annimmt, daß bei der Reduction des Diphtalyls und Hydrodiphtalyls die Ueberführung der Dioxydibenzoyldiorthocarbonsäure in Hydroxydiphtalylsäure unter den eingehaltenen Bedingungen keine vollständige war.

Die vorstehenden Untersuchungen dürften geeignet sein, auch über die Lactonnatur des Hydrodiphtalyls keinen Zweifel aufkommen zu lassen.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

(Eingelaufen den 8. August 1887.)

1) Ueber p-Nitrosodiphenylamin; von *Massuo Ikuta* (aus Japan).

Wie O. Fischer und E. Hepp*) gefunden haben, verwandeln sich die Nitrosamine der aromatischen secundären Basen unter dem Einfluß von alkoholischer Salzsäure in p-Nitrosobasen, z. B. :

gibt :

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 2991 und **20**, 1247.

Diese Reaction scheint von allgemeiner Anwendbarkeit zu sein. Es wurden bisher zahlreiche aromatische Nitrosamine der Einwirkung von alkoholischer Salzsäure unterworfen, und in allen Fällen die Nitrosamine, bei welchen die p-Stellung zum Stickstoff nicht substituirt ist, in Nitrosobasen verwandelt.

Die Reaction wurde bisher studirt bei folgenden Nitrosaminen :

Phenylmethyl-nitrosamin,
Phenyläthyl-nitrosamin,
Monomethyl } orthotoluidine,
Monoäthyl }
meta-Chlor } monomethylanilin,
meta-Brom }
Diphenylamin,
Chlordiphenylamin,

sowie bei den secundären Basen, welche sich von α - und β -Naphtylaminen ableiten.

Das Verhalten dieser Substanzen erinnert an das von Baeyer und Caro entdeckte Nitrosodimethylanilin, wie dies bereits von O. Fischer und E. Hepp hervorgehoben ist.

Mit Kali- oder Natronlauge spalten sich diese Basen in primäre fette Amine und in Nitrosophenol oder dessen Substitutionsproducte oder Homologe.

Durch Oxydation entstehen Nitrokörper.

Durch Reductionsmittel entstehen Diaminbasen vom Typus des Monomethyl-p-phenylendiamins.

Die Reaction verläuft bei allen secundären Aminen mit Ausnahme der secundären Basen des β -Naphtylamins in derselben Weise. Bei letzterem tritt die Nitrosogrupe zur Amingruppe in die Orthostellung, z. B. β -Naphtyläthylnitrosamin mit alkoholischer Salzsäure in der Kälte behandelt giebt Nitroso- β -naphtyläthylamin :

β -Naphtyläthylnitrosamin Nitroso- β -naphtyläthylamin.

Diese prächtig krystallisirende Base zeigt das Verhalten der Orthoverbindungen, indem dieselbe unter dem Einfluss wasserentziehender Mittel in eine Anhydrobase übergeht von folgender Constitution :

Aethenylaphtylendiamin *).

Von diesen Nitrosobasen besitzt insbesondere das p-Nitrosodiphenylamin ein hervorragendes Interesse, weil dasselbe durch Erhitzen mit Anilin Azophenin giebt und außerdem blaue Farbstoffe der Indulingruppe.

Diese Substanz ist bereits kurz beschrieben in den Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 1253. Auf Veranlassung der Herren O. Fischer und E. Hepp habe ich diese Substanz genauer untersucht; in Folgendem theile ich die gewonnenen Resultate mit.

p-Nitrosodiphenylamin.

Diese Substanz bildet, aus Benzol krystallisirt, grüne Tafeln mit bläulichem Reflex. Die Krystalle lassen sich zu einem gelblich-braunen Pulver zerreiben. Löst man die Substanz in Alkohol und verdünnt bis zur beginnenden Trübung mit

*) Siehe O. Fischer und E. Hepp, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 1250.

Wasser, so scheidet sich das *p*-Nitrosodiphenylamin in stahl-blauen Prismen oder flachen Tafeln ab.

