vom Schmelzpunkt 148° liefert; gleichzeitig bildet sich auch ein rother Farbstoff, der jedoch in Lösung bleibt und durch Aufstreichen auf einen Thonteller entfernt wird. Beim Liegen an der Luft färbt sich das Product dunkler.

0,292 g Substanz ergaben 0,8075 CO_2 und 0,1925 H_2O .

0,312 g " " 0,0349 N.

	Berechnet	Gefunden
C	75,59	75,42
H	7,08	7,33
N	11,02	11,21.

Anisylldimethylparaphenylendiamin, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$. — Das Reductionsproduct bildet einen bei 104° schmelzenden, hellgrün gefärbten Körper, der in Blättchen krystallisirt. In alkoholischer Lösung zersetzt er sich beim Stehen ziemlich rasch, indem er sich dunkel färbt.

0,305 g Substanz ergaben 0,8355 CO_2 und 0,219 H_2O .

0,269 g " " 0,0299 N.

	Berechnet	Gefunden
C	75,00	74,73
H	7,81	7,99
N	10,93	11,12.

In Säuren ist der Körper leicht löslich, indem sich eine röthliche Lösung bildet. Der Nitrosokörper ist sehr zersetzlicher Natur, wurde deshalb nicht näher untersucht.

3) Ueber Oxybenzylidenverbindungen;

von *Otto Emmerich*.

o-Oxybenzylidenverbindungen.

Das von Schischkoff*) zuerst dargestellte, von Schiff**) aber nur als rothes Oel erhaltene Oxybenzyliden-

*) Diese Annalen **104**, 373.

) Daselbst **150, 194.

anilin, Salhydranilid, erhält man in schönen grossen Krystallen, wenn man das erhaltene ölige Product in wenig Alkohol löst, erwärmt und dann in eine Kältemischung stellt. Die gelben, gut ausgebildeten Krystalle werden durch Waschen mit Alkohol und Abpressen von dem noch anhaftenden Oele getrennt. Sie zeigen den Schmelzpunkt $50,5^{\circ}$.

Reduction des o-Oxybenzylidenanilins.

Die erste Reduction wurde mit metallischem Natrium vorgenommen in alkoholischer Lösung; der Alkohol muß ganz wasserfrei sein. 8 g Oxybenzylidenanilin wurden in der 10fachen Menge Alkohol gelöst und allmählich 8 g Natrium hinzugegeben. Die Operation geschieht am Rückflusskühler. Nachdem alles Natrium verbraucht war, liefs man erkalten, wobei das Gemenge durch das gebildete Alkoholat gallertartig wurde. Das Reductionsproduct wurde dann mit Wasser versetzt, angesäuert und zur Vertreibung des Alkohols auf dem Wasserbad eingedampft. Etwa noch vorhandenes unangegriffenes Anilid wird hierbei zersetzt. Aus der Lösung des salzsauren Salzes wird die freie Base mit kohlensaurem Natron gefällt. Sie fiel flockig aus, wurde mit Aether extrahirt, der Aether verdampft und das beim Erkalten festwerdende Product aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält schöne weisse Blättchen und Nadeln vom Schmelzpunkt 106° .

Die Reduction mit Natriumamalgam ergab eine qualitativ und quantitativ viel bessere Ausbeute. 12 g wurden in der 10fachen Menge Alkohol gelöst und allmählich unter fortwährendem Schütteln 200 g 2 procentiges Natriumamalgam hinzugegeben. Gegen Ende der Reduction giebt man noch etwas Alkohol hinzu und erwärmt auf dem Wasserbad, um die Wasserstoffentwicklung zu fördern. Das Reductionsproduct wurde wie vorher behandelt. Es zeigt denselben Schmelzpunkt 106° .

0,1596 g Substanz lieferten 10,5 cbcm N bei 22° und einem Barometerdruck von 735 mm.

0,1460 g Substanz gaben 0,4190 CO₂ und 0,0873 H₂O.

	Berechnet für C ₁₃ H ₁₃ NO	Gefunden
C	78,39	78,26
H	6,53	6,64
N	7,03	7,20
O	8,05	—

Die Analyse ergibt also die Formel des o-Oxybenzylanilins HO · C₆H₄ · CH₂ · NHC₆H₅.

