

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

$C_{30}H_{30}O_9N_4$. Ber. N 11.33. Gef. N 11.08.

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 violettgrüne Fluoreszenz.

$C_{22}H_8O_8N_2Br_4$. Ber. Br 45.71. Gef. Br 45.63.

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

[Aus 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 o-Diketone weiter untersucht. Die vorliegende Mitteilung handelt von Verbindungen, die durch Kondensation von Diaminofluoren 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, hellorange-gelben Nadeln, die bei 288°

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

²⁾ Diels, Schill u. Tolson, B. 35, 3284 [1902].

³⁾ Dutta u. De, B. 64, 2602 [1931].

⁴⁾ Dutta u. De, loc. cit.

schmolzen. Die Verbindung löst sich in konz. Schwefelsäure mit braun-violetter Farbe und färbt Wolle aus saurem Bade mit hellgelber Nuance an.

$C_{25}H_{14}N_2$. Ber. N 8.18. Gef. N 8.35.

Fluoreno-5-nitro-acenaphthazin wurde bei 2-stdg. Kochen eines Gemisches von 0.84 g 5-Nitro-acenaphthenchinon in 45 ccm Essigsäure und 0.74 g 1.2-Diamino-fluoren in 5 ccm Essigsäure als rötlichbraune Masse erhalten. Die Substanz wurde gesammelt und mit Essigsäure und Wasser ausgewaschen; aus Pyridin kam sie beim Erkalten als rötlichbraune, amorphe Masse heraus. Schmp. oberhalb 295° . Die Verbindung löst sich in konz. Schwefelsäure mit bläulichgrüner Farbe und färbt Wolle in orange Schattierungen.

$C_{25}H_{13}O_2N_3$. Ber. N 10.85. Gef. N 10.79.

Fluoreno-5.6-dinitro-acenaphthazin schied sich bei 1-stdg. Erhitzen eines Gemisches von 1.02 g 5.6-Dinitro-acenaphthenchinon in 225 ccm Essigsäure und 0.74 g o-Diamino-fluoren in 5 ccm Essigsäure zum Sieden als schokoladenbraune, krystalline Masse ab. Beim Umlösen aus Nitro-benzol wurden schokoladenbraune Nadeln, die oberhalb 295° schmolzen, erhalten. Die Verbindung löst sich in konz. Schwefelsäure mit bläulichgrüner Farbe und färbt Wolle in bräunlichroten Schattierungen.

$C_{25}H_{12}O_4N_4$. Ber. N 12.96. Gef. N 12.81.

Fluoreno-indazin (II): 0.65 g Isatin in 25 ccm Essigsäure wurde mit einer Lösung von 0.9 g 1.2-Diamino-fluoren in 5 ccm Essigsäure vermischt. Das Gemisch wurde etwa 2 Stdn. zum Sieden erhitzt, wobei sich eine braune, krystalline Masse abschied. Aus Pyridin krystallisierte die Verbindung in gelben Nadeln, die oberhalb 295° schmolzen. Sie löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe und färbt Wolle in grünlichgelben Tönen.

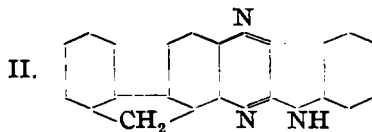
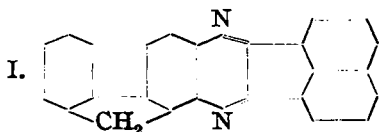
$C_{21}H_{13}N_3$. Ber. N 13.68. Gef. N 13.57.

Fluoreno-5-nitro-indazin schied sich bei 2-stdg. Erhitzen eines Gemisches von 0.8 g 5-Nitro-isatin in 30 ccm Essigsäure und 0.8 g 1.2-Diamino-fluoren in 5 ccm Essigsäure als rotvioletter Niederschlag aus. Zur Reinigung wurde er gesammelt, mit Essigsäure und Alkohol ausgewaschen und schließlich aus Pyridin als bräunlichgelbe, krystalline Masse erhalten, die oberhalb 295° schmolz. Die Verbindung löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe und färbt Wolle in gelben Tönen.

$C_{21}H_{12}O_2N_4$. Ber. N 15.90. Gef. N 15.81.

