

### 60. C. Ris: Ueber einige Derivate des Brenzcatechins mit Alkylendiaminen.

(Eingegangen am 28. Januar.)

Wie unlängst mitgetheilt wurde<sup>1)</sup>, reagiren das Brenzcatechin und das Aethylendiamin mit einander unter Bildung des Aethylen-*o*-phenylendiamins, d. i. ein tetrahydrirtes Chinoxalin,  $C_6H_4(NH)_2C_2H_4$ . Die Fortsetzung dieser Versuche habe ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. V. Merz übernommen.

Ich beschreibe zunächst einige Derivate des Aethylen-*o*-phenylendiamins und dann die Einwirkung von Propylendiamin auf das Brenzcatechin.

#### Salzsaures Aethylen-*o*-phenylendiamin, $2C_8H_{10}N_2 \cdot 3HCl$ .

Die Lösung des reinen Diamins in Salzsäure giebt beim Verdampfen einen blättrig krystallinischen Rückstand von schwach röthlicher Färbung, welcher sich in Wasser sehr leicht und in Alkohol leicht löst. Fügt man Aether zu der warmen, alkoholischen Lösung, so bilden sich beim Erkalten farblose, glänzende Blättchen; sie schmelzen (nach dem Waschen mit absolutem Aether und Trocknen im Vacuum) etwas oberhalb  $150^0$  unter Zersetzung.

Ihre Analyse stimmte auf den schon angeführten, nicht erwarteten Ausdruck:  $2C_8H_{10}N_2 \cdot 3HCl$ , welchen die Untersuchung eines zweiten Präparates aber bestätigte.

|       | Berechnet | Gefunden |            |
|-------|-----------|----------|------------|
|       |           | I.       | II.        |
| Chlor | 28.21     | 28.05    | 28.43 pCt. |

#### Diacetyläthylen-*o*-phenylendiamin, $C_2H_3O$ N $C_6H_4$ N $C_2H_3O$

Die Aethylenphenylenbase wurde mit überschüssigem Essigsäureanhydrid circa eine Stunde lang gekocht. Die schwach bräunliche Flüssigkeit, mit Wasser versetzt und mit Soda neutralisirt, lieferte eine dicke, weisse, pulvrige Fällung. Diese ist nach dem Waschen mit kaltem Wasser auf dem Wasserbade getrocknet und in vielem siedenden Aether aufgenommen worden. Sie krystallisirte beim Er-

<sup>1)</sup> V. Merz und C. Ris, diese Berichte XX, 1190.

kalten der Lösung rasch in feinen, weissen Wäzchen vom unveränderlichen Schmelzpunkt  $144^{\circ}$ .

Die Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz bestätigte die vorausgesetzte Formel  $C_8H_8N_2(C_2H_3O)_2$ .

|             | Berechnet | Gefunden   |
|-------------|-----------|------------|
| Kohlenstoff | 66.05     | 65.77 pCt. |
| Wasserstoff | 6.42      | 6.40 »     |

Die Acetylverbindung ist nicht unerheblich löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem, ferner ziemlich leicht in kaltem Alkohol, Benzol, Chloroform und sehr leicht in den heissen Flüssigkeiten. Sie wird von Aether in der Kälte sehr schwer, auch bei Siedhitze nur spärlich gelöst. Sie siedet unter theilweiser Zersetzung um  $350^{\circ}$  (uncorr.), wobei der Geruch nach Essigsäure auftritt und etwas kohlgiger Rückstand bleibt.

#### Methylierung des Aethylen-*o*-phenylendiamins.

Wird dieselbe mittelst überschüssigem Jodmethyl und Methylalkohol vorgenommen, so findet neben zweifacher Methylierung die Addition eines Moleküls Jodmethyl statt und es entsteht die Verbindung  $C_8H_8N_2(CH_3)_2 \cdot CH_3J$ . Höher als auf  $100-110^{\circ}$  zu erhitzen, ist nicht statthaft, indem schon bei  $130-140^{\circ}$  eine bedeutende Bräunung der Reaktionsmasse eintritt.

