

**169. K. Buchka und F. Schachtebeck: Ueber die Reduc-  
tionsproducte des Metanitrotoluols.**

(Eingegangen am 25. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Von den drei isomeren Nitrotoluolen besitzt zur Zeit die Meta-  
verbindung keinerlei technische Bedeutung. Es hat dies zum Theil  
wohl seinen Grund in der schwierigen Beschaffung des Metanitroto-  
luols; andererseits ist aber auch durch verschiedene Untersuchungen  
erwiesen worden, dass dem aus dem Metanitrotoluol gewonnenen Me-  
tatoluidin nur geringe farbstoffbildende Eigenschaften innewohnen.  
So stellten Monnet, Reverdin und Nölting<sup>1)</sup> fest, dass das Meta-  
toluidin bei der Fuchsinbildung nur eine ungünstige Rolle spiele, und  
zu einem ähnlichen Ergebniss gelangten auch Rosenstiehl und  
Gerber<sup>2)</sup>.

Ferner untersuchte Stricker einige von dem Metatolidin (aus Me-  
tanitrotoluol) sich ableitende Azofarbstoffe, welche kein hervorragendes  
Färbevermögen zu besitzen scheinen<sup>3)</sup>.

Es sind daher auch verhältnissmässig nur wenig Abkömmlinge  
des Metanitrotoluols sowie des Metatolidins bisher untersucht worden,  
während die entsprechenden Derivate des Ortho- und Paranitrotoluols  
besser bekannt sind.

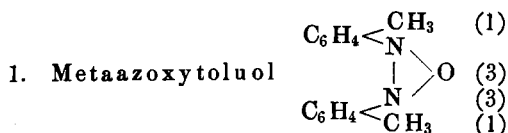
Nachdem es uns nun gelungen war, eine befriedigendere Ausbeute  
bei der Darstellung des Metanitrotoluols zu erzielen (siehe die vorige  
Abhandlung), haben wir begonnen, eine Reihe von Abkömmlingen  
dieser Verbindung sowie des Metatolidins zu untersuchen, um zur  
Ausfüllung der in dieser Hinsicht noch vorhandenen Lücken beizutragen.

In erster Linie zogen wir die Reducionsproducte des Metani-  
trotoluols in den Kreis unserer Untersuchungen. Während die von dem  
Ortho- und Paranitrotoluol sich ableitenden Azoxy-, Azo- und Hy-  
drazoverbindungen, sowie die aus den letzteren durch moleculare Um-  
lagerung entstehenden Tolidine, z. Th. in neuester Zeit erst, mehr  
oder weniger eingehend untersucht worden sind, liegen über die ent-  
sprechenden Derivate des Metanitrotoluols nur wenige Angaben  
vor, oder sind dieselben überhaupt noch nicht in reinem Zustande  
bisher dargestellt worden. Indessen lassen sich diese Verbindungen  
leicht nach den allgemein gültigen Umsetzungen aus dem Metanitro-  
toluol gewinnen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 445.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 95, 238, und diese Berichte XV, Ref. 2367.

<sup>3)</sup> Siehe Stricker's Dissertation: Sur les Azo- et Hydrazo-Xylols, Mul-  
house 1887, und diese Berichte XXI, 3146.



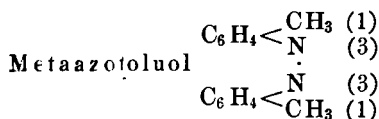
Zur Darstellung dieser Verbindung werden 10 g Metanitrotoluol mit einer Lösung von 10 g Aetznatron in 90 g Methylalkohol ungefähr 6 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt; der Alkohol wird sodann abdestillirt und unverändertes Nitrotoluol mit Wasserdampf übergetrieben. Das hinterbleibende Oel wird darauf mit Aether ausgeschüttelt und erstarrt nach dem Verdunsten des Aethers bei niederer Temperatur krystallinisch. Aus Aether mehrmals umkrystallisirt wird das Metaazoxytoluol in hellgelben durchscheinenden Nadeln vom Schmelzpunkt 37—39° erhalten, die bei stärkerem Erhitzen sich zersetzen. Dieselben sind in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Ligroïn, Benzol leicht löslich. Die Analyse ergab Folgendes:

I. 0.2542 g Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0.6913 g Kohlensäure = 0.188536 g Kohlenstoff; und 0.1448 g Wasser = 0.016088 g Wasserstoff.

