

Chinoxalino-5,7-dibrom-indazin wurde gewonnen durch 2-stdg. Kochen eines Gemisches von 1.5 g 5,7-Dibrom-isatin in 50 ccm Essigsäure und 0.8 g 2,3-Diamino-chinoxalin in 15 ccm Essigsäure. Beim Verdünnen der Lösung mit Wasser fiel die Substanz als dunkelbrauner, amorpher Niederschlag aus, der aus Pyridin in schokoladenbraunen Nadeln krystallisierte. Wolle wird schokoladenbraun angefärbt.

$C_{16}H_7N_3Br_2$. Ber. N 16.31. Gef. N 16.04.

Chinoxalino-5-brom-7-nitro-indazin schied sich bei 1-stdg. Erhitzen eines Gemisches von 1.3 g 5-Brom-7-nitro-isatin in 30 ccm Essigsäure und 0.8 g 2,3-Diamino-chinoxalin in 15 g Essigsäure als rote krystalline Masse aus. Aus Pyridin krystallisierte die Verbindung in langen, feinen, roten Nadeln, die oberhalb 290° schmolzen. Sie färbt Wolle in schokoladenbraunen Tönen an.

$C_{16}H_8O_2N_6Br$. Ber. N 21.26. Gef. N 20.98.

Chinoxalino-5-chlor-indazin wurde in ähnlicher Weise durch 1-stdg. Erhitzen eines Gemisches von 0.9 g 5-Chlor-isatin in 25 ccm Essigsäure und 0.8 g 2,3-Diamino-chinoxalin in 15 ccm Essigsäure hergestellt. Die dunkelbraune krystalline Masse krystallisierte aus Pyridin in rötlichbraunen Nadeln, die oberhalb 295° schmolzen. Die Substanz färbt Wolle in braunen Tönen an.

$C_{16}H_8N_3Cl$. Ber. N 22.91. Gef. N 22.82.

Chinoxalino-5-nitro-indazin schied sich bei $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen eines Gemisches von 0.96 g 5-Nitro-isatin in 30 ccm Essigsäure und 0.8 g 2,3-Diamino-chinoxalin in 15 ccm Essigsäure als schokoladenbraune krystalline Masse aus. Der Farbstoff wurde mit Essigsäure ausgewaschen; er krystallisierte aus Nitro-benzol in dunkelroten Nadeln, die oberhalb 290° schmolzen. Färbt Wolle in scharlachroten Tönen an.

$C_{16}H_8O_2N_6$. Ber. N 26.58. Gef. N 26.38.

Wir sprechen den Behörden des G. B. B. College unsern Dank aus für das freundliche Interesse und die Unterstützung während der Dauer dieser Untersuchung.

424. Satish Chandra De und Paresh Chandra Dutta: Synthese von Triazinen: Einwirkung von Amino-guanidin auf o-Diketone.

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

Thiele und Bihan¹⁾ fanden, daß Amino-guanidin mit aliphatischen Diketonen unter Bildung von Osazonen reagiert, während es mit dem aromatischen Diketon Benzil ein Triazin liefert. Der eine von uns (De)²⁾ hat die Reaktion zwischen Amino-guanidin und verschiedenen aromatischen Diketonen weiter untersucht und erhielt als Ergebnis Triazin-Derivate. Das Verhalten des Guanidins gegen aromatische Diketone ist also verschieden von dem des Semicarbazids und des Thio-semicarbazids, da in den letzteren

¹⁾ A. 802, 307 [1898].

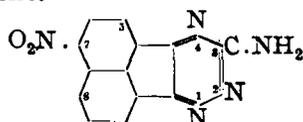
²⁾ Journ. Indian chem. Soc. 4, 183 [1927].

Fällen Semicarbazone und Thio-semicarbazone entstehen³⁾. Diese Semicarbazone und Thio-semicarbazone sind indessen kürzlich von Schmidt und Burkert⁴⁾, sowie von De⁵⁾ in Triazine übergeführt worden. Diese Tendenz des Amino-guanidins zu Ringschlüssen läßt sich nach De⁶⁾ am besten durch die stärker basischen Eigenschaften der Verbindung erklären.

Die vorliegende Abhandlung handelt nun von solchen Triazinen, die durch Kondensation von Amino-guanidin mit verschiedenen Derivaten des Acenaphthenchinons und Isatins entstanden sind; beabsichtigt ist, den Einfluß zu untersuchen, der durch die Einführung verschiedener Elemente oder Gruppen auf die Farbe von Triazinen ausgeübt wird. Die erhaltenen Triazine lösen sich in konz. Schwefelsäure und färben Wolle in verschiedenen Nuancen von gelb bis rötlichbraun an.

Beschreibung der Versuche.

3-Amino-7-nitro-acenaphthotriazin,



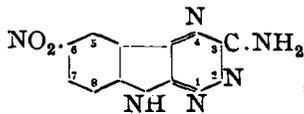
Zu einer Lösung von 1.135 g 5-Nitro-acenaphthenchinon in 60 ccm Essigsäure wurde 0.74 g Amino-guanidin-Hydrochlorid hinzugefügt und das Gemisch 2 Stdn. gekocht. Die entstandene dunkelrote Lösung scheidet beim Konzentrieren und Abkühlen eine bräunlichrote Substanz ab, die sich in starker Salzsäure auflöst und mit Ammoniumhydroxyd wieder ausgefällt werden kann. Das so erhaltene Triazin krystallisierte aus Pyridin in gelben Nadeln, die nicht unter 290° schmolzen. Es löste sich in konz. Schwefelsäure und färbte, frisch ausgefällt, Wolle in braunen Tönen an.

