

veröffentlichten 3 Arbeiten<sup>1)</sup>. Nur wenige ergänzende Versuche wurden in neuerer Zeit von dem einen von uns im Leipziger Institut ausgeführt, wobei er von dem Assistenten, Hrn. cand. chem. Herm. Steyer, eifrig und geschickt unterstützt wurde.

**76. J. v. Braun, K. Heider und E. Müller: Brom-alkylierte aromatische Amine. III. Mitteilung: Derivate des Äthylendiamins.**

[Aus dem Chem. Institut der Universität u. Techn. Hochschule Warschau.]  
(Eingegangen am 29. Januar 1918.)

$\omega$ -Bromäthyl-Derivate sekundärer aromatischer Basen,  $C_6H_5.N(R).CH_2.CH_2.Br$ , gehen durch Kondensation mit sekundären Aminen leicht in Äthylendiamin-Derivate von der allgemeinen Formel  $C_6H_5.N(R).CH_2.CH_2.NR_1R_2$  über, wobei eines der Radikale  $R_1$  und  $R_2$  aromatischer Natur sein kann, oder auch beide der aliphatischen Reihe angehören können. Von diesen einfach oder doppelt aromatisch substituierten Abkömmlingen des Äthylendiamins kann man nun, wenn man die Benzolkerne nitrosiert und die Nitroverbindungen hydrolytisch spaltet, zu rein aliphatischen Äthylendiaminderivaten von der Formel  $NHR.CH_2.CH_2.NHR_1$  oder  $NHR.CH_2.CH_2.NR_1R_2$ , mit gleichen oder verschiedenen Alkylresten an den zwei Stickstoffatomen gelangen, die auf diesem Wege in sehr großer Mannigfaltigkeit zugänglich sind, während bekanntlich die bisherigen Darstellungsmethoden (Einwirkung von Äthylenbromid auf sekundäre aliphatische Basen und Benzolsulfonierung des Äthylendiamins nebst nachfolgender Einwirkung von Halogenalkylen nach Hinsberg<sup>2)</sup>) nur symmetrische Tetra- und Dialkylderivate des Äthylendiamins liefern<sup>3)</sup>. Wir haben auf dem neuen Wege mit Leichtigkeit aus  $C_6H_5.N(CH_3).CH_2.CH_2.N(CH_3).C_6H_5$  das bereits bekannte *N,N'*-Dimethyl-äthylendiamin,  $CH_3.NH.CH_2.CH_2.NH.CH_3$ , aus  $C_6H_5.N(CH_3).CH_2.CH_2.N(C_2H_5).C_6H_5$  das *symm. N-Methyl-N'*-äthyl-äthylendiamin,  $CH_3.NH.CH_2.CH_2.NH.C_2H_5$ , und endlich aus  $C_6H_5.N(CH_3).CH_2.CH_2.N(CH_3)_2$

<sup>1)</sup> B. 44, 1013 [1911]; 46, 3069, 4010 [1914].

<sup>2)</sup> Hinsberg und Strupler, A. 286, 220 [1895]. Schneider, B. 28, 3072 [1895].

<sup>3)</sup> Ganz neuerdings (C. 1917, I 484) wurde noch von Johnson und von Bailey vom Bromäthyl-phthalimid aus auf einem über mehrere Etappen führenden Wege das Monomethyl-äthylendiamin (in Form des Chlorhydrats und des Pikrats) gewonnen.

das *N,N,N'*-Trimethyl-äthylendiamin,  $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ , dargestellt und glauben, daß namentlich die Basen vom letzten Typus, die gleich dem Dimethylamin,  $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$  als Bausteine für eine ganze Reihe von Synthesen Verwendung finden dürften, ein allgemeineres Interesse — namentlich auch in pharmakologischer Richtung — beanspruchen.

