Bach, Karl, Magdeburgerstr. 31 I, } Berlin (durch
 Jung, A., Paulstr. 9, } C. Liebermann und
 A. Bistrzycki);

Bach, Auguste, préparateur et Chem. général à la faculté
 des Sciences, Avenue de Saxe 64, Lyon (durch A. Kreiss
 und J. Weirich).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

23. v. Fehling, Neues Handwörterbuch der Chemie. Fortges. von C. Hell.
 Bd. V. Lfrg. 12 (Pyridincarbonensäuren — Quecksilber). Braunschweig 1889.
610. Noyes, Wm. A., The elements of qualitative analysis. Terre haute,
 Ind. 1887.
611. Vortmann, G., Anleitung zur chemischen Analyse organischer Stoffe.
 I. Hälfte. Leipzig und Wien 1889.
612. Hilger, A., Mittheilungen aus dem pharmaceutischen Institute und
 Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen.
 I. Heft. München 1889.
179. Anzeigen der Akademie der Wissenschaften in Krakau No. 1—3
 (1889).

Der Vorsitzende:
 A. W. Hofmann.

Der Schriftführer:
 I. V.
 W. Will.

Mittheilungen.

238. J. V. Janovsky: Ueber Azoxytoluole.

(Eingegangen am 4. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

In der vorläufigen Mittheilung, welche ich im ersten Hefte (diese Berichte XXII, 40) veröffentlichte, habe ich am Schlusse die Vermuthung ausgesprochen, dass die zwei Azoxytoluole, welche durch Reduction des Paranitrotoluols mit Zinkstaub und wässeriger Natronlauge entstehen, entweder eine eigene Art der Isomerie darbieten, oder aber dass die Constitution dieser Azoxykörper eine andere ist als die des Azoxybenzols, oder endlich dass bei der Reduction eine Umlagerung stattgefunden hat und eines dieser Azoxytoluole ein asymmetrisches ist. Von den bislang gekannten Azoxytoluolen hat das Orthoazoxytoluol und Metaazoxytoluol, letzteres erhalten aus Metanitrotoluol¹⁾, zweifellos eine symmetrische Structur.

¹⁾ Diese Berichte VI, 834. Buchka und Schächtebeck, Reductionsproducte des Metanitrotoluols.

Ich versuchte nun die Structur durch völligen Abbau mit Zinn und Salzsäure zu bewerkstelligen.

Das α -Azoxytoluol (Schmelzpunkt 70° C.) wurde in Spiritus von 90 pCt. gelöst, rauchende Salzsäure hinzugefügt und unter Erwärmen die nöthige Zinnmenge eingetragen. Die Reduction geht glatt vor sich und nach circa 1stündigem Erwärmen am Wasserbade ist dieselbe beendet. Nach dem Entzinnen mit Schwefelwasserstoff wurde das Hydrochlorat der Base abgeschieden und krystallisirt. Bei dem Abbau resultiren perlmutterglänzende Blätter vom Schmelzpunkt 230° C. Die mit Natronlauge abgeschiedene Base ist fest, schmilzt bei $44-45^{\circ}$ C. und ihr Acetylderivat bei 147° C. ist somit Paratoluidin. Das Hydrochlorat erschien völlig homogen und konnte auch neben Paratoluidin weder Ortho- noch Metatoluidin nachgewiesen werden. Die Ausbeute ist nahezu theoretisch.

Da nur Paratoluidin gebildet wird, so muss die Structur des Azoxykörpers eine symmetrische sein.

Der Abbau des β -Azoxytoluols (Schmelzpunkt 75° C.) liefert unter gleichen Umständen ebenfalls nur Paratoluidin, auch da fand ich den Schmelzpunkt des Acetylderivates 147° C.

