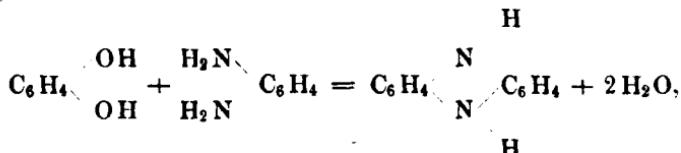


Die Thatsache, dass ein Körper, wie der Isodulcit, welchen man bis jetzt noch als einen Alkohol betrachten muss, ebenso wie Aldehyde und Ketone mit Phenylhydrazin in Verbindung tritt, fordert zu einer näheren Untersuchung dieses Körpers auf. Die Substanz ist als Spaltungsproduct des leicht in grosser Menge zu beschaffenden Hesperidins viel zugänglicher geworden, und ich beabsichtige, mit Herrn C. Peters, welcher mich auch bei dieser Untersuchung eifrigst unterstützt hat, diesen Körper, namentlich auch seine Oxydationsproducte näher zu studiren.

**251. V. Merz und C. Ris: Ueber die Einwirkung von Aethylendiamin auf das Brenzcatechin.**

(Eingegangen am 12. April.)

Wie vor einiger Zeit in diesen Berichten, XIX, 725 und 2206, mitgetheilt wurde, wirken das *o*-Toluyl- und *o*-Phenylendiamin auf Brenzcatechin beim Erhitzen ein unter Bildung von Wasser und von den Dihydroderivaten des sogenannten Methylphenazins und Phenazins, z. B.:



aus welchen Hydroverbindungen sich letztere Körper selbst unschwer darstellen lassen.

Zweifellos war von Interesse das Verhalten des Brenzcatechins auch zu Alkylendiaminen, so namentlich zum Aethylendiamin kennen zu lernen.

Wir erhitzten zuerst 3 g Brenzcatechin mit 3.2 g, bezw. der nahezu doppelt molekularen Menge wasserfreien Aethylendiamins, 30 Stunden auf 160—170°. Der aus farblosen Krystallblättchen und gelblicher Flüssigkeit bestehende Röhreninhalt wurde der Destillation unterworfen, wobei er zu nahezu  $\frac{4}{5}$  von 115—250°, also zwischen den Siedepunkten des Aethylendiamins und Brenzcatechins überging. Bei 250° blieben circa 1.2 g einer dunklen Substanz zurück, welche sich bei weiterer Temperaturerhöhung zu zersetzen anfing, und deren Untersuchung kein verwerthbares Resultat brachte. Aus dem mit Salzsäure

vermischten und mit Aether extrahirten Destillat wurden 2.2 g Brenzcatechin zurück erhalten.

Offenbar wirken dieses Phenol und das Aethylendiamin bei 160 bis 170° noch wenig auf einander ein.

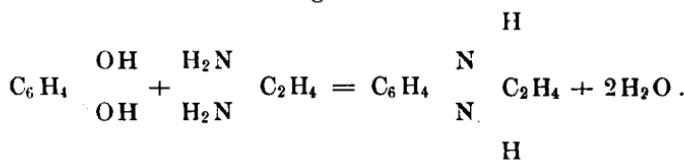
Wir nahmen übrigens bei einem zweiten Versuch auf 3 g Brenzcatechin 3.2 g nicht wasserfreies Aethylendiamin, sondern sogenanntes Aethylendiaminhydrat, weil ein gewisser Grad von Feuchtigkeit Reaktionen von der Art des hier erwarteten Vorgangs, nach mehrfacher Erfahrung, durchschnittlich nicht hemmt, sondern fördert. Eingehaltene Temperatur 200—210°. Operationsdauer 15 Stunden.

Das Versuchsrohr umschloss eine lichtgelbe, langstrahlig krystallinische Masse. Eine kleine Probe dieser gab mit Eisenchlorid nicht mehr die grüne Färbung des Brenzcatechins, sondern färbte sich intensiv blauviolett.

Die Masse wurde mit wenig ganz kaltem Wasser zerrührt, hierauf mit solchem unter Absaugen gewaschen, bis es beinahe farblos abließ, und schliesslich über Schwefelsäure getrocknet. Erhalten 2.6 g Rückstand. Dieser hält sehr hartnäckig noch etwas Feuchtigkeit zurück, welche die Destillation ungemein stört und am besten durch geeignetes Rückflusschieden im Wasserstoffstrom entfernt wird. Bei der Destillation im Wasserstoff ging der grösste Theil der Substanz, nämlich 1.95 g, von 287—288° (uncorr.) als ein wenig gefärbtes Oel über, welches rasch zu einer licht röthlichbräunlichen, strahlig krystallinischen Masse erstarrte. Bei ziemlich höherer Temperatur. gegen 310°, folgten wenige Tropfen eines braunen, nicht erstarrenden Syrups. Destillationsrückstand sehr gering.

