

Die Versuchs-Ergebnisse zeigen, daß bei 180° Elaidinsäure mit Körpern von höherem Schmp. vermischt erhalten wird, daß man reine Elaidinsäure nur bei 150° und unter 150° erhält, und daß die Elaidinierung erst nach der Ausscheidung von freiem Schwefel beginnt; aus einem Vergleich der Angaben über die Versuchs-Serien bei 150° und 140° ist zu ersehen, daß bei der ersten Serie die Elaidinierung viel schneller vonstatten ging.

Die Studien über die Ölsäure und andere Säuren ihrer Reihe, sowie über einige Öle werden fortgesetzt.

Sofia, im Juli 1929.

**432. Erich Rosenhauer, Werner Wirth und
Rudolf Königer: Über Chromierfarbstoffe: Chromotrop 2 R
(I. Mittel.).**

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]
(Eingegangen am 17. September 1929.)

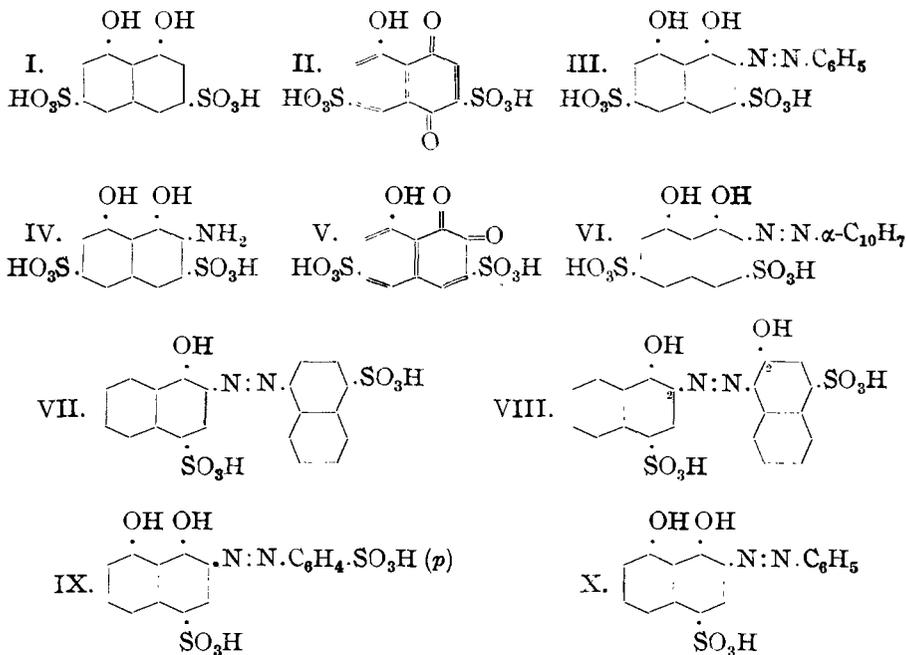
Chromierfarbstoffe sind gewisse sauer-ziehende Farbstoffe, deren Färbungen auf Wolle durch Behandlung mit Chromverbindungen (Chromaten, weniger häufig Chromisalzen) an Licht-, Wasch- und insbesondere Walkechtheit außerordentlich gewinnen; sie spielen eine wichtige Rolle in der Wollechtfärberei. Bei diesen Chromierfärbungen handelt es sich um stabile innerkomplexe Farbstoff-Chromsalze, die man kurz als Chromlacke bezeichnet. Einige von diesen Chromlacken sind in neuerer Zeit in Substanz isoliert und unter den Namen Ergon- und Erganonfarben, Neolanfarben, Mercerolfarben, Palatinechtfarben in den Handel gebracht worden; sie liefern ebenfalls sehr echte Färbungen.