Dasselbe löst sich leicht in Holzgeist und Alkohol, sowie in Chloroform, Benzol und Eisessig mit brauner Farbe, in Aether mit grünlicher Farbe, in concentrirter Schwefelsäure mit rother, durch Erwärmen violett werdender Farbe, in Wasser und in Ligroin löst sich die Nitrosobase nur wenig auf und ertheilt diesen Lösungsmitteln eine gelbliche Färbung. Schmelzpunkt 143°.

In concentrirter Natron- oder Kalilauge löst sich das *p*-Nitrosodiphenylamin auf; es bildet dabei Salze, welche durch Einleiten von Kohlensäure wiederum zersetzt werden. Diese Alkalisalze erhält man in Form von röthlichbraunen Niederschlägen am besten durch Auflösen der Substanz in Alkohol und Versetzen mit einer alkoholischen Lösung von Natrium oder Kaliumhydrat.

Auf der Bildung dieser Salze beruht auch ein ausgezeichnetes Verfahren zur Reindarstellung des *p*-Nitrosodiphenylamins. Das rohe salzsaure Salz z. B. wurde in Natronlauge (1. NaOH in 2 Wasser) gelöst, von schmierigen Substanzen abfiltrirt und nun durch Einleiten von Kohlensäure das reine *p*-Nitrosodiphenylamin gefällt.

Die Salze mit Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure sind gelbroth gefärbt, dieselben werden durch Wärme leicht in ihre Componenten gespalten.

Das Pikrat in ätherischer Lösung erhalten bildet gelblich-rothe Krystalle, die sich durch Alkohol und Aether beim Kochen zersetzen. Ueberhaupt sind diese Salze in Folge ihrer Zersetzlichkeit nur schwierig rein darzustellen, so dafs von einer Analyse derselben Abstand genommen wurde. Nur das *salzsaure* Salz ist von O. Fischer und E. Hepp a. a. O. analysirt worden.

p-Nitrosodiphenylacetylamin.

Löst man die Nitrosobase in Essigsäureanhydrid auf, so findet schon in der Kälte eine lebhafte Einwirkung statt. Nach kurzem Schütteln oder gelindem Erwärmen auf dem Wasserbad ist die Reaction vollendet, und hat sich eine Acetylverbindung gebildet, welche sich durch Wasser als eine dunkel gefärbte Masse abscheiden läßt.

Zur Reindarstellung extrahirt man mit heißem Ligroin. Die rothgefärbte Lösung wird zur Befreiung von anhaftender Essigsäure mit Soda geschüttelt, worauf man die Ligroinlösung der freiwilligen Verdunstung überläßt. Es scheiden sich allmählich rothe prismatische Krystalle aus, welche nochmals aus Ligroin umkrystallisirt werden und dann constant bei 96 bis 97° ohne Zersetzung schmelzen.

Die Acetylverbindung löst sich leicht in Aether, Alkohol und Benzol, etwas schwerer in Ligroin und sehr wenig in Wasser. Zur Analyse wurde die Substanz im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,1605 g gaben 0,4106 CO₂ und 0,0749 H₂O.

0,1508 g „ 15,8 cbcm Stickstoff bei 19° und 745 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₆ H ₅ .N(CH ₃ CO).C ₆ H ₄ (NO)	
C	70,00	69,77
H	5,00	5,17
N	11,67	11,73.

p-Nitrosodiphenylnitrosamin.

Diese Verbindung entsteht sehr leicht, wenn man die Nitrosobase in Alkohol löst, dann etwas Salzsäure zusetzt und nun die berechnete Menge an salpetrigsaurem Natron hinzufügt.

Der Proceß verläuft nach folgender Gleichung :

11 Th. *p*-Nitrosodiphenylamin werden in etwa 70 Th. Alkohol und 8 Th. concentrirter Salzsäure gelöst und zu der Lösung in kleinen Portionen 4 Th. salpetrigsaures Natron im 6 fachen Gewicht Wasser gelöst unter sorgfältigem Abkühlen hinzugefügt.

