

## Zur Kenntniss der Azyline.

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

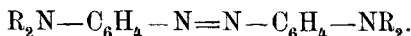
(Mittheilung aus dem Universitäts-Laboratorium im Convictgebäude.)

(Mit 6 Holzschnitten.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. April 1883.)

Indem wir die hier begonnenen Studien fortsetzten, sahen wir bald ein, dass die in unserer ersten Mittheilung<sup>1</sup> vorgeschlagene Formel  $R_2N - C_6H_3 = N - N = C_6H_3 - NR_2$ , wo R irgend einen Alkylrest bedeutet, nicht mehr das richtige Spiegelbild des Verhaltens dieser Körperklasse gegenüber verschiedenen Reagentien, wie nascirenden Wasserstoff, salpetrige Säure, Alkyljodide etc., liefert.

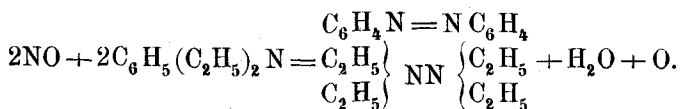
Wie sich aus dem Folgenden ergeben wird, müssen wir an der obigen Formel eine kleine, aber wesentliche Veränderung vornehmen, wenn dieselbe ihrem Zwecke entsprechen soll, wir müssen uns die beiden Stickstoffatome in der Azobindung in den Benzolkern eingetreten denken:



Man erkennt leicht, dass diese letztere Formel sich von der obigen durch einen Mehrgehalt von 2 Wasserstoffatomen unterscheidet, und dass hierdurch diese Verbindungen als tertiäre Azoverbindungen characterisirt werden. Unsere Untersuchungen zeigen, dass trotz der gleichen Bindung der Stickstoffatome, sich diese Derivate von den Azoverbindungen nach mancherlei Richtungen wesentlich unterscheiden, wesshalb wir den Namen Azylinverbindungen beibehalten möchten.

<sup>1</sup> Monatshefte 1882, 705.

Stickoxyd wirkt auf ein tertiäres Amin derart ein, das 2NO 1 Molekul  $H_2O$  abspalten, so dass 2N an Stelle von 2 Wasserstoff treten.



Es tritt selbstverständlich kein freier Sauerstoff hier auf. Derselbe wird zur Oxydation des ursprünglich angewendeten tertiärenamins verwendet. In der That findet man in der alkoholischen Mutterlauge der Azyline harzige unerquickliche Nebenproducte, die auf eine Oxydation schliessen lassen. Die Analysen der drei Anfangsglieder der Reihe, welche mit wiederholt gereinigtem Material durchgeführt wurden, zeigten, dass wir zu der Annahme eines Mehrgehaltes von 2 Wasserstoff im Molekül berechtigt sind. Im Stickstoffgehalt dieser Basen findet diese Thatsache keinen Ausdruck, ebensowenig in der Analyse der höheren Homologen, so dass die früher gemachten Angaben hier ihre Giltigkeit beibehalten. Ebenso klar ist es, dass die Eigenschaften dieser Verbindungen sich nicht verändert haben.

#### Dimethylanilinazylin.

I. 0·1602 Grm. gaben, nach Kupfer verbrannt, 0·4186 Grm.  $CO_2$  und 0·113 Grm.  $H_2O$ .

II. 0·2152 Grm. gaben 0·5633 Grm. Kohlensäure und 0·146 Grm. 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
H . . . . .	7·8	7·54	6·76	7·41

#### Diäthylanilinazylin.

I. 0·2163 Grm. gaben 0·587 Grm. Kohlensäure und 0·1704 Grm.  $H_2O$ .

II. 0·219 Grm. gaben 0·5973 Grm. Kohlensäure und 0·1746 Grm. Wasser.

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
H . . . . .	8·7	8·86	8·07	8·64

## Dipropylanilinazylin.

I. 0·228 Grm. gaben 0·6351 Grm. Kohlensäure und 0·2013 Grm. Wasser.

II. 0·1975 Grm. gaben 0·5488 Grm. Kohlensäure und 0·1739 Grm. 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
H . . . . .	9·0	9·47	8·9	9·47

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

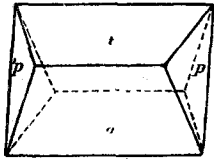
## Diäthylanilinazylin.

