

unter ständigem Rotieren bis 100° aufgeheizt und acht Stunden bei dieser Temperatur laufen gelassen. Nach dem Erkalten wurde filtriert, mit Äther nachgewaschen, das Filtrat im Vakuum getrocknet, in Äther gelöst, neutral gewaschen und eingedampft. Es blieb ein farbloser Rückstand von 270 mg, der auch nach Animpfen mit 12-Oxy-cholansäure-methylester nicht zur Krystallisation zu bringen war. (Nach dem Ergebnis der Oxydation enthält das Produkt zur Hauptsache wohl die zwei in 12-Stellung isomeren Oxy-ester.) Das gut getrocknete Produkt wurde daher in 1 cm³ reinstem Eisessig gelöst, mit der Lösung von 80 mg Chromtrioxyd in 4 cm³ Eisessig versetzt und über Nacht bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Zur Aufarbeitung wurde im Vakuum eingedampft, mit Äther und Wasser getrennt, die Ätherlösung neutral gewaschen und eingedampft. Der Rückstand krystallisierte bald nach Zusatz von einer Spur Methanol in zu Drusen vereinigten Blättchen, die bei 94—98° schmolzen. Einmaliges Umkrystallisieren aus Pentan gab Blättchen vom Smp. 104° korr. Die Mischprobe mit dem bei 106—108° schmelzenden gewöhnlichen 12-Keto-cholansäure-methylester gab keine Depression.

Die Mikroanalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium des Instituts (Leitung Priv.-Doz. Dr. M. Furter) ausgeführt.

Laboratorium für organ. Chemie, Eidg. Techn.
Hochschule Zürich.

11. Zur Kenntnis homologer Reihen acylierter Azofarbstoffe aus o- und p-Acylamino-phenolen und 1,7-Acylamino-naphtholen

von H. E. Fierz-David und W. Kuster.

(13. XII. 38.)

Einführung.

Die Untersuchungen von *Landsteiner* und *van der Scheer*¹⁾ haben die Tatsache festgestellt, dass ganz bestimmte Azofarbstoffe die Eigenschaft haben, den anaphylaktischen Schock auszulösen. Zur Anaphylaktisierung war eine Eiweissverbindung des Farbstoffes verwendet worden (Azoprotein). Welche Rolle bei der Anaphylaktisierung dieses Eiweiss spielt, ist noch nicht bekannt. Auch bei der Anaphylaxieauslösung ist die Bedeutung des Eiweiss noch nicht klar gestellt. Es ist jetzt *Fierz*, *Jadassohn* und *Kleemann*²⁾ im Gegensatz zu früheren Versuchen gelungen, die Anaphylaxieauslösung mit Bis-

¹⁾ *Landsteiner* und *van der Scheer*, J. Expl. Med. **56**, 399 (1932).

²⁾ *H. Fierz*, *W. Jadassohn* und *A. Kleemann*, Helv. **22**, 3 (1939).

p-succinanilsäure-azo-resorcin im *Schulz-Dale*'schen Versuch, wie sie *Landsteiner* und *van der Scheer* beschrieben haben, zu bestätigen. Gleichzeitig wurde aber in Übereinstimmung mit früheren Versuchen von *Fierz*, *Jadassohn* und *Zürcher*¹⁾ festgestellt, dass das auf Azo-protein überempfindliche Tier häufig nicht auf den Azofarbstoff reagiert.

Bei Überlegungen über die Bedeutung des Eiweiss bei der Anaphylaktisierung und Anaphylaxieauslösung kamen *Fierz*, *Jadassohn* und *Margot*²⁾ auf den Gedanken, Versuche mit Oleyl-methyl-aurin durchzuführen, weil bei dieser Substanz die Länge der Molekel der Länge einer Periode des Eiweiss entspricht. Die Resultate dieser Oleyl-methyl-aurinversuche, die anfänglich so gedeutet werden mussten, dass die Ölsäure (wegen ihrer Molekellänge) wie Eiweiss wirkt, sind durch neueste Untersuchungen von *Fierz*, *Jadassohn* und *Kleemann*³⁾ in ihrer Deutung erheblich komplizierter geworden. Es konnte jetzt nämlich festgestellt werden, dass nicht nur mit Oleyl-methyl-aurin vorbehandelte Tiere auf diese Substanz im *Schulz-Dale*'schen Versuch eine Reaktion ergaben, sondern dass auch normale, nicht vorbehandelte Meerschweinchen, allerdings viel seltener als vorbehandelte (44% bei nicht vorbehandelten gegenüber 90% bei vorbehandelten) diese Reaktion zeigten. Dabei sieht auch die Reaktion bei den Normaltieren wie eine typisch anaphylaktische Reaktion aus, d. h. die Reaktionsfähigkeit des Uterus ist neutralisierbar.

Zur weiteren Verfolgung der durch diese Resultate aufgeworfenen Probleme war es notwendig, neue Verbindungen herzustellen, um mit einer ganzen Serie von Substanzen mit verschiedenen langen, aber gleichartigen Molekeln Untersuchungen im *Schulz-Dale*'schen Versuch anstellen zu können.

Nachdem die Untersuchungen der *Landsteiner*'schen Schule mit Azoprotein soviel zur Aufklärung immunbiologischer Probleme beigetragen haben, war es naheliegend, zur Erweiterung der Oleyl-methyl-aurinversuche „Azo-Fettsäuren“ in den Kreis der Untersuchungen zu ziehen. Um solche Körper zu erhalten, ist es notwendig, die Fettsäuren an leicht kuppelnde Komponenten zu binden, diese dann mit diazotierten Amininen zu behandeln und sie so in Azofarbstoffe einzuführen.

Bei der Wahl dieser Azofarbstoffe und ihrer Herstellung musste verschiedenen Bedingungen Rechnung getragen werden. Es war nötig, Substanzen zu erhalten, die leicht wasserlöslich sind. Dann ist es ein unbedingtes Erfordernis, dass sie durch die Salze der Tyrodelösung nicht ausgefällt werden. Schliesslich musste bei der Herstellung sorgfältig darauf geachtet werden, dass sich die Azoform nicht in die Hydrazoform umlagerte.

Wir verweisen in diesem Zusammenhang auf die Feststellungen von *Fierz*, *Jadassohn* und *Stoll*⁴⁾, in denen gezeigt werden konnte, dass wenn man die Umlagerung der Azoform in die Hydrazoform durch Methylierung der OH-Gruppe im Oxyazofarbstoff ver-

1) *H. Fierz*, *W. Jadassohn* und *W. Zürcher*, *Helv.* **20**, 16 (1937).

2) *H. Fierz*, *W. Jadassohn* und *A. Margot*, *Helv.* **21**, 293 (1938).

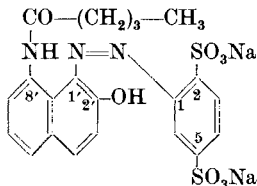
3) *H. Fierz*, *W. Jadassohn* und *A. Kleemann*, *Helv.* **22**, 3 (1939).

4) *H. Fierz*, *W. Jadassohn* und *W. Stoll*, *Helv.* **20**, 1059 (1937).

hindert, der wahre Azofarbstoff in allen Fällen das Neutralisationsphänomen bei sensibilisierten Tieren zeigt, während das sonst nicht regelhnässig der Fall ist.

Da sich nun Oxyazofarbstoffe in saurer Lösung sehr leicht in die Hydrazoform umlagern, musste bei ihrer Herstellung dafür Sorge getragen werden, dass während der ganzen Dauer des Versuches alkalische Reaktion aufrecht erhalten blieb. Durch diese Vorsichtsmassregel hat man eine ziemliche Sicherheit, dass die Azoform, auf die es beim Versuch ankommt, erhalten blieb. Es wurden im hiesigen Laboratorium eine grosse Zahl von Azofarbstoffen hergestellt, die genau wie bei den *Landsteiner*'schen Präparaten eine $-\text{NH}-\text{Acyl}$ -Gruppe in der Farbstoffmolekel enthalten. In der vorliegenden Arbeit wurden Azofarbstoffe von folgendem Typus studiert:

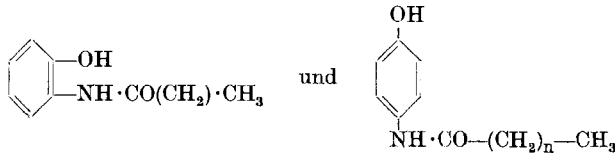
Farbstoffe aus 1,7-Acylamino-naphtholen gekuppelt mit diazo-
tierter Anilin-2,5-disulfosäure, z. B.:



2'-Oxy-8'-valeryl-aminonaphthalin-
1'-azobenzol-2,5-disulfosaures Natrium.

Ferner wurde versucht, analoge Farbstoffe aus acylierten o- und p-Aminophenolen durch Kupplung mit diazo-
tierter Sulfanilsäure herzustellen. Derivate des m-Aminophenols werden in einer andern Arbeit unseres Laboratoriums untersucht¹⁾.

Es wurde gefunden, dass die Derivate des o- und p-Aminophenols vom Typus:



sehr wohl herstellbar sind. Ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften sind im Versuchsteil beschrieben. Die Herstellung von Azofarbstoffen aus diesen Acylaminophenolen ergab jedoch beträchtliche Schwierigkeiten. Beim Versuch, daraus Monoazofarbstoffe von verschiedenen Azokomponenten herzustellen, zeigte es sich, dass die Azofarbstoffbildung in den wenigsten Fällen einermassen glatt verläuft. Ob der Grund darin zu suchen ist, dass an Stelle des Azofarbstoffes der Diazoäther entsteht, oder ob sich überhaupt kein Azofarbstoff zu bilden vermag, kann nicht mit Bestimmtheit gesagt werden.

Immerhin wurde die Oberflächenspannung der acylierten o- und p-Aminophenole in 0,25-n. NaOH mit dem Apparat von *Le Comte*

¹⁾ H. Meister, Diss. E. T. H. in Bearbeitung.

du Nouy (siehe Versuchsteil) bestimmt, um einen Einblick in die physikalischen Eigenschaften der homologen Reihen der Acylderivate zu erhalten.

Im Gegensatz zu den schwierig kuppelnden o- und p-Acylamino-phenolen bereitete die Herstellung der Azofarbstoffe aus den 1,7-Acylamino-naphtholen keine besonderen Schwierigkeiten. Es gelang vielmehr, die ganze Reihe der Azofarbstoffe aus den 1,7-Acylamino-naphtholen mit genügender Reinheit herzustellen. Derartige Präparate können kaum völlig frei von Kochsalz gewonnen werden, weil bei ihrer Abscheidung aus alkalischer Lösung Natriumchlorid oder ein anderes anorganisches Salz, das leicht wasserlöslich ist, verwendet werden muss. Es gelingt jedoch durch sorgfältiges Auswaschen und Ausfällen des Farbstoffniederschlages Präparate herzustellen, die neben den gewünschten Farbstoffen keine anderen Verunreinigungen als Kochsalz und eventuell Krystallwasser enthalten. Die Analysen im Versuchsteil zeigen, dass der Kochsalzgehalt der verschiedenen Präparate je nach der chemischen Zusammensetzung und der Wasserlöslichkeit des Farbstoffes zwischen 0,3 und 20% schwankt.

Um zu reinen Acylaminoderivaten der Aminophenole und Aminonaphthole zu gelangen, mussten die entsprechenden reinen Säurechloride oder Anhydride, in einigen Fällen die reinen Fettsäuren verwendet werden. Einige dieser Produkte sind im Handel aufzutreiben, andere mussten hergestellt werden (siehe Versuchsteil). Der grösste Teil der Acylamino-phenole und -naphthole sind noch nicht beschrieben. Wir haben uns daher zur Aufgabe gestellt, die ganze Reihe von C₁ bis C₁₉ (Formyl- bis Nonadecanoylrest) lückenlos und rein zu gewinnen. In einigen Fällen gelang dies ohne jede Schwierigkeit, in anderen dagegen erst nach längeren Versuchen. Diese Derivate werden weiter unten tabellarisch aufgeführt.