Die Lösung färbt sich dunkelgrün und scheidet zuletzt das gebildete Nitrosamin in gelblichgrünen Blättchen aus. Aus der alkoholischen Mutterlauge fallen noch kleine Mengen der Verbindung aus. Dieselbe wurde getrocknet und aus Aether krystallisirt; sie bildet so schöne gelbgrüne Blättchen, welche bei etwa 98° unter Zersetzung schmelzen. Die Verbindung ist ein wahres Nitrosamin, da sie leicht die eine NO-Gruppe abspaltet und sehr schön mit Phenol und Schwefelsäure die Liebermann'sche Reaction giebt.

Der Körper ist leicht löslich in Benzol, Alkohol, Aether u. s. w., sehr schwer in Wasser.

Die im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz führte zu folgenden Zahlen :

0,2112 g gaben 0,4901 CO₂ und 0,0820 H₂O.

0,1997 g " 0,4605 " 0,0714 "

0,2067 g " 32,0 cbem Stickstoff bei 7° und 746 mm Druck.

	Berechnet für C ₆ H ₅ .N(NO).C ₆ H ₄ (NO)	Gefunden	
		I.	II.
C	63,44	63,30	62,90
H	3,96	4,31	3,97
N	18,50	—	18,43.

Ich hoffte aus diesem Nitrosamin unter Anwendung der Reaction von Fischer und Hepp zum Diparanitrosodiphenylamin zu gelangen. Dies ist aber niemals gelungen, stets spaltete sich NO ab unter Rückbildung von Nitrosodiphenylamin. Nimmt man die von Fischer und Hepp für die Nitrosobasen vorgeschlagenen Constitutionsformeln an, so hat diese Thatsache nichts Auffälliges. Dem *p*-Nitrosodiphenylamin kommt hiernach folgende Coustitutionsformel zu :

Das Nitrosamin ist dann :

Man sieht leicht ein, daß diese Verbindung kein Dipararnitrosoderivat geben kann, da eine Verbindung entstehen müßte, in welcher der Stickstoff siebenwerthig aufträte :

Dies ist aber bisher niemals beobachtet worden.

Verhalten des p-Nitrosodiphenylamins gegen verschiedene Reagentien.

Analog der Spaltung von Nitrosodimethylanilin in alkalischer Lösung, wobei Dimethylamin und Nitrosophenol entsteht, läßt sich auch das Nitrosodiphenylamin in Nitrosophenol und Anilin zerlegen. Nur geht diese Spaltung nicht so leicht vor sich; während Nitrosodimethylanilin mit Natronlauge sich in wenigen Minuten glatt spaltet, tritt diese Zersetzung beim Nitrosodiphenylamin erst nach stundenlangem Kochen mit concentrirter Natronlauge ein.

Ich verfuhr folgendermaßen : Die Nitrosobase wurde mit Natronlauge (1 : 10) so lange gekocht, bis eine Probe nach dem Verdünnen mit Wasser Aether nicht mehr grün färbt. Jetzt wurde mit Wasser verdünnt und das gebildete Anilin übergetrieben.

Letzteres wurde, aufser durch die gewöhnlichen Reactionen, noch dadurch sicher nachgewiesen, dafs ich die fragliche Base mit Schwefelkohlenstoff in Sulfocarbanilid überführte, welches bei 151° schmolz.

Die alkalische Mutterlauge wurde mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt und durch Extraction mit Aether *p*-Nitrosophenol gewonnen, welches den richtigen Zersetzungspunkt zeigte und durch Ueberführung in *p*-Nitrophenol identificirt wurde.

Auch durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure läfst sich das *p*-Nitrosodiphenylamin spalten.

Nach halbstündigem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) konnte ich Anilin nachweisen.

Anders verhält sich die Nitrosobase gegen alkoholisches Kali. Wenn man den Körper mit überschüssigem Kali in alkoholischer Lösung kocht, so wird er bei längerem Kochen kaum verändert, erhitzt man jedoch unter Druck auf 120 bis 150°, so tritt die vollständige Reduction ein und bildet sich *p*-Amidodiphenylamin, welches bei 65° schmilzt. Bekanntlich erhielt Schraube*) bei derselben Reaction aus Nitrosodimethylanilin einen sehr schönen krystallisirten Körper, den derselbe als Tetramethylazoxybenzol betrachtet (Schmelzp. 235°).