Die doppelte Bindung des Oxybenzylanilins ist also durch die Aufnahme von 2 H aufgehoben und wir haben ein secundäres Amin erhalten.

Das Oxybenzylanilin ist in Wasser schwer löslich, löslich in Alkohol, Aether.

Das schwefelsaure und salpetersaure Salz sind in Wasser leicht löslich.

Das salzsaure Salz erhält man aus ziemlich concentrirter wässeriger Lösung in schönen, sternförmig gruppirten, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 131°.

Ein schönes Doppelsalz erhält man mit Platinchlorid. Aus Wasser umkrystallisirt fällt es in schönen rothgelben Nadeln, die bei 184° unter Zersetzung schmelzen.

0,2837 g scharf getrocknetes Salz gaben 0,0691 Pt.

	Berechnet für (HOC ₆ H ₄ CH ₂ NHC ₆ H ₅ ·HCl) ₂ ·PtCl ₄	Gefunden
Pt	24,37	24,35.

Als secundäres Amin giebt wohl Oxybenzylanilin einen Nitrosokörper, der die Nitrosoreaction zeigt, doch wird der mit Aether extrahirte Körper in Kältemischung nicht fest und kann nicht unzersetzt fractionirt werden. Um ihn direct zu analysiren ist er zu unrein.

Weiterhin versuchte ich Nitrogruppen in Oxybenzylanilin einzuführen.

3 g Oxybenzylanilin wurden fein gepulvert allmählich in

ein Gemenge von 2 Th. Schwefelsäure und 1 Th. Salpetersäure unter fortwährendem Umschütteln eingetragen. Die Reaction ging ziemlich lebhaft vor sich, die Flüssigkeit färbte sich roth und auf dem Säuregemisch schied sich ein rothes Oel ab. Nachdem alles Oxybenzylanilin zugegeben war, wurde das Gemenge noch eine Zeit lang stehen gelassen und dann in viel kaltes Wasser gegossen.

Der gebildete Tetranitrokörper schied sich hierbei in reichlicher Menge in gelben Flocken ab. Das erhaltene Rohproduct wurde abfiltrirt, mehrmals mit Wasser gewaschen und dann auf dem Thonteller getrocknet. Aus Benzol, welches das noch vorhandene Harz nicht löst, krystallisirt das Tetranitrooxybenzylanilin $\text{HOC}_{12}\text{H}_5(\text{NO}_2)_4\text{CH}_2\text{NH}$ in schönen gelben Nadeln, die bei 66° unter Zersetzung schmelzen.

0,1773 g Substanz gaben 29 cbcm N bei 13° und 739 mm Druck.

0,1635 „ „ lieferten 0,2458 CO_2 und 0,0372 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}_5\text{O}_9$	Gefunden
C	41,16	41,00
H	2,34	2,52
N	18,47	18,78.

Das Tetranitrooxybenzylanilin ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Eisessig und Ligroin.

Reduction des Oxybenzyliden-p-toluidins.

Das von Jaillard *) zuerst dargestellte in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 100° krystallisirende o-Oxybenzyliden-p-toluidin, Toluylsalicylamin, wurde zuerst mit metallischem Natrium reducirt, doch auch hier ist, wie bei den folgenden die Reduction mit Natriumamalgam vorzuziehen. 25 g Oxybenzyliden-p-toluidin wurden in absolutem Alkohol gelöst und dann 500 g Natriumamalgam zugegeben. Die anfangs gelb

*) Jahresber. f. Chem. f. 1865, 428.

gefärbte Lösung entfärbt sich im Laufe der Reduction. Das Reductionsproduct wird dann wie bei Oxybenzylanilin weiter behandelt. Die freie Base, die sich aus der salzsauren Lösung schon als weißer compacter Niederschlag durch kohlensaures Natron fällen läßt, wird aus Alkohol umkrystallisirt. Sie fällt in schönen weißen Blättchen und Nadeln vom Schmelzpunkt 116° aus. Die Ausbeute ist eine sehr gute.

0,1565 g Substanz gaben 9,5 cbcm N bei 21° und 741 mm Druck

0,2383 „ „ „ 0,6875 CO_2 und 0,1524 H_2O .

Die Analyse ergibt also die Zusammensetzung des o-Oxybenzyl-p-toluidins $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$.

	Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{NO}$	Gefunden
C	78,87	78,66
H	7,04	7,10
N	6,57	6,73.

