

Über das Einwirkungsprodukt von Oxalsäure- diäthylester auf 1, 2-Diaminoanthrachinon

von

Arthur Ertl.

Aus dem chemischen Institute der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Juni 1914.)

Richard Meyer und Albert Seeliger¹ haben in einer Arbeit über die Einwirkung von Oxalsäurediäthylester auf primäre aromatische Amine gezeigt, daß bei dieser Reaktion Alkohol austritt, so daß aus den Monaminen substituierte Oxamide², aus den *o*-Diaminen Dioxychinoxaline entstehen.

Mit diesem Ergebnis läßt sich eine Angabe von Ernst Terres³ nicht in Einklang bringen, der im Anschluß an seine vom 1, 2-Diaminoanthrachinon ausgehende Synthese des Indanthrens besagtes *o*-Diamin auch mit Oxalsäurediäthylester in siedendem Eisessig kondensiert und dabei α , β -Diäthoxy-1, 2-pyrazinoanthrachinon (α , β -Diäthoxyanthrachinoxalinchinon, Formel I) vom Schmelzpunkt 276—277° C. erhalten haben will, während nach R. Meyer und A. Seeliger das seinerzeit von R. Scholl und S. Edlbacher⁴ zuerst durch Oxydation von Indanthren mit Chromsäure, dann aus 1, 2-Diamino-

¹ Ber. der Deutschen chem. Ges. 29, 2640 (1896); vergl. O. Hinsberg, Ber. der Deutschen chem. Ges., 41, 2031 (1908).

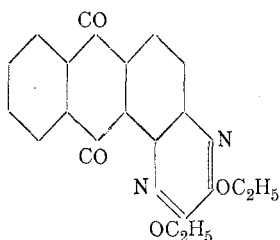
² Vergl. dazu. D. R. P. 270579.

³ Ber. der Deutschen chem. Ges., 46, 1644 (1913).

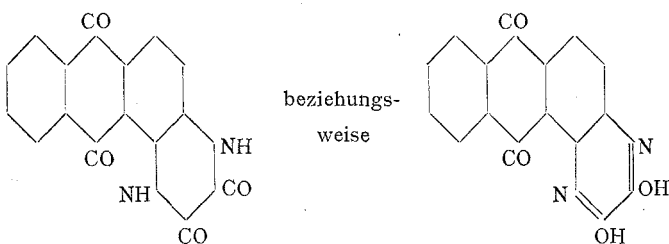
⁴ Ber. der Deutschen chem. Ges., 44, 1729 (1911).

anthrachinon und Oxalsäure erhaltene α, β -Dioxy-1,2-pyrazinoanthrachinon (Formel II) zu erwarten gewesen wäre.

Formel I.



Formel II.



Ich habe daher die Versuche von Ernst Terres wiederholt und festgestellt, daß unter den von Terres angegebenen Bedingungen — Eindampfen einer siedenden Lösung gleicher Teile von 1,2-Diaminoanthrachinon und Oxalsäurediäthylester in etwa 160 Teilen Eisessig auf die Hälfte und Erkalten — ein durch viel unverändertes 1,2-Diaminoanthrachinon und vielleicht auch primäre Abkömmlinge desselben verunreinigtes Produkt erhalten wird, das selbst durch häufiges Umkrystallisieren nicht gereinigt werden kann, wodurch auch der von Terres beobachtete tiefe, etwa 20° C. unter dem des 1,2-Diaminoanthrachinons liegende Schmelzpunkt veranlaßt worden ist.

Man erhält aber, wie ich weiter feststellen konnte, leicht ein einheitliches Kondensationsprodukt, wenn man die Reaktion mit einem großen Überschusse von Oxalsäurediäthylester durch 20stündiges Erhitzen zu Ende führt. Dieses Produkt ist in

jeder Hinsicht identisch mit dem Dioxypyrazinoanthrachinon von Scholl und Edlbacher (a. a. o.), der Oxalsäurediäthylester hat also wie nach R. Meyer und A. Seeliger zu erwarten, auch hier unter Abgabe von Alkohol und nicht, wie Terres angenommen hatte, unter Abgabe von Wasser gewirkt. Die irrtümlichen Angaben des letzteren sind dadurch zu erklären, daß die in seinem Präparate enthaltenen Beimengungen die Eigenschaften der reinen Verbindung vollkommen verdecken.

Experimentelles.

Eine Lösung von 1 g 1,2-Diaminoanthrachinon, das mir aus einem Geschenke der Elberfelder Farbenfabriken vormals Friedrich Bayer u. Co. an Herrn Professor R. Scholl im Zustande größter Reinheit zur Verfügung stand und 7.7 g Oxalsäurediäthylester in 160 cm^3 Eisessig, wird 20 Stunden lang im Ölbad am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Man erkennt die Beendigung der Kondensation daran, daß die anfangs violette Farbe der Lösung in ein dunkles Gelbgrün übergegangen ist.

Nachdem der Eisessig zum größten Teil abdestilliert ist, scheidet die Lösung das Reaktionsprodukt in dichten Nadelbüscheln in großer Menge ab. Man kocht beigemengte Oxalsäure mit Wasser heraus und erhält durch Umkrystallisieren aus Eisessig unter Zuhilfenahme von Tierkohle oder aus Nitrobenzol die von Scholl und Edlbacher beschriebenen goldglänzenden Nadeln oder Blättchen des 1, 2-Dioxypyrazinoanthrachinons mit allen diesem zukommenden Eigenschaften.

Der Körper beginnt bei 300° C. zu sublimieren und verkohlt ohne zu schmelzen bei etwa 370° C. Mit Natronlauge liefert er bei gewöhnlicher Temperatur sofort das von Scholl und Edlbacher beschriebene charakteristische rote Dinatriumsalz, was für die Hydroxylform spricht.

Die Mikroelementaranalysen bestätigten die völlige Gleichheit der beiden Produkte.

1430 A. Ertl, Einwirkungsprodukt von Oxalsäurediäthylester.

4·967 *mg* Substanz gaben 11·99 *mg* CO₂ und 1·32 *mg* H₂O.

6·722 *mg* Substanz gaben 0·565 *cm*³ N (20°, 732 *mm*).

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C₁₆H₈O₄N₂</u>	<u>Gefunden</u>
C	65·750/0	65·840/0
H	2·73	2·97
N	9·59	9·43
