

215° verfärbten und bei 240° verkohlen. Sie sind in Alkohol, Aceton und Eisessig in der Wärme leicht löslich, in Äther sehr schwer löslich. Die alkohol. Lösung färbt sich purpur. Konz. Schwefelsäure löst mit anfangs gelber, dann rotbrauner Farbe. Alkalilauge löst in der Kälte mit hellgelber, in der Wärme mit hellbrauner Farbe.

0.0517 g Sbst.: 0.1127 g CO₂, 0.0219 g H₂O. — 0.0659 g Sbst.: 0.0396 g AgJ (nach Zeisel).

C₁₈H₁₃O₈(OC₂H₅). Ber. C 59.70, H 4.48, C₂H₅O 11.19.
Gef. „, 59.45, „, 4.74, „, 11.53.

256. Paresch Chandra Dutta: Über Farbstoffe, die sich vom Phenanthrachinon ableiten: Acenaphtheno-phenanthrazine.

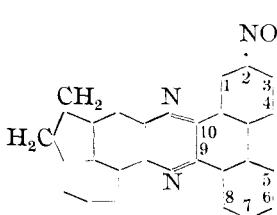
[Aus d. Laborat. d. G. B. B. College, Muzaffarpur, Bihar u. Orissa, Indien.]

(Eingegangen am 29. Mai 1933.)

Dutta, Prasad und De haben bei den Fluoreno-phenanthrazinen¹⁾ und Dutta bei den Fluoreno-acenaphthazinen und Fluoreno-indazinen²⁾ gezeigt, daß sich die Farbe der Monoazin-Farbstoffe, wie der Phenanthraphenazine³⁾ und Phenanthranaphthazine⁴⁾, mit zunehmend komplizierterem Molekül bis zu einem gewissen Umfang vertieft. Die vorliegende Untersuchung wurde in der Absicht unternommen, die erwähnten Beobachtungen fortzusetzen: sie handelt von Azin-Farbstoffen, die durch Kondensation verschiedener Phenanthrachinon-Derivate mit 4,5-Diamino-acenaphthen⁵⁾ erhalten wurden.

Die in dieser Mitteilung beschriebenen Verbindungen sind, obwohl heller in der Nuance als die Fluoreno-phenanthrazine, wie erwartet, dunkler als die entsprechenden Phenanthraphenazine und Phenanthranaphthazine und zeigen alle eine schwach grünliche Schattierung. Sie lösen sich in konz. Schwefelsäure gewöhnlich mit blauer Farbe, und aus dieser Lösung wird beim Verdünnen mit Wasser das Ausgangsprodukt wieder ausgefällt.

Beschreibung der Versuche.



Acenaphtheno - 2 - nitro - phenanthrazin: Als zu einer Lösung von 0.63 g 2-Nitrophenanthrachinon in 50 ccm Essigsäure 0.46 g 4,5 - Diamino - acenaphthen in 10 ccm Essigsäure hinzugefügt wurden, schied sich sofort ein grünlichbrauner Niederschlag aus. Das Gemisch wurde 1/2 Stde. zum Sieden erhitzt, heiß filtriert und der Rückstand mit Essigsäure und Alkohol ausgewaschen; er krystallisiert aus Pyridin in grünlichbraunen Nadeln, die bei 274° schmelzen. Die Verbindung löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe und färbt Wolle aus saurem Bade in gelben Tönen an.

C₂₆H₁₅O₂N₃. Ber. N 10.47. Gef. N 10.41.

¹⁾ Journ. Indian chem. Soc. **9**, 211 [1932]. ²⁾ B. **65**, 1793 [1932].

³⁾ Watson u. Dutt, Journ. chem. Soc. London **119**, 1211 [1921].

⁴⁾ Sircar u. Dutt, Journ. chem. Soc. London **121**, 1944 [1922].

⁵⁾ Sachs u. Mosebach, B. **44**, 2852 [1911].

Acenaphtheno-4-nitro-phenanthrazin wurde in ähnlicher Weise wie die vorige Verbindung aus 0.63 g 4-Nitro-phenanthrachinon in 15 ccm Essigsäure und 0.46 g 4.5-Diamino-acenaphthen in 10 ccm Essigsäure hergestellt und in ähnlicher Weise gereinigt. Der Farbstoff krystallisiert aus Pyridin in feinen, grünlichgelben Nadeln, die bei 257—258° schmelzen. Er löst sich in konz. Schwefelsäure mit dunkelblauer Farbe und färbt Wolle aus saurem Bade in grünlichgelben Tönen an.