Die daraus erhaltenen Azofarbstoffe wurden im wesentlichen aus der Anilin-2,5-disulfosäure hergestellt, weil die Monosulfosäuren des Anilins in den meisten Fällen so schwer lösliche Farbstoffe ergaben, dass sie für biologische Versuche ungeeignet sind. Die Farbstoffe aus der homologen Reihe des 1,7-Acylamino-naphthols mit der Anilin-2,5-disulfosäure dagegen zeigen eine ausgezeichnete Löslichkeit in Wasser. Sie sind auch gegen die zu verwendende Tyrodelösung beim Tierversuch vollständig beständig. Über die biologischen Versuche dieser Azofarbstoffreihe soll später berichtet werden.

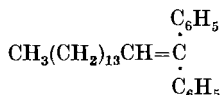
I.

a) Herstellung höherer Fettsäuren mit ungerader C-Zahl.

Aus Alkylhalogeniden konnte durch Herstellung des Cyanids und nachträglicher Verseifung desselben bequem die nächst höhere

Fettsäure in guter Ausbeute gewonnen werden. *Zincke* und *Franchimont*¹⁾ haben nach dieser Methode aus Octyljodid in Alkohol mit Kaliumcyanid das Nitril der Pelargonsäure hergestellt und daraus durch alkoholische Kalilauge die Säure selber erhalten. Nach der gleichen Methode wurde, ausgehend von den entsprechenden Chloriden und Natriumcyanid, die Undecan-, Tridecan- und Nonadecansäure in Ausbeuten von 75—95 % hergestellt.

Um aus der Palmitinsäure die nächst niedrigere, die Pentadecansäure, zu erhalten, wurde der von *Skraup* und *Schwamberger*²⁾ angegebene Abbau über eine Äthylenverbindung ausgeführt. Palmitinsäure-äthylester wurde mit zwei Mol Phenyl-magnesiumbromid zu einem tert. Alkohol umgesetzt, aus dem durch Wasserabspaltung 1,1-Diphenyl-2-tetradecyl-äthylen:



erhalten wurde. Durch Aufspaltung der Äthylenbindung dieses Körpers mit Chromtrioxyd in Eisessig konnte Pentadecansäure in befriedigender Ausbeute erhalten werden. Es ist gelungen, aus 100 g Palmitinsäure 50 g Pentadecansäure zu erhalten. *Skraup* und *Schwamberger* hatten nur die Hälfte dieser Ausbeute bekommen.

Die Margarinsäure wurde nach den Angaben von *Le Sueur*³⁾ hergestellt. Stearinsäure wurde in Gegenwart von rotem Phosphor mit Brom behandelt, die so erhaltenen α -Bromstearinsäure mit Kaliumhydroxyd zur α -Oxystearinsäure umgesetzt und aus der letzteren durch Erhitzen auf 280° unter Abspaltung von Kohlenoxyd und Wasser Marginaldehyd erhalten. Dieser lieferte durch Oxydation mit Permanganat in Aceton die gesuchte Säure. Nach den bei den Versuchen erhaltenen Ausbeuten würden 100 g Stearinsäure 48 g Margarinsäure ergeben.

b) Herstellung der Chloride der Fettsäuren von der Propion- bis zur Nonadecansäure.

Die Säurechloride wurden folgendermassen hergestellt: Ein Gemisch, bestehend aus Fettsäure und 1,2 bis 1,5 Mol Thionylchlorid, wurde im schräggestellten *Claisen*-Kolben bis zur beginnenden Reaktion angeheizt und dann einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach dem Abklingen der Chlorwasserstoff- und Schwefeldioxyd-Entwicklung wurde noch 2 Stunden am Rückfluss erhitzt auf 70—90°. Darauf wurde das Reaktionsprodukt der Destillation unterworfen. Das Chlorid der Propionsäure wurde durch Behandeln der Säure mit Phosphortrichlorid erhalten.

Experimentelle Angaben zu I.

1. Decylecyanid.

30 g Decylchlorid und 30 g Kaliumcyanid (ca. dreifacher Überschuss) wurden in 400 cm³ Alkohol und 50 cm³ Wasser 96 Stunden zum Sieden erhitzt. Jetzt wurde der Alkohol abdestilliert, Wasser zugegeben und das Cyanid in Äther aufgenommen etc. Die Vakuumdestillation lieferte bei 11 mm und 125—129° 27 g Decylecyanid. Das Produkt war chlorfrei, es hatte einen starken, eigentümlichen Geruch. Ausbeute: 95%.

¹⁾ *Zincke* und *Franchimont*, A. **164**, 333 (1872).

²⁾ *S. Skraup* und *E. Schwamberger*, A. **462**, 136 (1928).

³⁾ *H. Le Sueur*, Soc. **85**, 827 (1904).

2. Undecansäure.

27 g Decylcyanid wurden mit 200 g 20-proz. alkoholischer Kalilauge und 50 cm³ Wasser 77 Stunden am Rückfluss erhitzt (bis kein Ammoniak mehr nachzuweisen war). Dann wurde der Alkohol zum Teil abdestilliert und das Kaliumsalz der Säure mit Salzsäure zersetzt. Der Schmelzpunkt der rohen Säure lag bei 27°. Die Vakuumdestillation ergab bei 11 mm Hg und 158° 24 g Undecansäure vom Smp. 29°. Ausbeute: 80%. Nach *Krafft*¹⁾ liegt der Schmelzpunkt dieser Säure bei 28,5°.

3. Tridecansäure.

50 g Laurylchlorid und 50 g Kaliumcyanid wurden in 500 cm³ Alkohol und 50 cm³ Wasser 92 Stunden zum Sieden erhitzt. (Schon nach 20 Stunden trat schwacher Geruch nach Ammoniak auf!) Nach dieser Zeit wurde der Alkohol weitgehend abdestilliert und das überschüssige Kaliumcyanid mit Wasser aus der butterartig ausfallenden Masse herausgewaschen. Das Dodecylcyanid wurde dann ohne weitere Reinigung mit 200 cm³ 20-proz. alkoholischer Kalilauge und 50 cm³ Wasser 5 Tage zum Sieden erhitzt. Die weitere Aufarbeitung geschah wie bei der Undecansäure.

Vakuumdestillation: 10 mm Hg, bis 175° 3 g vom Smp. 33° (unscharf)
175—177° 39 g vom Smp. 43°

Ausbeute: 39 g = 75%, ber. auf Laurylchlorid.

Der Schmelzpunkt der reinen Tridecansäure liegt nach *Le Sueur*²⁾ bei 43°.

4. Nonadecansäure.

Aus 50 g Octadecylchlorid und 25 g Natriumcyanid wurden wie bei der Tridecansäure beschrieben die Nonadecansäure hergestellt. Die Vakuumdestillation ergab bei 10 mm Hg und 227—230° 43 g Nonadecansäure mit einem Smp. von 59°. Durch Umkrystallisieren aus Petroläther wurden 15 g vom Smp. 66° und 20 g vom Smp. 61° erhalten. Der Schmelzpunkt der reinen Nonadecansäure liegt nach *Schweizer*³⁾ bei 66,5°.

5. Pentadecansäure.

a) Palmitinsäure-äthylester. 57 g Palmitinsäure wurden in 150 cm³ absolutem Alkohol unter Einleiten von Chlorwasserstoffgas 6 Stunden am Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dieser Zeit konnte durch Abkühlen des Reaktionsgemisches auf 0° der Ester zur Krystallisation gebracht werden. Es wurde abfiltriert, der Ester in Äther aufgenommen, mit Wasser neutralgewaschen etc. Es wurden erhalten: 55 g Palmitinsäure-äthylester, Smp. 23—25°. Aus den alkoholischen Mutterlaugen konnte durch Ausfällen mit Wasser und Umkrystallisieren aus Alkohol noch 7 g erhalten werden (Smp. 24°). Ausbeute: 62 g = 98%.

b) Diphenyl-pentadecyl-carbinol. 10,8 g mit Jod aktiviertes Magnesium (2,3 Mol) wurden mit 50 cm³ absolutem Äther bedeckt und 3 Tropfen Methyljodid zugegeben. Dann wurde eine Lösung von 65 g Brombenzol (2,2 Mol) in 150 cm³ absolutem Äther zugetropft und noch 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Jetzt wurden 55 g Palmitinsäure-äthylester (1 Mol) ohne von aussen zu erwärmen oder zu kühlen inert ½ Stunde zugegeben und noch 3 Stunden am Rückfluss gekocht. Nach dem Stehen über Nacht wurde mit kalter Salzsäure (1 : 1) zersetzt, mit etwas Thiosulfat das Jod entfernt, mit Wasser gewaschen etc. Ausbeute: 75 g Diphenyl-pentadecyl-carbinol (98,7%). Smp. 46° (ohne weitere Reinigung).

c) 1,1-Diphenyl-tetradecyl-äthylen. 75 g des eben beschriebenen Carbinols wurden eine Stunde auf 220—260° erhitzt, wobei sich 3,4 cm³ Wasser abspalteten. Eine abschliessende Vakuumdestillation ergab:

bei 10 mm Hg 1. 130—235° 4 g
2. 250—270° 61 g (hauptsächlich 261°)

¹⁾ *F. Krafft*, B. **11**, 2219 (1878).

²⁾ *H. Le Sueur*, Soc. **85**, 827 (1904).

³⁾ *Schweizer*, Ar. **222**, 770 (1884).

Die erste Fraktion dürfte sich im wesentlichen aus Diphenyl zusammensetzen, Smp. 64°. Die zweite Fraktion dürfte das gewünschte Äthylen sein. Es erstarrte nach längerem Stehen und hatte dann einen Smp. von 18—20°. In Chloroform gelöst, addierte es Brom. Ausbeute: 84,7%.

d) Oxydation des Äthylens zur Pentadecansäure. In 500 g Eisessig, der zweimal über Chromtrioxyd destilliert worden war, wurden bei 70° 47 g Diphenyl-tetradecyl-äthylens suspendiert (das Äthylen löste sich nicht vollständig). Dann wurden 27 g Chromtrioxyd in 30 cm³ Wasser gelöst zugegeben. Nach ca. 1 Stunde wurde der Eisessig im Vakuum weitgehend abdestilliert, der Rückstand in ½ Liter 10-proz. Schwefelsäure gegeben und 1 Stunde auf dem Dampfbad erwärmt. Nach dem Abkühlen schied sich eine ölige Schicht ab, die beim Stehen in der Kälte fest wurde. Die feste Schicht wurde in Äther aufgenommen. Die Flüssigkeit wurde in 1 Liter ges. Kochsalzlösung gegeben und ausgeäthert. Die vereinigten Ätherlösungen wurden mit etwas Bisulfit von wenig unverbrauchter Chromsäure befreit, farblos und neutral gewaschen etc. Die Rohsäure wurde über das Bariumsalz gereinigt. Ausbeute: 21,5 g = 71,2%, Smp. 47°. Durch Umkrystallisieren aus Petroläther konnte der Smp. auf 51° gebracht werden.

e) Ein Versuch der Oxydation des Diphenyl-tetradecyl-äthylens mit Permanganat in Aceton lieferte nur eine Ausbeute von 31,4%.