#### Versuchs-Teil.

Das Dinitrosoderivat des *N,N'*-Diphenyl-*N,N'*-dimethyl-äthylendiamins erhält man beim Nitrosieren des Diamins unter den üblichen Bedingungen in Form des bei Gegenwart überschüssiger Salzsäure in eiskaltem Wasser sehr schwer löslichen Monochlorhydrats, das ein feines grünbraunes Pulver vom Schmp.  $153^\circ$  darstellt und sich ziemlich leicht in Wasser, weniger leicht in Alkohol löst. Die Ausbeute ist theoretisch.

0.2231 g Subst.: 32.0 ccm N ( $21^\circ$ , 751 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_2$ . Ber. N 15.09. Gef. N 16.46.  
 $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$ . Ber. » 16.74.

Die mit Natriumbicarbonat in Freiheit gesetzte Nitrosobase ist hellgrün gefärbt, löst sich leicht in Chloroform, schwer in Alkohol, fast gar nicht in Äther und Petroläther und wird durch einmaliges Lösen in Chloroform und Fällen mit Petroläther rein erhalten. Schmp.  $203^{01}$ ).

0.1261 g Subst.: 20.7 ccm N ( $22^\circ$ , 752 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_2$ . Ber. N 18.66. Gef. N 18.44.

Die Spaltung sowohl dieser, als auch der zwei im folgenden beschriebenen Nitrosoverbindungen findet mit Alkali unter weitgehender Verharzung statt und liefert recht geringe Ausbeuten an den entsprechenden aliphatischen Äthylendiamin-Derivaten (20—25. %). Viel besser kommt man nun zum Ziele, wenn man die Spaltung nach der bis jetzt noch wenig angewandten Bisulfit-Methode vornimmt<sup>2)</sup>. Man übergießt die Nitrosoverbindung mit der vierzigfachen Menge Natriumbisulfit-Lösung von 1.21 spez. Gew., kocht  $\frac{1}{2}$  Stunde, säuert mit Salzsäure an, dampft auf das halbe Volum ein, treibt durch die stark alkalisch gemachte Flüssigkeit Wasserdampf und fängt die Base in verdünnter Salzsäure auf. Beim Eindampfen erhält man in einer

<sup>1)</sup> Die Reduktion der Nitrosoverbindung führt, wie wir uns bei einem flüchtigen Versuch überzeugten, zu der entsprechenden *p,p'*-Diaminoverbindung, die ölig ist und in ihren Farbenercheinungen ganz dem *p*-Aminodimethylanilin entspricht.

<sup>2)</sup> Vgl. Friedl. III, 957.

80—88 % betragenden Ausbeute das nur schwach braun gefärbte, salzsaure *N,N'*-Dimethyl-äthylendiamin, das zur völligen Reinigung nur einmal aus Alkohol umkrystallisiert zu werden braucht. (Schmp. 231°. nach Schneider<sup>1)</sup> 235—236°).

0.1738 g Sbst.: 0.3074 g AgCl.

$C_4H_{14}N_2Cl_2$ . Ber. Cl 44.06. Gef. Cl 43.83.

Die durch Destillation des feingepulverten salzsauren Salzes mit Ätzkali und Natronkalk dargestellte freie Base zeigte alle von Schneider angeführten Eigenschaften und fast denselben Siedepunkt (120°, nach Schneider 119°).

Vermischt man Bromäthyl-methyl-anilin mit etwa 3 Mol. Äthyl-anilin, oder Bromäthyl-äthyl-anilin<sup>2)</sup> mit der entsprechenden Menge Methyl-anilin und erwärmt 10 Stunden auf dem Wasserbad, so findet in beiden Fällen fast quantitative Umsetzung statt. Das *N*-Methyl-*N'*-äthyl-*N,N'*-diphenyl-äthylendiamin,  $C_6H_5.N(CH_3).CH_2.CH_2.N(C_2H_5).C_6H_5$ , destilliert beim Fraktionieren des mit Alkali in Freiheit gesetzten Basengemenges unter 21 mm bei 232—234° als fast farb- und geruchlose, dicke Flüssigkeit über, die nicht erstarrt.

