

374. Kurt Brass und Walter Wittenberger: Die Chromverbindungen von Salicylsäure-Azofarbstoffen und von *o*-Methoxybenzoesäure.

[Aus d. Institut für Organ.-chem. Technologie d. Deutsch. Techn. Hochschule, Prag.]
(Eingegangen am 19. August 1935.)

Von den sog. Chromierfarbstoffen und Beizenfarbstoffen, für die vor kurzem von Ch. Courtot und H. Hartman gewisse Gesetzmäßigkeiten ihrer Konstitution zusammengefaßt wurden¹⁾, sowie von ihren innerkomplexen Metallsalzen und über die chemischen Vorgänge bei ihrer praktischen Anwendung, ist verhältnismäßig noch wenig bekannt. Abgesehen von den in den Laboratorien der Industrie ausgeführten Arbeiten²⁾, dürften die in den Abhandlungen von G. T. Morgan und I. D. M. Smith über Restaffinität und Koordination³⁾ enthaltenen Untersuchungen der Chromi- und Kobalti-Lacke der Alizarin-Reihe und von *o*-Oxy- und Salicylsäure-Azofarbstoffen die ersten auf diesem Gebiet veröffentlichten Arbeiten sein. Später reihte sich daran die I. Mitteilung von E. Rosenhauer, W. Wirth und R. Königer über die Farbstoffe vom Chromotrop-Typus⁴⁾.

Wir haben uns nun mit der Frage des Aufbaues jener stabilen Chromlacke beschäftigt, die aus Salicylsäure-Azofarbstoffen entstehen, wenn man ihre Färbungen „nachchromiert“, oder wenn man sie auf mit Chromsalz vorgebeizter Wolle färbt, zwei Verfahren, die sich im Endergebnis nicht unterscheiden. Durch Vorversuche⁵⁾ mit dem aus den Komponenten *m*-Nitranilin und Salicylsäure bestehenden Azofarbstoff (a) haben wir uns zunächst überzeugt, daß beide Verfahren ihren Zweck, nämlich die Verbesserung der Echtheits-Eigenschaften der gewöhnlichen Färbung, in gleichem Maße erreichen, und daß man in beiden Verfahren das Bichromat vollwertig durch Chromisalz ersetzen kann.

Als wir aber von den technischen Vorgängen bzw. von dem System Faser-Farbstoff, zu dem Farbstoff (a) selbst übergingen, fanden wir, daß die Einführung von Chrom in den Farbstoff mit Bichromat allein unmöglich ist und sich nur dann verwirklichen läßt, wenn das Bichromat in Gegenwart eines Reduktionsmittels zur Anwendung gelangt. Es ist ja in der Wolf färberie schon lange bekannt, daß bei der Anwendung von Bichromat allein die Wolle selbst als Reduktionsmittel auftritt, und daß infolgedessen in diesem Fall eine Schädigung der Faser eintreten kann. Deshalb wird in den meisten Vorschriften die Mitverwendung von Milchsäure, Ameisensäure usw. empfohlen, von Stoffen, die als Reduktionsmittel wirken und daher den oxydativen Angriff der Wollsubstanz vereiteln.

Ohne weiteres aber gelang die Einführung des Chroms in den Farbstoff mit Hilfe von Chromisalz. Nachdem die geeigneten Bedingungen ermittelt waren⁵⁾, wurde die Chromverbindung des Farbstoffes (a) mittels Chrom-alauns hergestellt. Zweckmäßig verwendet man dabei einen Über-

¹⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **194**, 1949 [1932]; Bull. Soc. chim. France [4] **51**, 1179 [1932]. Diese Regeln werden allerdings nicht allen Tatsachen gerecht.

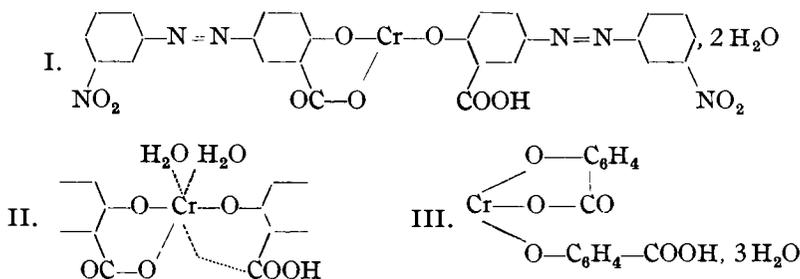
²⁾ K. Albrecht, Ztschr. angew. Chem. **41**, 617 [1928]; s. a. G. Kränzlein, Werden, Sein und Vergehen, Stuttgart 1935, S. 43.

