

Bei ihrer Bildung wird kein Übergang von Elektronen in das 3d-Niveau erfolgen. Sie könnten dem Schema:

3d	4s	4p	Rest	—N(R')(R'')
·	·	·	·	·
·	·	·	·	·
·	·	·	·	·
FeX ₃	·	·	·	·

auch im Einklang mit der relativ größeren Beständigkeit der Nitroso-dithiocarbamate im Vergleich zu den entsprechenden Eisen-dithiocarbamaten.

Mangan. Die von uns untersuchten Mangan-dithiocarbamate haben eine dem Mangan-Ion entsprechende magnetische Suszeptibilität (4 Bohrsche Magnetonen = 24.4 Weißsche Magnetonen). Das von uns ebenfalls untersuchte Acetyl-acetonat verhält sich analog.

Auch beim 3-wertigen Mangan vollzieht sich analog wie beim 3-wertigen Eisen bei der Bildung der inneren Komplexe kein Übergang von Elektronen in das 3d-Niveau. Übrigens zeigen sich auch Analogien im Verhalten zwischen den beschriebenen Salzen und den entsprechenden Ferrisalzen.

422. Satish Chandra De und Paresh Chandra Dutta: Über Farbstoffe, die sich vom Phenanthrenchinon ableiten: Chin- oxalino-phenanthrazine.

[Aus d. Chem. Laborat. d. G. B. B. College, Muzaffarpur, Bihar u. Orissa. Indien.]
(Eingegangen am 29. Juni 1931.)

Die Azine nehmen als Farbstoff-Klasse vom praktischen Gesichtspunkt aus eine sehr bedeutende Stellung ein. Nicht nur sind manche von ihnen durch den Glanz ihrer Farbe charakterisiert, sondern es können alle Farbnuancen vom hellsten Gelb bis zum tiefsten Schwarz in dieser Reihe hergestellt werden.

Die Farben der von Watson und Dutt¹⁾ beschriebenen Phenanthrophenazine erstrecken sich nur vom Gelb bis zum Braun und sind niemals sehr dunkel. Um tiefere Farbtöne in den Phenanthrazin-Reihen zu erhalten, stellten Sircar und Dutt²⁾ eine Reihe von Phenanthro-naphthazinen her, die obwohl dunkler in der Nuance als die entsprechenden Phenanthrophenazine, doch nicht den Erwartungen entsprachen. Darauf zeigten Sircar und Dutt³⁾, daß die Farbe der Phenanthrophenazine leicht vertieft werden kann, und daß glänzendere und vollere Nuancen durch die Einführung eines neuen heterocyclischen Azin-Ringes in die Moleküle erzielt werden können, nämlich unter Bildung von Phenanthrophenazin-azinen. Die vorliegende Untersuchung wurde zu dem Zweck unternommen, zu prüfen, welchen Einfluß die Einführung eines neuen, mit dem anderen verknüpften, chromophoren Azin-Ringes auf die Farbe der Monoazine, im besonderen der Phenanthrophenazine (loc. cit.), ausüben würde.

¹⁾ Journ. chem. Soc. London **119**, 1211 [1921].

²⁾ Journ. chem. Soc. London **121**, 1944 [1922].

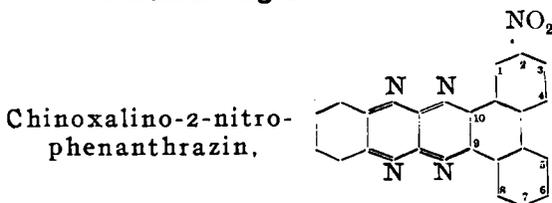
³⁾ Journ. Indian chem. Soc. **1**, 201 [1924].

Hinsberg und Schwantes⁴⁾ haben die Darstellung von Chinoxalino-phenanthrazin aus dem Diamino-chinoxalin von Bladin⁵⁾ und Phenanthrenchinon in Gegenwart von Essigsäure beschrieben. Die färberischen Eigenschaften der Verbindungen wurden nicht untersucht. In der vorliegenden Abhandlung berichten wir über die Kondensation von 2,3-Diamino-chinoxalin mit verschiedenen Derivaten des Phenanthrenchinons und über die färberischen Eigenschaften der entstandenen Verbindungen, der Chinoxalino-phenanthrazine; diese wurden verglichen mit denen der entsprechenden Phenanthro-phenazine und Phenanthro-naphthazine einerseits, sowie denen der Phenanthro-phenazin-azine andererseits, wobei sich ergab, daß alle Chinoxalino-phenanthrazine tiefer in der Nuance sind, als die entsprechenden Monoazine — Phenanthro-phenazine und Phenanthro-naphthazine —, aber im allgemeinen heller in der Nuance als die entsprechenden Phenanthro-phenazin-azine.