Ich erhitzte in vier Röhren je 2 g Base, 8 g Jodmethyl und 12 g Methylalkohol 6 Stunden auf  $100-110^{\circ}$ . Die Röhren enthielten eine bräunliche Flüssigkeit und öffneten sich unter sehr starkem Druck, indem Methylalkohol in bedeutender Menge entstanden war; auch schieden sich fast farblose Krystallblätter aus. Das gesammte Reactionsproduct wurde mit überschüssigem Aether versetzt, die so ausgefällte bräunliche Krystallmasse abgesaugt und mit Aether gewaschen; sie wog 16 g, entsprechend 88.4 pCt. der möglichen Ausbeute an  $C_8H_8N_2(CH_3)_2 \cdot CH_3J$ . (Harziger Rückstand der ätherischen Waschflüssigkeit gering). Die weitere Reinigung der Krystalle geschah durch Kochen mit Thierkohle in alkoholischer Lösung und nachheriges wiederholtes Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol. Sie schiessen aus der heissen und concentrirten alkoholischen Lösung in salmiakähnlichen, federbartartigen Gebilden, beim langsamen Erkalten einer verdünnten Lösung jedoch in derben, farblosen Blättern an.

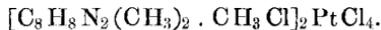
Ihre Analyse führte zur Formel  $C_8H_8N_2(CH_3)_2 \cdot CH_3J$ .

|             | Berechnet | Gefunden |       |       | pCt. |
|-------------|-----------|----------|-------|-------|------|
|             |           | I.       | II.   | III.  |      |
| Kohlenstoff | 43.42     | 43.36    | 43.67 | —     | »    |
| Wasserstoff | 5.60      | 5.86     | 5.76  | —     | »    |
| Stickstoff  | 9.21      | —        | —     | —     | »    |
| Jod         | 41.77     | —        | —     | 41.31 | »    |
|             | 100.00    |          |       |       |      |

Die jodmethylirte Verbindung schmilzt oberhalb 200<sup>0</sup> unter Bräunung und Zersetzung. Sie löst sich ziemlich leicht in kaltem Wasser, sehr leicht in kochendem; von kaltem absolutem Alkohol wird sie nur spärlich, von heissem leicht aufgenommen, aber nicht von Aether und Benzol. Kalte Natronlauge wirkt so gut wie gar nicht lösend, kochende viel weniger als Wasser; beim Erkalten scheidet sich das Jodmethylat, selbst nach längerem Kochen, unverändert wieder aus; ebenso beständig ist es gegenüber kochender Salzsäure.

Ein weiterer, gleichfalls mit 8 g Base ausgeführter Versuch ergab 17 g mit Aether gefälltes, nahezu reines Jodmethylat, gleich 93.8 pCt. der theoretischen Menge.

#### Platinsalz der Ammoniumbase:



Das Jodmethylat wird durch Silberoxyd in wässriger Lösung rasch und vollständig entjodet; sie bleibt ungefärbt, erlangt aber eine stark alkalische Reaction. Auf Zusatz von Salzsäure und von Platinchlorid entsteht ein dicker, aus glänzenden, gelben Blättchen bestehender Niederschlag. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure bildet er ein orangegelbes, krystallinisches Pulver, das bei 100<sup>0</sup> eine grünlichgelbe Farbe annimmt, aber ohne Gewichtsverlust zu erleiden.

Die Platinbestimmung bestätigte die erwartete Formel.

|        | Berechnet | Gefunden   |
|--------|-----------|------------|
| Platin | 25.54     | 25.50 pCt. |

In kaltem Wasser ist das Platinsalz schwer löslich, ziemlich leicht dagegen in kochendem; selbst in siedendem absolutem Alkohol löst es sich sehr wenig. Beim Kochen mit überschüssigem Platinchlorid findet unter Dunkelfärbung Zersetzung statt.

Die freie Ammoniumbase bildet nach dem Abdampfen ihrer wässrigen Lösung eine syrupartige, scharf alkalisch reagirende Masse; daneben schieden sich in Folge theilweiser Zersetzung Tropfen eines fast farblosen Oeles aus. Letzteres giebt mit Eisenchlorid eine rothviolette Färbung — beim Verdünnen die gleiche Nüance beibehaltend, und reducirt in salzsaurer Lösung Platinchlorid unter Abscheidung schwarzer Flocken.