³⁾ Journ. chem. Soc. London **121**, 160, 2866 [1922], **125**, 1731 [1924].

⁴⁾ Ztschr. angew. Chem. **41**, 617 [1928], B. **62**, 2717 [1929].

⁵⁾ Näheres über die Versuche und weiteres Analysen-Material findet sich in der Dissertat. W. Wittenberger, Prag, Dtsch. Techn. Hochschule, 1935.

schoß an Chrom, und zwar auf 1 Salicylsäure-Rest 1 Atom Chrom. Die folgende allgemeine Arbeitsweise ist bei den Versuchen mit diesem und mit anderen Salicylsäure-Azofarbstoffen eingehalten worden: Die reine Farbstoffsäure wird in der theoretischen Menge Natronlauge gelöst und heiß zu der Lösung der entsprechenden Menge Chrom-alun hinzugefügt. Das weitere findet man im Versuchs-Teil. Die rote Chromverbindung ist zusammengesetzt aus 2 Mol. Farbstoff, 1 Atom Chrom und 2 Mol. Wasser. Diese Zusammensetzung ist schon bei 70° unabänderlich und ändert sich auch nicht bis 130°. Sie wird durch die Formelbilder I oder II wiedergegeben.



Die Formel I entspricht dem Aufbau der von G. A. Barbieri schon vor 20 Jahren hergestellten Chromi-salicylsäure⁹⁾ (III), die gleichfalls auf 2 Salicylsäure-Reste 1 Atom Chrom enthält. Wir stellten die Chromi-salicylsäure nach der Abhandlung von Barbieri (die über Reaktionsdauer und Trocknungsart nichts aussagt) dar, fanden aber in ihr nur 2 Mol. Wasser, also den gleichen Wasser-Gehalt, wie in den Chromverbindungen I oder II.

Chromverbindungen der gleichen Zusammensetzung (I oder II) haben wir weiterhin erhalten mit den Azofarbstoffen aus Salicylsäure und den aktiven Komponenten Anilin (Farbstoff b) und *o*-Toluidin (Farbstoff c); stets wird von 2 Salicylsäure-Resten 1 Atom Chrom gebunden, was in der Zusammensetzung der schließlich hergestellten Chromverbindung des Azofarbstoffes aus Salicylsäure und Benzidin (Farbstoff d) seine Bestätigung findet, denn in der letzteren findet sich auf 1 Mol. Farbstoff 1 Atom Chrom.

Das Chrom läßt sich entfernen durch Behandlung der betreffenden Chromverbindung mit siedendem Eisessig, wobei man die unveränderte Farbstoffsäure in sehr guter Ausbeute zurück erhält.

Bei der Herstellung der Chromverbindung des Farbstoffes (b) wurden der Verlauf des Eintrittes des Chrms in die gelbe Farbstoffsäure und seine Abhängigkeit von Temperatur und Zeit verfolgt. Nach 30 Min. und bei gewöhnlicher Temperatur ist der Umsatz so wenig weit fortgeschritten, daß das Reaktionsprodukt (braun) kaum 2% Chrom enthält. In der Siedehitze jedoch ist schon nach ganz kurzer Zeit eine carminrote, labile Vorstufe mit fast 14% Chrom gebildet, nach 1 Stde. enthält der Niederschlag 9.57% Chrom, aber erst nach 3 Stdn. ist die Bildung der hellroten Chrom-Farbstoffverbindung (9.14% Chrom) vollendet.

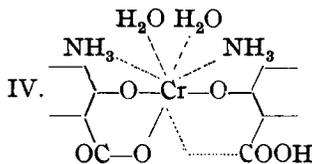
Der Gehalt an Wasser ist an der Chromverbindung von (a) überprüft worden, die sich erst bei 200° zu zersetzen beginnt. Wurde sie bei 190° 4 Stdn.

