

109. Hermann Rath und Reinhold Burkhardt: Textilchemische Studien in der Reihe der 2-Oxy-naphthoesäure-(3)-arylide.

[Aus d. Deutschen Forschungsinstitut für Textilindustrie Reutlingen-Stuttgart.]

(Eingegangen am 16. Mai 1940.)

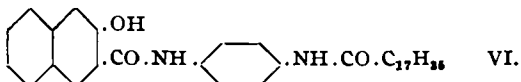
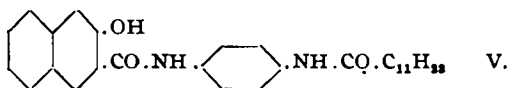
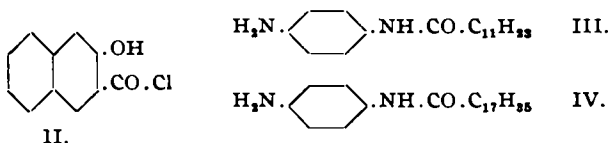
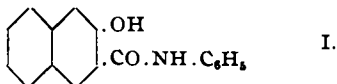
Die Tendenz in der modernen Textilveredlung geht dahin, den Fasern gebrauchstüchtige Effekte zu vermitteln. Während auf dem Gebiet der Färberei der Echtheitsgedanke sich schon seit einigen Jahrzehnten durchgesetzt hat, sind die Echtheitsbestrebungen auf dem Gebiet der Appretur noch verhältnismäßig jung und erst in den letzten Jahren zur praktischen Anwendung entwickelt worden.

Die Appretur- bzw. Avivierverfahren werden normalerweise unabhängig von der Farbgebung vorgenommen. Trotzdem ist die Möglichkeit denkbar, beide Arbeitsgänge in einen Prozeß zu vereinigen auf dem Weg der Vereinigung von Farbstoff und Appreturmittel zu einem Körper, der gleichzeitig Farbstoff- und Appretur- bzw. Aviviermittelcharakter besitzt.

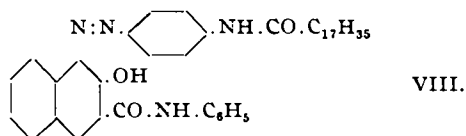
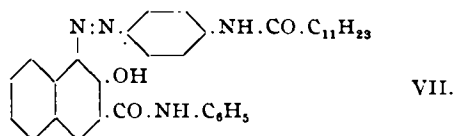
Im nachfolgenden soll über einige Versuche berichtet werden, die als Ziel die Herstellung von Farbstoffen mit Appreturmittelcharakter hatten.

Als geeignete Farbstoffgruppe wählten wir für unsere Versuche die auf der Faser erzeugten Naphthol-AS-Farbstoffe. Wir versuchten einerseits in das Molekül des [2-Oxy-naphthoesäure-(3)]-anilids (Naphthol AS) Fettsäurereste einzuführen, die der Faser gewisse vorteilhafte Eigenschaften verleihen sollten und zwar Eigenschaften, welche die gleiche Beständigkeit gegenüber den Beanspruchungen des Gebrauchs zeigen wie der Farbstoff selbst. Auf der anderen Seite haben wir höhere Fettsäurereste in zum Kuppeln geeignete Amine eingeführt und mit diesen die Kupplung zum Azofarbstoff vorgenommen. Die Fettsäurekomponente sollte der Faser eine gewisse Geschmeidigkeit oder auch hydrophobe Eigenschaften vermitteln.

Versuche, im [2-Oxy-naphthoesäure-(3)]-anilid (I) den Anilinrest durch fettsäuresubstituierte Anilinreste zu ersetzen, führten durch Umsetzung von 2-Oxy-naphthoesäure-(3)-chlorid (II) mit *N*-Lauroyl-*p*-phenyldiamin (III) bzw. *N*-Stearoyl-*p*-phenyldiamin (IV) in Pyridin zum *N*-Lauroyl-*N'*-[2-oxy-naphthoyl-(3)]-*p*-phenyldiamin (V) und *N*-Stearoyl-*N'*-[2-oxy-naphthoyl-(3)]-*p*-phenyldiamin (VI).



