

Werthigkeiten der Atome oder Atomgruppen, welche an diesen Kern von 6 Kohlenstoffatomen angelagert sind, beträgt bei den Derivaten des Chinontetrahydrürs 12, bei denen des Chinondihydrürs 10, bei denen des Chinons 8, und endlich bei denen des Hydrochinons 6. Den Körpern der beiden ersten Klassen kommt die Eigenschaft der Fluorescenz in Lösung sowohl als in Krystallen zu, sobald an dem Kern von 6 Kohlenstoffatomen Carboxylgruppen angelagert sind. Die Widerstandsfähigkeit des Kernes von 6 Kohlenstoffatomen, gewissen Reaktionen gegenüber, scheint mit dessen abnehmender Werthigkeit zu wachsen.

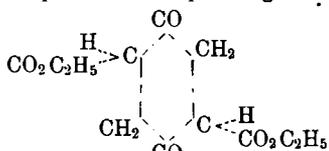
Griesheim a/Main, Mai 1883.

273. E. Lippmann und F. Fleissner: Zur Kenntniss der Azyline.

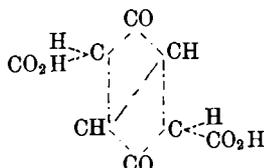
[Mittheilung aus dem Universitäts-Laboratorium im Conviktsgebäude in Wien.]
(Eingegangen am 4. Juni; vorgetragen in der Sitzung vom 21. Mai vom Verfasser.)

Wir theilen hiermit die Resultate der fortgesetzten Untersuchungen über die von uns vor einiger Zeit dargestellten Azyline, erhalten durch Einwirkung von Stickoxyd auf tertiäre Amine, mit. Das merkwürdige Verhalten dieser Farbstoffe, das sich theilweise von jenem der Azoverbindungen unterscheidet, hat uns veranlasst, für die Körper-

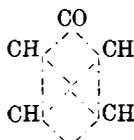
constanten Vierwerthigkeit des Kohlenstoffatoms fusst, die Constitutionsformeln der besprochenen Körper ausgedrückt:



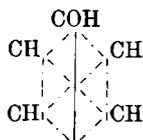
Chinontetrahydrürdicarbonsäureester



Chinondihydrürdicarbonsäure



Chinon



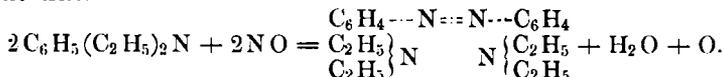
Hydrochinon

Die oben ausgesprochene Meinung verbietet mir der wohl leicht sich geltend machenden Ansicht beizupflichten, als ob durch die vorstehenden Formeln eine Stütze oder gar ein Beweis für die Constitution des Benzols erbracht ist in dem Sinne, dass in demselben jedes Kohlenstoffatom mit drei anderen gleichzeitig in Bindung stehe.

klasse die Formel $R_2N \cdots C_6H_3 \equiv N \cdots N \equiv C_6H_3 \cdots R_2N$, wo R irgend einen Alkylrest bedeutet, aufzustellen. Neuerdings fortgesetzte Studien dieser Verbindungen lehren jedoch, dass die für die Azyline charakteristische Stickstoffgruppe mit jener der Azokörper gleich angenommen werden muss $\cdots N \equiv N \cdots$; die allgemeine Formel eines Azylius wäre dann:



Diese Formel unterscheidet sich, wie leicht ersichtlich, durch einen Mehrgehalt von zwei Atomen Wasserstoff. Stickoxyd wirkt dann auf tertiäre Basen Wasserstoff entziehend ein, während Stickstoff an seine Stelle tritt:



Natürlich tritt der Sauerstoff nicht frei auf, er wird zur Oxydation der unverändert gebliebenen Base verwendet. Dafür sprechen die in den alkoholischen Mutterlaugen gefundenen harzigen Oxydationsprodukte und die nicht der Theorie entsprechende Ausbeute¹⁾.

Die mit wiederholt gereinigtem Material sorgfältigst ausgeführten Elementaranalysen ergaben die Richtigkeit der zuletzt ausgeführten Anschauung und tritt der Unterschied zwischen den beiden in Frage stehenden Formeln, namentlich in der Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmung der Anfangsglieder der Reihe auf, während er bei den trockenen Homologen verschwindet.

Was die Eigenschaften dieser Körper betrifft, so sind dieselben unverändert geblieben und haben die in unserer ersten Abhandlung angeführten Daten ihre volle Gültigkeit behalten. Wir lassen nur die Analysen der Anfangsglieder der Reihe folgen:

Dimethylanilinazylin.

I. 0.1602 g gaben, nach Kupfer verbrannt, 0.4186 g Kohlensäure und 0.113 g Wasser.

II. 0.2152 g gaben 0.5633 g Kohlensäure und 0.146 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$C_{16}H_{18}N_4$	$C_{16}H_{20}N_4$
C	71.3	71.3	72.18	71.6 pCt.
H	7.8	7.54	6.76	7.41 »

Diäthylanilinazylin.

I. 0.2163 g gaben 0.587 g Kohlensäure und 0.1704 g Wasser.

II. 0.219 g gaben 0.5973 g Kohlensäure und 0.1746 g Wasser.

¹⁾ Das Diäthylanilin liefert 50 pCt. der theoretischen Ausbeute an Azylin, weshalb die nachfolgenden Versuche beinahe ausschliesslich hiermit ausgeführt wurden.

In 100 Theilen:

	Versuch		Berechnet für	
	I.	II.	$C_{20}H_{26}N_4$	$C_{20}H_{28}N_4$
C	74.0	74.38	74.53	74.07 pCt.
H	8.7	8.86	8.07	8.64 »

Dipropylanilinazylin.

- I. 0.228 g gaben 0.6351 g Kohlensäure und 0.2013 g Wasser.
 II. 0.1975 g gaben 0.5488 g Kohlensäure und 0.1739 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Versuch		Berechnet für	
	I.	II.	$C_{24}H_{34}N_4$	$C_{24}H_{36}N_4$
C	75.96	75.78	76.2	75.78 pCt.
H	9.0	9.47	8.9	9.47 »

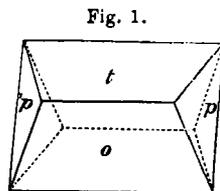
Herr Prof. Schrauf war so freundlich, die Messungen der Krystalle des Diäthylanilinazylins vorzunehmen, und theilte uns hierüber folgendes mit:

Diäthylanilinazylin.