⁹⁾ Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. [5] 24, I 605 [1915].

erhitzt oder im Vakuum im Laufe von 13 Stdn. auf diese Temperatur allmählich gebracht, so entsprach zwar der Gewichtsverlust dem für 2 Mol. Wasser berechneten von 5.47%, aber der entwässerte Chromlack wies einen um 1—1.5% zu niedrigen Kohlenstoffgehalt auf. Die Entwässerung ist also nicht ohne teilweise Zersetzung der Substanz möglich.

Wir wollten daraufhin die Schwierigkeit der quantitativen Wasser-Bestimmung dadurch überwinden, daß wir versuchten, in der komplexen Chromverbindung II die 2 Mol. Wasser durch 2 Mol. Ammoniak zu ersetzen. Dies gelingt aber nicht, sondern bei der Einwirkung von Ammoniak auf die Chromverbindungen (von a oder von b) tritt Addition von 2 Mol. Ammoniak ein. Das addierte Ammoniak ist sehr fest gebunden. Die Ammoniak-Chromverbindungen lassen sich in der Wärme weder mit verd., noch mit konz. Salzsäure so zerlegen, daß das gesamte Ammoniak im Filtrat auffindbar wäre und die ammoniak-freie Chromverbindung unverändert zurückbleiben würde.

Die unerwartete Ammoniak-Addition nötigt wohl, von der etwas unbestimmten Formulierung I ganz abzusehen und die Chromverbindungen der Salicylsäure-Azofarbstoffe als Komplexverbindungen des koordinativ 6-wertigen Chroms, entsprechend dem Konstitutionsbild II, aufzufassen. Ihre Ammoniak-Additionsverbindungen aber müssen koordinativ 8-wertiges Chrom enthalten. Ihnen ist die allgemeine Formel IV zuzuerteilen. Die Annahme von koordinativ 8-wertigem Chrom findet eine Stütze in den Anschauungen von F. Ephraim, wonach die Koordinationszahl steigt, wenn das anlagernde Atom sich zwischen zwei sehr voluminösen Resten befindet. So z. B. beträgt die Koordinationszahl des Nickelatoms 6, aber Nickelsalze von voluminösen einbasischen Säuren, wie Nickelbenzoat, vermögen 8 oder mehr Neutralteile aufzunehmen⁷⁾. Überdies finden wir das Chrom mit der bemerkenswerten Koordinationszahl 8 auch in den von R. Scholder und R. Pätisch beschriebenen Tetra- und Pentanatriumchromiten⁸⁾, z. B. $(\text{Cr}(\text{OH})_8)_2\text{Na}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.



Wir stellen also fest, daß beim Färben von Salicylsäure-Azofarbstoffen auf mit Hilfe von Bichromat oder Chromisalz gebeizter Wollfaser, oder beim „Nachchromieren“ der gewöhnlichen Wollfärbungen dieser Farbstoffe komplexe Chrom-Farbstoffverbindungen mit koordinativ 6-wertigem Chrom gebildet werden. Diese zeichnen sich durch bedeutende Stabilität aus und bedingen die gute Echtheit solcher Färbungen. Sie besitzen ferner eine tiefere Eigenfarbe, als die Farbstoffe selbst, wodurch sich die Änderung des Tons der Färbung beim Chromieren erklärt.

Für den Chromlack des Farbstoffes (a) haben Morgan und Smith in einer ihrer Untersuchungen⁹⁾ eine wesentlich andere Konstitution aufgestellt, und zwar die eines Dichromi-*m*-nitrobenzol-azosalicylats. Der Unterschied zwischen dieser und der von uns angenommenen Konstitution II besteht darin, daß an dem Aufbau der ersteren auf je 3 Mol. des Farbstoffes

⁷⁾ Anorganische Chemie, 4. Aufl., Leipzig 1929, S. 254; B. 51, 644 [1918].

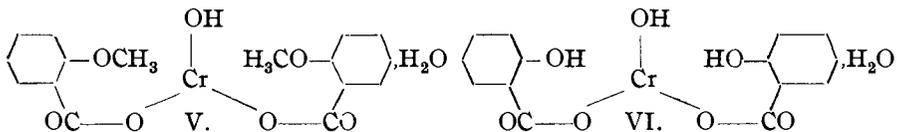
⁸⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 220, 411 [1934].