Auch hier ist demnach die doppelte Bindung durch die Aufnahme von 2 H aufgehoben worden.

Das o-Oxybenzyl-p-toluidin ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether.

Die schwefelsauren und salpetersauren Salze sind in Wasser leicht löslich.

Das salzsaure Salz krystallisirt aus genügend concentrirter Lösung in schönen weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 147° . Mit Platinchlorid erhält man ein schönes Doppelsalz, welches aus Wasser in rothgelben Nadeln krystallisirt.

0,2406 g gut getrocknetes Salz lieferte 0,0569 Pt.

	Berechnet für $(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{HCl})_2\text{PtCl}_4$	Gefunden
Pt	23,6	23,4.

Der erhaltene Nitrosokörper verhält sich ebenso wie das entsprechende Derivat des Oxybenzylanilins.

o-Oxybenzyl-p-toluidin wird durch Jodmethyl in *Methoxybenzyl-p-toluidin* übergeführt.

Zu diesem Zweck wurden 5 g Oxybenzyl-p-toluidin mit

der auf ein Molecul berechneten Menge Jodmethyl und Aetzkali in alkoholischer Lösung einige Stunden am Rückflusskühler erwärmt. Die Ausscheidung von festem Jodkalium zeigt das Ende der Reaction an. Die alkoholische Lösung wurde in Wasser gegossen. Die freie Base schied sich besonders nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure in weissen Flocken ab. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, mit Wasser mehrmals nachgewaschen und auf dem Thonteller getrocknet. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt die Base in schönen, weissen Nadeln und Blättchen, die den Schmelzpunkt 110° zeigen.

0,2738 g Substanz gaben 15,3 cbem N bei 16° und 738 mm Druck.

0,1428 „ „ „ 0,4164 CO_2 und 0,0976 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NO}$	Gefunden
C	79,29	79,07
H	7,53	7,59
N	6,16	6,32.

Die Analyse ergibt also, dafs Methyl in das Hydroxyl eingetreten ist und wir ein *o*-Methyloxybenzyl-*p*-toluidin $(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-NHCH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ erhalten haben. Der Vorgang läfst sich so darstellen :

Methyloxybenzyl-*p*-toluidin ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol, unlöslich in Wasser.

Das salzsaure Salz krystallisirt in schönen weissen Nadeln.

Ferner wurden in das Oxybenzyl-*p*-toluidin Nitrogruppen eingeführt.

Auf dieselbe Art und Weise, wie bei *o*-Oxybenzylanilin wurden 3 g Substanz in ein Gemisch von 2 Th. Schwefelsäure und 1 Th. Salpetersäure eingetragen. Nach beendeter Reaction, die ziemlich lebhaft vor sich ging, wurde das Säurengemenge mit dem darauf schwimmenden rothen Oel in kaltes Wasser gegossen, wobei sich der Nitrokörper als rothgelber Niederschlag ausschied. Aus Benzol, in dem das gebildete

Harz nicht löslich ist, umkrystallisirt, erhält man schöne gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 168°.

0,1432 g Substanz gaben 22 cbcm N bei 15° und 744 mm Druck.

0,1739 „ „ lieferten 0,2714 CO₂ und 0,0482 H₂O.

	Berechnet für C ₁₄ H ₁₁ N ₅ O ₉	Gefunden
C	42,74	42,56
H	2,79	3,14
N	17,30	17,54.

Die Analyse ergibt also, dafs vier Nitrogruppen eingetreten sind.

Das Tetranitrooxybenzyl-p-toluidin C₁₂H₆(NO₂)₄(OH)CH₃NH ist löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig, unlöslich in Wasser. Beim Erhitzen zersetzt es sich unter Explosion.

Reduction des Hydrosalicylamids.

Das Hydrosalicylamid stellte ich nach der von Ettling *) angegebenen Methode dar. Es empfiehlt sich die gebildeten Krystalle sofort abzufiltriren und nicht lange stehen zu lassen, da sie sich sonst bräunen.