Aus diesen angeführten Thatsachen geht hervor, dass eine Umlagerung während der Reduction nicht stattgefunden hat. Eine geometrische Isomerie nach unseren heutigen Begriffen ist bei einem Körper der Formel

auch nicht denkbar. Es bleibt somit nur die Annahme übrig, dass die Structur der Azoxytoluole aus Paranitrotoluol eine abweichende ist von der Structur des Azoxybenzols, und dass der Sauerstoff nicht beide Stickstoffatome verkettet. Ich bin weit entfernt davon, bei-
liegendes Schema als endgültig anzusehen, da meine Versuche dies-
bezüglich noch lange nicht abgeschlossen sind — es ist aber denkbar,
dass die Azoxykörper der Formel

entsprechen, wodurch erklärt wäre, dass, obgleich beide Paratoluidin beim Abbau liefern, beide Körper eine geometrische Isomerie besitzen können.

Dass den Azoxykörpern aus Paranitrotoluol eine andere Lagerung zu Grunde liegt als dem Azoxybenzol, geht aus ihrem Verhalten gegen Reductionsmittel hervor. Während z. B. Azoxybenzol mit einer alkoholischen Lösung von Zinndichlorid in der Kälte gar nicht angegriffen wird, in der Wärme aber sogleich in Anilin sich spaltet¹⁾, reagirt alkoholisches Zinndichlorid auf α -Azoxy- und β -Azoxytoluol so, dass eine Entfärbung eintritt und beim Zusatz von Wasser fast farblose Nadeln gefällt werden, deren Schmelzpunkte 67° C. bezw. 70° C. sind und die kein Hydrazotoluol (Schmelzpunkt 126°) sind. Nun könnte aber, wenn die Structur —N—N— der Stickstoffsauer-

stoffgruppe ist, nur entweder Azotoluol oder Hydrazotoluol, oder endlich, was am wahrscheinlichsten wäre, *p*-Tolidin²⁾ durch Umlagerung entstehen; diese Körper entstehen aber nicht. In der nächsten Zeit werde ich über die eigenthümlichen Reductionsproducte Einiges veröffentlichen können, das über ihre Natur Aufschluss giebt.

Es handelte sich darum, noch Derivate der Azoxytoluole zu studiren, um ihr Verhalten gegen Reagenzien kennen zu lernen.

Bromderivate des α -*p*-Azoxytoluols.

Das α -Azoxytoluol wurde in Eisessig gelöst und nach und nach die berechnete Menge von Brom, die zur Bildung eines Monosubstitutionsproductes nöthig ist, eingetragen. Nach einigen Stunden ist die Reaction beendet. Das Product wird mit Wasser gefällt und dann aus Alkohol umkrystallisirt; dabei resultirt zuerst ein schwerlösliches Monobromazoxytoluol und aus der Mutterlauge bei freiwilligem Verdunsten ein zweites Bromderivat.

Das Monobromazoxytoluol ist gelb, tafelförmig, monosymmetrisch, in heissem Alkohol und Petroleumäther leicht löslich, ebenso in kaltem Aceton und Aether. Die krystallographischen Bestimmungen gaben: $oP. \infty P_2. \infty P \infty$. Aus Eisessig umkrystallisirt zeigt es den Schmelzpunkt 93° C.

Die Analyse ergab:

AgBr = 0.195 in 0.315 g Substanz = 26.34 pCt., die theoretische Menge ist für Monobromazoxytoluol = 26.18 pCt.

Zur Ermittlung der Stellung des Broms gegen die Azogruppe wurde das Bromproduct mit Zinn und Salzsäure nach der üblichen

¹⁾ Siehe auch Schmidt u. Schulz, Annal. d. Chem. 207.

²⁾ Letzteres entsteht leicht, wenn eine alkoholische Zinnchlorürlösung auf *p*-Azotoluol einwirkt.

Methode abgebaut. Es resultirte neben Paratoluidinhydrochlorat ein sehr schwerlösliches in Nadeln krystallisirendes salzsaures Salz, dessen Schmelzpunkt 226°C . gefunden wurde ¹⁾. Zum Vergleich wurde das Hydrochlorat des Metabromtoluidins (1,-3,-4) und Orthobromtoluidins (1,-2,-4) genommen. Das Hydrochlorat des ersteren ist völlig identisch mit dem durch Abbau erhaltenen und ist somit die Structur wohl

da die Base Metabromparatoluidin ist.

