

ein D-Digitalosid des Digitoxigenins darstellt. Aus den Drehungswerten ergibt sich eine β -glykosidische Verknüpfung der zwei Komponenten.

Nach Acetolyse von Odorotriosid-G-octacetat (IV) mit ZnCl_2 in Acetanhydrid liess sich α -Octacetylgentiobiose (I) isolieren. Daraus lässt sich die Konstitution des Odorotriosids G (II) bis auf die Verknüpfungsart zwischen der mittleren Glucose und dem Digitalose-Rest ableiten.

Energische saure Hydrolyse des Odorosid-H-monoacetats (X) mit HCl in wässriger Essigsäure gab neben D-Digitalose ein Gemisch verschiedener, teilweise acetylierter Anhydro-digitoxigenine, aus dem sich vier Kristallisate isolieren liessen. Eines (Nr. AR6K) war möglicherweise nicht ganz reines β -Anhydro-digitoxigenin-acetat (XV). Das zweite (Nr. AR 15) dürfte mit α -Anhydro-digitoxigenin (XX) identisch gewesen sein. Das dritte (Nr. AR 17) war dem bekannten β -Anhydro-digitoxigenin (XIV) sehr ähnlich, zeigte aber eine stärker negative Drehung. Obwohl die Reinheit nicht ganz sicher ist, nennen wir dieses Produkt vorläufig „ γ -Anhydro-digitoxigenin“. Das vierte Kristallisat (AR 14) besass ebenfalls die Formel $\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{O}_3$ und gab ein gut krist. Acetat $\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{O}_4$. Es unterschied sich von den bekannten Anhydro-digitoxigeninen XIV und XX hauptsächlich durch seine starke Rechtsdrehung. Wir nennen den Stoff vorläufig δ -Anhydro-digitoxigenin.

Pharmazeutische Anstalt
und Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel.

89. Über die Zusammensetzung der beim Chromieren sulfonsäuregruppenhaltiger o,o'-Dioxy- und o-Oxy-o'-carboxy- azofarbstoffe mit Ammonium-salicylato-chromiaten entstehenden Chromkomplexfarbstoffe

von Guido Schetty.

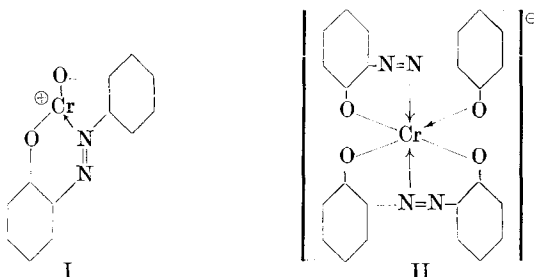
(13. II. 52.)

Einleitung und Problemstellung.

Eine grosse Zahl von Patenten¹⁾ beschreibt die Darstellung verschiedenartigster chromhaltiger Farbstoffe. Die technisch wichtigsten Vertreter leiten sich von o,o'-Dioxy-, o-Oxy-o'-carboxy- und o-Oxy-o'-amino-azofarbstoffen ab. Die wasserlöslichen Chromkomplexe aus diesen Farbstoffen spielen eine hervorragende Rolle als Wollfarbstoffe (Neolanfarbstoffe der *Ciba*, Palatinechtfarbstoffe der *I.G. Farben-*

¹⁾ Aufzählung der grundlegenden Patente: *Th. Grauer*, Diss. ETH., Zürich 1945.

industrie), während eine Anzahl von wasserunlöslichen Komplexen als esterlösliche Lackfarbstoffe dienen. Über die Konstitution solcher Chromkomplexe ist schon mehrfach publiziert worden¹). Es ist nicht der Sinn der vorliegenden Arbeit, auf alle jene Arbeiten einzutreten. Wir begnügen uns mit der Feststellung, dass *o,o'*-Dioxy-azofarbstoffe im Prinzip zwei Typen von Chromkomplexen ausbilden können. Der eine enthält 1 Atom Chrom pro chromierbare Gruppe (Formel I), der andere enthält in 2 Farbstoffmolekeln 1 Atom Chrom (Formel II).



Die Bildung des einen oder anderen Typs hängt vorwiegend von der Chromierungsmethode, aber auch von der Farbstoffkonstitution ab.

Mit diesen zwei Typen sind aber die konstitutionellen Möglichkeiten nicht erschöpft. So sind auch Chromkomplexe von *o,o'*-Dioxy-azofarbstoffen bekannt geworden, die auf 3 Molekeln Farbstoff 2 Atome Chrom enthalten²). Beim Chromieren mit Chromformiat ist auch der Eintritt des Formiatrestes in den Komplex beobachtet worden³). Amine wie Ammoniak und Pyridin haben in gewissen Fällen die Möglichkeit, sich kovalent an das Chromatom anzulagern³). Die färberischen Eigenschaften von Farbstoff-Chromkomplexen, wie die Löslichkeit, das Egalisierungsvermögen, der Farbton usw., hängen weitgehend von der Feinstruktur des Komplexes ab.

DRP. 741462 (*Geigy*) beschreibt ein Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichen Chromkomplexen, darin bestehend, dass wasserunlösliche, sulfonsäuregruppenfreie Farbstoffe mit Alkalisalzen von Chromsalicylsäuren, wie sie *Barbieri*⁴) beschrieben hat, umgesetzt werden. Die wasserlöslichen Komplexe, die neben einem wasserunlöslichen Anteil (vom Typus der Formel II) entstehen, sind im Prinzip aus 1 Molekel Farbstoff, 1 Atom Chrom und 1 Molekel Salicylsäure aufgebaut⁵). Je nach der Konstitution des metallisierbaren

¹) Vgl. dazu zusammenfassender Bericht: *H. Pfützner*, *Angew. Ch.* **62**, 242 (1950).

²) DRP. 455277, *Frld.* **16**, 965; DRP. 489301, *Frld.* **16**, 978. *Dr. Krzikalla*, Über Chromkomplexfarbstoffe. 11. Wissenschaftliche Ako. (21. Juni 1937).

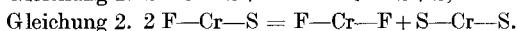
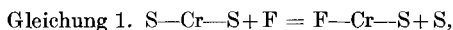
³) *Dr. Eistert*, Zur Kenntnis der Metallkomplexe von Azofarbstoffen. 11. Wissenschaftliche Ako. (25. Mai 1937).