Das ganz überwiegende Hauptproduct wurde durch erneute Destillation mit constantem Kochpunkt erhalten und schmolz nun bei 96—97°.

Seine Analyse bewies, dass sich Brenzcatechin und Aethylendiamin in erwarteter Weise umgesetzt hatten.



#### Analysenergebniss:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2$
Kohlenstoff	71.66	71.64 pCt.
Wasserstoff	7.65	7.46 *
Stickstoff	20.75	20.90 *
	100.06	100.00 pCt.

Dampfdichte der Verbindung im Anthracendampf (nach V. Meyer's Methode):

Gefunden	Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N
4.44	4.64

Uebrigens war ein kleiner Theil des Brenzcatechins der Reaction entgangen. Dasselbe wurde dem zunächst salzsauer gemachten, wässrigen Auszug des Rohrinhals mit Aether entzogen und wog 0.4 g.

Das Aethylen-*o*-phenylendiamin krystallisiert aus warmem Wasser und besonders schön aus warmem Aether in weissen, lebhaft glänzenden Blättchen, welche den constanten Schmelzpunkt 96.5—97° zeigen. Es destillirte um 1° niedriger als unter gleichen Umständen das Diphenylamin, nämlich bei 288.5—289.5° und dieses bei 287.5—288.5°. Auch ganz constant siedendes Präparat riecht unverkennbar nach Mäuseexrementen, aber die wiederholt aus Aether umkristallisierte Verbindung ist geruchlos. Von kaltem Wasser wird das Aethylen-*o*-phenylendiamin ziemlich spärlich, von heissem reichlich gelöst. Seine Löslichkeit in kaltem Aether ist beträchtlich, in warmem gross, in Petroläther dagegen selbst bei Siedhitze nicht bedeutend. Alkohol, Benzol und Chloroform nehmen die Aethylenphenylenverbindung schon in der Kälte leicht auf.

Die wässrige Lösung der Verbindung färbt sich mit etwas Eisenchlorid bei starker Verdünnung schön blau, bei grösserer Concentration violett, aber letztere Färbung kann schon auf reichlichen Zusatz von Wasser in die erste umschlagen. Durch überschüssige Salzsäure wird die violette oder blaue Solution zuerst grün bis gelbgrün, dann ohne weiteres langsam, dagegen beim Erwärmen rasch braun und schliesslich rothbraun bis roth gefärbt. Silbernitrat wirkt blau tingirend. Ferricyankalium erzeugt ein Blauviolett, welches auf Zusatz von überschüssigem Alkali bis an einen geringen bräunlichen oder röthlichen Farbenrest verschwindet.

Das Aethylenphenylendiamin besitzt basischen Charakter und löst sich leicht in stärkeren Säuren; Lauge oder Ammoniak schlagen es aus concentrirteren Salzlösungen in weissen Flocken nieder.

Erwünschte Löslichkeitsverhältnisse zeigen die Verbindungen mit der Oxalsäure und Pikrinsäure.

Oxalat. Werden die Aethylenphenylenbase und Oxalsäure in warmer, alkoholischer Lösung vermischt, so schiessen beim Erkalten kleine, farblose Nadeln oder Prismen an, welche durch Umkristallisation gereinigt wurden.

Ihre Analyse stimmte auf die Formel: (C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff 60.13	60.33 pCt.
Wasserstoff 6.33	6.14 »

Das Oxalat löst sich nur spärlich in Weingeist, reichlicher in Wasser. Bei etwa 184° schmilzt es unter Bräunung und Gasentwicklung.

**Pikrat.** Vermischte Lösungen der Base und von Pikrinsäure in warmem Benzol scheiden sofort einen gelben, dichten, pulverig krystallinischen Niederschlag aus, welcher mit kaltem Benzol abgewaschen und im Vacuum getrocknet wurde.

Seine Verbrennung führte zur Formel:



	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	50.71	50.59
Wasserstoff	4.15	4.41

Die Pikrinsäureverbindung löst sich nur wenig in Benzol und Aether, aber leicht in Alkohol. Sie schmilzt etwas oberhalb 120° unter Dunkelfärbung und Zersetzung — und verändert sich langsam schon bei 100°.

