

Zur Kenntniss der Azyline.

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

(Mittheilung aus dem Universitäts-Laboratorium im Conviktgebäude
in Wien.)

III. Mittheilung.

(Mit 1 Holzschnitt.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Juli 1883)

Einwirkung von Methyljodid auf Diäthylanilinazylin.

Dieselbe verläuft wesentlich verschieden wie jene des Äthyljodids, welche wir bereits in einer früheren Mittheilung¹ beschrieben haben. Das Azylin wird mit vier Molekülen Jodmethyl und etwas Methylalkohol im zugeschmolzenen Rohre auf 100° erhitzt. Der Röhreninhalt färbt sich zuerst grün, dann braun und erstarrt schliesslich zu einer Krystallmasse, welche nachdem sie in Wasser gelöst, zur Syrupconsistenz eingedampft wurde.

Hierbei scheidet sich ein harzartiger Rückstand aus, der wiederholt mit Wasser ausgekocht wurde, welche Lösungen bis zum Beginn der Krystallisation eingedampft mit Alkohol ausgefällt wurden.

Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Weingeist erhielt man weisse glänzende Nadeln, die sich unter dem Mikroskop als durchsichtige vierseitige Prismen präsentirten, vom Schmelzpunkt 218° C. und als Dijodmethylat des Dimethyldiäthylparaphenylen-diamins anzusehen sind.

- I. 0·2729 Grm. gaben 0·35 Grm. Kohlensäure und 0·1284 Grm. Wasser.
- II. 0·2305 Grm. gaben 0·2975 Grm. Kohlensäure und 0·1185 Grm. Wasser.
- I. 0·3077 Grm. gaben 0·302 Grm. Jodsilber.
- II. 0·2265 „ „ 0·2220 Grm. Jodsilber.

¹ Diese Monatshefte Aprilheft.

In 100 Theilen:

	Gefunden:		Berechnet für:
	I	II	$C_{14}H_{26}N_2J_2$
C	34·98	35·2	35·29
H	5·22	5·7	5·46
J	53·40	53·03	53·30

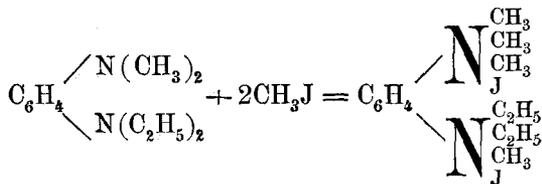
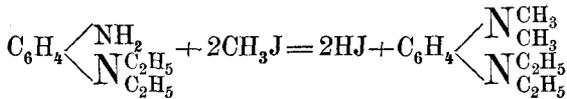
Dieses Jodid gibt mit Cadmiumjodid Quecksilberjodid in Jodkalium gelöst gut charakterisirte Verbindungen. Die Cadmiumverbindung krystallisirt in weissen, seideglänzenden in heissem Wasser löslichen Nadeln, die aus letzterem Mittel umkrystallisirt werden konnten.

0·2468 Grm. gaben mit Schwefelsäure befeuchtet und erhitzt 0·0600 Grm. Cadmiumsulfat.

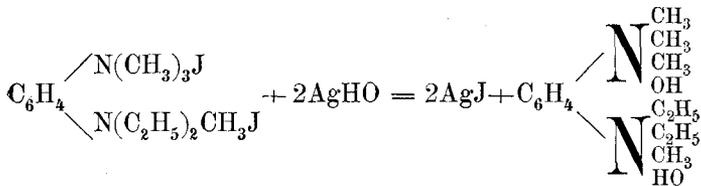
0·3398 Grm. gaben 0·2443 Grm. Kohlensäure, 0·0973 Grm. Wasser.