⁴) *Atti della Reale Accademia dei Lincei* **24** (5), 605 (1915).

⁵) Über diese von *O. Schmid* in unseren Laboratorien entdeckten Komplexe ist noch nicht publiziert worden.

Farbstoffes und der Menge des Chromiermittels entstehen mehr unlösliche oder aber wasserlösliche, salicylsäurehaltige Chromkomplexe.

Die Chromierungen verlaufen wahrscheinlich im Sinne der symbolischen Gleichungen 1 und 2:



(S = Salicylsäure, F = Farbstoff.)

Die Gleichungen besitzen bis zu einem gewissen Grad Gleichgewichtscharakter, denn bei Verwendung eines Überschusses an chromsalicylsaurem Alkali erhöht sich der wasserlösliche Anteil. Dass die Chromierung unbedingt über die Gleichung 1 führt, wird durch die Tatsache erhärtet, dass beim Einsatz von nur $\frac{1}{2}$ Atom Chrom pro Molekel Farbstoff (ein Verfahren, das die *Ciba* zur Darstellung von sulfonsäuregruppenfreien Chromkomplexen vom Typus II patentiert hat¹⁾) vor Abschluss der Chromierung Komplexe der Formel F—Cr—S neben unchromiertem Farbstoff gefasst werden können²⁾. Dann gelingt es auch, gleichgewichtsmässig solche salicylsäurehaltige Farbstoffe z. B. durch blosses Erhitzen in Kochsalzlösungen im Sinne der Gleichung 2 zu disproportionieren²⁾.

Die Erfahrungen, die im Zuge von Chromierversuchen an sulfonsäuregruppenfreien Farbstoffen gesammelt worden sind, haben ergeben, dass der praktische Wert der chromsalicylsauren Alkalisalze als Chromiermittel darin liegt, wasserschwerlösliche oder gar unlösliche Farbstoffe in Wasser durchchromieren zu können, ohne irgendwelche organische Lösungsmittel, wie sie beispielsweise durch DRP. 479373 (Frdl. **16**, 975) und DRP. 592088 (Frdl. **20**, 1184) vorgeschlagen werden, zu Hilfe nehmen zu müssen. Aus diesem Grunde haben wir die chromsalicylsauren Alkalisalze dann später vorwiegend zur Chromierung von solchen monosulfonsäuregruppenhaltigen Azofarbstoffen herangezogen, in denen die Sulfonsäuregruppe in „Chelatstellung“ (Ortho- oder Peristellung) zur Oxygruppe steht³⁾, und die deshalb besonders schlecht wasserlöslich und schwer chromierbar sind. Farbstoffe dieser Art lassen sich nun teilweise ausschliesslich mit chromsalicylsauren Alkalisalzen durchchromieren, oder aber solche Chromierprodukte haben bessere Wasserlöslichkeit als z. B. solche, die mit sauren Chromiermitteln (wie z. B. Chromformiat) erhalten werden. Solche Komplexe sind der *J. R. Geigy AG.* mit US.P. 2428866, US.P. 2468172 und US.P. 2544068 geschützt.

Es ist die Aufgabe dieser Abhandlung, auf die Zusammensetzung dieser Komplexe einzutreten. In erster Linie interessierte die Frage, ob der Salicylsäurerest in den Farbstoffchromkomplex eintritt, oder ob im Sinne der Gleichung 2 unter Austritt von Salicylatochromiat

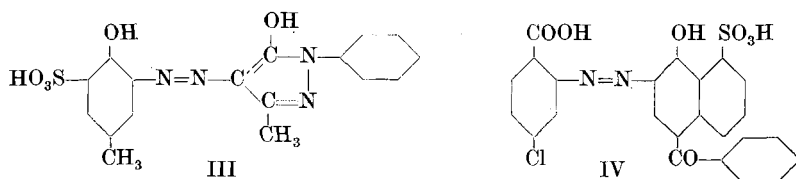
¹⁾ F.P. 953594.

²⁾ Nicht publizierte Beobachtung aus unseren Laboratorien.

³⁾ Vgl. dazu *G. Schetty*, Textil-Rundschau **5**, 401 (1950).

ein „2:1-Komplex“ (Typus II) entsteht. Dann interessierte, ob bei Verwendung von Ammonium-ammino-salicylatochromiats als Chromiermittel kovalent gebundenes Ammoniak im Farbstoffchromkomplex auftritt.

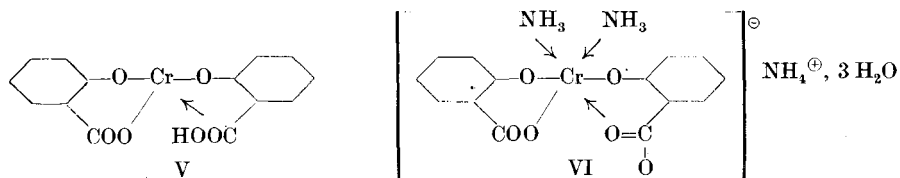
Zur Beantwortung dieser Fragen haben wir sowohl einen o,o'-Dioxy-azofarbstoff III als auch einen o-Oxy-o'-carboxy-azofarbstoff IV mit Ammonium-ammino-salicylatochromiat chromiert und die Chromierprodukte analytisch untersucht.



Eine gewisse Schwierigkeit bereitet die Darstellung von analysenreinen sulfonsäuregruppenhaltigen Chromkomplexfarbstoffen. Die Verwendung von anderen Lösungsmitteln als Wasser zur Reinigung birgt die Gefahr in sich, sekundäre Artefakte auszubilden, die leicht zu Fehlschlüssen führen können. Wie die nachfolgenden Beispiele zeigen, hängt die Untersuchungsmethode bzw. die Darstellung der Analysenpräparate ganz von der Natur des Chromkomplexes (Löslichkeit in Wasser, Stabilität, physikalische Form der salzfreien Präparate usw.) ab.

Die Konstitution der Salicylatochromiate.