II. 0.3022 g Substanz gaben bei 20° und 753 mm Druck 32.46 cc feuchten Stickstoff = 0.0367869 g Stickstoff

	Gefunden		Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O
	I.	II.	
C	74.16	—	74.29 pCt.
H	6.32	—	6.20 «
N	—	12.17	12.42 «

In diesen Berichten XXII, 40 theilen die Herren Janovsky und Reimann mit, dass sie bei der Reduction des Paranitrotoluols mit Zinkstaub und wässriger Natronlauge zwei isomere Azoxytoluole, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O, die α-Verbindung vom Schmelzpunkt 70°, die β-Verbindung vom Schmelzpunkt 75°, erhalten haben. Die Isomerie dieser beiden Verbindungen ist bisher noch nicht aufgeklärt. Wenn bei dieser Reduction des Paranitrotoluols, wie die genannten Forscher als möglich hervorheben, eine theilweise moleculare Umlagerung stattgefunden hat, und hierdurch die Isomerie dieser beiden Azoxytoluole zu erklären ist; so sind damit vier von den sechs nach unseren heutigen theoretischen Anschauungen möglichen Azoxytoluolen bekannt: das o-Azoxytoluol von Petriew (Schmelzpunkt 59°); das erwähnte α- und β-Azoxytoluol aus Paranitrotoluol, sowie das von uns aus dem Metanitrotoluol erhaltene, soeben beschriebene Metaazoxytoluol vom Schmelzpunkt 37—39°. Durch diesen niedrigen Schmelzpunkt unterscheidet sich unser Azoxytoluol wesentlich von den andern isomeren Verbindungen.



Das Metaazotoluol ist zuerst von Barsilowsky <sup>1)</sup> dargestellt worden, durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die alkoholische Lösung des Metanitrotoluols, oder besser durch Erhitzen des Metanitrotoluols mit Zinkstaub und alkoholischem Kali. In gleicher Weise wurde es auch von A. Goldschmidt <sup>2)</sup> gewonnen. Wir haben dasselbe zunächst erhalten durch Destillation des Metaazotoluols mit Eisenfeile. Es destillierte dabei eine dunkelrothe Flüssigkeit über, welche beim Erkalten in schönen rothen, tafelförmigen Krystallen erstarrte — Schmelzpunkt 54—55°. (Nach Goldschmidt schmilzt das Metaazotoluol bei 51°, nach Barsilowsky bei 54°.) Zur Darstellung des Metaazotoluols in grösseren Mengen eignet sich indessen diese Darstellungsweise nicht, sondern erhitzt man dann besser, wie dies von Barsilowsky und von Goldschmidt geschehen, das Metanitrotoluol mit alkoholischer Natronlauge und Zinkstaub. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, zeigt das so dargestellte Metaazotoluol gleichfalls den Schmelzpunkt 54—55°.

Die Analyse ergab:

0.2153 g Substanz gaben bei 11° und 749 mm Druck 24.7 ccm feuchten Stickstoff = 0.0290225 g Stickstoff.

	Gefunden	Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub>
N	13.48	13.37 pCt.

Es ist auffallend, dass das Metaazotoluol nahezu den gleichen Schmelzpunkt wie das Orthoazotoluol (Schmelzpunkt 55° <sup>3)</sup>) zeigt.

#### Dinitrometaazotoluol C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>

Das Metaazotoluol wird durch Eintragen in die vierfache Menge rauchender Salpetersäure (spec. Gew. 1.45) bei einer 30° nicht übersteigenden Temperatur in ein Dinitroazotoluol übergeführt, das nach kurzer Zeit aus der Salpetersäure in kleinen Krystallen sich ausscheidet. Dieselben werden durch scharfes Absaugen möglichst von der Salpetersäure befreit, und durch Umkrystallisiren aus Eisessig in Form rother verfilzter Nadelchen gewonnen. Schmelzpunkt 192—193°.

Die Analyse ergab folgendes:

I. 0.2785 g Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0.5679 g Kohlensäure = 0.1548818 g Kohlenstoff; und 0.1053 g Wasser = 0.0117 g Wasserstoff.

