

Abhandlung¹⁾ hatte ich eine in Gemeinschaft mit Hrn. Kleberg mittelst der Perkin'schen Reaction dargestellte isomere Furfuralälvulinsäure — nach Erdmann die β -Säure, $C_4H_3O.CH = C < \begin{matrix} CO-CH_3 \\ CH_2COOH \end{matrix}$ bereits in Händen und auch analysirt. Wir sind gegenwärtig mit der eingehenden Untersuchung beider Säuren beschäftigt und hoffen darüber bald Näheres berichten zu können. Ich bedaure, dass Ludwig und ich bei unserer Veröffentlichung das Missgeschick gehabt haben, die frühere interessante Arbeit des Hrn. Erdmann²⁾ über β - und δ -Benzallälvulinsäure zu übersehen. Dieser Umstand erklärt unsere damalige Ansicht über die Constitution der in alkalischer Lösung dargestellten Furfuralälvulinsäure.

Stuttgart, den 14. December 1891.

651. C. Stoehr: Ueber Dimethyldiazin.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 21. December.)

Vor einiger Zeit habe ich an anderer Stelle³⁾ Mittheilung gemacht über eine Klasse von Basen, welche entstehen aus Glycerin und Ammoniaksalzen neben den Pyridinbasen der β -Reihe und von letzteren leicht sich trennen lassen mit Hülfe ihrer Quecksilbersalze. Ihre Zusammensetzung entspricht der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-4}N_2$ und sie wurden demgemäss aufgefasst als höhere Homologe eines noch unbekanntem Stammkörpers, des Diazins $C_4H_4N_2$. Inzwischen habe ich auch eine Methode gefunden, diese Basen für sich allein, frei von Pyridinbasen darzustellen. Die Untersuchungen dieser Körperklasse sind zwar noch nicht zu Ende geführt, doch mögen hier einstweilen einige Mittheilungen über einen dieser Körper gemacht werden, die Base $C_6H_8N_2$, welche sich der früheren Voraussetzung gemäss im Laufe der Untersuchungen als ein Dimethylderivat der Stammsubstanz $C_4H_4N_2$ erwiesen hat.

Das Dimethyldiazin, $C_4H_2(CH_3)_2N_2$, wie diese Base einstweilen bezeichnet werden mag, wurde jetzt in grösserer Menge dargestellt. Ueber seine Eigenschaften ist dem bereits Mitgetheilten

¹⁾ Loc. cit.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 258, 129.

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. 43, 156.

nichts Neues hinzuzufügen. Der Siedepunkt wurde gefunden bei 153—153.5° (Quecksilberfaden ganz im Dampf, 752.5 mm Barometerstand). In seinen Salzen erwies sich der Körper als eine einsäurige und gerade sehr starke Base.

Das Chlorhydrat, $C_6H_8N_2 \cdot HCl$, ist sehr löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. Aus der Lösung in absolutem Alkohol scheidet es sich in farblosen Krystallnadeln ab, die leicht schon bei Wasserbadtemperatur sublimiren.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_8N_2 \cdot HCl$
Cl	24.49	24.51 pCt.

Das Nitrat, das Sulfat, sowie das Chromat sind gleichfalls in Wasser leicht löslich; letzteres scheidet sich beim Eindunsten an der Luft ölig ab.

Das Pikrat, $C_6H_8N_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, löst sich leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser. Es krystallisirt in blättrigen, glänzenden Nadeln, die bei 142—143° ohne Zersetzung schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_8N_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$
C	43.16	42.73 pCt.
H	3.64	3.26 »

Das Platinsalz, das Goldsalz und das Quecksilbersalz wurden früher bereits beschrieben. Auch die freie Base giebt selbst in sehr verdünnter, wässriger Lösung mit Quecksilberchlorid einen voluminösen, feinkrystallinischen Niederschlag.

Ihrer Einsäurigkeit entspricht auch das Verhalten der Base gegen Jodalkyle.