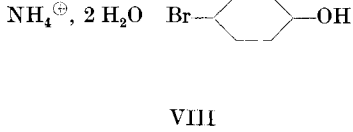
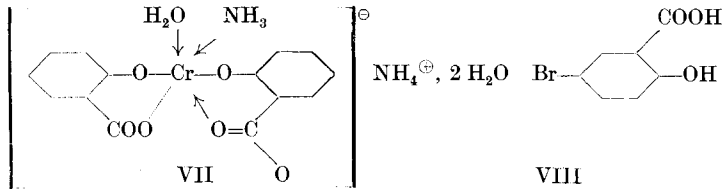
Beim Erhitzen von Chromalaunlösung mit Salicylsäure in Gegenwart von Soda erhielt *Barbieri*¹⁾ einen gelblichen, wasserunlöslichen Niederschlag, welcher sich in Sodalösung mit grüner, in Ammoniak und in Pyridin mit violetter Farbe löste. Diesen Körper erkannte er als Chromsalicylsäure, der er im Prinzip die Formel V gab. Dem Reak-



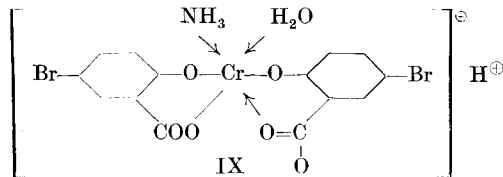
tionsprodukt aus V und überschüssigem Ammoniak kommt die Konstitution eines mit 3 Molekeln Kristallwasser kristallisierenden Ammonium-diammino-salicylatochromiats (VI) zu, welches verhältnismässig schwer wasserlöslich ist und in rosafarbenen, mikroskopisch kleinen Nadelchen kristallisiert. Für unsere Versuche verwendeten wir das gut lösliche Ammonium-ammino-aquo-salicylatochromiat (VII) (im folgenden mit CrSal abgekürzt).

¹⁾ Loc. cit.

Aus unten ersichtlichen Gründen schien es für unsere Untersuchung zweckmässig, einen zu den *Barbieri*'schen Salicylatochromiaten analogen Chromkomplex aus 5-Brom-2-oxy-1-benzoesäure (VIII) darzustellen. Beim Neutralisieren eines Gemisches von Ammoniumbromsalicylat und Chromfluorid mit Ammoniak wird ein Komplex erhalten,



der nach Erhitzen im Vakuum auf 110° aus 2 Molekeln Bromsalicylsäure und je einer Molekel Ammoniak und Wasser zusammengesetzt ist. Der Komplex ist in Wasser unlöslich, in Ammoniak löst er sich spärlich mit violetter Farbe, in verdünnter Natronlauge ist er unter Ammoniakverlust glatt mit grüner Farbe löslich. Offenbar handelt es sich um Ammino-aquo-di-bromsalicylato-chromisäure der Formel IX (im folgenden mit CrBrSal abgekürzt).



Chromkomplexe aus Farbstoff 4-Methyl-2-aminophenol-6-sulfonsäure \rightarrow 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon (III).

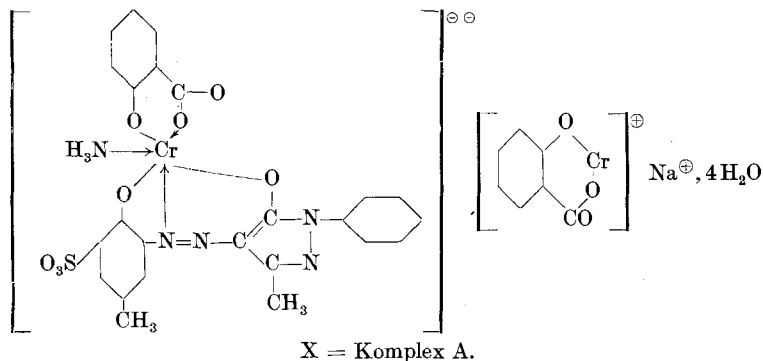
Um einen völlig säurestabilen Chromkomplex aus Farbstoff III und CrSal zu erhalten, müssen mindestens 2 Atome Chrom pro Molekel Farbstoff eingesetzt werden. Völlige Stabilität ist erst nach ca. 20 Std. Siedens erreicht.

Es entsteht dabei ein oranger, feinkristalliner Niederschlag, der beim Umkristallisieren aus destilliertem Wasser in immer schlechterer, gequollenerer Form anfällt und schliesslich nicht mehr filtrierbar ist. Das für unsere Untersuchungen herangezogene Präparat war viermal umkristallisiert. Es war aber, wie die Analysen ergaben, noch nicht völlig salzfrei. Es enthielt ausser Chrom und den durch den Farbstoff eingeführten Elementen Salicylsäure, Natriumionen und Ammoniak, das durch Erhitzen mit Natronlauge abgetrieben und analytisch erfasst werden konnte.

Die Elementaranalysen haben ergeben, dass der Komplex aus 1 Molekel Farbstoff III, 2 Atomen Chrom, 2 Molekeln Salicylsäure, 1 Molekel Ammoniak und 4 Molekeln Wasser¹⁾ aufgebaut ist (Komplex A). Beim Ansäuern einer wässrigen Lösung mit Salzsäure auf eben kongoblaue Reaktion in der Hitze scheidet sich ein rotbrauner

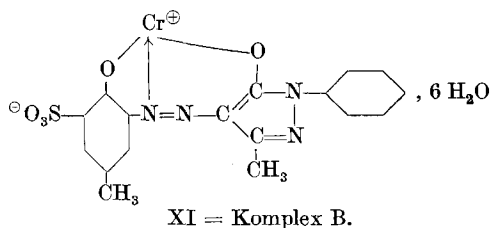
¹⁾ Durch Differenzrechnung ermittelt. Eine direkte Kristallwasserbestimmung ist nicht gelungen, da sich der Farbstoff vor dem Entweichen des Kristallwassers zersetzte.