6. Margarinsäure.

a) Die α -Bromstearinsäure wurde hergestellt nach den Angaben von *Karl Hell* und *Jos. Sadomsky*¹⁾. 53 g Stearinsäure und 2,4 g roter Phosphor wurden in einer Porzellanschale gut zerrieben und dann in einen 250 cm³-Bromicungskolben gegeben. Jetzt wurde tropfenweise 19 cm³ Brom zugegeben und hernach so lange auf 70—110° erhitzt, als noch Bromdämpfe sichtbar waren. Dann wurde das Produkt unter Rühren in kaltes Wasser gegeben und die entstehende butterartige Masse dreimal durch Dekantieren mit Wasser gewaschen. Hernach wurde in Äther aufgenommen und vollständig neutral gewaschen. Es wurden schliesslich 61 g α -Bromstearinsäure mit einem Smp. von 55° erhalten. Ausbeute: 94%. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus Petroläther stieg der Smp. auf 59 ½°.

b) α -Oxystearinsäure. 45 g α -Bromstearinsäure und 35 g Kaliumhydroxyd in 400 cm³ Wasser wurden während 7 Stunden am Rückfluss gekocht. Dann wurde das noch heisse Reaktionsgemisch in verdünnte Schwefelsäure gegeben und die dabei ausfallende Oxyssäure abfiltriert. Nach dem Aufnehmen in Äther, Waschen mit Wasser, Trocknen etc. hatte das Rohprodukt (37 ½ g) den Smp. 86°, Ausbeute: 96%. Durch Umkrystallisieren aus Chloroform stieg der Smp. auf 90°; nach *Le Sueur*²⁾ liegt der Schmelzpunkt der reinen Substanz bei 91°.

c) Margarinsäure. 35 g α -Oxystearinsäure wurden schnell auf 250° erhitzt und noch ½ Stunde auf 280° gehalten. Nach beendeter Wasser- und Kohlenmonoxyd-
abspaltung wurde im Vakuum destilliert. Es ergaben sich folgende Fraktionen:

bei 12 mm Hg, 150—172° ca.	1 g
bis 176°	18 g (Smp. 30—40°)
bis 240°	7 g

Die Mittelfraktion, die sich zur Hauptsache aus Margarinaldehyd zusammensetzen dürfte, wurde in 300 cm³ Aceton und 40 cm³ Wasser gelöst und so lange mit gepulvertem Kaliumpermanganat versetzt, als Reduktion desselben stattfand. Nach Zugabe von verdünnter Schwefelsäure und Entfernung des Braunsteins durch Bisulfit konnte die Margarinsäure in Form weisser Flocken abfiltriert werden; sie hatte, über das Bariumsalz gereinigt, den Smp. 60°. Ausbeute: 17 g = 54% (berechnet auf α -Oxystearinsäure als Ausgangsmaterial).

7. Die folgende Tabelle zeigt die ausgeführten Versuche zur Herstellung von Säurechloriden.

¹⁾ *K. Hell* und *J. Sadomsky*, B. **24**, 2390 (1891).

²⁾ *H. Le Sueur*, Soc. **85**, 827 (1904).

Tabelle I.
Fettsäurechloride.

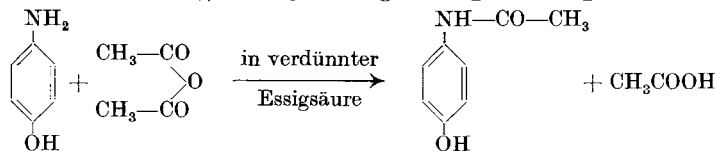
g	...-Säure	g SOCl ₂	Siedepunkte		Ausbeuten
			Druck	Temp.	
30	Propion-	(PCl ₃)	709,0 mmHg	75—80°	23,0 g = 61,0%
34	Butter-	53	715,5	96—101°	40,0 g = 97,4%
31	Valerian-	43	723,0	123—127°	33,0 g = 92,5%
23	Capron-	28	724,7	150—153°	26,0 g = 95,2%
30	Oenanth-	34	11,0	59—61°	34,0 g = 98,5%
25	Capryl-	25	11,0	74—77°	27,0 g = 96,0%
20	Pelargon-	18	11,0	93—96°	21,0 g = 93,5%
34	Caprin-	28	14,0	111—112°	38,2 g = 94,0%
20	Undecan-	16	10,0	119—120°	21,0 g = 95,5%
30	Laurin-	23	10,0	134—137°	30,0 g = 92,0%
20	Tridecan-	16	10,0	145—147°	21,0 g = 96,5%
35	Myristin-	26	11,0	160—162°	35,5 g = 91,0%
10	Pentadecan-	12	10,0	172—176°	10,5 g = 97,0%
20	Palmitin-	12	11,0	183—185°	20,0 g = 93,5%
10	Margarin-	6	0,04	139—144°	9,0 g = 84,5%
31	Stearin-	17	0,50	176—178°	32,0 g = 97,0%
15	Nonadecan-	8	0,01	154—156°	13,0 g = 82,0%
25	Öl-	15	0,42	170—175°	22,0 g = 82,5%

II.

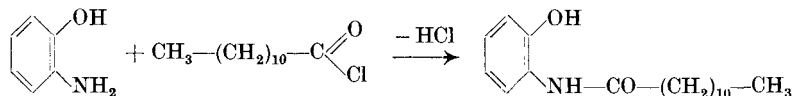
Acylierte o- und p-Aminophenole.

Zur Herstellung acylierter o- und p-Aminophenole, die in der Literatur erst zum kleineren Teil beschrieben sind, kamen etwa folgende Methoden in Betracht:

1. Behandlung von Aminophenolen, gelöst als Salz der betreffenden Säure in Wasser, mit dem Anhydrid der gleichen Säure, z. B.: *Lumière* und *Barbier*¹⁾, Acetylierung von p-Aminophenol:



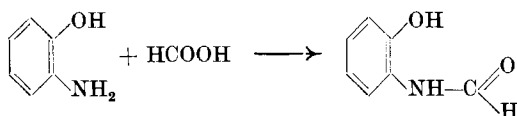
2. Behandlung von Aminophenolen mit Säurechloriden, eventuell in Gegenwart von säurebindenden Mitteln, wie Pyridin, Natriumacetat, Calciumcarbonat usw., z. B. *Auwers*²⁾, Herstellung des N-Lauryl-o-aminophenols:



¹⁾ *Lumière* und *Barbier*, Bl. [3] 33, I. 783 (1905).

²⁾ *K. Auwers*, A. 332, 207 (1904).

3. Zusammenschmelzen von Säuren mit Aminophenolen, z. B. DRP. 146265¹⁾: Formylierung des o-Aminophenols.

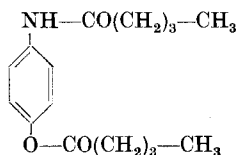


Unter Zuhilfenahme dieser drei Methoden ist es gelungen, die o- und p-Aminophenole mit allen Fettsäuren (mit unverzweigter C-Kette) von der Ameisensäure bis zur Caprinsäure, sowie mit Laurin-, Myristin-, Palmitin- und Stearinsäure zu acylieren.

Die Methode der Acylierung mit Säure-anhydrid wurde angewendet bei der Essigsäure, Propion- und Buttersäure. Die Ausbeuten an acylierten Produkten, berechnet auf Aminophenol, betragen dabei 70—90%. Produkte, die nicht nur am Stickstoff, sondern auch am Sauerstoff acyliert sind, wurden bei dieser Methode nie erhalten.

Von der Valeriansäure an aufwärts wurde die Acylierung mit Säurechloriden ausgeführt. Zu einer Suspension von o- oder p-Aminophenol in Äther (abs.) wurde in Gegenwart von 1—2 Mol Pyridin unter Feuchtigkeitsausschluss das betreffende Säurechlorid, das meist mit Äther verdünnt war, langsam zugegeben. Darauf erwärmte man 3—4 Stunden auf 30—40° und rührte dann bei Zimmertemperatur noch 12—14 Stunden. Hierauf konnte der Äther abdestilliert werden. Aus dem verbleibenden Rückstand, der bei den p-Aminophenolderivaten hellbraun, bei den Derivaten der o-Reihe aber immer schwarz war, musste das gewünschte Produkt isoliert werden.

Trotz Anwendung eines Überschusses von Aminophenol sind in vielen Fällen (nicht in allen) diacylierte Produkte erhalten worden, und zwar in Ausbeuten von 5—50% (berechnet auf Säurechlorid). Da diese Produkte keine freien OH-Gruppen mehr besitzen, sind sie in Laugen unlöslich. Dieser Umstand konnte bequem zur Trennung der mono- von den diacylierten Körpern verwendet werden. Die diacylierten Aminophenole, z.B.:



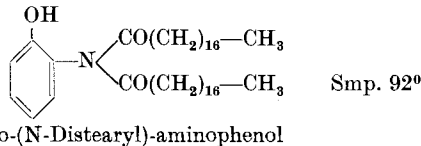
p-(O,N-Divaleryl)-aminophenol oder
p-Valeryl-aminophenol-valerianat

waren im Gegensatz zu den nur an der NH-Gruppe acylierten löslich in Petroläther und Benzol. Die Derivate der o-Reihe waren schon in kaltem Petroläther leicht löslich, während jene der p-Reihe erst in heissem Petroläther (80—90°) löslich waren. In einigen Fällen ist versucht worden, die diacylierten Aminophenole mit verdünnter alkoholischer Natronlauge partiell zu verseifen. Es ist dabei gelungen,

¹⁾ D.R.P. 146 265 der *Casella & Co.*, Fndl. 7, 417.

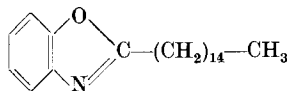
die monoacylierten Produkte zu erhalten, indem sich der an die phenolische OH-Gruppe gebundene Säurerest früher verseifte, wie jener, der an der Aminogruppe sitzt.

Beim Versuch, o-Aminophenol mit Stearinsäurechlorid zu acylieren, war das gesamte Reaktionsgemisch in warmer Lauge löslich. Die phenolische OH-Gruppe ist also nicht verestert worden. Trotzdem ist es gelungen, durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol zwei verschiedene Produkte mit den Schmelzpunkten 92° und 83° zu isolieren. Beide Produkte waren in Petroläther unlöslich. Das höher schmelzende erwies sich gemäss einer N-Bestimmung als diacyliert, das tiefer schmelzende als monoacyliert. Das Produkt mit dem Schmelzpunkt 92° war nicht identisch mit dem o-Stearyl-aminophenol-stearat (vergleiche Zusammenstellung der Schmelzpunkte und experimentelle Angaben), sodass ihm folgende Formel zukommen dürfte:



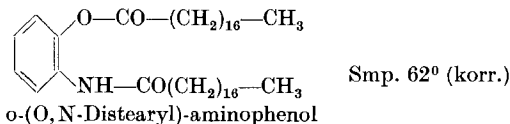
Die Methode der Acylierung durch Zusammenschmelzen von freier Säure mit Aminophenol lieferte mit Ameisensäure in befriedigender Ausbeute o- und p-Formyl-aminophenol. Auch p-Palmityl- und p-Stearyl-aminophenol liessen sich auf diese Weise herstellen, nicht aber die Derivate des o-Aminophenols!

Aus der Schmelze, erhalten durch Erhitzen von Palmitinsäure mit o-Aminophenol auf 160—200° konnte schliesslich ein Produkt isoliert werden, das nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther den Smp. 45,5° hatte. Nach Massgabe der Stickstoffbestimmung handelt es sich wahrscheinlich um Pentadecyl-benzoxazol:



Nach *Ladenburg*¹⁾ entsteht bei der Destillation von o-Acetyl-aminophenol, allerdings über Phosphorpentoxyd, das Methyl-benzoxazol.

Aus einer Schmelze von freier Stearinsäure mit o-Aminophenol, die auf 150—180° erhitzt worden war, wurde ein Produkt isoliert, dem gemäss seinem Verhalten gegen Alkali (unlöslich auch in der Hitze), seinem Schmelzpunkt (62°) und seinem Stickstoffgehalt folgende Formel zukommen könnte:



¹⁾ A. *Ladenburg*, B. **9**, 1524 (1876).

Aus einer gleichen Schmelze, die aber auf 170—220° erhitzt worden war, konnte Heptadecyl-benzoxazol (Smp. 55° korr.) gewonnen werden, das übrigens ähnliche Eigenschaften aufwies, wie das analoge Pentadecylderivat.

Über die Löslichkeit der monoacylierten Produkte ist folgendes zu sagen:

In kaltem Wasser einigermassen gut löslich sind nur die Derivate der Ameisen- und Essigsäure. Die Derivate bis zur Capronsäure liessen sich noch gut aus Wasser umkrystallisieren. Die mit Oenanth- und höheren Säuren acylierten Aminophenole mussten aus

Tabelle II.
Schmelzpunkte der acylierten Aminophenole.

