

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

1932, Nr. II.

— Abteilung B (Abhandlungen) —

7. Dezember.

355. Paresh Chandra Dutta: Farbstoffe, die sich von der Chinoxalin-dicarbonsäure-(2.3) ableiten.

[Aus d. Chem. Laborat. d. G. B. B. College, Muzaffarpur, Bihar u. Orissa (Indien).]
(Eingegangen am 29. August 1932.)

Bei der Untersuchung des Einflusses von Stickstoff im Benzolkern auf Farbe und Fluorescenz der Phthalein-Farbstoffe zeigte sich, daß ein solches Stickstoffatom die Farbe in gewissem Umfang vertieft und die Fluorescenz merklich abschwächt¹⁾. Zur Erweiterung dieser Beobachtungen behandelt die vorliegende Mitteilung die aus Chinoxalin-dicarbonsäure-(2.3)²⁾ durch Kondensation mit verschiedenen aromatischen Aminen und Oxyverbindungen erhaltenen Phthalein-Farbstoffe. Obwohl die Farbintensität dieser Verbindungen nicht quantitativ untersucht wurde, erwies sich die Fluorescenz, wie erwartet, als sehr abgeschwächt. Im Vergleich mit den Pyrazin-dicarboxyleinen³⁾ sind die in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen heller gefärbt, vermutlich wegen des geringeren Prozentgehaltes an Stickstoff.

Folgende aromatische Amine und Oxyverbindungen sind mit Chinoxalin-dicarbonsäure zu den entsprechenden Phthaleinen kondensiert worden: Resorcin, Orcin, Phloroglucin, *m*-Amino-phenol und Diäthyl-*m*-amino-phenol. Aus dem Kondensationsprodukt mit Resorcin wurde durch Bromieren in alkohol. Lösung das Tetrabrom-Derivat erhalten.

Beschreibung der Versuche.**Resorcin-chinoxalin-dicarboxylein (I).**

2 g Chinoxalin-dicarbonsäure-(2.3), 2.5 g Resorcin und 4 g wasser-freies Zinkchlorid wurden innig miteinander vermischt und in einem Reagensglas 2 Stdn. auf 180–190° erhitzt. Die erkaltete Schmelze wurde gepulvert, in Ätznatron gelöst und das Produkt mit Salzsäure als schokoladenbraune Masse gefällt. Zur Reinigung wurde es in die Bleiverbindung überführt, die ausgewaschen, getrocknet und in alkohol. Suspension mit Schwefelwasserstoff zerlegt wurde. Durch Eindampfen des alkohol. Extraktes wurde der Farbstoff in kleinen, braunroten Nadeln erhalten. Er löst sich in Ätznatron mit blutroter Farbe, die beim Verdünnen orangegrüne Fluorescenz zeigt. Seine alkohol. Lösung fluoresciert ebenfalls stark;

¹⁾ Dutta u. Tewari, Journ. Indian chem. Soc. 3, 161 [1926], 4, 201 [1927]; De u. Dutta, B. 64, 2606 [1931].

²⁾ Hinsberg u. König, B. 27, 2185 [1894]; Chattaway u. Humphrey, Journ. chem. Soc. London 1929, 645. ³⁾ De u. Dutta, loc. cit.

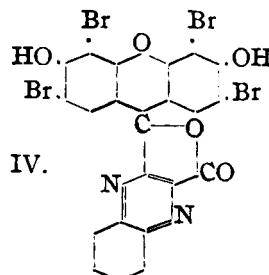
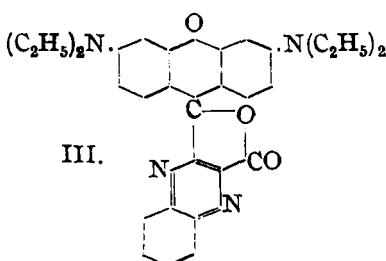
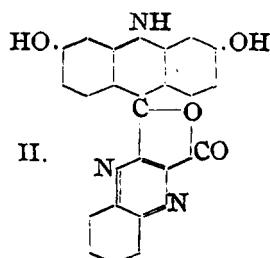
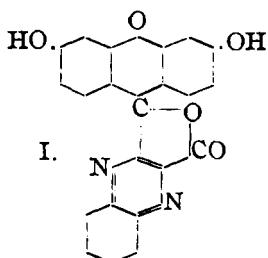
sie ist von orangeroter Farbe mit moosgrüner Fluorescenz. Das Chinoxalein sintert bei 196° und schmilzt bei 248° .



Orcin-chinoxalin-dicarboxylein wurde analog aus 2 g Chinoxalin-dicarbonsäure, 3 g Orcin und 4 g Zinkchlorid hergestellt und ebenfalls über das Bleisalz gereinigt. Die Verbindung wurde so als schokoladenbraune, prismatische Nadeln erhalten, die bei 206° schmelzen. Ihre Lösungen in Alkohol und Ätznatron sind orangegrün mit schwacher Fluorescenz.