0.1530 g Sbst.: 0.4512 g  $CO_2$ , 0.1196 g  $H_2O$ .

$C_{17}H_{22}N_2$ . Ber. C 80.03, H 8.66.

Gef. » 80.43, » 8.75.

Das Pikrat löst sich schwer in Alkohol und krystallisiert daraus in feinen Kryställchen vom Schmp. 176°. Das *p,p'*-Dibromderivat bildet sich in der üblichen Weise beim Bromieren in Eisessig und schießt aus Alkohol in schönen Nadeln vom Schmp. 100° an.

0.2020 g Sbst.: 0.3681 g  $CO_2$ , 0.0908 g  $H_2O$ , 0.0782 g Br.

$C_{17}H_{20}N_2Br_2$ . Ber. C 49.51, H 4.85, Br 38.83.

Gef. » 49.70, » 5.00, » 38.07.

Die Nitrosoverbindung endlich, die ganz in der vorhin beschriebenen Weise erhalten wurde, stellt ein gelbgrünes, feines Pulver dar, das nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform-Petroläther bei 190° schmilzt:

0.1388 g Sbst.: 22.05 ccm N (17°, 754 mm).

$C_{17}H_{20}O_2N_4$ . Ber. N 17.93. Gef. N 18.25,

und sich mit derselben Leichtigkeit wie die symmetrische Dimethylverbindung mit Alkalibisulfit spalten läßt. Das in gleicher Weise isolierte Chlorhydrat des *symm.* *N*-Methyl-*N'*-äthyl-äthylendiamins,  $CH_3.NH.(CH_2)_2.NH.C_2H_5$ , ist in rohem Zustand braun

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

<sup>2)</sup> B. 51, 278 [1918].

gefärbt, wird nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol, der es schwer löst, fast farblos, erweist sich aber stark hygroskopisch. Der Schmelzpunkt liegt bei 217—218°.

0.1666 g Sbst.: 0.2105 g CO<sub>2</sub>, 0.1438 g H<sub>2</sub>O. — 0.1381 g Sbst.: 0.2721 g AgCl.

C<sub>5</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 34.26, H 9.43, Cl 40.58.  
Gef. » 34.46, » 9.59, » 40.41.

Mit Platinchlorwasserstoffsäure tritt es zu einem schön krystallisierenden, in heißem Wasser leicht löslichen Platindoppelsalz vom Schmp. 240° zusammen.

Das aus dem Chlorhydrat durch Destillation mit Alkali und Natronkalk gewonnene *symm.* Methyl-äthyl-äthylendiamin stellt eine dünnflüssige Base dar, die ganz wie die Dimethylverbindung riecht, sich genau so unter Erwärmung in allen Verhältnissen mit Wasser mischt, an der Luft unter Anziehung von Kohlensäure und Feuchtigkeit stark raucht und bei 133° siedet.

Die Nitrosierung des in der I. Mitteilung<sup>1)</sup> beschriebenen Phenyl-trimethyl-äthylendiamins, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.N(CH<sub>3</sub>).(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> führt auch bei Gegenwart von überschüssiger Salzsäure und längerem Stehen nicht zur Abscheidung eines schwer löslichen Chlorhydrats der Nitrosobase. Setzt man die Nitrosobase selbst in Freiheit, indem man die gesamte Flüssigkeit sodaalkalisch macht, so scheidet sie sich als dunkles, nicht krystallisierendes Öl ab, das man nach dem Aufnehmen in Äther und Abdestillieren des Äthers in rohem Zustande zur Spaltung verwenden muß. Daran liegt es zweifellos, daß das in der früher beschriebenen Weise isolierte Chlorhydrat des Trimethyl-äthylendiamins sich nicht als rein und einheitlich erweist, sondern noch eine kohlenstoffreichere Beimengung enthält. Zum reinen Salz kann man, wie wir nach vielen vergeblichen Krystallisationsversuchen schließlich fanden, gelangen, wenn man das Salz mit möglichst konzentrierter Natronlauge übergießt, die freie Base durch dreimaliges Ausschütteln in Äther aufnimmt, die ätherische Lösung kurze Zeit trocknet, mit überschüssiger Pikrinsäure versetzt, die Pikratfällung mit nicht allzu viel absolutem Alkohol auskocht und heiß filtriert. Während sich aus dem Filtrat in verhältnismäßig geringer Menge ein unscharf (von 115—165°) schmelzendes Pikrat abscheidet, zeigt das auf dem Filter zurückbleibende, gelbe, feinkrystallinische Salz den scharfen Schmelzpunkt 209—210° und besitzt die Zusammensetzung des Trimethyl-äthylendiamin-Salzes.