Säurerest	o-Acylaminophenol	p-Acylaminophenol
Formyl-	130°	139°
Acetyl-	207°	169°
Propionyl-	78°	173°
Butyryl-	81°	138°
Valeryl-	82°	101°
Capronyl-	74°	112°
Heptanoyl-	83°	114°
Octanoyl-	71°	123°
Nonanoyl-	86°	124°
Decanoyl-	72°	130,5°
Lauryl-	69°	131°
Myristyl-	70°	133,5°
Palmityl-	77°	134,5°
Stearyl-	82°	135,5°

Säurereste	o-Diacylaminophenol	p-Diacylaminophenol
Di-butyryl-	76°	—
Di-valeryl-	71—73°	114°
Di-capronyl-	—	118—120°
Di-heptanoyl-	47°	119,5°
Di-octanoyl-	57°	127—128°
Di-nonanoyl-	59°	124°
Di-decanoyl-	62°	130°
Di-lauryl-	65°	119—120°
Di-myristyl-	65°	—
Di-palmityl-	—	—
Di-stearyl-	62°	—

NB. Alle Acylreste haben unverzweigte Kohlenstoffkette. Bei den diacylierten Produkten handelt es sich um O,N-diacylierte.

verdünntem Alkohol umkrystallisiert werden. In Alkohol, Methylalkohol, Chloroform, Aceton und Essigester sind die Produkte sehr leicht löslich, sodass sich diese Mittel nicht zum Umkrystallisieren eignen. Erst die Derivate der Palmitin- und Stearinsäure liessen sich gut aus Alkohol krystallisieren. In Äther, Petroläther, Benzol und Pentan sind die monoacylierten Aminophenole sehr wenig löslich.

Von allen Substanzen, die in der Literatur noch nicht beschrieben waren, wurden nach der Methode von *Kjeldahl* Stickstoffbestimmungen ausgeführt. Zur Einwage waren etwa 200—300 mg erforderlich.

Die Schmelzpunkte der reinen mono- und diacylierten o- und p-Aminophenole, die in dieser Arbeit hergestellt wurden, sind in der Tabelle II, S. 92 und in der graphischen Darstellung Fig. 1 wiedergegeben. Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

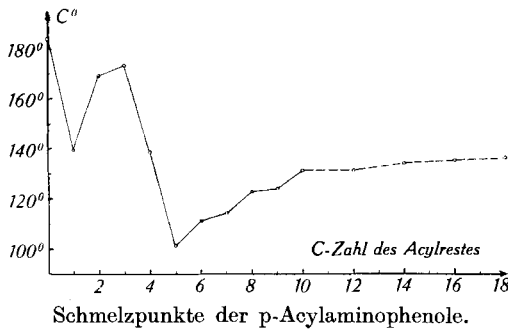
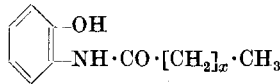
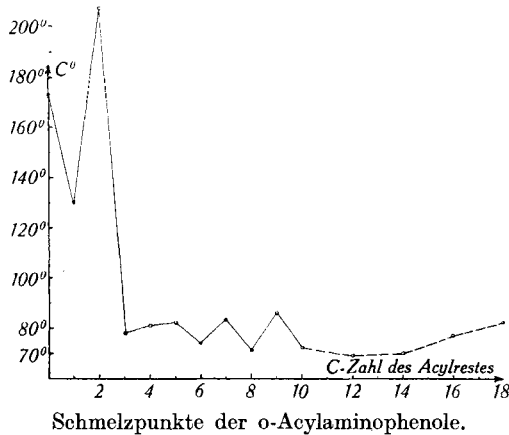


Fig. 1.

Experimentelle Angaben zu II.

a) Acylierungen mit Säure-anhydrid.

Beispiel: o-Acetyl-aminophenol.

22 g o-Aminophenol wurden mit 14 g Eisessig in 80 cm³ Wasser bei 80° gelöst und dann innert 10 Minuten 25 g Essigsäure-anhydrid zugetropft; hierauf wurde noch ½ Stunde auf 80° gehalten. Nach einstündigem Stehen in kaltem Wasser krystallisierte dann die gewünschte Substanz allerdings sehr stark gefärbt aus. (Ausbeute: 25,5 g = 84 %). Durch Behandlung der Substanz mit Kohle in siedendem Wasser (1,2 Liter) konnte das o-Acetyl-aminophenol in Form schwach gelblicher Krystalle vom Smp. 205° (korr.) gewonnen werden. Durch weiteres Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol stieg der Schmelzpunkt nicht über 207° (korr.). Die Angaben der Schmelzpunkte in der Literatur schwanken zwischen 201 und 209°.

Durch die gleiche Reaktion wie beim o-Acetyl-aminophenol wurden erhalten:

...-aminophenol	% Ausbeute	Stickstoffbestimmung nach <i>Kjeldahl</i>			
		mg reine Substanz	cm ³ 0,1-n. H ₂ SO ₄	N-Gehalt	
				Ber.	Gef.
p-Acetyl-	76	vgl. <i>Lumière und Barbier</i> ¹⁾			
o-Propionyl-	91	277,8	16,40	8,49	8,29%
p-Propionyl-	81	226,9	13,75	8,49	8,50%
p-Butyryl-	97	249,0	13,92	7,83	7,73%

b) Acylierungen mittels Säurechloriden in absoluten Lösungsmitteln.

Beispiel: o-Butyryl-aminophenol.

16,6 g o-Aminophenol wurden in einem Dreihalskolben mit Rückfluss, Rührer und Tropftrichter in 70 cm³ absolutem Äther und 12,5 g absolutem Pyridin suspendiert und langsam 17 g Buttersäurechlorid zugetropft. Schon nach der Zugabe von wenigen Tropfen Butyrylchlorid begann das Reaktionsgemisch zähe zu werden, indem sich die suspendierte Substanz zusammenballte. Während der Zugabe von Butyrylchlorid trat nur eine ganz schwache Erwärmung ein. Nach beendeter Zugabe wurde von aussen auf 30—40° erhitzt. Nach 3 Stunden wurde wieder abgekühlt und dann über Nacht bei Zimmertemperatur gerührt. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde die zurückbleibende zähe Masse im Mörser mit 2-n. NaOH verrieben. Dabei ging der grösste Teil (das Monoacylierte) in Lösung. Der in Lauge nicht lösliche Rückstand betrug 2 g; nach Umkrystalli-

¹⁾ *Lumière und Barbier*, Bl. [3] 33, I. 783 (1905).

sieren aus Petroläther schmolz dieses Produkt bei 76° (korr.); es dürfte sich um o-(O,N-Dibutyryl)-aminophenol handeln. Aus der Lösung des Butyryl-aminophenols in Lauge wurde dasselbe mit Salzsäure ausgefällt, wobei unverändertes Aminophenol und Pyridin als Chlorhydrate in Lösung blieben. Durch Umkrystallisieren des fast schwarzen Rohproduktes aus Wasser (in Gegenwart von Entfärbungskohle) wurden 12 g Substanz von schwach brauner Farbe erhalten, deren Schmelzpunkt bei 80° lag. Durch weiteres Umkrystallisieren aus Wasser stieg der Schmelzpunkt des o-Butyryl-aminophenols nicht über 81° (korr.), was mit den Angaben von *Nelson* und *Bollard*¹⁾ übereinstimmt.

Auf die gleiche Weise wurden erhalten:

...-aminophenol	% Ausbeute		Stickstoffbestimmung nach <i>Kjeldahl</i>			
	mono-acyliert	di-acyliert	mg reine Substanz	cm ³ 0,1-n. H ₂ SO ₄	N-Gehalt	
					Ber.	Gef.
o-Valeryl-	25	14,7	vgl. <i>Nelson</i> und <i>Rotrock</i> ²⁾			
p-Valeryl-	31	49	295,4	15,20	7,26	7,22%
o-Capronyl-	65	—	292,7	13,71	6,77	6,58%
p-Capronyl-	45	41	293,6	14,00	6,77	6,70%
o-Heptanoyl-	40	36	179,4	8,20	6,35	6,41%
p-Heptanoyl-	70	28	288,6	12,90	6,35	6,29%
o-Oktanoyl-	30	50	270,0	11,35	5,96	5,90%
p-Oktanoyl-	69	29	329,3	13,60	5,96	5,90%
o-Pelargonyl-	72	9	299,8	12,10	5,63	5,56%
p-Pelargonyl-	72	6	303,7	12,20	5,63	5,54%
o-Decanoyl-	85	4	292,2	11,10	5,33	5,32%
p-Decanoyl-	80	5	vgl. <i>T. Székely</i> ³⁾			
o-Lauryl-	65	13	vgl. <i>K. Auwers</i> ⁴⁾			
p-Lauryl-	77	5	279,1	9,45	4,82	4,75%
o-Myristyl-	40	33	259,4	8,05	4,39	4,35%
p-Myristyl-	62	—	291,4	9,30	4,39	4,47%
o-Palmityl-	67	—	vgl. auch <i>De Conno</i> ⁵⁾ vgl. <i>K. Auwers</i> ⁴⁾			

Zur Trennung der mono- von den diacylierten Produkten des p-Lauryl-, p-Myristyl- und o-Palmityl-aminophenols mussten die entsprechenden Rohprodukte in heisser Lauge (50—60°) aufgenommen werden, während die Trennung sich in allen andern Fällen glatt mit kalter Natronlauge vornehmen liess.

Die oben angegebenen Analysenwerte beziehen sich immer auf die Monoacylderivate. Von folgenden zwei Diacyl-aminophenolen wurde ebenfalls der N-Gehalt bestimmt:

¹⁾ *Nelson* und *Bollard*, Am. Soc. **53**, 996 (1931).

²⁾ *Nelson* und *Rotrock*, Am. Soc. **48**, 276 (1926).

³⁾ *T. Székely*, C. **1930**, I. 2746.

⁴⁾ *K. Auwers*, A. **332**, 207 (1904).

⁵⁾ *De Conno*, G. **47**, 114 (1917).

305,7 mg O,N-Divaleryl-aminophenol verbrauchten 10,85 cm³ 0,1-n. H₂SO₄

Ber. N 5,06 Gef. N 4,97%

278,8 mg O,N-Diheptanoyl-aminophenol verbrauchten 8,70 cm³ 0,1-n. H₂SO₄

Ber. N 4,22 Gef. N 4,37%

o-Stearyl-aminophenol.

16 g Stearylchlorid, 12 g o-Aminophenol und 4,5 g Pyridin wurden, wie im ersten Beispiel beschrieben, zur Umsetzung gebracht. Das gesamte Reaktionsprodukt war in Lauge löslich, doch gelang es, durch fraktioniertes Krystallisieren aus Alkohol zwei verschiedene Substanzen abzutrennen.

Aus dem Rohprodukt war durch Salzsäure das überschüssige Aminophenol und Pyridin entfernt worden. Das so gereinigte Produkt wurde in 1000 cm³ Alkohol heiss gelöst, mit Kohle gekocht, filtriert und abgekühlt, dabei schieden sich 7 g weisser Krystalle vom Smp. 91° ab (I). Beim Einengen der Mutterlauge konnten nochmals 5 g Substanz erhalten werden, die aber bei 78° schmolzen (II). Beide Produkte waren in Petroläther, Ligroin und Äther nur sehr schwer löslich. Sie wurden nun getrennt aus Alkohol weiter umkrystallisiert. Der höchste Schmelzpunkt des Produktes I wurde bei 92° (korr.) beobachtet. Dieses Produkt I dürfte seinen Eigenschaften nach o-(N,N-Distearyl)-aminophenol sein.

269,8 mg verbrauchten nach *Kjeldahl* 4,40 cm³ 0,1-n. H₂SO₄

C₄₂H₇₅O₃N Ber. N 2,19 Gef. N 2,29%

Das Produkt II schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 82° (korr.). Es dürfte das gewünschte o-Stearyl-aminophenol sein.

290,6 mg verbrauchten nach *Kjeldahl* 7,70 cm³ 0,1-n. H₂SO₄

C₂₄H₄₁O₂N Ber. N 3,74 Gef. N 3,71%

c) Acylierungen durch Zusammenschmelzen von freier Fettsäure mit o- und p-Aminophenol.

o-Formyl-aminophenol.

20 g o-Aminophenol und 25 g 90-proz. Ameisensäure wurden 3 Stunden auf 110° erwärmt. Nach dieser Zeit wurde abgekühlt und filtriert. Der Rückstand (17 g roter Krystalle) wurde durch Umkrystallisieren aus Wasser weitgehend entfärbt. Smp. 130° in Übereinstimmung mit *Bamberger*¹⁾.

p-Formyl-aminophenol.

Der gleiche Ansatz wie mit p-Aminophenol ausgeführt ergab ein stark violett gefärbtes Produkt, das durch Umkrystallisieren aus Wasser nicht vollständig entfärbt werden konnte. Es hatte aber den Smp. 139—140°, wie er im DRP. 146 265²⁾ angegeben ist.

