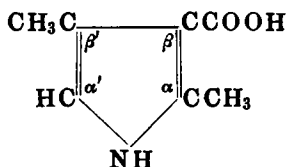
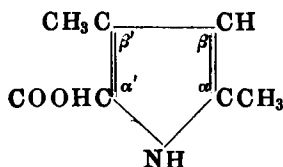


meiner früheren Mittheilung<sup>1)</sup> über die Constitution der aus dem *m*-Dimethylpyrroldicarbonsäureester erhaltenen Verbindungen gemacht habe, geht nun mit grösster Wahrscheinlichkeit hervor, dass die beiden *m*-Dimethylpyrrolmonocarbonsäuren durch die folgenden Formeln:



*m*-Dimethylpyrrol- $\beta$ -carbonsäure, Schmelzpunkt 183°



*m*-Dimethylpyrrol- $\alpha$ -carbonsäure, Schmelzpunkt 137°

dargestellt werden müssen, d. h. dass die Carboxylgruppe in der von mir erhaltenen Säure die  $\alpha$ - und in der Knorr'schen Säure die  $\beta$ -Stellung einnimmt.

Padua, im December 1888.

Laboratorium des Professor G. Ciamician.

### 11. J. V. Janovsky und K. Reimann: Ueber zwei aus dem Paranitrotoluol entstehende isomere Azoxytoluole.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 9. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ogleich unserer heutigen Theorie nach sechs Isomeren der Azoxytoluole existenzfähig sind, da ja die Methylgruppe symmetrisch oder asymmetrisch in beiden Benzolkernen vertheilt sein kann, so beschränkt sich doch unsere Kenntniss über diese Körper auf wenige Angaben, welche durch die Untersuchungen von Melms und Petriew<sup>2)</sup> festgestellt wurden und die grösstentheils einander widersprechen. Die Unsicherheit der Daten hat ihren Grund darin, dass zu jener Zeit, in welcher die Untersuchungen angestellt wurden, die Beschaffung eines reinen Ortho- und Paranitrotoluols fast unmöglich war. Melms hat zuerst mit Natriumamalgam aus Paranitrotoluol (oder

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 2874.

<sup>2)</sup> Melms, Diese Berichte III, 549. Petriew, Diese Berichte VI, 557 u. a. a. O. frühere Arbeiten Jaworsky, J. B. 1864, 527. Werigo ib. 1866, 465.

festem, wie es damals hiess) einen Körper erhalten, der von uns auf andere Art dargestellt wurde und welcher zweifellos ein Azoxytoluol ist. Der Schmelzpunkt desselben ist  $70^{\circ}$  C.

Petrieu erhielt ein Azoxytoluol, dessen Schmelzpunkt  $59^{\circ}$  C. war und welches wahrscheinlich identisch ist mit dem Orthoazoxytoluol aus Orthonitrotoluol, welches letztere bei der Reduction einen bei  $59-60^{\circ}$  C. schmelzenden Körper liefert.

Bei der Darstellung des Paraazotoluols aus Paranitrotoluol mit Zinkstaub und wässriger Natronlauge, die Einer von uns<sup>1)</sup> in den Berichten der Kais. Akademie zu Wien beschrieb, haben wir stets mehrere Producte bekommen, die intermediäre Reductionsproducte des Nitrotoluols sind und von denen zwei der Formel:  $C_{14}H_{14}N_2O$  entsprechen. In der oben citirten Abhandlung wurde die Vermuthung ausgesprochen, dass die Körper vielleicht polymer sind oder dass eine analoge Isomerie vorliegt wie zwischen Paraazotoluol und dem rothen Körper, der durch Oxydation von Paraamidotoluol mit Ferridcyankalium, sowie auch durch Einwirkung von Kaliumdichromat auf schwefelsaures Toluidin entsteht; dieser letztere Körper entspricht der Formel  $C_{28}H_{28}N_4$  und ist, wie Klinger und Pitschke nachgewiesen:  $C_{21}H_{14}(NH_2)_2N = NC_6H_4CH_3$ .

