0,178 g Substanz gaben 0,5271 CO₂ und 0,1031 H₂O.

0,1649 g " " 13,5 cbcm Stickstoff bei 14° und 749 mm Druck.

	Berechnet für C ₂₀ H ₁₈ N ₂ O	Gefunden
C	79,5	80,3
H	6,0	6,4
N	9,3	9,5.

p-Nitrobenzylidenphenyltolylamin. — Gleiche Molecule *p*-Nitrobenzaldehyd und Amidophenyltolylamin werden in absolutem Alkohol gelöst und 1 bis 2 Stunden gekocht. Beim Abkühlen scheidet sich das neue Product in schönen rothen, goldschillernden Nadeln ab, die nach nochmaligem UmkrySTALLISIREN aus Alkohol analysenrein sind und bei 130° schmelzen.

0,1274 g gaben 0,3375 CO₂ und 0,0612 H₂O.

0,1389 g " 16 cbcm Stickstoff bei 16° und 739 mm Druck.

	Berechnet für C ₂₀ H ₁₇ N ₂ O ₂	Gefunden
C	72,5	72,25
H	5,13	5,33
N	12,7	13,05.

4) Ueber das Paraxylidin*);

von Ludwig Pflug.

Das zu den folgenden Versuchen verwendete Paraxylidin wurde nach der schönen Methode von L. Limpach**) aus technischem Xylidin dargestellt. Zur Charakteristik desselben wurden noch die folgenden Verbindungen gewonnen :

Formyl-p-Xylidin. — Durch Kochen von 3 Th. Xylidin mit 1 Th. concentrirter Ameisensäure leicht zu erhaltender Körper. Nach dem Erkalten scheidet sich die Formylverbin-

*) Aus dessen Dissertationsschrift.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20, Referate, 608.

ung krystallinisch ab. Sie krystallisirt aus Wasser in langen, weissen Nadeln, welche sich leicht etwas röthlich färben und bei 111 bis 112° schmelzen.

0,256 g gaben 0,68 CO₂ und 0,17 H₂O.

0,171 g „ 14,9 cbcm Stickstoff bei 22° und 740 mm Druck.

	Berechnet für C ₉ H ₁₁ NO	Gefunden
C	72,4	72,4
H	7,4	7,4
N	9,4	9,6.

Benzoyl-p-Xylidin. — Aus Benzoylchlorid und p-Xylidin, welche heftig aufeinander einwirken, gewonnen, bildet diese Substanz nach öfterem Umkrystallisiren aus Alkohol weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 140°.

0,224 g Substanz gaben 0,6555 CO₂ und 0,1375 H₂O.

0,185 g „ „ 10,5 cbcm Stickstoff bei 20° und 744 mm Druck.

	Berechnet für C ₁₅ H ₁₆ NO	Gefunden
C	80,0	79,9
H	6,66	6,8
N	6,2	6,4.

Benzyliden-p-Xylidin, C₆H₅CH=N . C₆H₃(CH₃)₂. — Erwärmt man gleiche Molecule Bittermandelöl und p-Xyliin einige Zeit auf dem Wasserbade, so scheidet sich beim Erkalten eine krystallinische Masse ab, die man gut zwischen Fließpapier abpfeßt und dann aus Alkohol krystallisirt. Man erhält schwach gelb gefärbte Blättchen vom Schmelzpunkt 101 bis 102°. Durch Kochen mit Säuren wird die Verbindung leicht wieder in ihre Componenten gespalten.

0,2801 g gaben 17 cbcm Stickstoff bei 20° und 740 mm Druck.

	Berechnet für C ₁₅ H ₁₅ N	Gefunden
C	6,7	6,75.

Benzyl-p-Xylidin, C₆H₅CH₂ . NH . C₆H₃(CH₃)₂, wird durch Reduction der vorherigen Verbindung mit Natriumamalgam

in absoluter Alkohollösung gewonnen. Es bildet ein hellgelbes Oel, welches bei 320 bis 325° unzersetzt destillirt. Die Benzylverbindung ist eine schwache Base und bildet ein in schönen weissen Nadeln krystallisirendes Hydrochlorat, welches in Wasser leicht löslich ist. Durch salpetrigsaures Natron wird daraus ein Nitrosamin als gelbes Oel abgeschieden, welches sehr schön die Liebermann'sche Reaction zeigt.