Versuch zur Herstellung von o-Palmityl-aminophenol.

32 g Palmitinsäure und 17 g o-Aminophenol wurden in einem *Claisen*-Kolben im Vakuum (11 mm) 5 Stunden auf 160—190° und schliesslich noch 1 Stunde auf 200° erhitzt. Dabei konnte Wasser- aber auch Ammoniakentwicklung festgestellt werden. Das auf diese Weise erhaltene Rohprodukt war, abgesehen von ca. 2 g unverändertem

¹⁾ *Bamberger*, B. 36, 2052 (1903).

²⁾ D.R.P. 146 265 der *Casella & Co.*, Frdl. 7, 417.

o-Aminophenol, in Lauge unlöslich. o-Palmityl-aminophenol konnte aus diesem Produkt nicht isoliert werden, doch gelang es, durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol schliesslich einen Körper zu erhalten, der bei 45,5° schmolz; er war sehr leicht löslich in Petroläther, Äther und Benzol. Es handelt sich sehr wahrscheinlich um Pentadecylbenzoxazol.

316,7 mg verbrauchten nach *Kjeldahl* 9,85 cm³ 0,1-n. H₂SO₄.

C₂₂H₃₅ON Ber. N 4,26 Gef. N 4,36%

p-Palmityl-aminophenol.

22 g Palmitinsäure und 10 g p-Aminophenol wurden wie im vorhergehenden Beispiel zusammen erhitzt. Aus der rohen Schmelze wurde durch Salzsäure unverändertes Aminophenol entfernt und das Produkt dann aus Alkohol umkrystallisiert. Es wurden 14,5 g p-Palmityl-aminophenol vom Smp. 133° erhalten. Durch weiteres Umkrystallisieren aus Alkohol stieg der Smp. auf 134,5°. *De Conno*¹⁾ gab für dieses Produkt den Smp. 131° an.

Versuche zur Herstellung von o-Stearyl-aminophenol.

Aus einer Schmelze von 5 g Stearinsäure und 2,3 g o-Aminophenol, die auf 140—180° erhitzt worden war, konnte kein o-Stearyl-aminophenol isoliert werden. Dagegen gelang es, 2 g eines Produktes zu isolieren, das in Lauge unlöslich war. Es hatte nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol und Petroläther einen Smp. von 62° (korr.). Es stellt wahrscheinlich o-(O,N-Distearyl)-aminophenol dar.

267,0 mg verbrauchten nach *Kjeldahl* 4,20 cm³ 0,1-n. H₂SO₄.

C₄₂H₇₅O₃N Ber. N 2,19 Gef. N 2,21%

Auch aus einer Schmelze von 19 g Stearinsäure und 10 g o-Aminophenol, die auf 160—220° erhitzt worden war, konnte kein o-Stearyl-aminophenol erhalten werden. Durch mehrmaliges fraktioniertes Umkrystallisieren aus Alkohol gelang es schliesslich, zwei stickstoffhaltige Produkte zu erhalten mit den Smp. 107° (I) und 55° (II). Das Produkt (II) dürfte Heptadecanoyl-benzoxazol sein:

90,8 mg verbrauchten nach *Kjeldahl* 2,68 cm³ 0,1-n. H₂SO₄

C₂₄H₃₉ON Ber. N 3,93 Gef. N 4,14%

p-Stearyl-aminophenol.

28,5 g Stearinsäure und 14 g p-Aminophenol wurden unter 11 mm Hg-Druck 5 Stunden auf 180—200° und ½ Stunde auf 220° erhitzt. Die rohe Schmelze wurde in wenig Alkohol gelöst und dann in Salzsäure gegossen, um unverändertes Aminophenol zu entfernen. Umkrystallisieren aus Alkohol ergaben 25 g p-Stearyl-aminophenol vom Smp. 134°. *De Conno* gab für dieses Produkt einen Smp. von 132° an. Durch weiteres Umkrystallisieren aus Alkohol gelang es jedoch, den Smp. bis auf 135,5° (korr.) zu bringen.

III.

Acylierte 1,7-Aminonaphthole.

Die Acylierung von 1,7-Aminonaphtholen mit allen Fettsäuren mit gerader Kohlenstoffkette von der Ameisensäure bis zur Nonadecansäure konnte in befriedigender Weise durch dieselben Methoden ausgeführt werden, die auch zur Acylierung der o- und p-Aminophenole gedient hatten.

Ausser dem acetylierten und dem benzoyleierten 1,7-Aminonaphthol waren bis Ende Juli 1938 keine andern Acylderivate des 1,7-Aminonaphthols in der Literatur beschrieben.

¹⁾ *De Conno*, G. 47, 114 (1917).

Die Formylierung gelang sehr gut durch blosses Zusammenschmelzen von gleichen Gewichtsteilen 90-proz. Ameisensäure mit 1,7-Aminonaphthol.

Die Acetylierung konnte in der bekannten Weise durch Behandlung von Aminonaphthol in essigsaurer Lösung mit Essigsäureanhydrid bewerkstelligt werden. Das Acetylamidonaphthol, das dabei erhalten wurde, hatte einen Schmelzpunkt von 167° (korr.), was mit den Angaben von *Kehrmann* und *Engelke*¹⁾ übereinstimmt. Bei einer Bestimmung des Schmelzpunktes der gleichen Substanz, die 6 Monate später ausgeführt wurde, schmolz sie jedoch bei 198° (korr.) unter Zersetzung. In der Tat geben *P. Ruggli* und *Courtin*²⁾ einen Smp. von 194° (Zers.) für Acetylamidonaphthol an. Es ist später nicht mehr gelungen, durch neues Umkrystallisieren der Substanz aus Wasser oder Essigsäure oder durch Herstellung von neuem 1,7-Acetylamidonaphthol den Smp. 167° zu erhalten!

Ein Zusammenschmelzen der freien Säuren mit Aminonaphthol hat sich bei den höheren Homologen nicht bewährt. Bei entsprechenden Versuchen mit Propion- und Caprinsäure konnten die gewünschten Produkte nur in Ausbeuten von unter ½% erhalten werden. Das Stearinsäurederivat, nach dieser Methode hergestellt, machte sehr viel Mühe beim Aufarbeiten (fraktioniertes Krystallisieren).

Dagegen gelang die Acylierung des 1,7-Aminonaphthols bei den Derivaten der Propion- bis Nonadecansäure mit guten Ausbeuten durch Behandlung des Aminonaphthols in Suspension in einem absoluten Lösungsmittel, wie Benzol oder Äther, mit Säurechlorid und in Gegenwart von Pyridin als säurebindendem Mittel. Absoluter Äther als Verdünnungsmittel war dabei insofern weniger günstig als absolutes Benzol, weil in Äther eine viel stärkere Verharzung des Reaktionsproduktes eintrat als in Benzol. Diese Verharzung hat zwar die Ausbeuten nicht beeinträchtigt, doch wurde dadurch die Aufarbeitung sehr erschwert. Alle Umsetzungen mit Säurechlorid wurden unter Feuchtigkeitsausschluss vorgenommen. Das Säurechlorid konnte meist innert 5 Minuten zugegeben werden, ohne dass eine beträchtliche Erwärmung eingetreten wäre. Es wurde darauf ca. 4—6 Stunden auf 40—60° erwärmt und dann noch 12—16 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Wie die Benzoylierung gezeigt hat, ist diese lange Reaktionsdauer nötig, da in jenem Versuch noch nach 10 Stunden Benzoylchlorid vorhanden war.

Die Aufarbeitung und Reinigung hat so zu geschehen, dass Pyridin, freies Aminonaphthol, diacyliertes Aminonaphthol, freie Säure und undefinierte, stark farbige Verunreinigungen (in allen

¹⁾ *Kehrmann* und *Engelke*, B. **42**, 351 (1909).

²⁾ *Ruggli* und *Courtin*, Helv. **15**, 1342 (1932).

Fällen war das Reaktionsprodukt tief violett bis schwarz) vom monoacylierten Produkt (gereinigt: farblos) getrennt werden.

Das Verdünnungsmittel, Äther oder Benzol, wurde nach beendeter Reaktion jeweils abdestilliert. Bis zum Undecanoyl-aminonaphthol wurde der hierauf verbleibende Rückstand in viel verdünnte Lauge gegeben und (eventuell durch Baumwolltuch) filtriert. Auf diese Weise konnte von diacylierten Aminonaphtholen abgetrennt werden, da diese nicht in Lauge löslich sind. Durch Salzsäure wurde dann aus der alkalischen Lösung das Acylaminonaphthol ausgefällt. Pyridin und freies Aminonaphthol blieben dabei in Lösung. Die höheren Homologen, von der Laurylverbindung an, konnten in alkalischer Lösung nicht mehr filtriert werden. Aus einer Aufschlemmung dieser Produkte in Lauge wurde durch Salzsäure Pyridin und freies Aminonaphthol entfernt. Die weitere Reinigung beschränkte sich in diesen Fällen auf Behandlung der Produkte in Alkohol mit Kohle.

Bei den Derivaten der Buttersäure bis zu jenen der Tridecansäure und jenem der Benzoesäure gelang es nicht, die gewünschten Verbindungen aus alkoholischen Lösungen krystallisiert zu erhalten. Die alkoholischen Lösungen dieser Körper wurden deshalb in der Hitze so lange mit Wasser versetzt, als eben noch keine bleibende Trübung entstand, worauf sich die Substanzen beim Abkühlen meist gut krystallin abschieden. Dieses Umkrystallisieren musste in den meisten Fällen zwei- bis dreimal ausgeführt werden, um einigermaßen farblose Produkte zu erhalten. Durch noch weiteres Umkrystallisieren gelang es immer, vollständig weisse Produkte zu gewinnen. Nur das Acetyl- und Propionyl-aminonaphthol konnten aus Wasser umkrystallisiert werden. Für das Formylprodukt und

Tabelle III.

Schmelzpunkte der acylierten 1,7-Aminonaphthole.

Acylrest	Smp. (korr.)	Acylrest	Smp. (korr.)
Formyl-	204°	Lauryl-	125°
Acetyl-	198° (zers.)	Tridecanoyl-	127°
Propionyl-	138°	Myristyl-	126°
Butyryl-	161°	Pentadecanoyl-	128°
Valeryl-	171°	Palmityl-	129°
Capronyl-	156°	Heptadecanoyl-	129°
Heptanoyl-	147°	Stearyl-	130°
Octanoyl-	139°	Nonadecanoyl-	129°
Nonanoyl-	137°		
Decanoyl-	131°	Oleyl-	122°
Undecanoyl-	127°	Benzoyl-	211°

Alle Acylreste haben unverzweigte Kohlenstoffkette.
Vgl. auch graphische Darstellung Fig. 2.

die höheren Homologen von der Myristinsäure an eignet sich 96-proz. Alkohol. Das Oleyl-aminonaphthol musste aus Benzol gereinigt werden.

Zur Festlegung der Schmelzpunkte der reinen Substanzen wurden Proben so lange aus Wasser, verdünntem Alkohol, Alkohol oder Benzol umkristallisiert, bis der Schmelzpunkt nicht mehr weiter stieg. Die Tabelle III, S. 99 zeigt die Schmelzpunkte der monoacylierten 1,7-Aminonaphthole.

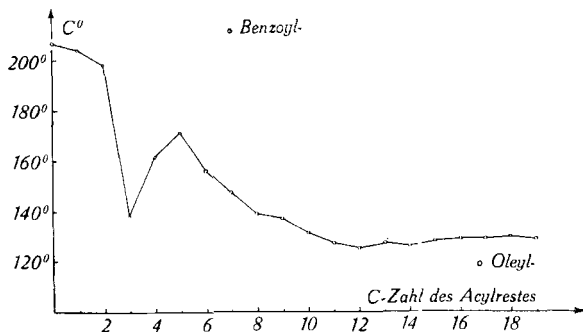
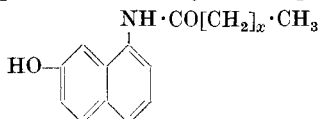


Fig. 2.
Schmelzpunkte der 1,7-Acyloaminonaphthole.



Von allen monoacylierten Produkten, sowie von einigen diacylierten sind Stickstoffbestimmungen nach *Kjeldahl* ausgeführt worden. Die so gefundenen Stickstoffwerte variierten im Durchschnitt gegenüber den berechneten um + 0,09 % bis - 0,14 %. Von einigen Produkten wurden Mikroverbrennungen (C, H u. N) ausgeführt, die die entsprechenden Formeln bestätigten.

