

bis 260° siedet und höchst wahrscheinlich identisch ist mit demjenigen, das Kachler und Spitzer aus β -Bibromcampher erhalten haben. Mit rauchender Salpetersäure erhitzt, giebt es ein bei 175° schmelzendes, in seidglänzenden Nadelchen krystallisirendes Nitroderivat, worüber ich später berichten werde.

Gent, Universitätslaboratorium, 12. August 1882.

430. E. Lippmann und F. Tleisner: Ueber die Azyline, eine homologe Reihe stickstoffhaltiger Basen.

[Aus dem Sitzungsbericht der königl. Akademie der Wissenschaften in Wien.]

[Mittheilung aus dem Univ.-Laborat. im Convictgebäude d. Prof. E. Lippmann.]

(Eingegangen am 14. August.)

Stickoxyd wirkt auf Amine und Amidosäuren derart ein, dass unter Entwicklung von Stickstoff ein Hydroxyderivat des Amins oder der Amidosäure gebildet wird.¹⁾

Nachdem durch Einwirkung salpetriger Säure auf tertiäre Basen Nitroabkömmlinge derselben entstehen, wie die Untersuchungen von Baeyer dargethan haben, so war es immerhin möglich, dass bei der Reaktion zwischen Stickoxyd und letzteren Stickstoff an Stelle des Wasserstoffs, der sich mit Sauerstoff zu Wasser vereinigt, treten könne.

Leitet man Stickoxyd in eine alkoholische Lösung von Dimethylanilin (1 Gewichtstheil Base, 2 Gewichtstheile Alkohol) ein, so färbt sich die Flüssigkeit unter reichlicher Entwicklung von Kohlensäure tiefroth. Gleichzeitig werden, wenn hinreichend viel Stickstoff absorbiert wurde, ziegelrothe Krystalle ausgeschieden, an welcher Bildung der Alkohol unbetheiligt ist, denn dieselbe erfolgt auch unter Anwendung eines anderen Lösungsmittels, z. B. Benzol.

In der ersten Mittheilung²⁾ über diesen Gegenstand wurde diesen »ziegelrothen« Krystallen die Formel $C_9H_{12}N_3$ zugeschrieben, welche letztere durch dort angeführte Analysen begründet erschien.

Nachdem aber das Studium der Zersetzungsprodukte die dort vermuthete Strukturformel in Frage stellte und neuerdings vorgenommene Analysen die Richtigkeit der früheren Resultate bestätigten, (es wurde C 78.2, H 8.0 gefunden) so wurden die Verbrennungen nach einer anderen Methode, nach Kopper, mittelst Platinasbest gemacht. Die Anregung hierzu gab die Beobachtung, dass bei einer korrekt ausgeführten Analyse dieser Base trotz vorgelegter Kupferbleche (20cm)

¹⁾ Cahours, Ann. Chem. Pharm. (3. S., Bd. 53, 322).

²⁾ Diese Berichte XIII, 2136.

nitrose Dämpfe theilweise in das Chlorcalciumrohr und in die Kalilauge übergehen, so dass der Gehalt an Wasserstoff 1 pCt. zu hoch gefunden wurde.

Wir legten nun bei Gelegenheit einer Elementaranalyse reines Aetzkali mittelst BaO bereitet, vor und konnten nach beendetem Versuche mittelst Jodkalium und verdünnter Schwefelsäure salpetrige Säure nachweisen.¹⁾

Die Stickstoffbestimmungen wurden nach der von Zulkowsky modificirten Methode von Dumas ausgeführt, nur wurde stets eine 10 Zoll lange Schicht gekörntes, im Wasserstoffstrom reducirtes Kupfer vorgelegt, widrigensfalls der Stickstoff stickoxydhaltig gefunden wurde. Nach der Reduktion muss dieses aus körnigem Oxyd bereitete Kupfer, stundenlang in einer Kohlensäureatmosphäre ausgeglüht werden. Kupfer von solcher Beschaffenheit kann dann viel länger benutzt werden, als dies bei Verwendung von Blechen der Fall ist.

Wir nennen Azyline stickstoffhaltige Verbindungen erhalten durch Einwirkung von Stickoxyd auf Basen, wo die Gruppe $\text{N}=\text{N}=\text{N}$ als vierwerthig in den Benzolkern eingetreten ist, während die Azoverbindungen durch die zweiwerthige Gruppe $\text{N}=\text{N}$ charakterisirt sind.

Bisher wurden nur tertiäre Azyline der aromatischen Reihe dargestellt, ob nur solche der Fettsäurereihe darstellbar sind, ob diese Reaktion auch bei secundären Aminen anwendbar erscheint, soll unsern weiteren Versuchen vorbehalten bleiben.