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 2097 und Ann. Chem. Pharm. 207, 114 ff.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XI, 1625.

<sup>3)</sup> Hoogewerff und van Dorp, diese Berichte XI, 1203, G. Schultz, diese Berichte XVII, 467.

II. 0.1745 g Substanz gaben bei 13.5<sup>o</sup> und 744 mm Druck 28.2 ccm feuchten Stickstoff = 0.0325457 g Stickstoff.

		Gefunden		Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>
	I.	II.		
C	55.61	—		55.83 pCt.
H	4.21	—		4.00 »
N	—	18.65		18.71 »

Wie es scheint, entsteht bei der Behandlung des Metaazotoluols mit Salpeterschwefelsäure in der Kälte ein Mononitrometaazotoluol. Dasselbe wurde durch Wasser ausgefällt und aus Eisessig umkrystallisirt, in welchem die erhaltene Verbindung leichter löslich zu sein scheint, als das Dinitrometaazotoluol. Es wurden so schöne, grosse Krystalle gewonnen, die bei 192—195<sup>o</sup> schmolzen. Es ist auffallend, dass der Schmelzpunkt dieser Mononitroverbindung nahezu mit demjenigen des Dinitrometaazotoluols übereinstimmt. Indessen ergab die Analyse folgendes:

I. 0.2748 g Substanz gaben bei 5<sup>o</sup> und 730 mm Druck 39.5 ccm feuchten Stickstoff = 0.0464007 g Stickstoff.

II. 0.1995 g Substanz gaben bei 6<sup>o</sup> und 746 mm 28.5 ccm feuchten Stickstoff = 0.0340746 g Stickstoff.

		Gefunden		Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>
	I.	II.		
N	16.88	17.08		16.51 pCt.

Die Untersuchung dieser Verbindung wird noch fortgesetzt.

### 3. Metatolidin $\text{CH}_3 \text{C}_6 \text{H}_3 \cdot \text{NH}_2$ $\text{CH}_3 \text{C}_6 \text{H}_3 \cdot \text{NH}_2$

Aus dem Metaazotoluol erhielt Goldschmidt <sup>1)</sup> beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkoholisch-ammoniakalische Lösung Metahydrazotoluol, das er als einen krystallinischen, sich leicht an der Luft zu Azotoluol wieder oxydirenden Körper beschreibt. Diese leichte Oxydirbarkeit hebt auch Barsilowsky <sup>2)</sup> hervor, dem es indess nicht gelang, die Hydrazoverbindung in festem Zustande zu erhalten. Nach den Angaben beider Autoren wird das Metahydrazotoluol durch Säuren schon bei gewöhnlicher Temperatur in das isomere Tolidin umgewandelt, von welchem Goldschmidt nur das Sulfat analysirte. Die von ihm aus diesem Salze durch Ammoniak freigemachte Base wurde in Form von Oeltröpfchen erhalten, die erst bei niederer Temperatur erstarrten; dieselbe wurde jedoch nicht weiter untersucht. Seit jener Zeit ist das Metatolidin nicht wieder Gegenstand einer Untersuchung gewesen; nur Stricker erwähnt in seiner

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 1625.

<sup>2)</sup> Ann. 207, 114 ff.

Dissertation <sup>1)</sup> das Färbevermögen der aus dem Metatolidin einerseits und der Naphtionsäure, bezw. der  $\alpha$ -Naphtol- $\alpha$ -sulfosäure und  $\beta$ -Naphtoldisulfosäure R andererseits erhaltenen Azofarbstoffe, ohne auf die Darstellung und die Eigenschaften des Metatolidins näher einzugehen. Wir haben daher auch diese Base und einige ihrer Abkömmlinge in den Kreis unserer Untersuchungen hineingezogen.

In Rücksicht auf die vorliegenden Angaben über die Unbeständigkeit des Metahydrazotoluols, die übrigens auch durch unsere Versuche bestätigt wurden, sahen wir davon ab, die Hydrazoverbindung zunächst zu isoliren, und verarbeiteten wir vielmehr das Metaazotoluol bezw. das Metanitrotoluol unmittelbar auf Metatolidin und zwar in folgender Weise.