Eine analoge Azoxyverbindung konnte ich aus *p*-Nitrosodiphenylamin niemals gewinnen. Entweder blieb die Substanz unverändert, oder es bildete sich *p*-Amidodiphenylamin, welches in farblosen, leicht oxydirbaren Blättchen krystallisirt und trotz des etwas höher gelegenen Schmelzpunkts sich mit dem *p*-Amidodiphenylamin von Nietzki und Witt**) vollkommen identisch erwies.

Viel leichter erhält man das *p*-Amidodiphenylamin durch

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **8**, 619.

) Daselbst **12, 1401.

Reduction der Nitrosobase in saurer Lösung und zwar am besten mit Zinn in salzsaurer Lösung. Fein gepulvertes salzsaures Nitrosodiphenylamin wird in kleinen Portionen in ein kaltes Gemisch von Zinn und Salzsäure eingetragen. Die Base löst sich beim kräftigen Schütteln auf und wird ziemlich rasch entfärbt. Erwärmung ist zu vermeiden, da sonst das Amidodiphenylamin stark gefärbt erhalten wird. Nachdem alles Nitroso-product eingetragen und die Masse vollkommen farblos ist, dampft man etwas ein, worauf sich bei einiger Concentration das in Salzsäure schwer lösliche Zinndoppelsalz abscheidet. Man erhitzt dasselbe so lange, bis alle Salzsäure ausgetrieben ist, löst in warmem Wasser und fällt das Zinn mit Schwefelwasserstoff. Aus dem salzsauren Salz scheidet sich nun mit Sodalösung die Base in weissen Blättchen ab, welche man zur vollständigen Reinigung aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Die Amidobase wird so entweder in Blättchen oder in Nadeln erhalten, welche sich am Licht leicht röthlich färben. Sie löst sich nur wenig in Wasser, leicht in Aether und absolutem Alkohol. Der Schmelzpunkt wurde bei 66° gefunden.

0,2380 g gaben 0,6836 CO_2 und 0,1436 H_2O .

0,2110 g „ 29,6 cbcm Stickstoff bei 14° und 723 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)$	Gefunden
C	78,26	78,33
H	6,52	6,70
N	15,22	15,69.

Charakteristisch ist das schwer lösliche, in kaltem Wasser fast unlösliche, in weissen Blättchen krystallisirende Sulfat.

Versetzt man die Lösung des salzsauren Salzes in Wasser mit Eisenchloridlösung, so färbt sich die Lösung zuerst roth, dann schlägt die Farbe um und man erhält je nach der Concentration entweder eine grüne Lösung, oder einen grünen Niederschlag.

Sehr charakteristisch ist ferner das Verhalten des Amidodiphenylamins gegen salpetrige Säure. Es entsteht hierbei ein beständiges, schön gelbgefärbtes schwefelsaures Diazodiphenylamin :

Suspendirt man fein gepulvertes Amidodiphenylamin in verdünnter Schwefelsäure und versetzt nun die kalt gehaltene Mischung mit etwas mehr als der berechneten Menge an salpetrigsaurem Kali oder Natron, so erhält man eine rothe Lösung, die nach einigem Stehen oder durch Reiben mit einem Glasstab allmählich sehr voluminöse wollartige feine Nadeln eines gelben Farbstoffs abscheidet, der sich aus heissem Wasser in prächtigen goldgelben langen Nadeln krystallisiren läßt. Dieses merkwürdige Diazosalz, welches selbst beim Kochen einer wässerigen Lösung kaum zersetzt wird, zeigt sich dem Licht gegenüber sehr unbeständig, die Krystalle färben sich rasch hellgrün, später dunkelgrün und verharzen.

In warmem Wasser löst sich das Salz ziemlich leicht, schwerer in verdünnter Schwefelsäure, so dafs es zweckmäfsig erscheint, beim Umkrystallisiren etwas verdünnte Schwefelsäure zuzusetzen.

