

Über Chromierfarbstoffe der Azoreihe: Die Chromierfärbung von Chromotrop 2R.

Von Erich Rosenhauer
(mit Werner Wirth und Rudolf Königer).

Vorläufige Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität
Erlangen.

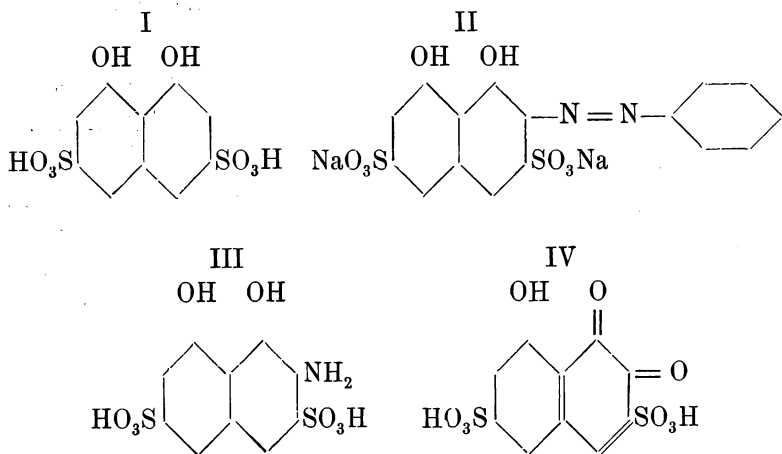
Eingegangen am 12. März 1928.

Unter Chromierfarbstoffen versteht man gewisse sauerziehende Farbstoffe, deren Färbungen auf Wolle durch Behandlung mit Chromverbindungen (Chromaten oder Chromsalzen) an Echtheit außerordentlich gewinnen; sie spielen eine wichtige Rolle in der Wollechtsfärberei. Verwendet man zur Chromierung ein Chromisalz, dann liegen die Verhältnisse einigermaßen klar; der Chromierfärbung liegt die Bildung eines Chromlacks, eines stabilen inneren Chromkomplexsalzes mit dem unveränderten Farbstoff zugrunde. Behandelt man aber mit Kaliumdichromat, so kommen 2 Möglichkeiten in Betracht. Erstens: Der die Chromlackbildung bewirkende Farbstoff ist nicht oxydativ verändert. Das Dichromat wird in der Hitze unter der reduzierenden Wirkung der Wollfaser bei Gegenwart von Mineralsäuren in Chromisalz umgewandelt, das die Bildung des Chromlacks mit dem Ausgangsfarbstoff vermittelt. In solchen Fällen kann das Chromat von vornherein durch Chromisalz ersetzt werden. Zweitens: Der Farbstoff wird durch das Dichromat oxydativ verändert. Erst der so umgewandelte Farbstoff vermag mit dem ebenfalls gebildeten Chromisalz einen Chromlack zu geben. Hier gelingt es natürlich nicht, das Chromat durch Chromisalz zu ersetzen.

Über die Art der mittels Kaliumdichromat erhaltenen Chromierfärbungen herrscht in der Literatur ziemliche Ver-

worrenheit; man bekommt meistens nur Vermutungen darüber zu hören. Eine systematische Aufklärung ist also sehr notwendig.

Wir haben zunächst mit dem Studium der Chromierfärbung der sog. Chromotrope begonnen. Die Chromotrope, rote bis blaue Farbstoffe, die zu den für die Chromierung wichtigen Orthooxyazofarbstoffen gehören, entstehen durch Kupplung eines Periderivats des Naphthalins, der Chromotropsäure (I), mit diazotiertem Anilin bezw. anderen primären aromatischen Basen. Sie werden zwar heute, wo billigere Marken zur Verfügung stehen, kaum mehr 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, sodaß die Bearbeitung dieser Gruppe vor allen andern als vollkommen berechtigt erscheint.



Wir untersuchten zuerst den einfachsten Vertreter, das rote Chromotrop 2 R (II). Die Chromierung wird hier ausschließlich mit $K_2Cr_2O_7$ durchgeführt. Über die Natur der violetten Chromierfärbung besteht keine Klarheit. Der eine Teil der Lehrbücher läßt die Frage offen, der andere¹⁾ nimmt eine oxydative Veränderung des Farbmoleküls an, vor allem

1) F. Mayer, Chemie der org. Farbstoffe, S. 55. 1924.

wegen des starken Farbenumschlags von rot nach violett, sei es, daß weitere OH- und damit Chinongruppen eingeführt werden, sei es, daß Diphenole entstehen, die dann der Farblackbildung verfallen.

