

mittels einer mit zwei sauberen Gummimanschetten versehenen Pinzette auf die Waage und stellt die Gewichtszunahme endgültig nach 5 Min. fest. Ebenso verfährt man dann mit dem Natronasbest-Röhrchen. Die Wägezeit erfordert also insgesamt 20 Min., die Dauer der gesamten Analyse also nur noch 35 Min. Während die Röhrchen neben der Waage liegen, macht man bereits die Einwaage für die nächste Verbrennung.

Die beiden Absorptionsröhrchen können auch mehr belastet werden als die bisher üblichen offenen Röhrchen. So ist die Magnesiumperchlorat-Füllung weitaus hinreichend für die Absorption von 250 mg Wasser, während die Natronasbest-Füllung mit 400 mg Kohlendioxyd belastet werden kann.

Die in vielen Versuchen erhaltenen Werte waren durchwegs zufriedenstellend, nicht nur mit der normalen Einwaage von 3—5 mg, sondern auch mit Einwaagen von 0.5—1 mg. Für die Analyse von Substanzen unbekannter Konstitution ist von einer derart kleinen Einwaage jedoch abzuraten, denn die Werte werden nur bei äußerster Reinheit der Substanz richtig erhalten. Die Versuche mit derart geringen Substanzmengen wurden nur des Interesses wegen unternommen. Auf eine Angabe der Testanalysenwerte sei an dieser Stelle verzichtet, da sich diese vereinfachte Methode in unserem Laboratorium allgemeiner Anwendung erfreut. Die Apparatur und die Röhrchen zeigen die beigefügten Abbildungen.

9. Felix Seidel und Adolf Brösamle: Chemische und textilchemische Studien an neuen Textilhilfsmitteln und Farbstoffen (III. Mitteil.).

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

(Eingegangen am 25. November 1938.)

F. Seidel und O. Engelfried¹⁾ haben eine Reihe farbiger und farblosener neuer Textilhilfsmittel beschrieben und gezeigt, in welchen Mengen sie auf tierische, pflanzliche und künstliche Fasern aufziehen. Im wesentlichen handelte es sich um aromatische Amine — ähnlich den Grundkörpern organischer Farbstoffe —, die in Gegenwart von Pyridin mit langkettigen Acyl- und Alkylhalogeniden behandelt wurden. Inzwischen haben uns weitere Untersuchungen²⁾ an unseren Verbindungen erkennen lassen, daß nicht immer ihre Aminogruppen alkyliert sind, sondern daß sie vielfach Molekülverbindungen mit eingelagertem *n*-Octadecyl-pyridiniumbromid, $C_5H_5N(Br)(C_{18}H_{37})$ (I), sind. Dieses wirkt als hydrophile Gruppe und macht die Komplexe in Wasser gut löslich.

Andererseits läßt sich das ionogen gebundene Brom von (I) sehr leicht gegen andere Säurereste austauschen. Wir erhielten daraus durch Einwirkung von Salpeter- bzw. Pikrinsäure das *n*-Octadecyl-pyridinium-nitrat bzw. -pikrat. Neuerdings stellten wir jetzt auf die gleiche Weise das *n*-Octadecyl-pyridinium-naphthionat (II) her. Die Darstellung gelingt ohne Schwierigkeiten durch Erhitzen von I mit Natriumnaphthionat³⁾ in wäßriger Lösung; aus Benzol umkrystallisiert, besitzt es den Schmp. 140—142°. Wir vermuteten, daß es mit einer der beiden Verbindungen

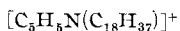
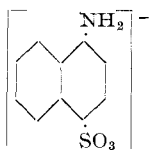
¹⁾ B. **69**, 2567 [1936].

²⁾ B. **70**, 2497 [1937].

³⁾ Die freie Naphthionsäure und ihr Silbersalz sind dazu ungeeignet.

identisch sein würde, die bei der Alkylierung der Naphthionsäure in Gegenwart von Pyridin entstehen⁴⁾. Obwohl II in seiner analytischen Zusammensetzung mit diesen erwähnten Verbindungen übereinstimmt, ist es — wie sein Schmp. zeigt — dennoch nicht mit ihnen identisch.