Zuzüglich noch einige Angaben über die Ausbeuten an Aethylen-*o*-phenylendiamin. Dieselben beziehen sich auf destillirte, fast reine Base und sind nach Procenten der möglichen Menge ausgedrückt. Auch das noch unveränderte Brenzcatechin ist bestimmt worden. Bei Versuch II wurde wasserfreies Aethylendiamin, sonst überall Aethylendiaminhydrat angewandt.

Versuch	I	II	III	IV	V	VI
Temperatur . .	200	210°	200—210°	210—220°	210	220°
Stunden . . . .	15	15	16	32	32	25
Brenzcatechin .	3	3	3	7	7	20 g
Aethylendiamin	3.2	3.2	6	10	10	30 g
Base C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub>	53.4	46.6	49.3	53	58.8	53.5 pCt.
Unverändertes Brenzcatechin	13	17	13	13	11.5	20 pCt.

#### Metamorphose des Aethylen-*o*-phenylendiamins durch Oxydation.

Wir hofften aus obiger Base unter geeigneten Umständen die um zwei Atome Wasserstoff ärmeren Verbindung C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub> darstellen zu können.

Versuche zunächst mit Eisenchlorid ergaben dunkle, wenig erquickliche Körper, auf deren nähere Untersuchung verzichtet wurde. Glattere Resultate brachte die Anwendung von rothem Blutlaugensalz.

Das Aethylenphenylendiamin wurde in warmem Wasser aufgenommen, mit sehr viel überschüssigem Aetzkali und dann mit einer wässerigen Lösung von Ferricyankalium versetzt. Letztere entfärbte sich fast augenblicklich so weit, dass die ganze Flüssigkeit nicht mehr als schwach bräunlich gefärbt erschien.

Wir haben zunächst nur so viel Ferricyankalium genommen, als der Uebergang des Aethylenphenylen diamins durch vermittelte Oxydation in die Verbindung  $C_8H_6N_2$  theoretisch erheischt, bezw. nahezu fünfmal das Gewicht des Dianins. Nachher wurde die alkalische Lösung mit überschüssigem Aether ausgeschüttelt. Der abgehobene Aether hinterliess ein gelbliches, chinolinartig riechendes, bald erstarrendes Oel, welches durch Wasser leicht in Lösung ging und sich mit Eisenchlorid violett färbte — nicht anders als die Ausgangsbase.

Die gleiche Färbung war übrigens nach Zusatz auch von erheblich mehr Ferricyankalium noch immer zu erhalten, aber sie blieb allerdings aus, sobald jener Zusatz das circa 11-fache Gewicht der angewandten Base erreicht hatte.

Bei Anwendung nicht von käuflichem, sondern von unkrystallisiertem, reinem Ferricyankalium wurde der Bruttoverbrauch an Kaliumsalz merklich geringer. Derart trat die Violettfärbung allerdings nur noch schwach ein, als auf 2.3 g des Aethylenphenylen diamins 23 g reiner Ferricyanverbindung verbraucht worden waren, aber nicht mehr nach dem Verbrauch von 23.5 g.

Wird übrigens angenommen, dass auf 1 Molekül der Ausgangsbase bis 2 Atome Sauerstoff einwirken, so hätten im obigen Fall 22.6 g Ferricyankalium ausreichen sollen.

Doch es entstehen bei der Einwirkung des Ferricyankaliums auf die alkalische Lösung der Aethylenphenylenverbindung auch kleine Mengen einer dunklen, kaum löslichen Substanz. Dieselbe wurde nach durchgeführter Oxydation abfiltrirt und das Filtrat wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Der entwässerte, dann abdestillirte Aether liess ein gelbliches Oel zurück, welches schliesslich nadelig krystallinisch erstarrte. Destillirt in einer Wasserstoffatmosphäre, siedete es fast vollständig nur wenig oberhalb 220°. Im Rückstand blieb etwas harzartige Substanz.

Das durch erneute Destillation gereinigte Präparat stimmt nach Zusammensetzung und Dampfdichte auf das Chinoxalin,  $C_8H_6N_2$ .

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	73.57	73.84 pCt.
Wasserstoff	4.77	4.62 »

Dampfdichte im Diphenylamindampf:

Gefunden	Berechnet
4.71	4.50

Auch die Eigenschaften unserer Verbindung entsprachen denen des Chinoxalins von Hinsberg<sup>1)</sup>. Sie bildete eine langnadelig krystallinische, chinolinartig riechende Masse, schmolz bei 27.5° und destillirte bei 225—226°, unter Umständen, wo das Anilin bei 182

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 237, 333.