	Gefunden	Berechnet für:
		$C_{14}H_{26}N_2J_2 + CdJ_2$
C	19·7	19·95
H	3·1	3·08
Cd	13·07	13·30

Die Bildung dieses Ammoniumjodids ist leicht verständlich, wenn man annimmt, wie wir dies bereits in unserer früheren Mittheilung thaten, dass das Azylin durch secundäre Einwirkung der Jodwasserstoffsäure zunächst in das Diäthylparaphenyldiamin verwandelt wird, hierin die beiden Wasserstoffe durch Methylgruppen ersetzt werden, sich aber an die beiden Stickstoffatome gleichzeitig zwei Moleküle Jodmethyl anlagen.



Das Tetramethyldiäthylparaphenylenammoniumjodid ist in H_2O sehr leicht, in Alkohol schwer, in Äther unlöslich, kann durch concentrirte Kalilauge nicht wohl aber mit Silberoxyd sofort zersetzt werden, wodurch eine Base in Lösung geht, die stark alkalische Reaction zeigt, rasch Kohlensäure aus der Luft anzieht, auf die Haut gebracht ätzend wirkt; Silber, Blei, Kobaltsalze fällt kurz den prägnanten Charakter der Ammoniumbasen besitzt. Dampft man rasch eine wässrige Lösung der Base ein, so erhält man ein ausserordentlich hydropisches, dickes Öl, das Tetramethyldiäthylparaphenylenammoniumoxydhydrat.



Chloroplatinat. Dasselbe stellt orangerothe Kryställchen vor die aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt wurden.

0·2322 Grm. gaben 0·2203 Grm. Kohlensäure und 0·0825 Grm. Wasser.

0·2685 Grm. gaben gegläht 0·0827 Grm. Platin.

0·3635 Grm. gaben mit Ätzkalk gegläht etc. 0·4927 Grm. Jod-silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{26}N_2PtCl_6$
C	27·04	26·7
H	4·23	4·1
Pt	30·80	30·88
Cl	33·53	33·8

Goldsalz. Versetzt man das Chlorhydrat der Ammoniumbase mit Goldchlorid, so fällt sofort ein hellgelber in Wasser schwer löslicher Niederschlag heraus, der nur durch Umkrystallisiren aus sehr viel heissem Wasser in schönen gelben Blättchen erhalten werden kann.

0·2885 Grm. gaben gegläht 0·1346 Grm. Gold.

Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{26}N_2Cl_2Au_2Cl_6$
Au 43·68	43·6

Pikrat. Dieses ebenfalls in kaltem Wasser schwer lösliche Salz wurde durch Fällen der Ammoniumbase oder des entsprechenden Jodids durch Pikrinsäurelösung und Umkrystallisiren in hellgelben Nadelchen, die unter Zersetzung bei 235° C. schmelzen, dargestellt.

- I. 0·1623 Grm. gaben 0·2742 Grm. Kohlensäure und 0·0683 Grm. Wasser.
 II. 0·2325 Grm. gaben 0·3934 Grm. Kohlensäure und 0·0960 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_{26}N_2 + 2C_6H_5(NO_2)_3O$
	I	II	
C	46·07	46·1	46·01
H	4·67	4·58	4·45

Darstellung der Ammoniumbase aus Diäthylparaphenylen- diamin.

War die oben angeführte Ansicht über die Constitution der Ammoniumbase richtig, so sollte dieselbe durch Methylierung des Diäthylphenyldiamins unter gleichzeitiger Anlagerung zweier Moleküle Jodmethyl erhalten werden können. Dieses letztere musste zunächst in das noch nicht dargestellte Dimethyldiäthylphenyldiamin übergeführt werden, zu diesem Zwecke wurde das Diaethylphenyldiamin mit Holzgeist und Salzsäure auf 200° C. erhitzt (10 Grm. Base mit 8 Grm. Holzgeist und 8 Grm. Salzsäure).

Der flüssige Röhreninhalt wird mit Kalilauge gefällt, das sich abscheidende Öl getrocknet und fractionirt.

Der bei 263—65 siedende Antheil erwies sich als die gewünschte Base.