Niederschlag aus, der nur noch aus 1 Molekel Farbstoff III, 1 Atom Chrom und 6 Molekeln Wasser besteht (Komplex B). Neben diesem Komplex enthält aber die Fällung auch bereits wenig chromfreie Farbsäure III. Beim Erhitzen mit wässriger Oxalsäurelösung wird der Chromkomplex völlig entchromt, und es wird dabei 1 Molekel Salicylsäure abgespalten. Dies Verhalten zeigt, dass sowohl die beiden Chromatome als auch die beiden Salicylsäuremolekeln in völlig ungleicher Bindung verankert sein müssen. Für Komplex A schlagen wir



die Formel X vor. Sie bringt zum Ausdruck, dass ein Teil der Salicylsäure und des Chroms mit dem Farbstoff III als Rest einer zwei-basischen Säure in Ionenbeziehung zu einem einsäurigen Salicylatochromiion und 1 Natriumion steht. Im Prinzip entspricht diese Formulierung einem „2:1-Komplex“ vom Typus II, indem hier ein Farbstoff durch eine Salicylsäure ersetzt ist.

Komplex B ist ein an sich bekannter, zwitterionischer Typus¹⁾ (Typus I). Für ihn kommt nur die Formel XI in Betracht, in welcher allerdings nicht berücksichtigt wird, welcher Anteil des Wassers kovalent an das Chromatom gebunden ist.



Nach diesen Resultaten interessierte die Frage, ob beim Eintritt eines Substituenten in die Salicylsäure das Aufbauprinzip von Komplex A erhalten bleibt, oder ob schon verhältnismässig geringfügige sterische Änderungen das Bauprinzip umzuändern vermögen.

¹⁾ Ender & Müller, *Melliands Textilb.* **19**, 67, 181 (1938).

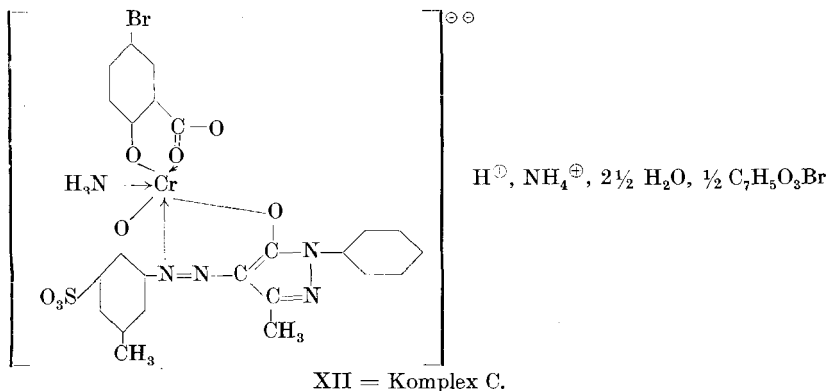
Wir untersuchten deshalb den Komplex, den man durch Chromieren von Farbstoff III mit CrBrSal erhält. Dieser Komplex C ist bedeutend schwerer löslich in Wasser als Komplex A. Die Elementaranalysen stimmen gut auf folgende Zusammensetzung: 1 Molekel Farbstoff III, 1 Atom Chrom, 2 Molekeln Ammoniak, $1\frac{1}{2}$ Molekel Bromsalicylsäure und $2\frac{1}{2}$ Molekeln Wasser. Natriumionen fehlen.

Durch kurzes Erwärmen mit verdünnter Salzsäure entsteht wie aus dem Komplex A der Komplex B (XI) neben wenig chromfreier Farbsäure III.

Beim Umkristallisieren aus wässrigem Alkohol entsteht ein Komplex D, der aus 1 Molekel Farbstoff III, 1 Atom Chrom, 1 Molekel Bromsalicylsäure, 1 Molekel Alkohol, 2 Molekeln Ammoniak und 3 Molekeln Wasser aufgebaut ist.

Die leicht zustande kommende Abspaltung einer halben Molekel Bromsalicylsäure beim Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol lässt vermuten, dass dieser durch Alkohol ersetzbare Teil nicht direkt an das Chromatom gebunden ist, sondern dass er lediglich als Baustein eine sterische Lücke im Kristallgitter ausfüllt, denn die Annahme, ein derart starker Komplexbildner wie die Bromsalicylsäure werde durch einen bedeutend schwächeren Komplexbildner wie Äthylalkohol am Chromatom ersetzt, widerspricht aller Erfahrung.

Der Sitz des Ammoniaks kann nicht ohne weiteres festgestellt werden. Die verhältnismässig geringe Wasserlöslichkeit lässt aber eher auf ein saures Ammoniumsalz der zweibasischen Farbstoff-ammino-bromsalicylato-chromisäure als auf ein Diammoniumsalz der Farbstoff-aquo-bromsalicylato-chromisäure schliessen. Auf Grund obiger Beobachtungen und Überlegungen schlagen wir für den Komplex C die Formel XII vor.



Komplex D ist in bezug auf die innere Sphäre gleich wie XII zu formulieren. In der äusseren Sphäre aber sitzen im Gegensatz zu XII 1 Wasserstoffion, 1 Ammoniumion, 3 Molekel Wasser und 1 Molekel Äthylalkohol.

Der Komplex C ist nach der Formulierung XII im Prinzip wie der Komplex A aufgebaut, sofern der anionische Teil, in welchem der Farbstoff sitzt, in Betracht gezogen wird. Die Unterschiede der beiden Komplexe liegen im kationischen Anteil, in der äusseren Sphäre der Chromkomplexe, und sind wohl auf Aciditätsunterschiede während der Chromierung zurückzuführen. Aus der Leichtigkeit, mit welcher diese Komplexe in den ammoniak- und salicylsäurefreien „1:1-Komplex“ übergehen, darf geschlossen werden, dass im sauren Färbebad der Komplex B auf die Wolle zieht. Dies ist um so wahrscheinlicher, als die Komplexe A und C koloristisch weitgehend mit dem aus Farbstoff III und Chromformiat erhaltenen „1:1-Komplex“ übereinstimmen.

Um weiteren Einblick in die Natur der Komplexe A und C zu erhalten, haben wir versucht, den kationischen Teil durch ein zweiwertiges Kation wie das Barium- oder Plumbo-Ion zu ersetzen. Dabei wäre nämlich aus den Komplexen, A, C und D ein Salz der gleichen Zusammensetzung zu erwarten. Fällungen mit Barium- und Bleisalzen fielen aber gequollen und in kaum filtrierbarer Form an und waren deshalb für analytische Untersuchungen ungeeignet.