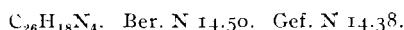
Acenaphtheno-2.7-dinitro-phenanthrazin wird, wie schon beschrieben, aus 0.74 g 2.7-Dinitro-phenanthrachinon in 150 ccm Essigsäure und 0.46 g 4.5-Diamino-acenaphthen in 100 ccm Essigsäure hergestellt. Aus Nitro-benzol krystallisiert es in feinen, gelblichbraunen Nadeln, die über 310° schmelzen. Es löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe und färbt Wolle in braunen Tönen.



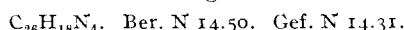
Acenaphtheno-4.5-dinitro-phenanthrazin, wurde durch 10 Min. langes Erhitzen von 0.75 g 4.5-Dinitro-phenanthrachinon in 30 ccm Essigsäure und 0.5 g 4.5-Diamino-acenaphthen in 10 ccm Essigsäure hergestellt. Aus Pyridin fiel es als glänzende, gelbe, krystalline Masse aus, die über 300° schmolz, sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe löste und Wolle in gelben Tönen anfärbte.



Acenaphtheno-2.7-diamino-phenanthrazin: Eine filtrierte Lösung von 0.6 g 2.7-Diamino-phenanthrachinon in 100 ccm heißer Essigsäure wurde mit 0.46 g 4.5-Diamino-acenaphthen in 10 ccm Essigsäure versetzt und das Gemisch 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Die dunkelblaue Farbe der Lösung ging allmählich in ein dunkles Braun über, und es schied sich eine schwärzlichbraune Substanz aus. Sie wurde abfiltriert und das Filtrat eingeeengt, worauf beim Erkalten eine weitere Menge der Substanz ausfiel. Die beiden vermischten Fraktionen krystallisierten aus Pyridin in kleinen, gelblichgrünen Nadeln, die oberhalb 300° schmelzen. Die Verbindung löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe und färbt Wolle in grünlichbraunen Tönen.



Acenaphtheno-4.5-diamino-phenanthrazin, wie oben beschrieben aus 0.6 g 4.5-Diamino-phenanthrachinon und 0.46 g 4.5-Diamino-acenaphthen hergestellt. Wird aus Pyridin als grünlichgelbe, krystalline Masse erhalten, die nicht unter 300° schmilzt. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe und färbt Wolle in grünlichbraunen Tönen.



Acenaphtheno-2-amino-phenanthrazin: Die filtrierte Lösung von 0.56 g 2-Amino-phenanthrachinon in 100 ccm heißem absol. Alkohol wurde mit 0.46 g 4.5-Diamino-acenaphthen versetzt und das Gemisch 1 Stde. zum Sieden erhitzt, wobei das Produkt als schwärzlichgrüner Niederschlag ausfiel. Der Farbstoff wurde filtriert und mit Alkohol ausgewaschen; er krystallisiert aus Pyridin in hellgrünen Nadeln, die bei 269—270° schmelzen. Die Verbindung löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe und färbt Wolle in gelblichgrünen Tönen.



Acenaphtheno-4-amino-phenanthrazin wurde ähnlich aus 4-Amino-phenanthrachinon und 4.5-Diamino-acenaphthen in alkohol. Lösung hergestellt. Es scheidet sich aus Pyridin als grünlichbraune, krystalline Masse ab, die bei 204° schmilzt, löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe und färbt Wolle in grünlichgelben Tönen.



Acenaphtheno-2,7-dioxy-phenanthrazin: Das Gemisch einer filtrierten Lösung von 0.6 g 2,7-Dioxy-phenanthrachinon in 70 ccm heißer Essigsäure und 0.46 g 4.5-Diamino-acenaphthen wurde 15 Min. im Sieden erhalten. Die anfangs rotviolette Farbe der Lösung ging hierbei in braun über, und es schied sich ein schokoladenbrauner Niederschlag ab. Dieser wurde gesammelt, mit Essigsäure und Wasser ausgewaschen und in Pyridin gelöst. Die Pyridin-Lösung wurde mit Salzsäure versetzt, wobei sich die Verbindung als rötlichbraune Masse ausschied. Sie wurde abfiltriert und mit verd. Salzsäure und heißem Wasser ausgewaschen. Der Farbstoff schmilzt oberhalb 300°, löst sich in konz. Schwefelsäure mit grünlichblauer Farbe und färbt Wolle in schokoladenbraunen Tönen.