0·1417 Grm. gaben 0·3875 Grm. Kohlensäure und 0·135 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4 \begin{cases} N(C_1H_5)_2 \\ N(CH_3)_2 \end{cases}$
C.	74·57	75·00
H	10·57	10·41

Dieselbe erhält man als schwach gelb gefärbtes Öl, welches sich an der Luft bräunt und wie die übrigen Derivate des Paraphenyldiamins gegen Oxydationsmittel ein sehr characteristisches Verhalten zeigt. Mit Kupfersulfat, Kaliumchromat, Jod, Chlorkalklösung etc. erhält man eine tiefblaue Färbung.

Als wir nun dieses Dimethyldiäthylphenyldiamin neuerdings mit Jodmethyl in der Wärme behandelten, erhielten wir ein in kleinen Nadelchen krystallisirendes Jodid. Dasselbe erwies sich nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Weingeist als Tetramethyldiäthylparaphenylenammoniumjodid

I. 0·3070 Grm. gaben 0·3012 Grm. Jodsilber.

II. 0·3110 „ „ 0·3066 „ „

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_{26}N_2J_2$
	I	II	J . . .
J	53·19	53·15	53·30

Mit Silberoxyd erhielten wir hieraus die identische Ammoniumbase, deren Platin und pikrinsaures Salz wir untersuchten.

Chloroplatinat. I. 0·3028 Grm. gaben beim Glühen 0·0934 Grm. Pt.

II. 0·297 Grm. gaben beim Glühen 0·0918 Grm. Pt.

	Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_{26}N_2 + PtCl_6$
	I	II	30·88
Pt.	30·84	30·91	

Pikrat. 0·2122 Grm. gaben 0·3583 Grm. Kohlensäure und 0·0778 Grm. H_2O .

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{26}N_2 + 2C_6H_5(NO_2)_3O$
C.	46·02	46·01
H	4·07	4·45

Oxydation des Diäthylanilinazyline.

Die Azyline sind gegen schwache Oxydationsmittel sehr beständig, an der Luft verändern sie sich selbst, über ihren Schmelzpunkt. erhitzt beinahe gar nicht. Kaliumpermanganat wirkt in alkalischer Lösung langsam, in saurerer hingegen heftig ein. Chromsäure, Braunstein und Schwefelsäure, sowie Bleisuperoxyd bewirken stürmische Reaction.

Zu 10 Grm. des Azyline, welches in Wasser suspendirt war, wurde langsam eine Lösung von bekannten Mengen Kaliumpermanganat zufließen gelassen, wobei die Farbe der Flüssigkeit verschwindet. Da die Reaction bald träge wurde, musste sie durch Erwärmen unterstützt werden.

Nach Verlauf von zwei Tagen hatte man 60 Grm. Permanganat verbraucht, wo dann die klare Lösung roth gefärbt war.

Nachdem die abfiltrirte Flüssigkeit, welche stark alkalisch reagirte, und kohlen-saures, essigsäures, sowie oxalsaures Kalium und freies Ammon enthielt, auf dem Wasserbade eingeeengt war, wurde ein aliquoter Theil desselben mit Phosphorsäure destillirt. Das stark sauer reagirende Destillat wurde nach der Neutralisation mit NH_3 mit Silbernitrat gefällt und der Niederschlag, silberglänzende Blättchen erwies sich bei der Analyse als Silberacetat.

0·3035 Grm. gaben geglüht 0·1955 Grm. Silber.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $\text{C}_2\text{H}_3\text{AgO}_2$
Ag 64·4	64·67

Der Nachweis der Äthylgruppe ist durch jenen der Essigsäure, welche sich hierbei in beträchtlicher Menge bildet, als erbracht anzusehen.

Die Oxalsäure wurde durch die Analysen des Silber- wie Calciumoxalates identificirt. Das erstere zeigte beim Glühen die für dasselbe so sehr charakteristische explosive Eigenschaft.

Silberoxalat. 0·303 gaben 0·2857 Grm. ClAg .

Gefunden	Berechnet für $C_2O_4Ag_2$
A 70·83	71·05

Calciumoxalat. 0·3234 gaben, heftig wiederholt geglüht, 0·124 Grm. Ätzkalk.