Chromkomplexe aus dem Farbstoff 4-Chlor-2-amino-1-benzoesäure \rightarrow 4-Benzoyl-1,8-naphtolsulfonsäure.
(Farbstoff IV.)

Durch Erhitzen des in Wasser kaum löslichen Farbstoffes IV mit CrSal beim Siedepunkt bildet sich eine weinrote Lösung. Daneben bildet sich ein feinkristalliner, bronzierender Niederschlag (Komplex E). Dieser Niederschlag ist unlöslich in Wasser, Alkalien und organischen Lösungsmitteln. Er konnte deshalb für die Analysen nicht gereinigt werden.

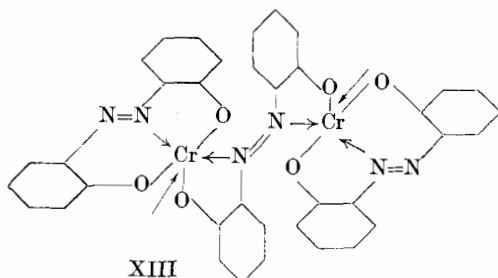
Durch Erhitzen mit wässriger Oxalsäurelösung wird er in chromfreie Farbsäure und ca. 0,3% Salicylsäure zerlegt. Beim Erhitzen mit Natronlauge wird Ammoniak abgespalten, ohne dass der Komplex in Lösung geht. Der geringe Salicylsäuregehalt, welcher weit unter einem ganzzahligen stöchiometrischen Wert liegt, ist vermutlich auf eine in den Kriställchen eingeschlossene Verunreinigung zurückzuführen. Die Elementaranalysen stimmen befriedigend auf folgende Zusammensetzung: 3 Molekeln Farbstoff IV, 2 Atome Chrom, 3 Molekeln Ammoniak und 6 Molekeln Wasser.

Es liegt demnach ein „2:3-Komplex“ vor. Bei der Formulierung solcher Komplexe stösst man auf Schwierigkeiten. *Krzikalla*¹⁾ schlägt für „2:3-Komplexe“ aus o,o'-Dioxy-azofarbstoffen die Formel XIII vor. Im gleichen Sinne könnte der vorliegende o-Oxy-o'-carboxy-azofarbstoff-Chromkomplex formuliert werden.

Diese Formulierung wird aber in unserem Falle der völligen Unlöslichkeit in Wasser, Alkalien und organischen Lösungsmitteln in keiner Weise gerecht. Viel wahrscheinlicher erscheint uns ein Anionen-

¹⁾ Loc. cit.

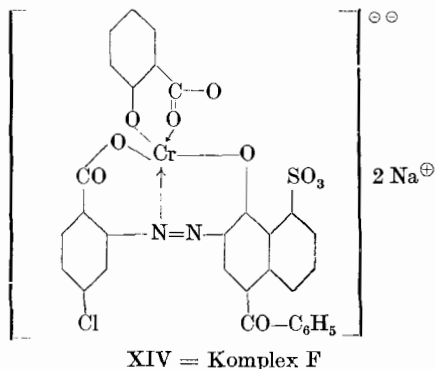
gitter, in welchem jedes Chromatom von drei Farbstoffmolekeln und jede Farbstoffmolekel von zwei Chromatomen umgeben ist. Die Kationen (Ammoniumionen?) und das Wasser sitzen in den Gitterhohlräumen.



Beim Versetzen des weinroten Filtrates mit Kochsalz scheidet sich ein weiterer Komplex (F) aus, der nicht aus Wasser umkristallisiert werden kann. Sobald er nämlich salzarm wird, geht er in eine gequollene Form über. Zudem hat der Komplex die Neigung, in einen unlöslichen Komplex (vermutlich vom Typus Komplex E) überzugehen. Diese Veränderung vollzieht sich schon beim Erhitzen der Lösung und wird besonders durch die Anwesenheit von viel Kochsalz begünstigt.

Für die analytische Untersuchung musste ein salzhaltiges Präparat genügen. Es wurde durch mehrmaliges Lösen in kaltem Wasser und Fällen mit Kochsalz dargestellt. Die durch Elementaranalysen ermittelten Verhältniszahlen sowie die durch quantitativen Aufschluss mit Oxalsäurelösung erhaltene Salicylsäuremenge ergaben folgende Zusammensetzung: 1 Molekel Farbstoff, 1 Atom Chrom und 1 Molekel Salicylsäure. Der Komplex F enthält kein Ammoniak.

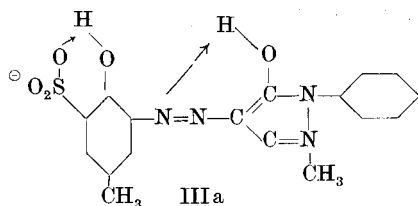
Diese Bausteine lassen sich zwanglos zu einem zweibasischen Farbstoff-salicylatochromiat-ion der Formel XIV zusammenfügen. Naturgemäss ist es hier nicht möglich, wahrscheinlich vorhandenes Kristallwasser und kovalent gebundenes Wasser und die in der äusseren Sphäre sitzenden Natriumionen analytisch zu erfassen.



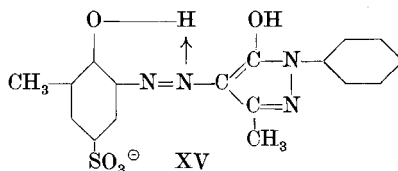
Der Farbstoff IV ist hier demnach analog den Komplexen A und C in ein zweibasisches Farbstoff-salicylato-chromiat eingebaut, nur fehlen diesem im Gegensatz zu A und C kovalent gebundenes Ammoniak oder kationische Ammoniumionen.

Bemerkungen zur Struktur der beschriebenen Chromkomplexe.