Die so erhaltenen Verbindungen sind rothe, krystallinische, in Wasser unlösliche, in Salzsäure mit schön purpurrother, in Essigsäure mit smaragdgrüner Farbe lösliche Farbstoffe. Bei Zusatz von viel Wasser wird aus letzterem Lösungsmittel der rothe Farbstoff amorph ausgefällt. Aus Benzol und Alkohol kann man durch Umkrystallisiren Individuen von ziemlicher Grösse erhalten. Benzotrichlorid, Benzoylchlorid bewirken wie Essigsäure Grünfärbung.

Die Schmelzpunkte dieser Verbindungen steigen mit fallendem Molekulargewicht, so dass das erste Glied der Reihe das Dimethylanilinazylin den höchsten Schmelzpunkt der Reihe 266° C. zeigt. Ausnahme hiervon bildet die Propylverbindung, welche niedriger schmilzt als die Butyl- und Amylverbindungen. Mit den Chloriden von Platin, Gold, Eisen, Zink, Kobalt u. s. w. gelang es eine Reihe von Verbindungen zu erhalten, welche durch Farbe, Glanz der Kantharidenflügeldecken ausgezeichnet sind. In neutraler Lösung sind dieselben unbeständig, in salzsaurer hingegen haltbar.

¹⁾ Frankland, Ann. Chem. Pharm. 99.

Mit Zinnchlorür erhält man farblose unbeständige Hydroverbindungen, ebenso wirkt Jodwasserstoffsäure und Phosphor. Die Platinsalze dieser wasserstoffreicheren Verbindungen sind dagegen krystallisirbar. Durch Mineralsäuren werden die Azyline mehr oder weniger leicht zersetzt und zwar, wie es scheint, unter Austritt von Ammoniak, auf welche Veränderungen wir zurückkommen werden.

Mit Pikrinsäure erhält man eine Reihe schwer löslicher krystallinischer Pikrate.

Die Halogene Brom und Jod wirken sehr leicht substituierend ein, die so erhaltenen Abkömmlinge zeichnen sich, wie ihre Platinsalze, durch besonderes Krystallisationsvermögen, Glanz u. s. w. aus.

Die Alkyljodide, wie z. B. Jodmethyl verbinden sich schon bei 100° C. zu Ammoniumverbindungen, deren Platinsalze noch näher untersucht werden sollen. Endlich werden bei Einwirkung von salpetriger Säure Nitroverbindungen gebildet, welche mit Phenol und Schwefelsäure die Liebermann'sche Farbenreaktion lebhaft zeigen, wodurch der tertiäre Charakter dieser Verbindungen an Wahrscheinlichkeit gewinnt.

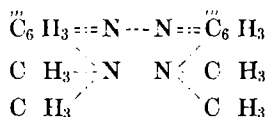
Dimethylanilinazylin.

Dies erste Glied der Reihe wurde schon früher¹⁾ als ziegelrothe Nadeln beschrieben. Ihre Bildung erfolgt nach 14tägigem Einleiten von Stickoxyd in die alkoholische Lösung des Dimethylanilins. Führt man mit dem Einleiten fort, so bilden sich Tetramethyldiphenyldiamin und ein blauer Farbstoff²⁾; Verbindungen, deren Struktur noch genauer festgesetzt werden soll.

Die Bildung des Dimethylanilinazylinus erfolgt nach folgender Gleichung:



Die Strukturformel dieser, wie der folgenden Verbindungen wäre demnach



oder allgemein $\text{R}_2\text{N --- } \overset{\text{''}}{\text{C}}_6\text{H}_3 \text{ --- N --- N --- } \overset{\text{''}}{\text{C}}_6\text{H}_3 \text{ --- NR}_2$, wo R irgend einen Alkylrest bedeutet.

Die Analysen der aus Benzol umkrystallisirten bei 266° C. schmelzenden Verbindungen geben folgende Werthe:

1) Frankland, Ann. Chem. Pharm. 99.

2) Ebendasselbst.

- I. 0.2223 g gaben nach Kupfer mit Platinasbest verbrannt 0.5853 g Kohlensäure und 0.1341 g Wasser.
 II. 0.1627 g gaben 0.4303 g Kohlensäure und 0.1004 g Wasser.
 III. 0.1723 g gaben 0.4521 g Kohlensäure und 0.1071 g Wasser.
 IV. 0.2101 g gaben 40 ccm Stickstoff bei 24° C. und 748 mm Bar.
 V. 0.1609 g gaben bei 22° C. und 746 mm Bar. 30.5 ccm Stickstoff.