Gefunden	Berechnet für C_2O_4Ca
CaO 38·34	38·36

Verwendet man als Oxydationsmittel Chromsäure oder ein Gemenge von Kaliumbichromat und Schwefelsäure, so bilden sich unter Schäumen und eigenthümlichem, dem Chlor ähnlichen Geruche kleine, gelbe mit Wasserdampf leicht flüchtige, in Äther lösliche Nadeln, die wahrscheinlich Chinon sind. Ihre Ansbeute ist aber eine spärliche.

Verhalten des Diäthylanilinazylin's gegen Salpetersäure.

Trägt man in stark abgekühlte, rothe Salpetersäure, von 1·5 Dichte, langsam das Azylin ein, so löst sich dieses auf und man erhält beim Verdünnen der Lösung mit Wasser rothe, glänzende Nadeln mit braunen unerquicklichen Nebenproducten verunreinigt. Ihre Analyse zeigte, dass hier das Dinitroderivat des Diäthylanilins entstanden sei.

Viel leichter und bei weit besserer Ausbeute erfolgt dieselbe Reaction, wenn man gewöhnliches Salpetersäurehydrat in eine eisessigsäure, gut gekühlte Azylinlösung einträgt, man fällt mit Wasser und krystallisirt aus Alkohol. Man erhält orangerothe Nadeln. Schmelzpunkt $80^\circ C.$, die leicht löslich in heissem Alkohol, Benzin, Äther, schwer dagegen von Ligroin aufgenommen werden.

I. 0·1763 Grm. gaben 0·325 Grm. CO_2 und 0·0899 Grm. Wasser.

II. 0·2248 Grm. gaben 0·4131 Grm. CO_2 und 0·1153 Grm. Wasser.

0·1555 Grm. gaben bei $30^\circ C.$ und 745 Mm. Barometerstand 25·5 CC. Stickstoff.

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II. ¹	$C_6H_3(NO_2)_2(C_2H_5)_2N$
C	50·23	50·11	50·26
H	5·66	5·69	5·44
N	17·45	—	17·60

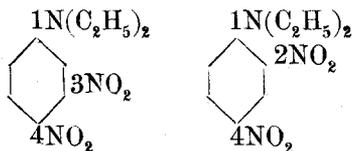
Platinsalz. Fällt man eine stark salzsaure Lösung des Dinitrodiäthylanilins mit Platinechlorid, so erhält man einen lichtgelben krystallinischen Niederschlag, der mit concentrirter Salzsäure gewaschen wurde.

0·239 Grm. gaben geglüht 0·0523 Grm. Platin.

Gefunden	Berechnet für
	$[C_6H_3(NO_2)_2(C_2H_5)_2NHCl]_2 + PtCl_4$
Pt 21·88 ⁰ / ₀	21·9

Ist nun dieses Dinitrodiäthylanilin identisch mit einem schon bekannten Nitroproduct und welche Stellungen nehmen die beiden NO_2 Gruppen ein?

Nachdem wir bereits früher bei der Einwirkung der salpetrigen Säure bewiesen haben, dass dem Azylinstickstoff die Parastellung zukommt, und man, ohne gewagte Hypothesen zu machen, annehmen kann, dass die durch Oxydation entstandene Nitrogruppe dieselbe Stellung beibehält, so waren nur zwei Isomere möglich, als 1, 3, 4 und 1, 2, 4.



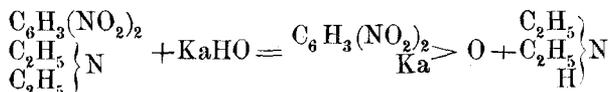
P. von Romburgh hat vor einiger Zeit ein solches bei 80° schmelzendes Dinitrodiäthylanilin beschrieben².