Monosymmetrisch $\eta = 90^\circ 30'$ $a : b : c = 1 : 0.7108 : 0.9493$. Beobachtete Flächen. $a(100)$; $m(110)$; $t(101)$; $e(501)$; $p(321)$; $\pi(321)$; $\sigma(427)$ — $b(010)$ nur als Spaltfläche beobachtet. Vorherrschende Combinationen: $atemp\pi \dots atp \dots atp\sigma$ (σ meist gekrümmt).

Berechnet	Beobachtet
$am = 54^\circ 18'$	$54^\circ 16'$
$at = 42 \quad 2$	$42 \quad 2$
$ae = 12 \quad 8$	$12 \quad 20$
$'pp = 79 \quad 54$	$79 \quad 58$
$ap = 43 \quad 17$	$43 \quad 24$
$tp = 45 \quad 26$	$45 \quad 24$
$mp = 18 \quad 52$	$19 \quad 0$
$a\pi = 46 \quad 15$	$46 \quad 30$
$m\pi = 17 \quad 39$	$17 \quad 50$
$a\sigma = 69 \quad 33$	$69 \quad 50$
$p\sigma = 80 \quad 11$	$80 \quad 11$

Die Krystalle dieser Substanz sind bei einer Grösse von circa 4 mm lichtröthlichbraun und fluoresciren mit blauem Schiller. Sie sind dichroitisch, für Schwingungen parallel der Symmetrieebene dunkelbraun, senkrecht dagegen hellgelb. $\beta_g = 1.507$. Axenausstritt nicht beobachtet. Volumgewicht bestimmt mit 0.12 g Substanz annähernd 1.107 bei $15^\circ C$.



Derivate der Azyline.

Chloroplatinat des Dimethylanilinazylyns.

Die salzsaure Lösung der Base wurde mit Platinchlorid gefällt. Der mit der Pumpe abgesaugte Niederschlag wurde mit salzsäurehaltigem Wasser gewaschen. Dichroitisches Krystallpulver, das im auffallenden Licht grün, im durchfallenden roth erscheint.

I. 0.2712 g gaben 0.2827 g Kohlensäure und 0.0875 g Wasser.

II. 0.2718 g gaben 0.2840 g Kohlensäure und 0.0733 g Wasser.

I. 0.2667 g gaben geglüht 0.0765 g Platin.

II. 0.2432 g gaben geglüht 0.0702 g Platin.

0.4500 g gaben bei 21° C. und 745 mm 35 ccm N.

0.2816 g lieferten mit CaO geglüht u. s. w. 0.363 g Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{16}H_{20}N_4 + PtCl_6H_2$
	I.	II.	
C	28.5	28.42	28.44 pCt.
H	3.57	2.98	2.94 »
Pt	28.65	28.86	28.69 »
N	8.73	—	8.26 »
Cl	31.83	—	31.44 »

Chloroplatinat des Diäthylanilinazylyns.

Mikroskopisch kleine braunrothe, kupfergrün schillernde Täfelchen sechsseitigen Umrisses.

Trimetrisch; $c(001)$ die Fläche der Tafel begrenzt durch die Tracen von $a(100)$ $m(110)$.

$$am = 57\frac{1}{2}.$$

$$am' = 58\frac{1}{2} \text{ beobachtet unter dem Mikroskop.}$$

$$mm' = 63.$$

Dichroitisch; für Schwingungen parallel der Kante ac dunkelbraunroth, senkrecht hellgelb. (Schrauf.)

0.2687 g gaben 0.2687 g Kohlensäure und 0.0973 g Wasser.

0.228 g gaben mit CaO geglüht u. s. w. 0.2638 g Chlorsilber.

0.2466 g gaben bei 18° C. 745 mm Bar. 18 ccm N.

0.3053 g gaben 0.0805 g Platin.

0.2770 g gaben 0.0730 g Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{20}H_{28}N_4 + PtCl_6H_2$
C	32.82		32.72 pCt.
H	4.02		4.09 »
Cl	28.6		29.04 »
N	8.1		7.65 »
Pt	26.36	26.36	26.35 »

Ferrocyanwasserstoffsäures Diäthylanilinazylin.

Eine alkoholische Lösung der Base wurde durch eine solche von Ferrocyanwasserstoffsäure nach Liebig's Methode bereitet, gefällt, durch Decantation gewaschen und mit der Pumpe abgesaugt.

Braune, rhomboëdrische Blättchen mit dem Winkel von 30°. Für die Schwingungen parallel der kürzeren Diagonale dunkel, für dieselben parallel der längeren hellgelbbraun.

0.4539 g gaben geglüht 0.0694 g Fe_2O_3 .

Gefunden		Berechnet
		für $[(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2)_2]\text{H}_4\text{FeCy}_6$
Fe	10.7	10.4 pCt.

Pikrat des Dipropylanilinazylin's.

Durch Fällen einer kalten alkoholischen Lösung des Azylin's mittelst Pikrinsäure, in Alkohol gelöst, erhalten, stellt es orangerothe in kaltem Wasser vollkommen unlösliche Krystalle vor.

0.2006 g gaben 0.3803 g Kohlensäure und 0.0898 g Wasser.

Gefunden		Berechnet
		für $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{N}_4\cdot 2[\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3\text{O}_3]$
C	51.7	51.51 pCt.
H	4.94	5.1 »

Pikrat des Diamylanilinazylin's

bildet kleine citronengelbe Krystalle, die in Alkohol, Wasser sehr schwer löslich sind: ihre Analyse ergab Folgendes:

0.2000 g gaben 0.406 g Kohlensäure und 0.1087 g Wasser.

In 100 Theilen:

Gefunden		Berechnet
		für $\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{N}_4\cdot 2[\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3\text{O}]$
C	55.36	55.58 pCt.
H	6.04	6.1 »

Perjodide.

Dieselben werden durch Fällung einer alkoholischen Lösung der Base durch eine gleiche Jodlösung erhalten. Meistens metallisch glänzend, zeichnen sie sich durch Dichroismus aus. Aehnliche Verbindungen gehen gewisse Derivate der Ammoniumbasen, z. B. das Tetraäthylammoniumjodür, ein¹⁾; aber auch Alkalöide, wie Chinin, Cinchonin u. s. w. bilden analoge Verbindungen, welche Joergensen²⁾, der dieselben sehr ausführlich untersucht hat, Acidperjodide genannt hat.

¹⁾ Weltzien, Ann. Chem. Pharm. 86, 91.

