

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

$C_{26}H_{13}O_2N_3Br_2$. Ber. N 7.51. Gef. N 7.48.

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.

$C_{26}H_{13}O_4N_4Br$. Ber. N 10.66. Gef. N 10.58.

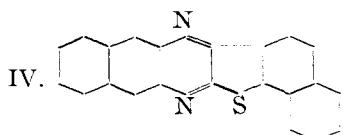
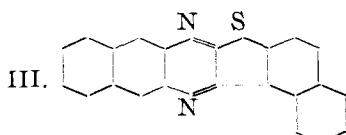
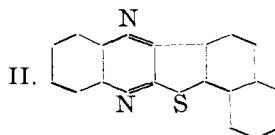
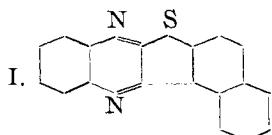
257. **Paresh Chandra Dutta:** Über Azin-Farbstoffe, die sich von α - und β -Naphtho-thiophuran-dionen-(1,2) ableiten.

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

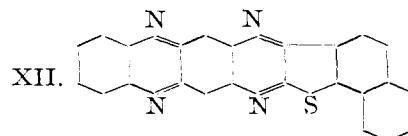
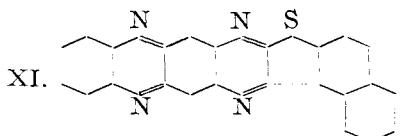
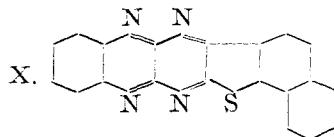
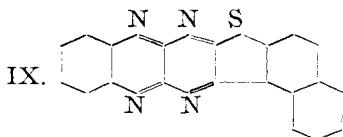
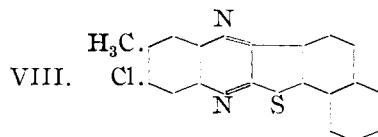
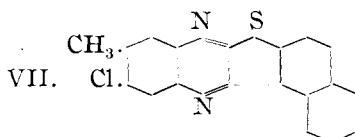
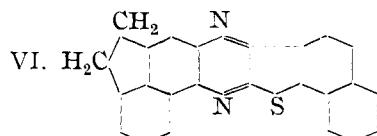
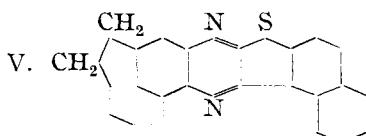
(Eingegangen am 29. Mai 1933.)

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 Farbeneaktion mit konz. Schwefelsäure. Obwohl sie auxo-



chromer Gruppen ermangeln, können sie zum Färben von Wolle aus saurem Bade benutzt werden.



Beschreibung der Versuche.

β -Naphthothiophurano-phenazin (I) wurde durch 15 Min. langes Erhitzen eines Gemisches von 1.07 g β -Naphthothiophuran-dion-(1.2) und 0.54 g *o*-Phenylendiamin in 20 ccm Essigsäure hergestellt. Die rote Lösung des Dions in Essigsäure wurde allmählich gelb, und die Substanz schied sich sofort als ein Kuchen von hellgelben Nadeln ab. Sie wurde filtriert, mit Essigsäure ausgewaschen und krystallisierte aus demselben Lösungsmittel in langen, schwefelgelben, seidigen Nadeln, die bei 205° schmolzen. Die Verbindung löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe.

$C_{18}H_{10}N_2S$. Ber. N 9.79. Gef. N 9.75.

α -Naphthothiophurano-phenazin (II) wurde in ähnlicher Weise wie die vorige Verbindung aus α -Naphthothiophuran-dion-(1.2) und *o*-Phenylendiamin hergestellt und krystallisierte aus Essigsäure in hellgelben Nadeln, die bei 226° schmolzen. Es löst sich in konz. Schwefelsäure mit brauner Farbe.

$C_{18}H_{10}N_2S$. Ber. N 9.79. Gef. N 9.80.