Obschon es nicht der Sinn der vorliegenden Abhandlung ist, auf koloristische Fragen einzugehen, müssen wir kurz eine Besprechung gewisser spezifischer Eigenschaften der beschriebenen Komplexe einfügen. In einer Abhandlung „Über Beziehungen zwischen Konstitution von o,o'-Dioxy-azofarbstoffen und Eignung für das Einbadchromierungsverfahren¹⁾“ konnte eine Abhängigkeit zwischen der Eignung eines o,o'-Dioxy-azofarbstoffes und der Armut an hydratisierenden Gruppen nachgewiesen werden. Besonders wurde gezeigt, dass eine in Ortho- oder Peristellung zu einer Oxygruppe stehende Sulfonsäuregruppe durch Chelation an Hydratisierfähigkeit einbüsst, und wie dadurch im Farbstoffverband die Wollaffinität erhöht wird. In den in jenem Zusammenhange diskutierten chromfreien Farbstoffen war es möglich, die kritischen Chelationen nachzuweisen. Chromkomplexe, wie sie oben beschrieben sind, enthalten die Sulfonsäuregruppe in „Chelatstellung“. Sie unterscheiden sich generell sowohl in bezug auf Löslichkeit als auch in bezug auf ihre Affinität zur Wolle von solchen analogen Komplexen, welche die Sulfonsäuregruppe nicht in „Chelatstellung“ enthalten. Beispielsweise ist die Wollaffinität des Komplexes A aus dem Farbstoff III (als Chelatformel IIIa geschrieben) bedeutend grösser als die eines Komplexes, den man aus dem isomeren Farbstoff XV, dessen Sulfonsäuregruppe nicht in „Chelatstellung“ sitzt, durch Chromieren mit CrSal erhält.



Cr-Komplex färbt Wolle rot.



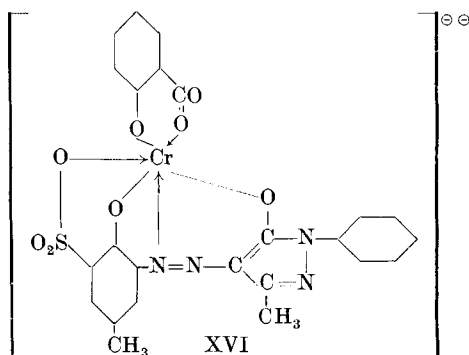
Cr-Komplex färbt Wolle orange.

Die Chromkomplexe vom Typus IIIa manifestieren ihren besonderen Charakter gegenüber Komplexen vom Typus XV durch geringeren Bedarf an Säure beim Färben auf Wolle, dann durch eine ausgesprochene bathochrome Farbverschiebung²⁾ und durch eine gewisse Emp-

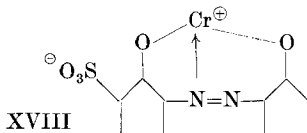
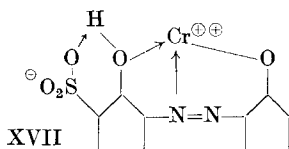
¹⁾ Schetty, loc. cit.

²⁾ Vgl. zur Frage Farbvertiefung und Chelation: P. A. Gyax, Dissertation ETH., Zürich 1950, pag. 36, 39.

findlichkeit der Färbungen gegen Alkali (Farbumschlag in hypsochromem Sinne). Eine weitere Eigenheit der Chromkomplexe vom „Sulfonsäurechelattypus“ ist eine erhöhte Labilität in saurem Medium. Besonders deutlich erscheinen diese Unterschiede in *o,o'*-Dioxyazofarbstoffen, die aus Naphtolsulfonsäuren als Kupplungskomponenten aufgebaut worden sind: hier nehmen die Chromkomplexe aus der 1,8-Naphtolsulfonsäure die skizzierte Sonderstellung ein¹⁾. Diese Gegebenheiten zeigen, dass der an den chromfreien Farbstoffen festgestellte Chelationseinfluss auch in den Chromkomplexen erkannt werden kann. Es ist aber nicht ohne weiteres möglich, diesem Einfluss durch entsprechende Formulierung gerecht zu werden. Die konsequente Durchformulierung von Farbstoff IIIa im Komplex A würde zu einem räumlich kaum denkbaren Anion der Formel XVI führen, zudem wäre für das in Formel X kovalent gebundene Ammoniak im Sinne der Koordinationstheorie kein Platz mehr vorhanden.



Wir schlagen deshalb für Chromkomplexe aus monosulfonsäuregruppenhaltigen *o,o'*-Dioxyazofarbstoffen, welche die Sulfonsäuregruppe in „Chelatstellung“ enthalten, die räumlich mögliche Formel XVII vor. Diese Formel enthält sowohl einen Nebenvalenzring erster



als auch einen solchen zweiter Ordnung, während die konventionelle Formel XVIII zwei Nebenvalenzringe erster Ordnung aufweist. Die neue Formel wird den Eigenschaften dieser Komplextypen weitgehend gerecht: sie erklärt die verhältnismässige Schwerlöslichkeit, bedingt durch geringere Hydrophilie der Sulfonsäuregruppe, und damit auch die besonderen färberischen Eigenschaften (vgl. dazu die

¹⁾ Vgl. Schetty, *Helv.* **31**, 1239 (1948).

oben gemachten Feststellungen). Alkali bewirkt ein Abdissoziieren des zweibindigen Wasserstoffatoms, und das zurückbleibende Phenoxylion verbindet sich heteropolar mit dem Chromatom. Dieser Vorgang entspricht einem Übergang vom Typus XVII in den Typus XVIII. Dabei geht der farbvertiefende Chelatring verloren. Diese hypochrome Alkaliunechtheit sowie alle durch die Chelation der Sulfonsäure bedingten Eigenschaften sind weitgehend von der Natur und der Stellung weiterer in der Farbstoffmolekel sitzender Substituenten abhängig, und es ist verständlich, dass sich Substituenten besonders dann bemerkbar machen, wenn sie in p-Stellung zur kritischen Oxygruppen sitzen.

Experimenteller Teil.

Wir verzichten auf eine Beschreibung der Darstellung des im Prinzip in der Arbeit von *Barbieri* beschriebenen Ammonium-aquo-ammino-di-salicylato-chromiats (CrSal,VII). Für unsere Versuche wurde eine Lösung verwendet, die im Liter 26,0 g Chrom (d. h. 0,5 Mol) in komplex gebundener Form enthielt.