²⁾ Journ. f. pract. Chem. 2, 3, 14, 15 N. F.

Die Perjodide der Azyline sind in Wasser unlöslich, werden von Alkalien, HgO , Silbernitrat vollkommen zersetzt, indem sich durch Einwirkung der ersteren Jod und jodsaures Kalium bildet und das Azylin regenerirt wird.

Sie sind als Additionsprodukte, nicht als Substitutionsderivate der Azyline aufzufassen. (Ob nicht nach dem Vorgange von Joergensen ein Theil des Jod als Jodwasserstoff gebunden ist, mag dahin gestellt bleiben.)

1.0025 g Perjodid wurden durch Kochen mit Natronlauge zersetzt, mit Chloroform das Azylin ausgeschüttelt und die Lösung am Wasserbade in einer tarirten Schale verdunstet.

Der bei 100° C. getrocknete Rückstand wog 0.464 g, dies entspricht 45.95 pCt., während die Formel $2\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_4 + 6\text{J}$ 46.28 pCt. Azylin verlangt. In der wässrigen Lösung befindet sich Jodkalium mit Kaliumjodat gemengt.

Diäthylanilinazylin-Perjodid.

Das aus Amylalkohol umkrystallisirte Präparat stellt, nach einer Mittheilung von Prof. Schrauf, sehr kleine mikroskopische Flitterchen vor, die unter dem Mikroskop gelegentlich Krystallcontouren zeigen. »Die Form ist ähnlich einer sechsseitigen, nach der Makroaxe verzogenen Tafel trimetrischer Symmetrie. An den kleinsten Flitterchen konnte der Winkel von 60° beobachtet werden. Eine kleine Tafel zeigt eine Bruchfläche mit scharf verlaufender Contour, die gegen die Makroaxe den Winkel von 45° bildete. Ueberaus wichtig ist an diesem Körper der grosse Unterschied in der Stärke der Lichtabsorption, welche für eine bestimmte Schwingungsrichtung selbst Undurchsichtigkeit des Körpers hervorruft. Und zwar erfolgt das Maximum der Absorption für Vibrationen parallel der Makroaxe. Hier ist der Körper undurchsichtig und tief dunkelschwarzblau. Für Vibrationen senkrecht dagegen ist der Körper hell lavendelgrau ins grüne und durchsichtig. Der Strich ist smaragdgrün, der Flächenschiller bläulich violett.«

0.3947 g gaben 0.4877 g Kohlensäure und 0.126 g Wasser.

0.2764 g gaben mit Kalk geglüht u. s. w. 0.2777 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $4\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 + 6\text{J}$
C	33.69	34.04 pCt.
H	3.54	3.9 »
J	54.27	54.04 »

Dipropylanilinazylin-Perjodid.

Prachtvoll violette glänzende Nadeln, die man aus Alkohol umkrystallisiren kann.

0.2811 g gaben 0.3947 g Kohlensäure und 0.1282 g Wasser.

0.2513 g gaben, mit CaO geglüht u. s. w., 0.2319 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet 4 C ₁₂ H ₁₈ N ₂ + 6 J
C	38.2	37.8 pCt.
H	5.0	4.73 »
J	49.87	50.06 »

Dibutylanilin-Perjodid.

Dunkle Krystalle mit blauem Flächenschimmer.

0.1961 g gaben, mit CaO geglüht u. s. w., 0.1675 g Jodsilber.

	Gefunden	Berechnet 4 C ₁₄ H ₂₂ N ₂ + 6 J
J	46.2	46.6 pCt.

Diamylanilinazylin-Perjodid.

Schwarze Kryställchen mit violettem Flächenschimmer.

0.246 g gaben 0.3961 g Kohlensäure und 0.1356 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für 4 C ₁₆ H ₂₆ N ₂ + 6 J
C	43.9	43.98 pCt.
H	6.1	5.95 »

Einwirkung von salpetriger Säure auf die Azyline.

Zu der Lösung der Base in Eisessig wurde tropfenweise eine wässrige, berechnete Mengen Kaliumnitrit enthaltend, zugesetzt. Die ursprünglich dunkelgrüne Farbe der Lösung geht in eine rothbraune über, wodurch das Ende der Reaktion angezeigt wird. Als wir diesen Versuch mit dem Dimethylanilinazylin anstellten, erhielten wir, nachdem die saure Lösung mit Soda neutralisirt ward, einen Krystallbrei aus kleinen Nadelchen bestehend. Dieser wurde abgesaugt, aus Alkohol umkrystallisirt, schliesslich in diesem Mittel gelöst und mit Ligroin gefällt. Gelbe, stahlblau glänzende Nadeln. Schmelzpunkt 162 bis 163° C., die sich nicht mit Säuren verbinden und in jeder Beziehung identisch befunden wurden mit dem von Schraube zuerst dargestellten, später von Weber¹⁾ und Wurster²⁾ genauer studirten Paranitrodimethylanilin.

I. 0.1754 g gaben 0.3738 g Kohlensäure und 0.102 g Wasser.

II. 0.1825 g gaben 0.3898 g Kohlensäure und 0.0964 g Wasser.

0.2243 g gaben bei 22° C. und 733 mm 34.5 ccm Stickstoff.

¹⁾ Diese Berichte VII, 714; X, 761.

²⁾ Diese Berichte XII, 528.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_4(NO_2)(CH_3)_2N$
	I.	II.	
C	58.11	58.15	57.83 pCt.
H	6.4	5.95	6.0 »
N	16.8	—	16.9 »

Zur Verallgemeinerung dieser Reaktion wurde nun auch das Diäthylanilinazylin, genau auf dieselbe Weise, in das bisher noch unbekannte Nitroprodukt des Diäthylanilins übergeführt und desshalb mit dem durch Oxydation aus dem Nitrosodiäthylanilin dargestellten Präparat verglichen. Auch hier wurde vollkommene Identität constatirt.

Darstellung des Nitrodiäthylanilins aus Nitrosodiäthylanilin.

Letzteres wurde genau nach den Angaben von Kopp¹⁾ aus salpetrigsaurem Natrium, Salzsäure und Diäthylanilin dargestellt. Es zeigte nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den richtigen Schmelzpunkt von 84° C. Dieses so bereitete Nitrosoderivat wurde in schwefelsaurer Lösung mit berechneten Mengen Kaliumpermanganat versetzt, längere Zeit stehen gelassen und mit Aether ausgeschüttelt, dann aus Alkohol und Ligroin umkrystallisirt. Ausbeute: das Gewicht der angewandten Nitrosoverbindung.