Das Dimethyldiaziniodmethylat, $C_6H_8N_2 \cdot CH_3J$, entsteht aus dem Dimethyldiazin und Jodmethyl beim Zusammenbringen der Agentien in wasserfreiem Zustande schon bei gewöhnlicher Temperatur. Auch bei Anwendung von 2—3 Mol. Jodmethyl auf 1 Mol. Base und mehrstündigem Erhitzen auf 100° unter Druck wird das gleiche Product erhalten. Das Jodmethylat ist in Wasser sehr leicht löslich, schwerer in Alkohol. Aus absolutem Alkohol krystallisirt es in schwach gelblichen, derben Prismen, die bei 230° schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_8N_2 \cdot CH_3J$
J	50.51	50.80 pCt.

Das Jodmethylat liefert ein zunächst ölig sich abscheidendes allmählich in feine, rothbraune Nadeln übergehendes Perjodid und mit Jodcadmium ein Doppelsalz in farblosen glänzenden Krystallen. Die freie Ammoniumbase konnte wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit bis jetzt nicht dargestellt werden, dagegen wurde mit frisch gefälltem Chlorsilber das Jodmethylat leicht übergeführt in das

Dimethyldiazinchlormethylat, $C_6H_8N_2 \cdot CH_2Cl$, das in Wasser noch leichter löslich ist als jenes und in Form seines

Platinsalzes, $(C_6H_8O_2 \cdot CH_2Cl)_2PtCl_4$, analysirt wurde, das aus seiner wässrigen Lösung in glänzenden, wohlausgebildeten Krystallen sich abscheidet.

	Gefunden	Ber. für $(C_6H_8N_2 \cdot CH_2Cl)_2PtCl_4$
Pt	29.80	29.76 pCt.

Auch das Goldsalz und das Quecksilbersalz dieses Chlor-methylates sind schwerlösliche krystallinische Körper.

Verhalten gegen Brom. Gegen Brom verhält sich das Dimethyldiazin ganz ähnlich wie Pyridin oder eines seiner Homologen. Die wasserfreie Base verbindet sich mit trockenem Brom unter lebhafter Erwärmung zu einem festen, krystallinischen, in Aether leicht löslichen Product. In höherer Temperatur, bei 170° , wird dieses Additionsproduct unter Bildung von Ammoniak und Bromwasserstoff vollständig zerstört, verkohlt. In der wässrigen Lösung der Base entsteht, selbst bei sehr grosser Verdünnung auf Zusatz von Bromwasser ein Niederschlag, der sich zu gelblichen, krystallinischen Flocken zusammenballt. Dieses Product ist höchst unbeständig. Schon beim Erhitzen der wässrigen Lösung erleidet es Dissociation in Brom und Base, welche beide entweichen; die in Lösung verbliebenen Antheile vereinigen sich beim Abkühlen wieder und das Additionsproduct scheidet sich dann ab in langen, zarten, verzweigten Nadeln, welche indess schon an der Luft und bei gewöhnlicher Temperatur Zersetzung erleiden, in ihre flüchtigen Componenten zerfallen.

Oxydation.

Um einen Einblick in die Constitution des Körpers, $C_6H_8N_2$, zu gewinnen, wurde derselbe der Oxydation unterworfen. Als Oxydationsmittel kam zunächst Permanganat unter verschiedenen Bedingungen zur Anwendung. Stets wurde die Bildung zweier Oxydationsproducte beobachtet, zweier stickstoffhaltigen Säuren, deren eine, in der früheren Abhandlung bereits erwähnte, in Wasser sehr schwer löslich ist und sich als eine Dicarbonsäure von der Zusammensetzung $C_4H_2(COOH)_2N_2$ erwies. Eine solche Säure konnte aber nur gebildet werden, wenn die frühere Annahme richtig war, die Annahme nämlich, dass die Base $C_6H_8N_2$ als das Dimethylderivat einer Stammsubstanz $C_4H_4N_2$ zu betrachten sei. Die Bildung dieser Dicarbonsäure beweist also das Vorhandensein zweier Methylgruppen in der Base $C_6H_8N_2$, berechtigt dieselbe als ein Dimethyldiazin aufzufassen.

Die Natur jener zweiten, gleichfalls stickstoffhaltigen, jedoch in Wasser sehr leicht löslichen Säure ist mit Sicherheit zur Zeit noch nicht aufgeklärt. Manche Beobachtungen weisen indess darauf hin,

dass dieselbe nur entstanden sein kann unter Sprengung des sechsgliedrigen, hypothetischen Diazinringes und dass wir es in dieser Substanz mit einer Amidofettsäure zu thun haben, die vielleicht am besten über die Constitution des Diazins selbst Aufschluss zu geben vermag.

