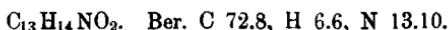


Stunden unter Druck auf 130—150° erhitzt. Durch Behandeln mit Alkali und Ausäthern gewann man die entsprechende Base vom Schmp. 123° in schönen, farblosen Prismen.

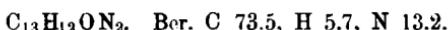
0.1261 g Sbst.: 0.336 g CO₂, 0.0776 g H₂O. — 0.1357 g Sbst.: 16 ccm (16°, 728 mm).



Gef. » 72.6, » 6.8, » 13.15.

Auch dieses Product konnte durch Kochen mit Alkalien nicht gespalten werden; jedoch tritt hierbei eine allmähliche Oxydation ein, denn nach mehrstündigem Kochen mit Natronlauge schmolz die Substanz nunmehr bei 171° und erwies sich bei der Analyse als N-Dimethylnaphthalen-harnstoff, den man auch durch Destillation des N-Dimethylnaphtimidazolons, sowie auch leicht daraus durch Oxydation erhalten kann. Derselbe ist gegen Säuren und Alkalien sehr beständig, krystallisiert sehr leicht aus Alkohol in weissen Prismen und ist überhaupt ein vollkommenes Analogon des Dimethylphenylen-harnstoffes.

0.1388 g Sbst.: 0.3732 g CO₂, 0.0717 g H₂O. — 0.1229 g Sbst.: 15 ccm N (19°, 727 mm).



Gef. » 73.3, » 5.7, » 13.4.

Diese Untersuchungen werden fortgesetzt.

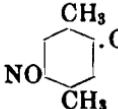
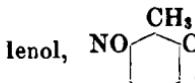
149. Otto Fischer: Zur Kenntniss der Isorosindulin- resp. Isorosindon-Reaction.

[Mittheilung aus dem Chem. Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 1. April 1901.)

Nachdem die bisherigen Untersuchungen über diese Reactionen ergeben haben, dass die Nitrosobasen des Anilins (Nitrosoanilin, Nitrosomonomethylanilin, Nitrosodimethylanilin etc.) sowie das Nitroso-phenol resp. Nitroso- α -Naphtol überaus leicht mit β -Alkyl- resp. Alphyl-Naphtylamineu unter Bildung von Isorosindulinen resp. Isorosindonen reagiren, schien es wünschenswerth, die Grenzen dieser Reactionen festzustellen. Dabei hat sich nun herausgestellt, dass die Nitrosotoluidine (z. B. Nitrosomethyl- α - und - m -Toluidin) sowie Nitroso- α - und - m -Kresole ebenso leicht mit β -Naphtylaminen (z. B. β -Methyl- resp. Phenyl-Naphtylamin) reagiren wie die Nitrosoaniline resp. Nitroso-phenol. Dagegen versagen diese Reactionen, wenn in das Molekül des Nitrosoanilins resp. Nitrosophenols zwei Alkyle in den Benzolkern, einerlei in welcher Stellung, eintreten. Untersucht wurden in dieser Richtung Nitroso- p -Xylenol, Nitroso- p -Thymol und -Carvacrol.

Diese Substanzen wirken zwar auf β -Phenylnaphthylamin leicht ein, dabei Farbstoffe von meist unerquicklichen Eigenschaften bildend, niemals wurden aber bei der Condensation mit Säuren oder Chlorzink und ähnlichen Mitteln Farbstoffe erhalten, welche auch nur eine entfernte Analogie mit dem Isorosindon zeigten. Es wurden ferner die *p*-Nitrosoderivate des *symm.* Xylenols (1.3.5) und des *v*-Xylenols (1.2.3) sowie die entsprechenden *p*-Nitrosomonooalkylxylidine¹⁾ in dieser Richtung untersucht, ohne dass Isorosindone resp. Isorosinduline gewonnen wurden.

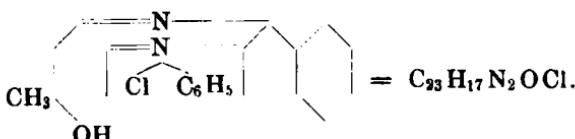
Da im *p*-Nitroso-*p*-Xylenol,  , resp. *p*-Nitroso-*o*-Xylenol,  , die für den Eingriff des Naphtylamins geeigneten Stellungen frei sind, so hat man es also auch hier mit einer sterischen Beeinflussung der Moleküle zu thun.