	Gefunden					Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	V.	$C_{16}H_{18}N_4$
C	71.8	72.1	71.56	—	—	72.18 pCt.
H	6.7	6.8	6.08	—	—	6.76 »
N	—	—	—	21.0	21.1	21.0 »

Oxydation.

Mit abgewogenen Mengen Kaliumpermanganat in der Kälte vorsichtig oxydirt, erhielt man Kohlensäure und Oxalsäure, welche letztere durch ihr Kalk- und Silbersalz identificirt wurde. Nachdem wir durch die Untersuchungen von Wallach und Claisen¹⁾ wissen, dass Dimethylanilin die gleichen Produkte liefert, dass die Kohlensäure von den Methylresten, die Oxalsäure von der Phenylgruppe herrührt, so gewinnt die oben angeführte Formel an Wahrscheinlichkeit.

Picrat. Dasselbe wird erhalten, wenn man eine Lösung der Base in Benzol mit einer gleichen von Pikrinsäure versetzt, und den herausgefallenen Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt.

Laubgrüne, glänzende Nadeln, die an Stelle von Krystallwasser Alkohol enthalten. Dieser letztere kann durch die Jodoformreaktion nachgewiesen werden, wenn man das Salz mit wässriger Kalilauge versetzt und den Alkohol abdestillirt.

- I. 0.2204 g gaben mit Platinasbest verbrannt 0.4277 g Kohlensäure und 0.102 g Wasser.
 II. 0.1613 g gaben 0.314 g Kohlensäure und 0.0769 g Wasser.
 III. 0.150 g gaben bei 21° C., 749 mm Bar. 24 ccm Stickstoff.

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_{16}H_{18}N_4 + C_6H_5(NO_2)_3O + C_2H_5O$
C	52.92	53.08	—	53.2 pCt.
H	5.14	5.29	—	5.1 »
N	—	—	18.23	18.1 »

Das Salz wird bereits bei 100° C. zersetzt.

Diäthylanilinazylin.

Das hierbei verwendete Diäthylanilin, welches nach der Methode von A. W. Hofmann aus Bromäthyl und Anilin dargestellt war, zeigte einen constanten Siedepunkt von 212—213° C. Bei Anwendung

¹⁾ Diese Berichte VIII, 1237.

von 50 g dieser Base erfolgt die Azylinbildung nach 6 Tagen und gewann man 50 pCt. der theoretischen Ausbeute eines schon ziemlich reinen Produktes, welches zur vollständigen Reinigung in Chloroform gelöst und mit Aether gefällt wurde. Es zeigt dann den Schmelzpunkt von 170° C.

Rothe Nadeln in Chloroform zerfliesslich, im kalten Alkohol schwer, im heissen leichter löslich.

I. 0.189 g gaben 0.5159 g Kohlensäure und 0.1462 g Wasser.

II. 0.2052 g gaben 0.5615 g Kohlensäure.¹⁾

III. 0.1797 g bei 24° C. und 749 mm Bar. 28 ccm Stickstoff.

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	C ₂₀ H ₂₆ N ₄ C ₂₀ H ₂₆ N ₄
C	74.44	74.62	—	74.53 pCt.
H	8.5	—	—	8.07 »
N	—	—	17.1	17.39 »

Pikrat: Gelbe Nadeln, in Alkohol und Wasser sehr schwer löslich. 0.252 g gaben 0.4553 g Kohlensäure und 0.0878 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für
		C ₂₀ H ₂₆ N ₄ + 2 C ₆ H ₃ (NO ₂) ₃ O
C	49.26	49.21 pCt.
H	3.87	4.1 »
N	—	— »

Dipropylanilinazylin.

Das zur Bereitung des Dipropylanilins sehr geeignete Propyljodid wurde aus normalem Propylalkohol mittelst Jod und Phosphor dargestellt. Den Alkohol bezogen wir in ausgezeichneter Reinheit von Kahlbaum in Berlin. Er zeigte einen constanten Siedepunkt von 98° C. Das hieraus dargestellte Jodid siedet bei 102—104° C. (Linnemann), Dipropylanilin siedet bei 240—242° C. und gab ein krystallinisches gelbes Platindoppelsalz, welches durch Wasser zer setzt wird.

0.4117 g Platindoppelsalz gaben gegläht 0.1034 g Platin.

Pt ²⁾	Gefunden	Berechnet für
		[C ₁₂ H ₁₉ NHCl] ₂ + PtCl ₄
	25.14	25.46

Das Dipropylanilinazylin krystallisirt aus heissem Alkohol in grösseren Individuen.

Dasselbe schmilzt bei 90° C.

Prof. Dr. Schrauff war so freundlich uns über die krystallographische Bestimmung desselben Folgendes mitzutheilen:

¹⁾ Wasserbestimmung ging verloren.