Monosymmetrisch  $\gamma = 90^\circ 30'$   $a : b : c = 1 : 0·7108 : 0·9493$ . Beobachtete Flächen.  $a(100)$ ;  $m(110)$ ;  $t(101)$ ;  $e(\bar{5}01)$ ;  $p(321)$ ;  $\pi(3\bar{2}1)$ ;  $\sigma(4\bar{2}7)$  —  $b(010)$  nur als Spaltfläche beobachtet. Vorherrschende Combinationen:  $atemp\pi - atp - atp\sigma$  ( $\sigma$  meist gekrümmt).

Gerechnet	Beobachtet
$am = 54^\circ 18'$	$54^\circ 16'$
$at = 42 \quad 2$	$42 \quad 2$
$ae = 12 \quad 8$	$12 \quad 20$
$'pp = 79 \quad 54$	$79 \quad 58$
$ap = 43 \quad 17$	$43 \quad 24$
$tp = 45 \quad 26$	$45 \quad 24$
$mp = 18 \quad 52$	$19 \quad 0$

	Gerechnet	Gefunden
$a\pi = 46^\circ 15'$		$46^\circ 30'$
$m\pi = 17 \quad 39$		$17 \quad 50$
$a\sigma = 69 \quad 33$		$69 \quad 50$
$p\sigma = 80 \quad 11$		$80 \quad 11$

Fig. 1.



Die Krystalle dieser Substanz sind bei einer Grösse von circa 4 Mm. lichtröthlich-braun und fluoresciren mit blauem Schiller. Sie sind dichroitisch, für Schwingungen parallel der Symmetrieebene dunkelbraun, senkrecht dagegen hellgelb.  $\beta_p = 1.507$ . Axenaustritt nicht beobachtet. Volumgewicht bestimmt mit 0.12 Grm. Substanz annähernd 1.107 bei  $15^\circ \text{C.}$ “

### Derivate der Azyline.

#### Chloroplatinat des Dimethylanilinazyliens.

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

I. 0.2712 Grm. gaben 0.2827 Grm. Kohlensäure und 0.0875 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ .

II. 0.2718 Grm. gaben 0.2840 Grm. Kohlensäure und 0.0733 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ .

I. 0.2667 Grm. gaben geglüht 0.0765 Grm. Platin.

II. 0.2432 Grm. gaben geglüht 0.0702 Grm. Platin.

0.4500 Grm. gaben bei  $21^\circ \text{C.}$  und 745 Mm. 35 CCN.

0.2816 Grm. lieferten mit CaO geglüht etc. 0.363 Grm. Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{16}H_{20}N_4 + PtCl_6H_2$
C .....	28·5	28·42	28·44
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 Diäthylanilinazylin.

Mikroskopisch kleine braunrothe, kupfergrün schillernde Täfelchen sechsseitigem 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 Grm. gaben 0·2687 Grm. Kohlensäure und 0·0973 Grm. Wasser.

0·228 Grm. gaben mit CaO geglüht etc. 0·2638 Grm. Chlorsilber.

0·2466 Grm. gaben bei 18° C. 745 Mm. 18CCN.

0·3053 Grm. gaben 0·0805 Grm. Platin.

0·2770 Grm. gaben 0·0730 Grm. Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
			$C_{20}H_{28}N_4 + PtCl_6H_2$
C .....	32·82		32·72
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 Liebigs Methode bereitet,

gefällt, durch Decantation gewaschen und mit der Pumpe abgesaugt.

Braune rhomboedrische Blättchen mit dem Winkel von  $30^\circ$ . Für die Schwingungen parallel der kürzeren Diagonale dunkel, für dieselben parallel der längeren hellgelbbraun.

0·4539 Grm. gaben gegläht 0·0694 Grm.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

	Gefunden	Berechnet für $[(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2)_2]\text{H}_4\text{FeCy}_6$
Fe . . . . .	10·7	10·4

#### Pikrat des Dipropylanilinazylin.

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

0·2006 Grm. gaben 0·3803 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0·0898 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{2}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3\text{O}_3]$
C . . . . .	51·7	51·51
H . . . . .	4·94	5·1

#### Pikrat des Diamylanilinazylin.

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

0·2000 Grm. gaben 0·406 Grm. Kohlensäure und 0·1087 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{N}_4\text{2}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3\text{O}]$
C . . . . .	55·36	55·58
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. Ähnliche Verbindungen gehen gewisse Derivate der Ammoniumbasen, z. B.

das Tetraäthylammoniumjodur, ein;<sup>1</sup> aber auch Alkaloide, wie Chinin, Cinchonin etc. bilden analoge Verbindungen, welche Joergensen,<sup>2</sup> der dieselben sehr ausführlich untersucht hat, Acidperjodide genannt hat.

