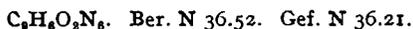
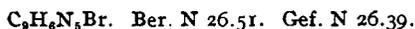


Platten erhalten, die nicht unter 300° schmolzen. Die Substanz färbt Wolle in braunen Tönen an.



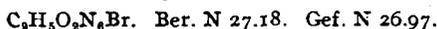
3-Amino-6-brom-indotriazin wurde, wie oben beschrieben, aus 1.13 g 5-Brom-isatin und 0.75 g Amino-guanidin-Hydrochlorid in essigsaurer Lösung hergestellt und aus Alkohol in bräunlichgelben Nadeln erhalten, die oberhalb 295° schmolzen. Färbt Wolle in gelben Tönen an.



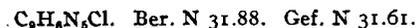
3-Amino-6.8-dibrom-indotriazin wurde ebenfalls nach den schon beschriebenen Methoden aus 1.50 g 5.7-Dibrom-isatin und 0.75 g Amino-guanidin-Hydrochlorid in essigsaurer Lösung hergestellt. Die Substanz krystallisierte aus Pyridin nach Zusatz von heißem Wasser in gelben Nadeln, die oberhalb 295° schmolzen.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

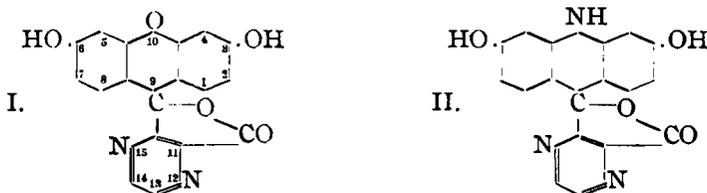
Um die obigen Beobachtungen nachzuprüfen, behandelt die vorliegende Abhandlung Phthalein-Farbstoffe, die sich von der Pyrazin-*o*-dicarbonsäure ableiten³⁾ durch Kondensation mit verschiedenen aromatischen Oxyverbindungen und Aminen. Die Intensität der Farbe dieser Farbstoffe ist sichtlich verstärkt, aber die Eigenschaft des Fluorescierens vermindert. Von den Verbindungen zeigt das Kondensationsprodukt mit *m*-Phenylendiamin die stärkste Fluoreszenz. Die Absorptionsspektren dieser Farbstoffe werden untersucht.

Die Anwendung von Kondensationsmitteln, wie Schwefelsäure, Zinkchlorid usw., ist nicht wesentlich, da die Kondensationsprodukte auch ohne dieselben erhalten werden. Indessen ist bei Anwendung von Zinkchlorid als Kondensationsmittel die Ausbeute in einigen Fällen etwas besser, und deshalb ist es im Verlauf der Kondensation angewandt worden.

Folgende aromatische Amine und Oxyverbindungen sind mit Pyrazin-2,3-dicarbonsäure unter Bildung der entsprechenden Phthaleine kondensiert worden: Resorcin, Orcin, Phloroglucin, *m*-Amino-phenol, *N*-Dimethyl-*m*-amino-phenol, *N*-Diäthyl-*m*-amino-phenol und *m*-Phenylendiamin. Das Kondensationsprodukt mit Resorcin wurde in alkohol. Lösung bromiert, wobei das Tetrabromderivat (Eosin der Pyrazin-Reihe) in guter Ausbeute erhalten wurde. Die Verbindung fluoresciert schwach.

Beschreibung der Versuche.

Resorcin-pyrazin-dicarboxylein (12.15-Diaza-fluorescein⁴⁾) (I).



3 g Pyrazin-2,3-dicarbonsäure, 4,5 g Resorcin und 3,5 g Zinkchlorid wurden zusammen in einem Mörser zerstoßen, in ein Reagensglas übergeführt und unter häufigem Durchrühren der geschmolzenen Masse 3 Stdn. auf 200° erhitzt. Die abgekühlte Schmelze wurde dann gepulvert, mit 5-proz. Salzsäure behandelt, der Rückstand in verd. Natronlauge aufgelöst und der Farbstoff durch Ansäuern mit Salzsäure als schokoladenbraune Masse gefällt. Hierauf wurde der Niederschlag in Alkohol gelöst, unter Zusatz von Tierkohle einige Zeit zum Sieden erhitzt und hiernach heiß filtriert. Aus dem Filtrat schied sich der Farbstoff in braunroten, dünnen, kleinen Platten aus, die oberhalb 295° schmolzen. Er löst sich in Natronlauge mit blutroter Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser eine orangegrüne Fluoreszenz zeigt. Der Farbstoff fluoresciert in alkohol. Lösung orangegrün.