Die Ausbeuten an gereinigten Produkten (nicht mehr als 3—5⁰ unter dem Schmelzpunkt der reinen Substanz) betragen fast durchwegs 60—80 %. Die Tabelle IV, S. 101 zeigt die verschiedenen Ausbeuten an Acylaminonaphthol.

Die kleinere Ausbeute beim Propionylderivat rührt daher, dass das Säurechlorid nicht rein war. Dasselbe ist wahrscheinlich auch beim Ölsäurederivat der Fall. Der Grund, weshalb beim Benzoyl-, Valeryl-, Heptanoyl- und Tridecanoylderivat soviel O,N-diacyliertes Aminonaphthol entstanden ist und bei den andern Säuren fast keines, konnte nicht ermittelt werden. Die Diacylderivate, die erhalten wurden, schmolzen alle tiefer als die entsprechenden Monoacylderivate. Die Schmelzpunkte dieser Körper, soweit sie besonders isoliert worden sind, zeigt die Tabelle V.

Tabelle IV.
Ausbeuten an 1,7-Acylaminonaphtholen.

Säurerest	monoacyliert	diacyliert	Trennungsmethode
Formyl-	99,0%*)	keines	
Acetyl-	82,6%	„	
Propionyl-	46,7%	„	
Butyryl-	72,5%	4,6%	verd. NaOH
Valeryl-	66,8%	29,5%	„ „
Capronyl-	75,3%	keines	
Heptanoyl-	59,6%	29,7%	verd. NaOH
Octanoyl-	68,2%	keines	
Nonanoyl-	80,0%	„	
Decanoyl-	65,3%	„	
Undecanoyl-	68,3%	„	
Lauryl-	65,4%	wenig	frakt. Kryst.
Tridecanoyl-	40,6%	40,4%	„ „
Myristyl-	80,8%	wenig	„ „
Pentadecanoyl-	66,2%	keines	
Palmityl-	59,0%	wenig	methylalkohol.KOH
Heptadecanoyl-	62,0%	„	frakt. Kryst.
Stearyl-	62,0%	„	„ „
Nonadecanoyl-	81,0%	„	„ „
Oleyl-	31,0%	?	
Benzoyl-	52,5%	30%	verd. Lauge

*) Rohprodukt.

Tabelle V.
Schmelzpunkte der diacylierten 1,7-Aminonaphthole.

Acylrest	Smp.	Acylrest	Smp.
Acetyl-	177°	Tridecanoyl-	87° (korr.)
Butyryl-	103° (korr.)	Stearyl- (?)	102° „
Valeryl-	77° „	Benzoyl-	208° „
Heptanoyl-	87° „		

In verdünnter Lauge sind alle monoacylierten Produkte löslich, vom Octanoylderivat an allerdings erst in grösserem Überschuss. Auch das Nonadecanoylderivat war in überschüssiger Lauge noch löslich, die Lösung war klar, aber sehr dickflüssig. Vom Laurylprodukt an aufwärts fiel das Acylaminonaphthol aus alkalischer Lösung beim Verdünnen mit Wasser auf weniger als 0,2-n. NaOH aus. In heissem Wasser sind nur Formyl-, Acetyl- und Propionylaminonaphthol einigermaßen gut löslich. In kaltem Alkohol sind die monoacylierten Körper bis zum Laurylderivat sehr leicht löslich, sodass Alkohol als Mittel zum Umkrystallisieren nicht in Frage kam. Dagegen liessen sich die höheren Homologen gut aus heissem Alkohol

umkrystallisieren. Die Löslichkeit der Acylaminonaphthole in Petroläther und Benzol ist sehr gering, doch liessen sich die höheren Glieder aus heissem Benzol umkrystallisieren.

Experimentelle Angaben zu III.

1,7-Formylaminonaphthol.

30 g Aminonaphthol und 30 g 90-proz. Ameisensäure wurden in einem Rundkolben zusammengegeben, wobei Erwärmung eintrat. Unter weiterem Erwärmen von aussen wurde noch $\frac{1}{2}$ Stunde auf 80—100° gehalten. Dabei erstarrte das Reaktionsgemisch nach und nach. Nach dem Erkalten löste es sich vollständig in verdünnter Lauge und konnte leicht filtriert werden. Aus dem Filtrat fielen durch Ansäuern mit Salzsäure 35 g Formylaminonaphthol vom Smp. 196°. Durch Behandlung dieses Produktes in heissem Alkohol mit Entfärbungskohle und Krystallisieren aus Alkohol wurde es praktisch farblos erhalten. Weiteres Umkrystallisieren aus Alkohol ergab einen konstanten Schmelzpunkt von 204° (korr.).

285,9 mg verbrauchten nach *Kjeldahl* 15,00 cm³ 0,1-n. H₂SO₄
C₁₁H₉O₂N Ber. N 7,48 Gef. N 7,42%

1,7-Acetylaminonaphthol.

16 g 1,7-Aminonaphthol, in überschüssigem Eisessig und 500 cm³ Wasser gelöst, wurden mit 12,4 g Essigsäure-anhydrid in bekannter Weise zur Reaktion gebracht. Aus dem Reaktionsgemisch konnte durch Umkrystallisieren aus Wasser das Acetylaminonaphthol in schönen, weissen Krystallen erhalten werden, die bei 167° (korr.) schmolzen. (Übereinstimmung mit dem von *Kehrmann*¹⁾ angegebenen Schmelzpunkt.) Als der Schmelzpunkt der gleichen Substanz nach 6 Monaten noch einmal bestimmt wurde, musste festgestellt werden, dass dieselbe jetzt erst bei 198° (korr.) und unter Zersetzung schmolz. Dieser Schmelzpunkt stimmt mit den Angaben von *Ruggli*²⁾ überein. Es gelang nicht wieder durch frisches Umkrystallisieren des Acetylaminonaphthols einen Smp. von 167° zu erhalten, ebensowenig wie durch einen neuen Ansatz des obigen Versuches.

293,3 mg verbrauchten nach *Kjeldahl* 14,61 cm³ 0,1-n. H₂SO₄
C₁₂H₁₁O₂N Ber. N 6,95 Gef. N 6,99%

1,7-Diacetylaminonaphthol (Acetylaminonaphthol-acetat).

Durch Acetylieren von 1,7-Aminonaphthol mit Acetylchlorid im Überschuss in Benzol und Pyridin konnte mit einer Ausbeute von 40% Diacetylaminonaphthol erhalten werden. Zur Reinigung war es mit Lauge von Monoacetylaminonaphthol befreit worden, durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhielt es den Smp. 174°, der jedoch durch weiteres Umkrystallisieren aus Eisessig auf 177,5° verbessert werden konnte.

1,7-Heptanoylaminonaphthol.

44 g 1,7-Aminonaphthol und 18 g Pyridin (abs.) wurden in einem Dreihalskolben mit Rührer, Rückfluss und Tropftrichter mit

¹⁾ *Kehrmann* und *Engelke*, B. **42**, 351 (1909).

²⁾ *Ruggli* und *Courtin*, Helv. **15**, 1342 (1932).

100 cm³ absolutem Benzol bedeckt und dann innert 2 Stunden 34 g Oenanthsäurechlorid, in 50 cm³ Benzol gelöst, zugegeben. Dabei trat nur geringe Erwärmung ein. Darauf wurde 20 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt und dann noch 2 Stunden auf 70° erwärmt. Jetzt wurde das Benzol abdestilliert und der Rückstand mit 3—4-n. NaOH verrieben. Das diacylierte Aminonaphthol blieb dabei unverändert und konnte abfiltriert werden. Aus dem Filtrat konnte durch Ansäuern mit Salzsäure das gewünschte Heptanoylaminonaphthol abgeschieden werden. Beide Produkte wurden für sich aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Es wurden erhalten: 37 g Monoheptanoylaminonaphthol und 13 g Diheptanoylaminonaphthol. Letzteres war leicht löslich in heissem Petroläther (von 60—80°) und in kaltem Benzol.

Der Schmelzpunkt des reinen 1,7-Heptanoylaminonaphthols wurde ermittelt bei 147° (aus verdünntem Alkohol).

247,5 mg verbrauchten nach *Kjeldahl* 9,10 cm³ 0,1-n. H₂SO₄
C₁₇H₂₁O₂N Ber. N 5,16 Gef. 5,15%

Der Schmelzpunkt des reinen O,N-Diheptanoylaminonaphthols lag bei 80° (aus Petroläther).

309,6 mg verbrauchten nach *Kjeldahl* 8,38 cm³ 0,1-n. H₂SO₄
C₂₄H₃₃O₃N Ber. N 3,66 Gef. N 3,80%

Nach der gleichen Methode wurden hergestellt:

...-aminonaphthol- (1,7)	Stickstoffbestimmung nach <i>Kjeldahl</i>			
	mg reine Substanz	cm ³ 0,1-n. H ₂ SO ₄	N-Gehalt	
			Ber.	Gef.
Propionyl-	252,6	11,80	6,51	6,54%
Butyryl-	280,3	12,10	6,14	6,04%
Valeryl-	Elementaranalyse:		5,67	5,83%
Capronyl-	296,3	11,35	5,45	5,36%
Octanoyl-	212,1	7,50	4,92	4,95%
Nonanoyl-	Elementaranalyse:		4,68	4,67%
Decanoyl-	269,1	8,31	4,47	4,37%
Undecanoyl-	296,8	8,60	4,28	4,08%
Lauryl-	289,8	7,88	4,10	3,81%
Tridecanoyl-	255,4	6,39	3,94	3,80%
Myristyl-	207,2	5,50	3,79	3,72%
Pentadecanoyl-	211,8	5,40	3,66	3,58%
Palmityl-	22,69	5,64	3,53	3,48%
Heptadecanoyl-	268,5	6,51	3,41	3,39%
Stearyl-	206,6	5,00	3,29	3,39%
Nonadecanoyl-	263,9	63,4	3,20	33,6 %
Benzoyl-	243,0	9,30	5,30	5,36%
	vgl. auch D.R.P. 296 991 ¹⁾			
Oleyl-	311,9	7,41	3,31	3,33%

¹⁾ der *B.A.S.F.*, Frdl. 13, 560.

IV.

Acylierte Azofarbstoffe.

Es war zunächst versucht worden, die acylierten o- und p-Aminophenole mit diazotierter Sulfanilsäure zu kuppeln, was aber nur bei den niederen Homologen einigermaßen glatt gelang. Speziell die Derivate der p-Reihe kuppelten sehr schlecht. In allen Fällen, in welchen Alkohol zur Lösung des Acylaminophenols verwendet worden war (von den Capronylderivaten an) wurde derselbe teilweise zu Aldehyd oxydiert. In den meisten Fällen konnte nach Verschwinden der Diazolösung (Tüpfelprobe mit R-Salz) beträchtliche Mengen unverändertes Aminophenol zurückgewonnen werden. Farbstoff konnte meist nur sehr wenig und immer stark verunreinigt isoliert werden. Probeausfärbungen auf Wolle ergaben in allen Fällen farbschwache, bräunliche Gelbtöne mit stark abnehmender Intensität bei den höheren Homologen. Auf die genauere Ausführung dieser Versuche soll nicht näher eingegangen werden.

Im Gegensatz zu den Acylaminophenolen kuppelten die 1,7-Aminonaphthole mit acylierter Aminogruppe sehr gut. Ein Vorversuch hatte gezeigt, dass diazotierte Sulfanilsäure gekuppelt mit 1,7-Palmityl-aminonaphthol in sehr guter Ausbeute einen orangefarbenen Farbstoff liefert, der jedoch sehr schwer in Wasser löslich ist. Ein analoger Versuch mit Anilin-2,5-disulfosäure an Stelle der Sulfanilsäure ergab einen sehr leicht löslichen Farbstoff, der aus saurer Flotte fast vollständig auf Wolle zieht. Die wässrige Lösung dieses Farbstoffes schäumte stark, auch in Gegenwart von viel Kochsalz.