Verwendet man zur Chromierung ein Chromisalz (Chromalaun, Chromchlorid, Chromfluorid), dann liegen die Verhältnisse einigermaßen klar; der Chromierfärbung liegt die Bildung eines Chromlacks mit dem unveränderten Farbstoff zugrunde, der schon von vornherein beizenziehenden Charakter hat. Über die Art der mittels Chromaten (Kaliumdichromat, Ammoniumchromat) erhaltenen Chromierfärbungen dagegen herrscht in der Literatur ziemliche Verworrenheit; man ist fast allgemein auf Vermutungen angewiesen. Lediglich der mittels Kaliumdichromats auf der Faser erzeugte braune Chromlack der farblosen Chromotropsäure (I) ist aufgeklärt. Hier bildet erst ein Oxydationsprodukt der Chromotropsäure, die Juglon-3,6-disulfonsäure (II)¹⁾ (8-Oxy-1.4-naphthochinon-3,6-disulfonsäure) den braunen Lack. Es ist verständlich, daß man nach diesem einfachen Beispiel eines durchgreifenden oxydativen Eingriffs den Chromaten ganz allgemein oxydierende Wirkungen zuschrieb, zumal wenn bei der Chromierung eine starke Farbvertiefung eintrat.

Wir haben zunächst mit dem Studium der Chromierfärbung der sog. Chromotrope begonnen, roten bis blauen Farbstoffen, die zu den für die Chromierung so wichtigen *o*-Oxy-azofarbstoffen gehören. Sie entstehen

¹⁾ vergl. Albrecht, Ztschr. angew. Chem. 1928, 617.

durch Kupplung der schon erwähnten Chromotropsäure mit diazotiertem Anilin bzw. anderen primären aromatischen Basen. Sie werden zwar



heute, wo billigere Marken zur Verfügung stehen, nur noch wenig als Chromierfarbstoffe verwendet, aber sie waren die ersten Farbstoffe dieser Art, an denen man den Wert der Chromierung erkannte. Der starke Farbenumschlag, der dabei auftrat, hat ihnen den Namen gegeben. Sie werden immer noch in allen Lehrbüchern als typische Beispiele von Chromierfarbstoffen herangezogen, so daß die Bearbeitung dieser Gruppe vor allen andern durchaus berechtigt ist.

Wir untersuchten zuerst den einfachsten Vertreter, das rote Chromotrop 2 R (III). Die Chromierung ist hier ausschließlich mit Kaliumdichromat durchgeführt worden. Über die Natur der violetten Chromierfärbung besteht keine Klarheit. Der eine Teil der Lehrbücher läßt die Frage offen, der andere nimmt eine oxydative Veränderung des Farbmoleküls an, vor allem wegen des Farben-Umschlages von rot nach blauviolett. Es wird der Eintritt von weiteren OH-Gruppen diskutiert, die dann Anlaß zur Chinon-Bildung geben können, oder die Entstehung von Diphenolen in Betracht gezogen, die der Farblack-Bildung verfallen.

Im Lauf unsrer Untersuchungen wird gezeigt werden, daß diese Vermutungen nicht zutreffen; der Chromierfärbung von Chromotrop 2 R liegt der unveränderte Ausgangs-Farbstoff zugrunde. Die Isolierung des Chromlacks von Chromotrop 2 R mittels Kaliumdichromats unter Ausschaltung der Faser gelang nach vielen fehlgeschlagenen Versuchen unter Einhaltung bestimmter Bedingungen. Er krystallisiert in schönen, schwarz-violetten Nadeln. Es handelt sich um ein echtes inneres

Komplexsalz, das sich (mit blauvioletter Farbe) nur sehr schwer in heißem Wasser löst, in anderen Lösungsmitteln überhaupt unlöslich ist und große Beständigkeit, insbesondere gegen Mineralsäuren, zeigt. Einblick in die Konstitution der Farbstoff-Komponente des Lacks gewährte die reduktive Spaltung mittels Zinnchlorürs und konz. Salzsäure. Man erhielt Anilin und die farblose 2-Amino-chromotropsäure (IV), die zur größeren Sicherheit noch nach der Methode von Hantower und Täuber²⁾ durch rauchende Salpetersäure in die orangefarbene 8-Oxy-1.2-naphthochinon-3.6-disulfonsäure (V) übergeführt wurde. Anilin und 2-Amino-chromotropsäure sind aber auch die Reduktionsprodukte von Chromotrop 2 R³⁾; im Chromlack ist demnach das unveränderte Molekül von Chromotrop 2 R (III) enthalten.