$C_{16}H_{10}O_5N_2$. Ber. N 8.38. Gef. N 8.11.

³⁾ Gabriel u. Sonn, B. 40, 4851 [1907].

⁴⁾ Bezüglich dieser vereinfachten Bezeichnungsweise komplizierter Ringsysteme vergl. die dem 5. Bande der „Literatur-Register der organischen Chemie“ vorangestellte Nomenklatur-Abhandlung.

Orcin-pyrazin-dicarboxylein (2.7-Dimethyl-12.15-diaza-fluorescein).

3.5 g Orcin, 2.0 g Pyrazin-2.3-dicarbonsäure und 4.0 g Zinkchlorid wurden sorgfältig vermischt und etwa 2 Stdn. auf 180° erhitzt. Die geschmolzene Masse wurde nach dem Erkalten gepulvert und mit verd. Ätznatron-Lösung behandelt. Aus dem alkalischen Filtrat wurde der Farbstoff mit Salzsäure ausgefällt und der Niederschlag in Alkohol gelöst; beim Konzentrieren der Lösung fiel eine krystalline, bräunlichrote Substanz aus. Da das so gereinigte Produkt noch keine befriedigenden Analysen-Resultate ergab, wurde es weiter gereinigt durch Überführung in das Bleisalz und Zersetzung des letzteren in alkohol. Suspension mit Schwefelwasserstoff. Die Substanz schied sich dann aus der alkohol. Lösung beim Verdünnen mit Wasser als schokoladenrote Masse ab, die bei 190° schmolz. Sie zeigt in verd. Natronlauge eine feine, gelbgrüne Fluorescenz.

$C_{20}H_{14}O_5N_2$. Ber. N 7.73. Gef. N 7.71.

Phloroglucin - pyrazin - dicarboxylein (1.8 - Dioxy - 12.15 - diaza - fluorescein).

2.0 g Pyrazin-2.3-dicarbonsäure wurden innig mit 4.00 g Phloroglucin vermischt und das Gemisch 1½ Stdn. auf 200° erhitzt, worauf die geschmolzene Masse fest wurde. Sie wurde gepulvert und mit Wasser extrahiert, wobei der größte Teil in Lösung ging. Die Lösung wurde einige Zeit mit Tierkohle zum Sieden erhitzt und dann filtriert. Beim Konzentrieren des Filtrats schied sich der Farbstoff als schokoladenbraune, krystalline Masse aus, die bei 235° schmolz. Die Verbindung weist keine Fluorescenz auf.

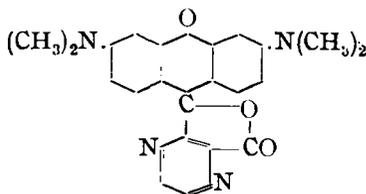
$C_{18}H_{10}O_7N_2$. Ber. N 7.65. Gef. N 7.59.

[*m*-Amino-phenol]-pyrazin-dicarboxylein (II).

3.5 g *m*-Amino-phenol, 2.0 g Pyrazin-2.3-dicarbonsäure und 4.0 g Zinkchlorid wurden innig vermischt und 1 Stde. auf 180° erhitzt. Die Schmelze wurde gepulvert und mit Alkohol extrahiert, ihre alkohol. Lösung mit Tierkohle zum Sieden erhitzt, filtriert und konzentriert. Bei Zusatz von Wasser fiel der Farbstoff als braune, krystalline Masse aus. Er schmilzt oberhalb 295° und zeigt in alkohol. Lösung rotgrüne Fluorescenz.

$C_{18}H_{11}O_4N_3$. Ber. N 12.61. Gef. N 12.58.