Sie färben Wolle in Nuancen von Orange gelb bis Schokoladenbraunschwarz an und lösen sich in konz. Schwefelsäure im allgemeinen mit violetter Farbe. Aus diesen Lösungen können sie durch Zusatz von Wasser wieder ausgefällt werden. Der Bequemlichkeit halber ist im folgenden ein Vergleich der Farben der Anfärbungen auf Wolle einer Anzahl dieser verschiedenen Klassen von Verbindungen gegeben:

Name der Verbindung:	Farbe der Anfärbung auf Wolle:
4-Nitro-phenanthro-naphthazin	hellgelb,
Chinoxalino-4-nitro-phenanthrazin	orangebraun,
4-Nitro-phenanthro-phenazin-azin	schokoladenbraun,
2-Nitro-phenanthro-naphthazin	hellgelb,
Chinoxalino-2-nitro-phenanthrazin	grünlichbraun,
2-Nitro-phenanthro-phenazin-azin	schokoladenbraun,
2,7-Dinitro-phenanthro-naphthazin	hellgelb,
Chinoxalino-2,7-dinitro-phenanthrazin	schokoladenbraun,
2,7-Dinitro-phenanthro-phenazin-azin	tief kastanienbraun,
4,5-Diamino-phenanthro-phenazin	hellgelb,
Chinoxalino-4,5-diamino-phenanthrazin	braunviolett,
4,5-Diamino-phenanthro-phenazin-azin	dunkelbraun,
2-Amino-phenanthro-phenazin	gelb,
Chinoxalino-2-amino-phenanthrazin	grünlichbraun,
2-Amino-phenanthro-phenazin-azin	dunkelbraun,
2-Oxy-phenanthro-naphthazin	gelb,
Chinoxalino-2-oxy-phenanthrazin	hell rotbraun,
2-Oxy-phenanthro-phenazin-azin	braunviolett.

Beschreibung der Versuche.



1.26 g in 100 ccm Essigsäure gelöstes 2-Nitro-phenanthrenchinon und 0.8 g 2,3-Diamino-chinoxalin in 15 ccm Essigsäure wurden vermischt

⁴⁾ B. 36, 4039 [1903].

⁵⁾ B. 18, 672 [1885].

und 1 Stde. zum Sieden erhitzt, worauf sich eine gelbe, krystalline Substanz ausschied. Diese wurde gesammelt, mit Essigsäure ausgewaschen und nach dem Umlösen aus Anilin in grünlichgelben, langen Nadeln, die nicht unter 290° schmolzen, erhalten. Die Verbindung löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe und färbt Wolle aus saurem Bade in grünlichbraunen Tönen an.



Chinoxalino-4-nitro-phenanthrazin: Wurde durch etwa 10 Min. langes Erhitzen eines Gemisches von 1.26 g 4-Nitro-phenanthrenchinon in 30 ccm Essigsäure und 0.8 g 2.3-Diamino-chinoxalin in 15 ccm Essigsäure hergestellt. Die krystalline Substanz, die sich aus der Lösung abschied, wurde beim Umlösen aus Pyridin in kleinen, orangegelben Nadeln erhalten, die über 295° schmolzen. Sie lösten sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe und färbten Wolle in orangebraunen Nuancen an.

Gef. N 18.58.

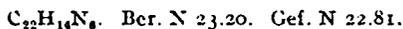
Chinoxalino-2.7-dinitro-phenanthrazin: Bei einige Minuten langem Erhitzen eines Gemisches von 1 g 2.7-Dinitro-phenanthrenchinon in 225 ccm Essigsäure und 0.6 g 2.3-Diamino-chinoxalin in 10 ccm Essigsäure schied sich das Azin in brauner, krystalliner Form ab; nach dem Umlösen aus Pyridin wurde es in langen, rötlichbraunen, glänzenden Nadeln erhalten, die über 295° schmolzen. Es löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe und färbt Wolle in schokoladenbraunen Nuancen an.



