

## Über die Azyline, eine homologe Reihe Stickstoff-hältiger Basen.

Von **E. Lippmann** und **F. Fleissner**.

(Mittheilung aus dem Universitätslaboratorium im Convictgebäude des Prof. E. Lippmann.)

(Mit 2 Holzsehnitten.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Juli 1882.)

Stickoxyd wirkt auf Amine und Amidosäuren derart ein, dass unter Entwicklung von Stickstoff ein Hydroxylderivat des Amins oder der Amidosäure gebildet wird.<sup>1</sup>

Nachdem durch Einwirkung salpetriger Säure auf tertiäre Basen Nitrosoabkömmlinge derselben entstehen, wie die Untersuchungen von Baeyer dargethan haben, so war es immerhin möglich, dass bei der Reaction 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 Dimethyl Anilin (1 Th. Base 2 Th. Alkohol) ein, so färbt sich die Flüssigkeit, unter reichlicher Entwicklung von Kohlensäure, tief roth. Gleichzeitig werden, wenn hinreichend, viel Stickoxyd absorbirt wurde, ziegelrothe Krystalle ausgeschieden, an welcher Bildung der Alkohol unbetheiligt ist, denn diese erfolgt auch bei Anwendung eines anderen Lösungsmittels z. B. Benzol.

In der ersten Mittheilung<sup>2</sup> über diesen Gegenstand wurden diesen „ziegelrothen“ Krystallen die Formel  $C_9H_{12}N_2$  zugeschrieben, welch' letztere durch dort angeführte Analysen begründet erschien.

<sup>1</sup> Cahours Ann. ch. (3 S. Bd. 53, 322).

<sup>2</sup> Berl. Ber. 13, 2136.

Nachdem aber das Studium der Zersetzungsproducte die dort vermuthete Structurformel 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 Platin Asbest vorgenommen. Die Anregung hierzu gab die Beobachtung, dass bei einer correct ausgeführten Analyse dieser Base trotz vorgelegter Kupferbleche (20 Ctm.) nitrose Dämpfe zum Theile unzersetzt in das Chlorcalcium Rohr und in die Kalilauge übergehen, so dass der Gehalt an Wasserstoff 1 Procent zu hoch gefunden wurde.

Wir legten nun bei Gelegenheit einer Elementaranalyse mit CuO reines Ätzkali, mittelst BaO bereitet, vor und konnten, nach beendigtem Versuche, mittelst Jodkalium und verdünnter Schwefelsäure salpetrige Säure nachweisen<sup>1</sup>.

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, da sonst der Stickstoff stickoxydhältig gefunden wurde. Nach der Reduction muss dieses, aus körnigen Oxyd bereitete Kupfer stundenlang in einer Kohlensäure Athmosphäre ausgeglüht werden. Kupfer von solcher Beschaffenheit kann dann viel länger benützt 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 =N—N= als vierwerthig, in den Benzolkern eingetreten ist, während die Azoverbindungen durch die zweiwerthige Gruppe —N=N— charakterisirt sind.

Bisher wurden nur tertiäre Azyline der aromatischen Reihe dargestellt, ob nun solche der Fettsäure Reihe darstellbar sind, ob diese Reaction 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

<sup>1</sup> Frankland. Lieb. Ann. 99.

von viel Wasser wird aus letzteren Lösungsmittel der rothe Farbstoff amorph ausgefällt. Aus Benzol, 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 Dimethylanilin-Azylin, den höchsten Schmelzpunkt der Reihe 266° C. zeigt. Ausnahme hievon bildet die Propylverbindung, welche niedriger schmilzt als die Butyl- und Amylverbindungen.

Mit den Chloriden von Platin, Gold, Eisen, Zink, Kobalt etc. gelang es eine Reihe von Verbindungen zu erhalten, welche durch Farbe, Glanz der Cantharidenflügeldecken ausgezeichnet sind. In neutraler Lösung sind dieselben unbeständig, in salzsaurer hingegen haltbar.

Mit Zinnchlorur erhält man farblose, unbeständige Hydroverbindungen, ebenso wirkt rauchende 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.

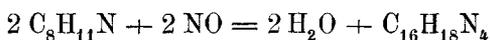
Die Halogene Brom Jod wirken sehr leicht substituierend ein, die so erhaltenen Abkömmlinge zeichnen sich, wie ihre Platinsalze, durch besonderes Krystallisationsvermögen, Glanz etc. aus.

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 Farbenreaction lebhaft zeigen, wodurch der tertiäre Charakter dieser Verbindungen an Wahrscheinlichkeit gewinnt.