Phloroglucin-chinoxalin-dicarboxylein wurde aus 2 g Chinoxalin-dicarbonsäure, 3 g Phloroglucin und 3 g Zinchlorid durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen des Gemisches auf 150° hergestellt. Zur Reinigung wurde das Endprodukt in Ätznatron gelöst und durch Salzsäure wieder ausgefällt. Dieser



Prozeß wurde 2-mal wiederholt und der so erhaltene schokoladenbraune Niederschlag in Alkohol gelöst; nach dem Einengen des Filtrats wurde eine schokoladenbraune, krystalline Masse erhalten, die sowohl in alkohol. Lösung, als auch in Ätznatron schwache Fluorescenz zeigte. Schmp. oberhalb 290° .



[*m*-Amino-phenol]-chinoxalin-dicarboxylein (II) wurde aus 2 g Chinoxalin-dicarbonsäure, 2.5 g *m*-Amino-phenol und 3 g Zinkchlorid hergestellt und nach den schon beschriebenen Methoden gereinigt. Die rotbraunen Nadeln schmolzen oberhalb 290° ; ihre Lösungen in Alkohol und Ätznatron zeigten schwache rotgrüne Fluorescenz.

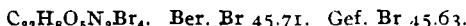


[*m*-Diäthylamino-phenol]-chinoxalin-dicarboxylein (III) wurde ähnlich aus Chinoxalin-dicarbonsäure, *m*-Diäthylamino-phenol und Zinkchlorid hergestellt und als schokoladenbraune, krystalline Masse erhalten, die

bei 164° sinterte und bei 178° schmolz. Das Chinoxalein löst sich in Alkohol mit roter Farbe, die beim Verdünnen orangegrüne Fluorescenz zeigt.



Tetrabrom-resorcin-chinoxalin-dicarboxylein (IV): 1 g Resorcin-chinoxalin-dicarboxylein wurde in 20 ccm Alkohol gelöst und die Lösung allmählich mit 2 ccm Brom in 10 ccm Alkohol versetzt. Nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen des Gemisches auf dem Wasserbade schied sich die neue Verbindung als rotviolette, krystalline Masse aus, die gesammelt, ausgewaschen und aus Alkohol umgelöst wurde. Die Verbindung schmilzt oberhalb 290° und zeigt in alkohol. Lösung violettblaue Fluorescenz.



356. Paresch Chandra Dutta: Farbstoffe, die sich vom Acenaphthenchinon und Isatin ableiten: Fluoreno-acenaphthazine und Fluoreno-indazine.

[Ans d. Laborat. d. G. B. B. College, Muzaffarpur, Bihar u. Orissa (Indien).]
(Eingegangen am 29. August 1932.)

Als Fortsetzung einer Arbeit von Dutta, Prasad und De über Fluoreno-phenanthrazine¹⁾ wurde die Einwirkung von 1,2-Diamino-fluoren²⁾ auf aromatische α -Diketone weiter untersucht. Die vorliegende Mitteilung handelt von Verbindungen, die durch Kondensation von Diamino-fluoren mit Acenaphthenchinon und Isatin entstanden sind, und über verschiedene ihrer Derivate. Alle sind gefärbte Substanzen. In der Acenaphthenchinon-Reihe bemerkt man eine ausgesprochene Farbvertiefung, wenn eine Nitrogruppe in das Molekül eingeführt wird, und die auf Wolle hervorgerufenen Schattierungen sind dunkler und leuchtender als die der Chinoxalin-acenaphthazine³⁾, obwohl die letzteren zwei Stickstoff-Ringe enthalten. In der Isatin-Reihe geben natürlich die jetzt beschriebenen Verbindungen, obwohl einige stark gefärbt sind, hellere Schattierungen auf Wolle als die entsprechenden Chinoxalin-indazine⁴⁾. Man kann also aus einer vergleichenden Untersuchung von Fluoreno-phenanthrazinen und von Verbindungen dieser Reihe schließen, daß, je komplizierter das Molekül in solchen Azin-Farbstoffen ist, um so größer, selbst ohne Zusatz von chromophoren oder auxochromen Gruppen, die eintretende Farbvertiefung erscheint.

Beschreibung der Versuche.

Fluoreno-acenaphthazin (I) wurde durch 2-stdg. Erhitzen eines Gemisches von 0.9 g Acenaphthenchinon in 50 ccm Essigsäure und 1 g 1,2-Diamino-fluoren in 5 ccm Essigsäure hergestellt. Die Farbe der Lösung ging allmählich in ein tiefes Braun über. Da sich kein Niederschlag bildete, wurde die Lösung beim Erkalten mit wenig Wasser behandelt, umgerührt und zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten schied sich ein brauner, krystalliner Niederschlag ab. Er wurde gesammelt und ausgewaschen; aus Pyridin krystallisierte er in dünnen, hellorangegegelben Nadeln, die bei 288°

¹⁾ Journ. Indian chem. Soc. **9**, 211 [1932].

²⁾ Diels, Schill u. Tolson, B. **85**, 3284 [1902].

³⁾ Dutta u. De, B. **64**, 2602 [1931].

⁴⁾ Dutta u. De, loc. cit.