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 Additionsproducte, nicht als Substitutions-derivate der Azyline aufzufassen. (Ob nicht nach dem Vorgange von Joergensen ein Theil des Jod als HJ gebunden ist, mag dahingestellt bleiben.)

1·0025 Grm. 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 Grm., dies entspricht 45·95%, während die Formel  $2C_{20}H_{28}N_4 + 6J$  46·28% 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. Überaus 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 Vibra-

<sup>1</sup> Weltzien, Annalen Chem. Pharm. 86, 91.

<sup>2</sup> Journ. f. praet. Chem. 2, 3, 14, 15 N. F.

tionen senkrecht dagegen ist der Körper hell lavendelgrau ins grüne und durchsichtig. Der Strich ist smaragdgrün, der Flächenschiller bläulich violett.“

0·3947 Grm. gaben 0·4877 Grm. Kohlensäure und 0·126 Grm. Wasser.

0·2764 Grm. gaben mit Kalk geglüht etc. 0·2777 Grm. Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $4C_{10}H_{14}N_2+6J$
C . . . . .	33·69	34·04
H . . . . .	3·54	3·9
J . . . . .	54·27	54·04

#### Dipropylanilinazylin-Perjodid.

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

0·2811 Grm. gaben 0·3947 Grm. Kohlensäure und 0·1282 Grm. Wasser.

0·2513 Grm. gaben, mit CaO geglüht etc., 0·2319 Grm. Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $4C_{12}H_{18}N_2+6J$
C . . . . .	38·2	37·8
H . . . . .	5·0	4·73
J . . . . .	49·87	50·06

#### Dibutylanilin-Perjodid.

Dunkle Krystalle mit blauem Flächenschimmer.

0·1961 Grm. gaben, mit CaO geglüht etc., 0·1675 Grm. JA g.

	Gefunden	Berechnet für $4C_{14}H_{22}N_2+6J$
J . . . . .	46·2	46·6



## Diamylanilinazylin-Perjodid.

Schwarze Kryställchen mit violettem Flächenschimmer.

0·246 Grm. gaben 0·3961 Grm. Kohlensäure und 0·1356 Grm.

Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $4C_{16}H_{26}N_2+6J$
C . . . . .	43·9	43·98
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 Reaction 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 Weber<sup>1</sup> und Wurster<sup>2</sup> genauer studirten Paranitrodimethylanilin.

I. 0·1754 Grm. gaben 0·3738 Grm. Kohlensäure und 0·102 Grm. Wasser.

II. 0·1825 Grm. gaben 0·3898 Grm. Kohlensäure und 0·0964 Grm. Wasser.

0·2243 Grm. gaben bei 22° C. und 733 Mm. 34·5 CC. Stickstoff.

In 100 Theilen:

<sup>1</sup> Berichte, VII, 714, X, 761.

<sup>2</sup> Ber. 12, pag. 528.

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_6H_4(NO_2)(CH_3)_2N$
C.....	58·11	58·15	57·83
H.....	6·4	5·95	6·0
N.....	16·8	—	16·9

Zur Verallgemeinerung dieser Reaction wurde nun auch das Diäthylanilinazylin, genau auf dieselbe Weise, in das bisher noch unbekannte Nitroproduct 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 Kopp<sup>1</sup> aus salpetrigsauerm 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 Äther 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.

Prof. Schrauf theilt mir über die Krystallform des aus dem Azylin dargestellten Nitroproducts Folgendes mit:

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

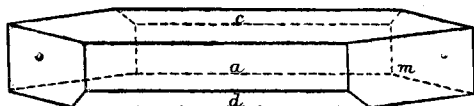
$$a : b : c = 1 \cdot 0342 : 1 : 0 \cdot 8245 \quad \gamma = 99^\circ 27'$$

beobachtet:

<sup>1</sup> A. Kopp, Ber. 8, 621.

$$\begin{aligned}
 ac &= 80^\circ 33' \\
 ad &= 51^\circ 6' \\
 am &= 45^\circ 34' \\
 cm &= 83^\circ 26' \text{ gerechnet } 83^\circ 24'.
 \end{aligned}$$

Fig. 2.



