

kennen; indessen soll eine genaue vergleichende Untersuchung des auf verschiedene Weise erhaltenen Bralileins fortgesetzt werden, nachdem Erdmann und Schultz gefunden haben, dass das dem Brasilin so nahe verwandte Hämatoxylin bei der Oxydation unter verschiedenen Bedingungen nicht in das gleiche Hämatein, sondern in isomere Verbindungen übergeführt wird.¹⁾

Lässt man stärkere Oxydationsmittel auf das Brasilin einwirken, so wird das zunächst entstandene Brasilein sofort weiter zersetzt, ohne dass es bisher gelungen wäre, irgend welche charakteristischen Produkte zu isoliren.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass beim Einleiten von salpetriger Säure in eine essigsaure Lösung von Brasilin ebenfalls sofort eine tiefgehende Zersetzung des Farbstoffes stattfindet, und nur geringe Mengen von Styphninsäure, $C_6H(NO_2)_3(OH)_2$, aus der Lösung gewonnen werden. Die Bildung dieser Verbindung hat nichts Befremdendes, da die Entstehung des Resorcins aus dem Brasilin bei trockener Destillation bekannt ist, und da das Brasilin bei der Nitrirung ebenfalls Styphninsäure bildet.

Es ist also auch unter den angegebenen Bedingungen nicht möglich, das Brasilin in einfachere Bestandtheile glatt zu zerlegen. Auch die oben beschriebenen gebromten Derivate scheinen im Allgemeinen die leichte Zersetzbarkeit des Brasilins zu theilen, und sind alle bisher angestellten Versuche, dieselben weiter abzubauen, erfolglos geblieben. Doch wird die Untersuchung derselben fortgesetzt, wie wir auch bereits das Verhalten des Hämatoxylin in gleicher Richtung zu studiren begonnen haben.

Göttingen, den 15. April 1885.

226. E. Nölting: Zur Kenntniss der Azyline.

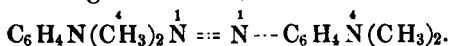
(Eingegangen am 16. April.)

Lippmann und Fleissner²⁾ haben durch Einwirkung von Stickoxyd (NO) auf tertiäre Amine, Dimethylanilin, Diäthylanilin u. s. w. eine Reihe von Basen erhalten, die sie als Substitutionsprodukte des symmetrischen Diamidoazobenzols, $C_6H_4(NH_2)N=N$ $C_6H_4(NH_2)$, betrachten und mit dem allgemeinen Namen Azy-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 216, 232 ff.

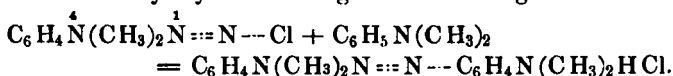
²⁾ Monatshefte für Chemie, I, 220; III, 705; IV, 284 und 788. Diese Berichte XVI (1833), 1415 und 2768.

line bezeichnen. Das Derivat des Dimethylanilins, das Tetramethylazylin, hätte folgende Constitution:



Die Eigenschaften und Umsetzungen dieser Basen machen die Annahme der Herren Lippmann und Fleissner sehr wahrscheinlich.

In Gemeinschaft mit Hrn. Otto Kohn habe ich versucht zu einer Bildungsweise der Azyline zu gelangen, die über ihre Constitution keinen Zweifel lassen konnte. Wenn die Formel der Herren Lippmann und Fleissner richtig ist, so müssen sich die Azyline aus den Diazoverbindungen der asymmetrischen zweifach substituirten Para-Diamine durch Einwirkung auf tertiäre Amine erhalten lassen z. B. das Tetramethylazylin nach folgender Gleichung:



Der Versuch hat diese Annahme bestätigt; nur war die Ausbeute an Azylin eine geringe, da sich neben demselben theerige Substanzen bilden, von denen es nur durch häufiges Umkrystallisiren getrennt werden kann, was natürlich mit Verlusten verbunden ist. Es dürften sich übrigens auch hier wohl Bedingungen finden lassen, wo die Reaktion glatter verläuft.