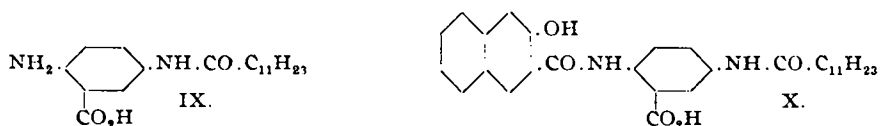
Entsprechend der Anwendung des [2-Oxy-naphthoesäure-(3)]-anilids sollten die beiden Körper bei der Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser als Grundierungskomponenten benützt und mit Diazoniumsalzen gekuppelt werden. Die Schwierigkeit bestand nun darin, sie unter den praktisch üblichen und praktisch möglichen Bedingungen in Lösung zu halten. Die beiden Substanzen lösen sich zwar nach dem Anteigen mit Alkohol und Wasser in konz. Natronlauge, fallen aber beim Verdünnen mit Wasser auf eine Konzentration, wie sie für das Färben erforderlich wäre, wieder aus. Auch bei Mitverwendung von geeigneten Dispergiermitteln läßt sich die Ausscheidung nicht verhüten. Der Grund der schweren Löslichkeit gegenüber Naphthol AS ist in der veränderten Molekülgröße von V und VI sowie in der hydrophoben Funktion des Fettrestes zu suchen. Beim Kuppeln in alkoholisch-wäßriger Lösung mit diazotiertem 2,5-Dichlor-anilin (Echtscharlachsals GG) bildet sich in beiden Fällen ein roter unlöslicher Farbstoff. Anstatt III und IV mit 2-Oxynaphthoesäure-(3)-chlorid zu Naphthol AS-Körpern umzusetzen, können diese diazotiert auch als Kupplungskomponenten benützt und mit [2-Oxy-naphthoesäure-(3)]-anilid zu Azofarbstoffen (VII und VIII) gekuppelt werden.



Das *N*-Lauroyl-*p*-phenylendiamin wurde in feiner Verteilung mit Natriumnitrit und Salzsäure diazotiert, wobei allmählich eine trübe Lösung entstand. Diazotiert man bei Gegenwart von Diazopon A (Polyätheralkohol), so erhält man nach kurzer Zeit eine klare Lösung. Die Kupplung mit auf der Faser befindlichem [2-Oxy-naphthoesäure-(3)]-anilid geht langsam vor sich, wobei eine rotviolette Färbung zustande kommt, die beim heißen Seifen nach Rot übergeht. Der Griff der gefärbten Faser ist voll und weich, die Reibechtheit läßt jedoch zu wünschen übrig.

Das diazotierte *N*-Stearoyl-*p*-phenylendiamin zeigte überhaupt keine Wasserlöslichkeit mehr. Beim Kuppeln der alkoholischen Diazolösung mit Naphthol AS in alkoholisch-alkalischer Lösung entstand ein roter Farbstoff.

Da bei der Umsetzung von III und IV mit 2-Oxy-naphthoesäure-(3)-chlorid Naphthol AS-Derivate entstanden, die wegen ihrer Schwerlöslichkeit keine färberische Bedeutung besaßen, wurde versucht, Fettsäurederivate des *p*-Phenylendiamins, die gleichzeitig eine Carboxylgruppe im Molekül enthielten, herzustellen. Als Ausgangskörper wurde 6-Nitro-3-amino-benzoesäure gewählt, diese mit Laurinsäurechlorid in Pyridin zu 6-Nitro-3-[lauroyl-amino]-benzoesäure umgesetzt und dieses zu 6-Amino-3-[lauroylamino]-benzoesäure (IX) reduziert.