Auf Grund dieses Versuches wurden nun sämtliche im dritten Teil beschriebenen 1,7-Acylaminonaphthole mit diazotierter Anilin-2,5-disulfosäure gekuppelt und die dabei hergestellten Farbstoffe isoliert. Als Beispiel der bei jedem Glied der Reihe ungefähr gleich ausgeführten Kupplungsreaktion sei die Herstellung des folgenden Farbstoffes näher beschrieben:

Farbstoff aus 1,7-Pelargonyl-aminonaphthol und Anilin-2,5-disulfosäure. (2'-Oxy-8'-pelargonyl-aminonaphthalin-1'-azobenzol-2,5-disulfosaures Natrium.)

6,0 g 1,7-Pelargonyl-aminonaphthol wurden im Mörser mit 10 cm³ 2-n. NaOH verrieben, mit wenig Wasser in ein Becherglas gespült und auf 60–80° erwärmt. Dann wurde solange Alkohol zugegeben, bis das Produkt vollständig in Lösung ging. Durch Einstellen in Eis wurde unter Rühren auf 0–5° abgekühlt, wobei eine gut verrührbare Suspension entstand, und dann eine Lösung diazotierter Anilin-disulfosäure schnell zugegeben. Die Diazolösung ist folgendermaßen zubereitet worden:

5,64 g Anilin-2,5-disulfosäure waren in 50 cm³ n. HCl durch kurzes Erwärmen gelöst worden. Nach dem Abkühlen mit Eis auf 0–5° wurde eine Lösung von 1,38 g Natriumnitrit in wenig Wasser zugegeben und der Verlauf der Reaktion durch Tüpfelprobe mit Kaliumjodid-Stärkepapier verfolgt.

Nach dem Eingiessen der Diazolösung in die Suspension des Acylaminonaphthols entstand zunächst ein schwach rot gefärbter Brei, der aber nach Zugabe von 25 cm³ 2-n. Soda bald zum grossen Teil in Lösung ging und intensiv rote Farbe annahm. Nach ½ Stunde war durch Tüpfelprobe mit R-Salzlösung (aus einigen Tropfen des Reaktionsgemisches musste zuerst durch gesättigte Kochsalzlösung der Farbstoff ausgesalzen werden, um die ebenfalls rote Farbstoffbildung mit R-Salz zu erkennen) keine unverbrauchte diazotierte Anilin-disulfosäure mehr festzustellen. Die rote Farbstofflösung konnte dann von ca. 1,25 g ungekuppeltem Pelargonyl-aminonaphthol abfiltriert werden.

Um aus der nun klaren Farbstofflösung den Farbstoff (in Form seines Dinatriumsalzes) abzuscheiden, musste die Lösung ca. 45 Minuten auf 80—100° erwärmt und gesättigte Kochsalzlösung langsam zugegeben werden. Wird diese Vorsichtsmassregel nicht eingehalten, so fällt der Farbstoff als Öl aus und ist völlig unfiltrierbar. Der filtrierte Farbstoff wurde dann auf dem Filter mit wenig heissem Wasser (ca. 100 cm³) gelöst und aus dieser Lösung wieder wie oben gefällt. Nach dem Trocknen im Dampftrockenschrank wurden 9,2 g kochsalzhaltiger Farbstoff erhalten. Durch indirekte Analyse wurde der Kochsalzgehalt bestimmt zu 7,9%. Die Ausbeute an reinem Farbstoff stellt sich unter diesen Umständen auf 70%, unter Abrechnung des ungekuppelten Acyl-aminonaphthols auf 88,4%.

Auf die selbe Art wurden alle Farbstoffe vom freien Aminonaphthol, Formylaminonaphthol bis zum Nonadecanoylderivat, sowie die analogen Farbstoffe, die einen Oleyl- oder einen Benzoylrest enthielten, hergestellt.

Die Kupplung verlief vollständig beim freien Aminonaphthol, beim Formyl- bis zum Valeryl-derivat und beim oleylierten und benzoylierten Farbstoff. Bei allen andern Kupplungsreaktionen konnte nach Verschwinden der Diazolösung noch ungekuppeltes Acylaminonaphthol isoliert werden. Alle Farbstoffe wurden durch Lösen in heissem Wasser und nochmaliges Abscheiden mit konz. Kochsalzlösung umgefällt. Überraschenderweise ging die Farbstoffbildung beim Ölsäurederivat im Gegensatz zu den andern höheren Homologen (Undecanoyl- bis Nonadecanoylrest) vollständig und ziemlich schnell vor sich.

Der Kochsalzgehalt des trockenen Farbstoffes wurde durch indirekte Analyse ermittelt:

Eine bestimmte Menge des Farbstoffkochsalzgemisches wurde im Platintiegel 2—3mal mit konz. Schwefelsäure abgeraucht und schliesslich geglüht. Die zurückbleibende Menge Natriumsulfat wurde zur Wägung gebracht und daraus der Natriumchlorid-Gehalt errechnet.

Die Tabelle VI zeigt: Das Molekulargewicht des Farbstoffes (als Dinatriumsalz). % Kochsalzgehalt des betreffenden Präparates. Ausbeute an reinem Farbstoff bei den ausgeführten Versuchen. % des Acylaminonaphthols, das nach der Kupplung unverändert zurückgewonnen werden konnte.

Von allen Farbstoffen wurden 2-proz. Ausfärbungen auf Wolle gemacht, und zwar in Gegenwart von 10—20% Glaubersalz und sukzessivem Zugeben von 5% Schwefelsäure. Fast sämtliche Ausfärbungen wiesen den gleichen orangeroten Ton auf. Das nicht acylierte Produkt hatte ein trübes Violett und zog nicht egal auf die Faser. Das Formyl-Produkt war leicht braunstichig. Das Heptanoylderivat ergab eine braunviolette Färbung. Bei der Herstellung dieses Farbstoffes war die Aufarbeitung ziemlich schwierig gewesen. Es war unter Zugabe von festem Kochsalz angesäuert und erwärmt worden. Es ist möglich, dass dabei die Acylgruppe zum Teil verseift worden ist. Bei einem zweiten Versuch, diesen Farbstoff herzustellen, war die Aufarbeitung sehr vorsichtig und vor allem unter

Vermeidung von saurer Reaktion vorgenommen worden. Eine Ausfärbung mit dieser Probe ergab die gleiche orangefarbene Färbung, wie die andern Homologen. Der benzoylierte Farbstoff färbte wesentlich gelbstichiger als alle mit aliphatischen Resten acylierten Produkte.

Tabelle VI.
Acylierte Azofarbstoffe.

Acylrest	Mol.	%-Gehalt an Kochsalz	% Ausbeute	% nicht umgesetztes Acylaminonaphthol
keiner	481	76	17,3	—
Formyl-	495	21	80,0	—
Acetyl-	509	19	82,0	—
Propionyl-	523	18	86,0	—
Butyryl-	537	18	91,0	—
Valeryl-	551	19	87,0	—
Capronyl-	565	4	76,0	9,7
Heptanoyl-	579	32	56,0	18,6
„		8	40,0	46,4
Octanoyl-	593	6	81,6	18,0
Nonanoyl-	607	8	70,0	21,0
Decanoyl-	621	6	76,0	16,0
Undecanoyl-	635	9	60,0	30,5
Lauryl-	649	½	77,5	10,8
Tridecanoyl-	663	3	66,5	30,8
Myristyl-	677	6	69,5	27,0
Pentadecanoyl-	691	11	52,0	18,0
Palmityl-	705	0,3	60,3	17,7
Heptadecanoyl-	719	4	87,0	5,0
Stearyl-	733	4	72,0	12,0
Nonadecanoyl-	747	6	40,5	22,6
Oleyl-	731	13	83,5	—
Benzoyl-	571	21	89,5	—

V.

Messung von Oberflächenspannungen wässriger Lösungen acylierter Azofarbstoffe, Aminonaphthole und Aminophenolen.

Zur Messung von Oberflächenspannungen stand der Apparat von *Le Comte du Nouy* zur Verfügung. Dieser Apparat gestattet, die Oberflächenspannung einer Lösung in absoluten Einheiten (Dyn/cm = Erg/cm²) abzulesen. Es wurden in der Regel Flüssigkeitsmengen von 2—5 cm³ für die einzelnen Messungen benötigt. Von jeder Lösung wurden mindestens drei Ablesungen gemacht, die meist auf ½ Dyn/cm übereinstimmten. Bei verschiedenen Lösungen war es allerdings auch innert kürzester Frist (z. B. 10 Min.) nicht mög-

lich, übereinstimmende Werte zu erhalten, indem die verschiedenen Ablesungen bis zu 15 Einheiten schwankten. Besonders stark verdünnte Lösungen der p-Acylaminophenole zeigten diese Erscheinung, die bei den verschiedenen Gliedern der Reihe und selbst bei der gleichen Substanz ohne jede Regelmässigkeit auftrat. Die Messungen werden durch die folgenden Tabellen und Skizzen wiedergegeben.

Oberflächenspannung von Wasser bei 20°: 72,7 Dyn/cm
 „ „ Alkohol (Feinsprit) „ 24°: 22,0 Dyn/cm
 „ „ ges. Kochsalzlösung „ 24°: 81,7 Dyn/cm

Tabelle VII.

Oberflächenspannung wässriger Lösungen einiger bekannter Netzmittel in Dyn/cm bei 24°.

Netzmittel	Konzentrationen der wässrigen Lösungen							
	10 ⁰ / ₁₀₀	1 ⁰ / ₁₀₀	0,1 ⁰ / ₁₀₀	0,01 ⁰ / ₁₀₀	0,001 ⁰ / ₁₀₀	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	10 ⁻⁶
Igepon T	37,4	40,3	34,0	45,5	59,7	78,6	—	—
Türkischrotöl	37,2	39,8	38,9	42,3	47,5	51,5	—	61,5
Marseiller Seife . . .	26,4	23,8	32,8	39,0	41,5	—	—	—
Nekal BX	28,4	39,6	55,2	66,6	—	—	—	—

Tabelle VIII.

Oberflächenspannungen wässriger Lösungen acylierter Farbstoffe vom Typ: 2'-Oxy-8'-acylaminonaphthalin-1'-azobenzol-2,5-disulfosaures Natrium in Dyn/cm.

Acylrest des Farbstoffes	Konzentrationen (in ⁰ / ₁₀₀) wässriger Lösungen					
	10 ⁰ / ₁₀₀	1 ⁰ / ₁₀₀	0,1 ⁰ / ₁₀₀	0,01 ⁰ / ₁₀₀	10 ⁻³	(5 ⁰ / ₁₀₀)
Decanoyl-	35,3	36,3	47,3	57,0	—	
Undecanoyl-	34,0	35,1	37,8	50,5	—	
Lauryl-	32,3	32,7	42,1	60,5	69,0	(32,2)
Myristyl-	38,2	31,8	37,5	47,5	60,0	
Heptadecanoyl-	40,2	48,5	56,4	59,0	—	
Stearyl-	43,1	47,5	52,0	—	—	
Nonadecanoyl-	44,5	46,6	53,8	56,4	64,4	

Die grösste Herabsetzung der Oberflächenspannung durch diese Azofarbstoffe kommt bei den Derivaten der Laurin-, Tridecan- und Myristinsäure zustande. Die Wirkung ist hier von der gleichen Grössenordnung wie bei den in der Tabelle VII erwähnten Netzmitteln.

Die Tabelle IX sowie die zugehörige graphische Darstellung, Fig. 3, zeigen deutlich, dass die Beeinflussung der Oberflächenspannung des Wassers durch die in dieser Arbeit hergestellten Farbstoffe am ausgeprägtesten ist bei den Derivaten der Caprin- bis Palmitinsäure. Aber auch schon die mit Valerian- bis Pelargonsäure acylierten Produkte zeigen deutliche Beeinflussung der Oberflächenspannung. Überraschend ist der unvermittelte Anstieg der Kurve zwischen Palmitin- und Margarinsäurederivat, unerklärlich ist das Wiederabsinken derselben bis zum Nonanoylprodukt.

Tabelle IX.

Oberflächenspannungen wässriger Lösungen acylierter Farbstoffe (die selben wie in Tabelle VIII).