Das so erhaltene Präparat zeigte genau den Schmelzpunkt von 76° C., wie das aus Azylin bereitete. Beide krystallisiren in schwefelgelben Nadeln; die schwach blau fluoresciren sind in heissem Alkohol leicht, in Ligroin schwierig löslich.

Professor Schrauf theilt mir über die Krystallform des aus dem Azylin dargestellten Nitroprodukts Folgendes mit:

»Beobachtete Flächen $a(100)$, $c(001)$, $m(110)$, $d(10\bar{1})$, $b(010)$. Spaltfläche; ac sind vorherrschend entwickelt. Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1.0342 : 1 : 0.8245 \quad \eta = 99^\circ 27'$$

beobachtet:

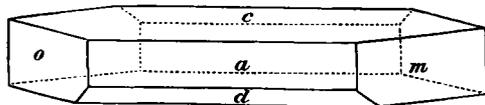
$$ac = 80^\circ 33'$$

$$ad = 51 \quad 6$$

$$am = 45 \quad 34$$

$$cm = 83 \quad 16 \quad \text{berechnet } 83^\circ 24'$$

Fig. 2.



¹⁾ A. Kopp, diese Berichte VIII, 621.

Die Substanz ist schwach dichroitisch; für Schwingungen parallel der Orthoaxe (Kante αc) gelbbraunlich, für Schwingungen senkrecht dagegen, lichtschwefelgelb. Axenaustritt nicht beobachtet.«

- I. 0.1984 g gaben 0.452 g Kohlensäure und 0.1281 g Wasser.
 II. 0.2554 g gaben bei 741 mm und 20° C. 31 ccm N.
 III. 0.2429 g » » 749 mm » 18° C. 31 »
 IV. 0.2243 g » 0.5072 g Kohlensäure und 0.147 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_6H_4(NO_2)(C_2H_5)_2N$
	I.	II.	III.	IV.	
C	62.1	—	—	61.66	61.85 pCt.
H	7.1	—	—	7.28	7.21 »
N	—	14.1	14.5	—	14.3 »

Die zu den Analysen I und II verwendete Substanz wurde aus dem Azylin durch NHO_2 , jene zu den Analysen III und IV aus Nitrosdiäthylanilin durch Oxydation bereitet.

Beide Nitroprodukte zeigen einen stärkeren basischen Charakter als jenes des Dimethylanilin, sie geben beide eine krystallisirte Platinsalz, welches sich in dünnen, säulenförmigen Kryställchen mit Prismenwinkel von 61° ausscheidet und asymmetrisch krystallisirt (Schrauf).

0.3049 g gaben 0.074 g Platin.

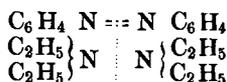
Pt	Gefunden	Berechnet für
	24.27	$2[C_6H_4(NO_2)(C_2H_5)_2N] + H_2Cl_6Pt$ 24.37 pCt.

Die Ausbeute an der Nitroverbindung aus Azylin ist, wenn man die Lösung des Kaliumnitrits langsam unter Kühlung einfließen lässt, eine befriedigende.

1.9491 g gaben, mit NHO_2 behandelt, nachdem die Flüssigkeit mit Potasche neutralisirt war, wobei etwas Substanz in die alkalische, stark gelb gefärbte Lösung übergang, einen Niederschlag, der abgesaugt, getrocknet 1.5 g wog. Dies entspricht, da die Theorie 2.5 verlangt, einer Ausbeute von 65.6 pCt.

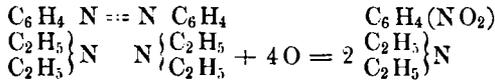
Die salpetrige Säure wirkt bei dieser Reaktion oxydirend, indem sie selbst zu NO reducirt wird; ähnlich wie bei der Reaktion auf Protocatechusäure und Brenzkatechin¹⁾ wird ein Aminflügel zum Theil oxydirt zu Kohlensäure und Wasser und wenig harzigen Produkten.

Die Spaltung eines Azylins von nachfolgender Struktur



¹⁾ Barth, Monatsh. 1880; Gruber, Sitzb. d. Wien. Akad. 79.

konnte in der Weise vor sich gehen, dass sich 2N loslösen und 2NO, respective 2NO₂ an ihre Stelle treten, oder dass die doppelte Bindung in der Richtung der punktierten Linie gelöst wird und sich je 2O an 1 Atom N anlagern:



In der That musste, wenn die Reaction nach dieser letzteren Gleichung vor sich ging, bei dem Process kein oder nur eine sehr kleine Menge Stickgas frei werden. In einem mit Kohlensäure gefüllten Apparat, wo die Säure durch Glühen von Natriumbicarbonat entwickelt wurde, bewerkstelligte man die langsame Zersetzung von 0.5602 g Diäthylanilinazylin durch einen Ueberschuss von salpetrigsaurem Kalium.

Die Kohlensäure wurde durch Kalilauge in 2 Waschflaschen, das NO durch eine Lösung von 50 g Chromsäure in 100 g verdünnter Salpetersäure¹⁾ absorbirt. Das sich etwa entwickelnde Gas wurde in einem Eudiometer, welches mit einer mit Eisenvitriol gesättigten Lösung gefüllt war, aufgefangen. Wir erhielten eine kaum messbare Menge Stickstoff anstatt der berechneten 38.5 cm. Hieraus ergibt sich unzweifelhaft, dass sich an den Stickstoff Sauerstoff anlagert, um ein Paranitroderivat zu bilden, was nur erklärt werden kann, wenn sich schon vorher im Azylin der Stickstoff in der Parastellung befand.

Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustand.

Von den Wasserstoffentwicklern benutzten wir bald das Zinnchlorür, obgleich Zinn und Salzsäure, Jodwasserstoffsäure und amorpher Phosphor, Kupferchlorür auch reducirend wirken. Diäthylanilinazylin wurde in concentrirter Salzsäure gelöst, mit einer sehr concentrirten Zinnchlorürlösung²⁾ bis zur Entfärbung versetzt, kuze Zeit gekocht, schnell erkalten gelassen und in concentrirte überschüssige Natronlauge eingegossen, um das Zinnoxid zu lösen und schliesslich mit Aether extrahirt.

Nach Entfernung desselben erhielten wir eine ansehnliche Menge eines Oels, 91 pCt. der theoretischen Ausbeute, welches einen constanten Siedepunkt 260—262° C. (uncorr.) zeigte. Das so erhaltene Reduktionsprodukt, im Vacuum noch einmal destillirt, stellt ein farbloses Oel vor, welches sich wie Anilin an der Luft schnell bräunt.