Beim Diazotieren dieses Amins mit Natriumnitrit und Salzsäure erhält man kein wasserlösliches Diazoniumsalz; dieses löst sich aber in verdünnter Natronlauge oder Soda; bei nicht zu starker Alkalität bildet sich beim Kuppeln mit Naphthol AS ein roter unlöslicher Farbstoff. Die Farbstoffbildung läßt sich zur Azofarbstoffbildung auf der Faser nicht verwerten, da in der alkalischen Lösung das Naphtholat von der grundierten Faser teilweise abgelöst wird und außerdem die Kupplung keine vollständige ist.

Die 6-Amino-3-[lauroylamino]-benzoesäure wurde außerdem mit 2-Oxy-naphthoesäure-(3)-chlorid zu 6-[2-Oxy-naphthoyl-(3)-amino]-3-[lauroylamino]-benzoesäure (X) umgesetzt. Der Körper löst sich in starker Natronlauge, fällt aber trotz der Anwesenheit einer Carboxylgruppe beim Verdünnen mit Wasser wieder aus, so daß eine Verwendung für die praktische Färberei nicht in Frage kommt.

Versuche zur Substitution an der Säureamidgruppe des [2-Oxy-naphthoesäure-(3)]-anilids stießen auf außerordentliche Schwierigkeiten. Einige *N*-Alkyl-substituierte Körper sind von Rosenberg¹⁾ beschrieben, der das [2-Oxy-naphthoesäure-(3)]-*N*-methyl-anilid und das entsprechende *N*-Äthyl-derivat aus 2-Oxy-naphthoesäure-(3), Phosphorichlorid und Monomethyl-anilin bzw. Monoäthylanilin gewann. Versuche, an Stelle der Alkylgruppen Acylgruppen einzuführen, verliefen jedoch negativ, da die betreffenden Acylanilide mit 2-Oxy-naphthoesäure-(3) nicht in Reaktion zu bringen waren.

Es war beabsichtigt, höhere Fettsäurereste, wie Laurinsäure und Stearinsäure, in dieser Weise in das Naphthol AS-Molekül einzuführen, vorausgesetzt, daß derartige *N*-Substitutionsprodukte überhaupt eine genügende Substantivität zur Faser besitzen würden. Dies war auf Grund der Arbeiten von Krzikalla und Eistert²⁾ außerordentlich fragwürdig, so daß wir die Substantivität einfach zugänglicher *N*-Substitutionsprodukte unter den technisch üblichen Bedingungen zunächst einer Überprüfung unterzogen.

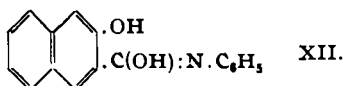
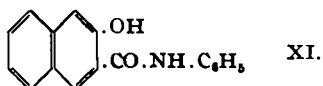
Grundlegende Anschauungen über das Wesen der Substantivität wurden von Schirm³⁾ entwickelt. Er hat auf Grund eingehender Versuche nachgewiesen, daß für das gute Aufziehvermögen eines Farbstoffes ein langes, fortlaufendes System konjugierter Doppelbindungen maßgebend ist. Die Ursache dieser Erscheinung sind die bei ungesättigten Körpern auftretenden Restvalenzkräfte, die nach der Thieleschen Regel an den Enden von konjugierten Doppelbindungen wirksam werden und um so größer sind, je größer das System ist. Wird die Kette konjugierter Doppelbindungen durch irgendeine Substitution unterbrochen, so sinkt die Substantivität stark ab.

Krzikalla und Eistert²⁾ haben in der Naphthol AS-Reihe dieselben Gedanken entwickelt und für das Naphthol AS, wie Schirm ganz allgemein für die Säureamidgruppe, eine Keto-(XI)- und Enol-(XII)-Form angenommen.

