

des Chloroforms schöne weisse Krystalle vom Schmelzpunkt  $75^{\circ}$  zurück.

0.2155 g Substanz lieferten 0.3055 g Ag Br.

	Gefunden	Ber. für $C_5H_5O_3Br$
Br	41.2	41.4 pCt.

Phenyltetrinsäure wurde durch Erhitzen des einfach gebromten Benzylacetessigäthers im Wasserbade dargestellt und durch Umfällen gereinigt. Sie ist in Wasser (auch in der Hitze) schwer löslich und weit beständiger als die bisher bekannten Säuren der Gruppe; mit concentrirter Salzsäure auf  $170^{\circ}$  erhitzt blieb sie grösstentheils unverändert.

Bei der Verbrennung gaben 0.1885 g Substanz 0.4790 g Kohlensäure und 0.0985 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $(C_6H_5) \cdot C_5H_5O_3$
C	69.3	69.5 pCt.
H	5.8	5.3 »

Eine Benzoylverbindung der Phenyltetrinsäure wurde dargestellt aus Phenyltetrinsäure mit alkoholischem Natriumäthylat und Benzoylchlorid. Sie krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, schmilzt bei  $110^{\circ}$  und zerfällt beim Kochen mit Alkalien in Benzoësäure und Phenyltetrinsäure.

0.2053 g Substanz gaben 0.5510 g Kohlensäure und 0.0915 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{14}O_4$
C	73.2	73.5 pCt.
H	4.9	4.8 »

#### 482. Otto Fischer und Leonhard Wacker: Ueber die Einwirkung von Nitrosobasen auf Phenylhydrazin.

[Mittheilungen aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 9. August.)

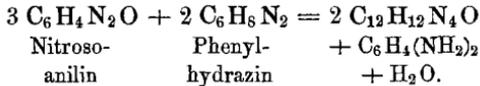
Vor Kurzem<sup>1)</sup> wurde mitgetheilt, dass Nitrosoanilin in verdünnter alkoholischer Lösung mit salzsaurem Phenylhydrazin eine eigenthümliche in gelben Nadeln krystallisirende Verbindung giebt, welche durch Kochen mit Wasser, sowie mit Säuren oder Alkalien sich unter Stickstoffentwicklung zersetzt. Der damals mitgetheilten Analyse gemäss ist die Substanz entweder als durch Addition von 1 Molekül Nitroso-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 685.

anilin mit 1 Molekül Phenylhydrazin entstanden oder sie enthält 2 Wasserstoffatome weniger.

	Gefunden		Berechnet	
			für $C_{12}H_{14}N_4O$	für $C_{12}H_{12}N_4O$
C	63.4	—	62.6	63.2 pCt.
H	5.1	—	6.0	5.3 »
N	—	24.6	24.3	24.5 »

Wie man sieht, spricht die Analyse mehr für die zweite Formel. Auch die Eigenschaften der Verbindung, welche beim gelinden Erwärmen mit alkoholischer Salzsäure in Nitrosoanilin, Stickstoff und Benzol zerfällt, sprechen für die Formel  $C_{12}H_{12}N_4O$ . Als Nebenproduct entsteht *p*-Phenylendiamin, so dass der Process im Sinne der folgenden Gleichung verläuft:



Wir wollen noch anführen, dass bei Anwendung der durch die Gleichung ausgedrückten Mengenverhältnisse quantitative Ausbeuten erhalten werden. Wesentlich anders verläuft der Prozess, wenn man auf freies Phenylhydrazin in ätherischer Lösung Nitrosoanilin einwirken lässt.

6 g Nitrosoanilin wurden in 100 ccm absoluten Aethers suspendirt und dazu 6 g Phenylhydrazin gesetzt. Nach einiger Zeit beginnt eine Reaction unter Gasentwicklung, die grüne Farbe des Nitrosoanilins verschwindet und es beginnt sich allmählich *p*-Phenylendiamin in schönen Blättchen abzuscheiden. Wie man hieraus ersieht, wirkt Phenylhydrazin bei diesem Process lediglich als Reductionsmittel.