⁹⁾ Journ. chem. Soc. London 121, 2866 [1922].

2 Atome Chrom (10.8% Chrom) beteiligt sind und das Wasser darin fehlt. Bei der sorgfältigen Wiederholung des Versuches genau nach den Angaben der englischen Chemiker ist folgendes festgestellt worden: Das erhaltene Rohprodukt enthielt 6.6% Chrom. Ihm wird durch erschöpfende Extraktion mit Benzol unveränderter Farbstoff entzogen. Der Rückstand aber enthielt nicht die dem Dichromi-*m*-nitrobenzol-azosalicylat entsprechende Chrommenge, sondern nur 8.1% Chrom, d. i. jene Chrommenge, die unserer Formel II entspricht. Demnach kann die Anschauung von Morgan nicht zurecht bestehen.

Wir haben auch Versuche unternommen, um die Aufgabe kennen zu lernen, die den beiden funktionellen Gruppen der Salicylsäure im Aufbau der Chromkomplexe zufällt. Wären die Hydroxylgruppen oder die Carboxylgruppen an der Bindung des Chroms in der Chrom-Farbstoffverbindung nicht beteiligt, so sollte sich die letztere methylieren lassen, oder es müßte auch gelingen, aus dem Methyläther des Farbstoffes eine komplexe Chromverbindung darzustellen. Solche Versuche sind mit Farbstoff (a) vergeblich angestellt worden. Weder seine Methylierung mit Dimethylsulfat, noch seine Äthylierung mit Äthylbromid¹⁰⁾ sind erreicht worden. Auch dem Versuch, durch Kupplung von *o*-Methoxy-benzoesäure mit diazotiertem *m*-Nitranilin¹¹⁾ zu dem methylierten Farbstoff¹²⁾ zu gelangen, war kein Erfolg beschieden.

Ein einfacheres Modell liegt in der Chromi-salicylsäure (III) vor. Ihre Methylierung ist aber ebensowenig gelungen, da sie durch Diazomethan aufgespalten wird. Dagegen konnten wir durch Einwirkung von Chromalaun auf *o*-Methoxy-benzoesäure eine Chromverbindung der letzteren gewinnen, deren Zusammensetzung bemerkenswerterweise dem Formelbild V entspricht.



Will man von diesem Ergebnis zurückschließen auf den Aufbau der Chromi-salicylsäure von Barbieri (III), so befriedigt dieser natürlich nicht. Denn wenn die *o*-Methoxy-benzoesäure, in der die Hydroxylgruppe inaktiviert ist, die Chromverbindung V zu geben vermag, so spricht dies dafür, daß auch in der Chromi-salicylsäure die 2 Hydroxylgruppen für die Bindung des Chroms nicht benötigt werden, also frei sind, wie es das Formelbild VI darstellt.

Analoge Formelbilder ließen sich auch für die Chromverbindungen der Salicylsäure-Azofarbstoffe aufstellen. Aber dagegen spricht ihre Schwerlöslichkeit in Alkali. Auch ist die Frage unentschieden, ob die Salicylsäure und die Salicylsäure-Azofarbstoffe mit Chromsalzen in der gleichen Weise reagieren, wie *o*-Methoxy-benzoesäure. Wir setzen die Untersuchung fort.

¹⁰⁾ A. Winther, Zusammenstellung, II 1473 [1908].

¹¹⁾ K. H. Meyer, A. 398, 55, 74 [1913]; K. v. Auwers u. F. Michaelis, B. 47, 1275 [1914].

¹²⁾ K. H. Meyer, A. Irschik u. H. Schlösser, B. 47, 1741 [1914]; K. v. Auwers u. K. Borsche, B. 48, 1716 [1915].

Beschreibung der Versuche ⁵⁾.

Chromverbindung des Farbstoffes a (I bzw. II).

Die übliche Darstellung des Farbstoffes¹⁸⁾ erfolgte mit reinsten Chemikalien; mittels Salzsäure wurde aus ihm die Farbstoffsäure in Freiheit gesetzt.

0.2036 g Sbst.: 0.4077 g CO₂, 0.0575 g H₂O. — 0.1466 g Sbst.: 18.75 ccm N (15°, 753 mm).