Wenn man zur Darstellung des Tolidins von dem Metanitrotoluol selbst ausgehen will, so muss das letztere in alkoholischer Lösung längere Zeit mit Natronlauge und Zinkstaub gekocht werden. Die anfangs rothbraune Farbe der Flüssigkeit geht dabei allmählich in orangegeleb über.

Nach längerem Erhitzen wird die Lösung schnell filtrirt, mit Salzsäure angesäuert, und die Lösung, wenn nöthig, eingedampft. Bei genügender Concentration scheidet sich aus derselben das Chlorzinkdoppelsalz des Metatolidins krystallinisch aus.

Indessen ist bei Befolgung dieses Weges ein sehr langes Erhitzen nothwendig, damit die Reduction vollständig bis zur Bildung von Hydrazotoluol vorschreitet; auch findet beim Filtriren der alkalischen Lösung leicht wieder eine Oxydation des Hydrazotoluols statt. Deswegen lässt man die Reduction des Metanitrotoluols zweckmässig zunächst nur unter den oben angegebenen Bedingungen bis zur Bildung des Metaazotoluols gehen, verdunstet nach mehrstündigem Erhitzen des Nitrotoluols mit alkoholischer Natronlauge und Zinkstaub den Alkohol auf dem Wasserbade, behandelt den hinterbleibenden, in der Regel beim Erkalten völlig erstarrenden Rückstand zur Entfernung des Zinks mit verdünnter Salzsäure in der Kälte, und löst das abfiltrirte und durch Auswaschen gereinigte Metaazotoluol in alkoholischem Ammoniak. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung wird die Reduction bewirkt. Dieses Einleiten wird, sobald alles Azotoluol umgewandelt ist, unterbrochen, und die alkoholische Lösung sofort mit Salzsäure angesäuert. Nach dem Verdunsten des Alkohols wird der ausgeschiedene Schwefel abfiltrirt und die Lösung bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft.

---

<sup>1)</sup> Sur les Azo- et Hydrazo-Xylols; Dissertation présentée à la Faculté des sciences de l'Université de Bâle, Mulhouse 1887 und diese Berichte XXI, 3146.

Es scheidet sich dann das salzsaure Tolidin in prachtvollen glänzenden Blättchen aus, die an der Luft allmählich sich bläulich färben.

Die Analyse ergab folgendes:

0.1893 g Substanz gaben 0.1888 g Chlorsilber = 0.04669 g Chlor.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{16}N_2 \cdot 2HCl$
Cl	24.66	24.88 pCt.

#### Schwefelsaures Tolidin $C_{14}H_{16}N_2 \cdot H_2SO_4$

Aus dem salzsauren Tolidin wurde durch Versetzen der wässrigen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure das Sulfat erhalten, das aus der wässrigen Lösung in Uebereinstimmung mit Goldschmidt's Angaben in schönen glänzenden Blättchen sich ausschied.

Die Analyse ergab folgendes:

0.2055 g Substanz gaben mit Baryumchlorid gefällt. 0.155 g Baryumsulfat = 0.0651639 g Schwefelsäure.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{16}N_2 \cdot H_2SO_4$
$H_2SO_4$	31.70	31.61 pCt.

Um die freie Base zu gewinnen, wurde die wässrige Lösung des salzsauren Salzes mit Ammoniak versetzt. Es schied sich dabei ein hellbraunes, in heissem Wasser lösliches Oel aus, das erst nach mehrtägigem Stehen bei niederer Temperatur krystallinisch erstarrte. Die erhaltenen Krystalle schmolzen bei  $108-109^\circ$ . Nach den Angaben von Goldschmidt liegt der Schmelzpunkt des Tolidins sehr niedrig, genauere Angaben fehlen aber darüber. Leider reichte die vorhandene Substanz zu einer Analyse nicht mehr aus. Die Entstehungsweise aber und die Analysen der Salze ergaben, dass die bei  $108-109^\circ$  schmelzende Verbindung das freie Tolidin war.

Die wässrigen Lösungen der Salze des Metatolidins werden schon beim Erhitzen für sich, sowie auf Zusatz von Eisenchlorid violettroth gefärbt.