## II. Nitrosodimethylanilin und Phenylhydrazin.

3 Moleküle Nitrosodimethylanilinchlorhydrat wurden in wässriger Lösung mit 2 Molekülen von essigsauerm Phenylhydrazin unter guter Kühlung gemischt, nach einiger Zeit scheiden sich gelbe Blättchen ab, die man nach etwa zwei Stunden abfiltrirt. Im Filtrat lässt sich Dimethylphenylendiamin durch seine charakteristischen Reactionen nachweisen.

Der gelbe Körper wird durch Lösen in lauwarmem Alkohol, Filtriren der Lösung und vorsichtigen Zusatz von etwas Wasser in prächtigen, gelben Nadeln oder Blättchen erhalten. Zur Analyse wurde die Substanz einmal aus Methylalkohol, ein anderes Mal aus heissem Ligroin umkrystallisirt. Der Körper schmilzt bei  $103^\circ$  unter Zersetzung, beim raschen Erhitzen verpufft er. Diese Eigenschaften rathen zur Vorsicht bei der Analyse, da durch Auftreten von salpêtriger Säure bei der Zersetzung der Kohlenstoff-Gehalt leicht zu hoch aus-

fällt. Wir analysirten in einem 2 m langen mit Kupferoxyd gefülltem Rohr unter Vorlage von 3 reducirten Kupferspiralen, vor welche dann noch eine kurze Kupferoxydschicht gelegt wurde.

	Gefunden			Berechnet für $C_{14}H_{16}N_4O$
	I.	II.	III.	
C	65.89	65.84	—	65.6 pCt.
H	6.86	7.04	—	6.2 »
N	—	—	21.69	21.49 »

Die Substanz ist das vollständige Analogon der aus Nitrosoanilin erhaltenen Verbindung. Wie letztere zeigt sie das allgemeine Verhalten eines Diazokörpers und kann vielleicht als Diazobenzolnitrosodimethylanilin bezeichnet werden. In verdünnten wässrigen Säuren löst er sich beim Erwärmen unter Stickstoffentwicklung und Bildung von Phenol zu den entsprechenden Salzen des Nitrosodimethylanilins. In alkoholischer Lösung zersetzt er sich mit concentrirten Säuren in Nitrosodimethylanilin, Stickstoff und Benzol.

Eigenthümlich verhält sich die Substanz gegen Chloroform. Sie löst sich darin leicht auf, nach kurzer Zeit scheidet die Lösung salzsaures Nitrosodimethylanilin ab. Erwärmt man die Chloroformlösung, so tritt explosionsartige Zersetzung unter Kohlensäure-Entwicklung ein.

#### Nitrosodimethylanilin und Phenylhydrazin in neutraler Lösung.

40 g Nitrosodimethylanilin wurden in 300 ccm absolutem Aether suspendirt und dazu 25 g Phenylhydrazin gegeben. Es beginnt alsbald von selbst eine heftige Reaction unter Stickstoff-Entwicklung, die grüne Lösung wird braungelb und es scheiden sich gelbe Krystalle ab, welche mit dem von Schraube entdeckten Tetramethyldiamidoazoxybenzol, welches man kürzer als *p*-Azoxydimethylanilin bezeichnen könnte, identisch sind. Die Einwirkung ist der Hauptsache nach in 2—3 Stunden vollendet. Wird die Reaction zu heftig, so thut man gut, etwas mit Wasser zu kühlen. Der Azoxykörper wurde abfiltrirt, mit Aether gewaschen und durch Krystallisation aus Benzol rein dargestellt. (Schmelzpunkt  $236^{\circ}$ .) Die vom Azoxykörper abfiltrirte ätherische Lösung enthält, wie durch die Methylenblaureaction nachgewiesen wurde, Dimethylphenylendiamin. Ausserdem kleine Quantitäten eines süßlich riechenden Oeles, über dessen Natur wir noch nicht klar sind.

Das Phenylhydrazin wirkt also in diesem Falle auf die Nitrosobase als schwaches Reductionsmittel, ähnlich wie alkoholische Kalilauge. (Schraube).