II. Lässt man bei der Methylierung des Aethylen-*o*-phenylen-diamins den Methylalkohol weg und erhitzt es blos mit überschüssigem Jodmethyl ebenfalls auf 100—110°, so findet blos einfache Methylierung statt und entsteht das

Monomethyläthylen-*o*-phenyldiamin,  $C_8H_9N_2 \cdot CH_3$ .

Höher als auf 100—110° zu erhitzen, ist auch hier unzweckmässig; bei gewöhnlicher Temperatur dagegen und in kochender alkoholischer Lösung entsteht nur eine sehr lose, syrupartige Verbindung, die schon durch kalte Lauge wieder in ihre Componenten gespalten wird.

Ich erhitzte zunächst 3 g Base mit 15 g Jodmethyl während 8 Stunden auf 100—110°. In der Röhre befand sich eine dunkelrothe Flüssigkeit und unter dieser, kaum unterscheidbar, eine etwas hellere Schicht von Jodmethyl. Kein Druck. Der Inhalt der Röhre ist mit Wasser ausgeschüttelt und so das gebildete jodwasserstoffsaurer Salz der neuen Base vom überschüssigen Jodmethyl getrennt worden. In der Lösung entstand mit Lauge eine starke Trübung und schied sich dann ein hellgelbes Oel aus; dieses ist in Aether aufgenommen und in üblicher Weise isolirt worden. Es destillirte der Hauptmenge nach bei 273—275°, während Diphenylamin unter gleichen Umständen bei 287—288° siedete. Das hellgelbe Oel färbt sich an der Luft nach und nach dunkel. Es mischt sich leicht mit Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Petroläther u. s. w., wird dagegen auch von kochendem Wasser nur spärlich aufgenommen.

Die Methylbase giebt mit Wasser und nur ganz wenig Eisenchlorid eine rein blaue Färbung; auf Zusatz von mehr Chlorid schlägt das Blau in's Rothviolette um und löst sich das Oel auf. Beim Verdünnen mit Wasser bleibt die Farbennüance dieselbe — anders als beim Aethylen-*o*-phenyldiamin selbst, wo ja Verdünnung einen Farbenumschlag von Violett in Blau bewirkt. — Auf Zusatz von concentrirter Salzsäure wird die rothviolette Flüssigkeit grün, beim Kochen braunroth, nimmt aber beim starken Verdünnen mit Wasser, auch nach dem Kochen, wieder die ursprüngliche Farbe an. Mit Platinchlorid färbt sich die salzsaurer Lösung des Methyläthylen-phenyldiamins blau und scheidet später schwarze Flocken aus.

Wie man sieht, stimmt das Verhalten der eben beschriebenen Methylverbindung zu Eisenchlorid und Platinchlorid ganz überein mit demjenigen des Zersetzungsproductes der früher erwähnten Ammoniumbase.

Wie es sich ferner zeigte, entsteht ganz dieselbe Verbindung auch durch trockene Destillation des oben beschriebenen Jodmethylats. Zum

Auffangen der Zersetzungsproducte dienten zwei Vorlagen, von denen die erste in warmes Wasser tauchte, die zweite mit Eis gekühlt war. In der ersten Vorlage sammelte sich ausser Oel auch noch eine ziemliche Menge regenerirtes Jodmethylat, in der kalt gehaltenen Vorlage dagegen so gut wie völlig reines Jodmethyl vom constanten Siedepunkt  $41.5^{\circ}$  (uncorr.). Ausserdem entwich ein nach Ammoniak und Häringslake riechendes Gas, das in verdünnte Salzsäure geleitet wurde. Beim Abdunsten der Säure blieb eine weisse, krystallinische Substanz zurück, welche Ammoniak und methyirte Ammoniake, jedenfalls Methylamin (Carbylaminreaction) enthielt.

In der Destillirretorte fand sich ziemlich viel Kohle.

Das oben erwähnte Oel wurde mit Aether gesondert und stimmte im Siedepunkt und den anderen Eigenschaften genau auf die durch directe Methyirung mit Jodmethyl erhaltene Base.