1. Ueber das *B*-Orthomethylisorosindon.

(Bearbeitet von Dr. G. A. Bruhn.)

Dieses Product wird im Wesentlichen nach demselben Recept gewonnen wie das Isorosindon (Diese Berichte 29, 2755 [1896]).

13 g Nitroso-*o*-Kresol und 17.5 g Phenyl- β -Naphtylamin wurden in ca. 300 g Alkohol gelöst und zu dieser Lösung 10 g concentrirte Salzsäure unter Kühlen zugesetzt. Die Masse färbt sich alsbald unter Erwärmung braungelb, später dunkelbraun. Nach etwa zweistündigem Stehen wurde auf dem Wasserbade erwärmt und ungefähr 100 g heißes Wasser zugefügt. Beim Erkalten war das salzaure Indon krystallisiert abgeschieden. Es wurde aus stark verdünntem salzsäurehaltigem Alkohol in hellrothen, feinen, seidenglänzenden Nadeln gewonnen.



0.155 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.0582 g AgCl.

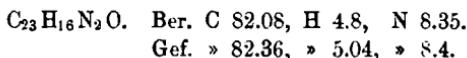
Ber. Cl 9.5. Gef. Cl 9.67.

Die Base wurde aus heißer alkoholischer Lösung des Salzes durch Ammoniak und vorsichtigen Zusatz von heißem Wasser in voluminösen feinen Nadeln gewonnen, die nach dem Umkrystallisiren aus

¹⁾ Ann. d. Chem. 263, 327 (1891) u. 255, 172 (1889).

70 procentigem Alkohol schöne, rothbraune, metallisch glänzende, lange Nadeln darstellten. Sie ist leicht löslich mit fuchsinrother Farbe in Alkohol und in Benzol, wenig in Aether, fast garnicht in Wasser. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie dichrötisch roth und violet aufgenommen, beim Verdünnen gelb werdend und das schwerlösliche Sulfat abscheidend. Der Schmelzpunkt wurde bei 258° beobachtet. Nach dem Trocknen bei 140° ergab die Base:

0.129 g Sbst.: 0.3914 g CO₂, 0.1035 g H₂O. — 0.125 g Sbst.: 9 ccm N (15°, 749 mm).



Das *B*-o-Methylisorosindon ist nur schwach basisch; es bildet zwar meist sehr schön krystallisirende Salze, welche aber durch Wasser und Alkohol dissociiren. Das Jodid bildet rothe, besenförmig vereinigte Nadeln, das bromwasserstoffsaure Salz fällt leicht amorph aus, verwandelt sich aber bald in mikroskopische, verfilzte, rothe, haarfeine Nadeln.

Das Nitrat krystallisiert aus Alkohol in langen Spiessen von goldgelber Farbe.

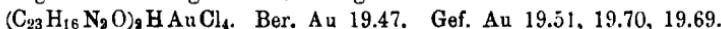
0.1822 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 12.1 ccm N (11.5°, 729 mm).



Das Sulfat bildet in verdünnter Schwefelsäure schwer lösliche, gelbe, sternförmig gruppierte Nadeln.

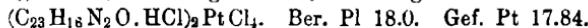
Das Goldchloridsalz bildet aus verdünnter Salzsäure granatrote Prismen. Es ist von anomaler Zusammensetzung.

0.2716 g Sbst. (bei 140° getrocknet): 0.053 g Au. — 0.1041 g Sbst.: 0.0205 g Au. — 0.26 g Sbst.: 0.0521 g Au.



Das Platinsalz scheidet sich aus heißer, verdünnter Salzsäure in zu Büscheln vereinigten, orangerothen Nadeln ab.

0.2849 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.0508 g Pt.



Das Eisenchloriddoppelsalz fällt aus heißer alkoholischer Lösung des salzauren Salzes mit Eisenchlorid in prächtigen, grün schimmernden, das Licht roth durchlassenden Tafeln aus.