0.2823 g gaben 0.7586 g Kohlensäure und 0.2469 g Wasser.

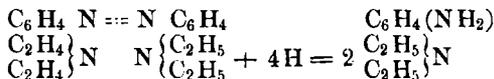
¹⁾ Böhmer, Zeitschr. f. anal. Chem., 21, 212.

²⁾ Hierbei bildet sich nicht die geringste Menge Anilin.

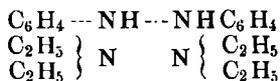
In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4(NH)_2(C_2H_5)_2N$
C	73.28	73.6 pCt.
H	9.71	9.75 »

Es hatten sich demnach 4H an die beiden Stickstoffatome angelagert, um 2 Moleküle Diäthylparaphenylendiamin zu bilden.



Indessen hätte die Anlagerung von Wasserstoff die Bildung einer Hydrazoverbindung veranlassen können, die ähnliche Zahlen in der Analyse verlangen würde.



Zur Entscheidung dieser Frage wurde aus Nitrosodiäthylanilin mittelst Zinnchlorür das bisher noch nicht bekannte Diäthylparaphenylendiamin dargestellt. Dasselbe zeigte sofort den constanten Siedepunkt 260—262° C. (uncorr.).

Beide Basen, jene aus Azylin wie die aus Nitrosodiäthylanilin zeigten nun gegenüber Sauerstoff und verschiedenen Reagentien vollkommen gleiches Verhalten.

Mit Eisenchlorid Rothfärbung, dann Fällung,

- » unterchlorigsaurem Natrium Braunfärbung,
- » chromsaurem Kalium violette Färbung,
- » Pikrinsäure in Alkohol Grünfärbung, später gelben körnigen Niederschlag,
- » Jodlösung und Kupfervitriollösung, Rothfärbung.

Zum Behufe weiterer Identificirung stellten wir aus beiden Amido-derivaten verschiedener Abkunft die Platinsalze dar und verglichen dieselben. Die salzsaure Lösung liefert mit Platinchlorid versetzt nach längerer Zeit ein schönes krystallinisches Platinsalz, das langsam auskrystallisirt, rothe, schnell aus der Lösung herausgefallen, gelbe Farbe zeigt.

Prof. Schrauf war so freundlich, uns hierüber Folgendes mitzutheilen:

»Die Form der vorliegenden Krystalle versinnlicht Fig. 3. Es sind 2mm grosse, sehr dünntafelförmige Individuen von gelbbrauner Farbe und mit theilweise gekrümmten Flächen. Nimmt man die nachfolgenden Indices der Flächen an: $a(100)$, $b(010)$, $p(111)$, $s(13\bar{3})$, $t(10\bar{3})$, so folgt aus den möglichen Beobachtungen:

$$at = 62^{\circ} 5'$$

$$ap = 47 45$$

$$as = 75 0$$

$$ps = 61 5$$

$$bs = 38 5$$

$$bp = 51 40$$

$$ts = 58 30$$

$$bt = 96 30$$

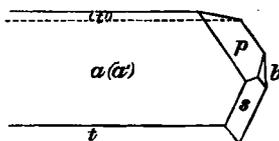
$$ab = 92 5$$

$$\text{Kante } \frac{a}{t} : \frac{a}{s} = 62^{\circ}$$

$$\frac{a}{t} : \frac{a}{p} = 52$$

$$\frac{a}{s} : \frac{a}{p} = 66$$

Fig. 3.



das Parametersystem:

asymmetrisch; (100) (010) = $92^{\circ} 5'$; (010) (001) = $82^{\circ} 30'$

(100) (001) = $86 30$

$$a : b : c = 0.94 : 1 : 1.58,$$

welches theilweise ähnlich ist jenem des Tetraäthylphenylendiamins.

Auf der Fläche a (100) ist eine der Schwingungsrichtungen, nahe parallel der Kante $\frac{a}{p}$, und bildet mit der Kante $\frac{a}{t}$ den Winkel 43° .

Für diese Richtung ist die Axenfarbe braun, für die darauf senkrechte Richtung ist hingegen der Farbenton hell bräunlich gelb.«

I. 0.3337 g gaben 0.3598 g Kohlensäure und 0.1272 g Wasser.

II. 0.3244 g » 0.4624 g Chlorsilber.

III. 0.2031 g » 0.2913 g »

IV. 0.3485 g » 0.0838 g Platin.

V. 0.3338 g » 0.0802 g »

VI. 0.2790 g » 0.0673 g »

VII. 0.253 g » 0.0603 g »

VIII. 0.3640 g » 0.0873 g »

IX. 0.3657 g » 0.3946 g Kohlensäure und 0.1471 g Wasser.

X. 0.2068 g » 0.2960 g Chlorsilber.

	Gefunden									
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
C	29.4	—	—	—	—	—	—	—	29.43	—
H	4.2	—	—	—	—	—	—	—	4.47	—
Cl	—	35.04	35.38	—	—	—	—	—	—	35.38
Pt	—	—	—	23.98	24.03	24.10	23.91	23.93	—	—

Berechnet für $2[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}] + 4\text{HCl} + \text{PtCl}_4$

29.61 pCt.

4.19 »

35.04 »

23.98 »

Analysen I bis inclusive VII dieses sauren¹⁾ Platinsalzes wurden mit Präparaten gemacht, die aus dem Azylin, während jene von VIII bis X aus Nitrosodiäthylanilin dargestellt worden sind.

Einwirkung der Alkyljodide auf die Azyline.

Dieselbe geht bereits bei 100° C. vor sich, die dunkelgrüne Farbe der Lösung verwandelt sich in eine dunkelrothe, wenn man 1 Molekül der Base mit 4 Molekülen des betreffenden Alkyljodids z. B. Diäthylanilnazylin und etwas Alkohol im zugeschmolzenen Rohre erhitzt. Nach einigen Stunden erstarrt der Röhreninhalt zu einer festen Masse. Derselbe wird mit der Pumpe abgesaugt, dann in wenig Wasser gelöst und mit Aetheralkohol gefällt. Man erhält das Gewicht des angewandten Azylins oder 33 pCt. der theoretischen Ausbeute. Allerdings kann man aus der durch freies Jod braungefärbten Mutterlauge durch Eindampfen und Fällen mit Aetheralkohol neue Mengen gewinnen, allein die Reinigung ist dann schwierig und umständlich. Es ist vortheilhafter, die Jodide anzuwenden, als die analogen Bromide oder Chloride, weil die Reinigung von unerquicklichen Nebenprodukten noch schwieriger wird.