Dass in beiden Fällen ein monomethylirtes Aethylen-*o*-phenyldiamin vorlag, bestätigen nachfolgende Analysenresultate: I. Analyse der durch directe Methyirung, II. der durch trockene Destillation dargestellten Base.

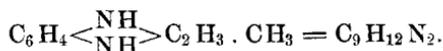
|             | Ber. für $C_9H_{12}N_2$ | Gefunden |            |
|-------------|-------------------------|----------|------------|
|             |                         | I.       | II.        |
| Kohlenstoff | 72.97                   | 72.83    | 72.61 pCt. |
| Wasserstoff | 8.11                    | 8.60     | 8.52 »     |

Bei glatter Zersetzung des Jodmethylats,  $C_8H_8N_2(CH_3)_2 \cdot CH_3J$ , hätte neben Jodmethyl ein dimethylirtes Aethylen-*o*-phenyldiamin,  $C_8H_8N_2(CH_3)_2$ , erhalten werden sollen. Doch kann die Bildung der nur einfach methyirten Base nicht befremden, weil bei der Destillation des Jodmethylats ja auch Ammoniak und Methylammoniake auftreten und zudem reichlich Kohle entsteht.

### Brenzcatechin und Propyldiamin.

Ganz nach Art des Aethyldiamins wirkt auf das Brenzcatechin auch das Propyldiamin ein. Die von mir angewandte Propylenbase siedete von  $115-120^{\circ}$  und enthielt ca. 25 pCt. wasserfreie Base.

Propylen-*o*-phenyldiamin:



Brenzcatechin löste sich in 25 procentigem Propyldiamin schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht auf.

Ich habe zunächst 1 g Brenzcatechin mit 2.6 g Propyldiamin 7 Std. auf  $200^{\circ}$  erhitzt. Die wässrige, etwas gelblich gewordene

Flüssigkeit hatte ein dunkelbraungelbes Oel abgesetzt, dessen Menge beim längeren Erhitzen kaum mehr sichtbar zunahm. Druck gleich null.

Der Röhreninhalt ist zur Bindung von überschüssigem Brenzcatechin mit Natronlauge vermischt, wobei sofort intensiv braune Färbung auftrat, und dann mit Aether ausgeschüttelt worden. Die hellgelbe und zunächst mit Chlorcalcium entwässerte Lösung in Aether hinterliess ein gelbes Oel, das allmählich krystallinisch erstarrte.

Es destillirte in der Hauptmenge und bis an einen geringen dunkelbraunen, syrupösen, nicht erstarrenden Rückstand von 283—284°, während Diphenylamin c. p. bei 288—289° siedete. Das hellgelbe und bald krystallinisch erstarrte Destillat wog 0.5 g.

Das Analysenergebniss stimmte auf das erwartete Propylen-*o*-phenyldiamin:  $C_6H_4(NH)_2C_3H_6 = C_9H_{12}N_2$ .

|             | Berechnet | Gefunden   |
|-------------|-----------|------------|
| Kohlenstoff | 72.97     | 72.56 pCt. |
| Wasserstoff | 8.11      | 8.03 »     |

Diese Verbindung ist demnach isomer mit dem oben beschriebenen Monomethyl-Aethylen-*o*-phenyldiamin.

Sie löst sich ziemlich leicht in kaltem und sehr leicht in kochendem Wasser; aber nur ganz concentrirte Lösungen trüben sich beim Erkalten und scheiden Oeltröpfchen aus, die nachher krystallinisch erstarren. Sehr gross ist die Löslichkeit der Propylenverbindung in Alkohol, Benzol, Chloroform, schon in der Kälte, gross auch in Aether. Dieselbe löst sich nur schwer in kaltem, aber ziemlich leicht in siedendem Petroläther. Sie krystallisirt daraus in farblosen, glänzenden Blättchen vom unveränderlichen Schmelzpunkt 72°.