Auch das Quecksilberdoppelsalz krystallisiert schön in langen, concentrisch gruppierten Prismen.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid. Mit Phosphoroxychlorid übergossen und mit 1 Mol.-Gew. Pentachlorid versetzt, wurde das *B*-o-Methylisorosindon so lange erhitzt, bis die Salzsäureentwicklung aufhörte. Man setzte nun wasserfreien Aether zu, der ein paar Tropfen Alkohol enthielt, und erhielt so ein ziegelrothes Krystallpulver, dass aus Alkohol-Aether umkrystallisiert, rothgelbe, zu Krusten

vereinigte Nadeln bildete. Das Chlorid ist in Alkohol und in Wasser mit goldgelber Farbe ziemlich leicht löslich. Aus der wässrigen Lösung lässt es sich mit Kochsalz leicht aussalzen, wobei sich wasserfreie, braunrothe Nadeln abscheiden. Das *B*-*o*-Methylchlorphenyl-naphthophenazoniumchlorid gleicht durchaus dem Isorosindonchlorid. Die Chloratome sind ungleichartig gebunden, das Azoniumchlor lässt sich nämlich in kalter, wässriger oder alkoholischer Lösung mit Leichtigkeit gegen J, Br, NO₃ etc. umtauschen.

0.1517 g Sbst.: 0.1124 g Ag Cl.

C₂₃H₁₆N₂Cl₂. Ber. Cl 18.12. Gef. Cl 18.25.

Setzt man zur warmen Lösung des Chlorids in verdünntem Alkohol Bromkaliumlösung, so fällt das ziemlich schwer lösliche Bromid in braunrothen Spiessen oder glänzenden, flachen Tafeln aus.

0.2614 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.2006 g Ag Cl + Ag Br.

C₂₃H₁₆N₂ClBr. Ber. Cl + Br 26.5. Gef. Cl + Br 26.7.

Das analog durch Umsetzen mit Jodkalium gewonnene Jodid bildet dunkelgrüne, krystallinische Blättchen.

Sehr schön krystallisiert auch das schwer lösliche Nitrat in grün-glanzenden, braunen Tafeln.

0.1495 g Sbst. (bei 120° getrocknet): 13.5 ccm (14°, 735 mm).

C₂₃H₁₆N₂ClO₃. Ber. N 10.0. Gef. N 10.28.

Das Platinsalz bildet aus stark verdünnter, heißer Salzsäure gelbrothe, büschelförmige Nadeln.

0.1653 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.0285 g Pt.

(C₂₃H₁₆N₂Cl₂)₂PtCl₄. Ber. Pt 17.4. Gef. Pt 17.24.

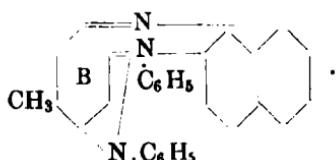
Das Goldsalz bildet schwer lösliche, orangefarbige, verfilzte Nadeln.

0.132 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.0371 g Au.

C₂₃H₁₆N₂Cl₂.AuCl₃. Ber. Au 28.38. Gef. Au 28.1.

Das Quecksilberchloriddoppelsalz bildet ein schweres, zinnoberrothes, mikrokristallinisches Pulver, das Eisenchloridsalz scheidet sich in schönen, gelben Prismen, das Chlorzinksalz in rothgelben Tafeln ab.

B-Orthomethyl-phenylisorosindulin,



Zur Darstellung desselben kocht man die alkoholische Lösung des Chlorids mit 2 Mol.-Gew. Anilin einige Stunden am Rückflusskühler.

Die tiefviolette Brühe setzt nach dem Einengen kupferrothe krystallinische Aggregate ab, die, aus Alkohol umgelöst, in schönen, derben, messingglänzenden Prismen erhalten wurden. Das gebildete salzaure Salz obiger Base ist in Wasser und in Alkohol mit rothvioletter Farbe ziemlich leicht löslich. Es wurde bei 110° getrocknet.

0.1966 g Sbst.: 0.0617 g AgCl.

$C_{29}H_{22}N_3Cl$. Ber. Cl 7.9. Gef. Cl 7.73.

Schwerer löslich ist das bromwasserstoffsäure Salz, welches aus verdünntem Alkohol goldglänzende Blättchen bildet; das jodwasserstoffsäure Salz ist noch schwerer löslich und fällt aus der Lösung des salzauren Salzes in Alkohol mit Jodkaliumlösung in verfilzten, metallglänzenden Nadeln aus.

Das Nitrat bildet ziemlich schwer lösliche, anscheinend quadratische, goldglänzende Blättchen.

Das bei 110° getrocknete Nitrat ergab:

0.164 g Sbst.: 16.6 ccm (12° , 739 mm).

$C_{29}H_{22}N_4O_3$. Ber. N 11.83. Gef. N 11.63.