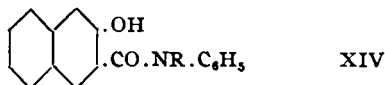
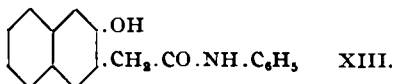
¹⁾ B. **25**, 3635 [1892].

²⁾ Journ. prakt. Chem. **143**, 50 [1935].

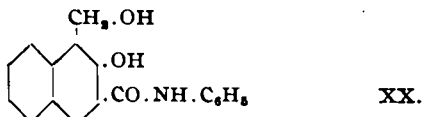
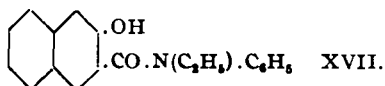
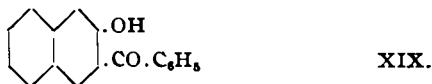
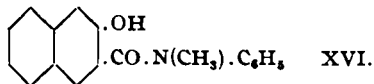
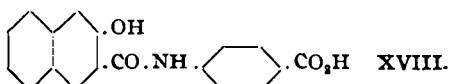
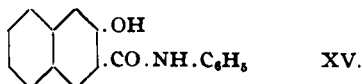
³⁾ Journ. prakt. Chem. **144**, 69 [1935].



Im Falle der Enolform, die ja in den technisch üblichen Lösungen vorliegen dürfte, ist eine Unterbrechung des Systems der konjugierten Doppelbindungen, wie sie bei der Ketoform auftritt, nicht vorhanden. Krzikalla und Eistert haben festgestellt, daß bei Unterbrechung der Kette durch die Einführung einer CH_2 -Gruppe wie im [2-Oxy-naphthyl-(3)]-essigsäureanilid (XIII) oder bei N-Substitutionsprodukten (XIV), bei denen eine Enolform



nicht mehr möglich ist, die Substantivität gegenüber Naphthol AS stark absinkt. Wie Schirm gezeigt hat, kann aber auch die Stellung gewisser Gruppen (Carboxylgruppe, Sulfogruppe) trotz vorhandener Kette die Verhältnisse stark stören. Vergleichsweise mit der Substantivität des [2-Oxy-naphthoesäure-(3)]-anilids (XV) wurde diejenige des [2-Oxy-naphthoesäure-(3)]-N-methyl-anilids (XVI), des [2-Oxy-naphthoesäure-(3)]-N-äthyl-anilids (XVII) sowie diejenige der N-[2-Oxy-naphthoyl-(3)]-4-amino-benzoesäure (XVIII) und des 2-Oxy-3-benzoyl-naphthalins (XIX) gemessen. Wie zu erwarten, zeigten diese eine wesentlich geringere Substantivität zur Cellulosefaser als das Naphthol AS selbst.



Die Substantivität wurde in folgender Weise gemessen:

Die Substanz wurde in Natronlauge unter Zusatz von Alkohol gelöst und in die Lösung jeweils die gleiche Menge Viscosekunstseide eingelegt. Nach dem Herausnehmen wurde das in der Lösung verbliebene Naphtholat mit Salzsäure ausgefällt und gravimetrisch bestimmt. Die hierbei erhaltenen Werte sind in der Tafel zusammengestellt. Die Versuche wurden bei 0° , 30° und 50° sowie mit und ohne Elektrolytzusatz durchgeführt.

Tafel.

	Von der Faser aufgenommene Substanzmengen in %					
	0°		30°		50°	
	mit Elek-trolyt	ohne Elek-trolyt	mit Elek-trolyt	ohne Elek-trolyt	mit Elek-trolyt	ohne Elek-trolyt
Naphthol AS	38.0	26.6	23.9	18.6	19.7	11.7
[2-Oxy-naphthoesäure-(3)]-N-methyl-anilid.	—	—	11.9	6.5	—	—
[2-Oxy-naphthoesäure-(3)]-N-äthyl-anilid ..	—	—	10.3	6.2	—	—
N-[2-Oxy-naphthoyl-(3)]-4-amino-benzoe-säure	21.2	9.4	16.3	8.1	9.8	2.9
2-Oxy-3-benzoyl-naphthalin	10.9	5.2	17.7	8.8	10.5	4.4