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

I. 0·1984 Grm. gaben 0·452 Grm. Kohlensäure und 0·1281 Grm. Wasser.

II. 0·2554 Grm. gaben bei 741 Mm. und  $20^\circ$  C. 31 CCN.

III. 0·2429 „ „ „ 749 „ „  $18^\circ$  „ 31 „

IV. 0·2243 „ „ 0·5072 Grm. Kohlensäure und 0·147 Grm. 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
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 Nitroproducte zeigen einen stärkeren basischen Charakter als jenes des Dimethylanilin, sie geben beide ein krystallisirtes Platinsalz, welches sich in dünnen, säulenförmigen Kryställchen mit Prismenwinkel von  $61^\circ$  ausscheidet und asymmetrisch krystallisirt (Schrauf).

0·3049 Grm. gaben 0·074 Grm. Platin.

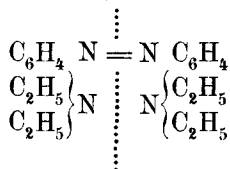
	Gefunden	Berechnet für
Pt . . . . .	24·27	$2[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}] + \text{H}_2\text{Cl}_6\text{Pt}$ 24·37

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

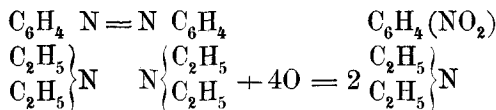
1·9491 Grm. gaben, mit  $\text{NHO}_2$  behandelt, nachdem die Flüssigkeit mit Pottasche neutralisirt war, wobei etwas Substanz in die alkalische, stark gelb gefärbte Lösung übergang, einen Niederschlag, der abgesaugt, getrocknet 1·5 Grm. wog. Dies entspricht, da die Theorie 2·5 verlangt, einer Ausbeute von 65·6%.

Die salpetrige Säure wirkt bei dieser Reaction oxydirend, indem sie selbst zu  $\text{NO}$  reducirt wird; ähnlich wie bei der Reaction auf Protocatechusäure und Brenzkatechin<sup>1</sup> wird ein Aminftügel zum Theil oxydirt zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  und wenig harzigen Producten.

Die Spaltung eines Azylins von nachfolgender Structur



konnte in der Weise vor sich gehen, dass sich  $2\text{N}$  loslösen und  $2\text{NO}$ , respective  $2\text{NO}_2$  an ihre Stelle treten, oder dass die doppelte Bindung in der Richtung der punktirten Linie gelöst wird und sich je  $2\text{O}$  an 1 Atom  $\text{N}$  anlagern:



<sup>1</sup> Barth, Monatsh., 1880; Gruber, Sitzb. d. Wien. Akad., 79.

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  $\text{CO}_2$  gefüllten Apparat, wo die Säure durch Glühen von Natriumbicarbonat entwickelt wurde, bewerkstelligte man die langsame Zersetzung von 0·5602 Grm. Diäthylanilinazylin durch einen Überschuss von salpetrigsauren Kalium.

Die  $\text{CO}_2$  wurde durch Kalilauge in 2 Waschflaschen, das  $\text{NO}$  durch eine Lösung von 50 Grm. Chromsäure in 100 Grm. verdünnter Salpetersäure<sup>1</sup> 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 N anstatt der berechneten 38·5 CC. 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 benützten 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 Zinnchlorürlösung<sup>2</sup> bis zur Entfärbung versetzt, kurze Zeit gekocht, schnell erkalten gelassen und in concentrirte überschüssige Natronlauge eingegossen, um das Zinnoxid zu lösen und schliesslich mit Äther extrahirt.

Nach Entfernung desselben erhielten wir eine ansehnliche Menge eines Öls, 91% der theoretischen Ausbeute, welches einen constanten Siedepunkt 260—62° C. (uncorr.) zeigte. Das so erhaltene Reductionsproduct, im Vacuum noch einmal destillirt, stellt ein farbloses Öl vor, welches sich wie Anilin an der Luft schnell bräunt.

---

<sup>1</sup> Böhmer, Zeitschr. f. anal. Chem., 21, 212.

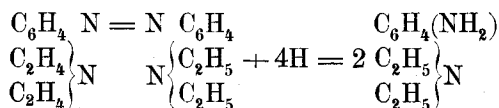
<sup>2</sup> Hierbei bildet sich nicht die geringste Menge Anilin.