Die erste Aufgabe war die Isolierung des violetten Chromlacks unter Ausschaltung der Faser. Nach vielen vergeblichen Versuchen gelang die Darstellung aus Chromotrop 2 R und Kaliumdichromat unter Einhaltung bestimmter Reaktionsbedingungen; der mit 25% Ausbeute anfallende Chromlack bildet schwarz-violette Nadeln, die sich mit violetter Farbe nur sehr schwer in allen Lösungsmitteln, auch in Wasser, lösen. Die reduzierende Spaltung mittels SnCl_2 u. konz. Salzsäure liefert Anilin und eine farblose kristallisierte Verbindung, die identifiziert wurde als 2-Amidochromotropsäure (III), dem einen Spaltprodukt bei der Reduktion von Chromotrop 2 R²⁾. Zur Sicherheit wurde noch mit rauchender Salpetersäure in die ebenfalls schon bekannte 8-oxy-1,2-Naphthochinon 3,6-Disulfosäure (IV)³⁾ verwandelt.

Im Chromlack befand sich also das unveränderte Molekül von Chromotrop 2 R.

Dieser Befund erlaubte es, den gleichen Chromlack aus Chromotrop 2 R und Chromisalzen, z. B. Chromalaun bzw. Chromichlorid in fast quantitativer Ausbeute zu erhalten.

Der Abbau des Chromlacks zum Ausgangsfarbstoff ließ sich ebenfalls glatt durchführen; und zwar hat sich am besten bewährt siedender mit einem Überschuß an krist. Natriumacetat ersetzter Eisessig. Es konnten unter diesen Bedingungen 80% reines, kristallisiertes Chromotrop 2 R gewonnen werden.

Zu vergleichen waren noch die aus Chromotrop 2 R mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ erhaltenen Chromierfärbungen mit jenen aus dem isolierten Chromlack.

Bis auf geringfügige Nuancenunterschiede⁴⁾ kommt man zu den gleichen tiefvioletten Farbtönen, wenn man beim

2) L. Hantower und Täuber: Ber 31, 2158.

3) Ebenda.

4) Vielleicht verursacht durch die grüngelbe Farbe von mit Kaliumdichromat behandelter Wolle, die den violetten Färbungen einen stumpfen grünlichen Stich verleiht.

Färben des Chromlacks, das in schwefelsaurer Lösung unter Zusatz von Glaubersalz durchgeführt wird, noch überschüssiges Chromisalz zusetzt. Andernfalls wird ein unschönes Violetrot ausgefärbt; der Chromlack scheint in der heißen Lösung teilweise in Chromotrop 2 R und Chromihydroxyd bezw. Chromisulfat zu hydrolysieren.

Ein besonders schönes und klares Violett gibt auch die Nachchromierung von Chromotrop-2 R auf der Faser mit Chromalaun; das mit $K_2Cr_2O_7$ erzeugte Violett ist wesentlich stumpfer.

Zusammenfassend läßt sich sagen: Bei der Chromierung von Farbstoffen der Chromotrop-Gruppe mit Kaliumdichromat wird das Farbstoffmolekül nicht oxydativ verändert; es handelt sich dabei lediglich um die Bildung eines inneren Chromkomplexsalzes mit dem unveränderten Chromotrop-Farbstoff auf der Faser. Das Kaliumdichromat kann deshalb durch Chromisalze ersetzt werden; die damit erzeugten Chromierfärbungen sind wesentlich schöner und klarer.

In orientierenden Versuchen wurde noch der Chromlack vom Chromotrop 8 B (aus Chromotropsäure und diazot. Naphthionsäure) dargestellt und zwar ebenfalls mittels Chromalaun.

Auch das Marsrot wurde in den Kreis der Untersuchungen einbezogen (roter Farbstoff aus 1-Naphthol-4-Sulfosäure und diazot. Naphthionsäure). Hier läßt sich ein blauer Chromlack nur unter Verwendung von Kaliumdichromat erhalten, Chromisalze sind nicht brauchbar. Es scheint also Komplexsalzbildung mit einem oxydativ veränderten Farbstoffmolekül vorzuliegen.

Wir sind mit der weiteren Untersuchung beschäftigt, ebenso mit der näheren Konstitutionsermittlung des beschriebenen Chromlacks von Chromotrop 2 R bezw. Chromotrop 8 B.

Beschreibung der Versuche.