Unsere Annahme, dass ein polymeres Azoxytoluol vorliegt, wurde aus später anzugebenden Gründen nicht bestätigt.

Die Darstellung und Eigenschaften der Reductionsproducte sind im Kurzen folgende:

Wenn man das Rohproduct der Einwirkung von Zinkstaub und Natronlauge auf reines Paranitrotoluol in viel Eisessig löst, so krystallisirt beim Erkalten ausschliesslich Paraazotoluol vom Schmelzpunkte  $144^{\circ}$  C. Engt man die Mutterlauge ein, so krystallisirt ein zweites Product, welches ein Gemisch mehrerer Substanzen ist. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol kann zuerst ein rother, in Nadeln krystallisirender, bei  $109-110^{\circ}$  C. schmelzender Körper isolirt werden, der dem Azotoluol sehr ähnlich sieht; dann scheidet sich ein bei  $75^{\circ}$  C. schmelzender, in orangegelben Nadeln krystallisirender Körper aus, weiter ein bei  $70^{\circ}$  C. schmelzendes Azoxytoluol, identisch mit dem von Melms gefundenen und schliesslich durch Fällen der letzten Mutterlauge mit Wasser, ein bei  $126^{\circ}$  schmelzendes, in Tafeln krystallisirendes Hydrazotoluol aus, das bei der Oxydation wieder Paraazotoluol giebt und in Petroleumäther fast unlöslich ist, während die vorigen Producte sämmtlich leicht von Petroleumäther (Siedepunkt  $48-60^{\circ}$ ) aufgenommen werden. Es ist dies das von Werigo zuerst dargestellte Parahydrazotoluol.

<sup>1)</sup> J. V. Janowsky, Studie über Azotoluole, Ber. d. Kaiserl. Akad. Bd. XCVII, Juli 1888, S. 613 u. ff.

Sowohl das bei 75° C. schmelzende Product, als auch das bei 70° C. schmelzende, entsprechen der Formel  $C_{14}H_{14}N_2O$  und liegt somit eine Isomerie vor. Da eine Moleculargewichtsbestimmung mittelst der üblichen Methoden nicht zulässig ist, zerfallen doch bekanntlich die Azoxykörper beim Erhitzen über den Schmelzpunkt, so ersuchten wir Hrn. Geheimrath Prof. Victor Meyer eine Moleculargewichtsbestimmung nach der Raoult'schen Methode in seinem Laboratorium ausführen zu lassen, welchem Ersuchen auf liebenswürdigste Art stattgegeben wurde.

Beifolgende Daten, welche uns Hr. Dr. Auwers, der sich der Mühe unterzog, die Bestimmungen auszuführen, übermittelte, beweisen, dass beide Azoxytoluole, von denen wir das bei 70° C. schmelzende als  $\alpha$ -Azoxytoluol und das bei 75° C. schmelzende als  $\beta$ -Azoxytoluol bezeichnen wollen, dasselbe Moleculargewicht besitzen.

Erstarrungspunkt des Eisessigs 14°, 755.

Angewandt 0.921 g  $\alpha$ -Azoxytoluol in 92.25 g Eisessig.

E	Gefunden		
	C	A	M <sup>1)</sup>
14°, 575	0.180	0.180	216
14°, 570	0.185	0.185	211
		0.1825	213

Zugesetzt 0.978 g Substanz.

E	Gefunden		
	C	A	M
14°, 380	0.190	0.179	218
14°, 375	0.195	0.184	212
		0.1815	215

Ber. für $C_{14}H_{14}N_2O$		Gefunden im Mittel
A	0.173	0.182
M	226	214

#### $\beta$ -Azoxytoluol.

Erstarrungspunkt des Eisessigs 14°, 755.

Angewandt 0.7675 g Substanz in 90.1 g Eisessig.

E	Gefunden		
	C	A	M
14°, 600	0.155	0.182	214
14°, 600	0.155	0.182	214
		0.182	214

Zugesetzt 0.640 g Substanz.