0·2823 Grm. gaben 0·7586 Grm. Kohlensäure und  
0·2469 Grm. H<sub>2</sub>O.

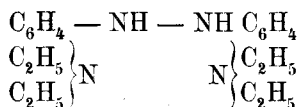
In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4(NH)_2(C_2H_5)_2N$
C . . . . .	73·28	73·6
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 Siedepunkte 260—62° 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

„ unterchlorigsauren Natrium, Braunfärbung,

„ chromsaurer Kalium, violette Färbung,

„ Pikrinsäure in Alkohol, Grünfärbung<sup>1</sup>, später gelben körnigen Niederschlag,

„ Jodlösung und Kupfervitriollösung, Rothfärbung.

Zum Behufe weiterer Identificirung stellten wir aus beiden Amidoderivaten 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 mitzuthellen:

„Die Form der vorliegenden Krystalle versinnlicht Fig. 3. Es sind 2 Mm. 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:

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

$$ap = 47 45$$

$$as = 75 0$$

$$ps = 61 5$$

$$bs = 38 5$$

$$bp = 51 40$$

$$ts = 58 30$$

$$bt = 96 30$$

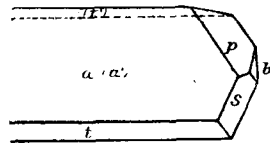
$$ab = 92 5$$

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

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

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

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 Tetraäthylphenyldiamins.

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

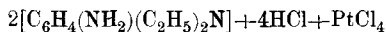
Winkel  $43^\circ$ . Für diese Richtung ist die Axenfarbe braun, für die darauf senkrechte Richtung ist hingegen der Farbenton hell bräunlich gelb.“

I.	0·3337 Grm.	gaben	0·3598 Grm.	CO <sub>2</sub>	und	0·1272 Grm.	H <sub>2</sub> O.
II.	0·3244	„	„	0·4624	„	Chlorsilber.	
III.	0·2031	„	„	0·2913	„	„	
IV.	0·3485	„	„	0·0838	„	Platin.	
V.	0·3338	„	„	0·0802	„	„	
VI.	0·2790	„	„	0·0673	„	„	
VII.	0·253	„	„	0·0603	„	„	
VIII.	0·3640	„	„	0·0873	„	„	
IX.	0·3657	„	„	0·3946	„	CO <sub>2</sub> und 0·1471 Grm. H <sub>2</sub> O.	
X.	0·2068	„	„	0·2960	„	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



29·61

4·19

35·04

23·98

Analysen I bis inclusive VII dieses saueren<sup>1</sup> Platinsalzes wurden mit Präparaten gemacht, die aus dem Azylin, während jene von VIII bis X aus Nitrosodiäthylanilin dargestellt worden sind.

<sup>1</sup> 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 Chloroplatinaten bekanntlich 1 : 6 ist.



### 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 Molekul der Base mit 4 Molekulen des betreffenden Alkyljodids z. B. Diäthylanilinazylin und etwas Alkohol im zugschmolzenen Rohre erhitzt. Nach einigen Stunden erstarrt der Röhreninhalt zu einer festen Masse. Derselbe wird mit der Pumpe abgesaugt, dann in wenig H<sub>2</sub>O gelöst und mit Ätheralkohol gefällt. Man erhält das Gewicht des angewandten Anylins oder 33% der theoretischen Ausbeute. Allerdings kann man aus der durch freies Jod braungefärbten Mutterlauge durch Eindampfen und Fällen mit Ätheralkohol 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 Nebenproducten noch schwieriger wird.

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

I. 0·3843 Grm. gaben 0·499 Grm. CO<sub>2</sub> und 0·185 Grm. H<sub>2</sub>O.

II. 0·3976 Grm. gaben 0·516 Grm. CO<sub>2</sub> und 0·1971 Grm. H<sub>2</sub>O.

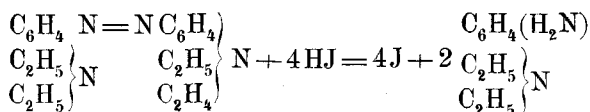
III. 0·3985 Grm. gaben, mit CaO geglüht etc., 0·3971 Grm. Jodsilber.