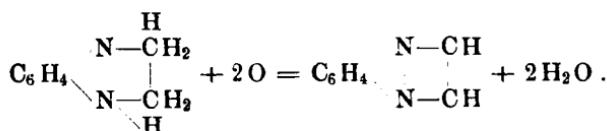
bis  $183^{\circ}$  siedete. Hinsberg giebt den Schmelzpunkt des Chinoxalins zu  $27^{\circ}$ , seinen Kochpunkt zu  $222-223^{\circ}$  (uncorr.) an. Ueberdies zeigte unser Präparat die verschiedenen, dem Chinoxalin zugeschriebenen Reactionen. An seiner Identität mit diesem Körper kann kein Zweifel sein.

Bei diesem Anlass wurde das noch nicht analysirte Platindoppel-salz des Chinoxalins untersucht.

Dasselbe fällt, wie bereits Hinsberg erwähnt, aus einer salzsauren Lösung dieser Base — also im speciellen Falle des Derivates vom Aethylenphenylen-diamin — mit Platinchlorid in feinen, gelben Nadeln nieder.

Gefunden in dem bei  $100^{\circ}$  getrockneten Niederschlag 29.39 pCt. Platin, berechnet für das Doppelsalz  $(C_8H_6N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$  29.05 pCt.

Vermuthlich vollzieht sich die Bildung des Chinoxalins<sup>1)</sup> im Sinne folgender Gleichung:

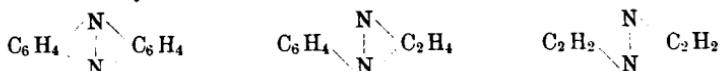


Die Ausbeute an Chinoxalin war eine recht erhebliche.

Derart wurden auf 4 g reine Aethylenphenylenbase mit 15 g Aetzkali und 50 g Ferricyankalium 2.75 g rohes und 2.5 g reines Chinoxalin erhalten, das sind 64.4 pCt. der Theorie.

Bei zwei anderen Versuchen mit 2 und 3 g Hydrobase und unter ähnlichen Umständen betrug die Chinoxalinausbeute 61.8 und 63.6 pCt. der möglichen Menge.

1) Das Chinoxalin bildet so zu sagen die Uebergangsverbindung vom Phenazin zum Pyrazin



und es wäre, weil stickstoffreicher als das ähnlich constituirte Chinolin, wohl geeigneter Chinazin (sein Tetrahydroderivat Chipenazin) zu heissen. An eine allfällige Verwechselung mit dem einem ganz anderen Kapitel angehörenden Chinizin (resp. Chinizinderivaten, welche zudem in jüngster Zeit, Ann. Chem. Pharm. 238, 142, wieder als Pyrazolderivate bezeichnet werden) lässt sich hierbei nicht gut denken.

Indessen, der definitive Entscheid: ob dem Stickstoffpaar im Molekül des sogenannten Chinoxalins die Bindungsweise  $\begin{array}{c} \leftarrow N \rightarrow \\ | \\ \leftarrow N \rightleftharpoons \end{array}$  oder  $\begin{array}{c} \leftarrow N \rightleftharpoons \\ | \\ \leftarrow N \rightarrow \end{array}$  zukommt, steht noch aus, weshalb der geläufige, ältere Name beibehalten wurde.

### Hydrirung des Chinoxalins.

Das Chinoxalin lässt sich nicht nur aus dem Aethylenphenylen-diamin darstellen, sondern auch in dieses wieder überführen. Doch verläuft die Hydrirung viel weniger glatt als der Oxydationsprocess. Sie scheint am besten mit Natrium zu gelingen. Dieses Metall wurde zu einer kochenden alkoholischen Chinoxalinlösung nach und nach bis zu einem über die Theorie weit hinausgehenden Betrage gesetzt. Zuerst färbte sich die Lösung intensiv grünblau, später blassete sie wieder ab und wurde lichtbraun.