Die den Salzen entsprechende Base bildet aus Benzol kupferglänzende, derbe Krystalle; ihre Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist blau. Das in analoger Weise gewonnene *B*-*o*-Methyl-*p*-tolylisorosindulin (aus dem Chlorid mit Paratoluidin) krystallisiert aus 70-procentigem Alkohol in dunkelblauen, metallglänzenden, derben Krystallen. Sie zieht, wie alle Isorosindulinbasen, leicht Kohlensäure an. Ihr Schmelzpunkt wurde bei $225-226^{\circ}$ gefunden. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Base grünlich-blau. Sie wurde bei 140° getrocknet.

0.1702 g Sbst.: 0.5252 g CO₂, 0.0846 g H₂O.

$C_{30}H_{23}N_3$. Ber. C 84.60, H 5.46.

Gef. » 84.15, » 5.52.

Ihr salzaures Salz ist leicht löslich; schwerer löslich ist ihr Nitrat, welches aus verdünntem Alkohol in bronzeeglänzenden Blättchen erhalten wurde.

Das aus dem Chlorid durch 3-ständiges Kochen mit 2 Mol.-Gew. *β*-Naphtylamin in alkoholischer Lösung gewonnene *B*-*o*-Methyl-*β*-naphtylisorosindulin ist ebenfalls ein rothvioletter Farbstoff, dessen lichtblaue Base aus wenig Benzol in derben prismatischen Krystallen von graumetallischem Oberflächenschimmer erhalten wurde. Ihr salzaures Salz krystallisiert aus Alkohol in graus schwarzen, stahlglanzenden Tafeln.

0.143 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.04 g AgCl.

$C_{33}H_{24}N_3Cl$. Ber. Cl 7.1. Gef. Cl 6.9.

Das Nitrat bildet kupferglänzende, derbe Krystalle (aus Alkohol).

Base und Salze werden von concentrirter Schwefelsäure tiefblau gelöst — beim Verdünnen rothviolet.

Auch das entsprechende *o*-Naphtylaminderivat wurde dargestellt. Seine Salze lösen sich bordeauxfarbig in Wasser und in Alkohol.

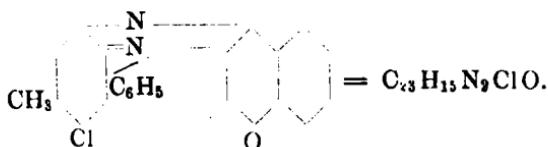
Ueberführung des *B-o*-Methylisorosindonchlorids
(*o*-Methylchlorphenylnaphthonazoniumchlorids) in
B-o-Methylchlorrosindon.

Geradeso wie Isorosindonchlorid durch Alkali, Natriumacetat, Natriumphosphat u. s. w. in Chlorrosindon (diese Berichte 33, 1485 [1900]) übergeht, verwandelt sich das obige Chlorid in die entsprechende Methylverbindung. Kocht man z. B. die wässrige Lösung des Dichlorids mit 2 Mol.-Gew. Natriumacetat, so wird die aufangs goldgelbe Lösung bald dunkel, später braun und scheidet einen meist amorphen, schmutzigbraunen Niederschlag ab. Derselbe wurde, nach dem Auswaschen mit heissem Wasser, mit absolutem Alkohol ausgekocht und die rothe, braun fluorescirende Lösung eingeengt. Sie schied nach einiger Zeit gelbbraune, feine Nadelchen ab. Nach mehrmaligem Umkristallisiren aus Alkohol schied die nun rein gelbrothe, braun fluorescirende Lösung broncefarbene Blättchen ab. (Auch beim Erhitzen für sich gehen die feinen braunen Nadelchen in bronze-glänzende Blättchen über.) Die Substanz sublimirt gegen 300° theilweise unzersetzt. Sie löst sich, wie Rosindon, in Mineralsäuren gelb, in concentrirter Schwefelsäure dichroitisch, im durchfallenden Lichte roth, im auffalleuden Lichte blau, beim Verdünnen gelbrothe Flocken abscheidend. Die Eisessiglösung ist gelbroth; setzt man hierzu etwas Salzsäure, so wird die Lösung gelb und grünlich fluorescirend. Die Substanz löst sich leicht in Chloroform, ziemlich leicht auch in Benzol, schwer in Ligroin und Aether.