Der Röhreninhalt wurde in der oben angegebenen Weise gereinigt, das krystallinische Jodid in Wasser gelöst, mit Aetheralkohol wiederholt gefällt.

I. 0.3843 g gaben 0.499 g Kohlensäure und 0.185 g Wasser.

II. 0.3976 g gaben 0.516 g Kohlensäure und 0.1971 g Wasser.

III. 0.3985 g gaben, mit CaO geglüht etc., 0.3971 g Jodsilber.

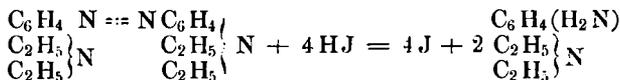
In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{HJ} \\ \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{HJ} \end{array}$
C	35.39	35.49	—	35.3 pCt.
H	5.6	5.38	—	5.48 »
J	—	—	53.93	53.5 »

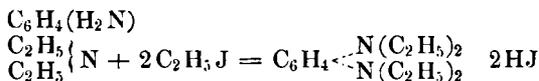
Dieses Jodid ist also aus dem Azylin durch Lösung der doppelten Bindung und Anlagerung von Aethylgruppen und Jodwasserstoff entstanden.

¹⁾ Dass hier wirklich ein solches Salz vorliegt, wird durch das Verhältniss von Platin zu Chlor bewiesen, welches hier genau 1 : 8, während es in den gewöhnlichen Chlorplatinaten bekanntlich 1 : 6 ist.

Sehr wahrscheinlich bildet sich anfangs ein den Perjodiden ähnlich zusammengesetztes aber unbeständiges Additionsprodukt des Azyllins mit dem Alkyljodid. Dieses zerfällt nach einiger Zeit in Jodwasserstoffsäure und harzartige Nebenprodukte. Wie direkt angestellte Versuche nun zeigen, ist die Jodwasserstoffsäure im Stande unter Jodabscheidung die Azobindung zu lösen, so dass sich 2H an den Azylinstickstoff anlagern und zunächst Diäthylparaphenylendiamin entsteht:



2 Moleküle Jodäthyl wirken aber noch weiter ein, so dass schliesslich das Endprodukt das Jodhydrat des Tetraäthylphenylendiamins vorstellt.



Dieses Jodid bildet ein wirres Krystallaggregat, leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich, färbt sich unter Jodausscheidung an der Luft violett.

Tetraäthylphenylendiamin.

Diese Base entsteht durch Behandlung des betreffenden Jodids mit Kalilauge.

Man schüttelt mit Aether, entfernt diesen und destillirt. Bei 280° C. (uncorr.) siedet dieselbe und erstarrt im Destillirrohre schon zu schönen Krystallen. Dieselben sind in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Ligroin sehr leicht löslich, mussten deshalb aus Weingeist und Wasser umkrystallisirt werden.

So erhielten wir bei 52° C. schmelzende, sich an der Luft ein wenig bläuende Krystalle.

Wir verdanken Prof. Schrauf folgende Mittheilung über dieselben:

»Von dieser Substanz liegen theils weisse, limpide, papierdünne, bis 1 cm grosse Blättchen, theils brüunlich und undurchsichtig gewordene, dicktafelförmige oder, durch das Vorherrschen der 3 Pinacoiden, würfelförmige Formen vor. Die Ausbildung der Krystalle ist schlecht. Die Mehrzahl derselben hat gestreifte, gekrümmte, vertiefte Flächen; ebene Flächen sind sehr selten. Die Substanz ist wegen ihrer Pseudosymmetrie in morphologischer und optischer Beziehung sehr interessant und zeigt ähnliche Phänomene, wie das bekannte gelbe Blutlaugensalz.

Monosymmetrisch, mit klinkoquadratischem Habitus

$$\eta = 90^\circ 30' \quad a : b : c = 0.99 : 1 : 1.833.$$

Beobachtete Flächen:

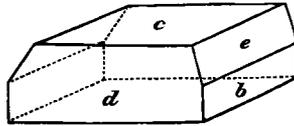
$c(001)$, $a(100)$, $b(010)$, $d(201)$, $e(011)$.

$ed = 74^\circ 50'$ beobachtet.

$ce = 61^\circ 15'$

$ca' = 90^\circ 32'$

Fig. 4.



Die optischen Axen liegen in der Symmetrieebene, die Bissectrix fällt (mit geringer Differenz) mit der Normale auf die Basisfläche $c(001)$ zusammen. Schwache Doppelbrechung negativ. Ausgezeichnete Dispersion inclinée in Verbindung mit $\rho < v$. Im Tageslicht beobachtet, zeigt die vordere (im Intervall $(001)(201) = cd$) Axe eine schmale, schwarze Hyperbel; die abgewendete Axe hingegen, die im Intervall $(001)(\bar{1}00)$ liegt, ist hingegen farbenprächtiger und der convexe Innenrand der Hyperbel breit blau gesäumt.

Aus den Messungen mit dem Schneider'schen Polarisationsmikroskop folgt für den scheinbaren Axenwinkel in Luft

EE_1 für roth $21^\circ 10'$

EE_1 für blau $22^\circ 40'$.

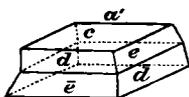
Die Bissectrix für blau ist circa 1° geneigt gegen die Bissectrix für roth, und zwar liegt erstere näher an der blaugesäumten rückwärtigen Axe.

Ausser diesen zweiaxigen Blättchen kommen auch sehr häufig einaxige Krystalle vor. Man findet solche theils unter den papierdünnen Lamellen, theils unter den dicktafelförmigen; ihr Querschnitt ist ebenfalls quadratisch. Sie unterscheiden sich durch kein besonderes, etwa leicht erkennbares äusseres Merkmal von den zweiaxigen, gleichen denselben vollkommen und ein und derselbe Krystallanschuss aus der Mutterlauge lieferte beide Varietäten.

Die einaxigen Blättchen sind keine einfachen Krystalle, sondern sind entstanden durch Uebereinanderlagerung zweier Individuen in gekreuzter Stellung, so dass die Axen a und b ihre Stellen tauschen. Das Phänomen gleicht deshalb jenem vollkommen, welches zwei kreuzweise übereinandergelagerte (schwach zweiaxige) Glimmerblättchen zeigen, wenn sich deren Axenebenen unter 90° schneiden.