Lässt man den Prozess der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Nitrosodimethylanilin in alkoholischer Lösung verlaufen, so ent-

stehen wiederum andere Producte. Es entsteht hierbei in geringer Menge *p*-Azodimethylanilin, ferner Dimethylphenylendiamin und nicht unbeträchtliche Quantitäten einer neuen Substanz, die man als Dimethylamidodiphenylamin betrachten muss. Ausserdem entsteht auch hierbei in geringer Quantität ein Oel von süßlichem an Diphenyl erinnerndem Geruch.

35 g Nitrosodimethylanilin wurden in 500 ccm Alkohol gelöst und dazu setzte man 31 g Phenylhydrazin und etwa 250 ccm Aether. Auch hierbei tritt nach einigem Stehen eine heftige Reaction unter Stickstoffentwicklung ein und es scheiden sich in der Regel schöne rothe Krystalle von Azodimethylanilin ab. Destillirt man den Aether ab und versetzt mit wenig Wasser die zurückbleibende alkoholische Lösung, so erhält man noch etwas mehr des Azokörpers, während Dimethylphenylendiamin und Dimethylamidodiphenylamin in Lösung bleiben. Der rothe Körper wurde in Salzsäure gelöst und die intensiv rothe Lösung mit Thierkohle gekocht, auf Zusatz von kohlensaurem Kali wieder ausgeschieden, und aus Benzol krystallisirt. Man erhält ihn so in prächtigen, rothen Nadeln mit bläulichem Reflex. Im reinen Zustande destillirt die Substanz beinahe unzersetzt und schmilzt ungefähr bei 255° C.

	Gefunden		Berechnet für $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$
C	72.06	—	71.7 pCt.
H	9.62	—	7.4 »
N	—	20.40	20.52 »

Leider reichte unser Material zu einer näheren Untersuchung nicht aus.

Die vom rothen Körper getrennte, alkoholische Lösung wird stark mit Wasser verdünnt, dann schwach angesäuert und mit Aether ausgezogen, der Aether nimmt dann das oben erwähnte Oel, sowie harzige Beimengungen hinweg. Die rückständige Lösung wird nun alkalisch gemacht und mit Aether ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Aethers wurde der Rückstand in Alkohol gelöst und mit heissem Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Nach einigem Stehen schieden sich braungefärbte Krystalle ab, die abermals aus Alkohol krystallisirt wurden. Hierbei bleibt das Dimethylphenylendiamin in der alkoholischen Mutterlauge. Zur vollständigen Reinigung wurden die Krystalle getrocknet und destillirt. Es destillirte ein hellgelbes Oel, welches alsbald erstarrte und nochmals aus Ligroïn krystallisirt, weisse, derbe Nadeln bildete.

Beim Erhitzen sublimirt die Substanz schon unter 100° C. und schmilzt bei 130°. Die Substanz ist ausgezeichnet dadurch, dass sie sich leicht in verdünnter Salzsäure, etwas weniger leicht in verdünnter Schwefelsäure löst; die Lösung der Salze giebt mit Eisenchlorid eine

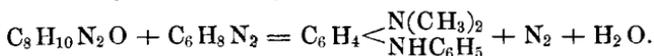
blaue Färbung. Die Base löst sich in reiner, concentrirter Schwefelsäure farblos auf, eine Spur salpetriger Säure z. B. ein Tropfen Brunnenwasser erzeugt eine schön rothe Färbung. In rauchender Salpetersäure löst sich die Base mit rother Farbe.

	Gefunden			Berechnet auf $C_{14}H_{16}N_2$
	I.	II.	III.	
C	79.37	79.23	—	79.2 pCt.
H	8.65	7.8	—	7.55 »
N	—	—	13.35	13.2 »

Nitrosamin. Für die Auffassung der Substanz als Dimethylamidodiphenylamin spricht ferner der Umstand, dass die verdünnte saure Lösung der Base mit etwas mehr als der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt ein Nitrosamin bildet. Bei dieser Operation entsteht zunächst eine blaue Lösung, die zum Schluss in roth übergeht. Man trägt nun in gut gekühlte, verdünnte Natronlauge ein, wodurch das Nitrosamin gefällt wird. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet es hellgelbe, feine Nadeln, die bei  $116^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Substanz unter Gasentwicklung mit rother Farbe. Sie giebt die Liebermann'sche Nitrosoreaction und ist ferner dadurch ausgezeichnet, dass ihre verdünnte alkoholische Lösung mit wenig Säure eine prächtige blaue Färbung giebt, an der Luft oder durch Zusatz von Säure wird die blaue Lösung rasch schmutzig violett.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{15}N_3O$
N	17.11	17.42 pCt.