Gemäß den Bedingungen der Färbereitechnik wurde der Naphtholat-lösung eine bestimmte Menge Formaldehyd zugesetzt, welcher die Beständig-keit der Grundierung gegenüber hydrolytischen Einflüssen erhöht. Ohne Formaldehyd vorgenommene Vergleichsversuche zeigten, daß die Substantivi-tätswerte durch den Formaldehydzusatz nicht verändert werden. Es ist lediglich darauf zu achten, daß das mit Salzsäure abgeschiedene Naphtholat bei Gegenwart von Formaldehyd in der Form seines „Methylols“ (XX) vor-liegt⁴⁾.

Diese Umsetzung ist bei der gravimetrischen Bestimmung entsprechend in Rechnung zu setzen.

Beschreibung der Versuche.

Laurinsäurechlorid⁵⁾: 250 g Laurinsäure werden mit einem Überschuß von Thionylchlorid auf 60—70° erhitzt, bis kein Chlorwasserstoff und kein Schwefel-dioxyd mehr entweichen. Die Reaktion ist nach 4 Stdn. beendet. Die bräunliche Flüssig-keit wird hierauf im Vakuum destilliert. Sdp.₁₄ 143°. Farblose, wasserklare Flüssigkeit. Ausb. 260 g.

N-Lauroyl-p-nitroanilin⁶⁾: 13.8 g p-Nitroanilin werden in Pyridin gelöst und 22 g Laurinsäurechlorid mit Benzol verdünnt. Die Lösung des Säurechlorids wird in kleinen Portionen zu dem Amin gegeben, so daß die Temperatur nicht über 30—40° steigt. Nach dem Zusammengießen wird 4 Stdn. auf 60° und weitere 3 Stdn. auf 80° erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Benzols wird der Nitrokörper in kaltes Wasser gegossen, wobei ein gelber körniger Niederschlag ausfällt. Das Rohprodukt wird bis zum konstanten Schmelzpunkt von 78° aus Alkohol unter Tierkohlezusatz umkrystallisiert. Hellgelbe verfilzte Nadelchen. Ausb. 28 g.

N-Lauroyl-p-phenylendiamin (III).

50 g N-Lauroyl-p-nitroanilin werden bei 60° in Alkohol gelöst, etwas Eisessig zugesetzt und unter Rühren in einzelnen Portionen Zinkstaub (25 g) zugegeben. Die Reduktion ist beendet, wenn eine Probe der Lösung in Wasser gebracht eine weiße Ausfällung ergibt. Dauer der Reduktion ungefähr 3 Stunden. Die Lösung wird noch heiß vom überschüssigen Zink abfiltriert und

⁴⁾ P. Neber u. P. Kubitzky, Angew. Chem. **50**, 411 [1937].

⁵⁾ Krafft u. Bürger, B. **17**, 1378 [1884].

⁶⁾ Vergl. H. Gilman u. G. M. Ford, Jowa State Coll. Journ. Sci. **13**, 135 [1939]; C. **1939** II, 3062. Die Veröffentlichung kam erst nach Fertigstellung des Manuskript zur Kenntnis.

das Amin mit Wasser ausgefällt. Der Niederschlag wird mit warmer verd. Salzsäure behandelt, hierauf mit Ammoniak (zum Freisetzen des Amins) und dann mit Wasser neutral gewaschen. Das graubraune Rohprodukt wird aus Alkohol umkrystallisiert. Weiße, verfilzte Nadelchen vom Schmp. 112°; der Körper wird nur nach längerem Kochen der alkohol. Lösung mit Tierkohle rein weiß erhalten. Ausb. 29 g.

0.0790 g Sbst.: 0.2126 g CO₂, 0.0743 g H₂O.