0.145 g Sbst. (bei 140° getrocknet): 0.395 g CO_2 , 0.0568 g H_2O . — 0.136 g Sbst.: 9.3 ccm N (18° , 739 mm). — 0.1654 g Sbst.: 0.0036 g AgCl.

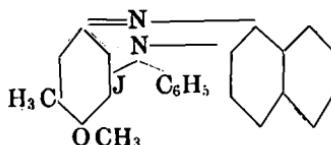
Ber. C 74.45, H 4.10, N 7.57, Cl 9.56.

Gef. » 74.29, » 4.35, » 7.60, » 9.50.



B-o-Methyl-methoxyphenylnaphthazonium.

So wie Isorosindon (diese Berichte 31, 30 [1898]) leicht Jod-methyl und Jodäthyl addirt, also auch *B-o*-Methylisorosindon, wenn man Letzteres mit überschüssigem Jodmethyl einige Stunden unter Druck auf 100° erhitzt. Das aus Alkohol umkristallisierte Jodid,



bildet grünschimmernde Nadeln, welche sich braungelb in Alkohol lösen. In Wasser wenig löslich, wird es von verdünntem Alkohol hellrot mit grüner Fluorescenz aufgenommen.

0.2054 g Sbst.: 0.1002 g AgJ.

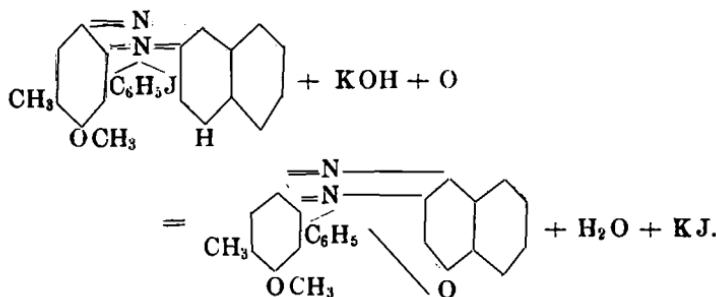
$C_{24}H_{19}N_2OJ$. Ber. J 26.5. Gef. J 26.33.

Das durch Umsetzung mit Salpeterlösung daraus gewonnene Nitrat bildet schwer lösliche, grünlich schillernde Nadeln.

Das analog mit Jodäthyl bei 125° gewonnene Jodäthylat (*B*-*o*-Methyläthoxyphenylphenazoniumjodid) bildet grünlich glänzende rothbraune Krystallchen.

Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf das *B*-*o*-Methyl-methoxyphenylphenazoniumjodid.

Das aus Isorosindon mit Jodmethyl erzeugte Jodmethylat (diese Berichte 31, 307 [1898], giebt mit alkoholischer Kalilauge Methoxyrosindon. Analog giebt das *o*-Methylisorosindonjodmethylat mit alkoholischer Kalilauge das entsprechende *o*-Methylmethoxyrosindon:



Die Lösung des Jodmethylats in verdünntem Alkohol wurde mit concentrirter Kalilauge versetzt. Die hellrote Farbe schlug dabei in Fuchsinrot um, und alsbald schieden sich rothbraune Flocken aus, die nach längerem Stehen krystallinisch wurden. Der ausgewaschene Niederschlag wurde nun aus Alkohol krystallisiert, wobei die rothbraune, stark bräunlich-gelb fluorescirende Lösung nach dem Erkalten glänzende, braunrothe Nadeln vom Schmp. 287—288° abschied. Die Substanz ist in Wasser fast unlöslich, schwer in Alkohol und Aether, leichter in Benzol löslich. Die Farbe der concentrirten Schwefelsäurelösung ist im durchfallenden Lichte rothviolet, im auffallenden aber kirschröth; beim Verdünnen mit Wasser wird die Lösung gelb und scheidet braune Flocken nach und nach ab.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 110° getrocknet.

0.1385 g Sbst.: 0.3999 g CO₂, 0.0688 g H₂O. — 0.1445 g Sbst.: 10.3 ccm N (20°, 742 mm).

C₂₄H₁₈N₂O₂. Ber. C 78.60, H 4.96, N 7.66.
Gef. » 78.74, » 5.50, » 7.95.

Wie man aus den mitgetheilten Thatsachen ersieht, ist das aus Nitroso-*o*-Kresol und β -Phenylnaphthylamin entstehende Indon in allen Stücken ein Analogon des Isorosindons.