C₁₃H₉O₆N₃. Ber. C 54.34, H 3.16, N 14.64.

Gef. „ 54.63, „ 3.16, „ 15.02.

5 g (1 Mol.) der chemisch reinen Farbstoffsäure wurden in 35 ccm *n*/₂-Natronlauge (1 Mol.) gelöst, die Lösung, mit 150 ccm Wasser verdünnt, zum Sieden erhitzt und mit der heißen Lösung von 8.7 g Chrom-alaun (1 Atom Cr) in 50 ccm Wasser versetzt. Dabei fiel die gelbe Farbstoffsäure aus. Nun wurde 3 Stdn. im schwachen Sieden erhalten, nach dem Erkalten abgesaugt, mit viel heißem Wasser gewaschen und bei 70° getrocknet. Der pulverige rote Chromlack ist unlöslich in Wasser, verd. Säure und organischen Lösungsmitteln und wenig löslich in verd. Lauge. Er wird von konz. Säuren und Alkalien in der Hitze zerstört. Bei der Einwirkung von wäßrigem Ammoniak verfärbt er sich unter Addition von Ammoniak und wird braun. In der Hitze zersetzt er sich stürmisch und versprühend.

Die Chrom-Bestimmung erfolgt am besten derart, daß man den Chromlack in der Soda-Schmelze aufschließt, diese in Wasser löst, vorsichtig ansäuert, die gelbe Lösung mit Kaliumjodid versetzt und das ausgeschiedene Jod mit *n*/₈₀-Thiosulfat titriert.

0.1855 g Sbst.: 0.3210 g CO₂, 0.0475 g H₂O. — 0.1481 g Sbst.: 16.4 ccm N (15°, 755.5 mm). — 0.1046 g Sbst.: 24.16 ccm *n*/₈₀-Na₂S₂O₃.

C₂₆H₁₆O₁₂N₆Cr. Ber. C 47.33, H 2.90, N 12.75, Cr 7.89.

Gef. „ 47.12, „ 2.85, „ 13.05, „ 8.01.

0.4 g Farbstoffsäure wurden in 2.8 ccm *n*/₂-Natronlauge gelöst, mit einer Lösung von 0.21 g Kaliumbichromat in 25 ccm Wasser versetzt und das ganze 3 Stdn. zum Sieden erhitzt (Cr: Fbst: Na = 1: 1: 1). Die ausgeschiedene gelbe Farbstoffsäure blieb unverändert und hatte kein Chrom aufgenommen. Auch die Verdopplung der Bichromat-Menge und andere Abänderungen⁵⁾ führten zu keiner Chrom-Aufnahme.

0.5 g Farbstoffsäure, gelöst in der nötigen Menge Natronlauge und wieder ausgefällt mit verd. Schwefelsäure, dann mit 0.26 g Kaliumbichromat und 0.35 g Milchsäure (entsprechend der Reduktion von 0.26 g K₂Cr₂O₇ zu Chromisalz) versetzt, 3 Stdn. Siedetemperatur. Der entstehende rote Niederschlag war der Chromlack.

0.0982 g Sbst.: 20.57 ccm *n*/₈₀-Na₂S₂O₃. — Ber. Cr 7.89. Gef. Cr 7.46.

Entwässerung: 0.8726 g des reinen Chromlacks wurden im Trockenschrank auf 190° erhitzt und von Zeit zu Zeit die Gewichts-Abnahme ermittelt: Nach 1½ Stdn. 0.0377 g = 4.32%, nach 2½ Stdn. 0.0432 g = 4.95%, nach 3½ Stdn. 0.0462 g = 5.29%, nach 4 Stdn. 0.0462 g = 5.29% (2 Mol. H₂O = 5.47%).

Die Analyse des entwässerten Endproduktes zeigt, daß eine teilweise Zersetzung des Moleküls eingetreten war: C 48.45, H 2.58, Cr 8.73.