Für solche kreuzweise Uebereinanderlagerung genüge wohl im Allgemeinen für einen klinoquadratischen Körper, dessen Prismenwinkel ∞P nahe 90° ist, das Zwillingsgesetz: Die Prismenfläche ist die Zwillingsebene, die Basis der Juxtapositionsfläche. Drehungswinkel 180° .

Fig. 5.



Die Austheilung der beobachteten Flächen stimmt jedoch nicht genau mit diesem ange deuteten Gesetze. Unter den zahlreichen zu diesem Behufe untersuchten Blättchen fand sich ein einziges, an dem sich durch Messungen der Aufbau der superponirten Lamellen genau bestimmen liess.

Das Blättchen, dessen Form Fig. 5 darstellt, ergab:

$$\begin{aligned} cd &= 74\frac{1}{2} & \bar{c}e &= 61^\circ \\ ce &= 61^\circ & \bar{c}\bar{d} &= 75^\circ \\ \bar{c}a' &= 91^\circ & \bar{e}:d &= \text{einspringend } 14^\circ. \end{aligned}$$

Die Lage der Fläche \bar{d} stimmt nicht mit dem oben angeführten Zwillingsgesetz, demzufolge $\bar{c}\bar{d} = 105^\circ$ sein würde. Das einfachste Zwillingsgesetz, welches sowohl dem optischen Phänomen in der Bildung einaxiger Formen aus zweiaxigen Krystallindividuen als auch diesen Messungen entspricht, lautet: Zwillingsene die Basisfläche (001), der Drehungswinkel 90° . Die Substanz reiht sich durch dieses Gesetz jenen Fällen an, in welcher durch Beobachtung nachgewiesen ist, dass der Drehungswinkel für Krystalle $\frac{180^\circ}{1 \dots 2 \dots 3}$ sein kann. Hier liegt der Fall $\frac{180^\circ}{2}$ vor, während z. B. den Beobachtungen von Henniges an den Krystallen von Tribrommesitylen $C_6Br_3(CH_3)_3$ der Drehungswinkel von 60° entsprach.«

Analysen.

- I. 0.1543 g gaben 0.432 g CO_2 und 0.15 g H_2O
- II. 0.2071 g gaben 0.579 g CO_2 und 0.2008 g H_2O
- III. 0.307 g gaben bei 20° und 737 mm 34 ccin N

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} N(C_2H_5)_2 \\ N(C_2H_5)_2 \end{array} \right\rangle$
	I.	II.	III.	IV.	
C	76.35	76.23	76.54	—	76.36 pCt.
H	10.80	10.77	11.31	—	10.90 »
N	—	—	—	12.68	12.70 »

Chloroplatinat. Versetzt man eine salzsaure Lösung der Base mit Platinchlorid, so wird ein gut krystallinischer, hellgelber Niederschlag erhalten, der durch Lösen in heissem, salzsäurehaltigem Wasser gereinigt werden konnte. Kleine (1 mm) würfelförmige Krystalle von brauner Farbe. Tetragonal; beobachtete Flächen: $c(001)$, $a(100)$ untergeordnet $m(110)$. Einaxig positiv mit sehr schwacher Doppelbrechung (Schrauf).

0.3233 g gaben geglüht 0.0988 g Platin.

0.2994 g gaben 0.293 g CO₂ und 0.1198 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₆ H ₄ · $\begin{matrix} \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{matrix}$ +2HCl+PtCl ₄
C	46.68	46.66 pCt.
H	4.2	4.13 »
Pt	38.86	30.88 »

Quecksilberdoppelsalz. Versetzt man eine salzsaure Lösung des Tetraäthylphenylendiamins mit HgCl₂, so erhält man eine schöne Krystallisation. Prof. Schrauf theilte mir über das so erhaltene, aber umkrystallisirte Salz folgendes mit: »Von dieser Substanz lagen 1 mm kleine, vollkommen durchsichtige, theils grosse, röthlichweisse, halb durchsichtige, unvollkommen und skelettartig entwickelte Krystalle vor. Morphologische Details machen es wahrscheinlich, dass die Substanz asymmetrisch mit Axenwinkel nahe gleich 90° krystallisirt. Den am vorliegenden Materiale möglichen Messungen genügt das Parametersystem:

Monosymmetrisch:

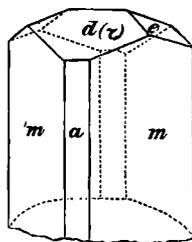
$$\eta = 90^\circ 20' \quad a : b : c = 0.8754 : 1 : 0.5655.$$

Beobachtete Flächen:

$$a(100), m(110), d(101), \tau(\bar{1}01), e(011).$$

Beob. Mittel	Berechnet
$ad = 56^\circ 53'$	—
$a\tau = 57^\circ 22'$	—
$'mm = 82^\circ 24'$	—
$md = 65^\circ 46'$	65° 44'
$'m'\tau = 66^\circ 11'$	66° 4'
$me = 71^\circ 4'$	70° 51'
(010) : e =	60° 30'.

Fig. 6.



Auf den Prismenflächen sind die Schwingungsrichtungen so orientirt, dass eine derselben nahe der Kante m/e zusammenfällt, die zweite bildet mit der Kante der Prismenfläche einen Winkel von 32 Grad.«

0.381 g gaben, mit CaO geglüht u. s. w., 0.1814 g Hg und 0.3849 g ClAg.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₆ H ₄ · $\begin{matrix} \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{matrix}$ +2HCl+2HgCl ₂
Hg	47.62	47.9 pCt.
Cl	25.28	25.32 »

War nun die vorher beschriebene Base wirklich identisch mit dem tetraäthylirten Phenylendiamin?

Obgleich Hofmann und später Wurster¹⁾ die methylylirten Abkömmlinge des Phenylendiamins untersucht hatten, mussten wir zum Vergleiche das Tetraäthylderivat desselben darstellen. Wir gingen vom Diäthylphenylendiamin aus Nitrosophenylendiamin mittelst SnCl_2 bereitet aus und reinigten dasselbe, wie bereits oben angegeben wurde. 2 Moleküle Jodäthyl vereinigen sich schon in der Kälte mit dem Diäthylphenylendiamin, die Reaction wurde bei 100°C . im zugeschmolzenen Rohre vollendet.

Der feste Röhreninhalt wurde, nachdem er mit Aetheralkohol gewaschen, aus Wasser umkrystallisirt.