Um das Metatolidin noch weiter zu charakterisiren, wurde auch das Diacetylmetatolidin  $\left\{ \begin{array}{l} CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot NH \cdot COCH_3 \\ | \\ CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot NH \cdot COCH_3 \end{array} \right.$  dargestellt,

durch Behandeln der mittelst Aetherausschüttelung aus der alkalischen Lösung gewonnenen freien Base mit Essigsäureanhydrid. Die Acetylverbindung bildet hellgelbe Krystalle, die bei  $274-275^\circ$  schmelzen.

Die Analyse ergab:

0.1591 g Substanz gaben bei  $39.5$  und  $751$  mm Druck  $12.5$  ccm feuchten Stickstoff =  $0.0152725$  g Stickstoff.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{20}N_2O_2$
N	9.59	9.48 pCt.

4. Metatoluidin  $C_6H_4 \begin{matrix} < CH_3 & (1) \\ & NH_2 & (3) \end{matrix}$ 

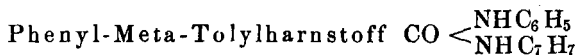
Schliesslich haben wir auch noch das Endproduct der Reduction des Metanitrotoluols: das Metatoluidin dargestellt und einige bisher noch nicht bekannte Abkömmlinge des Letzteren untersucht.

In Bezug auf die Gewinnung des Metatoluidins aus dem Metanitrotoluol liegen z. Th. nicht ganz übereinstimmende Angaben vor. Nach den Untersuchungen von Neville und Winther<sup>1)</sup> soll leicht bei der Reduction des Metanitrotoluols mit Zinn und Salzsäure ein gechlortes Toluidin sich bilden; und empfehlen die genannten Autoren deswegen, diese Reduction entweder mittelst Eisen und Essigsäure oder durch Zinn und sehr verdünnte Salzsäure vorzunehmen. Cosack<sup>2)</sup> empfiehlt an Stelle dessen die Reduction durch Zinnchlorür und Salzsäure zu bewirken. Hiergegen wendet Ehrlich<sup>3)</sup> aber ein, dass dann trotz stundenlangen Erhitzens die Reduction keine vollständige sei, während er bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure die Entstehung gechlorter Basen nicht beobachtet habe. Wir haben nun gefunden, dass bei vorsichtig geleiteter Umsetzung die Reduction des Nitrotoluols gleich gut durch Zinn und Salzsäure, wie durch Zinnchlorür und Salzsäure ausgeführt werden kann, und dass auch im letzteren Falle die Reduction eine vollständige ist. Das erhaltene Metatoluidin wurde nach beendigter Reduction aus der alkalisch gemachten Lösung mit Wasserdampf abdestillirt und mit Aether ausgeschüttelt.

Das erhaltene Metatoluidin siedete bei 199—202°. Nach Beilstein und Kuhlberg<sup>4)</sup> soll das Metatoluidin bei 197° sieden, während F. Lorenz<sup>5)</sup> fand, dass die Temperatur zuletzt auf 205° stieg und Merz und Müller<sup>6)</sup> beobachteten, dass das Metatoluidin bei 202—205° siedet.

Die Reinheit des Metatoluidins wurde übrigens durch die Ueberführung in die Acetylverbindung (Schmelzpunkt 65°) festgestellt.

Aus dem Metatoluidin wurden die folgenden Verbindungen dargestellt.



Phenylisocyanat und Metatoluidin wirken in ätherischer Lösung sehr heftig auf einander ein. Der nach beendigter Umsetzung hinter-

1) Diese Berichte XIII, 963.

2) Diese Berichte XIII, 1089.

3) Diese Berichte XV, 2010.

4) Ann. Chem. Pharm. 156, 83.

5) Ann. Chem. Pharm. 172, 180.

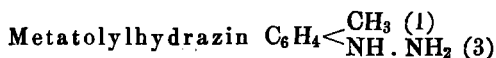
6) Diese Berichte XX, 538.

bleibende gelbliche Krystallbrei wird durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt, und der Phenyl-*m*-Tolyharnstoff so in schönen farblosen Nadeln gewonnen. Schmelzpunkt 165°.

Die Analyse ergab:

- I. 0.2375 g Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0.6457 g Kohlensäure = 0.1761 g Kohlenstoff; und 0.1296 g Wasser = 0.0144 g Wasserstoff.
- II. 0.2416 g Substanz gaben bei 23° und 751 mm Druck 27.5 ccm feuchten Stickstoff = 0.0306185 g Stickstoff.