Chinoxalino-4.5-dinitro-phenanthrazin schied sich als roter, krystalliner Niederschlag ab, als eine Lösung von 1.49 g 4.5-Dinitro-phenanthrenchinon in 60 ccm Essigsäure und 0.8 g 2.3-Diamino-chinoxalin in 15 ccm Essigsäure zusammen erhitzt wurden. Die Substanz kam aus Nitro-benzol in braunroten Nadeln heraus, deren Schmp. über 300° lag. Sie löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe und färbt Wolle in orangebraunen Tönen an.

Gef. N 19.83.

Chinoxalino-2.7-diamino-phenanthrazin wurde bei 3-stdg. Kochen von 1 g 2.7-Diamino-phenanthrenchinon in 120 ccm Essigsäure und 0.7 g 2.3-Diamino-chinoxalin in 15 ccm Essigsäure als schwarzer Niederschlag erhalten und zur Reinigung eine Zeitlang mit Alkohol, in dem die Komponenten löslich sind, gekocht. Der Rückstand wurde in Pyridin aufgenommen, aus dem die Verbindung sich beim Konzentrieren der Lösung in mikroskopischen, braunschwarzen Nadeln abschied, die nicht unter 295° schmolzen. Sie färbt Wolle in braunschwarzen Tönen an.



Chinoxalino-4.5-diamino-phenanthrazin wurde in ähnlicher Weise wie die vorige Verbindung aus 4.5-Diamino-phenanthrenchinon und 2.3-Diamino-chinoxalin hergestellt. Sie wurde wie oben beschrieben gereinigt und aus Pyridin beim Verdünnen mit heißem Wasser in kleinen, bräunlichschwarzen Nadeln erhalten. Schmp. oberhalb 295° . Die Verbindung löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe und färbt Wolle in bräunlichvioletten Tönen an.

Gef. N 22.29.

Chinoxalino-2-amino-phenanthrazin: 1.11 g 2-Amino-phenanthrenchinon und 0.8 g 2.3-Diamino-chinoxalin wurden 3 Stdn. in 50 ccm absol. Alkohol gekocht. Die Farbe des Amino-chinons ging allmählich in braunschwarz über. Das Produkt wurde durch Behandlung mit siedendem Alkohol und dann mit Essigsäure gereinigt und schließlich aus Pyridin in dunkelbraunen Nadeln vom Schmp. oberhalb 295° erhalten. Es färbt Wolle in grünlichbraunen Nuancen.

$C_{22}H_{13}N_3$. Ber. N 20.17. Gef. N 19.89.

Chinoxalino-4-amino-phenanthrazin wurde in ähnlicher Weise wie die soeben beschriebene Substanz aus 4-Amino-phenanthrenchinon und 2.3-Diamino-chinoxalin erhalten. Die Verbindung schmilzt oberhalb 290° und färbt Wolle in grünlich-schokoladenfarbigen Tönen an.

Gef. N 19.93.

Chinoxalino-2.7-dioxy-phenanthrazin schied sich als schwärzlichbraune, krystalline Masse beim Kochen von 0.8 g 2.7-Dioxy-phenanthrenchinon und 0.6 g 2.3-Diamino-chinoxalin in essigsaurer Lösung ab. Zur Reinigung wurde die Verbindung aus siedender Essigsäure umgelöst; sie schmolz dann oberhalb 290° und färbte Wolle schokoladenbraun.

$C_{21}H_{11}O_2N_4$. Ber. N 15.38. Gef. N 14.95.

Chinoxalino-4.5-dioxy-phenanthrazin wurde in ähnlicher Weise aus 4.5-Dioxy-phenanthrenchinon und 2.3-Diamino-chinoxalin hergestellt. Schwärzlichbraune, mikroskopische Krystalle aus Essigsäure, die bis 300° noch nicht schmelzen und Wolle in schwärzlichbraunen Tönen anfärben.

Gef. N 15.25.

Chinoxalino-2-oxy-phenanthrazin: Aus 2-Oxy-phenanthrenchinon und 2.3-Diamino-chinoxalin in essigsaurer Lösung hergestellt und aus einem Gemisch von Pyridin und Wasser umgelöst, wurde die Verbindung in hellrotbraunen Nadeln (Schmp. oberhalb 300°) erhalten, die Wolle in derselben Nuance anfärben.

$C_{22}H_{12}ON_4$. Ber. N 16.09. Gef. N 15.91.

Chinoxalino-4-oxy-phenanthrazin: Aus 4-Oxy-phenanthrenchinon und 2.3-Diamino-chinoxalin nach der schon beschriebenen Methode erhalten. Aus Pyridin schwärzlichbraune, mikroskopische Nadeln, die bei 290° noch nicht schmolzen. Wolle wird in derselben Nuance angefärbt.