Nach diesem Befund mußte man das Dichromat durch Chromisalze (Chromalaun, Chromchlorid) ersetzen können; wir erhielten auf diese Weise den Lack in sehr guter Ausbeute (90%).

Schließlich konnte noch der Chromlack glatt zum Ausgangs-Farbstoff abgebaut werden; mit siedendem Eisessig, der mit einem Überschuß an kryst. Natriumacetat versetzt war, wurden 80% reines, krystallisiertes Chromotrop 2 R gewonnen.

Zu vergleichen waren noch die verschiedenen Chromierfärbungen mit Chromotrop 2 R.

Das Färben von Wolle mit dem Chromlack, das am besten in schwefelsaurer Lösung ohne Zusatz von Glaubersalz vorgenommen wird, führt leicht zu einem unschönen Violetrot. Zu einem schönen, tiefen Violett kommt man, wenn dem Färbebad überschüssiger Chromalaun zugesetzt wird. Das gleiche klare Violett gibt die Nachchromierung von Chromotrop 2 R auf der Faser mit Chromisalen, z. B. Chromalaun.

Die Chromierfärbungen mit Kaliumdichromat sind stumpfer und etwas mehr nach blau verschoben, doch sind diese Färbungen wesentlich echter als die vorher beschriebenen, besonders, was die Wasch-, Walk- und Potting-Echtheit anlangt. Vielleicht handelt es sich bei den etwas tieferen Dichromat-Färbungen um eine Komplexverbindung von Chromotrop 2 R, Chrom (III) und Wollechromat (Iljinsky und Kodner⁴⁾) haben in neuester Zeit wahrscheinlich gemacht, daß Chromsäure von Wolle primär genau so wie eine andere Säure im stöchiometrischen Verhältnis unter Bildung einer salz-artigen Verbindung aufgenommen wird, die sie als Wollechromat bezeichnen); es kann die etwas blauere Nuance aber auch lediglich als Mischfarbe des normalen Violetts mit der schmutzigrügelben Farbe von mit Kaliumdichromat behandelter Wolle aufgefaßt werden. Die größere Echtheit der Chromat-Färbungen dürfte auch mit darauf beruhen, daß hier nur sehr langsam unter dem reduzierenden Einfluß der Wolle beim Kochen aus dem Chromat Chromisalz gebildet wird, was eine besonders innige Verbindung des Lacks mit der Faser zur Folge hat.

Ähnlich wie beim Chromotrop 2 R liegen die Verhältnisse bei dem Chromotrop-Farbstoff aus Chromotropsäure und diazotiertem α -Naphthylamin (VI). Es wurde mit Kaliumdichromat ein kristallisierter Lack isoliert, identisch mit dem aus dem gleichen Farbstoff und Chromisalz dargestellten. Der Abbau in siedendem Eisessig mit kristallisiertem Natriumacetat ergab den unveränderten Ausgangs-Farbstoff in sehr guter Ausbeute.

Zur Konstitution des Chromlacks von Chromotrop 2 R hat sich Folgendes feststellen lassen: Wesentlich sind 2 OH-Gruppen;

²⁾ B. 31, 2158 [1898].

³⁾ Hantower und Täuber, B. 31, 2158 [1898].

⁴⁾ Ztschr. angew. Chem. 1928, 238.

