

### 398. Damodar Prasad, Sailesh Chandra Sen und Paresh Chandra Dutta: Vom Phenanthrenchinon abgeleitete Farbstoffe.

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

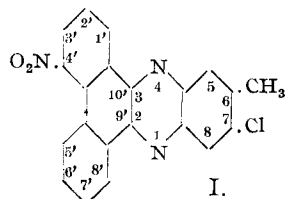
(Eingegangen am 18. Oktober 1937.)

Die Azinfarbstoffe, welche sich vom Phenanthrenchinon und seinen Derivaten ableiten, sind meistens gelb bis braun; viele von ihnen enthalten in ihrem Molekül kein Auxochrom. Mit dem Ziel, tieffarbige Azinfarbstoffe der Phenanthrenchinonreihe darzustellen, wurde 6-Chlor-3,4-diaminotoluol<sup>1)</sup> mit Phenanthrenchinon-Derivaten kondensiert und die so erhaltenen gelben oder braunen Farbstoffe der Ullmannschen Reaktion<sup>2)</sup> unterworfen, um das vorhandene Chloratom durch eine Anilinogruppe zu ersetzen. Die erhaltenen Farbstoffe sind erwartungsgemäß alle tieffarbig. Mit der Einführung der Anilinogruppe an Stelle des Chloratoms geht die Farbe von Gelb oder Braun in Schwarz über.

Die Verbindungen lösen sich rot oder nelkenfarben in konzentrierter Schwefelsäure, und die Farbstoffe scheiden sich aus der Lösung durch Wasserzusatz aus; sie eignen sich gut zum Färben von Wolle aus saurem Bade.

#### Beschreibung der Versuche.

7-Chlor-4'-nitro-6-methyl-[phenanthreno-9'.10':2,3-chinoxalin] (I): Einer heißen Lösung von 1.26 g 4-Nitro-phenanthrenchinon in 30 ccm Eisessig wurden 0.8 g 6-Chlor-3,4-diaminotoluol zugefügt. Das Kondensationsprodukt schied sich sofort ab; zur Vervollständigung der Reaktion wurde das Gemisch noch 10 Min. gekocht und heiß filtriert. Der Niederschlag wurde mit wenig Essigsäure und schließlich mit Wasser gewaschen. Er wurde aus Pyridin in gelben Nadeln vom Schmp. 227° erhalten. Er löst sich in konz. Schwefelsäure tief-nelkenfarben.



$C_{21}H_{12}O_2N_3Cl$ . Ber. N 11.24. Gef. N 11.12.

7-Chlor-2'-nitro-6-methyl-[phenanthreno-9'.10':2,3-chinoxalin] (II): Es wurde in gleicher Weise wie die vorhergehende Verbindung aus 1.26 g 2-Nitro-phenanthrenchinon und 0.8 g 6-Chlor-3,4-diaminotoluol dargestellt und aus Pyridin als hellgelbes Krystallpulver erhalten. Schmp. über 300°. Es löst sich in konz. Schwefelsäure tief-nelkenfarben.

Gef. N 11.05.

7-Chlor-4'.5'-dinitro-6-methyl-[phenanthreno-9'.10':2,3-chinoxalin] (III): Diese Verbindung wurde in entspr. Weise aus 1.49 g 4,5-Dinitro-phenanthrenchinon und 0.8 g 6-Chlor-3,4-diaminotoluol in essigsaurer Lösung dargestellt und aus Pyridin als hellgelbe Krystallmasse vom Schmp. 268° erhalten. Sie löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

$C_{21}H_{11}O_4N_4Cl$ . Ber. N 13.38. Gef. N 13.01

7-Chlor-2'.7'-dinitro-6-methyl-[phenanthreno-9'.10':2,3-chinoxalin] (IV): Dargestellt aus 2,7-Dinitro-phenanthrenchinon und 6-Chlor-3,4-diaminotoluol. Hellgelbe, glänzende, dünne Nadeln aus

<sup>1)</sup> Morgan u. Drew, Journ. chem. Soc. London **117**, 784 [1920].