Isolierung des Chromlacks aus Chromotrop 2 R und Kaliumdichromat.

4 g Farbstoff Chromotrop 2 R wurden in 200—300 ccm Wasser gelöst, filtriert und in einem Rundkolben mit weitem Hals auf dem Wasserbade erhitzt. In den Kolben wurde ein Rührer eingeführt und durch einen Tropftrichter eine Lösung

von 1,1 g (auf 20 ccm Wasser) $K_2Cr_2O_7 + 2$ ccm konz. H_2SO_4 durch ganz langsames Tropfen (4 Stunden) hinzugegeben. Die Lösung, die dunkelviolette Färbung angenommen hatte, blieb bis zum andern Tag stehen, worauf der Farblack, der sich abgesetzt hatte, filtriert wurde. Ausbeute 20—25%. Es läßt sich nur schwierig aus sehr viel heißem Wasser umkristallisieren; aus der tiefvioletten, am besten im Vakuum auf die Hälfte eingedampften Lösung kristallisieren schwarzviolette Prismen. Verkohlt langsam über 300° . Durch wäßriges Alkali (NH_3) tritt Lösung unter Farbenschlag nach Rot ein; Ansäuern stellt die violette Farbe wieder her. Beim längeren Kochen mit Alkali dagegen wird der Komplex gelöst; die rote Farbe wird beim Ansäuern nicht mehr geändert. Der Farblack ist sehr widerstandsfähig gegen Mineralsäuren, durch konz. H_2SO_4 wird er erst beim Erhitzen zerstört.

Reduktion mit Zinnchlorür.

2 g Farblack wurden in einem Kölbchen mit wenig Wasser angerührt und mit einer Lösung von 8 g $SnCl_2$ in konz. Salzsäure erhitzt. Nach mehreren Stunden war die Reaktion beendet und beim Erkalten fiel ein dicker weißer Brei aus, der abgesaugt wurde. Im Filtrat konnte Anilin nachgewiesen werden. Aus sehr verdünnter Salzsäure umkristallisiert, erscheint das Reduktionsprodukt in Form von farblosen Nadeln, die über 300° verkohlen. Der Körper ist in jeder Hinsicht identisch mit der durch reduktive Spaltung von Chromotrop 2 R darstellbaren 2-Aminochromotropsäure.

8-Oxy-1,2-Naphthochinon-3,6-Disulfosäure aus 2-Aminochromotropsäure durch Salpetersäureoxydation.

Es wurde nach dem Verfahren von L. Hantower und Täuber⁵⁾ gearbeitet. Man erhielt die schon von diesen Autoren beschriebene in orangegelben Nadeln kristallisierende 8-Oxy-1,2-Naphthochinon-3,6-Disulfosäure.

Chromlack aus Chromotrop 2 R und Chromalaun.

10 g Chromotrop 2 R wurden in $\frac{1}{2}$ l Wasser gelöst und dazu eine wäßrige Lösung von Chromalaun (die etwas mehr als

5) Ber. 31, 2158.

1 Mol. Chromisalz enthielt, berechnet auf 1 Mol. Chromotrop 2 R) gegeben. Man filtriert und erhitzt das Filtrat ca. 11 bis 12 Stunden bei 100°. Die rote Farbe schlägt nach violett um; nach dem Erkalten kristallisiert fast quantitativ der schwarz-violette Chromlack in schönen Nadeln aus.

Chromlack aus Chromotrop 2 R und Chromichlorid.

Das Verfahren ist dasselbe wie bei der Anwendung von Chromalaun. Der Chromlack wurde in der gleichen Ausbeute in Form von gutausgebildeten Nadeln erhalten.

Abbau des Chromlacks zu Chromotrop 2 R.

5 g Chromlack wurden in 200 ccm Eisessig suspendiert und kristallisiertes Na-Acetat im Überschuß zugegeben. Beim Kochen tritt allmählich Lösen unter Rotfärbung ein. Ist alles gelöst, dann filtriert man heiß ab und läßt langsam erkalten. Aus dem tiefroten Filtrat kristallisiert das vollkommen reine Chromotrop 2 R in schönen, grün schimmernden Prismen.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Physikalisch-Medizinischen Sozietät zu Erlangen](#)

Jahr/Year: 1928

Band/Volume: [60](#)

Autor(en)/Author(s): Rosenhauer Erich, Wirth Werner, Königer Rudolf

Artikel/Article: [Über Chromierfarbstoffe der Azoreihe: Die Chromierfärbung von Chromotrop 2R. 9-14](#)