Die Trennung und Isolirung dieser beiden Oxydationsproducte bietet nun keine sonderlichen Schwierigkeiten. Man verfährt dabei am besten so, dass man die Filtrate vom Braunstein eindampft und die stark concentrirte Lösung direct mit Salpetersäure übersättigt. Die in Wasser äusserst schwer lösliche Dicarbonsäure scheidet sich dabei sofort in feinen, fast farblosen Nadeln ab, die nach mehrstündigem Stehen sich kaum mehr vermehren und dann abfiltrirt werden können. Aus den salpetersauren Mutterlaugen erhält man nach genauer Neutralisation derselben die zweite Säure mit Hülfe ihres schwerlöslichen Silbersalzes.

Die Diazindicarbonsäure, $C_4H_2(COOH)_2N_2 + 2H_2O$, wird zur Reinigung am besten in Ammoniak gelöst und die heisse Lösung des Ammoniaksalzes mit verdünnter Salpetersäure zerlegt. Die auch in heissem Wasser schwer lösliche Säure scheidet sich nun bei concentrirteren Lösungen sofort als farbloses Krystallpulver, aus verdünnteren Lösungen langsamer und in farblosen, stark glänzenden, centimeterlangen Nadeln ab, welche 2 Mol. Krystallwasser enthalten, welche sie über Schwefelsäure verlieren.

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_2(COOH)_2N_2 + 2H_2O$
H_2O	17.73	17.64 pCt

Bei der Analyse der wasserfreien Säure wurden

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_2(COOH)_2N_2$
C	43.17	42.85 pCt.
H	2.80	2.38 »

Die reine Säure schmilzt bei 255—56°, also 5° höher als früher angegeben wurde für das noch ungenügend reine Product, welches damals nur in der Menge von 0.1 g zur Verfügung stand. Mit Eisensulfatlösung übergossen färbt sie sich prächtig violett, ihre wässrige Lösung wird durch Eisenvitriol violettroth gefärbt, ähnliche Farbenreactionen, wie solche den α -Carbonsäuren der Pyridinreihe eigen sind. Auch hier haben wir es also wohl mit Carboxylgruppen in α -Stellung zum Stickstoff zu thun und darf ich hoffen, durch Abspaltung von Kohlendioxyd zu dem Diazin, $C_4H_4N_2$, selbst zu gelangen.

Die Säure liefert schön krystallisirende Salze.

Das Ammoniaksalz bildet farblose, in Alkohol schwer lösliche Nadeln.

Das Silbersalz ist in Wasser sehr schwer löslich; es bildet einen farblosen, amorphen Niederschlag, der allmählich beim Stehen krystallinische Structur annimmt.

Das Baryumsalz krystallisirt besonders schön. Versetzt man eine wässrige Lösung des Ammoniaksalzes mit Chlorbaryum, so scheidet es sich in farblosen, glänzenden Täfelchen ab.

Auch das Kalksalz und Bleisalz krystallisiren schön.

Trotz der zwei Carboxylgruppen besitzt diese Dicarbonsäure doch auch noch basische Eigenschaften und löst sich demgemäss leicht in verdünnten Mineralsäuren.

Reduction.

Bei der Reduction zeigt das Dimethyldiazin gleich den Pyridinbasen die Fähigkeit 3 Paare Wasserstoffatome aufzunehmen und in ein Hexahydroproduct, $C_6H_{14}N_2$, eine biscundäre Base überzugehen, welche beim Behandeln mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung leicht ein schön krystallisiertes Dinitrosamin liefert. Diese Hydrobase ist im Gegensatz zum Dimethyldiazin selbst zweisäurig, verbindet sich stets mit 2 Aequivalenten Säuren zu Salzen, besitzt indess andererseits auch saure, phenolartige Eigenschaften, bedingt durch die beiden Imidwasserstoffatome. So gelingt es nicht diese secundäre Base über festem Natron, noch weniger über festem Kali zu trocknen, ebensowenig über Baryumoxyd, da sie mit diesen Oxyden feste krystallinische Körper liefert, ähnlich dem Pyrrol.