²⁾ Pt = 194.4.

Monosymmetrisches Krystallsystem:

$$y = 94^{\circ} 18' \quad a : b : c = 1 : 0.629 : 0.913.$$

$$\infty P = 64^{\circ} 18'.$$

Die wichtigsten Flächen sind:

Orthodoma . . . d

$\bar{1}01$

Orthopinacoid . . . a

100

Prisma m

110

Basis c

001

$$a : c = 100 : 001 = 85^{\circ} 42'$$

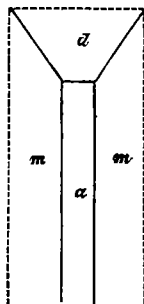
$$a : m = 100 : 110 = 57^{\circ} 51'$$

$$a : d = \bar{1}00 : \bar{1}10 = 49^{\circ} 58'$$

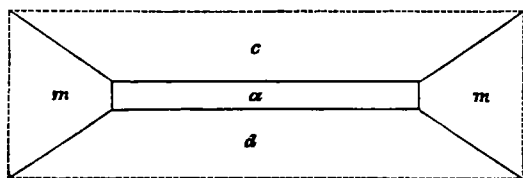
$$m : d = \bar{1}01 : \bar{1}10 = 70^{\circ} 4'$$

Rohe Skizze der Formen:

Durchsichtige Tafeln
lichtbraun oder
kleine Individuen
und dünn



Undurchsichtig, rothe, bröckliche, zerfallende, mürbe,
grössere Krystalle



Bei der Analyse dieses Azylyns ergaben:

	I.	II.	III.	IV.	Ber. für $C_{24}H_{34}N_4$
I.	0.2143 g	0.5944 g	Kohlensäure	und	0.1717 g Wasser,
II.	0.1819 g	0.5105 g	Kohlensäure	und	0.1656 g Wasser, ¹⁾
III.	0.2805 g	gaben bei 25° C. 744 mm Bar. 39 ccm Stickstoff			
IV.	0.234 g	gaben bei 18° C. 745 mm Bar. 31.5 ccm Stickstoff.			
C	75.64	76.5	—	—	76.19 pCt.
H	8.9	10.11	—	—	9.0 »
N	—	—	15.15	15.2	14.81 »

¹⁾ Das Bleichromat, womit die Substanz im Schiffchen gemengt wurde, enthielt etwas Wasser.

Dibutylanilinazylin.

Dibutylanilin wurde nach Studer aus Anilin, Brombutyl und Butylalkohol dargestellt.

Das Anilin krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 158° C.

I. 0.1196 g gaben 0.339 g Kohlensäure und 0.1045 g Wasser,

II. 0.2278 g gaben bei 28° C. 752 mm Bar. 28.5 cem Stickstoff.

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{28}H_{42}N_4$
C	77.30	—	77.42 pCt
H	9.7	—	9.67 »
N	—	13.4	12.9 »

Diamylanilinazylin.

Rothe, im heissen Alkohol lösliche Spiesse, die den Schmelzpunkt 115° C. zeigen.

Dieselben lösen sich in concentrirter Salzsäure, werden aber beim Kochen zersetzt.

I. 0.1858 g gaben 0.5304 g Kohlensäure und 0.167 g Wasser,

II. 0.1673 g gaben 0.48 g Kohlensäure und 0.159 g Wasser,

III. 0.1733 g gaben 0.4981 g Kohlensäure und 0.1672 g Wasser,

IV. 0.1589 g gaben bei 26° C. und 745 mm Bar. 17.5 cem Stickstoff.

	Gefunden				Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	$C_{32}H_{50}N_4$
C	77.97	78.28	78.15	—	78.36 pCt.
H	10.0	10.6	10.6	—	10.2 »
N	—	—	—	12.0	11.43 »

Die Verallgemeinerung dieser Reaktion sowie das Studium der Zersetzungsprodukte soll den Gegenstand der nächsten Mittheilung bilden.

431. E. Lippmann: Ueber die Anlagerung von Brom an Acetessigester.

(Eingegangen am 14. August.)

Hr. C. Duisberg¹⁾ hält den Acetessigester für eine gesättigte Verbindung und bezweifelt die Richtigkeit der von mir 1868²⁾ gemachten Angaben. Die Existenz dieses Additionsprodukts $C_6H_{10}O_3Br_2$ könne nicht mit der Frankland-Duppa'schen Constitutionsformel in Einklang gebracht werden. Nach dieser letzteren, die wohl allge-

¹⁾ Diese Berichte XV, 1378; Ann. Chem. Pharm. 213, 133.

²⁾ 58. Bd. d. Sitzb. d. K. Akad. d. Wissensch.