0,699 g gaben 42 cbcm Stickstoff bei 17° und 750 mm Druck.

0,301 g „ 0,94 CO₂ und 0,225 H₂O.

	Berechnet für C ₁₅ H ₁₇ N	Gefunden
C	85,3	85,2
H	8,1	8,1
N	6,6	6,9.

m-Nitrobenzylidenxyloidin. — Dasselbe wird leicht durch Erwärmen von 1 Mol. Metanitrobenzaldehyd mit 1 Mol. p-Xylidin auf dem Wasserbade gewonnen, krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 126°. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether und Ligroin. Verdünnte Säuren spalten die Substanz in ihre Componenten.

Dianilido-p-Xylochinon. — Das p-Xylochinon wurde nach der von Schniter*) angegebenen Methode aus dem p-Xylidin gewonnen. Die Ausbeute war jedoch keine besonders gute. Die Eigenschaften stimmten mit nach den andern bekannten Methoden dargestellten Producten überein; den Schmelzpunkt fand ich bei 125°. Die Einwirkung von Anilin auf diese Substanz bot ein gewisses Interesse für die Constitution der Chinonanilide überhaupt. Für das Chinon-dianilid waren zur Zeit, als ich diese Versuche anstellte, noch zwei Formeln möglich :

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 2282.

Um diese Frage zu entscheiden, schien das p-Xylochinon das richtige Mittel zu sein. Würde die erstere Formel die richtige sein, so hätte man aus p-Xylochinon nur ein Monanilid erwarten müssen. Es entsteht aber thatsächlich ein Dianilid von folgender Formel :

Man konnte daraus mit Recht den Schlufs ziehen, dafs das Chinonanilid ebenfalls die analoge Constitution besitzen müsse. Dies ist ja später durch Nietzki und Schmidt*) bestätigt worden.

Das Dianilidoxylchinon wird in derselben Weise wie Chinonanilid gewonnen. Es krystallisirt aus heifsem Alkohol in gelbbraunen Nadeln vom Schmelzpunkt 264°. Die Verbindung ist nicht so schwierig in Lösung zu bringen als das Chinondianilid, welches bekanntlich fast nur in Anilin und Phenol und ähnlichen Substanzen löslich ist.

0,2074 g gaben 0,574 CO₂ und 0,1004 H₂O.

0,1585 g „ 12,25 cbcm Stickstoff bei 15° und 741 mm Druck.

	Berechnet für C ₂₀ H ₁₈ N ₂ O ₂	Gefunden
C	75,47	75,5
H	5,66	5,4
N	8,8	8,8.

Monomethyl-p-Xylidin. — Nach dem von Aimé Pictet und P. Crépieux**) für die Darstellung von Alkylformaniliden

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 1655.

) Daselbst **21, 1106.

angegebenen Verfahren gelangt man leicht zum Methylxylidin, wenn man 100 g Formylxylidin mit einer Lösung von 33 g KOH in 600 g Alkohol zusammenbringt und circa 120 g Jodmethyl zusetzt. Die Reaction wird durch gelindes Erwärmen am Rückflusskühler während 2 Stunden beendet. Man filtrirt das Jodkalium ab, entfernt den Alkohol durch Destillation und erhitzt nun einige Stunden mit concentrirter Salzsäure zum Sieden. Das Monomethyl-p-xylidin ist ein gelbliches Oel, welches zwischen 225 bis 227° bei 735 mm Druck siedet und das spezifische Gewicht 0,962 besitzt. Dasselbe destillirt auch leicht mit Wasserdampf. 100 g Formanilid gaben 80 g Methylxylidin.

p-Methylxylylnitrosamin. — Löst man 60 g Methylxylidin in verdünnter Schwefelsäure und 500 cbcm Wasser und trägt unter Kühlung mit Eis 30 g Natriumnitrit in concentrirter Lösung allmählich ein, so wird sofort ein rothgelbes Oel abgeschieden, welches man zweckmäfsig rasch mit Aether auszieht. Das mittelst Chlorcalcium getrocknete Oel gab folgende Zahlen :

0,221 g gaben 0,53 CO₂ und 0,1465 H₂O.