Ein Tropfen Eisenchlorid färbt auch concentrirte wässrige Lösungen der Base rein blau, welche Farbe durch überschüssiges Eisenchlorid mehr violett wird, aber beim Verdünnen sich wieder intensiv einstellt. Auf Zusatz von viel Salzsäure geht die Blaufärbung in's Grüne bis Gelbgrüne und schliesslich in's Rothe bis Braunrothe über. Verdünnen mit Wasser, auch nach dem Kochen, bewirkt Wiederherstellung der blauen Farbe. (Letzteres Verhalten zeigt das Aethylen-*o*-phenyldiamin ebenfalls, was in Ergänzung früherer Angaben<sup>1)</sup> über diese Base noch mitgetheilt sein möge).

Zwei weitere Versuche mit je 4 g Brenzcatechin und 11.5 g Propyldiamin zeigten, dass sich die Ausbeute an Propylen-*o*-phenyldiamin nach ca. 15stündigem Erhitzen auf 200° nicht mehr vergrössert; es wurden jedesmal 1.8 g reines Diamin erhalten.

<sup>1)</sup> Siehe l. c. 1192.

Salzsaures Salz,  $2C_9H_{12}N_2 \cdot 3HCl$ .

Die salzsaure Lösung der reinen, aus Petroläther krystallisirten Base hinterliess auf dem Wasserbade eine hellröthliche, blättrige Krystallmasse. Ich habe diese in warmem, absolutem Alkohol aufgenommen und mit Aether bis zur starken Trübung versetzt; sie schied beim Erkalten ein feines Krystallpulver aus, welches auch nach dem Waschen mit absolutem Aether noch einen schwachen Stich ins Rosa-farbene zeigte.

Der Chlorgehalt der vacuumtrockenen Substanz beweist, dass ihr die Zusammensetzung  $2C_9H_{12}N_2 \cdot 3HCl$  zukommt.

|       | Berechnet | Gefunden   |
|-------|-----------|------------|
| Chlor | 26.26     | 26.69 pCt. |

Das salzsaure Salz löst sich leicht in Alkohol und sehr leicht in Wasser.

Pikrinsaures Salz,  $3C_9H_{12}N_2 \cdot 2C_6H_2(NO_2)_3OH$ .

Vermischte warme, benzolische Lösungen der Propylenbase und von Pikrinsäure geben einen dicken, schwefelgelben Niederschlag. Dieser ist in kaltem Benzol so gut wie unlöslich, löst sich aber in viel kochendem Benzol und krystallisirt daraus in feinen, schwefelgelben Nadelchen.

Die Kryställchen schwärzen sich nur wenig oberhalb  $150^{\circ}$ ; sie schmelzen bei  $160-161^{\circ}$  unter lebhafter Gasentwicklung.

Die Verbrennung der vacuumtrockenen Substanz stimmte auf oben angeführte Formel.

|             | Berechnet | Gefunden   |
|-------------|-----------|------------|
| Kohlenstoff | 51.88     | 52.20 pCt. |
| Wasserstoff | 4.66      | 4.71 »     |

Das Pikrat und chlorwasserstoffsäure Salz des Propylen-*o*-phenylen-diamins sind also in derselben überraschenden Weise zusammengesetzt, wie die correspondirenden Salze der Aethylenbase.

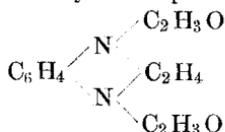
Von Interesse wäre es gewesen, das Verhalten auch des Propylen-*o*-phenylen-diamins zu Oxydationsmitteln kennen zu lernen — und es wird diese Untersuchung von anderer Seite ausgeführt werden.

## Z u s a m m e n f a s s u n g.

Gegenstand der Mittheilung einige Derivate des Aethylen-*o*-phenylen-diamins, das Propylen-*o*-phenylen-diamin und Abkömmlinge.

Salzsaures Aethylen-*o*-phenylen-diamin,  $2C_8H_{10}N_2 \cdot 3HCl$ .

Verschiedene Präparate gleich zusammengesetzt. — Bildet farblose bis schwach röthliche Blättchen; schmilzt oberhalb  $150^{\circ}$ .

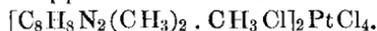
Diacetyl-Aethylen-*o*-phenyldiamin,

Dargestellt aus der Aethylenphenylenbase mit Essigsäureanhydrid. Krystallisirt aus viel Aether in feinen, weissen Wärzchen vom Schmelzpunkt 144°.