1) E = Erstarrungspunkt der Lösungen,  
 C = die beobachtete Depression,  
 A = die für 1 g Substanz und 100 g Eisessig berechnete Depression.  
 M = das berechnete Moleculargewicht.

Gefunden			
E	C	A	M
14°, 475	0.125	0.176	222
14°, 475	0.125	0.176	222
		0.176	222
Ber. für C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O			Gefunden im Mittel
A	0.173		0.179
M	226		218

Die Fehlergrenzen der Methode sind somit nicht erreicht und beide Körper entsprechen derselben Formel.

Das bei 75° C. schmelzende  $\beta$ -Azoxytoluol entsteht auch beim Oxydiren des Paraazotoluols in Eisessig mit wenig <sup>1)</sup> rauchender Salpetersäure; es bildet orangegelbe Nadeln, welche besonders schön aus Petroleumäther krystallisiren — aus allen Lösungsmitteln erhält man es in Nadeln oder Prismen, die monosymmetrisch sind und aus einer Combination von  $\infty P$ ,  $— P \infty P \infty$  bestehen. Unter dem Mikroskope krystallisiren die Lösungen in sternförmig gruppirten Nadeln.

Die Elementaranalyse gab 74.51, 74.35 = Kohlenstoff und 6.40 bis 6.44 = Wasserstoff, der Theorie nach 74.34 = Kohlenstoff, 6.20 = Wasserstoff.

Das bei 70° C. schmelzende  $\alpha$ -Azoxytoluol bildet aus Alkohol krystallisirt gelbe Nadeln, aus Petroleumäther schöne tafelförmige Krystalle, die schwefelgelb sind und leichter löslich als das  $\beta$ -Azoxytoluol. Die Krystalle sind nach Messungen, die Hofrath V. v. Zepharovich ausgeführt, eine Combination von

$$\infty P \infty (a), 0 P (c), \infty P (p), \infty P 2 (\pi), — P (0)$$

$$a : b : c = 1.4979 : 1 : 1.0196$$

$$\begin{array}{ll} \text{die Winkel } \beta (a, c) = 75^\circ 29', & p : a = 55^\circ 26' \\ & o : c = 45^\circ 23\frac{1}{2}'' & p : c = 81^\circ 49\frac{1}{2}'' \end{array}$$

Dieses schon früher bekannte Azoxytoluol zeigt eine schwefelgelbe Farbe, während das  $\beta$ -Azoxytoluol orangegelb ist, auch unter dem Mikroskope krystallisiren die Lösungen des  $\alpha$ -Azoxytoluol in grossen blassgelben Platten, während das  $\beta$ -Azoxytoluol in sternförmig verwachsenen Nadeln, die aber ebenfalls monosymmetrisch sind, sich ausscheidet.

Schon Melms hat gefunden, dass das Azoxytoluol in rauchender Schwefelsäure löslich ist — es gelang ihm aber nicht, eine Sulfosäure abzuschneiden.

<sup>1)</sup> auf 1 Th. Paraazotoluol 3 Th. Salpetersäure, V.-G. 1.51.

Wir sulfürten beide Körper mit Krystallsäure (25 pCt. activ), da gewöhnliche rauchende Schwefelsäure nur bei höherer Temperatur reagirt, bei welcher aber die Azoxytoluole zerstört werden. Die Einwirkung der Säure bei gewöhnlicher Temperatur (15—16°) ist eine energische, beide Körper färben sich smaragdgrün und dann mit der Zunahme der Temperatur auf 80—90° C. wird die Farbe geändert in ein braunroth; die Masse zeigt aber einen metallisch grünen, prächtigen Schimmer. Wir wendeten auf 1 Theil Azoxytoluol 3 Theile Krystallschwefelsäure an, in welche das Präparat nach und nach eingetragen wurde. Wenn die Temperatur von 80—90° C. erreicht, so löst sich die Masse mit gelbrother Farbe in Wasser auf. Verdünnte Säuren fällen die harzartigen Producte unverändert heraus. Bei der Reaction zeigt sich, dass das  $\alpha$ -Azoxytoluol in eine Monosulfosäure, das  $\beta$ -Azoxytoluol in eine Disulfosäure verwandelt wird.