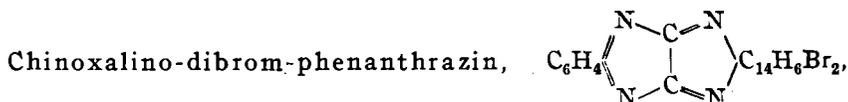
Gef. N 15.89.

Chinoxalino-2-brom-phenanthrazin wurde durch Erhitzen eines Gemisches von 1.43 g 2-Brom-phenanthrenchinon in 50 ccm Essigsäure und 0.8 g 2.3-Diamino-chinoxalin in 15 ccm Essigsäure als rote, krystalline Masse gewonnen, die nach dem Auswaschen mit Essigsäure aus Nitro-benzol umgelöst und so in braunroten, langen Nadeln vom Schmp. oberhalb 295° erhalten wurde. Sie löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe und färbt Wolle in gelblichbraunen Tönen an.

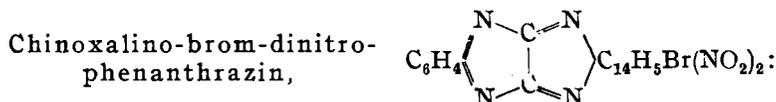
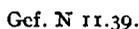
$C_{22}H_{11}N_4Br$. Ber. N 13.62. Gef. N 13.60.

Chinoxalino-2.7-dibrom-phenanthrazin schied sich bei etwa 2-stdg. Erhitzen eines Gemisches von 0.69 g 2.7-Dibrom-phenanthrenchinon in 200 ccm Essigsäure und 0.3 g Diamino-chinoxalin in 5 ccm Essigsäure

aus und kam beim Umlösen aus Nitro-benzol in braunroten Nadeln, die oberhalb 300° schmolzen, heraus. Die Substanz löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe und färbt Wolle in gelblichbraunen Tönen an.



wurde als rötlichbraune, krystalline Masse bei etwa 1-stdg. Erhitzen von 1.37 g Dibrom-phenanthrenchinon⁶⁾ in 350 ccm Essigsäure und 0.6 g 2.3-Diamino-chinoxalin in 10 ccm Essigsäure erhalten. Beim Umlösen aus Pyridin fiel die Verbindung in rötlichbraunen Nadeln aus, die oberhalb 300° schmolzen. Sie löste sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe und färbte Wolle in hellbraunen Tönen an.



Zu einer siedenden Lösung von 0.94 g Brom-dinitro-phenanthrenchinon in 95 ccm Essigsäure wurde eine Lösung von 0.4 g 2.3-Diamino-chinoxalin in 10 ccm Essigsäure hinzugefügt. Nachdem das Gemisch eine Zeitlang zum Sieden erhitzt worden war, schied sich die Substanz als braune, krystalline Masse ab, die aus Nitro-benzol umgelöst wurde und hierbei in braunen, langen Nadeln, die oberhalb 300° schmolzen, auskrystallisierte. Der Farbstoff löst sich in konz. Schwefelsäure mit bläulichvioletter Farbe und färbt Wolle in grünlichbraunen Tönen an.



Zum Schluß möchten wir den Behörden des G. B. B. College, sowie Hrn. Dr. A. C. Sircar, mit dem die Arbeit über diesen Gegenstand begonnen wurde, für ihre Unterstützung danken.

423. Paresh Chandra Dutta und Satish Chandra De: Über Farbstoffe, die sich vom Acenaphtchenchinon und Isatin ableiten: Chinoxalino-acenaphtbazine und Chinoxalino-indazine.

[Aus d. Chem. Laborat. d. G. B. B. College, Muzaffapur, Bihar u. Orissa, Indien.]
(Eingegangen am 29. Juni 1931.)

Als Fortsetzung der gleichzeitig veröffentlichten Arbeit von De und Dutta über Chinoxalino-phenanthrazine wurde die Einwirkung des Diamino-chinoxalins von Bladin¹⁾ auf aromatische Diketone weiter untersucht. Die vorliegende Mitteilung handelt von Verbindungen, die aus der Kondensation von 2.3-Diamino-chinoxalin mit Acenaphtchenchinon und Isatin, sowie ihren verschiedenen Derivaten hervorgehen. Es sind alles

⁶⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 222 206.

¹⁾ B. 18, 672 [1885].