

Studie über Azo- und Azoxytoluole

von

Prof. J. V. Janovsky in Reichenberg.

(II. Mittheilung.)

(Vorgelegt in der Sitzung vom 21. Juni 1889.)

In der ersten Arbeit über das Paraazotoluol und seine Derivate¹ habe ich diestellungsfrage der Bromsubstitutionsproducte des *p*-Azotoluols besprochen und nachgewiesen, dass durch directe Einwirkung von Brom auf *p*-Azotoluol zwei Bromide entstehen, von denen das bei 138·5° schmelzende ein Orthobromparaazotoluol, das bei 128° C. schmelzende ein Metabromparaazotoluol ist. Diestellungsfrage war insoferne leichter zu lösen als ja die Bromproducte leicht in Sulfosäuren überführt werden können, welche letztere beim Abbau mit Zinn und Salzsäure in eine Toluidinsulfosäure und in ein Toluidin zerfallen, somit mit Alkalien leicht getrennt werden können.

Wesentlich schwieriger stellt sich die Aufgabe bei den Nitroazotoluolen, da sich das Mononitroazotoluol in Toluidin und ein Toluilendiamin spaltet; das Dinitroazotoluol kann, wenn die Nitrogruppen vertheilt sind, je nachdem, ob es symmetrisch oder asymmetrisch ist, ein oder zwei Toluilendiamine geben, wenn es aber beide Nitrogruppen in einem Kerne enthält, ein Toluidin und ein Triamidotoluol; letztere Verbindungen müssen auch bei den Tri- und Tetranitroazotoluolen entstehen. Da bis jetzt kein Triamidotoluol bekannt ist, so muss die Stellung derselben, also auch der Trinitroazotoluole nur durch synthetische Versuche bestimmt werden.

¹ Diese Sitzungsber. Bd. XCVIII, S. 612 u. ff

Aber auch von den Toluilendiaminen, welche sechs Isomeren haben, ist eigentlich genau und den Reactionen nach nur das asymmetrische Orthoparatoluilendiamin (1, 2, 4), welches die Amidogruppen in der Metastellung hat und durch Reduction des technischen Dinitrotoluols erhalten wird, studirt.

Einestheils wurde diestellungsfrage dadurch vereinfacht dass ich vom Paranitrotoluol, also auch Paraazotoluol ausging und die Stellung der Methylgruppe zur $—N=N—$ Gruppe gegeben war.

Mononitroazotoluol.

Das Mononitroderivat des Paraazotoluols ($C_{14}H_{13}(NO_2)N_2$) erhielt ich durch Nitriren des Azotoluols mit einer Salpetersäure von 1.45 — besser wirkt noch eine schwächere Saure 1.43, welche in der fünffachen Menge des zu nitrirenden Körpers angewendet wird. Die Temperatur darf $30^\circ C.$ nicht übersteigen, da sonst leicht Dinitroazotoluol (Schmp. $114^\circ C.$) entsteht. Die aus Alkohol krystallisirende Verbindung, die ich kurz in der oben citirten Abhandlung beschrieb, und die Hofrath von Zepharovich¹ gemessen hat, ist orangeroth; die Krystalle sind asymmetrisch und zeigen eine Combination $a = (100) \infty \bar{P} \infty$ $b = (010) \infty \bar{P} \infty$, $c = (001) 0 P$.

Die Winkelmessungen ergaben $\left\{ \begin{array}{l} \alpha = (cb) = 118^\circ 45\frac{1}{2}' \\ \beta = (ca) = 116^\circ 1' \\ \gamma = (ab) = 55^\circ 7\frac{1}{2}' \end{array} \right.$
 Axenwinkel

Die Krystalle sind sehr klein und nicht gut ausgebildet.

Unter Alkohol schmelzen dieselben beim Erwärmen zu einem braunen Öl, welches sehr schwierig erstarrt. Petroleumäther und Äther, wie auch Aceton lösen das Mononitroazotoluol leicht. Der Schmelzpunkt der Krystalle ist $= 80^\circ C.$

Reducirt man das Mononitroazotoluol mit Zinn und Salzsäure, so färbt es sich vorübergehend dunkelrothbraun und löst sich dann langsam beim Kochen auf.

¹ Die Krystallformen einiger organischen Verbindungen, Zeitsch. f. Kryst. XV, 2 u. 3, Leipzig 1889.

Nach dem Entzinnen mit Schwefelwasserstoff resultirt ein Gemisch zweier Hydrochlorate, die sehr verschieden löslich sind und durch Wasser getrennt werden können; das in kaltem Wasser schwer lösliche Hydrochlorat krystallisirt in weissen Blättern, hat den Schmelzpunkt 230° C. und wurde mit Natronlauge in die Base zerlegt.

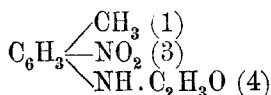
Die Base ist blättrig, schmilzt bei $43\text{--}44^{\circ}$ C. ihr Acetylderivat bei 147° C. und ist somit p =Toluidin.