0.2561 g gaben 0.3318 g Kohlensäure und 0.1308 g Wasser. 0.214 g lieferten, mit CaO geglüht, 0.211 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{matrix} + 2\text{HJ}$
C	35.33	35.37 pCt.
H	5.67	5.48 »
N	—	— »
J	53.28	53.5 »

Die Ausbeute an diesem Jodid ist eine reichliche. Als wir dieses Jodhydrat mit Kalilauge versetzten, erhielten wir eine Base, die den Schmelzpunkt von 52°C ., gleiche Krystallform, Siedepunkt 280°C . (uncorr.) zeigte. Ihr Platinsalz erwies sich mit dem vorhin beschriebenen, aus Azylin dargestellten, identisch. Mit Oxydationsmitteln wie Jod, chromsaures Kalium, Eisenchlorid u. s. w. Blau- oder Violetfärbung, genau wie mit jener aus dem Azylin bereiteten Base.

0.1878 g gaben 0.5259 g Kohlensäure und 0.1856 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{matrix}$
C	76.38	76.36 pCt.
H	10.9	10.90 »

Chlorhydrat, Pikrat sind gut charakterisirt, konnten aber noch nicht im analysenreinen Zustande erhalten werden.

Perjodid. Man erhält dasselbe durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Base mit 3 Atomen Jod, die ebenfalls in Alkohol gelöst sind.

Undurchsichtige, schwarze, prismatische Formen in Alkohol schwer löslich.

0.1671 g gaben, mit CaO geglüht, 0.1946 g Jodsilber.

¹⁾ Diese Berichte, XII.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4 \begin{matrix} N(C_2H_5)_2 \\ N(C_2H_5)_2 \end{matrix} + 6J$
J	62.95	64.39 pCt.

Durch Alkalien wird Jodkalium und Kaliumjodat gebildet, die ursprüngliche Base regenerirt.

Durch analoge Behandlung unter denselben Umständen von Diäthylanilinazylin mit Jodmethyl wurde ein ähnliches Jodid erhalten, das sich mit Alkalien nicht, wohl aber mit Silberoxyd unter wahrscheinlicher Bildung von Ammoniumbasen umsetzt.

Dimethylanilinazylin mit Jodäthyl liefert ein Jodid, welches mit Kalilauge in eine bei 275° C. siedende luftbeständige Base verwandelt wird.

Dipropylanilinazylin mit Jodäthyl giebt ein in kleinen Nadeln anschliessendes Jodid, das durch Alkalien in ein bei 295—300 C. (uncorr.) siedendes Oel zersetzt wird, welches auch bei gewöhnlicher Temperatur seine Consistenz beibehält.

Oxydation des Diäthylanilinazylins.

Weder in alkoholischer noch in saurer Lösung werden die Azyline an der Luft verändert; selbst über den Schmelzpunkt erhitzt behalten sie ihre ursprünglichen Eigenschaften.

Kaliumpermanganat wirkt in alkalischer Lösung langsam, in saurer weit heftiger und schneller, Chromsäure, Braunstein und Schwefelsäure sowie Bleisuperoxyd oxydiren hingegen stürmisch.

10 g des Azylins wurden in $\frac{1}{2}$ L Wasser suspendirt, dann wurde langsam eine Lösung, bekannte Mengen Kaliumpermanganat enthaltend, hinzugefügt, wobei anfangs die Farbe der Flüssigkeit verschwindet. Da die Reaktion aber bald träge wird, so muss sie durch Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt werden.

Nachdem 60 g Kaliumpermanganat im Laufe von 2 Tagen eingetragen waren, behielt die klare Lösung die rothe Farbe.

Die abfiltrirte Flüssigkeit reagirte stark alkalisch und enthielt kohlen-saures, oxalsaures, essigsäures Kalium sowie freies Ammoniak.

Nachdem dieselbe auf dem Wasserbade eingeeengt war, wurde ein aliquoter Theil derselben, mit Phosphorsäure gemengt, der Destillation unterworfen. Das stark sauer reagirende Destillat wurde vorsichtig mit Ammoniak neutralisirt, mit Silbernitrat gefällt und mit der Pumpe abgesaugt.

Die Oxalsäure wurde durch die Analysen des Silber- und Calciumsalzes identificirt. Das erstere zeigte beim Glühen die für das Oxalat so charakteristische explosive Eigenschaft.

Silberacetat. 0.3035 g gaben 0.1955 g Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Ber. für $C_2H_3AgO_2$
Ag	64.41	64.67 pCt.

Der Nachweis der Aethylgruppen ist hiermit durch jenen der Essigsäure, welche sich bei der Oxydation in beträchtlicher Menge bildet, als erbracht anzusehen.

Silberoxalat. 0.303 g gaben 0.2857 g Chlorsilber.

	Gefunden	Ber. für $C_2O_4Ag_2$
Ag	70.83	71.05 pCt.

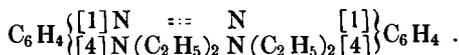
Calciumoxalat. 0.3234 g gaben geglüht 0.124 g Aetzkalk.

	Gefunden	Ber. für C_2O_4Ca
CaO	38.34	38.36 pCt.

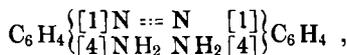
Verwendet man als Oxydationsmittel Chromsäure, chromsaures Kalium und Schwefelsäure oder Braunstein, so bilden sich unter charakteristischem, dem Chlor ähnlichen Geruche kleine gelbe, mit Wasserdampf leicht flüchtige, in Aether lösliche Nadeln, die wir für Chinon halten; ihre Ausbeute ist aber eine spärliche.

Versuchen wir nun, aus den mitgetheilten Thatsachen einen Schluss auf die Constitution der Azyline zu ziehen, so drängt sich mit logischer Nothwendigkeit die Ansicht auf, dass der Stickstoff in diesen Derivaten die Parastellung einnimmt.

Demnach

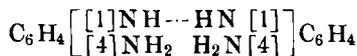


Als Ausgangspunkt wäre in dieser Reihe das noch unbekanntes symmetrische Paradiamidoazobenzol anzusehen:



welches nach Einführung der Alkylreste in beide Amidogruppen die Azyline liefern sollte.

Ob nun dieses Paradiamidoazobenzol aus dem Diphenin, welchem nach A. W. Hofmann bekanntlich folgende Strukturformel zukommt:



oder aus Dinitroazobenzol dargestellt werden kann, soll weiteren Versuchen vorbehalten bleiben.