Im Capillarröhrchen erhitzt bleibt es bis 120° unverändert, dann färbt es sich grün und zersetzt sich beim stärkeren Erhitzen unter reichlicher Abscheidung von Kohle.

Auf Platinblech erhitzt verpufft es nicht, sondern verwandelt sich plötzlich in voluminöse Kohle.

Zur Analyse wurde die Substanz in 95 procentigem Alkohol gelöst und die filtrirte Lösung mit Aether gefällt.

Die Krystalle wurden dann im Dunkeln über Schwefelsäure getrocknet.

0,1586 g gaben 0,2858 CO₂ und 0,0653 H₂O.

0,1588 „ „ 0,2868 „ „ 0,0600 „

0,1647 g gaben 21,6 ccm Stickstoff bei 22° und 742.

0,2000 „ „ 0,1588 BaSO₄.

	Berechnet für C ₆ H ₅ · NH · C ₆ H ₄ N : N · HSO ₄	Gefunden	
		I.	II.
C	49,14	49,14	49,25
H	3,75	4,57	4,13
N	14,33	—	14,41
SO ₄	32,76	—	32,71.

Die Substanz löst sich in concentrirter Salpetersäure mit gelber Farbe; erwärmt man diese Lösung und neutralisirt nach dem Verdünnen mit Wasser mittelst Alkali, so entsteht ein prächtiger rother Körper.

Verräth nun so dieses Salz seine Diazonatur fast gar nicht, so läßt sich doch leicht nachweisen, dafs es den Diazoverbindungen zuzuzählen ist.

Versetzt man seine Auflösung in Wasser mit alkalischen Lösungen von Phenolen, so entstehen rothe Azofarbstoffe, z. B. mit β -Naphtol oder dessen Sulfosäuren. Wird seine Auflösung mit kalter verdünnter Natronlauge versetzt, so scheidet sich ein braunrother amorpher Niederschlag ab, der sich nicht mehr in das ursprüngliche Salz verwandeln läßt und beim Erwärmen oder längerem Stehen sich unter Stickstoffgasentwicklung zersetzt.

Füge ich nun ferner noch hinzu, dafs die Substanz, wie später ausführlich beschrieben werden soll, mittelst Kupferchlorür nach der Sandmeyer'schen Reaction in p-Chlordiphenylamin übergeführt wird, so wird man zur Ueberzeugung gelangen, dafs thatsächlich eine Diazoverbindung vorliegt. Ihre verhältnißmäfsige Beständigkeit dürfte sich durch die Gröfse des Moleculs erklären lassen. Wie Fischer und Hepp fanden bildet sich derselbe Körper auch direct aus Nitrosodiphenylamin durch eine merkwürdige Reaction.

Wie oben bemerkt bildet p-Nitrosodiphenylamin beim vorsichtigen Behandeln mit salpetriger Säure ein Nitrosamin.

Ganz anders verläuft die Einwirkung der salpetrigen Säure, wenn man dieses Reagens im starken Ueberschuß anwendet. Fügt man zu der kalten Auflösung von 1 Th. Nitrosobase in 100 Th. verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) etwa 1,3 bis 1,4 Th. salpetrigsaures Natron in wenig Wasser gelöst hinzu, so scheiden sich rasch aus der hellgelb gewordenen Lösung feine gelbe Nadeln ab, die man abfiltrirt, in warmem Wasser löst und aus der Lösung durch mäßig verdünnte Schwefelsäure wieder ausfällen kann.

Diese gelbe Substanz ist vollkommen identisch mit dem oben beschriebenen Diazodiphenylaminsulfat; sowohl die Analyse wie die sämtlichen Eigenschaften stimmten überein.

Durch Reduction mit Zinn in salzsaurer Lösung gaben beide Diazosalze, sowohl dasjenige aus Amidodiphenylamin erhaltene, wie das aus Nitrosodiphenylamin gewonnene dasselbe Reductionsproduct, nämlich *p*-Amidodiphenylamin vom Schmelzpunkt 66 bis 67°.