0.1485 g Sbst.: 26.6 ccm N (24°, 755 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>30</sub>O<sub>14</sub>N<sub>6</sub>. Ber. N 20.00. Gef. N 20.08.

<sup>1)</sup> B. 50, 1637 [1917].

Zerlegt man das Salz mit Alkali, nimmt die Base wieder in Äther auf und fällt mit ätherischer Salzsäure, so scheidet sich nunmehr das Trimethyl-äthylendiamin-Chlorhydrat rein ab. Es ist zunächst wegen seiner starken Hygroskopizität ölig, wird aber beim Zerreiben mit etwas Alkohol fest. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol zeigt es den Schmp. 183°, nachdem es nur einige Grade vorher angefangen hat zu sintern.

0.1236 g Sbst.: 0.1542 g CO<sub>2</sub>, 0.1038 g H<sub>2</sub>O. — 0.1179 g Sbst.: 0.1922 g AgCl.

C<sub>5</sub> H<sub>16</sub> N<sub>2</sub> Cl<sub>2</sub>. Ber. C 34.28, H 9.14, Cl 40.51.

Gef. » 34.03, » 9.33, » 40.31.

Das Platinsalz ist in Wasser leicht löslich; in konzentrierter Lösung scheidet es sich in kleinen Plättchen ab, die beim Umkrystallisieren aus wenig Wasser in langspießige, gelbrote Nadeln übergehen. Es färbt sich bei 225° dunkel und schmilzt bei 230° unter Zersetzung.

Die freie Base stellten wir aus dem Chlorhydrat in derselben Weise wie die zwei Dialkylderivate des Äthylendiamins dar, konnten sie aber, nachdem die Versuche zur Reinigung des Chlorhydrats den größeren Teil unseres Materials verschlungen hatten, nicht in einer zur genauen Bestimmung des Siedepunktes genügenden Menge fassen. Er liegt annähernd um 140° herum.

Wir beabsichtigen, sobald es die Verhältnisse gestatten werden, das Trimethyl-äthylendiamin und analoge trialkylierte Basen dieser Reihe zum Ausgangspunkt weiterer Versuche zu machen.

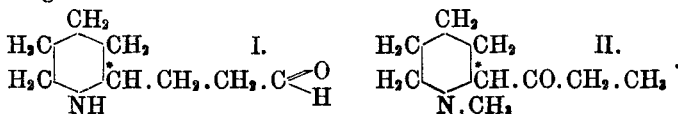
Breslau, Ende Januar 1818.

### 77. Kurt Heß und Annaliese Eichel: Über die Alkaloide des Granatapfelbaumes. V.: Spaltung des Pelletierins und des Methyl-isopelletierins in die optischen Antipoden; Aufklärung der Tanretschen Basen.

[Aus dem Chem. Institut der Naturw.-mathem. Fakultät der Universität Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 5. Februar 1918.)

In den bisherigen Arbeiten<sup>1)</sup> über diesen Gegenstand haben wir die Konstitution von Pelletierin (I.) und Methyl-isopelletierin (II.) aufgeklärt:



<sup>1)</sup> B. 50, 368, 380, 1192, 1386 [1917].