Das schwefelsaure Salz ist in Wasser fast unlöslich, löslich in Alkohol.

Darstellung des p-Oxybenzyl-β-naphtylnitrosamins.

Zu dem in Alkohol gelösten schwefelsauren Salz des Paraoxybenzyl-β-naphtylamins wurde in wässeriger Lösung die berechnete Menge Natriumnitrit hinzugegeben. Es entstand eine milchige Trübung, die auf Zusatz von viel Wasser in einen weissen Niederschlag überging. Der entstandene Nitroskörper wurde abfiltrirt, mehrmals mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so das p-Oxybenzyl-β-naphtylnitrosamin, $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{NO})\text{C}_{10}\text{H}_7$, in schönen weissen Nadeln von röthlichem Schimmer, die zu sechsseitigen Sternen und Tafeln vereinigt sind. Schmelzpunkt 142° .

Die angestellte Elementaranalyse ergab für :

0,1490 g Substanz 13,2 cbcm N bei 11° und 731 mm Druck.
0,1546 g „ lieferten 0,4148 CO_2 und 0,0718 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$	Gefunden
C	73,38	73,16
H	5,03	5,16
N	10,07	10,15.

Das p-Oxybenzyl-β-naphtylnitrosamin ist löslich in Alkohol, Aether, unlöslich in Wasser, zeigt die charakteristische Nitrosoreaction und ist, wie die isomere Orthoverbindung, an der Luft sehr veränderlich.

4) Ueber einige Benzylidenverbindungen;

von Lorenz Kohler.

Analog der von O. Fischer bewerkstelligten Ueberführung des Benzylidenanilins in Benzylanilin habe ich einige andere Benzylidenverbindungen mit Natrium und Alkohol in die betreffenden Reductionsproducte verwandelt.

1. *Benzaldehyd* und *Paratoluidin* vereinigen sich nach den Untersuchungen von H. Schiff*) unter Wasseraustritt zu Benzylidenparatoluidin, welches durch Destillation gereinigt ein hellgelbes, durch starkes Abkühlen alsbald krystallinisch erstarrendes Oel bildet.

Zur Reduction wurde dasselbe in der sechsfachen Menge von absolutem Alkohol gelöst und in kleinen Portionen das Doppelte der berechneten Menge an 2 procent. Natriumamalgam unter lebhaftem Umschütteln eingetragen. Nachdem die Einwirkung schwächer geworden, erhitzt man noch längere Zeit auf dem Wasserbad.

Durch Zusatz von Wasser wird das Benzylparatoluidin in dunklen Oeltröpfchen abgeschieden, welche man mit Aether aufnimmt. Aus der ätherischen Lösung scheidet sich mit mäfsig verdünnter Salzsäure das salzsaure Salz als krystallinische Masse ab, welche man abfiltrirt und durch Natronlauge in die freie Base verwandelt, die bei 312 bis 313° unzersetzt als gelbes Oel destillirt und nach mehrwöchentlichem Stehen krystallinisch erstarrte. Die Base löst sich leicht in Alkohol und Aether, fast gar nicht in Wasser; ihr salzsaures Salz ist schwer in Wasser, leicht in Alkohol und heifsem Benzol löslich; das schwefelsaure Salz ist leicht löslich in Wasser.

0,206 g Substanz gaben 13 cbcm N bei 738 mm Druck und 14°.
0,197 g " " 0,616 CO₂ und 0,138 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₄ H ₁₀ N	
C	85,28	85,26
H	7,61	7,78
N	7,11	7,2.

Nitrosobenzylparatoluidin. — Die verdünnte Lösung des schwefelsauren Salzes scheidet auf Zusatz von Natriumnitrit ein hellgelbes Oel ab, welches durch Abkühlen oder durch Reiben mit einem Glasstabe alsbald erstarrt. Aus verdünntem

*) Diese Annalen **140**, 96.

Alkohol erhält man schöne gelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 53°. Die Substanz giebt die Liebermann'sche Reaction.

0,2232 g Substanz gaben 25,5 cbcm N bei 12° und 720 mm.

0,167 g " " 0,4555 CO₂ und 0,103 H₂O.

	Berechnet für C ₁₄ H ₁₁ N ₃ O	Gefunden
C	74,34	74,4
H	6,19	6,8
N	12,39	12,8.

2. *Benzaldehyd* und *β-Naphtylamin* vereinigen sich nach L. Claisen *) zu dem bei 102 bis 103° schmelzenden Benzyliden-β-naphtylamin.