Zur Reduction wurden 8 g ganz reines und trockenes Hydrosalicylamid in absolutem Alkohol gelöst am Rückfluskühler auf dem Wasserbad erwärmt und allmählich 8 g Natrium hinzugesetzt. Die Anfangs gelbe durchsichtige Flüssigkeit schwärzt sich und es entweicht eine bedeutende Menge Ammoniak. Nach Beendigung der Reduction wurde die dunkle alkoholische Flüssigkeit in Wasser gegossen, mit Salzsäure angesäuert und zur Vertreibung des Alkohols auf dem Wasserbad eingedampft; eventuell unangegriffenes Hydrosalicylamid wird hierbei zersetzt, dabei bildet sich viel Harz. Das Eindampfen wurde daher bald unterbrochen. Aus der salzsauren Lösung wurde durch kohlessaures Natron

*) Diese Annalen 35, 261.

ein fester Körper abgeschieden. Derselbe wurde abfiltrirt und mit Wasser gewaschen. Der Körper war von anhaftendem Harze ziemlich dunkel gefärbt. Er wurde daher mehrmals in alkoholischer Lösung mit Thierkohle gekocht. Man erhält dann schöne weißse Nadeln von *o*-Dioxydibenzylamin $C_6H_4(OH)CH_2NHCH_2C_6H_4(OH)$, Schmelzpunkt 170° .

0,1908 g Substanz gaben 10,5 chem N bei 16° und 746 mm Druck.

0,1125 „ „ lieferten 0,3018 CO_2 und 0,0688 H_2O .

	Berechnet für $C_{14}H_{15}NO$	Gefunden
C	73,31	73,16
H	6,59	6,79
N	6,15	6,29.

Die neue Base hat sich nach folgender Gleichung gebildet :

Bis jetzt wurde nur das Dioxydibenzylamin erhalten. Um auch das eventuell vorhandene Monoxybenzylamin zu erhalten, dampfte ich die von der festen Base abfiltrirte Lösung, mit Salzsäure angesäuert, auf dem Wasserbad ein. Es blieb jedoch nichts weiter zurück als Chlornatrium. Mehrere folgende Partien sorgfältig getrocknetes Hydrosalicylamid wurden deshalb mit Natriumamalgam reducirt, zuletzt 20 g Substanz mit 500 g Natriumamalgam und der Kolben von Beginn der Reduction an in eine Kältemischung gestellt. Doch auch bei diesen Vorsichtsmafsregeln wurde die Anfangs gelbe Flüssigkeit allmählich schwarz und es entwich Ammoniak. Nach beendeter Wasserstoffentwicklung wurde der Kolbeninhalt in viel Wasser gegossen und der Alkohol, nachdem mit Salzsäure angesäuert war, ganz langsam auf dem Wasserbade abgedampft. Es schied sich hierbei auch bei stärkerer Concentration kein schwer lösliches salzsaures Salz ab, sondern es blieb alles in Lösung und beim weiteren Eindampfen bildete sich viel Harz. Das Eindampfen wurde daher unterbrochen

und bei der letzten Partie ganz unterlassen. Aus der salzsauen Lösung wurde mit kohlensaurem Natron die feste Base gefällt. Sie fiel in reichlichen Flocken, bald hellgelb, bald dunkler gefärbt aus. Das Filtrat wurde 6 Mal mit Aether ausgezogen. Nach dem Verdampfen des Aethers blieb aber weiter nichts als etwas Dioxydibenzylamin zurück. Auch das nochmalige Eindampfen in salzsaurer Lösung, sowie das Einleiten von Wasserdampf und mehrere andere Operationen führten zu keinem anderen Resultat. Es scheint hier bei der Reduction noch eine weitere Zersetzung vor sich zu gehen, was auch die Entwicklung von Ammoniak und die reichliche Bildung von Harz andeutet. Vielleicht spaltet sich das gebildete Monoxybenzylamin in statu nascendi in Dioxybenzylamin und Ammoniak nach der Gleichung :

Das Dioxydibenzylamin löst sich in Aether, Alkohol, Benzol und Ligroin und ist fast unlöslich in Wasser.

Die schwefelsauren und salpetersauren Salze sind in Wasser leicht löslich.

Das salzsaure Salz erhält man aus ganz concentrirter wässeriger Lösung in weissen Blättchen vom Schmelzpunkt 144° .

Mit Platinchlorid erhält man ein in Wasser ziemlich leicht lösliches Doppelsalz $[(\text{OHC}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\text{NH}\cdot\text{HCl}]_2\text{PtCl}_4$. Aus concentrirter wässeriger Lösung krystallisirt es in sternförmig gruppirten rothgelben Nadeln.