Das Dimethylamidodiphenylamin entsteht nach folgender Gleichung:



Nitrosodime-    Phenyl-  
thylanilin    hydrazin

Wie man aus den geschilderten Thatsachen ersieht, ist die Einwirkung des Phenylhydrazins eine sehr complexe.

Ganz ähnliche Producte entstehen bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf andere Nitrosobasen, so z. B. aus Nitrosodiphenylamin und Nitrosotetrahydrochinolin<sup>1)</sup>.

#### Nitrosodiphenylamin und Phenylhydrazin.

Auch bei der Einwirkung dieser beiden Körper entstehen je nach dem Verfahren verschiedene Substanzen. In saurer Lösung ein Diazokörper, in neutraler Lösung ein *p*-Azoxydiphenylamin und *p*-Diphenylphenylendiamin.

<sup>1)</sup> J. Ziegler, diese Berichte XXI, 864.]

Nitrosodiphenylamin wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und nach und nach eine Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin im Ueberschuss zugesetzt. Die kalt gehaltene Lösung nimmt bald eine hellgelbe Farbe an und scheidet gelbe Krystalle ab. Durch vorsichtiges Auflösen in warmem Alkohol und Verdünnen mit warmem Wasser wird die Diazoverbindung in schönen gelben Blättchen erhalten. Zur Analyse wurde die Substanz aus Benzol-Ligroin umkrystallisirt. Man erhält so goldgelbe glänzende Blättchen, die sich am Licht grünlich färben. Beim raschen Erhitzen verpufft die Substanz, sie schmilzt unter Zersetzung gegen  $112^{\circ}$ . Durch Erwärmen mit alkoholischer Salzsäure wird sie zerlegt in Nitrosodiphenylamin, Stickstoff und Benzol. Sie zeigt also dasselbe Verhalten, wie das oben beschriebene Diazobenzolnitrosodimethylanilin. Man kann sie als »Benzoldiazonitrosodiphenylamin« bezeichnen.

	Gefunden		Ber. für $C_{18}H_{16}N_4O$
	I.	II.	
C	71.31	—	71.05 pCt.
H	5.87	—	5.26 »
N	—	18.18	18.44 »

Als Nebenproduct wurde auch in diesem Falle *p*-Amidodiphenylamin gefunden.

#### Phenylhydrazin und Nitrosodiphenylamin in neutraler Lösung.

10 g des Nitrosokörpers wurden in 90 ccm absoluten Aethers suspendirt und mit 9 g Phenylhydrazin versetzt. Die alsbald bei gewöhnlicher Temperatur eintretende Reaction wird durch Kühlen mit Wasser gemässigt. Verdampft man nun nach 2—3 stündigem Stehen die braungelbe ätherische Lösung, so hinterbleibt eine halbfeste Masse, aus der verdünnte Salzsäure Amidodiphenylamin auszieht. Letzteres wurde durch Ueberführung in das schwerlösliche Sulfat gereinigt und dann die Basis aus Petroleumäther umkrystallisirt. Man erhielt so lange, flache Nadeln, welche bei  $75^{\circ}$  schmolzen<sup>1)</sup>. Die Analyse ergab folgende Werthe:

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{12}N_2$
N	15.1	15.2 pCt.

