Diese Base löst sich leicht in Säuren und wird durch Zusatz von Alkalien wieder ausgeschieden. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt sie in grünen, glänzenden Blättchen, die Krystallwasser enthalten und nach längerem Stehen an der Luft zu braunen Blättern verwittern. Die wasserhaltige Verbindung schmilzt bei 95°.

0,1805 g gaben 20,4 cbcm Stickstoff bei 18° und 731 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{10}H_8(NHC_2H_5)NO + H_2O$	
N	12,82	12,60.

Einwirkung von Anilin auf β -Nitroso- α -naphtol.

Wenn man Nitroso- α -naphtol mit Anilin auf dem Wasserbade erhitzt, erhält man eine rothe, krystallinische Masse, die aus verdünntem Alkohol in schönen, glänzenden Blättchen krystallisirt.

Diese schmelzen bei 181° und sind identisch mit dem β -Naphtochinondianilid *).

3) Ueber Phenyl-p-tolylamin;

von *Albert Reichold*.

Das Ausgangsmaterial zu nachstehenden Versuchen wurde nach den Angaben von K. Buch *) bereitet.

Phenyl-p-tolylnitrosamin. — 40 Th. Phenyl-p-tolylamin werden in 200 Th. Alkohol gelöst, dann mit 30 Th. Salzsäure (spec. Gewicht 1,13) versetzt und unter sorgfältigem Abkühlen 35 Th. Natriumnitritlösung (enthaltend 2 Th. Nitrit und 3 Th. Wasser) in kleinen Portionen hinzugegeben. Nach Beendigung der Reaction giebt man etwas Wasser hinzu, worauf sich das

*) Zincke, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 481.

) Daselbst **17, 2634.

Nitrosamin in hellgelben, nadelförmigen Krystallen abscheidet. Aus absolutem Alkohol werden schöne Tafeln erhalten, welche bei 45° schmelzen.

p-Nitrosophenyltolylamin.

Die *p*-Nitrosoverbindung wird nach dem für Nitrosodiphenylamin von O. Fischer und E. Hepp angegebenen Verfahren leicht in folgender Weise gewonnen.

1 Th. Phenyl-*p*-tolylnitrosamin wird in einem Gemenge von 1 Th. Aether und 1 Th. Alkohol aufgeschlemmt und unter guter Kühlung mit Eis mit 1 Th. alkoholischer Salzsäure versetzt. Als bald färbt sich die Masse roth und nach mehrstündigem Stehen ist eine reichliche Menge des salzsauren Salzes der Nitrosobase in rothen Krystallen abgeschieden. Man wäscht die abfiltrirten Krystalle mit Alkohol-Aether, schlemmt sie dann mit Alkohol auf und setzt etwas alkoholisches Ammon zu. Hierdurch entsteht eine braune Lösung, aus der sich die Nitrosobase in prachtvollen blauen Prismen, auch wohl in flachen Tafeln allmählich absetzt. Die Base löst sich ziemlich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, schwerer in Benzol. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie mit rother, beim Erwärmen violett werdender Farbe aufgenommen, in Eisessig löst sie sich mit brauner Farbe. Sehr schön krystallisirt die Nitrosobase aus Benzol und zwar in grünen Blättchen oder Tafeln, welche sich zu einem gelben Pulver zerreiben lassen. Wasser und Ligroin lösen die Base sehr wenig. Analog dem *p*-Nitrosodiphenylamin ist das Nitrosophenyltolylamin sehr schwach basisch. Seine Salze werden schon durch Wasser zersetzt. Auch in verdünnter Natron- und Kalilauge ist die Substanz löslich und aus diesen Lösungen wird sie durch Kohlensäure wieder gefällt. Der Schmelzpunkt wurde bei 163° beobachtet.

0,1928 g gaben 0,5192 CO₂ und 0,1008 H₂O.

0,1415 g gaben 17 cbcm Stickstoff bei 16° und 736 mm Druck.

	Berechnet für $C_{13}H_{11}N_2O$	Gefunden
C	73,6	73,4
H	5,6	5,8
N	13,2	13,55.

Kocht man die Nitrosobase mit Natronlauge (1 : 10), so wird sie nach 5 bis 6 stündigem Sieden vollständig in Paratoluidin und Nitrosophenol gespalten. Hieraus ergibt sich die Constitution der Nitrosobase. Dieselbe wird ausgedrückt durch folgende Schemata :

Dieser Anschauung gemäß ist das Nitrosophenyltolylamin eine secundäre Base, was sich auch durch ihr Verhalten gegen salpetrige Säure documentirt. Wird die Nitrosobase in Alkohol und Salzsäure gelöst, dann vorsichtig unter Kühlen Nitritlösung zugegeben, so färbt sich die Lösung dunkelgrün. Auf Zusatz von Wasser werden gelbbraune Flocken abgeschieden, die aus kleinen verzweigten Nadeln bestehen. Aus Aether krystallisirt dies Nitrosamin des Nitrosophenyltolylamins in grünen Blättchen, welche unter Zersetzung bei 110° schmelzen. Das Nitrosamin giebt schön die Liebermann'sche Reaction.

0,0828 g gaben 13,3 cbcm Stickstoff bei 22° und 740 mm Druck.

	Berechnet für $C_{18}H_{11}N_3O_2$	Gefunden
N	17,4	17,7.

Acetylverbindung. — Der Nitrosokörper löst sich in Essigsäureanhydrid unter lebhaftem Erwärmen. Bei dieser Reaction, welche durch kurzes Erhitzen auf 100° vollständig wird, bildet sich Acetyl-p-Nitrosophenyltolylamin, welches durch Zusatz von Wasser als dunkelrothes, bald erstarrendes Oel gefällt wird. Die Verbindung wurde mit Aether aufge-

nommen, von anhaftender Essigsäure durch Schütteln mit Sodalösung befreit und durch Abdestilliren des Aethers in rothen Krystallen vom Schmelzpunkt 103° erhalten.