0,339 g „ 53 cbcm Stickstoff bei 739 mm Druck und 21°.

	Berechnet für C ₉ H ₁₂ N ₂ O	Gefunden
C	65,85	65,4
H	7,32	7,37
N	17,07	17,3.

p-Nitroso-p-Methylxylidin.

Zur Darstellung dieser der vorhergehenden isomeren Verbindung wird das getrocknete Nitrosamin in absolutem Aether gelöst, dann sehr vorsichtig und unter guter Kühlung mit Eis 1 Thl. alkoholischer Salzsäure zugesetzt. Die dunkelgelbgefärbte Lösung scheidet nach längerem Stehen gelbe Nadeln des salzsauren Salzes der Nitrosobase ab. Die Nadeln

werden abfiltrirt, dann in Wasser gelöst und vorsichtig mit Ammoniak die Base gefällt. Dieselbe bildet ein grünes krystallinisches Pulver, welches durch Umkrystallisiren aus Benzol oder absolutem Alkohol in schönen grünen Nadeln mit bläulichem Reflex erhalten wird. Der Schmelzpunkt wurde bei 164° beobachtet. Die Ausbeute war nicht gröfser als die Hälfte der theoretischen.

0,116 g Substanz gaben 0,2795 CO_2 und 0,077 H_2O .

0,1176 g „ „ 18 cbcm Stickstoff bei 17° und 744 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$	Gefunden
C	65,85	65,7
H	7,32	7,4
N	17,07	17,4

Das p-Nitroso-p-Methylxylylidin verhält sich in seinen Reactionen den übrigen Nitrosobasen durchaus analog. Durch siedende Natronlauge erhält man Monomethylamin und p-Nitrosoxylenol; durch Zinn und Salzsäure entsteht *Methylxylylendiamin*,

Man erhält dieses Diamin genau in derselben Weise wie Amidodimethylanilin aus Nitrosodimethylanilin. Die Base krystallisirt in fast weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 83° , ist in Aether und Alkohol leicht, in Wasser schwerlöslich. Sie färbt sich in feuchtem Zustande leicht dunkel. Ihre Salze krystallisiren in farblosen Krystallen, färben sich jedoch in Folge ihrer Unbeständigkeit an der Luft etwas blau. Das salzsaure Salz krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln, Eisenchlorid färbt die Lösung tief violett bis blau.

Das Zinndoppelsalz bildet ebenfalls weisse Nadeln.

Bei der Analyse der Base wurden folgende Daten gewonnen :

0,2515 g gaben 0,661 CO₂ und 0,214 H₂O.

0,167 g „ 27,5 cbcm Stickstoff bei 18° und 743 mm Druck.

	Berechnet für C ₉ H ₁₄ N ₂	Gefunden
C	72,0	71,7
H	9,3	9,45
N	18,66	18,6.

Paranitrosoxylenol. — Dieser Körper wird in derselben Weise gewonnen, wie das Nitrosophenol aus Nitrosodimethylanilin *). Auch zeigt das Nitrosoxylenol die Eigenschaften der Nitrosophenole. Es löst sich leicht in Ammoniak und verdünnten Alkalien mit rother Farbe, in Aether und Alkohol mit schwach grüngelber Farbe. Die Substanz krystallisirt in gelblichweißen flachen Prismen und schmilzt bei 165°. Der Analyse gemäß kommt ihm die Formel C₈H₉NO₂ zu. Die Constitutionsformel ist die folgende :

0,245 g gaben 0,5715 CO₂ und 0,1355 H₂O.

0,222 g „ 17,8 cbcm Stickstoff bei 18° und 750 mm Druck.