C₁₈H₃₀ON₂ (290.24). Ber. C 74.41, H 10.41. Gef. C 73.39, H 10.52.

N-Lauroyl-*N'*-[2-oxy-naphthoyl-(3)]-*p*-phenylendiamin (V).

30 g 2-Oxy-naphthoesäure-(3)-chlorid werden in Benzol und 42 g *N*-Lauroyl-*p*-phenylendiamin in Pyridin gelöst. Hierauf wird das Säurechlorid allmählich dem Amin zugesetzt und 6 Stdn. auf 80° erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wird das Benzol abdestilliert und die Pyridinlösung in Wasser gegossen, wobei ein gelblicher Körper ausfällt. Der Niederschlag wird mit verd. Salzsäure und Wasser zur Entfernung des Pyridins gewaschen. Das Rohprodukt ist in Alkohol nicht, in Eisessig schwer und in Dioxan etwas leichter löslich. Man fällt aus Eisessig und unter Zusatz von Tierkohle. Nach 4-maligem Umkrystallisieren schmilzt die Substanz bei 227—234°. Fast weißes amorphes Pulver. Ausb. 52 g.

0.0988 g Sbst.: 0.2750 g CO₂, 0.0688 g H₂O.

C₂₈H₃₆O₃N₂ (460.28). Ber. C 75.59, H 7.88. Gef. C 75.91, H 7.79.

Stearinsäurechlorid⁷⁾: 100 g Stearinsäure werden mit 120 ccm Thionylchlorid vorsichtig erhitzt. Bei 40° setzt die Reaktion ein unter Entwicklung von Schwefeldioxyd und Chlorwasserstoff. Nach Beendigung wird langsam auf 90° erhitzt und bei dieser Temperatur einige Zeit belassen. Hierauf wird das überschüssige Thionylchlorid im Vakuum abgesaugt.

N-Stearoyl-*p*-nitroanilin⁸⁾: Man erhitzt 60 g Stearinsäurechlorid mit 27 g *p*-Nitroanilin in Pyridin 6 Stdn. auf 70° und gießt die Lösung hierauf in kaltes Wasser, wobei der gelbe Nitrokörper ausfällt. Der Niederschlag wird mit verd. Salzsäure und Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Citronengelbe, verfilzte Nadelchen vom Schmp. 94°. Ausb. 71 g.

N-Stearoyl-*p*-phenylendiamin (IV)⁹⁾.

Man löst 50 g *N*-Stearoyl-*p*-nitroanilin auf dem Wasserbad in Alkohol, versetzt mit etwas Eisessig und gibt unter Rühren 30 g Eisenpulver in mehreren Portionen zu. Temperatur 60°, Dauer 5 Stdn. Hierauf wird vom unverbrauchten Eisen abfiltriert, das Amin mit Wasser ausgefällt und der Niederschlag zur Entfernung der Eisensalze mit verd. Salzsäure gewaschen. Hierauf neutralisiert man mit Ammoniak und wäscht mit Wasser nach. Es wird aus Alkohol umkrystallisiert unter Tierkohlezusatz: Weiße verfilzte Nadelchen vom Schmp. 118°. Ausb. 32 g.

N-Stearoyl-*N'*-[2-oxy-naphthoyl-(3)]-*p*-phenylendiamin (VI).

37.5 g *N*-Stearoyl-*p*-phenylendiamin werden mit 20.7 g 2-Oxy-naphthoesäure-(3)-chlorid in Pyridin 6 Stdn. auf 70° erhitzt, das Reaktions-

⁷⁾ Krafft u. Bürger, B. 17, 1378 [1884]; Dtsch. Reichs-Pat. 281364.

⁸⁾ Sulzberger, Dtsch. Reichs-Pat. 188909; H. Gilman u. G. M. Ford, Jowa State Coll. Journ. Sci. 13, 135 [1939]; C. 1939 II, 362.