0,2342 g Substanz lieferten 0,0531 Pt, entsprechend 23,09 pC. Pt, berechnet 22,99.

Das Dioxydibenzylamin giebt wohl einen Nitrosokörper, doch zeigt er dasselbe Verhalten wie der des Oxybenzylanilins.

Condensation des Salicylaldehyds mit β -Naphthylamin.

Man erwärmt gleiche Theile Salicylaldehyd und β -Naphthylamin in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbad. Nach

$\frac{1}{2}$ stündigem Erwärmen läßt man das Gemenge erkalten; es erstarrt zu einer gelben festen Masse. Beim Umkrystallisiren aus viel Alkohol erhält man schöne rothgelbe Nadeln und Prismen vom Schmelzpunkt 121°.

Die Analyse ergibt also, daß sich analog den vorhergehenden Condensationen durch Abspaltung von H_2O aus einem Molecul Salicylaldehyd und einem Molecul β -Naphthylamin das

o-Oxybenzyliden β -naphthylamin $HOC_6H_4CHNC_{10}H_7$ gebildet hat.

0,4909 g Substanz gaben 24,5 cbcm N bei 15° und 751 mm Druck.

0,2197 „ „ lieferten 0,6604 CO_2 und 0,1085 H_2O .

	Berechnet für $C_{17}H_{13}NO$	Gefunden
C	82,23	81,93
H	5,26	5,47
N	5,66	5,74.

Das Oxybenzyliden- β -naphthylamin löst sich in viel Alkohol, in Benzol, Ligroin, Chloroform, schwerer in Aether, gar nicht in Wasser. Durch Säuren wird es wie die vorhergehenden Condensationsproducte in seine Componenten Salicylaldehyd und β -Naphthylamin zerlegt.

Reduction des Oxybenzyliden- β -naphthylamins.

10 g Substanz wurden in absolutem Alkohol gelöst und mit 180 g Natriumamalgam reducirt. Die Anfangs gelbe alkoholische Lösung färbt sich im Laufe der Reduction grünlich. Nach beendeter Reduction wurde das erhaltene Product in Wasser gegossen, mit Salzsäure angesäuert und die freie Base mit kohlensaurem Natron gefällt. Sie fällt in reichlicher Menge als weißer Niederschlag aus. Aus Alkohol erhält man schöne Blättchen und Nadeln vom Schmelzpunkt 147°.

Die Analyse ergab für 0,1452 g Substanz 7,2 cbcm N bei 15° und einem Barometerstand von 747 mm.

0,1300 g Substanz lieferten 0,3896 CO_2 und 0,0738 H_2O .

	Berechnet für $C_{17}H_{15}NO$	Gefunden
C	81,92	81,67
H	6,03	6,30
N	5,77	5,93
O	6,28	—

Durch Anlagerung von 2 H und Aufhebung der doppelten Bindung hat sich also das

o-Oxybenzyl- β -naphthylamin $HOC_6H_4CH_2NHC_{10}H_7$ gebildet.

Dasselbe löst sich in Alkohol, Aether, Ligroin, Benzol, es ist unlöslich in Wasser. Die alkoholische Lösung zeigt eine sehr schöne Fluorescenz, rothviolett. Das salzsaure Salz krystallisiert aus Wasser in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 188°. Das schwefelsaure Salz ist nicht fest, löst sich schwer in Wasser, leichter in Alkohol. Das Platindoppelsalz läßt sich nicht gut krystallinisch erhalten.

o-Oxybenzyl- β -naphthylnitrosamin.

3 g Oxybenzyl- β -naphthylamin wurden in alkoholischer Lösung mit Schwefelsäure versetzt und zu der so entstandenen schwefelsauren Salzlösung die berechnete Menge Natriumnitrit in wässriger Lösung zugegeben. Der Nitrosokörper schied sich erst milchig, dann auf Zusatz von Wasser fest ab und zwar in weissen Blättchen. Der abfiltrirte und mehrmals auf der Saugpumpe mit Wasser gewaschene Körper wurde aus Alkohol umkrystallisirt. Er krystallisirt in glänzenden weissen Blättchen von röthlichem Schimmer, die sich an der Luft rasch verändern und bei 165° unter Zersetzung schmelzen.