Dasselbe Reaktionsvermögen zeigt das *n*-Octadecyl-pyridiniumbromid zweifellos gegenüber vielen Farbstoffen, indem es als Einlagerungsverbin-



II.

dung oder auch als salzbildende Komponente wirksam sein kann. In unserer ersten Arbeit¹⁾ war u. a. darauf hingewiesen worden, daß „Aminfarbstoffe“, die mit *n*-Octadecylbromid in Pyridin alkyliert wurden, wesentlich farbschwächer waren als die Ausgangsfarbstoffe. Die Ausfärbungen solcher farb-

stoff-ähnlichen Molekülverbindungen mit eingelagerten *n*-Octadecyl-pyridiniumsalzen sind auf den Fasern festhaftend und von schönem Aussehen. Der naheliegende Gedanke, nun im wäßrigen Bad mit *n*-Octadecyl-pyridiniumbromid schon vorhandene Ausfärbungen aufzuhellen, hat sich praktisch nicht verwirklichen lassen. In siedender 1-proz. Lösung wird allerdings damit eine unverkennbare Aufhellung einer Ausfärbung von Benzopurpurin 4 B erzielt; sie wird bei einer übereinstimmenden Behandlung mit einer guten Seife nicht erreicht. Der durch komplexchemische Anlagerung entstehende hellere Farbston ist jedoch in keiner Weise mit den lichten Ausfärbungen vergleichbar, die mit dem Präparat erhalten werden, welches aus Benzopurpurin 4 B durch Behandlung mit *n*-Octadecylbromid in Pyridin entsteht.

Geeignete Behandlung mit solchen Substanzen verleiht den Geweben zwar einen vollen, weichen Griff, aber die in den Verbindungen vorhandenen lyophilen Gruppen lassen die begehrte „wasserabstoßende“ Wirkung an den Fasern ausbleiben, sie wirken geradezu als Netz- und Saugmittel.

[*n*-Octadecyl-pyridinium]-naphthionat (II): Die heißen Lösungen von 6.5 g kryst. naphthionsaurem Natrium²⁾ in 25 ccm und von 4.7 g *n*-Octadecyl-pyridiniumbromid in 150 ccm Wasser werden vereinigt, trotz der entstehenden Fällung wird die Flüssigkeit noch 2½ Stdn. auf dem siedendem Wasserbad erhitzt, der Niederschlag nach 1-tägigem Stehenlassen abgesaugt (6.0 g) und 3-mal aus Benzol — jeweils unter Zugabe einer geringen Menge Alkohol — umkrystallisiert: 4.1 g farblose Blättchen, die bei 112° sintern und zwischen 140 und 142° schmelzen. Die Substanz ist halogenfrei und leicht löslich in heißem Wasser.

0.1438, 0.1201 g Subst.: 0.3796, 0.3154 g CO₂, 0.1202, 0.0987 g H₂O. — 0.1232 g Subst.: 5.6 ccm N (17°, 732 mm). — 0.2549, 0.1793 g Subst.: 0.1070, 0.0733 g BaSO₄.

$[\text{C}_{10}\text{H}_6\cdot\text{NH}_2(\text{SO}_3)]^- [\text{C}_5\text{H}_5\text{N}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})]^+ = \text{C}_{33}\text{H}_{50}\text{O}_3\text{N}_2\text{S} \text{ (554.5).}$

Ber. C 71.43, H 9.09, N 5.05, S 5.78.

Gef. „ 71.99, 71.62, „ 9.35, 9.19, „ 5.17, „ 5.63, 5.61.

Weil das hier vorliegende Präparat den wesentlich höheren Schmp. 140–142° besitzt, gegenüber den beiden Substanzen, die beim Verschmelzen von naphthionsaurem Natrium mit *n*-Octadecylbromid in Pyridin erhalten werden (Schmp. 112° bzw. 70–80°), wurden die beiden letzteren Verbindungen noch je 2-mal aus Benzol umgelöst. Ihre Schmelzpunkte blieben dabei unverändert.

⁴⁾ Die durch Alkylierung der Naphthionsäure gewonnenen Präparate (B. 69, 2587 [1936]) hatten die Schmp. 112° und 70–80°. Diese blieben unverändert, als beide Verbindungen aus Benzol umkrystallisiert wurden.