⁹⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 482944.

produkt mit Wasser ausgefällt und mit Salzsäure und Wasser pyridinfrei gewaschen. Man krystallisiert aus Dioxan um. Schmelzpunkt nach einmaligem Umlösen 221°. Ausb. 45 g.

6-Nitro-3-[lauroyl-amino]-benzoesäure.

Man löst 36.4 g 6-Nitro-3-amino-benzoesäure in Pyridin und gibt zu dieser Lösung allmählich 44 g Laurinsäurechlorid, wobei Erwärmung eintritt. Die Reaktionsflüssigkeit wird 8 Stdn. auf 80° erhitzt und hierauf das Pyridin im Vakuum abdestilliert. Die zurückbleibende zähflüssige Masse wird in Eiswasser gegossen, wobei sich ein gelber Körper, der allmählich fest wird, ausscheidet. Dieser wird mit Salzsäure und Wasser pyridinfrei gewaschen. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol wird ein hellgelber, amorpher Körper vom Schmp. 133° erhalten.

6-Amino-3-[lauroylamino]-benzoesäure (IX).

40 g 6-Nitro-3-[lauroylamino]-benzoesäure werden in Alkohol gelöst, etwas Eisessig zugesetzt und unter Rühren bei 70° allmählich 25 g Eisenfeilspäne zugegeben. Nach etwa 2 Stdn. ist die Reduktion beendet. Danach wird die alkohol. Lösung von dem ungelösten Eisen bzw. Eisenhydroxyd abgesaugt. Aus dem Rückstand wird das Amin mit alkohol. Natronlauge ausgezogen. Nach der Neutralisation der alkalischen Lösung fällt es als dunkel gefärbter krystalliner Körper aus. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man die Verbindung in weißen verfilzten Nadelchen vom Schmp. 209°.

5.060 mg Subst.: 12.557 mg CO₂, 4.115 mg H₂O.

C₁₉H₃₀O₃N₂ (334.24). Ber. C 68.21, H 9.04. Gef. C 67.68, H 9.10.

6-[2-Oxy-naphthoyl-(3)-amino]-3-[lauroylamino]-benzoesäure(X).

10.5 g 2-Oxy-naphthoesäure-(3)-chlorid werden mit 17 g 6-Amino-3-[lauroylamino]-benzoesäure in Pyridin 6 Stdn. bei 70° erhitzt, das Pyridin im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit Wasser versetzt, wobei ein gelblich-weißes Rohprodukt ausfällt. Dieses wird mit Salzsäure pyridinfrei gewaschen und aus Alkohol-Dioxan umkrystallisiert. Fast weißer amorpher Körper. Schmp. etwa 225° unter Zersetzung.

4.842 mg Subst.: 12.538 mg CO₂, 3.124 mg H₂O.

C₃₀H₃₄O₅N₂ (504.28). Ber. C 71.39, H 7.19. Gef. C 70.62, H 7.22.

N-[2-Oxy-naphthoyl-(3)]-4-amino-benzoesäure¹⁰⁾ (XVIII).

34 g *p*-Aminobenzoesäure werden in Pyridin gelöst und hierzu allmählich eine Lösung von 51 g 2-Oxy-naphthoesäure-(3)-chlorid in Benzol unter Kühlung gegeben. Hierauf wird die Lösung 6 Stdn. auf etwa 80° erhitzt, das Benzol abdestilliert und die Pyridinlösung in kaltes Wasser gegossen. Dabei fällt ein grauweißes Rohprodukt aus, welches aus Alkohol-Dioxan umkrystallisiert wird. Rein weißer Körper, Schmp. ungefähr 315°. Ausb. 78 g.

0.0975 g Subst.: 0.2499 g CO₂, 0.0376 g H₂O.

C₁₈H₁₂O₄N (307.1). Ber. C 70.33, H 4.26. Gef. C 69.90, H 4.31.

¹⁰⁾ Vergl. Dtsch. Reichs-Pat. 291139.