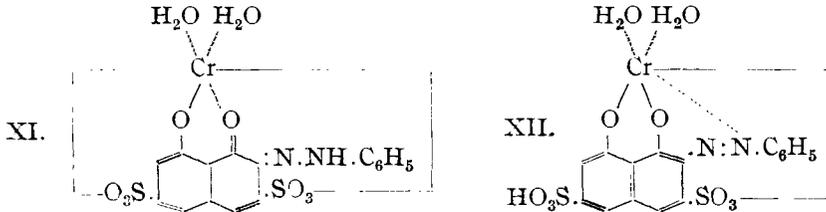
Marsrot G (aus 1-Oxy-naphthalin-4-sulfonsäure + diazotiert. Naphthionsäure), bei dem nur eine OH-Gruppe vorhanden ist (in *o*-Stellung zur Azo-Gruppe), gibt mit Chromsalzen keinen Lack. Die Wichtigkeit der *peri*-Stellung für die Chromierung ist schon seit langem bekannt.

An das Chrom im Lack ist kein Säurerest gebunden, der von dem verwendeten Chromsalz herrühren könnte; die Chromlacke aus Chromotrop 2 R mit Chromalaun oder Chromchlorid sind identisch. Beide Sulfogruppen scheinen an der Salzbildung mit Chrom beteiligt zu sein; darauf deutet die Schwerlöslichkeit in Wasser hin.

Die Stellung der Sulfogruppen ist anscheinend unwesentlich für die Chromlack-Bildung; auch Azofuchsin (IX, aus 1.8-Dioxy-naphthalin-4-sulfonsäure und diazotierter Sulfanilsäure), bei dem die eine Sulfogruppe im Naphthalin-Kern, die andere im Phenyl-Kern sitzt, liefert einen beständigen violetten Lack mit prozentual der gleichen Chrommenge wie Chromotrop 2 R.

Für die Erzielung beständiger Chromlacke scheint dagegen die Zahl der Sulfogruppen eine Rolle zu spielen: 2-Benzolazo-1.8-dioxy-naphthalin-4-sulfonsäure, ein Farbstoff, der sich durch das Fehlen der einen Sulfogruppe von Azofuchsin unterscheidet, gibt zwar einen violetten Chromlack, der aber schon beim Erwärmen der wässrigen Lösung unter Farben-Umschlag nach rot hydrolytisch gespalten wird.

Gestützt auf alle diese Tatsachen und unter der Annahme, daß im Chromlack der *o*-Oxy-azofarbstoff in der tautomeren *o*-Chinon-phenylhydrazon-Form vorliegt, kann man für den Chromlack von Chromotrop 2 R die Formel XI aufstellen.



Diese Formulierung bietet vor der natürlich an sich ebenso möglichen azoiden XII den Vorzug, daß sich so die Chromierfarbstoffe der Chromotrop-Reihe ohne weiteres in die große Klasse der *o*-Oxy-keton-Beizenfarbstoffe einordnen lassen. Bei der azoiden Formulierung würde überdies eine freie SO_3H -Gruppe vorliegen, wofür die Schwerlöslichkeit des Lacks in Wasser nicht spricht. Die Analysen-Ergebnisse stimmen für die angegebenen Formeln mit 2 Mol. Wasser. Es ist bis jetzt noch gelungen, das Wasser abzuspalten.

Zu ganz anderen Ergebnissen als bei der Chromierung von Chromotrop 2 R kommt man bei der Untersuchung der Chromierfärbung des bekannten Marsrots G (Chromotrop F B), aus 1-Oxy-naphthalin-4-sulfonsäure + diazotiert. Naphthionsäure, eines billigen technischen Chromierfarbstoffes. (Es handelt sich hier erst um vorbereitende Versuche, die noch weiter ausgebaut werden sollen.) Wir konnten einen blauen Chromlack isolieren, aber nur bei Verwendung von Chromaten; Chromisalze sind ohne Wirkung. Der eigentlichen Lackbildung ist also zweifellos eine oxydative Veränderung des Marsrots G vorhergegangen. Wir nehmen an, daß eine OH-Gruppe in die 2'-Stellung des Farbmoleküls, also in *o*-Stellung

zur Azogruppe, eingetreten ist. Ein derartiger Farbstoff existiert bereits; es handelt sich um die 4-Sulfonsäure des technischen Eriochroms blauschwarz B (1-Oxy-naphthalin-4-sulfonsäure + diazotiert. 1-Amino-2-oxy-naphthalin-4-sulfonsäure). Der von uns mit diesem Farbstoff und Chromisalz erhaltene blaue Lack deutet in allen wesentlichen Eigenschaften auf Identität mit jenem aus Marsrot G und Kaliumdichromat erzeugten hin, für die vor allem auch der spektroskopische Vergleich spricht: die aus 2 charakteristischen scharfen Streifen bestehenden Spektren der beiden Lacke decken sich vollständig miteinander.