Was die Ausführung der Reduction betrifft, so wurde dieselbe in heisser, alkoholischer Lösung mittelst metallischem Natrium vorgenommen. Der Process verläuft glatt und ziemlich quantitativ; Abspaltung von Ammoniak konnte nicht beobachtet werden. Beim Abdstilliren des mit Wasser versetzten Reductionsproductes ging zunächst der Alkohol und zwar ganz neutral über, die Base selbst destillirte erst mit den Wasserdämpfen, ist demnach weit schwerer flüchtig als die reducirten Pyridinbasen. Sie löst sich in Wasser in jedem Verhältniss, in der Kälte, wie in der Hitze. Aus ihrer wässrigen Lösung wird sie durch Kali abgeschieden als ein farbloses Oel mit äusserst schwachen, an Piperidinbasen erinnernden Geruch. In Aether ist sie unlöslich. Zur genaueren Bestimmung ihrer physikalischen Constanten soll sie in grösserer Menge dargesellt werden. Einstweilen möge hier nur Mittheilung noch gemacht werden über einige ihrer Salze, sowie über das Dinitrosamin.

Das Chlorhydrat, $C_6H_{14}N_2 \cdot 2HCl$, ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt aus ganz concentrirten Lösungen in grossen, glänzenden Krystallen, aus Alkohol, in dem es schwer löslich ist, in farblosen, luftbeständigen Nadeln, die in höherer Temperatur (über 300°) verkohlen ohne zu schmelzen.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{14}N_2 \cdot 2HCl$
C	38.69	38.54 pCt.
H	8.75	8.56 »

Das Platinsalz zeichnet sich aus durch seine Schwerlöslichkeit in Wasser, namentlich aber durch die Leichtigkeit, mit der es sowohl wasserfrei, als mit 2 Molekülen oder mit 3 Molekülen Krystallwasser erhalten werden kann, je nach den Bedingungen, unter welchen es sich bildet. Am schönsten krystallisirt das Salz mit 3 Molekülen Wasser, in dicken, mehrere Centimeter langen Prismen, die über Schwefelsäure leicht 9.13 pCt. Wasser verlieren. $C_6H_{14}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 3H_2O$ verlangt 9.36 pCt. Krystallwasser.

Das trockne Salz hinterliess 37.25 pCt. Platin; berechnet 37.17 pCt. Platin.

Das Goldsalz ist gleichfalls ziemlich schwer löslich und krystallisirt in wohlausgebildeten Krystallen, das Quecksilbersalz dagegen löst sich sehr leicht im Wasser.

Das Pikrat, $C_6H_{14}N_2 \cdot 2[C_6H_2(NO_2)_3OH]$, ist im Wasser auffallend schwer löslich. Setzt man das Chlorhydrat der Base in wässriger Lösung zu einer siedend heissen Pikrinsäurelösung, so scheidet sich das Pikrat sofort in der Hitze fast völlig ab in Form von glänzenden, gelben Nadelchen, die sich ohne zu schmelzen bei höherer Temperatur unter Verkohlungs zersetzen.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{14}N_2 \cdot 2[C_6H_2(NO_2)_3OH]$
C	37.91	37.76 pCt.
H	3.72	3.49 »

Das Dinitrosamin, $C_6H_{12}N_2(NO)_2$, wird erhalten beim Behandeln des Chlorhydrates in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit. Es scheidet sich sofort oder nach gelindem Erwärmen in fester Form ab als eine farblose oder schwach gelb gefärbte Krystallmasse, die bei stärkerem Erhitzen völlig in Lösung geht, beim Abkühlen aber wieder ausgeschieden wird. Diese Nitroverbindung löst sich demnach ziemlich leicht in heissem Wasser, wenig in kaltem. Sie krystallisirt namentlich schön aus Alkohol in langen, farblosen, glänzenden prismatischen Nadeln, die sich leicht lösen in Chloroform, weniger leicht in Aether und bei $170 - 71^\circ$ ohne jede Zersetzung schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_{12}N_2(NO)_2$
N	32.53	32.55 pCt.

Wie alle Nitroverbindungen giebt auch dieses Dinitrosamin selbst in kleinsten Mengen mit Phenol und Schwefelsäure intensive Blaufärbung.

Kiel, im November 1891.