In 100 Theilen:

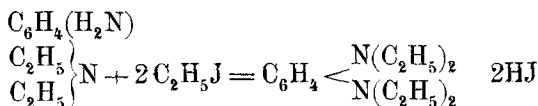
	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> $\left\{ \begin{array}{l} \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{HJ} \\ \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{HJ} \end{array} \right.$
C . . . . .	35·39	35·49	—	35·3
H . . . . .	5·6	5·38	—	5·48
J . . . . .	—	—	53·93	53·5

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

Sehr wahrscheinlich bildet sich anfangs ein den Perjodiden ähnlich zusammengesetztes aber unbeständiges Additionsproduct des Azylins mit dem Alkyljodid. Dieses zerfällt nach einiger Zeit in Jodwasserstoffsäure und harzartige Nebenproducte. Wie direct 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 Molekül Jodäthyl wirken aber noch weiter ein, so dass schliesslich das Endproduct 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 Äther, entfernt diesen und destillirt. Bei 280° C. (uncorr.) siedet dieselbe und erstarrt im Destillirrohre schon zu schönen Krystallen. Dieselben sind in Alkohol, Äther, 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 bräunlich 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

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

Beobachtete Flächen:

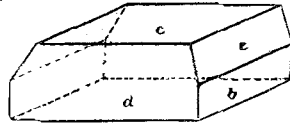
$$c(001), a(100), b(010), d(201), e(011).$$

Fig. 4.

$$ed = 74^\circ 50' \text{ beobachtet.}$$

$$ce = 61 \quad 15$$

$$ca' = 90 \quad 32$$



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

$$EE_1 \text{ für roth } 21^\circ 10'$$

$$EE_1 \text{ für blau } 22 \quad 40$$

Die Bissectrix für blau ist circa  $1^\circ$  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

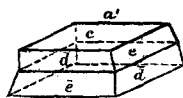
kein besonderes, etwa leicht erkennbares äusseres Merkmal von den zweiaxigen, gleichen denselben vollkommen und ein und derselbe Krystallanschuss aus der Mutterlauge lieferte beide Varietäten.

Die einaxigen Blättchen sind keine einfachen Krystalle, sondern sind entstanden durch Übereinanderlagerung 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 zwei-axige) Glimmerblättchen zeigen, wenn sich deren Axenebenen unter  $90^\circ$  schneiden.

Für solche kreuzweise Übereinanderlagerung genüge wohl im Allgemeinen für einen klinoquadratischen Körper, dessen Prismenwinkel  $\infty P$  nahe  $90^\circ$  ist, das Zwillingsgesetz: Die Prismenfläche ist die Zwillingsebene, die Basis der Juxtapositionsfläche. Drehungswinkel  $180^\circ$ .

Die Austheilung der beobachteten Flächen stimmt jedoch nicht genau mit diesem angedeuteten Gesetze. Unter der zahlreichen zu diesem Behufe untersuchten Blättchen fand sich ein

Fig. 5.



einziges, an dem sich durch Messungen der Aufbau der superponirten Lamellen genau bestimmen liess.

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

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

Die Lage der Fläche  $\overline{d}$  stimmt nicht mit dem oben angeführten Zwillingsgesetz, demzufolge  $\overline{cd} = 105^\circ$  sein würde. Das einfachste Zwillingsgesetz, welches sowohl dem optischen Phänomen in der Bildung einaxiger Formen aus zweiaxigen Krystallindividuen, als auch diesen Messungen entspricht, lautet: Zwillingsebene die Basisfläche (001), der Drehungswinkel  $90^\circ$ . 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 Tribromesitylen  $C_6Br_3(CH_3)_3$  der Drehungswinkel von  $60^\circ$  entsprach.“

Analysen.

I. 0·1543 Grm. gaben 0·432 Grm.  $CO_2$  und 0·15 Grm.  $H_2O$ .

II. 0·2071 Grm. gaben 0·579 Grm.  $CO_2$  und 0·2008 Grm.  $H_2O$ .

III. 0·307 Grm. gaben bei  $20^\circ$  und 737 Mm. 34 CCN.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	$C_6H_4 < \frac{N(C_2H_5)_2}{N(C_2H_5)_2}$
C . . . . .	76·35	76·23	76·54	—	76·36
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 HClhaltigen 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 Grm. gaben geglüht 0·0988 Grm. Platin.

0·2994 Grm. gaben 0·293 Grm.  $CO_2$  und 0·1198 Grm.

Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$C_6H_4 < \frac{N(C_2H_5)_2 + 2HCl + PtCl_4}{N(C_2H_5)_2}$
C . . . . .	46·68	46·66
H . . . . .	4·2	4·13
Pt . . . . .	38·86	30·88

Quecksilberdoppelsalz. Versetzt man eine salzsaure Lösung des Tetraäthylphenyldiamins mit  $HgCl_2$ , 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

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

Beobachtete Flächen:

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

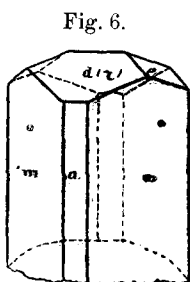


Fig. 6.

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

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 Grm. gaben, mit CaO geglüht etc., 0.1814 Grm. Hg und 0.3849 Grm. ClAg.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} N(C_2H_5)_2 \\ N(C_2H_5)_2 \end{array} \right. + 2HCl + 2HgCl_2$
Hg . . . . .	47.62	47.9
Cl . . . . .	25.28	25.32

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

Obgleich Hoffmann und später Wurster<sup>1</sup> die methylieren Abkömmlinge des Phenylendiamins untersucht hatten, mussten wir zum Vergleiche das Tetraäthylderivat desselben darstellen. Wir gingen vom Diäthylphenylendiamin aus Nitrosophenylendiamin mittelst  $\text{SnCl}_2$  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  $100^\circ \text{C}$ . im zugeschmolzenen Rohre vollendet.

Der feste Röhreninhalt wurde, nachdem er mit Ätheralkohol gewaschen war, aus  $\text{H}_2\text{O}$  umkrystallisirt.

0.2561 Grm. gaben 0.3318 Grm. Kohlensäure und 0.1308 Grm. Wasser. 0.214 Grm. lieferten, mit  $\text{CaO}$  geglüht, 0.211 Grm. Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array} \right\rangle + 2\text{HJ}$
C . . . . .	35.33	35.37
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  $52^\circ \text{C}$ ., gleiche Krystallform, Siedepunkt  $280^\circ \text{C}$ . (uncorr.) zeigte. Ihr Platinsalz erwies sich mit dem vorhin beschriebenen, aus Azylin dargestellten, identisch. Mit Oxydationsmitteln, wie Jod, chromsaures Kalium, Eisenchlorid etc. Blau- oder Violettfärbung, genau wie mit jener aus dem Azylin bereiteten Base.

0.1878 Grm. gaben 0.5259 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0.1856 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array} \right\rangle$
C . . . . .	76.38	76.36
H . . . . .	10.9	10.90

<sup>1</sup> Ber. 12.

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

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

Undurchsichtige, schwarze prismatische Formen in Alkohol schwer löslich.

0·1671 Grm. gaben, mit CaO geglüht, 0·1946 Grm. Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für
J. . . . .	62·95	$2C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} N(C_2H_5)_2 + 6J \\ N(C_2H_5)_2 \end{array} \right.$ 63·39

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

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

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} N(CH_3J)_2 \\ N(C_2H_5)_2 \end{array} \right.$
C . . . . .	33·04	33·15	32·36
H . . . . .	5·4	5·64	4·27
T . . . . .	55·4	—	57·0

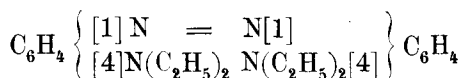
Hieraus geht hervor, dass dieses Jodid trotz wiederholter Krystallisation noch nicht rein erhalten wurde, ebenso liefern die Analysen des entsprechenden Pikrats noch kein befriedigendes Resultat.

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

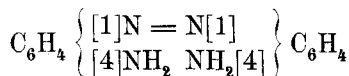
Dipropylanilinazylin mit Jodäthyl gibt ein in kleinen Nadeln anschliessendes Jodid, das durch Alkalien in ein bei 295—300° C. (uncorr.) siedendes Öl zersetzt wird, welches auch bei gewöhnlicher Temperatur seine Consistenz beibehält.



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 N in diesen Derivaten die Parastellung einnimmt, was durch die noch nicht veröffentlichten Resultate neuerer Oxydationsversuche mit  $MnO_2$  und  $SO_4H_2$  bestätigt wird, also

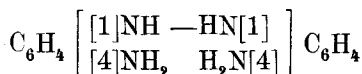


Als Ausgangspunkt wäre in dieser Reihe das noch unbekannte symmetrische Paradiamidoazobenzol anzusehen:



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

Ob nun dieses Paradiamidoazobenzol aus dem Diphenin, welchem nach A. W. Hoffmann bekanntlich folgende Structurformel zukömmt:



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