

lose, lange Prismen vom Schmp. 50° ab. Die Substanz zeigte sehr schön die Liebermannsche Reaktion.

0.1660 g Subst.: 13.8 ccm N (16° , 742 mm).

$C_7H_6N_2OBr_2$. Ber. N 9.53. Gef. N 9.4.

Diphenyl-nitrosamin und Bromwasserstoffsäure. 5 g Diphenyl-nitrosamin, 6 g absoluter Alkohol und 30 g absoluter Äther wurden auf -10° abgekühlt und langsam mit 25 g gesättigter alkoholischer Bromwasserstoffsäure versetzt. Dann nahm man die Masse aus der Kältemischung und ließ sie einige Stunden in kaltem Wasser stehen, bis die NO_2 -Entwicklung nur noch schwach war. Es schied sich bromwasserstoffsaures Diphenylamin ab, das abfiltriert wurde (4 g). Die Mutterlauge wurde stark eingengt und das zurückbleibende stechend riechende Öl mit Wasser stark verdünnt. Aus der sich schmutzig grün färbenden Flüssigkeit setzte sich ein dunkelgrünes Öl ab, das nach längerem Stehen zu einem schwarzgrünen Harzkuchen erstarrte, den man im Exsiccator gut trocknete und zerkleinerte. Das so gewonnene grünliche Pulver kochte man wiederholt mit Ligroin aus, aus welchem schwach rosa gefärbte Nadelchen auskristallisierten. Diese Krystalle wurden noch einige Male aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und so endlich rein in Form von langen farblosen Nadeln gewonnen, die schwach bläuliche Oberflächenreflexe zeigten und bei 107° schmolzen. Aus 5 g Diphenylnitrosamin gewann man 0.4 g der farblosen Nadeln, die sich als *p,p'*-Dibrom-diphenylamin¹⁾ ergaben.

0.1809 g Subst.: 0.2054 g AgBr.

$C_{12}H_9NBr_2$. Ber. Br 48.3. Gef. Br 48.3.

142. O. Fischer und E. Hepp: Über die Einwirkung von Jodmethyl und Alkali auf *p*-Nitroso-dimethylanilin.

(Eingegangen am 29. März 1912.)

Bei der Einwirkung von Diazomethan auf verschiedene Nitrobasen und Nitroso-phenole erhielt H. v. Pechmann mit Schmitz und Seel²⁾ durch eine sehr interessante Reaktion Diamino- und Dioxy-glyoxim-*N*-phenyläther. So gewannen v. Pechmann und Schmitz aus Nitroso-dimethylanilin und Diazomethan den Tetramethyldiamino-glyoxim-*N*-phenyläther in Form von roten Nadelchen vom Schmp. 245°

¹⁾ B. 15, 830 [1882].

²⁾ B. 31, 293, 296 [1898].

unter Zersetzung; v. Pechmann und Seel bemerken dazu (l.c.S. 298), daß Nitrosoverbindungen, wie z. B. Nitroso-anilin oder Nitroso-dimethylanilin, durch Jodmethyl und Kali keine Glyoximäther liefern, wohl aber Nitroso-phenol.

P. Houben und Arendt¹⁾ erhielten nun bei der Einwirkung von Jodalkylen, sowie Säure-anhydriden und -chloriden auf verschiedene Nitroso-alkylanthranilsäuren eine »ziemliche Reihe von roten Verbindungen«, deren Konstitution noch nicht aufgeklärt ist.

Wie wir schon vor mehreren Jahren gefunden haben, ist die Angabe v. Pechmanns und Seels dahin zu berichtigen, daß auch aus Nitroso-dimethylanilin, Jodmethyl und Alkali der Tetramethyldiamino-glyoxim-*N*-phenyläther, wenn auch nur in geringer Ausbeute, entsteht.

5 g Nitroso-dimethylanilin-jodmethylat²⁾ wurden mit 200 ccm kaltem Wasser übergossen, wobei nicht vollständige Lösung eintritt. Hierzu setzte man 1 g Natronhydrat in 100 ccm Wasser und schüttelte kräftig durch. Die anfangs grünlichgelbe Masse wird bald mehr braungelb, später braunrot und scheidet einen dunkelroten Niederschlag ab. Nach etwa 10 Minuten wurde abfiltriert, zuerst mit Wasser, dann mit 30-prozentigem Alkohol gewaschen und zuletzt der rote Niederschlag durch Auskochen mit Alkohol-Chloroform in Lösung gebracht. Nach dem Erkalten schieden sich aus der tiefroten Lösung 0.3—0.4 g kurze, rote Prismen ab, die bei ca. 245° unter Zersetzung schmolzen. Sehr schön krystallisiert der Körper auch aus Pyridin in dunkelroten Nadeln.

0.1541 g Sbst.: 0.3735 g CO₂, 0.0965 g H₂O. — 0.1465 g Sbst.: 22.4 ccm N (18°, 738 mm).

C₁₈H₂₂N₄O₂. Ber. C 66.25, H 6.7, N 17.2.
Gef. » 66.1, » 6.9, » 17.1.

Charakteristisch für den Tetramethyldiamino-glyoxim-*N*-phenyläther ist die Eigenschaft, sich in Eisessig in der Kälte mit violetter, beim Erhitzen mit roter Farbe zu lösen.

¹⁾ B. 43, 3533 [1910]. ²⁾ B. 30, 933 [1897].