Der folgende Versuch wurde mit 1.2311 g Sbst. in einem starkwandigen Reagensglas bei 190° (Ölbad) im Vakuum ausgeführt und auf 13 Stdn. ausgedehnt:

¹⁸⁾ R. Möhlau u. H. Th. Bucherer, Farbenchemisches Praktikum, Leipzig, 1908, S. 143. Für die notwendigen Vorversuche stand uns ein Farbstoff a von der I.-G. Farbenindustrie A.-G., Werk Leverkusen, zur Verfügung, für dessen Überlassung wir auch an dieser Stelle vielmals danken.

Badtemp.	Zeit in Stdn.	Gewichtsverlust
130°	3	0.0257 g
135°	6	0.0269 g
160°	7	0.0299 g
160°	9	0.0336 g
185°	11	0.0495 g
190°	13	0.0673 = 5.47%

Die Analyse des Endproduktes läßt an den Kohlenstoffwerten noch immer eine teilweise Zersetzung erkennen: C 48.97, H 2.48, Cr 8.73.

Einwirkung von Ammoniak: In ein weites, dickwandiges Reagenrohr, das 1 g des Chromlacks enthielt und mit Kohlensäure-Äther-Schnee gekühlt war, wurde Ammoniak eingeleitet, das sich nach einiger Zeit verflüssigte. Ungefähr 1 Stde. blieb die Substanz in dem flüssigen Ammoniak. Hierauf ließ man bei gewöhnlicher Temperatur das Ammoniak verdampfen. Der braune Rückstand wurde bei 40° so lange getrocknet, bis freies Ammoniak nicht mehr nachweisbar war.

0.2067 g Sbst.: 0.3436 g CO₂, 0.0712 g H₂O. — 0.1006 g Sbst.: 21.71 ccm n/50-Na₂S₂O₃. — 0.3894 g Sbst.: 11.73 ccm n/10-H₂SO₄.

C₂₆H₂₆O₁₂N₈Cr. Ber. C 45.00, H 3.72, Cr 7.50, NH₃ 4.91.
Gef. „ 45.35, „ 3.85, „ 7.48, „ 5.02.

Spaltung: 1.24 g Chromlack, 40 ccm Eisessig, 3 g kryst. Natriumacetat, 2 Stdn. schwaches Sieden. Wird dann die klare, grünbraune Lösung nach dem Erkalten mit 100 ccm Wasser verdünnt, so fällt ein gelber Niederschlag aus. Abfiltriert, heiß gewaschen und bei 85° getrocknet, zeigt er die Eigenschaften der Farbstoffsäure. Ausbeute 1.02 g (94.4% d. Th.).

0.1834 g Sbst.: 0.3646 g CO₂, 0.0530 g H₂O.

C₁₃H₉O₆N₃. Ber. C 54.34, H 3.16. Gef. C 54.24, H 3.23.

Chromverbindung des Farbstoffes b.

5 g des durch Umfällen seiner alkalischen Lösung mit Säure gereinigten Farbstoffes b¹⁴) in 41.5 ccm n/2-Natronlauge lösen, mit 150 ccm Wasser verdünnen, zum Sieden erhitzen und mit der heißen Lösung von 10.3 g Chromalaun in 50 ccm Wasser versetzen. (Cr : Fbst : Na = 1 : 1 : 1.) Der gelbe Niederschlag wurde beim Kochen sehr bald tiefrot, hellte sich aber bei 3-stdg. Kochdauer allmählich etwas auf. Trocknen bei 70°. Das rote Pulver ist unlöslich in Wasser, verd. Säuren und Alkalien, sowie in organischen Lösungsmitteln. Löslich in heißer Natronlauge und heißer konz. Säure unter Zerstörung.

0.2005 g Sbst.: 0.4004 g CO₂, 0.0655 g H₂O. — 0.1000 g Sbst.: 26.35 ccm n/50-Na₂S₂O₃.

C₂₆H₂₁O₈N₄Cr. Ber. C 54.81, H 3.72, Cr 9.14.
Gef. „ 54.48, „ 3.66, „ 9.14.

Verlauf der Aufnahme des Chroms: Wurden die alkalische Lösung der Farbstoffsäure und die Lösung des Chromalauns in der Kälte zusammengossen und der dabei gebildete gelbe Niederschlag sich selbst überlassen,

¹⁴) Dieser und die Farbstoffe c und d sind uns in entgegenkommendster Weise von der Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel überlassen worden, wofür auch an dieser Stelle der beste Dank ausgesprochen wird.

so war er nach $\frac{1}{2}$ Stde. braun geworden. Trocknen bei 70° führte ihn in ein matt carminrotes Pulver über.