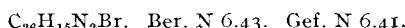
Acenaphthen-2-oxy-phenanthrazin wurde in ähnlicher Weise wie die vorige Verbindung aus 2-Oxy-phenanthrachinon und 4.5-Diamino-acenaphthen hergestellt. Das rötlichbraune, krystalline Pulver schmilzt nicht unter 300°. Die Verbindung löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe und färbt Wolle in braunen Tönen.



Acenaphtheno-4-oxy-phenanthrazin, aus 4-Oxy-phenanthrachinon und 4.5-Diamino-acenaphthen dargestellt, ist eine schokoladenfarbige, krystalline Substanz, die oberhalb 300° schmilzt. Sie löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe und färbt Wolle schokoladenbraun.



Acenaphtheno-2-brom-phenanthrazin wurde durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen eines Gemisches von 0.71 g 2-Brom-phenanthrachinon in 50 ccm Essigsäure und 0.46 g 4.5-Diamino-acenaphthen in 10 ccm Essigsäure gewonnen. Der braune Niederschlag wurde heiß abfiltriert und der Rückstand mit Essigsäure und heißem Wasser ausgewaschen; er krystallisierte dann aus Pyridin als hellbraune Masse, die bei 273° schmilzt. Die Verbindung löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe und färbt Wolle in hellgelben Tönen.

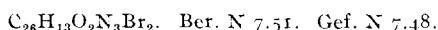


Acenaphtheno-dibrom-phenanthrazin wurde, wie die vorige Verbindung, aus 0.91 g des im Dtsch. Reichs-Pat. 222206 beschriebenen Dibrom-phenanthrachinons und 0.46 g 4.5-Diamino-acenaphthen in 200 ccm Essigsäure hergestellt. Der Farbstoff scheidet sich aus Nitro-benzol als braunes Pulver ab, das oberhalb 300° schmilzt, sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe löst und Wolle in hellgelben Tönen anfärbt.



Acenaphtheno-dibrom-nitro-phenanthrazin, aus Dibrom-nitro-phenanthrachinon und 4.5-Diamino-acenaphthen bereitet, krystallisiert aus Nitro-benzol in braunen, elliptischen Platten, die bei 272°

schmelzen. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe und färbt Wolle in gelblichbraunen Tönen.



Acenaphtheno-brom-dinitro-phenanthrazin, aus 0.94 g Brom-dinitro-phenanthrachinon und 0.46 g 4.5-Diamino-acenaphthen in 200 ccm Essigsäure hergestellt, krystallisiert aus Nitro-benzol in feinen, schokoladenbraunen Nadeln, die oberhalb 300° schmelzen. Der Farbstoff löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe und färbt Wolle braun.



257. Pares Chandra Dutta: Über Azin-Farbstoffe, die sich von α - und β -Naphtho-thiofuran-dionen-(1.2) ableiten.

[Aus d. Laborat. d. G. B. B. College, Muzaffarpur, Bihar u. Orissa, Indien.]

(Eingegangen am 29. Mai 1933.)

Man hat festgestellt, daß bei den thioindigoiden Farbstoffen die Stellung des Schwefels im Naphthalinkern einen ganz merklichen Einfluß auf die Farbtiefe ausübt: so ist Bis-1.2-naphthathiophen-indigo braun, während Bis-2.1-naphthathiophen-indigo violett ist.

Um zu untersuchen, ob dieser Einfluß der Stellung des Schwefels sich auch bei den Azin-Farbstoffen bestätigt, beschäftigen wir uns in der vorliegenden Mitteilung mit Farbstoffen, die durch Kondensation von α - und β -Naphthothiofuran-dionen-(1.2) mit verschiedenen *o*-Diaminen, wie *o*-Phenyldiamin, Naphthylendiamin-(1.2), 4.5-Diamino-acenaphthen, 6-Chlor-3.4-diamino-toluol, 1.2-Diamino-chinoxalin und 1.2-Diamino-phenazin, erhalten wurden. Schließlich wurde noch der Einfluß der Molekül-Größe und neu hinzukommender Chromophore untersucht. Die Größe des Moleküls hat sehr wenig Einfluß auf die Farbtiefe dieser Verbindungen, aber neu hinzukommende chromophore Gruppen wirken merklich farbvertiefend. Die α -Verbindungen zeigen geringe färberische Eigenschaften und bringen gewöhnlich braune Töne hervor. Die β -Verbindungen liefern hellere Töne, und einige rufen ausgezeichnete dunkle Schattierungen hervor. Die Verbindungen geben eine charakteristische Farbenreaktion mit konz. Schwefelsäure. Obwohl sie auxo-