β -Naphthothiophurano-naphthazin (III) wurde wie oben beschrieben aus 1.07 g β -Naphthothiophuran-dion-(1.2) und 0.8 g Naphthylendiamin-(1.2) in 40 ccm Essigsäure dargestellt. Die braune, krystalline Substanz, die sich ausschied, wurde aus Pyridin umgelöst und bildete dann gelbe Nadeln, die bei 226° sinterten und bei 247° schmolzen. Sie lösen sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe und färben Wolle aus saurem Bade in hellgelben Tönen an.

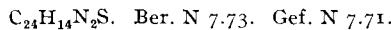
$C_{22}H_{12}N_2S$. Ber. N 8.33. Gef. N 8.31.

α -Naphthothiofurano-naphthazin (IV), analog der vorigen Verbindung aus α -Naphthothiofuran-dion-(1.2) und Naphthylendiamin-(1.2) bereitet, scheidet sich aus Pyridin als braune Masse ab, die bei 237° schmilzt. Der Farbstoff löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe und färbt Wolle in sehr hell braunen Tönen.



Ber. N 8.33. Gef. N 8.35.

β -Naphthothiofurano-acenaphthazin (V) wurde aus 1.07 g β -Naphthothiofuran-dion-(1.2) und 0.92 g 4.5-Diamino-acenaphthen in 40 ccm Essigsäure hergestellt. Aus der Lösung schied sich die Substanz beim Erhitzen sofort als dunkelbrauner Niederschlag aus. Sie wurde heiß abfiltriert, mit Essigsäure ausgewaschen und krystallisierte dann aus Pyridin in feinen, braunen Nadeln, die bei 248° schmolzen. Die Lösung in Pyridin fluoresciert stark. Die Verbindung löst sich in konz. Schwefelsäure mit grünlichblauer Farbe und färbt Wolle gelblichbraun.



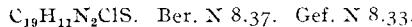
Ber. N 7.73. Gef. N 7.71.

α -Naphthothiofurano-acenaphthazin (VI), in ähnlicher Weise aus α -Naphthothiofuran-dion-(1.2) und 4.5-Diamino-acenaphthen gewonnen, schied sich aus Pyridin als braunes, krystallines Pulver ab, das bei 272° schmolz. Die Verbindung löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe und färbt Wolle in hellbraunen Tönen.



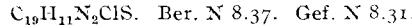
Ber. N 7.73. Gef. N 7.75.

β -Naphthothiofurano-1-methyl-6-chlor-phenazin (VII): 1.07 g β -Naphthothiofuran-dion-(1.2) in 20 ccm Essigsäure und 0.8 g 6-Chlor-3.4-diamino-toluol in 10 ccm Essigsäure wurden vermischt, wobei sich sofort gelbe Nadeln abschieden. Das Gemisch wurde 15 Min. zum Sieden erhitzt und heiß filtriert. Der Rückstand auf dem Filter wurde mit Essigsäure, Wasser und Alkohol ausgewaschen, worauf der Farbstoff aus Nitro-benzoi in dünnen, hellgelben Nadeln krystallisierte, die bei 271° schmolzen. Das Kondensationsprodukt löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe und färbt Wolle grünlichgelb.



Ber. N 8.37. Gef. N 8.33.

α -Naphthothiofurano-1-methyl-6-chlor-phenazin (VIII), aus α -Naphthothiofuran-dion-(1.2) und 6-Chlor-3.4-diamino-toluol, krystallisiert aus Pyridin in dünnen, bei 266° schmelzenden Nadeln. Es löst sich in konz. Schwefelsäure mit bräunlichroter Farbe und färbt Wolle in hellgelben Tönen an.



Ber. N 8.37. Gef. N 8.31.

β -Naphthothiofurano-chinoxalinazin (IX): Ein Gemisch von 1.07 g β -Naphthothiofuran-dion-(1.2) und 0.8 g 1.2-Diamino-chinoxalin in 20 ccm Essigsäure wurde 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Die ursprünglich rote Lösung wurde hierbei allmählich rötlichbraun, und es schied sich sehr wenig Niederschlag aus. Das Filtrat wurde mit wenig Wasser verdünnt, wobei sich eine bräunlichrote, krystalline Masse ausschied. Sie wurde abfiltriert, mit schwacher Essigsäure, dann mit Wasser ausgewaschen und aus Pyridin in langen, rötlichbraunen, glänzenden Nadeln erhalten, die oberhalb 295° schmolzen. Der Farbstoff löst sich in konz. Schwefelsäure mit bläulich-schwarzer Farbe und färbt Wolle in schönen orangeroten Tönen.