Die Reduction dieser Verbindung geschah in derselben Weise, wie die des Benzylidenparatoluidins. Das entstandene Benzylderivat wurde aus mäßig verdünntem Alkohol unter Anwendung von Thierkohle in weissen federförmigen Krystallen erhalten. Aus Aether krystallisirt das Benzyl-β-naphtylamin in Prismen. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Benzol und Ligroin, es ist nur schwach basisch. In verdünnter Schwefelsäure löst sich das Benzylnaphtylamin leicht, sehr schwer in Salzsäure. Der Schmelzpunkt wurde bei 68° gefunden.

0,1265 g Substanz gaben 7 cbcm N bei 15° und 747 mm Druck.

0,1705 g " " 0,546 CO₂ und 0,10 H₂O.

	Berechnet für C ₁₇ H ₁₆ N	Gefunden
C	87,55	87,3
H	6,44	6,5
N	6,01	6,3.

Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Nitrosoderivat. — Löst man Benzyl-β-naphtylamin in Alkohol und verdünnter Schwefelsäure, so fällt auf Zusatz der berechneten Menge von Natriumnitrit, in Wasser gelöst, ein flockiger Niederschlag des Nitrosamins aus. Die Substanz, welche unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin ist, krystallisirt aus der concentrirten al-

*) Diese Annalen 237, 272.

koholischen Lösung in langen feinen schwachgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 111 bis 112°. Aus Aether erhält man strahlenförmig ausgebildete Krystalle. Das *Benzyl-β-naphtyl-nitrosamin*, wie man diese Substanz benennen kann, ist ziemlich unbeständiger Natur und zersetzt sich beim langen Kochen seiner Lösungen mit Thierkohle.

0,101 g Substanz gaben 9,5 cbcm N bei 15° und 733 mm.

	Berechnet für $C_{17}H_{14}N_2O$	Gefunden
N	10,69	10,6.

3. *Benzaldehyd* und *Amidodimethylanilin*. — Benzylidenparamidodimethylanilin wird leicht gewonnen, wenn man gleiche Molecule seiner Componenten einige Stunden am Wasserbad digerirt. Das Reactionsproduct erstarrt zu einer gelben krystallinischen Masse, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurde. Es bilden sich so schön goldgelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 101°, welche sich leicht in absolutem Alkohol, Aether und Benzol lösen. Aus der Lösung in Alkohol fällt Wasser kleine gelbe Blättchen. Verdünnte Mineralsäuren spalten die Substanz leicht wieder in ihre Componenten.

0,1645 g Substanz gaben 18 cbcm N bei 15° und 750 mm.

0,2355 g „ „ 0,6925 CO_2 und 0,154 H_2O .

	Berechnet für $C_{15}H_{16}N_2$	Gefunden
C	80,36	80,19
H	7,14	7,26
N	12,5	12,65.

Benzylamidodimethylanilin. — Die Benzylidenverbindung wurde in lauwarmer Lösung von 8 Theilen Alkohol mit 2-procentigem Natriumamalgam im Ueberschuß reducirt. Beim längeren Stehen scheiden sich aus der abgekühlten alkoholischen Lösung hellgelbe Blättchen ab, den Rest fällt man mit Wasser. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol werden schwach gelbgefärbte Blätter vom Schmelzpunkt 48° erhalten. Das Benzylamidodimethylanilin ist stark basisch, löst sich leicht in

verdünnten Mineralsäuren, sowie auch in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin.

Es ist unzersetzt destillirbar.

0,21 g Substanz gaben 23 cbem N bei 16° und 746 mm Druck.
0,1565 g " " 0,455 CO₂ und 0,115 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₅ H ₁₈ N ₂	
C	79,65	79,3
H	7,96	8,16
N	12,39	12,53.

Nitrosamin. — Dieses Nitrosoderivat fällt auf Zusatz von Natriumnitrit aus der schwefelsauren Lösung des Benzylamidodimethylanilins in schwachgelben Flocken und feinen Nadeln aus. Aus Alkohol erhält man schöne gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 127 bis 128°. Beim Erhitzen zersetzt sich das Nitrosamin unter Entwicklung von salpetriger Säure, ebenso beim Kochen mit concentrirten Säuren. Die Substanz giebt die Liebermann'sche Reaction.

0,1235 g Substanz gaben 17,75 cbem N bei 16° und 749 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₅ H ₁₇ N ₂ O	
N	16,47	16,5.

5) Ueber o-Amidotriphenylmethan; von Otto Fischer und Adolf Fränkel.

Vor mehreren Jahren *) hat der Eine von uns, zum Theil gemeinschaftlich mit L. Roser, über zwei Basen berichtet, welche bei der Einwirkung von Benzhydrol auf Dimethylanilin resp. Anilin entstehen. Beide Körper sind Abkömmlinge des Triphenylmethans und beide besitzen die relativ gleiche Stellung des Stickstoffs zum Methankohlenstoff, da sie bei Methylierung mit Jodmethyl dasselbe Jodmethylat geben.

*) Diese Annalen **206**, 113 u. 155.