Acylrest	Oberfl.-Spannung in Dyn/cm bei 24°		Acylrest	Oberfl.-Spannung in Dyn/cm bei 24°	
	1‰	0,01-m. Lösung		1‰	0,01-m. Lösung
Formyl-	71,8	71,8	Lauryl-	32,7	32,0
Acetyl-	71,8	71,6	Tridecanoyl-	32,3	36,0
Propionyl-	71,6	69,4	Myristyl-	31,8	36,1
Butyryl-	71,4	68,1	Pentadecanoyl-	32,7	36,8
Valeryl-	68,3	66,2	Palmityl-	34,3	37,1
Capronyl-	64,3	57,5	Heptadecanoyl-	48,5	43,8
Heptanoyl-	60,5	48,5	Stearyl-	47,5	44,5
Octanoyl-	52,9	45,6	Nonadecanoyl-	46,6	45,8
Nonanoyl-	46,6	38,2	Oleyl-	40,1	41,1
Decanoyl-	36,4	35,2	Benzoyl-	69,0	—
Undecanoyl-	35,1	34,4			

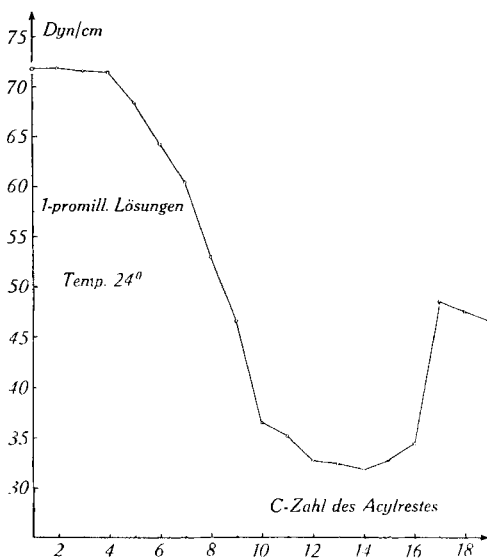
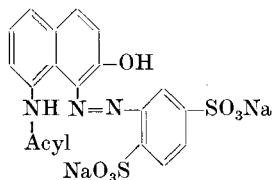


Fig. 3.

Oberflächenspannungen wässriger Lösungen acylierter Farbstoffe vom Typ:



Oberflächenspannung acylierter 1,7-Aminonaphthole in 0,25-n. NaOH.

Da nur die niedersten Glieder der Reihe der acylierten 1,7-Aminonaphthole in Wasser einigermaßen löslich sind, wäre es aussichtslos gewesen, die Oberflächenspannungen einer ganzen Serie solcher Lösungen zu messen, um eine interessante Kurve zu erhalten.

Versuche haben gezeigt, dass auch noch Nonadecanoyl-aminonaphthol in 0,25-n. NaOH löslich ist und dass die Oberflächenspannung solcher Lösungen sehr gut gemessen werden kann. Die Messergebnisse sind in Tabelle X und Fig. 4 wiedergegeben.

Tabelle X.

Oberflächenspannung acylierter 1,7-Aminonaphthole in 0,25-n. NaOH in Dyn/cm.

Acylrest	Konzentration der Lösungen an Acylaminonaphthol			
	0,01-m.	1 ⁰ / ₁₀₀	0,1 ⁰ / ₁₀₀	
Formyl-	65,5	68,0	72,0	Temp.: 22° Nur Mittelwerte von 5 Ablesungen, die bis ± 5 Dyn/cm gegenüber dem Durchschnittswert streuen. Es wurden von jeder Lösung 3 Messungen gemacht, die vom hier angegebenen Mittelwert um ca. 0,2 Dyn/cm variieren.
Acetyl-	68,5	70,2	73,1	
Propionyl-	62,0	64,5	71,6	
Butyryl-	57,0	60,0	70,3	
Valeryl-	53,0	60,4	71,6	
Capronyl-	42,2	46,6	65,0	
Heptanoyl-	37,0	41,0	49,6	
Octanoyl-	32,6	35,3	40,7	
Nonanoyl-	30,6	35,8	43,6	
Decanoyl-	31,6	32,0	47,2	
Undecanoyl-	30,3	31,4	39,2	
Lauryl-	30,2	31,0	31,3	
Tridecanoyl-	30,2	30,7	32,0	
Myristyl-	30,0	30,4	30,8	
Pentadecanoyl-	30,0	30,6	31,2	
Palmityl-	30,2	31,0	32,2	
Heptadecanoyl-	30,6	31,8	36,0	
Stearyl-	33,0	36,8	40,5	
Nonadecanoyl-	33,8	36,4	38,7	
Oleyl-	28,8	30,3	36,5	
Benzoyl-	49,2	35,2	—	

Auch in dieser Serie üben die Derivate der Laurin- bis Palmitinsäure den grössten Einfluss auf die Oberflächenspannung aus.

Oberflächenspannungen acylierter Aminophenole.

Es waren zunächst die Oberflächenspannungen acylierter o- und p-Aminophenole in Alkohol gemessen worden, doch wich keiner der festgestellten Werte von jenem für Alkohol (Feinsprit 96%)

um mehr als $\pm \frac{1}{2}$ bis 1 Dyn/cm ab, was eigentlich nicht verwunderlich ist, wenn man bedenkt, dass dieser schon sehr niedrig, nämlich 22 Dyn/cm ist.

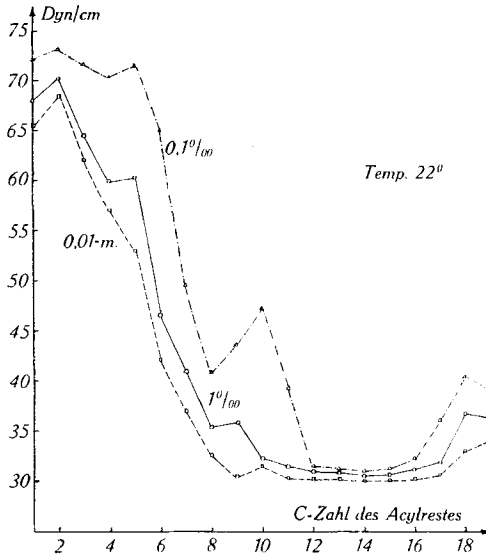


Fig. 4.

Oberflächenspannungen wässriger Lösungen acylierter 1,7-Aminonaphthole in 0,25-n. NaOH.

Die o-Acylaminophenole liessen sich in 0,25-n. NaOH einigermaßen ordentlich auf ihre herabsetzende Wirkung gegenüber der Oberflächenspannung untersuchen. Dagegen konnten von den analogen Derivaten des p-Aminophenols auf diese Weise keine vernünftigen Werte erhalten werden. Die Werte dieser Messungen streuten bei verschiedenen Ablesungen fast durchwegs um 5—10 Dyn/cm, doch zeigte sich auch hier, dass die Netzmittelwirkung (kleine Oberflächenspannung, Schäumen usw.) beim Laurylderivat am grössten war.

Die Tabelle XI und die Fig. 5 geben die Oberflächenspannungen in Dyn/cm bei 23° von 0,01-m., 1-promill. und 1,0-promill. Lösungen acylierter o-Aminophenole in 0,25-n. NaOH wieder.

Wiederum zeigt sich die stärkste Herabsetzung der Oberflächenspannung bei den Derivaten der Myristin- und Palmitinsäure.

In allen Messungen zeigt sich wohl deutlich, dass die Länge der Acylgruppe für die Herabsetzung der Oberflächenspannung verantwortlich ist, und nicht die Länge des ganzen Molekels. Die Grösse der Molekel bei den Azofarbstoffen, den 1,7-Acylaminonaphtholen und den Acylaminophenolen sind doch ziemlich verschieden.

Tabelle XI.

Acylierte o-Aminophenole in 0,25-n. NaOH.

Acylrest	Konzentration der Lösungen		
	0,01-m.	1 ^o / ₁₀₀	0,1 ^o / ₁₀₀
Formyl-	71,5	70,0	71,3
Acetyl-	68,0	68,0	70,0
Propionyl-	71,0	70,0	68,7
Butyryl-	71,8	72,2	72,3
Valeryl-	63,5	70,3	72,0
Capronyl-	56,0	58,0	67,5
Heptanoyl-	52,8	55,8	63,0
Octanoyl-	46,4	51,2	64,5
Nonanoyl-	34,7	35,3	46,0
Decanoyl-	33,5	38,0	44,0
Lauryl-	32,4	33,0	41,4
Myristyl-	30,4	30,5	35,2
Palmityl-	27,4	28,8	31,0
Stearyl-	—	33,0	—

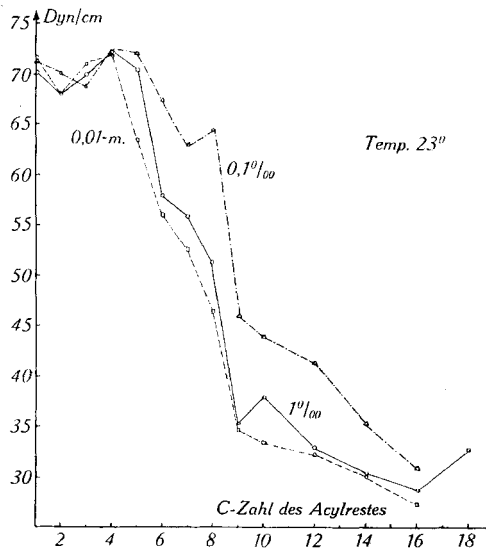


Fig. 5.

Oberflächenspannungen von acylierten o-Aminophenolen in 0,25-n. NaOH.

Zusammenfassung.

1. Es wurden nach einigen bereits bekannten Methoden einige höhere Fettsäuren hergestellt.
2. o- und p-Aminophenol wurden mit freier Fettsäure, Fettsäureanhydriden oder Fettsäurechloriden acyliert.

3. 1,7-Aminonaphthol wurde nach den gleichen Methoden mit allen Fettsäuren mit gerader Kohlenstoffkette von der Ameisen- bis zur Nonadecansäure acyliert.
4. Es wurde versucht, aus o- und p-Acylaminophenolen durch Kuppelung mit diazotierter Sulfanilsäure Azofarbstoffe herzustellen, die jedoch in befriedigender Weise nicht erhalten werden konnten. Dagegen ist es sehr gut gelungen, analoge Azofarbstoffe aus den 1,7-Acylaminonaphtholen zu gewinnen.
5. Mit dem Apparat von *Le Comte du Nouy* wurden Oberflächenspannungen wässriger Lösungen acylierter Azofarbstoffe und alkalischer Lösungen acylierter Aminophenole und Aminonaphthole gemessen. Die grösste Beeinflussung der Oberflächenspannung wurden dabei immer bei den Derivaten der Caprin- bis Palmitinsäure erhalten.

Techn.-chem. Laboratorium der Eidgen. Techn.
Hochschule, Zürich.

12. Zur Konfiguration der Nebennierenrinden-Hormone am Kohlenstoffatom 17

von K. Miescher und A. Wettstein.

(21. XII. 38.)

Kürzlich stellten *T. Reichstein* und *K. Gützi*¹⁾ die Arbeitshypothese auf, dass alle aus Nebennieren isolierten Verbindungen der 3,17-Dioxy-allo-pregnan-Reihe am Kohlenstoffatom 17 anders konfiguriert seien als die durch Anlagerung von Acetylen oder Äthyl-magnesiumhalogenid an *t*-Androsteron oder *t*-Dehydro-androsteron erhaltenen Derivate. Sie stützten diese Annahme durch die verschiedene Fällbarkeit der Verbindungen beider Reihen mit Digitonin. Ferner konnten sie zeigen, dass die aus Nebennieren erhaltene Substanz P (Formel I) durch Reduktion am Kohlenstoffatom 20 zwei Allo-pregnan-3,17,20,21-tetrole (II) liefert, die nicht identisch sind mit einer von *A. Serini* und *W. Logemann*²⁾ aus 17-Äthylenyl-3 β ,17-dioxyandrostan gewonnenen Verbindung. Da alle diese Verbindungen in 3-Stellung konfiguratativ übereinstimmen, andererseits am Kohlenstoffatom 20 nur die zwei von *Reichstein* erhaltenen Isomeren denkbar sind, so wird angenommen, dass die letzteren sich von der durch *Serini* dargestellten Verbindung durch Isomerie am Kohlenstoffatom 17 unterscheiden.

¹⁾ Helv. 21, 1185 (1938).

²⁾ Ber. 71, 1362 (1938).