H 8.25, N 8.34, S 4.77.

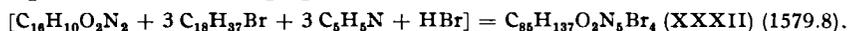
Gef. „ 70.83, „ 8.55, „ 8.73, „ 4.65.

Umsetzung von Octadecyl-bromid mit Indigo in Pyridin-Lösung (XXXII).

Wird Indigo mit *n*-Octadecyl-bromid und Pyridin im offenen Gefäß 19 Stdn. auf 150—155° erhitzt, so bleibt er unverändert, und es bildet sich, wie durch Totalanalyse festgestellt wurde, Octadecyl-pyridinium-bromid.

5.2 g Indigo und 26.6 g *n*-Octadecyl-bromid (Mol.-Verh. 1:4) wurden mit 35 g Pyridin im Einschlußrohr zunächst 8 Stdn. auf 140° erhitzt. Da hierbei der Indigo unverändert geblieben war, wurde das Erhitzen noch weitere 12 Stdn. bei 235—240° durchgeführt. Dann wurde die Schmelze im Vak. eingetrocknet, einmal aus Essigester, 3-mal aus Benzol, noch 2-mal aus Essigester umgelöst, im Vak. getrocknet (4.8 g) und analysiert. Die neue Verbindung beginnt bei 80° zu sintern und schmilzt bei 210° völlig zusammen. Sie ist moosgrün, in Wasser mit grünstichig gelber Farbe löslich und schäumt seifenähnlich. Ihre Farbe wird weder in wäbr.-alkal. und wäbr.-alkohol. alkal. Lösung verändert. Bei trockenem Erhitzen entbindet die Substanz Pyridin.

0.1327, 0.1239 g Sbst.: 0.3124, 0.2923 g CO₂, 0.1088, 0.1032 g H₂O. — 0.1391 g Sbst.: 6.2 ccm N (16°, 723 mm); 0.1374 g Sbst.: 5.7 ccm N (16°, 727 mm). — 0.2304, 0.2163 g Sbst.: 0.1087, 0.0996 g AgBr.



Ber. C 64.57, H 8.74, N 4.43, Br 20.23.

Gef. „ 64.21, 64.34, „ 9.17, 9.32, „ 5.01, 4.68, „ 20.08, 19.59³⁴⁾.

Vergleichende Aufziehversuche mit den beschriebenen Textilhilfsmitteln.

Es wurden stets genau 0.50 g der betreffenden Substanz mit wenig heißem Wasser angeteigt, mit weiterem Wasser in Lösung gebracht und zu 200 ccm aufgefüllt. Über die Beschaffenheit der Lösung vergl. die Tab. Den Flotten für Baumwolle wurden immer 5% wasserfreies Natriumcarbonat — bezogen auf das Fasergewicht — in Lösung zugegeben. Dann wurde mit den trocknen Baumwollsträngchen bei 70—80° in das Bad eingegangen. Im Verlauf von 30 Min. wurde auf 80—90° erwärmt und nach Ablauf dieser Zeit 10% wasserfreies Natriumsulfat — auf das Fasergewicht berechnet — in Lösung zugegeben. Die Badtemperatur wurde weitere 15 Min. auf ungefähr

³⁴⁾ Die Analysenzahlen deuten noch auf die folgende Formel hin:



Ber. C 63.73, H 8.20, N 4.80, Br 20.54.

90° belassen. Die Fasern verblieben insgesamt 45 Min. im Bade. Nach dieser Zeit war in sämtlichen Bädern keinerlei Abscheidung von Substanz und Fasern sichtbar. Die Flüssigkeit wurde jeweils durch Auspressen mit der Hand entfernt. Gespült wurde immer 3-mal mit je 200 ccm kaltem Wasser. Alle Wägungen wurden mit lufttrocknen und -feuchten, gewichtskonstanten Fasern vorgenommen, die ohne Hilfe von Wärme, Vakuum und dergleichen trockneten.

Kunstseide wurde als Gewebe verwendet. Sie wurde entschlichtet, gewaschen und gespült. Die Behandlung geschah genau wie bei der Baumwolle, bei Proben mit 10 g Gewicht mit den doppelten Mengen der Zusätze.

Die Wollsträngchen wurden in übereinstimmender Weise wie Baumwolle behandelt. Bei den Flotten fiel der Sodazusatz weg; nach 15 Min. wurden in das Bad 2.5% Schwefelsäure und nach insgesamt 30 Min. 10% wasserfreies Natriumsulfat (beides auf das Fasergewicht berechnet) zugegeben. Die Gesamtzeit der Behandlung war auch hier 45 Min.

Die Strängchen von Baumwolle und Wolle waren gebleicht, gewaschen und gespült.

Es zeigt sich, daß die gewaschenen und gespülten Fasern durch ein weiteres Spülbad nur eine unbedeutende Gewichtsveränderung erleiden. Sie beträgt in einer 40-fachen Flotte von 70° während 40 Min. annähernd für Baumwolle -1.0% , Viscose-Kunstseide bis zu $+0.3\%$ und Wolle $+0.2\%$ bis $+0.3\%$ des Trockengewichtes. Trotzdem ermöglicht diese Veränderung noch eine orientierende Bestimmung der Mengen von aufziehfähigen Substanzen, weil gegenüber diesem Spülverlust z. Tl. ein mehrfach größeres Substanzgewicht aufzieht. Da alle Wägungen mit lufttrocknen und -feuchten Fasern ausgeführt wurden, enthalten sie Gewichtsunterschiede³⁵⁾, die durch atmosphärische Veränderungen hervorgerufen werden, die aber gleichfalls das Bild der Aufziehfähigkeit nur unwesentlich beeinflussen.

³⁵⁾ Bei Baumwolle wurden an unveränderten Fasern durch Wägung an verschiedenen Tagen maximal 0.8% und bei Wolle 0.6% Schwankung des Fasergewichtes beobachtet.