0,1735 g gaben 0,4442 CO₂ und 0,0907 H₂O.

0,1537 g „ 15,2 cbcm Stickstoff bei 17° und 743 mm Druck.

	Berechnet für C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O ₂	Gefunden
C	69,76	69,8
H	5,4	5,8
N	10,85	11,2.

Benzoldiazonitrosophenyltolylamin. — Diese Substanz entsteht nach dem Verfahren von O. Fischer und L. Wacker *) aus der Nitrosobase mit Phenylhydrazin. *p*-Nitrosophenyltolylamin wird in wenig Alkohol gelöst, mit Salzsäure schwach angesäuert und mit einem Ueberschufs einer Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin in Wasser versetzt. Nach einiger Zeit wird die dunkelrothe Lösung gelb und scheidet alsbald gelbe Blättchen ab. Ein Zusatz von Wasser beschleunigt die Krystallisation. Aus verdünntem lauwarmen Alkohol bekommt man die Substanz rein in schönen gelben Blättern, die bei 125° unter Zersetzung schmelzen. Beim raschen Erhitzen verpufft der Körper, durch Kochen mit alkoholischer Salzsäure spaltet er sich unter Stickstoffentwicklung in Nitrosophenyltolylamin und Benzol. Der Bildungsproceß des Diazokörpers geht nach folgender Gleichung vor sich :

0,1695 g gaben 0,4464 CO₂ und 0,08817 H₂O.

0,1949 g „ 31,5 cbcm Stickstoff bei 18° und 730 mm Druck.

	Berechnet für C ₁₉ H ₁₈ N ₄ O	Gefunden
C	71,7	71,8
H	5,66	5,77
N	17,6	17,9.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 2609.

Methylazophenin. — Erwärmt man 1 Th. der Nitrosobase mit 4 Th. Anilin und 1 Th. Anilinchlorhydrat einige Stunden auf dem Wasserbade, so erhält man eine anfangs tiefrothe, später durch Indulinbildung blau werdende Schmelze. Die Farbstoffe werden durch Auskochen mit verdünntem Alkohol entfernt und der rothe Rückstand aus Xylol krystallisirt. Aus diesem Lösungsmittel werden schöne rothglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 230° erhalten.

0,207 g gaben 0,6208 CO_2 und 0,1182 H_2O .

0,1419 g „ 16 cbcm Stickstoff bei 21° und 734 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_{31}\text{H}_{36}\text{N}_4$	Gefunden
C	81,94	81,73
H	5,73	6,3
N	12,33	12,4.

Das Methylazophenin gleicht in allen seinen Reactionen sehr dem Azophenin. Seine Constitution ist die folgende :

p-Amidophenyltolylamin.

Die Nitrosobase geht analog dem p-Nitrosodiphenylamin durch reducirende Mittel, wie Zinn und Salzsäure oder Natrium und Alkohol, oder durch Phenylhydrazin leicht in die Amidoverbindung über. Am bequemsten geht die Reduction mit alkoholischem Schwefelammonium. Zu diesem Zweck wird die Nitrosobase in Alkohol gelöst und gleichzeitig Ammoniak und Schwefelwasserstoff so lange eingeleitet, bis die anfangs braune Lösung hellgelb geworden ist. Auf vorsichtigen Zusatz von Wasser scheiden sich weißse blätterige Krystalle aus, welche sich jedoch an der Luft rasch etwas violett färben. Zur Reinigung verwandelt man die Amidobase zweck-

mäfsig in das schwer lösliche Sulfat, welches in weissen Nadeln krystallisirt. Schlemmt man das Salz mit Wasser auf, überschichtet mit Aether und versetzt nun mit Ammoniak, so nimmt der Aether beim Durchschütteln die Base farblos auf. Beim Verdunsten des Aethers hinterbleiben weisse Blättchen vom Schmelzpunkt 118°. Die Amidobase löst sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol, schwerer in Ligroin.

0,2074 g Substanz gaben 0,5991 CO₂ und 0,1389 H₂O.

0,175 g " " 22,3 cbcm Stickstoff bei 20° und 740 mm Druck.

	Berechnet für C ₁₈ H ₁₄ N ₂	Gefunden
C	78,78	78,77
H	7,1	7,44
N	14,1	14,18.

Benzylidenamidophenyltolylamin. — Gleiche Molecule der Amidobase und Benzaldehyd werden gemischt und die bald beginnende Reaction durch Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Die Schmelze löst man in absolutem Alkohol, woraus sich die Benzylidenverbindung C₆H₅CH=N.C₆H₄.NHC₇H₇ in schönen gelben Blättchen gewinnen läfst. Die Substanz färbt sich am Licht grünlich und wird durch Kochen mit Säuren in Benzaldehyd und Amidophenyltolylamin gespalten. Der Schmelzpunkt wurde bei 139° beobachtet.

0,1148 g gaben 0,352 CO₂ und 0,0718 H₂O.

0,154 g " 13,5 cbcm Stickstoff bei 13° und 742 mm Druck.

	Berechnet für C ₂₀ H ₁₈ N ₂	Gefunden
C	83,9	83,62
H	6,3	6,9
N	9,8	10,1,

Die entsprechende Verbindung aus *Salicylaldehyd* wird in derselben Weise gewonnen. Sie bildet rothgelbe Krystalle, die sich ziemlich leicht in Alkohol, Aether und Benzol lösen und bei 142° schmelzen.

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.