Auch die Chromierfärbungen auf Wolle mit Marsrot G (Kaliumdichromat) und der 4-Sulfonsäure von Eriochrom blauschwarz B (Chromisalz) zeigen spektroskopisch Identität: durch Erwärmen mit ammoniakalischem Wasser lassen sich die beiden tiefblauen Färbungen z. T. von der Wolle abziehen, die dabei violettrot wird. Säuert man die violettroten Lösungen an, so erscheint wieder die blaue Farbe des Lackes. Die Spektren der beiden Lösungen zeigen die gleichen 2 scharfen Streifen, die schon bei den Chromlacken von Marsrot G und der 4-Sulfonsäure des Eriochroms blauschwarz B beobachtet wurden.

Der I.-G. Farbenindustrie, Ludwigshafen, danken wir auch an dieser Stelle verbindlichst für die eingehenden Echtheits-Untersuchungen der Chromlack- und Chromierfärbungen von einigen Chromotrop-Farbstoffen und für die großzügige Unterstützung mit Ausgangsmaterialien.

Beschreibung der Versuche.

Chromlack aus Chromotrop 2 R und Kaliumdichromat
(nach Versuchen von W. Wirth).

Es wurde sorgfältig gereinigtes, mehrmals aus heißem Wasser umkrystallisiertes Chromotrop 2 R verwendet. 4 g des Farbstoffes werden in 200—300 ccm Wasser gelöst, filtriert und in einem Rundkolben mit weitem Hals auf dem Wasserbade erhitzt. In den Kolben wird ein Rührer eingeführt und durch einen Tropftrichter eine Lösung von 1.1 g (auf 20 ccm Wasser) Kaliumdichromat und 2 ccm konz. Schwefelsäure durch ganz langsames Tropfen (4 Stdn.) hinzugegeben. Die anfänglich tiefrote Lösung wird dunkelviolett. Man läßt bis zum anderen Tage stehen und saugt den gebildeten Chromlack ab. Ausbeute bis zu 40% d. Th. Die schwarzvioletten Nadeln oder Prismen verkohlen langsam über 300°. Der Farbstoff ist sehr widerstandsfähig gegen Mineralsäuren; durch konz. Schwefelsäure wird er erst beim Erhitzen zerstört. Durch wäßriges Alkali (Ammoniak) tritt rasch Lösung unter Farbumschlag nach rot ein; Ansäuern stellt die violette Farbe wieder her. Beim längeren Kochen mit Alkali wird der Komplex gelöst, die rote Farbe bleibt beim Ansäuern bestehen. Schwer löslich auch in heißem Wasser; in allen Lösungsmitteln, die nicht chemisch eingreifen, unlöslich. Der Farbstoff zeigt ein charakteristisches Bandenspektrum, hat also alle typischen Eigenschaften eines inneren Komplexsalzes.

Zur Analyse wurde ca. 5 Stdn. bei 170° im Vakuum getrocknet, dann noch weitere 4 Stdn. bei 200°. Es gelang trotzdem nicht, die nach den Analysen-Ergebnissen noch vorhandenen 2 Mol. Wasser abzuspalten.

0.0939 g Sbst.: 0.1303 g CO₂, 0.0183 g H₂O. — 0.1432 g Sbst.: 0.1976 g CO₂, 0.0283 g H₂O. — 0.0965 g Sbst.: 4.8 ccm N (18°, 751 mm). — 0.0943 g Sbst.: 0.0849 g BaSO₄. — 0.1435 g Sbst.: 0.0209 g Cr₂O₃. — 0.256 g Sbst.: 0.0375 g Cr₂O₃.