Wir haben die Solution, als das dreifache Gewicht der theoretisch verlangten Natriummenge verbraucht worden war, mit überschüssigem Wasser vermischt. Sie schied sehr reichlich rothgelbe Flocken ab. Das Filtrat davon ist mit mehrfach erneutem Aether ausgeschüttelt, der Aether abgehoben, entwässert und verjagt worden. Er liess ein bräunliches, bald krystallinisch erstarrendes Oel zurück, welches noch nach Chinoxalin roch, aber andererseits in wässriger Lösung mit Eisenchlorid die das Aethylenphenylen-diamin kennzeichnende Violettfärbung gab. Bei der Destillation kochte die Substanz von 230—285°, also zwischen den Siedepunkten des Chinoxalins und seines Tetrahydrürs. Das in wenig warmem Aether gelöste Destillat krystallisierte in glänzenden Blättchen vom Habitus des Aethylenphenylen-diamins, welche dessen Schmelzpunkt zu 96.5°, auch seine Reactionen zeigten und offenbar dieser Körper waren.

Vorwähnte rothgelbe, flockige Substanz sublimirte anscheinend unzersetzt zu einer nadelig-krystallinischen Masse. Sie wurde von Wasser nicht gelöst, wohl aber von Säuren — unter blauer Farbe, zersetzte sich jedoch bei längerem Erhitzen unter Abscheidung dunkler Flocken und ganz bedeutender Entfärbung der Lösung.

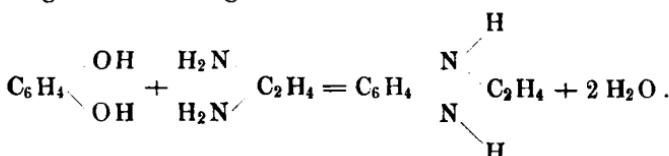
Offenbar reicht die drei Mal theoretische Natriummenge zur completten Umbildung des Chinoxalins in sein Tetrahydroderivat nicht aus. Daher ist bei einem zweiten Versuch das achtfache Quantum genommen worden. Farbenerscheinungen wie beim ersten Versuch. In Folge concentrirterer Lösung schied sich ein dunkles Oel ab, welches mit mehr Weingeist in Lösung ging. — Die scharf alkalische Flüssigkeit wurde schliesslich mit überschüssiger Schwefelsäure vermischt, wobei Blaufärbung eintrat, welche beim anhaltenden Erhitzen mit der Bildung dunkler Flocken wieder sehr stark abnahm. Das Filtrat von diesen ist mit Natronlauge übersättigt, dann unter Ausschütteln mit Aether u. s. w. verarbeitet worden. Hierbei wurde ein öliger, doch rasch erstarrender und nicht mehr chinolinartig riechender Rückstand erhalten. Derselbe siedete in der Hauptsache von 286—288°, schmolz (nach der Krystallisation aus Aether) bei 96.5° und besass überhaupt den ganzen Habitus des Aethylenphenylen-diamins.

Ausbeute an dieser Verbindung ca. 40 pCt. vom Gewicht des Chinoxalins.

Die neben der Aethylenphenylenbase gebildeten Substanzen scheinen nähere Untersuchung zu verdienen. Auch soll ermittelt werden, ob nicht, wie das Chinoxalin und Tetrahydrochinoxalin, so noch andere, mit diesen Körpern verwandte und zu einander in analoger Beziehung stehende Substanzen der gegenseitigen Metamorphose zugänglich sind.

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

Brenzcatechin und Aethylendiamin reagiren bei ca. 200—210° im Sinne folgender Gleichung:



Das Aethylen-*o*-phenylen diamin krystallisiert aus warmem Wasser oder Aether in glänzenden, farblosen Blättchen. Es schmilzt bei 96.5—97° und siedet nahezu gleich wie das Diphenylamin — nur um 1° höher. In kaltem Wasser ist es ziemlich spärlich, in warmem reichlich löslich und ebenso in den meisten anderen Solventien. Mit Säuren bildet die Aethylenphenylenbase krystallisirende Salze. Untersucht wurden das Oxalat,  $(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , und Pikrat,  $(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2)_2 \cdot 3 \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{OH}$ .

Verdünnte wässerige Lösungen der Base wurden durch Eisenchlorid blau, weniger verdünnte violett gefärbt. Aehnlich wirken Oxydationsmittel.

Mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung verwandelt sich das Aethylenphenylen diamin in Chinoxalin. Gefundener Schmelzpunkt 27.5°, Siedepunkt 225—226°. Letzterer liegt somit gut 60° unter demjenigen der Ausgangsbase.

Durch nascrenden Wasserstoff aus kochendem Weingeist mit Natrium wird das Chinoxalin wieder in diese Base übergeführt.

Doch ist die Reaction keine durchgreifende, bezw. entstehen auch andere und noch zu untersuchende Körper.

Zürich, Universitätslaboratorium.