$C_{13}H_7O_2N_5$. Ber. N 26.41. Gef. N 26.32.

3-Amino-7.8-dinitro-acenaphthotriazin wurde analog durch 3-stdg. Kochen eines Gemisches von 1.36 g 5.6-Dinitro-acenaphthenchinon in 280 ccm Essigsäure und 0.8 g Amino-guanidin-Hydrochlorid hergestellt. Bei starkem Eindampfen der sauren Lösung schied sich das Hydrochlorid als schokoladenbraune Masse aus, die durch Ammoniak zersetzt wurde; die Base wurde mittels Pyridins gereinigt. Sie schmilzt oberhalb 300° und färbt Wolle in rötlichbraunen Tönen an.

$C_{13}H_5O_4N_5$. Ber. N 27.09. Gef. N 26.95.

3-Amino-6-nitro-indotriazin,



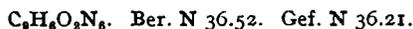
wurde durch 20 Min. langes Kochen eines Gemisches von 1.92 g 5-Nitroisatin in 60 ccm Essigsäure und 1.47 g Amino-guanidin-Hydrochlorid, wobei sich eine braune krystalline Substanz abschied, hergestellt. Die Masse wurde nach dem Behandeln mit Ammoniak aus Pyridin in dünnen, braunen

³⁾ Bromberg, B. **30**, 132 [1897]; Thiele u. Barlow, A. **302**, 323 [1898]; Schmidt u. Sauer, B. **44**, 276, 3250 [1911]. ⁴⁾ B. **60**, 1356 [1927].

⁵⁾ Journ. Indian chem. Soc. **7**, 361 [1930].

⁶⁾ Journ. Indian chem. Soc. **4**, 183 [1927].

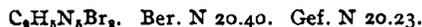
Platten erhalten, die nicht unter 300° schmolzen. Die Substanz färbt Wolle in braunen Tönen an.



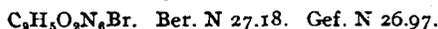
3-Amino-6-brom-indotriazin wurde, wie oben beschrieben, aus 1.13 g 5-Brom-isatin und 0.75 g Amino-guanidin-Hydrochlorid in essigsaurer Lösung hergestellt und aus Alkohol in bräunlichgelben Nadeln erhalten, die oberhalb 295° schmolzen. Färbt Wolle in gelben Tönen an.



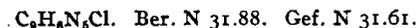
3-Amino-6.8-dibrom-indotriazin wurde ebenfalls nach den schon beschriebenen Methoden aus 1.50 g 5.7-Dibrom-isatin und 0.75 g Amino-guanidin-Hydrochlorid in essigsaurer Lösung hergestellt. Die Substanz krystallisierte aus Pyridin nach Zusatz von heißem Wasser in gelben Nadeln, die oberhalb 295° schmolzen. Sie färbt Wolle in dunkelgelben Tönen an.



3-Amino-6-brom-8-nitro-indotriazin wurde in ähnlicher Weise wie die vorhergehenden Verbindungen aus 1.3 g 5-Brom-7-nitro-isatin und 0.75 g Amino-guanidin-Hydrochlorid hergestellt. Aus Pyridin kam es in gelben Nadeln heraus, die sich allmählich rot färbten und bei 268° unt. Zers. schmolzen. Färbt Wolle in orange Tönen an.



3-Amino-6-chlor-indotriazin: Aus der essigsauen Lösung von 1.8 g 5-Chlor-isatin und 1.47 g Amino-guanidin-Hydrochlorid schied sich das Triazin-Hydrochlorid als gelbe, krystalline Masse ab. Die freie Base wurde durch Behandlung mit Ammoniak als ein rotes Pulver erhalten, das aus Alkohol in roten Nadeln krystallisierte. Es schmolz bei 184°.



425. Satish Chandra De und Paresh Chandra Dutta: Farbstoffe, die sich von der Pyrazin-2.3-dicarbonssäure ableiten.

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

Phthalein-Farbstoffe aus der Chinolinsäure wurden von Ghosh¹⁾ hergestellt und mit den entsprechenden Farbstoffen aus Phthalsäureanhydrid verglichen. Er zeigte, daß die Intensität der Farbe und die Eigenschaft dieser Klasse von Farbstoffen, zu fluorescieren, merklich abnimmt, was auf den Einfluß des Stickstoff-Atoms im Benzol-Ring zurückzuführen ist. Später haben Dutta und Tewari²⁾ in einer Reihe von Arbeiten durch quantitative Messungen von Absorptionsspektren der verschiedenen Farbstoffe, die doppelt gebundenen Stickstoff im Ring enthalten, festgestellt, daß der Einfluß eines solchen Stickstoffs die Farbe bis zu einem gewissen Grade kräftiger macht im Vergleich mit den entsprechenden Farbstoffen, die Kohlenstoff an Stelle des Stickstoffs enthalten.

¹⁾ Journ. chem. Soc. London **115**, 1102 [1919].

²⁾ Journ. Indian chem. Soc. **3**, 161 [1926], **4**, 201 [1927].