Derselbe stellte es dar durch Einwirkung von 3 Vol. rother Salpetersäure (1·48) auf 1 Vol. Diäthylanilin in 2 Vol. concen-

¹ Dieses Präparat war, wie aus Folgendem ersichtlich wird, durch Nitriren von Diäthylanilin bereitet worden.

² Ber. d. deutsch. chem. Ges. 16. 1496, 1376.

trirter Schwefelsäure gelöst. Wir haben dieses so bereitete Nitroproduct mit jenem aus Azylin dargestellten verglichen. Wir fanden Schmelzpunkt-Verhalten gegen Kali vollkommen gleich bei beiden Präparaten. Nach Romburgh's Erfahrungen spaltet sich durch kochende Lauge das Dinitroderivat:



in Dinitrophenol und Diäthylamin. Wir haben nun das aus Azylin dargestellte Präparat einer gleichen Behandlung unterworfen. Nur sehr contrirte Lauge zersetzt dieses unter Bräunung; gleichzeitig entweicht ein Gemenge von Ammoniak und Diäthylamin, gleichgiltig, ob man von einem aus Diäthylanilin oder Azylin bereiteten Dinitroproduct ausgeht. Ebenso bildet in beiden Fällen der Rückstand eine dunkle, durch Harz verunreinigte, schwer fassbare Masse. Die hierbei entweichenden, stark alkalisch reagirenden Dämpfe wurden von verdünnter Salzsäure absorbirt, zur Trockne eingengt, mit Platinechlorid ausgefällt, der Niederschlag aus sehr viel heissem Wasser umkrystallisirt.

Wir erhielten eine schöne Krystallisation, die sich als Platinsalmiak erwies.

I. 0·3005 gaben geglüht 0·131 Grm. Platin.

II. 0·451 „ „ 0·1977 Grm. Platin.

Gefunden		Berechnet für
I ¹	II ²	(NH ₄ Cl) ₂ +PtCl ₄
Pt. 43·6	43·83	43·82

In der Mutterlauge befand sich ein weit löslicheres Platinsalz, welches, organischer Natur, mit Natronlauge gekocht, ein brennbares Gas lieferte.

I. 0·3094 Grm. gaben geglüht 0·1072 Grm. Platin.

II. 0·2486 „ „ „ 0·0861 „ „

¹ Aus Diäthylanilin bereitet.

² Aus Azylin dargestellt.

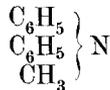
Gefunden		Berechnet für
I ¹	II ²	$\left[\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{H} \end{array} \right] \text{NHCl} \Big]_2 + \text{PtCl}_4$
Pt.	34·64 34·64	35·0

Da nun nach Romburgh das bei dieser Reaction entstehende Dinitrophenol, das gewöhnliche ist (1, 2, 4), Schmelzpunkt 113—14° C., so muss die Stellung der Nitrogruppen im entsprechenden Anilinderivat ebenfalls mit 1, 2; 4 bezeichnet werden.

Azyline der tertiären Diphenylamine.

Das zu diesem Zweck nothwendige Methyl- und Äthylderivat wurden nach der Methode von Girard dargestellt. Nachdem man Diphenylamin mit der entsprechenden Menge des Alkyljodids und Alkohol erhitzt hatte, wurde der feste Röhreninhalt mit Kalilauge versetzt, die sich als Öl ausscheidende Base, mit etwas unverändertem Diäthylamin gemengt, abgehoben, dieses Gemenge mit concentrirter Salzsäure behandelt, wodurch das Diphenylamin zurückbleibt, während die tertiäre Base im Filtrate mit Kalilauge gefällt wird.

Die so dargestellte Methylverbindung



zeigt den bekannten Siedepunkt 282° C., während die analoge Äthylverbindung constant bei 285—87° C. anstatt, wie allgemein angegeben wird, bei 295—97° C. überging.

Leitet man Stickoxyd durch eine alkoholische Lösung eines solchen tertiären Diphenylamins, so färbt sich der Alkohol bald braunroth, nach längerer Zeit erfolgt eine krystallinische Ausscheidung des Azylins, hierauf oder vielmehr gleichzeitig, die

¹ Aus Diäthylanilin bereitet.