	Berechnet für C ₈ H ₉ NO ₂	Gefunden
C	63,57	63,6
H	5,96	6,1
N	9,27	9,14.

p-Nitrosoxylylidin,

Wie O. Fischer und E. Hepp zeigten **), geht Nitrosophenol beim Erhitzen mit Salmiak und essigsauerm Ammoniak

*) ter Meer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **8**, 622.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20, 2474 und **21**, 684.

in Nitrosoanilin über. In derselben Weise entsteht aus p-Nitrosoxylenol das Nitrosoxylylidin, welches aus Aether oder Benzol in schönen grünen Nadeln vom Schmelzpunkt 169° krystallisirt. Die Nitrosobase ist schwerlöslich in Wasser und wird durch Kochen mit Natronlauge leicht wieder in Ammoniak und Nitrosoxylenol zerlegt.

I. 0,115 g gaben 0,270 CO₂ und 0,071 H₂O.

II. 0,13 g „ 21,1 cbcm Stickstoff bei 16° und 753 mm Druck.

	Berechnet für C ₈ H ₁₀ N ₂ O	Gefunden
C	64,0	64,0
H	6,66	6,86
N	18,6	18,75.

p-Xylochinondioxim,

Wie Nietzki und Kehrman n *) zeigten, liefert Nitrosophenol (Chinonoxim) bei längerem Stehen mit salzsaurem Hydroxylamin das Chinondioxim. O. Fischer und E. Hepp **) fanden dann, daß diese Chinondioxime sich auch aus den Nitrosobasen mit Hydroxylamin bilden. Das p-Nitrosomethylxylylidin zeigt ein analoges Verhalten. 2 g der Nitrosobase wurden in Alkohol gelöst, darauf 3 g salzsaures Hydroxylamin in concentrirter wässriger Lösung zugesetzt und nun kalt einige Tage die Mischung sich selbst überlassen. Die zuerst grüne Lösung wird nach und nach hellgelb und scheidet durch Wasser das Dioxim als gelben Niederschlag ab. Dieses Oxim ist in beinahe allen Lösungsmitteln mit Ausnahme der Alkalien schwerlöslich. Durch Auflösen in großen Mengen siedenden

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 613 und **21**, 428.

) Daselbst **21, 685.

Alkohols, Schütteln mit Thierkohle und langsames Auskrystallisiren erhält man feine gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 254°.

I. 0,2095 g gaben 0,4455 CO₂ und 0,116 H₂O.

II. 0,2225 g „ 32,5 cbcm N bei 14° und 744 mm Druck.

	Berechnet für C ₈ H ₁₀ N ₂ O ₃	Gefunden
C	57,83	57,99
H	6,00	6,2
N	16,87	16,8.

*Dinitrosoxylo*l wird nach dem Verfahren von Nietzki und Kehrman n leicht gewonnen, wenn man das p-Xylochinondioxim in Natronlauge löst und Ferricyankaliumlösung zusetzt. Es bildet einen gelben schwerlöslichen Niederschlag, der bei circa 250° schmilzt und sich in Alkalien nicht löst.

0,224 g Substanz gaben 34 cbcm N bei 18° und 750 mm Druck.

	Berechnet für C ₈ H ₈ N ₂ O ₃	Gefunden
	17,08	17,29.

Durch Kochen des Xylochinondioxims in alkalischer Lösung mit Ferricyankalium wird ein dunkelorangefarbiger Niederschlag gebildet, der außerordentlich schwerlöslich ist. Dieser Körper dürfte wohl *Dinitrosoxylo*l sein.

5) Ueber Monomethyl-o-anisidin;

von Th. T. Best.

Zur Darstellung des Monomethyl-o-anisidins wurde im Allgemeinen die Methode von Paul Hepp *) befolgt.

100 Th. o-Anisidin **) wurden mit 45 Th. Essigsäureanhydrid drei bis vier Stunden lang gekocht und das Product fractionirt.

Der bei 304° übergehende Theil besteht aus reinem Acet-o-anisidin ***).

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **10**, 327.

) Brunck, Z. f. Chemie 1867, 205. Mühlhäuser, diese Annalen **207, 236.

***) Diese Annalen **207**, 236.