0.0995 g Sbst.: 5.43 ccm n_{150} - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ = 1.89 % Cr.

Wurden die heißen Lösungen vereinigt, dann kurz aufgeköcht und nach dem Erkalten filtriert, so erhielt man nach dem Trocknen eine leuchtend carminrote Chromverbindung.

0.1002 g Sbst.: 40.40 ccm n_{150} - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ = 13.97 % Cr.

Genau ebenso, aber 1 Stde. sieden. Der Chromlack ist hellrot.

0.1036 g Sbst.: 28.60 ccm n_{150} - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ = 9.57 % Cr.

3 Stdn. Sieden führt zum oben beschriebenen Chromlack mit 9.14 % Cr.

Einwirkung von Ammoniak: Versuchs-Anordnung und Ausführung so wie zu der Herstellung des Ammoniak-Chromlacks des Farbstoffes a. Das Additionsprodukt ist braun.

0.2003 g Sbst.: 0.3778 g CO_2 , 0.0802 g H_2O . — 0.0999 g Sbst.: 25.68 ccm n_{150} - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, — 0.4049 g Sbst.: 12.47 ccm n_{10} - H_2SO_4 .

$\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{O}_8\text{N}_4\text{Cr}$. Ber. C 51.72, H 4.51, Cr 8.62, NH_3 5.64.

Gef. ,, 51.46, ,, 4.48, ,, 8.91, ,, 5.25.

Chromverbindung des Farbstoffes c.

5 g durch Umfällen gereinigter Farbstoff in 39.1 ccm $n_{1/2}$ -Natronlauge gelöst, 200 ccm Wasser, 9.7 g Chrom-alaun in 50 ccm Wasser (Cr : Fbst : Na = 1 : 1 : 1). 3 Stdn. Sieden. Trocknen bei 70° . Der Chromlack ist hellbraun und seine sonstigen Eigenschaften sind die gleichen wie die der früher beschriebenen Chromverbindungen.

0.1986 g Sbst.: 0.4074 g CO_2 , 0.0751 g H_2O . — 0.1008 g Sbst.: 25.05 ccm n_{150} - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

$\text{C}_{28}\text{H}_{23}\text{O}_8\text{N}_4\text{Cr}$. Ber. C 56.26, H 4.22, Cr 8.71.

Gef. ,, 55.96, ,, 4.23, ,, 8.62.

Chromverbindung des Farbstoffes d.

1 g des umgefällten Farbstoffs in 12 ccm $n_{1/2}$ -Natronlauge (Überschuß wegen der geringen Löslichkeit) und 200 ccm Wasser in der Hitze gelöst, versetzt mit der Lösung von 1.8 g Chrom-alaun in 50 ccm Wasser (Cr : Fbst : Na = 2 : 1 : 3). 3 Stdn. Sieden. Der anfangs hellbraune Chromlack wird dabei dunkelbraun. Trocknen bei 70° . Die gleichen Eigenschaften finden sich wieder.

0.2027 g Sbst.: 0.4067 g CO_2 , 0.0582 g H_2O . — 0.1988 g Sbst.: 17.8 ccm N (17° , 750 mm). — 0.1019 g Sbst.: 27.40 ccm n_{150} - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

$\text{C}_{28}\text{H}_{19}\text{O}_8\text{N}_4\text{Cr}$. Ber. C 55.01, H 3.37, N 9.84, Cr 9.20.

Gef. ,, 54.74, ,, 3.21, ,, 10.40, ,, 9.32.

Chromlack des Farbstoffes a nach Morgan und Smith⁹⁾.

4.3 g (3 Mol.) des Azofarbstoffes a in 15 ccm n -Natronlauge und 25 ccm Wasser in der Siedehitze gelöst. Die Lösung von 2.5 g Chromalaun (= 0.26 g Cr = 1 Atom Cr) in 35 ccm Wasser zugefügt. In der grünen Lösung erscheint ein hellgelber Niederschlag, der beim Kochen ($2\frac{1}{2}$ Stdn.) eine rote Farbe annimmt, während die Lösung hellgelb wird. Mit heißem Wasser sorgfältig waschen. Ausbeute 3.9 g.