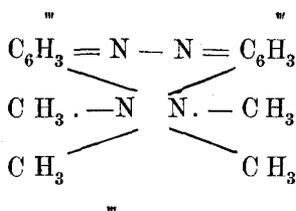
**Dimethyl-Anilin-Azylin.**

Dies erste Glied der Reihe wurde schon früher<sup>1</sup> als ziegelrothe Nadeln beschrieben. Ihre Bildung erfolgt nach 14tägigem Einleiten von Stickoxyd in die alkoholische Lösung des Dimethyl-Anilins. Fährt man mit dem Einleiten fort, so bilden sich Tetramethyldiphenyldramin und ein blauer Farbstoff,<sup>2</sup> Verbindungen, deren Struktur noch genauer festgesetzt werden soll.

Die Bildung des Dimethyl—Anilin—Azilins erfolgt nach folgender Gleichung:



Die Structur-Formel dieser wie der folgenden Verbindungen wäre demnach:



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

Die Analysen der aus Benzol umkrystallisirten bei 266° schmelzenden Verbindung gaben folgende Werthe:

I. 0·2223 Grm. gaben nach Kupfer mit Platinasbest verbrannt 0·5853 Grm. Kohlensäure und 0·1341 Grm. Wasser.

II. 0·1627 Grm. gaben 0·4303 Grm. Kohlensäure und 0·1004 Grm. Wasser.

III. 0·1723 Grm. gaben 0·4521 Grm. Kohlensäure und 0·1071 Grm. Wasser.

IV. 0·2101 Grm. gaben 40 CC. Stickstoff bei 24° C. und 748 Mm.

V. 0·1609 Grm. gaben bei 22° C. 746 Mm. 30·5 C C. Stickstoff.

<sup>1</sup> l. c.

<sup>2</sup> ebendasselbst.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	V.	Berechnet für $C_{16}H_{18}N_4$
C	71·8	72·1	71·56	—	—	72·18
H	6·7	7·8	6·8	—	—	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 wie Silbersalz identificirt wurde. Nachdem wir durch die Untersuchungen von Wallach und Claisen<sup>1</sup> wissen, dass Dimethyl-Anilin die gleichen Producte liefert, dass die Kohlensäure von den Methylresten, die Oxalsäure von der Phenylgruppe herrührt, so gewinnt hierdurch 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 Jodoform-reaction nachgewiesen werden, wenn man das Salz mit wässriger Kalilauge versetzt, den Alkohol abdestillirt.

I. 0·2204 Grm. gaben mit Platin-Asbest verbrannt 0·4277 Grm. Kohlensäure und 0·102 Grm. Wasser.

II. 0·1613 Grm. gaben 0·314 Grm. Kohlensäure und 0·0769 Grm. Wasser.

III. 0·150 Grm. gaben bei 21° C. 749 Mm. 24 CC. Stickstoff.

	I.	II.	III.	Berechnet für $C_{16}H_{18}N_4 + C_6H_5(NO_2)_3O + C_2H_6O$
C...	52·82	53·08	—	53·2
H...	5·14	5·29	—	5·1
N...	—	—	18·23	18·1

Das Salz wird bereits bei 100° C. zersetzt

<sup>1</sup> Ber. 8, 1237.

**Diaethyl-Anilin-Azylin.**

Das hierbei verwendete Diaethyl-Anilin, welches nach der Methode von A. W. Hofmann aus Bromäethyl und Anilin dargestellt war, zeigte einen constanten Siedepunkt von 212—13° C. Bei Anwendung von 50 Grm. dieser Base erfolgt die Azylinbildung nach 6 Tagen und gewann man 50% der theoretischen Ausbeute eines schon ziemlich reinen Productes, welches zur vollständigen Reinigung in Chloroform gelöst mit Äther gefällt wurde. Es zeigt dann den Schmelzpunkt von 170° C.

Rothe Nadeln in Chloroform zerfliesslich, in kaltem Alkohol schwer, in heissem leichter löslich.

I. 0·189 Grm. gaben 0·5159 Grm. Kohlensäure und 0·1462 Grm. Wasser.

II. 0·2052 Grm. gaben 0·5615 Kohlensäure.<sup>1</sup>

III. 0·1797 Grm. gaben bei 24° C. und 749 Mm. 28 CC. Stickstoff.

	I.	II.	III.	Berechnet für $C_{20}H_{26}N_4$
C...	74·44	74·62	—	74·53
H...	8·5	—	—	8·07
N...	—	—	17·1	17·39

Picrat. Gelbe Nadeln in Alkohol-Wasser sehr schwer löslich.

0·252 Grm. Wasser gaben 0·4553 Grm. Kohlensäure und 0·878 Grm. Wasser.

	Berechnet für $C_{20}H_{26}N_4 + 2 C_6H_3(NO_2)_3 O$	
C...	49·26	49·21
H...	3·87	4·1
N...	—	—

<sup>1</sup> Die Wasserbestimmung ging verloren.

**Dipropyl-Anilin-Azylin.**

Das zur Bereitung des Dipropyl-Anilins sehr geeignete Propyljodid wurde aus normalem Propylalkohol mittelst Jod und Phosphor dargestellt.