² Aus Azylin dargestellt.

Bildung von farbigen, secundären Nebenproducten, welche die Ausbeute an Azylin sehr beeinträchtigen.

Die Azyline dieser Reihe sind schwach basische Körper bilden keine Salze oder Doppelverbindungen, mit Salzsäure entsteht eine blauviolette, mit Essigsäure eine grüne Färbung, welche Reactionen einen grossen Grad von Empfindlichkeit besitzen.

Methyldiphenylaminazylin.

Gelbe Krystalle, die unzersetzt bei 150° C. schmelzen, in kalten Alkohol sehr schwer, dagegen in Chloroform und Benzol leicht löslich sind.

0·1955 Grm. gaben 0·5701 Grm. Kohlensäure und 0·1095 Grm. Wasser.

0·1577 Grm. gaben bei 30° C. und 745 Mm. Barometerstand 21·5 Cm. Stickstoff.

In 100 Theilen:

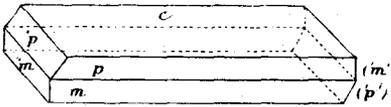
Gefunden	Berechnet für $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \left\{ \text{NN} \right\} \left\{ \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{array} \right. \\ \text{CH}_3 \end{array}$
C 79·51	79·52
H 6·22	6·12
N 14·50	14·28

Äthyldiphenylaminazylin.

Dasselbe scheidet sich in rothen Krystallen aus einer alkoholischen Lösung aus, dieselben schmelzen unzersetzt bei 178° C. Herr F. Schorschmidt, der die Messung desselben im mineralogischen Museum des Herrn Prof. Schrauf vorgenommen, theilt mir hierüber Folgendes mit:

Die Substanz liegt in 4—8 Mm. grossen röthlichbraunen Krystallen vor, die nach der Basisfläche tafelförmig entwickelt sind und gut ausgebildete Flächen mit genau messbaren Winkeln aufweisen. Der Charakter derselben ist monosymmetrisch; die einfache Form ist eine Combination von der tafelförmigen Basisfläche $c(oos)$ einer Hemipyramide $p(111)$ und dem Prisma $m(110)$ und dessen Gegenflächen. Das Axenverhältniss ist $a : b : c = 0·206106 : 1 : 1·1826$ $\gamma = 92^\circ 29' 30''$.

	Beobachtet	Gerechnet
<i>cp</i> ..	52° 16' 7"	—
<i>cm</i> ..	88° 53' 40"	—
' <i>m</i> : <i>m</i> ..	127° 27' 30"	—
001 : 101..	—	29° 14' 9"
100 : 001..	—	87° 30' 10"
101 : 111..	—	45° 11' 22"
' <i>p</i> : <i>p</i> ..	90° 18'	90° 22' 44"



Die einzelnen Individuen erscheinen im Mikroskope mit kleineren Kryställchen besetzt die gut zur Entwicklung gekommen sind. Die Doppelbrechung ist sehr stark, in

Folge dessen bekommt man von je ein unterseits anklebendes Kryställchen wie beim Kalkspath in zwei Bildern zu sehen, die verschieden gefärbt sind. Die Axen treten an der Basisfläche nicht aus. Schwingungen parallel der Symmetrieebene rufen einen braunen (Radde 3 Zinnober *k*), solche parallel zur Orthoaxe einen hell gelben (Radde 6 Orange 2 Übergang nach Gelb *s*) Farbenton hervor.

Analysen. 0·1607 Grm. gaben 0·4704 Grm. Kohlensäure und 0·1003 Grm. Wasser.

0·1537 Grm. gaben bei 29° C. und 743 Mm. Barometerstand 19 CC. Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$C_6H_4N=NC_6H_4$
		$C_6H_5\} NN \{C_6H_5$
		$C_2H_5\} \{C_2H_5$
C	79·83	80·0
H	7·11	6·66
N	13·1	3·4