0.1008 g Sbst.: 19.17 ccm n_{150} - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ = 6.59 %

Da das Filtrat nicht mehr grün war, konnte angenommen werden, daß der Farbstoff sämtliches Chrom gebunden hatte. Waren also in 3.9 g Endprodukt 0.26 g Chrom enthalten, so ergibt dies einen Chromgehalt von 6.67% in völliger Übereinstimmung mit dem tatsächlich gefundenen Wert.

3 g der oben erhaltenen Substanz wurden nun mit Benzol 40 Stdn. extrahiert. Danach betrug der rote Rückstand 2.35 g, während sich in der gelben Benzol-Lösung 0.5 g eines gelben Stoffes abgesetzt hatten, der als unveränderter Farbstoff a erkannt wurde.

0.1030 g Rückstand: 24.09 ccm n_{150} - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ = 8.11% Cr.

Chromi-salicylsäure nach Barbieri⁶⁾ (II bzw. VI).

In einer Porzellanschale wird eine Lösung von 3.75 g Chrom-alaun in 95 ccm Wasser zum Sieden erhitzt, mit 3 g Salicylsäure versetzt und allmählich eine Lösung von 1.15 g Soda in wenig Wasser unter ständigem Rühren zugefügt (Cr: Salicylsäure: Na = 1:3:3). Die Flüssigkeit wird 20 Min.¹⁵⁾ im Sieden erhalten. Der graue Niederschlag wird mit viel heißem Wasser und schließlich mit Alkohol gewaschen. Weitere Angaben fehlen. Daher trockneten wir die Chrom-salicylsäure bei 70°. Sie bildet ein graues Pulver von unbestimmtem Farbton. Nach Barbieri ist die Verbindung gelb (gialla).

0.1923 g Sbst.: 0.3275 g CO_2 , 0.0609 g H_2O . — 0.0974 g Sbst.: 39.80 ccm n_{150} - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.
 $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_8\text{Cr}$. Ber. C 46.52, H 3.62, Cr 14.40.
 Gef. „ 46.46, „ 3.54, „ 14.17.

Die Verbindung ist in Soda und kalter Lauge mit grüner, in Ammoniak mit violetter Farbe löslich, in organischen Lösungsmitteln unlöslich. Mit heißer verd. Lauge erhält man eine grüne Lösung, aus der jedoch die Chromi-salicylsäure nicht mehr mit Säure ausgefällt werden kann.

Chromverbindung der *o*-Methoxy-benzoessäure (V).

Im allgemeinen sind die gleichen Reaktions-Bedingungen eingehalten worden, wie bei der Herstellung der Chromverbindung des Farbstoffes a. Nur wurde an Stelle von Natronlauge zum Abstumpfen Soda verwendet. Zu der siedenden Lösung von 2 g Chrom-alaun in 60 ccm Wasser setzte man 1 g *o*-Methoxy-benzoessäure und dann 0.4 g calc. Soda (Cr: Säure: Na = 0.6:1:1.1). Das Reaktionsgemisch, das alsbald einen Niederschlag fallen ließ, blieb über Nacht stehen. Mit heißem Wasser sorgfältig waschen, bei 70° trocknen. Graugrünes Pulver.

0.2001 g Sbst.: 0.3643 g CO_2 , 0.0745 g H_2O . — 0.2001 g Sbst.: 0.2371 g AgJ. — 0.0960 g Sbst.: 36.43 ccm n_{150} - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_6(\text{OCH}_3)_2\text{Cr}$. Ber. C 49.34, H 4.40, OCH_3 15.94, Cr 13.36.
 Gef. „ 49.67, „ 4.17, „ 15.64, „ 13.16.

In verd. Alkali, in wäßrigem Ammoniak und in verd. Säure unlöslich, in Sodalösung fast unlöslich. Erhitzt man mit verd. Alkali, so erhält man eine grüne Lösung, aus der aber Säure nichts mehr ausfällt. Ganz wenig löslich ist die Verbindung in Alkohol und Aceton, unlöslich in Benzol.

¹⁵⁾ Diese Zeit wählten wir willkürlich, denn Barbieri schreibt keine vor.