Diese eigenthümliche Bildung einer Diazoverbindung aus einem Nitrosoderivat ist nicht ganz ohne Analogie.

C. Jäger *) erhielt bekanntlich bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf eine ätherische Lösung von Nitrosophenol ebenfalls einen Diazokörper und zwar salpetersaures Diazophenol.

Jäger drückte den Proceß folgendermaßen aus :

Offenbar bildet sich aus dem *p*-Nitrosodiphenylamin in ähnlicher Weise das Diazodiphenylaminsulfat :

Durch diese Bildungsweise des Diazodiphenylamins aus *p*-Nitrosodiphenylamin sind diese Diazoverbindungen leicht

*) Ber d. deutsch. chem. Ges. 8, 894.

zugänglich und lassen sich die allgemeinen Umwandlungsproducte dieser Substanzen sehr bequem studiren.

Azopheninbildungen aus Nitrosodiphenylamin.

Durch Einwirkung von Nitrosophenol und Nitrosodimethylanilin auf Anilin bei Gegenwart von Essigsäure hat zuerst Kimich *) eine sehr interessante Verbindung entdeckt, die derselbe *Azophenin* nannte. Kimich drückte den Bildungsproceß dieser Substanz folgendermaßen aus :

Er beschrieb die wichtigsten Eigenschaften dieses Körpers, fand daß derselbe sich wie eine Base verhalte und stellte mittelst Paratoluidin ein homologes Azophenin dar.

Spätere Versuche von O. N. Witt brachten neue Methoden zur Darstellung dieser Substanz, namentlich wurde von Caro und Witt die höchst wichtige Ueberführung des Azophenins in Farbstoffe der Indulingruppe constatirt. Das Azophenin bildet sich nämlich unter geeigneten Bedingungen als Zwischenproduct der Indulindarstellung aus Amidoazobenzol und Anilin. Witt hat die Substanz von Neuem analysirt und fand, daß dieselbe sauerstofffrei ist und die Zusammensetzung $\text{C}_{36}\text{H}_{29}\text{N}_5$ besitzt. Daß Kimich Sauerstoff im Molecul des Azophenins annahm, ist dadurch veranlaßt, daß dieser Körper bei der Analyse so ungemein schwierig vollständig verbrennt.

Vor Kurzem fanden nun Fischer und Hepp eine neue, äußerst glatt verlaufende Methode der Azopheninbildung, welche geeignet erschien, neues Licht auf diesen interessanten Körper zu werfen.

Sie fanden nämlich, daß Nitrosodiphenylamin mit überschüssigem Anilin und etwas salzsaurem Anilin schon bei 60

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **8**, 1028.

bis 70° grofse Mengen Azophenin bildet. Aus 100 g Nitrosodiphenylamin, 400 g Anilin und 100 g salzsaurem Anilin wurden 150 g reines Azophenin gewonnen. Freilich würde diese Bildungsweise nicht viel für die Constitution des Azophenins erweisen, falls die Ansicht Witt's richtig wäre, dafs nämlich Azophenin und Indulin lediglich durch Oxydation aus dem Anilin entstehen und der Nitrosokörper nur als Sauerstoff zuführendes Agens diene. Wäre diese Ansicht richtig, so würde diese neue Bildungsweise nichts für die Natur des Azophenins beweisen. Es läfst sich aber leicht zeigen, dafs die Ansicht Witt's irrig ist, dafs das p-Nitrosodiphenylamin ganz sicher in das Molecul des Azophenins aufgenommen wird.

Dies wurde durch zahlreiche Versuche festgestellt, indem einerseits aus p-Bromanilin und Nitrosodiphenylamin ein Körper $C_{36}H_{25}Br_4N_5$ entsteht, andererseits aus substituirten Nitrosodiphenylaminabkömmlingen auch substituirte Azophenine entstehen. Würde das Azophenin lediglich durch Oxydation des Anilins entstehen, so hätte man in dem Fall mit p-Bromanilin eine Substanz mit 6 Bromatomen erhalten müssen; dies ist aber nicht der Fall.