Monojodmethylat des Dimethyl-Aethylen-*o*-phenyldiamins,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_3\text{J}$ .

Dargestellt aus dem Diamin, Jodmethyl und Methylalkohol. Krystallisirt aus Alkohol in federbartartigen Gebilden bis derben Blättern; zersetzt sich oberhalb 200°.

## Platindoppelsalz der Ammoniumbase,

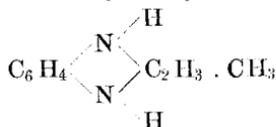


Bereitet durch Entjodung des Jodmethylats, Salzsäurezusatz und Fällen mit Platinchlorid. Gelbe, glänzende Krystallblättchen.

Monomethyl-Aethylen-*o*-phenyldiamin,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{CH}_3$ .

Bereitet durch Einwirkung von Jodmethyl allein auf das Aethylenphenyldiamin u. s. w. oder durch trockene Destillation des Dimethyljodmethylats. Begleitverbindungen Ammoniak und methylyrte Ammoniake. — Hellgelbes, basisches Oel. Siedete bei 273—274°, Diphenylamin c. p. 287—288°. Farbte sich mit Eisenchlorid rothviolett.

Propyldiamin reagirt mit Brenzcatechin wie das Aethyldiamin.

Propylen-*o*-phenyldiamin,

Krystallisirt aus Petroläther in farblosen, glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 72°. Siedepunkt 283—284° (Diphenylamin 288 bis 289°). Mit Eisenchlorid Blaufärbung.

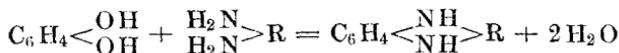
Salzsaures Salz,  $2\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot 3\text{HCl}$ .

Feines, schwach rosafarbenes Krystallpulver.

Pikrinsaures Salz,  $3\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$ .

Bildet feine, schwefelgelbe Nädelchen; zersetzen sich bei 160—161°.

Collectivausdruck für die Umsetzung des Aethylen- und Propylendiamins mit Brenzcatechin:



Ohne Zweifel werden auch andere, dem Aethylen- und Propylendiamin analog constituirte Diamine in derselben Weise, also unter Ringbildung auf das Brenzcatechin (und orthoverwandte Phenole) einwirken.

Universität Zürich. Laboratorium des Hrn. Prof. V. Merz.

### 61. Chr. Brömme: Die Einwirkung von Brom auf die Naphtochinonoxime.

(Eingegangen am 28. Januar.)

Bei der Reaction zwischen den Naphtochinonoximen und Brom konnten je nach den Versuchsbedingungen Additions- oder Substitutionsproducte entstehen; letztere konnten ihrerseits echte Nitrosokörper oder Oxime sein; endlich waren bei energischer Bromirung stickstofffreie Körper — Derivate der Naphtochinone — zu erwarten.

Ein Additionsproduct des Naphto- $\alpha$ -chinon- $\beta$ -oxims hat bereits Fuchs dargestellt; ich unternahm es nun auf Veranlassung des Hrn. Prof. Zincke, die Versuche in der oben angedeuteten Richtung auszudehnen.

Beim Bromiren der *o*-Naphtochinonoxime in Chloroformlösung entstehen als Additionsproducte 2 Naphtochinonoximbibromide, aus diesen durch Alkali, Alkohol oder Eisessig 2 Bromnaphtochinonoxime, welche auch direct entstehen, wenn die Einwirkung von Brom in kaltem Eisessig stattfindet. Erwärmt man indessen die Naphtochinonoxime in Eisessig mit überschüssigem Brom, so entsteht aus den beiden Isomeren ein und dasselbe Bromnaphtochinon, welches sich gleichfalls bildet, wenn die Additions- oder Substitutionsproducte mit Eisessig und concentrirter Salzsäure erhitzt werden.

Dieses Bromnaphtochinon setzt sich mit Alkalien zu Bromoxy-naphtochinon, mit Anilin zu Bromanilidonaphtochinon um, welches seinerseits beim Behandeln mit Alkali in Bromoxynaphtochinon übergeht. Beide Verbindungen sind schon bekannt; in denselben nimmt das Brom die  $\beta$ -Stellung ein; man muss deshalb rückwärts schliessen,