Den Alkohol bezogen wir in ausgezeichnete Reinheit von Kahlbaum in Berlin. Er zeigte einen constanten Siedepunkt von 98° C. Das hieraus dargestellte Jodid siedet bei 102—104° C. (Linnemann). Dipropyl-Anilin siedet bei 240—42° C. und gab ein krystallinisches gelbes Platindoppelsalz, welches durch Wasser zersetzt wird.

0·4117 Grm. Platindoppelsalz gaben geglüht 0·1034 Grm. Platin.

	Berechnet für
	$[\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{NHCl}]_2 + \text{PtCl}_4$
Pt <sup>1</sup> . . . . .	25·14
	25·46

Das Dipropyl-Anilin-Azylin krystallisirt aus heissem Alkohol in grösseren Individuen. Dasselbe schmilzt beim 90° C.

Prof. Dr. Schrauf war so freundlich mir über die krystallographische Bestimmung der Krystalle Folgendes mitzutheilen:

Monosymmetrisches Krystallsystem

$$\alpha = 94^\circ 18' \quad a : b : c = 1 : 0\cdot629 : 0\cdot913$$

$$\infty P = 64^\circ 18'$$

Die wichtigsten Flächen sind:

Orthodoma *d*

$\bar{1}01$

Orthopinacoid  $\alpha$

100

Prisma *m*

110

Basis *c*

001

<sup>1</sup> Pt = 194·4.

Diese wechseln ungemein in ihrem relativen Grössenverhältniss

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

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

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

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

### Rohe Skizze der Formen.

Fig. 1.

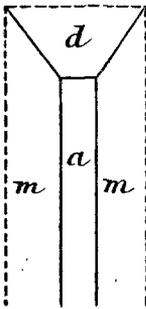
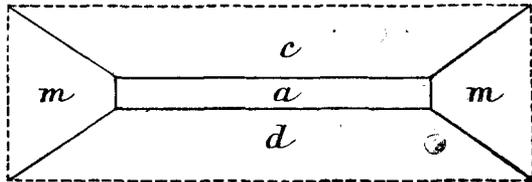


Fig. 2.



Durchsichtige Tafeln  
lichtbraun od. kleine  
Individuen und dünn.

Undurchsichtig, roth bröckliche, zerfallende,  
mürbe grössere Krystalle.

Bei der Analyse dieses Azyllins ergaben:

I. 0·2143 Grm. 0·5944 Grm. Kohlensäure und 0·1717 Grm. Wasser.

II. 0·1819 Grm. 0·5105 Grm. Kohlensäure und 0·1656 Grm. Wasser.<sup>1</sup>

III. 0·2805 Grm. gaben bei 25° C. 744 Mm. 39 CC. Stickstoff.

IV. 0·234 Grm. gaben bei 18° C. 745 Mm. 31·5 CC. Stickstoff.

<sup>1</sup> Das Bleichromat, womit die Substanz im Schiffchen gemengt wurde, enthielt etwas Wasser.

	I.	II.	III.	IV.	Berechnet für $C_{24}H_{34}N_4$
C.....	75·64	76·5	—	—	76·19
H.....	8·9	10·11	—	—	9·0
N.....	—	—	15·15	15·2	14·81

### Dibutyl-Anilin-Azylin.

Dibutyl-Anilin wurde nach Studer aus Anilin-Brombutyl und Butylalkohol dargestellt.

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

I. 0·1196 Grm. gaben 0·339 Grm. Kohlensäure und 0·1045 Grm. Wasser.

II. 0·2278 Grm. gaben bei 28° C. 752 Mm. 28·5 CC. Stickstoff.

	I.	II.	Berechnet für $C_{28}H_{42}N_4$
C...77·30	—	—	77·42
H... 9·7	—	—	9·67
N... —	13·4	—	12·9

### Diamyl-Anilin-Azylin.

Rothe in heissen Alkohol lösliche Spiesse, die den Schmelzpunkt 115° C. zeigen. Dieselben lösen sich in concentrirter Salzsäure werden aber beim Kochen zersetzt.

I. 0·1858 Grm. gaben 0·5304 Grm. Kohlensäure und 0·167 Grm. Wasser.

II. 0·1673 Grm. gaben 0·48 Grm. Kohlensäure und 0·159 Grm. Wasser.

III. 0·1733 Grm. gaben 0·4981 Grm. Kohlensäure und 0·1672 Grm. Wasser.

IV. 0·1589 Grm. gaben bei 26° C. und 745 Mm. 17·5 CC. Stickstoff.

	I.	II.	III.	IV.	Berechnet für $C_{32}H_{50}N_4$
C...	77·97	78·28	78·15	—	78·36
H...	10·0	10·6	10·6	—	10·2
N...	—	—	—	12·0	11·43

Die Verallgemeinerung dieser Reaction, sowie das Studium der Zersetzungsproducte soll den Gegenstand der nächsten Mittheilung bilden.

---