Die Azopheninbildung geht also folgendermaßen von Statten :

Tetrabromazophenin.

1 Th. salzsaures Nitrosodiphenylamin wurde mit 5 bis

6 Th. p-Bromanilin 4 bis 5 Stunden im Wasserbad bei etwa 80° digerirt. Es schieden sich reichliche Mengen eines prächtig rothgefärbten Körpers ab, den man mit Wasser und Alkohol auskochte und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Toluol oder besser aus Xylol reinigte.

Die so erhaltene Verbindung ist im Aeußeren kaum von Azophenin zu unterscheiden, zeigt auch beinahe denselben Schmelzpunkt, nämlich 243°, und die charakteristische Reaction gegen concentrirte Schwefelsäure.

0,1683 g gaben 0,3165 CO₂ und 0,0500 H₂O.

0,1615 " " 0,3020 " " 0,0491 "

0,1824 " " 13,0 cbcm Stickstoff bei 16° und 743.

0,2000 " " 0,1780 AgBr.

	Berechnet für C ₃₆ H ₂₅ Br ₄ N ₅	Gefunden	
		I.	II.
C	50,76	51,28	50,99
H	2,90	3,30	3,45
N	8,20	8,12	—
Br	37,90	—	37,87.

Azophenin aus p-Nitrosodiphenylamin und p-Toluidin.

Dieses Product ist offenbar identisch mit dem bereits von Kimich erhaltenen Körper, sowie auch wohl mit dem Azotoluidin von Nölting und Witt.

Den Schmelzpunkt fand ich bei 238°.

Wahrscheinlich besitzt die Substanz die Zusammensetzung C₄₀H₄₁N₅.

0,1722 g gaben 17,8 cbcm Stickstoff bei 14° und 738.

0,1798 " " 18,6 " " " 13° " 736.

	Berechnet für C ₄₀ H ₄₁ N ₅	Gefunden	
		I.	II.
N	11,80	11,80	11,83.

p-Chlordiphenylamin.

Wie bereits erwähnt läßt sich aus Amidodiphenylamin mittelst der schönen Methode von Sandmeyer p-Chlor-

diphenylamin gewinnen. Man benutzt zweckmäfsig das oben beschriebene gelbe Diazosalz, welches leicht aus Nitrosodiphenylamin mit überschüssiger salpetriger Säure zu erhalten ist.

Trägt man 1 Th. des Diazosulfats, welches in wenig Wasser gelöst ist, in 100 Th. einer 10procentigen Kupferchlorürlösung ein, so bildet sich momentan eine gelbe Verbindung, die sich rasch unter Entwicklung von Stickstoff zersetzt. Nach beendigter Einwirkung schwimmt ein dunkelgrün gefärbtes Oel auf der Kupferlösung. Dasselbe wird durch Abkühlen allmählich fest. Die Masse wurde mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung verdunstet und das zurückbleibende Oel in Holzgeist gelöst und andauernd mit guter Thierkohle gekocht. Die Lösung schied nun in der Kälte beim vorsichtigen Verdünnen mit Wasser lange dünne Nadeln ab, die mehrmals umkrystallisirt vollkommen weifs wurden. Beim langsamen Verdunsten der Lösung gewann man schön ausgebildete zolllange Prismen vom Schmelzpunkt 74°.

Die Substanz ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Holzgeist und Ligroin.

Sie löst sich im vollkommen reinen Zustand in concentrirter Schwefelsäure farblos auf und wird aus dieser Lösung durch Wasser wieder unverändert abgeschieden. Die nicht ganz reine Verbindung löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe.

Wie zu erwarten ist der Körper nur schwach basisch, die Salze werden durch Wasser zersetzt.

0,1515 g gaben 0,3926 CO₂ und 0,0709 H₂O.

0,1524 „ „ 10,0 cbem Stickstoff bei 23° und 743.

0,2005 „ „ 0,1433 AgCl.