<sup>2)</sup> B. **34**, 2174 [1901].

Nitrobenzol. Schmp. über 300°. Löslich in konz. Schwefelsäure. Färbt Wolle aus saurem Bade mit lichtgelbem Ton.

Gef. N 13.12.

7-Chlor-2'-brom-6-methyl-[phenanthreno-9'.10':2.3-chinoxalin] (V): In gleicher Weise aus 1.43 g 2-Brom-phenanthrenchinon und 0.8 g 6-Chlor-3.4-diamino-toluol dargestellt und aus Pyridin in hellgelben Nadeln vom Schmp. 242° erhalten. Es löst sich in konz. Schwefelsäure tief-nelkenfarben.

$C_{21}H_{12}N_2ClBr$ . Ber. N 6.87. Gef. N 7.51.

7-Chlor-x'.x'-dibrom-6-methyl-[phenanthreno-9'.10':2.3-chinoxalin] (VI): Aus 1.37 g x.x-Dibrom-phenanthrenchinon<sup>3)</sup> und 0.6 g 6-Chlor-3.4-diamino-toluol durch Kochen in 350 ccm Eisessig. Der hellgelbe Niederschlag kam aus Nitrobenzol in hellgelben Nadeln. Schmp. über 300°.

$C_{21}H_{11}N_2ClBr_2$ . Ber. N 5.75. Gef. N 5.51.

7-Chlor-2'-oxy-6-methyl-[phenanthreno-9'.10':2.3-chinoxalin] (VII): In entsprechender Weise aus 0.5 g 4-Oxy-phenanthrenchinon und 0.4 g 6-Chlor-3.4-diamino-toluol als schokoladenfarbener Niederschlag erhalten. Dieser wurde in Eisessig gelöst und mit Wasser gefällt. Er schmilzt bei 245° und färbt Wolle aus saurem Bade schokoladenbraun.

$C_{21}H_{13}ON_2Cl$ . Ber. N 8.12. Gef. N 8.50.

7-Chlor-2'-amino-6-methyl-[phenanthreno-9'.10':2.3-chinoxalin] (VIII): Durch 1-stdg. Erhitzen von 1.11 g 2-Amino-phenanthrenchinon mit 0.8 g 6-Chlor-3.4-diamino-toluol in 100 ccm absol. Alkohol als braune Krystallmasse erhalten. Diese wurde aus Pyridin umkrystallisiert: Lange braune Nadeln vom Schmp. 291°. Konz. Schwefelsäure löst nelkenfarben, und Wolle wird aus saurem Bade rotbraun gefärbt.

$C_{21}H_{14}N_3Cl$ . Ber. N 12.23. Gef. N 12.41.

7-Chlor-4'-amino-6-methyl-[phenanthreno-9'.10':2.3-chinoxalin]: In gleicher Weise wie die vorhergehende Verbindung aus 4-Amino-phenanthrenchinon und 6-Chlor-3.4-diamino-toluol in alkohol. Lösung bereitet. Der rotbraune Stoff wurde aus Pyridin umkrystallisiert, Schmp. 134°. Er löst sich nelkenfarben in konz. Schwefelsäure und färbt Wolle braunrot.

Gef. N 12.39.

#### Anilino-Derivate.

7-Anilino-4'-nitro-6-methyl-[phenanthreno-9'.10':2.3-chinoxalin]: 0.5 g Verb. I, 0.2 g Kupferbronze und 5 ccm frisch destilliertes Anilin wurden 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, wobei die gelbe Chlorverbindung allmählich dunkler wurde und eine dunkelgefärbte Lösung entstand. Dann wurde heiß filtriert und das Filtrat mit verd. Schwefelsäure versetzt, wobei ein schwarzer Niederschlag ausfiel. Um diesen von Anilin zu befreien, wurde er mit ein wenig verd. Salzsäure nochmals erwärmt und aus Pyridin umkrystallisiert: Schwarze Masse vom Schmp. 178°, in konz. Schwefelsäure dunkel-schokoladenfarben löslich. Wolle wird aus saurem Bade tiefviolett gefärbt.