C₁₆H₉O₈N₂S₂Cr + 2 H₂O. Ber. C 37.72, H 2.55, N 5.5, S 12.5, Cr 10.2

Gef. „ 37.87, 37.62, „ 2.18, 2.2, „ 5.76, „ 12.36, „ 9.73,

10.04.

Reduktiver Abbau des Chromlacks mit Zinnchlorür.

2 g Farblack werden in einem Kölbchen mit wenig Wasser angerührt und mit einer Lösung von etwa 8 g Zinnchlorür in konz. Salzsäure erhitzt. Nach mehreren Stunden ist die Reaktion beendet; der entstandene dicke, weiße Krystallbrei wird abgesaugt. Im Filtrat läßt sich Anilin nachweisen. Aus sehr verd. Salzsäure umkrystallisiert, erscheint das Reduktionsprodukt in Form von farblosen Nadeln, die über 300° verkohlen. Der Körper ist identisch mit der durch reduktive Spaltung von Chromotrop 2 R darstellbaren 2-Amino-chromotropsäure⁵⁾.

8-Oxy-1.2-naphthochinon-3.6-disulfonsäure aus 2-Amino-chromotropsäure durch Salpetersäure-Oxydation.

Es wurde nach dem Verfahren von L. Hantower und Täuber (l. c.) gearbeitet. Man erhielt die schon von diesen Autoren beschriebene, in orangegelben Nadeln krystallisierende 8-Oxy-1.2-naphthochinon-3.6-disulfonsäure.

Abbau des Chromlacks zu Chromotrop 2 R.

5 g Chromlack wurden in 200 ccm Eisessig suspendiert und kryst. Natriumacetat im Überschuß zugegeben. Beim Kochen tritt allmählich Lösen unter Rotfärbung ein. Ist fast alles gelöst, dann filtriert man heiß ab und läßt langsam erkalten. Aus dem tiefroten Filtrat krystallisiert reines Chromotrop 2 R in schönen, metallisch grün schimmernden Prismen.

0.1597 g Sbst.: 0.1553 g BaSO₄. — C₁₆H₁₂O₈N₂S₂. Ber. S 13.6. Gef. S 13.36.

Chromlack aus Chromotrop 2 R und Chromalaun.

10 g Chromotrop werden in 1 l Wasser gelöst und dazu die wäßrige Lösung von etwas mehr als 1 Mol. Chromalaun (auf 1 Mol. Chromotrop 2 R berechnet) gegeben. Man filtriert und erhitzt das Filtrat auf dem Wasserbade. Die rote Farbe schlägt bald in violett um, und nach einigen Stunden setzt sich schon Lack ab. Nach etwa 20-stdg. Erhitzen krystallisiert beim Erkalten der schwarzviolette Lack in schönen Nadeln fast quantitativ aus.

Zur Analyse wurde ca. 5 Stdn. bei 170° im Vakuum getrocknet.

0.1199 g Sbst.: 5.6 ccm N (18°, 727 mm). — 0.1314 g Sbst.: 0.1156 g BaSO₄. — 0.1561 g Sbst.: 0.0228 g Cr₂O₃.

C₁₆H₉O₈N₂S₂Cr + 2H₂O. Ber. N 5.5, S 12.5, Cr 10.2.
Gef. „ 5.23, „ 12.08, „ 9.99.

Chromlack aus Chromotrop 2 R und Chromichlorid.

Das Verfahren ist das gleiche wie bei der Anwendung von Chromalaun. Der Chromlack wurde in Form von kleinen, schwarzvioletten Nadeln erhalten. Die Ausbeute betrug 90% d. Th. Es besteht vollständige Identität mit den durch Chromalaun oder Kaliumdichromat dargestellten Lacken.

Zur Analyse wurde 5 Stdn. bei 170° im Vakuum getrocknet.