Der nach dem Ausziehen des Amidodiphenylamins bleibende Rückstand wurde mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung hinter-

<sup>1)</sup> Es ist auffallend, dass das Amidodiphenylamin verschiedene Schmelzpunkte zeigt. Krystallisirt man dasselbe aus verdünntem Alkohol, so schmilzt es bei  $66-67^{\circ}$  (s. M. Ikuta Ann. 243, S. 280). Lässt man dagegen geschmolzenes Amidodiphenylamin erstarren, so zeigt es den Schmelzpunkt  $75^{\circ}$ . Aus leichtsiedendem Petroleumäther krystallisirt, zeigt es ebenfalls den Schmelzpunkt  $75^{\circ}$ .

liess einen braungelben, festen Körper, der mehrere Mal aus Alkohol umkrystallisirt in prächtigen, goldgelben Blättchen vom Schmelzpunkt  $173^{\circ}$  erhalten wurde. Die Substanz zeigt die grösste Analogie mit dem *p*-Azoxydimethylanilin. Sie ist eine schwache Base, welche sich in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe auflöst und rasch in carmoisinroth übergeht. In kochenden verdünnten Mineralsäuren löst es sich sehr schwer mit schwachblauer Farbe. Beim Erhitzen für sich entsteht ein anderer Körper, welcher sich in Alkohol löst und auf Zusatz von Salzsäure eine schön grüne Färbung giebt. Die Substanz ist, wie die Analyse zeigt, als Azoxydiphenylamin zu bezeichnen.

	Gefunden		Ber. für $C_{24}H_{20}N_4O$
	I.	II.	
C	75.77	—	75.71 pCt.
H	5.51	—	5.3 »
N	—	15.11	14.7 »

Nitrosodiphenylamin und Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung geben neben einer gelben Substanz reichliche Quantitäten des von Calm entdeckten *p*-Diphenylphenylendiamins. 11 g Nitrosodiphenylamin wurden mit 120 ccm 96proc. Alkohol versetzt und hierzu 7 g Phenylhydrazin hinzugegeben. Es beginnt allmählich eine langsame Einwirkung, die sich nach und nach unter Erwärmen der Flüssigkeit steigert und zweckmässig durch Wasserkühlung gemildert wird. Nach einiger Zeit scheiden sich schöne gelbgefärbte Krystalle ab, die man nach etwa zwei Stunden abfiltrirt und mehrere Male mit nicht zu viel Alkohol wäscht. Zuletzt kocht man die nunmehr hellgefärbten Krystalle mit wenig Alkohol aus und krystallisirt den Rückstand aus heissem absolutem Alkohol um. Man erhält so weisse silberglänzende Blättchen, welche bei  $145^{\circ}$  constant schmolzen. Der Körper destillirt im reinen Zustande unzersetzt und zeigt elektrische Eigenschaften.

	Gefunden	Ber. für Diphenylphenylendiamin $C_{18}H_{16}N_2$
C	83.13	83.07 pCt.
H	6.14	6.15 »
N	11.1	10.76 »

Mit Ausnahme des Schmelzpunktes, den Calm<sup>1)</sup> bei  $152^{\circ}$ , E. v. Bandrowski<sup>2)</sup> zwischen  $132$ — $135^{\circ}$  fand — eine Differenz, die vielleicht durch physikalische Isomerie zu erklären ist — zeigt die Substanz alle von Calm angegebenen Eigenthümlichkeiten.

Nitrosoamin. Zur weiteren Charakteristik wurde noch das Dinitrosoamin dargestellt. Zu diesem Zwecke wurde das Diphenylphenylendiamin in Eisessig gelöst und etwas mehr als die berechnete

1) Diese Berichte XVI, 2803.

2) Wiener Monatsh. 1886, S. 375; 1887, S. 475.

Menge feingepulvertes Natriumnitrit zugesetzt. Es scheiden sich hellgelbe Blättchen ab, die zuerst mit Eisessig, später mit Alkohol gewaschen wurden.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 60° getrocknet.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{14}N_4O_2$
N	17,77	17,6 pCt.

Die Verbindung zeigt die von Calm angegebenen Eigenschaften und beginnt bei 130° sich unter Braunfärbung zu zersetzen.

### Nitrosophenol und Phenylhydrazin in ätherischer Lösung.

Bei der Einwirkung dieser Körper treten ganz ähnliche Verhältnisse ein, wie bei der Einwirkung von Nitrosobasen auf Phenylhydrazin. Es entstehen als Hauptproducte *p*-Amidophenol und *p*-Azoxyphenol.