2. Ueber das *B-m*-Methylisorosindon.

(bearbeitet von Dr. M. von Cammerloher.)

Auch dieses Isomere des *o*-Methylisorosindons ist dem Isorosindon zum Verwechseln ähnlich. Es wird aus Nitroso-metakresol und β -Phenylnaphthylamin gewonnenen, man muss aber wegen der leichten Löslichkeit des salzauren Salzes concentrirter arbeiten. 20 g Nitroso-*m*-Kresol wurden mit 24 g β -Phenylnaphthylamin in wenig absolutem Alkohol gelöst und nun unter Kühlen etwa 16 g concentrirte Salzsäure nach und nach zugegeben. Die Flüssigkeit färbt sich alsbald braungelb, später dunkelgelbbraun. Nach beendigter Reaction setzt man etwas Aether hinzu, wonach sich allmählich das salzaure Salz des Indons abscheidet.

Dasselbe wurde aus wenig absolutem Alkohol und Zugabe von Aether nebst einigen Tropfen Salzsäure umkristallisiert und so in braungelben, feinen, metallglänzenden Prismen gewonnenen.

0.2328 g Sbst.: 0.1092 g AgCl.

Ber. Cl 9.5. Gef. Cl 9.3 (Sbst. bei 110° getrocknet).

Das freie *m*-Methylisorosindon krystallisiert aus verdünntem Alkohol in goldbronzeeglänzenden Nadeln. Die Base löst sich fuchsinfarbig sehr leicht in Alkohol und Benzol, sowie Chloroform; ihre Salze dissociiren leicht durch Wasser. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt sie eine schöne rothviolette Färbung, die beim Verdünnen mit Wasser durch braun in rothgelb übergeht und beim Erkalten das schwer lösliche Sulfat abscheidet.

Zur Analyse wurde die bei 220° schmelzende Base im Toluolbade getrocknet.

0.3104 g Sbst.: 0.9368 g CO₂, 0.138 g H₂O. — 0.1544 g Sbst.: 11.3 ccm N (17°, 741 mm).

C₂₃H₁₆N₂O. Ber. C 82.08, H 4.80, N 8.3.
Gef. » 82.30, » 4.95, » 8.3.

Von den Salzen der Base, die sich leicht durch doppelten Umtausch des salzauren Salzes mit KBr, KJ, KNO₃ etc. gewinnen lassen, bildet das jodwasserstoffsaure aus heißer alkoholischer Lösung ziemlich schwer lösliche, grün metallisch glänzende Nadeln,

das bromwasserstoffsaure gelbe Nadeln, das Nitrat, welches auch aus der Base durch Zusatz sehr verdünnter Salpetersäure in alkoholischer Lösung leicht gewonnen werden kann, bildet schöne bronzeeglänzende Prismen aus verdünntem Alkohol.

0.121 g Sbst.: 11 ccm N (14°, 732 mm).

$C_{23}H_{16}N_2O \cdot HNO_3$. Ber. N 10.5. Gef. N 10.57.

Das Platin salz krystallisiert aus heißer, alkoholischer, ange-säuerte Lösung in zinnoberrothen metallglänzenden Prismen.

0.2589 g Sbst.: 0.0469 g Pt.

$C_{46}H_{34}N_4O_2Cl_6Pt$. Ber. Pt 18.0. Gef. Pt 18.1.

Das salzaure Salz gibt in alkoholischer Lösung mit concen-trirter Quecksilberchlorid-Lösung ein schwer lösliches, in sternförmig-gruppenartigen, hochrothen Nadeln sich abscheidendes Doppelsalz. Auch in seinem sonstigen Verhalten ist dieses Metaindon dem oben be-schriebenen Orthoderivat durchaus analog.

Anhang. Die in der Einleitung erwähnten Nitrosoxylenole und das 2-Nitroso-1.3.5-äthylxylidin hat Hr. von Cammerloher darge-stellt. Da dieselben meines Wissens noch nicht beschrieben sind, seien sie hier festgelegt.

2-Nitroso-1.3.5-xylol. Dasselbe wurde aus dem bei 64° schmelzenden *s*-Xylenol nach bekannten Methoden gewonnen. Sehr gut eignet sich auch zu seiner Darstellung die kürzlich erwähnte Methode (diese Berichte 32, 1516 [1899]) von A. Klages. Das rohe Nitrosoxylenol wurde aus verdünntem Alkohol in schwach gelblichen Prismen vom Schmp. 175° gewonnen. Es ist fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ammoniak.