Ber. N 16.56. Gef. N 16.53.

α -Naphthothiofurano-chinoxalinazin (X), aus α -Naphthothiofurano-dion-(1.2) und 1.2-Diamino-chinoxalin hergestellt, schied sich aus heißer Essigsäure in dunkelorangefarbenen Nadeln aus. Aus Pyridin krystallisierte das Produkt in kleinen, gelben Nadeln, die oberhalb 295° schmolzen. Sie lösen sich in konz. Schwefelsäure mit schöner rosa Farbe und färben Wolle braun.

$C_{20}H_{16}N_4S$. Ber. N 16.56. Gef. N 16.58.

β -Naphthothiofurano-phenazinazin (XI): Bei 1-stdg. Erhitzen eines Gemisches von 1.07 g β -Naphthothiofurano-dion-(1.2) und 1.05 g 2,3-Diamino-phenazin in 30 ccm Essigsäure schied sich allmählich eine bräunlichviolette, krystalline Masse aus, die abfiltriert und mit Essigsäure und Wasser gewaschen wurde. Aus Pyridin fiel die Verbindung als bräunlichviolettes Pulver aus, das oberhalb 295° schmolz. Es löst sich in konz. Schwefelsäure mit bräunlichvioletter Farbe und färbt Wolle in bräunlichvioletten Tönen.

$C_{24}H_{12}N_4S$. Ber. N 14.43. Gef. N 14.47.

α -Naphthothiofurano-phenazinazin (XII), analog aus α -Naphthothiofurano-dion-(1.2) und 2,3-Diamino-phenazin bereitet, wird als schokoladenfarbige, krystalline Masse erhalten, die aus Pyridin als dunkel-schokoladenfarbenes Pulver krystallisiert, das nicht unter 295° schmilzt. Es löst sich in konz. Schwefelsäure mit bläulichschwarzer Farbe und färbt Wolle schokoladenbraun.

$C_{24}H_{12}N_4S$. Ber. N 14.43. Gef. N 14.41.

258. Paresh Chandra Dutta: Untersuchungen über indigoide Farbstoffe, II. Teil: 1,2-Naphthathiophen-phenanthren-indigos.

[Aus d. Laborat. d. G. B. B. College, Muzaffarpur, Bihar u. Orissa, Indien.]
(Eingegangen am 29. Mai 1933.)

Während über Azin-Farbstoffe, die sich vom Phenanthrachinon ableiten, genug gearbeitet worden ist, haben die entsprechenden indigoiden Farbstoffe bis jetzt sehr wenig Beachtung gefunden. Dies mag daran liegen, daß es diesen Farbstoffen aus der Phenanthrenreihe im allgemeinen an der Pracht und dem Glanz fehlt, durch den die Verbindungen der anderen Reihen ausgezeichnet sind.

Bei der Untersuchung der Einwirkung von Oxy-thionaphthen auf Phenanthrachinon erhielten Friedländer, Herzog und Voss¹⁾ einen violetten Farbstoff; diese Reaktion wurde von Pummerer und Luther²⁾ weiter untersucht, die durch eine kleine Modifikation der Methode die Verbindung in reiner, krystalliner Form erhielten. Um den Einfluß der verschiedenen Elemente oder Gruppen im Phenanthren-Teil des Moleküls auf die Farbe der Substanzen systematisch festzustellen, untersuchten wir im ersten Teil dieser Reihe³⁾ die Kondensation von 3-Oxy-thionaphthen mit Derivaten des Phenanthrachinons.

Friedländer und Woroshzow⁴⁾ zeigten, daß die Stellung des Schwefels im Naphthalinkern bei den thioindigoiden Farbstoffen

¹⁾ B. 55, 1591 [1922].

²⁾ B. 64, 831 [1931].

³⁾ Journ. Indian chem. Soc. 9, 99 [1932].

⁴⁾ A. 388, 6 [1912].