Wir haben folgendermaassen operirt:

Zu 10 g $\text{C}_6\text{H}_4\overset{4}{\text{N}}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{HCl}$, die in 20 ccm Wasser gelöst waren, wurden 1.7 g Salzsäure von 1.19 gesetzt, und sodann 3.3 g Natriumnitrit in concentrirter wässriger Lösung. Das Becherglas, welches sich in einem Gemisch von Eis und Kochsalz befand, wurde etwa eine Stunde stehen gelassen, sodann der Inhalt zu einer gekühlten Lösung von 5.8 g Dimethylanilin in 40—50 cc Eisessig gegossen. Man lässt einige Zeit stehen und fügt sodann Wasser und essigsäures Natron im Ueberschuss hinzu.

Die ausfallende Base wird durch mehrfache Krystallisationen aus Benzol gereinigt. Man erhält sie in rothen Nadeln vom Schmelzpunkt 262—265°, mit allen von Lippmann und Fleissner für Tetramethylazylin angegebenen Eigenschaften. Analysirt wurde das Chloroplatinat:

	Gefunden	Berechnet
Pt	28.65	28.48 pCt.

In den Mutterlaugen bleibt noch Azylin zurück, welches aber stark verunreinigt war.

In Gemeinschaft mit Baumann¹⁾ habe ich gelegentlich einer anderen Arbeit ebenfalls das Tetramethylazylin erhalten, nämlich

¹⁾ Diese Arbeit wird in einem der nächsten Hefte dieser Berichte erscheinen.

durch Einwirkung von Jodmethyl auf die Base $C_6H_4(NH_2)N \equiv N \dots C_6H_4N(CH_3)_2$, die man als Dimethylazylin bezeichnen könnte, und die von Meldola durch Einwirkung von Diazoparanitrobenzol auf Dimethylanilin und nachheriger Reduktion erhalten wurde. Es ist dies eine weitere Bestätigung der Formel.

Die Azyline sind mit den Chrysoïdinen isomer, und die oben beschriebene Bildungsweise derjenigen der Chrysoïdine ganz analog. Die Grundsubstanz dieser Klasse, das symmetrische Diamidoazobenzol, welches man kurzweg als Azylin bezeichnen könnte, wurde zuerst von Mixer¹⁾ aus Nitracetanilid durch Reduktion mit Zinkstaub und Alkali und Entacetylierung erhalten, später von Nietzki²⁾ aus der Diazoverbindung des Monacetylphenylendiamins und Anilin.

Ich habe es neuerdings auch aus Paranitroamidoazobenzol, $C_6H_4(N^4O_2)N^1 = N^1 \dots C_6H_4NH_2^2$, erhalten, im Laufe einer gemeinschaftlich mit Hrn. Felix Binder ausgeführten Untersuchung über Diazoamido- und Amidoazoverbindungen, die demnächst in diesen Berichten erscheinen wird.

Wie die Chrysoïdine besitzen die Azyline färbende Eigenschaften, jedoch scheint es mir in Anbetracht ihrer verhältnissmässig kostspieligeren Darstellungsweise unwahrscheinlich, dass sie je praktische Verwendung finden werden.

227. E. Nölting und Thiébaud Baumann: Ueber Derivate des krystallisirten Pseudocumidins.

(Eingegangen am 16. April.)

Schaper³⁾ stellte zuerst durch Nitriren von Pseudocumol ein festes Mononitroprodukt und aus diesem durch Reduktion ein bei 62° schmelzendes Cumidin dar. Die Berliner Actiengesellschaft patentirte seither ein Verfahren, ein krystallisirtes Cumidin aus dem durch Erhitzen von Xylidinchlorhydrat mit Methylalkohol auf 300° erhaltenen technischen Amidotrimethylbenzol zu isoliren. Hof-

¹⁾ Diese Berichte XVI, S. 2927.

²⁾ Diese Berichte XVII, S. 343.

³⁾ Zeitschrift für Chemie N. F., III (1867), S. 12. Beim Nitriren mit Salpetersäure allein erhielt Schaper nur ein festes Nitroprodukt. Beim Ni-