[*m*-(Dimethyl-amino)-phenol]-
pyrazin-dicarboxylein
(12.15-Diaza-[*N*, *N'*-tetramethyl-
rhodamin]).



1.0 g Pyrazin-2.3-dicarbonsäure wurde sorgfältig mit 2.0 g *N*-Dimethyl-*m*-amino-phenol vermischt und das Gemisch ½ Stde. auf 140 bis 150° erhitzt. Die dunkel gefärbte Schmelze wurde gepulvert und mit Wasser zum Sieden erhitzt. Der Rückstand wurde mit Alkohol extrahiert und der alkohol. Extrakt mit Tierkohle gekocht und filtriert. Aus dem Filtrat schied sich beim Konzentrieren die Verbindung in violetten mikroskopischen Nadeln

aus. Schmp. 178–180°. Sie zeigt in alkohol. Lösung schwach rotviolette Fluorescenz.

$C_{22}H_{20}O_3N_4$. Ber. N 14.43. Gef. N 14.38.

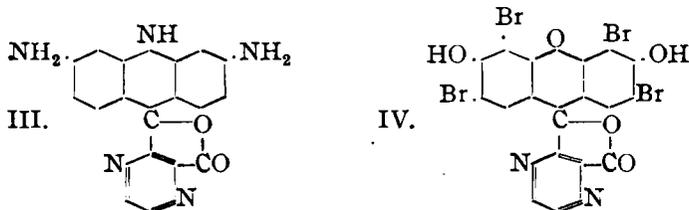
[*m* - (Diäthyl - amino) - phenol] - pyrazin - dicarboxylein: 3.0 g *N*-Diäthyl-*m*-amino-phenol, 2.0 g Pyrazin-2.3-dicarbonsäure und 2.0 g Zinkchlorid wurden vermischt und 3 Stdn. auf 180° erhitzt. Die Masse wurde mit Alkohol extrahiert, mit Tierkohle gekocht und filtriert. Das Filtrat wurde stark konzentriert und mit kaltem Wasser verdünnt, wobei die Substanz als violette, krystalline Masse ausfiel, die bei 270° schmolz. Sie zeigte in alkohol. Lösung schwach rotviolette Fluorescenz.

$C_{26}H_{28}O_3N_4$. Ber. N 12.61. Gef. N 12.43.

m-Phenylendiamin-pyrazin-dicarboxylein (III): 4.0 g *m*-Phenylendiamin, 2.0 g Pyrazin-2.3-dicarbonsäure und 3.0 g Zinkchlorid wurden miteinander vermischt und 1 Stde. auf 210–220° erhitzt. Die halbflüssige Masse wurde nach 1/2 Stde. fest. Die erstarrte Schmelze wurde gepulvert und mit Alkohol extrahiert, die Lösung mit Tierkohle gekocht und filtriert. Aus dem konzentrierten Filtrat schied sich beim Erkalten ein Teil der Substanz als krystallines Pulver ab; aus der Mutterlauge fiel beim Verdünnen mit Wasser eine weitere Menge der Substanz aus. Sie schmolz oberhalb 295° und zeigte in alkohol. Lösung starke grüngelbe Fluorescenz.

$C_{18}H_{15}O_2N_6$. Ber. N 21.14. Gef. N 20.94.

Tetrabrom-resorcin-pyrazin-dicarboxylein (IV).



1.0 g Resorcin-pyrazin-dicarboxylein wurde in 10 ccm Alkohol gelöst und zu der Lösung tropfenweise 2 ccm Brom hinzugefügt. Hierauf wurde die Lösung 1/2 Stde. erhitzt, worauf sich der Farbstoff in violettroten, krystallinen Nadeln ausschied. Er wurde etwa 2 Stdn. sich selbst überlassen, dann zuerst mit Alkohol, später mit Wasser ausgewaschen und schließlich aus Alkohol umgelöst. Er schmolz oberhalb 280°.

$C_{18}H_6O_5N_2Br_4$. Ber. Br 49.23. Gef. Br 49.27.

Wir erkennen dankbar die von dem Direktor und den Professoren der Chemie am G. B. B. College während des Verlaufs dieser Untersuchung erhaltene Hilfe und Anregung an.