$C_{27}H_{18}O_2N_4$ . Ber. N 13.02. Gef. N 12.66.

<sup>3)</sup> Dtsch. Reichs-Pat. 222 206.

7-Anilino-2'-nitro-6-methyl-[phenanthreno-9'.10':2.3-chinoxalin]: Wie der vorhergehende Farbstoff aus Verb. II mit Kupferbronze und Anilin bereitet und aus Pyridin umgelöst. Schmilzt bei 242°, löst sich in konz. Schwefelsäure mit dunkler Farbe und färbt Wolle dunkelgrau.

Gef. N 12.73.

7-Anilino-4'.5'-dinitro-6-methyl-[phenanthreno-9'.10':2.3-chinoxalin]: Entspr. dargestellt aus Verb. III. Schwarze Masse vom Schmp. 136°, löslich in konz. Schwefelsäure mit schokoladenbrauner Farbe, färbt Wolle tiefviolett.

$C_{27}H_{17}O_4N_5$ . Ber. N 14.73. Gef. N 14.37.

7-Anilino-2'.7'-dinitro-6-methyl-[phenanthreno-9'.10':2.3-chinoxalin]: Aus Verb. IV wie oben beschrieben. Schwarzes Pulver vom Schmp. 205°. Löst sich schokoladenbraun in konz. Schwefelsäure, färbt Wolle aus saurem Bade braunschwarz.

Gef. N 14.45.

2'.7-Dianilino-6-methyl-[phenanthreno-9'.10':2.3-chinoxalin]: Entspr. dargestellt aus Verb. V. Schwarz, Schmp. 157°, löst sich in konz. Schwefelsäure tief-nelkenfarben und färbt Wolle mit grauem Ton.

$C_{33}H_{24}N_4$ . Ber. N 11.76. Gef. N 11.43.

7-Anilino-2'-amino-6-methyl-[phenanthreno-9'.10':2.3-chinoxalin]: Dargestellt aus Verb. VIII. Dunkelbraunes Pulver vom Schmp. 253°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe; färbt Wolle aus saurem Bade grünbraun.

$C_{27}H_{20}N_4$ . Ber. N 14.0. Gef. N 13.87.

7-Anilino-2'-oxy-6-methyl-[phenanthreno-9'.10':2.3-chinoxalin]: Aus Verb. VII bereitet und aus Pyridin gereinigt. Schmp. 202°, löslich in konz. Schwefelsäure mit rötlicher Farbe; Wolle wird aus saurem Bade grünbraun gefärbt.

$C_{27}H_{19}ON_3$ . Ber. N 10.47. Gef. N 10.10.

### 399. Damodar Prasad und Paresh Chandra Dutta: Vom Acenaphthenchinon und Isatin abgeleitete Farbstoffe.

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

(Eingegangen am 18. Oktober 1937.)

In vorliegender Arbeit wurde 6-Chlor-3.4-diamino-toluol<sup>1)</sup> mit Acenaphthenchinon, Isatin und einigen ihrer Derivate zu den entsprechenden Azinen kondensiert. Das im Molekül der meist gelben Azine vorhandene Chloratom wurde nach Ullmann<sup>2)</sup> durch die Anilino-Gruppe ersetzt und erwartungsgemäß tiefgefärbte Farbstoffe erhalten.

#### Beschreibung der Versuche.

7-Chlor-6-methyl-[acenaphthyleno-1'.2':2.3-chinoxalin] (I): Man löste 0.91 g Acenaphthenchinon in 50 ccm Eisessig und fügte 0.8 g 6-Chlor-3.4-diamino-toluol hinzu, wobei alsbald gelbe Krystalle ausfielen.

<sup>1)</sup> Morgan u. Drew, Journ. chem. Soc. London **117**, 784 [1920].

<sup>2)</sup> B. **34**, 2174 [1901].