2-Oxy-3-benzoyl-naphthalin (XIX).

Zu der Benzol-Lösung von 31 g 2-Oxy-naphthoesäure-(3)-chlorid gibt man allmählich 25 g fein pulverisiertes wasserfreies Aluminiumchlorid. Dabei tritt eine schwache Erwärmung ein, wobei die Lösung eine rötliche Farbe annimmt. Bereits in der Kälte ist eine HCl-Entwicklung zu beobachten. Es wird nun am Rückflußkühler auf 60° erhitzt und die Erwärmung solange fortgesetzt, bis die HCl-Entwicklung ganz schwach geworden ist. Das überschüssige, nicht umgesetzte Benzol wird mit Wasserdampf abgeblasen. Es hinterbleibt ein rötliches Reaktionsprodukt, welches zur Entfernung des nicht in Reaktion getretenen Oxy-naphthoesäure-chlorids mit warmer verd. Soda-lösung behandelt wird. Das Rohprodukt wird in Alkohol unter Zusatz von Natronlauge aufgenommen, von ungelösten Bestandteilen abfiltriert und in viel kaltes salzsäurehaltiges Wasser eingerührt, wobei sich der Körper in fester Form abscheidet. Aus Eisessig goldgelbe Krystalle vom Schmp. 155—156°. Ausb. 24 g.

0.0907 g Sbst.: 0.2736 g CO₂, 0.0398 g H₂O.

C₁₇H₁₂O₂ (248.09). Ber. C 82.22, H 4.87. Gef. C 82.27, H 4.91.

Substantivitätsmessungen.

Reinigung des Textilmaterials: Die Viscosekunstseide, mit der sämtliche Substantivitätsmessungen durchgeführt worden sind, wurde zur Reinigung in einem Seifenbad 20 Min. bei etwa 60° behandelt, in weichem Wasser gut gespült und getrocknet. Das Wägen der Kunstseide erfolgte jeweils unter konstanten Feuchtigkeitsbedingungen (65% relative Luftfeuchtigkeit).

Grundierung: Arbeitsbedingungen und Zusätze waren für sämtliche Substantivitätsmessungen dieselben. Die Körper wurden mit Alkohol angefeuchtet, die notwendige Menge konz. Natronlauge zugesetzt und mit wenig warmem Wasser in Lösung gebracht. Hierauf wurde Formaldehyd zugegeben und die Lösung ohne bzw. mit 3 g Natriumsulfat pro l im Meßkolben mit destilliertem Wasser zu 1 l aufgefüllt. Die Grundierung wurde bei einem Flottenverhältnis von 1:20 in einem verkorkten Erlenmeyer vorgenommen. Während des Grundierens wurde der Kolben regelmäßig geschüttelt. Nach Beendigung wurde das Kunstseidenmaterial oberhalb des Bades möglichst gut abgequetscht, so daß die anhaftende Flüssigkeit in das Bad zurücklief. Gleichzeitig wurde jeweils unter denselben Bedingungen eine Blindprobe durchgeführt. Sowohl von der Blindprobe als auch von der Substanzlösung wurden nach beendeter Grundierung jeweils 2-mal hundert Kubikcentimeter herausgenommen, mit verd. Salzsäure kalt ausgefällt, abfiltriert, getrocknet und gewogen. Die erhaltenen Werte der Blindprobe, die im Falle der Gegenwart von Formaldehyd mehr oder weniger größer als die Einwaage waren, dienten als Maßstab und Umrechnungswert für die Gewichtsveränderung, welche durch die Methylobildung bedingt war. Beim Arbeiten ohne Formaldehyd entfielen Blindprobe und Umrechnung.

Die angewandten Mengenverhältnisse waren folgende: $\frac{1}{100}$ Mol/l Grundierungssubstanz, $\frac{1}{50}$ Mol/l Natronlauge, 1 ccm pro l Formaldehyd 37.5-proz. Grundierungsdauer 30 Minuten.