Ammino-aquo-di-brom-salicylato-chromisäure = CrBrSal (IX). 130 g 5-Brom-2-oxy-1-benzoesäure (0,6 Mol) wurden in 150 cm³ heissem Wasser mit 25proz. Ammoniak schwach brillantalkalisch gelöst. In diese Lösung wurde bei 90° eine auf 90° erhitzte Lösung von 0,3 Mol Chromfluorid in 390 cm³ Wasser eingetropfet. Danach wurden innert 10 Min. 54 cm³ 25proz. Ammoniak zugetropft, bis Ammoniakgeruch und brillantalkalische Reaktion stehenblieben, dann wurde noch 1/4 Std. bei 90° gerührt. Es bildete sich eine dunkelgrüne Lösung, die nach Erkalten auf 900 cm³ gestellt wurde. Schon nach ca. 2 Std. Stehen schied sich ein voluminöser, bräunlichgrauer Niederschlag aus. Für die Chromierungen wurde diese Suspension verwendet. In einem weiteren Versuch wurde der Niederschlag nach Stehen über Nacht abfiltriert, mit 500 cm³ Wasser gewaschen, bis das Filtrat farblos abließ, in 300 cm³ siedendem Wasser verrührt, heiss filtriert, mit 100 cm³ heissem Wasser ausgewaschen und dann im Vakuum 20 Std. bei 100–110° getrocknet. Graugrünes Pulver.

C ₁₄ H ₁₂ O ₇ NBr ₂ Cr	Ber. Br-Salicylsäure	83,6	Br	30,9	Cr	10,0	NH ₃	3,29%
	Gef. „ „	82,9 ¹⁾	„	29,2	„	9,86	„	3,50%

Chromkomplexe aus Farbstoff 4-Methyl-2-aminophenol-6-sulfonsäure → 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon (Farbstoff III). Komplex A (X). 0,1 Mol Farbstoff (erhalten durch sodaalkalische Kupplung) wurden in 1200 cm³ Wasser mit 0,2 Mol CrSal-Lösung (400 cm³) 22 Std. am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Dabei schied sich ein oranger, feinkristalliner Körper aus. Bei 80° wurde mit 12% des Volumens an Kochsalz versetzt und nach Erkalten filtriert. Ausbeute nach Trocknen 120 g. Danach wurde unter Zuhilfenahme von Kieselgur als Klärungsmittel viermal aus dest. Wasser umkristallisiert und 22 Std. im Vakuum bei 130–140° getrocknet. Braunrotes, etwas hygroskopisches Pulver. Enthielt noch Spuren Chlorionen.

C ₃₁ H ₃₂ O ₁₅ N ₅ SNaCr ₂	Ber. C	42,6	H	3,69	N	8,02	NH ₃	1,95	Cr	11,9%
	Gef. „	42,8	„	3,74	„	8,00	„	1,70	„	12,2%
	Ber. Salicylsäure	15,8 ¹⁾	Verbrennungsrückstand	25,6% ²⁾						
	Gef. „	13,8	„	„						28,2%

¹⁾ Bestimmt durch Ausäthern nach Erhitzen von 10 g Subst. mit 20 g Oxalsäure in 200 cm³ Wasser während 24 Std.

²⁾ Bestehend aus Cr₂O₃ + 1/2 Na₂SO₄. Durch Subtraktion des gefundenen Cr₂O₃ vom gefundenen Verbrennungsrückstand werden 10,4% Na₂SO₄ erhalten, was einem Gehalt von 3,37% Na entspricht (ber. Na 2,63%). Der zu hohe Wert ist auf adsorbiertes Kochsalz zurückzuführen.

Komplex B (XI). 12 g des rohen Komplexes A wurden in 400 cm³ heissem Wasser gelöst und nach Zugabe von Kieselgur filtriert. Die klare Lösung wurde bei 80° mit 6,5 cm³ konz. Salzsäure kongoblau gestellt. Dabei fiel ein braunroter Niederschlag aus, der noch heiss filtriert, mit 500 cm³ heissem Wasser ausgewaschen und 18 Std. bei 80—90° getrocknet wurde. Trocken: 5,2 g braunrotes Pulver. Die ersten Auszüge beim fraktionierten Färben auf Wolle zeigten chromfreie Farbsäure an (vgl. zu niedriger Chromgehalt).

$C_{17}H_{13}O_5N_4SCr,6H_2O$	Ber. C 37,4	H 4,62	N 10,28	Cr 9,54%
	Gef. „ 37,4	„ 5,04	„ 9,99	„ 8,87%

Komplex C (XII). 0,1 Mol Farbstoff III wurden in 1000 cm³ Wasser mit 0,2 Mol der Suspension von CrBrSal (600 cm³) 24 Std. unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach vorübergehender Auflösung bildete sich eine orange, feinkristalline Ausscheidung, die bei 40° abfiltriert wurde. Die einzelnen Kristalle hatten eine Grösse von ca. 0,1 μ . Der Komplex war sehr schwer löslich in heissem Wasser. Beim Erkalten einer wässrigen Lösung fiel er gequollen und vollkommen unfiltrierbar aus. Zur Reinigung wurde deshalb der noch feuchte Komplex in 250 cm³ Wasser von 80° angeteigt, filtriert und unter der Spindelpresse gepresst. Das Filtrat enthielt nur noch wenig, der Komplex noch Spuren von Chlorionen (herrührend von der Farbstoffkupplung). Eine weitere Reinigung durch Anschlammern in Wasser war unmöglich, denn der Komplex ging dabei in eine unfiltrierbare Suspension kleinster Teilchen über. Getrocknet wurde bei 80—90°. 45 g braun-oranges Pulver.

$C_{24}H_{24}O_6N_6SBrCr,2\frac{1}{2}H_2O,\frac{1}{2}C_7H_5O_2Br$	Ber. C 39,3	H 3,78	N 10,0	NH ₃ 4,06	Br 14,3	Cr 6,19%
	Gef. „ 39,3	„ 4,19	„ 10,1	„ 4,10	„ 14,2	„ 6,24%

Komplex D. Nach der Chromierung, die wie bei Komplex C durchgeführt worden war, wurde der ausgeschiedene Komplex abfiltriert, mit 200 cm³ kaltem Wasser gewaschen, dann in einer Mischung von 250 cm³ Äthylalkohol und 250 cm³ Wasser heiss gelöst; die Lösung wurde filtriert und auf 300 cm³ eingengt. Beim Erkalten schied sich der Komplex feinkristallinisch aus. Er wurde in einer siedend heissen Mischung von 100 cm³ Wasser und 100 cm³ Alkohol aufgenommen, auf 130 cm³ eingengt, nach Erkalten filtriert und 21 Std. im Vakuum bei 130—140° getrocknet. 22 g braunrotes Pulver.