Die Analyse ergab Zahlen, welche zu der Zusammensetzung des Oxybenzyl- β -naphthylnitrosamins $HOC_6H_4CH_2N(NO)C_{10}H_7$ stimmen.

0,1711 g Substanz gaben 15 cbcm N bei 10° und 736 mm Druck.
0,2168 „ „ lieferten 0,5822 CO₂ und 0,0987 H₂O.

	Berechnet für $C_{17}H_{14}N_2O_2$	Gefunden
C	73,38	73,24
H	5,03	5,05
N	10,07	10,16.

Das Oxybenzyl- β -naphtylnitrosamin ist löslich in Alkohol, Aether, unlöslich in Wasser, mit Phenol und Schwefelsäure giebt es die charakteristische Nitrosoreaction.

Einführung der Methylgruppe in o-Oxybenzyl- β -naphtylamin.

4 g Substanz wurden in alkoholischer Lösung mit der auf ein Molecul berechneten Menge Jodmethyl und Aetzkali am Rückflusskühler erhitzt. Nach beendeter Ausscheidung von Jodkalium wurde die alkoholische Lösung in Wasser gegossen, wobei eine milchige Trübung entstand. Das Gemenge wurde mit Aether extrahirt und der Aether abdestillirt. Es blieb eine strengflüssige Masse zurück, die jedenfalls in Folge anhaftenden Jodmethyls auch in einer Kältemischung nicht erstarrte. Das Gemenge wurde daher der fractionirten Destillation unterworfen. Bei 220 bis 225° ging unter theilweiser Zersetzung ein schweres Oel über, das sofort zu sternförmig gruppirtten Nadeln von gelblicher Farbe erstarrte. Das fractionirte Product wurde auf gutem Filtrirpapier von dem noch anhaftenden Oele befreit. Aus Ligroin krystallisirt das o-Methoxybenzyl- β -naphtylamin, $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NHC}_{10}\text{H}_7$, sehr gut in Nadeln vom Schmelzpunkt 92°.

0,2375 g Substanz gaben 11,2 ccm N bei 14° und 741 mm Druck.
0,2081 g „ lieferten 0,6257 CO_2 und 0,1249 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NO}$	
C	82,12	82,00
H	6,46	6,66
N	5,32	5,40.

Die Reaction ist also nach der Gleichung :

vor sich gegangen.

Das Methoxybenzyl- β -naphtylamin ist in Alkohol, Aether leicht löslich, etwas schwerer in Ligroin und unlöslich in Wasser. In alkoholischer Lösung zeigt es eine gleiche Fluorescenz wie der Stammkörper.

Paraoxybenzylidenverbindungen.

Im Folgenden führte ich auch einige Reductionen von Condensationsproducten des isomeren Paraoxybenzaldehyds mit aromatischen Basen aus. Die Beobachtungen Herzfeld's *) über den Indifferentismus des Paraoxybenzaldehyds gegenüber dem Ammoniak fand ich vollständig bestätigt.

Reduction des Paraoxybenzylidenanilins.

Von dem nach Herzfeld **) dargestellten p-Oxybenzylidenanilin vom Schmelzpunkt 190 bis 191° wurden 3 g in absolutem Alkohol gelöst und mit 50 g Natriumamalgam reducirt. Nach beendeter Wasserstoffentwicklung wurde das Reductionsproduct in Wasser gegossen, mit Salzsäure angesäuert und zur Vertreibung des Alkohols auf dem Wasserbad eingedampft. Aus der wässerigen Lösung des salzsauren Salzes wurde die freie Base mit kohlensaurem Natron gefällt. Der ausfallende weisse Niederschlag wird abfiltrirt, auf dem Thonteller getrocknet und aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so das dem o-Oxybenzylanilin isomere Paraoxybenzylanilin $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$ (1,4) in schönen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 208°.

0,1416 g Substanz gaben 9 cbem N bei 12° und 752 mm Druck.
0,1100 g „ lieferten 0,3157 CO_2 und 0,0654 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}$	Gefunden
C	78,39	78,28
H	6,53	6,60
N	7,03	7,32.

Das Paraoxybenzylanilin ist löslich in Alkohol, Aether, unlöslich in Wasser.