Aus der alkoholischen Mutterlauge dieses Bromides krystallisiren prächtige orangerothe Krystalle, die in sternförmigen Gruppen anschliessen. Dieselben zeigen einen Schmelzpunkt von 63°C . und sind monosymmetrisch ($m P \infty . \infty P_2 \infty P$) nach einer Mittheilung des Hrn. Hofrath v. Zepharovich ²⁾.

Von dem Bromid wurden viele Analysen gemacht, da es immer auffallend niedrige Bromwerthe lieferte, aber alle Analysen gaben ein und dasselbe Resultat. Die letzte Analyse welche dem Mittel am nächsten steht, gab:

$\text{AgBr} = 0.142$ in 0.410 g Substanz, woraus sich $\text{Brom} = 14.74$ pCt. berechnet statt 14.94 , die anderen Analysen gaben 14.59 , 14.92 , 15.03 pCt.

Der Bromgehalt führt zu der Formel $\text{C}_{28}\text{H}_{27} \cdot \text{Br} \cdot \text{N}_4\text{O}_2$, also kommt auf zwei Moleküle Azotoluol ein Atom Brom.

Einwirkung von Brom auf β -para-Azoxytoluol.

Das β -Azoxytoluol liefert unter gleichen Umständen, mit Brom behandelt, ebenfalls zwei Bromproducte, von denen das zweite identisch ist mit dem oben angeführten Körper $\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{BrN}_4\text{O}_2$. Das β -Monobromproduct krystallisirt in gelben flachen (monosymmetr.) Prismen, deren Schmp. 88°C . ist. Die Analyse gab 26.19 — 26.24 Brom. Auch dieser Körper ist in Petroleumäther, Aether, Aceton leicht löslich, Alkohol nimmt ihn schwer auf.

Wenn die Erwärmung der Eisessiglösung lange fortgesetzt wird, so spaltet sich das Azoxytoluol und es krystallisirt ein Bromadditionsproduct des Azotoluols in rubinrothen grün schillernden Krystallen heraus, welches an der Luft zu einem Pulver zerfällt unter Abgabe von Brom. Durch Umkrystallisiren des Pulvers aus Alkohol resultirt Paraazotoluol. Der Abbau mit Zinn und Salzsäure des β -Monobromazoxytoluols ergibt ein bei 203 — 203°C . schmelzendes Hydrochlorat.

¹⁾ Das Salz bräunt sich schon bei 210°C .

²⁾ Siehe auch über α -Monobromid v. Zepharovich, Zeitschrift für Krystallographie XV, S. 214.

Die Base konnte nicht fest erhalten werden. Dem Hydrochlorat nach zu schliessen, ist sie Orthobrom-paratoluidin¹⁾. Mit Beibehaltung der bislang angenommenen Formel der Azoxytoluole entspricht die Formel:

dem β -Bromazoxytoluol.

Schliesslich sei erwähnt, dass Salpetersäure von 1.4 Dichte das α -Azoxytoluol in ein Mononitroderivat verwandelt, welches bei 51° C. schmilzt und in goldgelben asymmetrischen Prismen krystallisiert, während β -Azoxytoluol rothe Nadeln liefert, die bei 82° C. schmelzen.

Rauchende Salpetersäure liefert asymmetrische gelbe Krystalle eines Nitroproductes, dessen Schmp. 195 — 196° C. ist; beide Azoxytoluole liefern mit rauchender Säure dasselbe Nitroderivat.

Ueber die Reductions- oder Hydroproducte beider Azoxytoluole sind Versuche im Gange.

Reichenberg. Analyt. Laborat. der k. k. Staatsgewerbeschule.

239. D. S. Hector: Ueber die Einwirkung von Wasserstoff-superoxyd auf Monophenylthioharnstoff.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 27. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Cleve mit den Derivaten des Monophenylthioharnstoffs und in der letzten Zeit mit dessen Verhalten zu oxydirenden Mitteln beschäftigt, habe ich kürzlich im Wasserstoff-superoxyd ein ausgezeichnetes Mittel gefunden, um dem Monophenylthioharnstoff theilweise Harnstoff und auch Schwefel zu entziehen, dabei die Bildung eines interessanten Products veranlassend, das mit aller Wahrscheinlichkeit einen fünfgliedrigen Kern aus Kohlenstoff,

¹⁾ Diese Berichte XXI, p. 1218.