0.1393 g Sbst.: 6.45 ccm N (18°, 738 mm). — 0.1625 g Sbst.: 0.0235 g Cr₂O₃.
C₁₆H₉O₈N₂S₂Cr + 2H₂O. Ber. N 5.5, Cr 10.2. Gef. N 5.27, Cr 9.91.

⁵⁾ Hantower u. Täuber, B. **31**, 2158 [1898].

Chromlack aus 2- α -Naphthalinazo-1.8-dioxy-naphthalin-3.6-disulfonsäure⁶⁾ und Kaliumdichromat bzw. Chromalaun.

Es wird ganz ähnlich verfahren wie bei der Darstellung des Chromlacks von Chromotrop 2 R, nur wird sowohl der Farbstoff, als auch das Dichromat in der doppelten Menge Wasser gelöst, damit die Oxydation unter ganz milden Bedingungen verläuft. Der Chromlack krystallisiert beim Erkalten in Form von schönen, metallisch violett glänzenden Nadeln. Bis auf die mehr nach blau verschobene Lösungsfarbe hat er die gleichen Eigenschaften wie der Lack von Chromotrop 2 R. Ausbeute 20%.

Den gleichen Lack erhält man mit Chromalaun statt Dichromat in 80–90% Ausbeute, wenn man nach der bei der Synthese des Chromlacks von Chromotrop 2 R aus diesem Farbstoff und Chromalaun bereits angegebenen Methode arbeitet. Auch der Abbau zum unveränderten Ausgangsfarbstoff gelingt leicht mit siedendem Eisessig und Natriumacetat; der rote Azofarbstoff krystallisiert mit 85% Ausbeute in Form von schönen, metallisch grün schimmernden Prismen.

Zur Analyse wurde 5 Stdn. bei 200° getrocknet.

0.152 g Sbst.: 0.0208 g Cr₂O₃.

C₂₀H₁₁O₈N₂S₂Cr + 2H₂O. Ber. Cr 9.3. Gef. Cr 9.34.

Chromlack aus Azofuchsin und Chromalaun.

Das Verfahren ist das gleiche wie bei Chromotrop 2 R. Der Lack wird als violettes, krystallines Pulver mit violetter Lösungsfarbe erhalten in einer Ausbeute von 80%. Er ist ebenso stabil wie der Chromlack von Chromotrop 2 R.

0.1099 g Sbst. (5 Stdn. bei 200° getrockn.): 0.0160 g Cr₂O₃.

C₁₈H₉O₈N₂S₂Cr. + 2H₂O. Ber. Cr 10.2. Gef. Cr 9.96.

Chromlack aus 2-Benzolazo-1.8-dioxy-naphthalin-4-sulfonsäure und Chromalaun.

Das Verfahren ist das gleiche wie vorher. Der violette Chromlack ist gegen Wasser beim Erwärmen unbeständig, hydrolysiert leicht unter Umschlag der violetten Farbe nach rot.

Chromlack der 4-Sulfonsäure von Eriochrom blauschwarz B und Chromalaun.

Man löst 5 g des Ausgangsfarbstoffes in etwa 300 ccm heißem Wasser und gibt eine Lösung von etwas mehr als 1 Mol. Chromalaun dazu. Nach 24-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade läßt man langsam erkalten; der Lack scheidet sich in Form eines dunkelgrauvioletten Krystallpulvers ab. Er ist lediglich in heißem Wasser etwas löslich mit tief blauvioletter Farbe. Er ist sehr stabil, auch gegen konz. Mineralsäuren. Mit Alkali schlägt die blaue Lösungsfarbe in violettrot um. Charakteristisch sind 2 scharfe Absorptionsstreifen, die eine leichte Identifizierung ermöglichen.

Chromlack aus Marsrot G und Kaliumdichromat.

5 g Marsrot werden in 1½ l Wasser gelöst und unter fortwährendem Rühren innerhalb 8 Stdn. eine Lösung von 1.1 g Kaliumdichromat in 200 ccm

⁶⁾ Chromotrop 10 B.