$C_{26}H_{36}O_{12}N_6SBrCr$	Ber. C 39,6	H 4,60	N 10,7	NH ₃ 4,32	Br 10,1%
	Gef. „ 39,8	„ 4,69	„ 10,8	„ 4,38	„ 9,6%
	Ber. Cr 6,60	Cr ₂ O ₃	9,64%		
	Gef. „ 6,65	Rückstand	11,6%		

Komplex B (XI) aus Komplex C. 10 g Chromkomplex C wurden in 200 cm³ Wasser von 80° angeschlammert und mit 5 cm³ konz. Salzsäure kongoblau gemacht; der ausgefallene Niederschlag wurde heiss abfiltriert und mit warmem Wasser neutral gewaschen. Im Filtrat kristallisierten 2,15 g Bromsalicylsäure aus (Theorie 3,89 g). Der Komplex enthielt noch eingeschlossene Bromsalicylsäure. Zu deren Entfernung wurde er in 200 cm³ Wasser aufgeköcht, heiss filtriert, mit 150 cm³ siedend heissem Wasser gewaschen und bei 80—90° getrocknet. 5,8 g braunoranges Pulver (Theorie 6,5 g).

$C_{17}H_{13}O_5N_4SCr,6H_2O$	Ber. N 10,3	Cr 9,54%	Gef. N 10,3	Cr 9,18%
-------------------------------	-------------	----------	-------------	----------

Chromkomplexe aus Farbstoff 4-Chlor-2-amino-1-benzoesäure \rightarrow 4-Benzoyl-1,8-naphtolsulfonsäure (IV): Komplex E. Der aus 0,1 Mol diazotierter 4-Chlor-2-amino-1-benzoesäure durch sodaalkalische Kupplung erhaltene, scharlachrote Farbstoff wurde in 1500 cm³ Wasser mit 0,12 Mol CrSal-Lösung (240 cm³) 22 Std. rückfliessend zum Sieden erhitzt. Es bildete sich eine tief weinrote Lösung und ein feinkristalliner, bronzierender Niederschlag, welcher heiss abfiltriert wurde. Das Filtrat, das den Komplex F enthielt, wurde abgetrennt (Aufarbeitung siehe unten) und der Niederschlag mit insgesamt 800 cm³ siedend heissem Wasser ausgewaschen und 22 Std. bei

130° im Vakuum getrocknet. 23,9 g rotbraunes Pulver (40% der Theorie bezogen auf Chloraminobenzoesäure).

$C_{72}H_{60}O_{27}N_9S_3Cl_3Cr_2$	Ber. C 48,3	H 3,38	N 7,05	NH_3 2,86%
	Gef. „ 50,0	„ 3,90	„ 7,12	„ 2,90%
	Ber. Cl 5,95	Cr 5,81	Cr_2O_3	8,50%
	Gef. „ 6,21	„ 5,63	Rückstand	9,20%

Komplex F (XIV). Das vom Komplex E angefallene Filtrat wurde auf 10° abgekühlt und mit 28% des Volumens an Kochsalz versetzt. Nach Stehen über Nacht wurde der als rotbrauner Sand ausgefallene Komplex abfiltriert, mit 1 l gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, in 450 cm³ kaltem Wasser gelöst und nochmals wie oben ausgesalzt, abfiltriert, unter der Spindelpresse gepresst und 10 Tage über Calciumchlorid getrocknet. 65 g weinrotes Pulver, d. s. 41,5% d. Th., bezogen auf Chloraminobenzoesäure (errechnet aus dem Gehalt an Farbstoff IV). Durch Ansäuern des ersten Filtrates mit Salzsäure und Ausäthern wurden 10,3 g Salicylsäure erhalten, d. s. 75% d. Th. bezogen auf Chloraminobenzoesäure, oder 92% bezogen auf als Komplexe gefassten Farbstoff IV (vgl. Gleichung 1).

Gef. C 25,3% Cr 3,41% Salicylsäure 9,00%¹⁾ Farbstoff IV 32,7%¹⁾

Ber. Cr:C:Farbstoff IV:Salicylsäure = 1:31 :1 :1

Gef. Cr:C:Farbstoff IV:Salicylsäure = 1:32,2:0,977:0,995

Die Chrom- und Ammoniakbestimmungen wurden in unserem analytischen Laboratorium von Herrn Dr. R. Meyer, die Mikroanalysen wurden in unserem mikroanalytischen Laboratorium von Frl. Dr. M. Schaerer durchgeführt.

SUMMARY.

1. By chroming of o,o'-dihydroxy- and o-hydroxy-o'-azo dye-stuffs containing sulphonic acid groups with di-salicylatochromic acid or ammonium ammine salts thereof complexes are obtained which contain salicylic acid in a complex form. Covalent bound ammonia was not ascertained in all of the examples tested.

2. According to elementary analysis and chemical reactions constitution formulae of the chrome complexes obtained are suggested.

3. Chrome complexes of dyestuffs containing a sulphonic acid group in ortho or in peri position ("chelate position") to a hydroxy group which participates in the formation of the complex, have special chemical, physical and dyeing properties. A formulation is suggested for that class of chrome complexes which, compared with older formulations, will do more justice to all these properties.

Wissenschaftliches Laboratorium der J. R. Geigy A.G., Basel,
Farbstoffabteilung, Leitung Dr. A. Krebsler.

¹⁾ Durch Erhitzen von 10 g Komplex mit 15 g Oxalsäure in 250 cm³ Wasser während 22 Std. beim Sdp. wurde der Komplex entchromt. Die Farbsäure IV hinterblieb als praktisch unlöslicher Niederschlag, der abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet wurde. Der Gehalt an reinem Farbstoff wurde durch Bestimmung des Stickstoffs ermittelt: 10,00 g Subst. gaben 3,35 g Farbstoff IV (Mol. 510,5) (gef. N 5,35%). Durch Ausäthern der erhaltenen Mutterlauge wurde die Salicylsäure erhalten.