Fluoreno-5-brom-indazin wurde in ähnlicher Weise aus 1.13 g 5-Brom-isatin und 0.98 g o-Diamino-fluoren in Essigsäure hergestellt. Die Reinigung erfolgte wie oben beschrieben. Aus Pyridin kam das Azin in braunen Platten heraus, die oberhalb 295° schmolzen; es löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe und färbt Wolle in gelblichbraunen Tönen.

$C_{21}H_{12}N_3Br$. Ber. N 10.88. Gef. N 10.75.



Fluoreno-5,7-dibrom-indazin wurde nach der vorher beschriebenen Methode aus 5,7-Dibrom-isatin und 1,2-Diamino-fluoren hergestellt und nach ähnlichen Methoden gereinigt. Aus Pyridin umgelöst, wurde es als schokoladenbraunes Pulver erhalten, das oberhalb 290° schmolz. Es löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe und färbt Wolle in braunen Schattierungen.

$C_{21}H_{11}N_3Br_2$. Ber. N 9.03. Gef. N 8.91.

Fluoreno-5-brom-7-nitro-indazin wurde in ähnlicher Weise aus 1 g 5-Brom-7-nitro-isatin und 0.76 g 1,2-Diamino-fluoren in essigsaurer Lösung hergestellt. Es wurde eine Zeitlang mit Alkohol zum Sieden erhitzt, heiß filtriert und der Rückstand aus Nitro-benzol umgelöst. Die dünnen, violetten Nadeln schmelzen oberhalb 295° , lösen sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe und färben Wolle aus saurem Bade in braunen Tönen.

$C_{21}H_{11}O_4N_4Br$. Ber. N 12.99. Gef. N 12.87.

Fluoreno-5-chlor-indazin wurde aus 0.65 g 5-Chlor-isatin und 0.75 g 1,2-Diamino-fluoren in essigsaurer Lösung hergestellt und gereinigt wie oben beschrieben. Aus Pyridin scheidet es sich als braune, krystalline Masse aus, die nicht unter 290° schmilzt. In konz. Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit violetter Farbe; sie färbt Wolle in bräunlichgelben Tönen.

$C_{21}H_{12}N_3Cl$. Ber. N 12.29. Gef. N 12.21.

Zum Schluß benutzt der Verfasser die Gelegenheit, seinem Freunde, Dr. S. C. De und seinen Kollegen, den Professoren R. K. Basu und R. M. Sinha seinen herzlichsten Dank auszusprechen für das Interesse, das sie an dieser Untersuchung genommen haben.

357. Gustav F. Hüttig und Julius Brüll: *Aktive Oxyde, LVIII. Mitteil.*¹⁾: Die Veränderung der katalytischen Wirksamkeit eines Aluminiumoxydhydrat-Geles während seiner Alterung.

(Eingegangen am 28. Oktober 1932.)

1. Problemstellung.

J. A. Hedvall²⁾ und Mitarbeiter haben die Regel aufgestellt, daß die Reaktionsfähigkeit eines festen krystallisierten Stoffes bei solchen Temperaturen ein Maximum erreicht, bei denen dieser Stoff krystallographische Umwandlungen erleidet. In ähnlicher Weise haben auch wir³⁾ maximale katalytische Wirksamkeiten, die bei Präparaten des Systems Fe_2O_3/H_2O im Verlaufe ihrer Alterung beobachtet wurden, durch krystallographische Umwandlungen erklärt. Ch. Slonim⁴⁾ konnte an einer großen Reihe von

¹⁾ LVII. Mitteil.: G. F. Hüttig u. E. Lehmann, *Ztschr. physikal. Chem.*, derzeit im Druck. — LVIII. Mitteil.: G. F. Hüttig u. K. Toischer, *Ztschr. anorgan. allgem. Chem.* **207**, 273 [1932].

²⁾ J. A. Hedvall u. J. Heuberger, *Ztschr. anorgan. allgem. Chem.* **135**, 65—69 [1924]; J. A. Hedvall u. P. Sjöman, *Ztschr. Elektrochem.* **37**, 130 [1931]; J. A. Hedvall, *Ztschr. angew. Chem.* **44**, 781 [1931]; J. A. Hedvall u. F. Ilander, *Ztschr. anorgan. allgem. Chem.* **203**, 379 [1932].

³⁾ XVI. Mitteil.: G. F. Hüttig u. A. Zörner, *Ztschr. anorgan. allgem. Chem.* **184**, 191 [1929]. ⁴⁾ Ch. Slonim, *Ztschr. Elektrochem.* **36**, 439 [1930].