Gleiche Theile Nitrosophenol und Phenylhydrazin wurden mit 5—6 Theilen Aether versetzt. Es beginnt sofort stürmische Gasentwicklung, die man durch Abkühlen mässigt. Alsbald löst sich das Nitrosophenol auf und scheiden sich nach einiger Zeit aus der gelben Lösung schöne Blättchen ab, die man nach zwei Stunden abfiltrirt und mit Aether wäscht. Dieselben sind chemischreines *p*-Amidophenol. Die ätherische Lösung hinterlässt beim -Verdampfen einen Rückstand, aus dem verdünnte Schwefelsäure noch etwas Amidophenol auszieht. Der Rückstand wurde dann in wenig verdünnter Natronlauge gelöst, filtrirt und durch Einleiten von Kohlendioxyd das *p*-Azoxyphenol abgetrennt. Dasselbe wurde dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und so in schwach gelblichen, glänzenden Blättchen erhalten, die sich beim Erhitzen auf 200° dunkel färben und bei stärkerem Erhitzen eine vollkommen schwarze Masse bilden.

Die im Vacuum getrocknete Verbindung gab folgende Werthe:

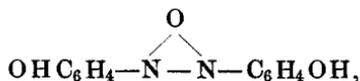
	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{10}N_2O_3 + H_2O$
C	57,96	58,0 pCt.
H	5,01	4,9

Die Substanz verliert beim Trocknen auf 100° ein Molekül Wasser.

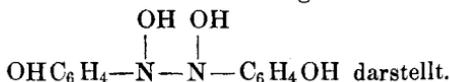
	Gefunden	Berechnet
H <sub>2</sub> O	7,9	7,2 pCt.

Beim Trocknen färbt sie sich intensiv gelb und gab dann 12,14 pCt. Stickstoff, während sich für  $C_{12}H_{10}N_2O_3$  an Stickstoff 12,17 pCt. berechnen.

Die getrocknete Substanz ist also als *p*-Azoxyphenol zu betrachten von folgender Constitution:



während die wasserhaltige Verbindung wahrscheinlich das Hydrat



Das Azoxyphenol zeigt mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure ein der Liebermann'schen Nitrosoreaction entsprechendes Verhalten. Löst man Azoxyphenol in heissem Phenol und giebt dazu etwas Chlorzink, so entsteht eine schöne hochrothe Verbindung.

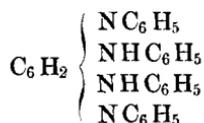
Vom Nitrosophenol unterscheidet sich das *p*-Azoxyphenol leicht dadurch, dass letzteres aus verdünnter alkalischer Lösung durch Kohlensäure viel leichter abgeschieden wird.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

#### 483. Otto Fischer und Eduard Hepp: Ueber Azophenin und Induline. III.

(Eingegangen am 9. August.)

Vor einigen Monaten (diese Berichte XXI, 676) theilten wir die experimentellen Gründe mit, welche das Azophenin als Abkömmling des Chinondianilids erscheinen lassen. Wir konnten nachweisen, dass einerseits Azophenin aus Dianilidochinon entsteht, und andererseits durch Spaltung mit Schwefelsäure in alkoholischer Lösung ein wahrer Abkömmling des Dianilidochinons gebildet wird. Wir stellten demgemäss für das Azophenin die Formel



auf, welche am besten allen Synthesen und Spaltungen dieses wichtigen Körpers Rechnung trägt.

Wir sind jetzt in der Lage, noch eine weitere Stütze für diese Ansicht mitzuthellen. Wir theilten früher (diese Berichte XX, 2483) eine Spaltung des Azophenins mit Schwefelsäure und Alkohol mit, welche zur Bildung eines schön krystallisirenden Productes führte, für welches wir die Formel  $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2$  damals annahmen.

Wir haben nun gefunden, dass diese Substanz identisch ist mit Chinondianilid. Schon die damals gefundenen Zahlen sprachen zu Gunsten dieser Auffassung, nur der Stickstoff war etwas zu hoch