	Berechnet für C ₆ H ₅ NH . C ₆ H ₄ (Cl)	Gefunden
C	70,76	70,67
H	4,91	5,19
N	6,88	7,22
Cl	17,44	17,67.

p-Chlordiphenylnitrosamin.

4 Th. *p*-Chlordiphenylamin wurden in 20 Th. 70 procentigem Alkohol gelöst, dann 3 Th. concentrirter Salzsäure zugesetzt und nun die gut gekühlte Lösung in kleinen Portionen mit 1 Mol. Natriumnitrit digerirt. Es scheiden sich hellgelbe Krystalle aus. Dieselben wurden aus Ligroin krystallisirt und in schwach gelb gefärbten vierseitigen Tafeln erhalten, welche im äußeren Habitus außerordentlich an das Diphenylnitrosamin erinnern. Die Verbindung schmilzt bei 88° , löst sich leicht in Alkohol und Aether, etwas schwerer in Ligroin und zeigt die Liebermann'sche Reaction mit Phenol und Schwefelsäure sehr prägnant.

0,1526 g gaben 0,3460 CO_2 und 0,0595 H_2O .

0,1667 " " 19 cbcm Stickstoff bei 24° und 743.

0,2161 " " 0,1347 AgCl.

	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{NO}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$	Gefunden
C	61,9	61,83
H	3,9	4,33
N	12,04	12,48
Cl	15,26	15,41
O	6,88	—

p-Nitrosochlordiphenylamin.

Genau in derselben Weise wie das Diphenylnitrosamin läßt sich auch das Chlorderivat mit alkoholischer Salzsäure umlagern.

1 Th. *p*-Chlordiphenylnitrosoamin wird mit 2 Th. absolutem Aether versetzt, gut gekühlt und nun in kleinen Portionen 2 Th. alkoholische Salzsäure hinzugefügt und längere Zeit stehen gelassen. Die rothe Lösung scheidet nach einigen Stunden rothe Krystalle des salzsauren Salzes der umgelagerten Base ab.

Die Base stellt man aus dem Salz zweckmäfsig so dar, dafs man die Auflösung des Salzes in kaltem 60 bis 70 procen-

tigem Alkohol vorsichtig mit verdünntem Ammoniak versetzt; man erhält sie so direct krystallisirt in bläulichen Blättchen.

Aus Benzol krystallisirt die Base in grünen Blättchen mit blauem Reflex, aus Alkohol in prächtig glänzenden, stahlblau gefärbten Blättchen. Der Schmelzpunkt wurde bei 158 bis 159° gefunden.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Körper mit intensiv carminrother Farbe, beim Erwärmen tritt violette Färbung ein.

In Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol u. s. w. löst sich der Körper mit dunkelgrünlicher Farbe.

0,2005 g bei 100° getrocknet gaben 0,1248 AgCl.

0,1867 g gaben 20,8 cbcm Stickstoff bei 25° und 739.

	Berechnet für $C_6H_4(NO) \cdot NH \cdot C_6H_4(Cl)$	Gefunden
N	12,04	12,07
Cl	15,26	15,39.

Azopheninbildung aus p-Nitroso-p-Chlordiphenylamin.

2 Th. *p*-Chlor-*p*-Nitrosodiphenylamin wurden mit 1,1 Th. salzsaurem Anilin und 6,0 Th. Anilin bei 70 bis 80° auf dem Wasserbad erwärmt. Die Reaction verläuft ganz so wie schon beschrieben. Nach 2 bis 3 Stunden wird die dunkel gefärbte krystallinische Masse mit Alkohol mehrmals ausgekocht; es bleiben rothe blättrige Krystalle zurück, die aus Xylol krystallisirt als glänzende rothe Blättchen erhalten werden. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 230°.

Sehr schwer löslich ist der Körper in Aether, Alkohol u. s. w., etwas leichter in Benzol und noch besser in Toluol oder Xylol. Der Körper ist als ein chlorhaltiges Azophenin nachgewiesen.

Gegen concentrirte Schwefelsäure verhält er sich genau wie die anderen Azopheninverbindungen.

Die Versuche werden fortgesetzt.