

wurden nicht isolirt, sondern die Oxydation fortgesetzt, bis nach etwa 30 tägiger Einwirkung Permanganatlösung anscheinend nicht mehr reagirte. Die abfiltrirte Lösung des Kalisalzes wurde nach starkem Ansäuern mit Essigsäure durch essigsäures Blei gefällt und der gut ausgewaschene Niederschlag in Wasser suspendirt mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Aus der vom Schwefelblei abfiltrirten Lösung schieden sich erst bei ziemlich starker Concentration grosse, strahlig krystallinische Drusen ab. Dieser Körper war nicht die freie Säure, sondern ein saures Kaliumsalz; er wurde umkrystallisirt und der Analyse unterworfen. Die Resultate stimmten für das primäre prehnit-saure Kalium, $C_6H_2 \cdot (CO_2H)_3CO_2K + H_2O$.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
H ₂ O	6.03	6.08	5.8 pCt.
K ₂ O	15.17	—	15.16 »

Auch durch Titration mit $\frac{1}{5}$ normaler Kalilauge wurden mit obiger Formel stimmende Resultate erhalten.

Zur Gewinnung der freien Säure wurde das neutrale Kalisalz mit essigsäurem Baryum gefällt und der gut ausgewaschene Niederschlag mit Schwefelsäure zersetzt. Aus dem Filtrat wurde durch Eindampfen die freie Säure erhalten und aus Wasser umkrystallisirt. Die Eigenschaften, das Verhalten beim Erhitzen, sowie die Fällungsreactionen stimmten vollständig mit den Angaben von Baeyer überein.

158. Lorenz Kohler: Ueber *m*-Oxynitrosodiphenylamin.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 9. März.)

Analog der Bildung von Para-Nitrosodiphenylamin¹⁾ habe ich das Meta-Oxydiphenylamin in Para-Nitrosooxydiphenylamin übergeführt. Das Oxydiphenylamin war nach dem Verfahren von A. Calm²⁾ aus Resorcin und Chlorcalciumanilin gewonnen.

m-Oxydiphenylnitrosamin. Reines, bei 82° schmelzendes Oxydiphenylamin wird in Alkohol gelöst und mit der nöthigen Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt. Auf die Lösung lässt man die be-

¹⁾ O. Fischer und E. Hepp, diese Berichte XIX, 2991 und XX, 1248.

²⁾ Diese Berichte XVI, 2790.

rechnete Menge salpétrigsaures Natron, in etwa 200 Theilen Wasser gelöst, langsam und unter häufigem Schütteln einwirken. Wird die Operation unter sorgfältigem Kühlen ausgeführt, so erhält man das Nitrosamin in feinen gelben Nadeln. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus gewöhnlichem Alkohol ist die Verbindung rein. Sie ist leicht löslich in Aether, Alkohol und Eisessig, schwerer in Benzol und Ligroïn. Sie schmilzt unter Zersetzung bei 115° und giebt sehr schön die Liebermann'sche Reaction.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{10}N_2O_2$
N	13.04	13.08 pCt.

p-Nitroso-*m*-Oxydiphenylamin. 1 Gewichtstheil des Nitrosamins wurde in 2 Theilen absolutem Alkohol und 7 Theilen Aether gelöst und dann wurde 1 Theil alkoholische Salzsäure hinzugesetzt. Die Flüssigkeit färbt sich sofort unter schwacher Erwärmung dunkelroth. Nach kurzer Zeit beginnt die mit Eis gekühlte Lösung bräunlich gefärbte Blättchen eines salzsauren Salzes abzuscheiden, dessen Abscheidung nach eintägigem Stehen eine vollkommene ist. Das Salz wird abgesaugt und mit Aether gewaschen. Seine Menge beträgt ungefähr eben so viel wie die des angewendeten Nitrosamins. Das Salz verliert leicht Salzsäure unter Abscheidung der Base. Letztere wird am besten durch Uebergiessen des salzsauren Salzes mit Wasser und Zusatz von Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaction und Ausfällung der filtrirten Lösung mit Kohlendioxyd gewonnen. Man erhält so das *p*-Nitroso-*m*-Oxydiphenylamin als glänzendes rothes Pulver, welches durch Umkrystallisiren aus heissem Benzol in prachtvollen rothen Nadeln erhalten wurde. Die Substanz löst sich in Alkohol, Aceton und Benzol ziemlich leicht, schwer in Aether und nur sehr wenig in Ligroïn. Sie löst sich ferner leicht in Ammoniak und Natronlauge, wenig in kohlsaurem Alkali. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie mit rother Farbe gelöst.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{10}N_2O_2$
C	67.06	67.29 pCt.
H	5.14	4.67 »
N	13.15	13.08 »

Kocht man die Verbindung anhaltend mit verdünnter Natronlauge, so spaltet sich Anilin ab, woraus folgt, dass das Product folgende Constitution besitzt:



p-Nitroso-*m*-Oxydiphenylamin.

p-Amido-*m*-Oxydiphenylamin entsteht aus der vorigen Verbindung durch Reduction mit Zinn und Salzsäure bei Zimmertemperatur. Die entzinnte Lösung wird im Schwefelwasserstoffstrom eingedampft, um die Oxydation des sehr empfindlichen Körpers zu vermeiden. Die concentrirte Lösung scheidet auf Zusatz von kohlensaurem Natron silberglänzende Blättchen ab, welche sich leicht bläulich färben. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt erhält man die Base in schwach bläulichen Blättchen vom Schmelzpunkt 135^o.

	Gefunden	Ber. für C ₁₂ H ₁₂ N ₂ O
C	71.79	72.0 pCt.
H	6.51	6.0 »
N	13.73	14.0 »

Die Base ist leicht löslich in Chloroform, Alkohol und Aceton, etwas schwerer in Benzol und Aether und sehr wenig in Ligroin.

Hydroxyazophenin. Aus *p*-Nitrosodiphenylamin und Anilin erhält man bekanntlich Azophenin. Dementsprechend entsteht aus *p*-Nitroso-*m*-Oxydiphenylamin beim Erhitzen mit 1 Theil salzsaurem Anilin und 4 Theilen Anilin während 3 Stunden auf dem Wasserbade ein hydroxylirtes Azophenin. Das Reactionsproduct besteht aus einer mit Anilin durchsetzten Krystallmasse, die man mit verdünntem Alkohol zunächst wäscht, dann ein paarmal mit heissem, 50-procentigem Alkohol auszieht. Es bleiben nun schwerlösliche, braungefärbte Nadeln zurück, die man aus Toluol umkrystallisirt. Man erhält so schöne braune Nadeln vom Schmelzpunkt 197^o.

	Gefunden	Ber. für C ₃₀ H ₂₄ N ₄ O
C	78.4	78.9 pCt.
H	5.69	5.3 »
N	12.58	12.5 »

Concentrirte Schwefelsäure löst das Oxyazophenin mit rothbrauner Farbe, dasselbe löst sich nicht in wässrigen Alkalien, mit Leichtigkeit jedoch in alkoholischer Natron- und Kalilauge mit gelbrother Farbe. Aus dieser alkalischen Lösung wird die Substanz durch verdünnte Säuren wieder unverändert ausgefällt.