	Gefunden		Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O
	I.	II.	
C	74.14	—	74.29 pCt.
H	6.03	—	6.20 „
N	—	12.67	12.42 „

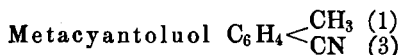


Dasselbe wurde nach der Methode von V. Meyer und Lecco<sup>1)</sup> aus dem Metatoluidin gewonnen, und bildet, aus dem salzsauren Salz ausgeschieden, ein hellbraunes Oel, das bisher nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Siedepunkt 240—244°. Wirkt reducirend auf Fehling'sche Lösung.

Das salzsaure Salz, CH<sub>3</sub> · C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> · NH · NH<sub>2</sub> · HCl, bildet in Wasser und Alkohol leicht lösliche, farblose Nadeln. Die Analyse ergab Folgendes:

0.2500 g Substanz gaben 0,2240 g Chlorsilber = 0.05539 g Chlor.

	Gefunden	Ber. für C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> · HCl
Cl	22.15	22.36 pCt.



Das Metacyantoluol oder Metatolunitril ist bereits früher von Weith und Landolt<sup>2)</sup> durch Entschwefelung des Metatolylsenföles, CH<sub>3</sub> · C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> · NCS, beim Erhitzen mit Kupferpulver auf 200—230° erhalten, aber nicht näher untersucht worden. Wir haben dasselbe aus Metatoluidin nach der Methode von Sandmeyer<sup>3)</sup> durch Diazotirung und Behandeln mit Kupfercyanür dargestellt. Dabei werden zweckmässig die von Cahn<sup>4)</sup> und von Schubart<sup>5)</sup> für die Darstellung des Ortho- bzw. Paracyantoluols empfohlenen Maassregeln — Ver-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2976.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VIII, 720.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVII, 2653.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XIX, 756.

<sup>5)</sup> Diese Berichte XIX, 1487.



wendung des anderthalbfachen der berechneten Menge an Kupfercyanür und Vermischen der Kupfervitriollösung mit der Cyankaliumlösung bei gewöhnlicher Temperatur — beobachtet.

Das Metacyantoluol wird so als eine dem Benzonitril ähnliche Flüssigkeit gewonnen. Siedepunkt 208—210°. <sup>1)</sup>

Die Analyse ergab:

0.2756 g Substanz gaben bei 7<sup>o</sup> und 732 mm Druck 29.5 ccm feuchten Stickstoff = 0.034456 g Stickstoff.

	Gefunden	Ber. für C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> N
N	12.50	11.99 pCt.

Beim Erhitzen mit 75 procentiger Schwefelsäure wird das Metacyantoluol verseift (vergl. Cahn a. a. O.) und in Metatoluylsäure übergeführt, die den richtigen Schmelzpunkt 110<sup>o</sup> zeigte.

Die vorstehend mitgetheilten Untersuchungen sind z. Th. noch nicht abgeschlossen, und behalten wir uns in Sonderheit vor, auf das Verhalten des Metaazoxy- und Metaazotoluols, sowie des Metatolidins und seiner Abkömmlinge zurückzukommen.

Göttingen, Universitätslaboratorium, den 24. März 1889.

### 170. Eduard Buchner: Einwirkung von Diazoessigäther auf die Aether ungesättigter Säuren.

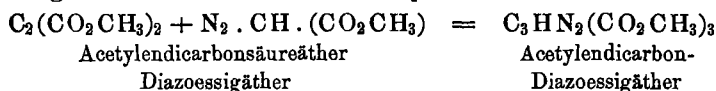
[Zweite Mittheilung.]

(Aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.)

(Eingegangen am 25. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

#### III. Acetylendicarbonsäureäther und Diazoessigäther.

Das Product entsteht, wie bei den früher mitgetheilten Reactionen, durch glatte Addition der beiden Componenten nach der Gleichung:



Trotzdem verhält sich die Verbindung wesentlich anders, wie die früher beschriebenen Additionsproducte, Fumar-Diazoessigäther und Zimmt-Diazoessigäther <sup>2)</sup>. Diese sind dadurch charakterisirt, dass sie

<sup>1)</sup> In einer vorläufigen Mittheilung in der Chem. Ztg. 1888, 217 war 203—204<sup>o</sup> angegeben.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXI, 2638.