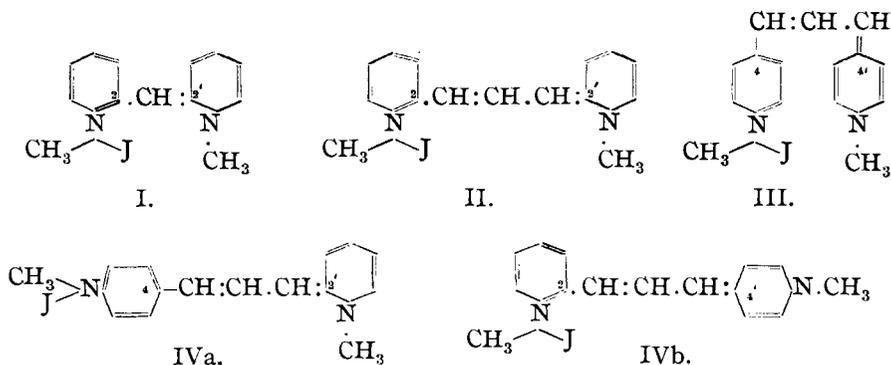
Wasser und ca. 5 ccm Eisessig bei Wasserbad-Temperatur zutropfen gelassen. Hierauf wird die violett gewordene Reaktionslösung bis zu etwa 100 ccm eingeengt. Beim Erkalten scheidet sich der Lack in Form eines blauen Pulvers aus. Er ist bis jetzt noch nicht ganz rein erhalten worden, die blaviolettten Lösungen zeigen im Verhältnis zu jenen aus dem sonst in jeder Hinsicht identischen Chromlack der 4-Sulfonsäure von Eriochrom blauschwarz B mit Chromalaun einen etwas rötlicheren Schimmer. Daß es sich aber nur um eine Verunreinigung handelt, geht klar aus dem spektroskopischen Vergleich der beiden Chromlacke hervor: die aus den 2 charakteristischen scharfen Streifen bestehenden Spektren sind vollkommen identisch.

433. Erich Rosenhauer und Franz Barlet: Über die Synthese von Carbo-pyridin-cyaninen.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 17. September 1929.)

Das Gebiet der als Sensibilisatoren wichtigen Cyaninfarbstoffe ist in neuerer Zeit stark ausgebaut worden; man kennt jetzt neben den frühzeitig aufgefundenen und am meisten bearbeiteten sog. Chino-cyaninen¹⁾, die sich von $\alpha(\gamma)$ -Methyl-chinolinen ableiten, auch noch Indo-cyanine²⁾, Thio-cyanine³⁾ und Oxo-cyanine⁴⁾, die aus α -methyl-substituierten Indolen, Benzthiazolen, Benzoxazolen dargestellt worden sind.



Es fehlen dagegen so gut wie ganz die einfachsten Vertreter aus $\alpha(\gamma)$ -Methyl-pyridinen, α -Methyl-pyrrolen, α -Methyl-thiazolen und α -Methyl-oxazolen. Auffallend ist die Lücke bei den Pyridin-cyaninen. Denn die eng verwandten Chino-cyanine sind die wichtigsten und am längsten bekannten Farbstoffe⁵⁾ vom Cyanin-Typus. Man kennt lediglich ein gelbes

¹⁾ Literatur-Zusammenstellung s. Journ. prakt. Chem. [2] **102**, 63 [1921]; B. **55**, 3293 [1922], **59**, 2356 [1926].

²⁾ W. König, B. **57**, 685 [1924].

³⁾ A. W. Hofmann, B. **20**, 2264 [1887]; W. König, Journ. prakt. Chem. [2] **86**, 171 [1912], **102**, 63 [1921]; O. Fischer, Journ. prakt. Chem. [2] **98**, 212 [1919], **100**, 86 [1920]; Mills, Journ. chem. Soc. London **121**, 455 [1922]; W. König, Journ. prakt. Chem. [2] **109**, 326 [1925].

⁴⁾ W. König, Journ. prakt. Chem. [2] **109**, 328 [1925].

⁵⁾ Williams, Jahresber. Chem. **1856**, 532.