0.1622 g Sbst.: 0.3775 g CO_2 , 0.0874 g H_2O . — 0.0829 g Sbst.: 7.2 ccm N (20°, 726 mm).

$C_8H_9NO_2$. Ber. C 63.50, H 6.0, N 9.30.

Gef. » 63.47, » 6.0, » 9.48.

6-Nitroso-1.2.3-xylol. Dasselbe wurde aus bei 75° schmel-zendem 1.2.3-Xylenol dargestellt. Es bildet gelbliche Nadeln vom Schmp. 166° und ist in Alkohol, Benzol, Holzgeist, Ammoniak leicht, in Wasser schwer löslich.

0.2163 g Sbst.: 0.5033 g CO_2 , 0.1166 g H_2O . — 0.186 g Sbst.: 11.7 ccm N (21°, 743 mm).

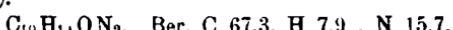
$C_8H_9NO_2$. Ber. C 63.5, H 6.00, N 9.30.

Gef. » 63.5, » 5.98, » 9.58.

2-Nitroso-1.3.5-äthylxylidin. *symm.* Xylidin vom Sdp. 220—221° (Ann. d. Chem. 207, 95 [1881]) wurde mit 1 Mol.-Gew. Brom-äthyl solange am Wasserbad erhitzt, bis die Masse fast vollständig erstarrt war. Man kochte nun mit Wasser aus, fügte Natronlauge zu und extrahierte das Basengemenge mit Aether. Der Aetherrückstand

wurde in verdünnter Schwefelsäure aufgenommen, gut gekühl und vorsichtig mit Nitrit das Nitrosamin der secundären Base gefällt. Dasselbe wurde rasch mit Aether extrahirt und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels als aromatisch riechendes, grünlichgelbes Öl gewonnen. Das Nitrosamin wurde nun in wenig Alkohol gelöst und mit 1 Theil alkoholischer Salzsäure umgelagert. Aus der nach einigen Stunden braungelb gewordenen Masse fällt Aether die salzsaure Nitrosobase in gelben, krystallinischen Aggregaten. Das hieraus mit Ammoniak gefällte 2-Nitroso-1.3.5-äthylxylidin bildet, so gewonnenen, smaragdgrüne Nadelbüschel. Aus Benzol werden stahlblau-schimmernde Prismen vom Schmp. 138° gewonnen.

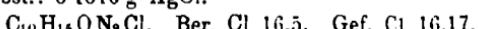
0.1747 g Sbst.: 0.4313 g CO₂, 0.1249 g H₂O. — 0.1014 g Sbst.: 14.1 ccm N (20°, 732 mm).



Gef. » 67.3, » 7.94, » 15.9.

Die gelben Nadeln des salzsauren Salzes geben nach dem Trocknen bei 100°:

0.1552 g Sbst.: 0.1016 g AgCl.



150. Alfred Stock: Ueber die Einwirkung von Arsenwasserstoff auf Borbromid.

(I. Chem. Institut der Universität Berlin.)

[Eingegangen am 6. April 1901.]

Doppelverbindungen der Metalloïdhalogenverbindungen mit Ammoniak sind in grosser Zahl bekannt; häufig bildet das Ammoniak bei verschiedenen Temperaturen mehrere, vollkommen charakterisierte Verbindungen mit demselben Körper. Ähnlich dem Ammoniak vereinigt sich auch der ihm in den meisten Beziehungen so ähnliche Phosphorwasserstoff PH₃ mit den Fluoriden, Chloriden, Bromiden und Jodiden der Metalloide; eine ganze Reihe solcher Körper, wie 2BF₃, PH₃¹⁾, oder BCl₃, PH₃²⁾ und BBr₃, PH₃³⁾ finden sich in der Literatur beschrieben. Die Verbindungsverhältnisse scheinen für den Phosphorwasserstoff stets einfachere zu sein als beim Ammoniak; die entstehenden Körper unterscheiden sich durch grössere Zersetzungsfähigkeit von den entsprechenden Ammoniakverbindungen.

¹⁾ A. Besson, Compt. rend. 110, 81 [1890].

²⁾ A. Besson, Compt. rend. 110, 516 [1890].

³⁾ A. Besson, Compt. rend. 113, 78 [1891].