Mit Platinchlorid erhält man ein in rothgelben Nadeln schön krystallisirendes Doppelsalz $\text{HO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NHC}_6\text{H}_5\text{HCl})_2\text{PtCl}_4$.

0,2643 g gut getrocknetes Salz gaben 0,0637 Pt, entspr. 24,10 Pt, berechnet 24,37 pC. Pt.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **10**, 1270.

) Dasselbst **10, 1271.

Reduction des p-Oxybenzyliden-p-toluidins.

3 g des nach Herzfeld*) dargestellten p-Oxybenzyl-p-toluidins vom Schmelzpunkt 213° wurden in absolutem Alkohol gelöst mit 50 g Natriumamalgam reducirt. Nach beendeter Reduction wurde das entstandene Product in Wasser gegossen, mit Salzsäure neutralisirt. Der dadurch ausfallende Niederschlag wurde abfiltrirt und mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so das p-Oxybenzyl-p-toluidin, $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$, in schönen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 186° .

0,2401 g Substanz gaben 13 chem N bei 13° und 755 mm Druck.
 0,1163 g „ lieferten 0,3358 CO_2 und 0,0765 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NO}$	Gefunden
C	78,87	78,68
H	7,04	7,30
N	6,57	6,34.

Das p-Oxybenzyl-p-toluidin ist in Alkohol und Aether löslich, unlöslich in Wasser.

Das salzsaure Salz ist in Wasser leicht löslich.

Mit Platinchlorid erhält man ein schönes, in rothen nierenförmig gruppirten Nadeln krystallisirendes Doppelsalz $(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{HCl})_2\text{PtCl}_4$.

0,1868 g getrockneten Salzes gaben 0,0438 Pt, entspr. 23,5 pC. Pt,
 berechnet 23,6 pC. Pt.

Condensation von Paraoxybenzaldehyd mit β -Naphthylamin.

Erwärmt man gleiche Theile Paraoxybenzaldehyd und β -Naphthylamin in alkoholischer Lösung einige Zeit auf dem Wasserbad, so erstarrt das Gemenge beim Erkalten zu einer festen gelben Masse. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man schöne gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 220° .

Die angestellte Analyse ergab für :

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **10**, 2196.

0,1960 g Substanz 9,5 cbcm N bei 12° und 743 mm Druck.
 0,1490 g „ lieferten 0,4477 CO₂ und 0,0726 H₂O.

	Berechnet für C ₁₇ H ₁₃ NO	Gefunden
C	82,23	81,96
H	5,26	5,37
N	5,66	5,67.

Nach der Analyse haben wir demnach wie bei den vorhergehenden Condensationen durch Abspaltung von H₂O das p-Oxybenzyliden-β-naphtylamin HOC₆H₄CH=N-C₁₀H₇ erhalten. Dasselbe ist in Alkohol, Benzol, Ligroin löslich, unlöslich in Wasser. Durch Säuren wird es wieder in seine Componenten Paraoxybenzaldehyd und β-Naphtylamin zerlegt.

Reduction des Paraoxybenzyliden-β-naphtylamins.

4 g Paraoxybenzyliden-β-naphtylamin werden in absolutem Alkohol gelöst und 70 g Natriumamalgam zugegeben. Die Anfangs gelbe Flüssigkeit wird im Laufe der Reduction grün. Nach beendeter Reduction wurde das Product in Wasser gegossen, mit Salzsäure angesäuert und der Alkohol größtentheils auf dem Wasserbad abgedampft. Aus der salzsauren Lösung wurde mit kohlensaurem Natron die freie Base gefällt. Das abfiltrirte feste Product wurde aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so das dem o-Oxybenzyl-β-naphtylamin isomere p-Oxybenzyl-β-naphtylamin, HOC₆H₄CH₂NHC₁₀H₇, in schönen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 117°. Dasselbe ist löslich in Alkohol, Aether, unlöslich in Wasser.

0,1512 g Substanz gaben 7,5 cbcm N bei 17° und 745 mm Druck.
 0,1458 g „ lieferten 0,4365 CO₂ und 0,0801 H₂O.

	Berechnet für C ₁₇ H ₁₅ NO	Gefunden
C	81,92	81,64
H	6,03	6,14
N	5,77	5,69.

Das salzsaure Salz fällt in Nadeln aus.

Das Platindoppelsalz konnte nicht gut krystallinisch erhalten werden.

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 wässriger 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.