Die  $\alpha$ -Azoxytoluolsulfosäure bildet eine braunrothe, metallisch glänzende Masse, die nicht krystallisirt erhalten werden konnte; das Kaliumsalz krystallisirt in prachtvollen, goldglänzenden Blättern, das Natronsalz ebenfalls, das Baryt, Blei und Silbersalz sind schwer löslich.

Das Barytsalz gab beim Verbrennen  $Ba = 18.22 - 18.09$  statt 18.04 der Theorie.

Das  $\beta$ -Azoxytoluol giebt eine Disulfosäure, deren Kaliumsalz in gelben Nadeln (die flach sind) sich ausscheidet, alle anderen Salze sind leicht löslich und krystallisiren schlecht. Das Silbersalz lieferte beim Glühen 35.592 g Silber statt 35.667, welche Zahlen einer Disulfosäure entsprechen.

Auch Salpetersäure reagirt auf beide Körper verschieden, wenn sie von 1.41—1.45 Dichte angewendet wird. Rauchende Salpetersäure hingegen liefert schöne Krystalle eines Nitroproductes, das etwa bei 196° schmilzt (194—196°) und aus beiden Azoxytoluolen dargestellt, dem äusseren Aussehen nach gleich ist. — Die krystallographische Untersuchung wird entscheiden, ob wirklich beide Nitroderivate gleich sind oder nicht.

Brom in essigsaurer Lösung bildet mehrere Producte, von denen zwei ebenfalls gleich erscheinen. Die nähere Untersuchung über diese Derivate sind im Gange und behalten wir uns vor, demnächst über diese Körper zu berichten.

Da beide Azoxytoluole, die ungleiche Eigenschaften und Reactionen besitzen, aus Paranitrotoluol entstehen und eine Polymerie nach den angeführten Moleculargewichtsbestimmungen ausgeschlossen ist, so muss entweder angenommen werden, dass eine eigene Art von Isomerie vorliegt, welche durch unsere heutige Formel des Para-Azoxytoluols nicht ausgedrückt werden kann, oder dass bei der Re-

duction eine moleculare Umlagerung stattfindet, worüber nur eingehende Untersuchungen Aufschluss geben können.

Schliesslich fühlen wir uns angenehm verpflichtet, Hrn. Geheimrath Prof. Victor Meyer sowie Hrn. Dr. Auwers für ihre lebenswürdige Unterstützung unseren Dank auszusprechen.

Reichenberg, Chemisches Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule.

## 12. Alfred Einhorn und Clemens Gehrenbeck: Ueber die Paranitrophenylbutincarbonsäure.

[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der königl. technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 10. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Unterwirft man den Paranitrozimtaldehyd der Perkin'schen Reaction, so entsteht die Paranitrophenylbutincarbonsäure,

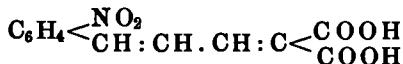


welche aus verdünntem Alkohol in schwach gelb gefärbten Nadeln vom Schmelzpunkt 271° krystallisirt. Als zweifach ungesättigte Säure addirt die Verbindung in normaler Weise unter starker Wärmeentwicklung, 4 Atome Brom und bildet das beständige Paranitrophenylbutincarbonsäuretetrabromid,



welches aus Spirit in Blättchen, die erst bei 254° unter Zersetzung schmelzen, erhalten wird.

In bemerkenswerthen Gegensatz zur Paranitrophenylbutinmonocarbonsäure steht die Paranitrophenylbutin- $\omega$ -dicarbonsäure



welche bei der Condensation von Paranitrozimtaldehyd mit Malonsäure in Eisessiglösung gewonnen wird und aus Eisessig in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 208° krystallisirt. Wenn man diese Verbindung mit überschüssigem Brom bei gewöhnlicher Temperatur zusammenbringt, so gelingt es nicht ein Tetrabromid zu isoliren, vielmehr findet dabei unter bedeutender Temperatursteigerung und