Das in Wasser äusserst leicht lösliche Hydrochlorat wurde durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt, die durch Natronlauge ausgeschiedene Base die gefärbt war, wurde mit Äther ausgeschüttelt und vorsichtig erhitzt. Der Schmelzpunkt der im Kolbenhalse erstarrten Base betrug 86° C.

Die Analyse des salzsauren Salzes wurde auf den Chlorgehalt beschränkt, da ja doch nur in dem Falle beim Abbau ein Toluilendiamin entstehen konnte; die Chlorbestimmung ergab 36.43% Cl. was für ein Hydrochlorat eines Toluilendiamins spricht. (Berechnet 36.34 .)

Da die Reactionen der Toluilendiamine mit Ausnahme des käuflichen Orthoamidoparatoluidins ($\text{CH}_3 : \text{NH}_2 : \text{NH}_2 = 1 : 2 : 4$ welche aus gewöhnlichem asymmetrischen Dinitrotoluol (Schmp. 71° C.) entsteht,¹ so gut wie ungekannt sind, habe ich gemeinschaftlich mit meinem Asistenten Herrn K. Reimann vorerst das zweite Toluilendiamin, welches aus Paratoluidin gebildet wird und die Stellung $\text{CH}_3 : \text{NH}_2 : \text{NH}_2 = 1 : 3 : 4$ besitzt nach der Methode von Beilstein und Kuhlberg² dargestellt.

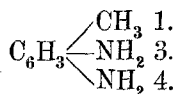
Es wurde Paratoluidin mit Eisessig in das Acetylderivat überführt und das Acetylparatoluidin in concentrirter Salpetersäure nitirt; das Nitroproduct, welches der Formel



¹ Dasselbe heisst auch α -Toluilendiamin Ann. 130, S. 242, Ann. 158, S. 350.

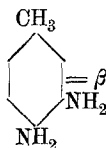
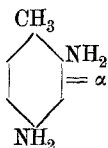
² Annal. d. Chem. 158, S. 351, weitere Untersuchungen s. Ladenburg, Berl. Ber. 9, S. 220; 10, S. 1123; 11, S. 590 u. ff.

entspricht, überführten wir mit alkoholischem Kali in das Meta-nitroparatoluidin (dessen Schmp. = 114° C.) und gewannen durch Abbau mit Zinn und Salzsäure das Meta-paratoluidendiamin, dessen Schmelzpunkt 88° C. ist.



Die aus dem Hydrochlorat abgeschiedene Base verfärbt sich leicht dunkelroth.

Behufs Vergleiches der Reactionen haben wir Lösungen von Toluilenhydrochloraten der Stellung-1, 2—4 und 1, 3—4 verglichen, weil ja nur diese beim Abbau resultiren können. Analytische Reactionen der Toluilendiamine aus *p*-Toluidin.

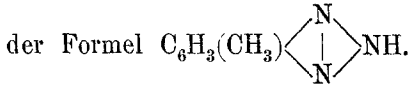


In der neutralen oder schwach saueren Lösung der Hydrochlorate erzeugt
 α -Toluilendiamin β -Toluilendiamin.

Ferriehlorid	Keine Änderung nach längerem Stehen Orange	sofort Bordeauxroth. ¹
Kaliumbichromat	eine gelbbraun Färbung	rothbrauner Niederschlag.
Kaliumferridcyanid	olivengrüne krystallinische Blättchen	eine dunkelrothe Färbung.
Bromwasser	einen gelblich weissen Niederschlag.	braune Flocken und eine fuchsinrothe Lösung.
Platinchlorid	gelbbraune Lösung	ein rothbrauner Niederschlag.
Goldchlorid	ein brauner Niederschlag	rothe Lösung mit Blauspigel und einen Goldspiegel in der Kälte.
Kaliumnitrit	bei sehr verdünnter Lösung eine goldbraune Färbung, bei concentrirter einen braunen Niederschlag	keine Färbung nur einer lachsfarbigem Niederschlag.
Chlorkalklösung	zuerst rothbraun dann einen hell braun-gelblichen Niederschlag.	dunkelroth, dann eine oliven farbigen Niederschlag.

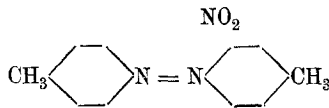
Krystalle, ähnlich wie bei Orthophenyldiamin entstehen nicht.

Von diesen Reactionen sind die mit Natrium oder Kaliumnitrit genau studirt und entstehen durch Einwirkung von Natriumnitrit auf α -Toluidendiamin ein dem Vesuvlin ähnlicher Körper — durch Einwirkung auf β -Toluidendiamin Azimidotoluol¹ von

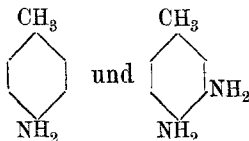


Die andern sehr charakteristischen Reactionen, welche oben angeführt, konnte ich in der Literatur nicht finden und glaube sie veröffentlichen zu sollen, da ja beim Abbau von Azofarben oft Toluidendiamine entstehen, und eine oder die andere Reaction selbst bei Gegenwart anderer Körper Aufschluss über die Stellung geben kann.

Ich erwähnte, dass beim Abbau des Mononitroazotoluols ausser Paratoluidin, noch ein Toluidendiamin entsteht; dieses letztere gibt genau dieselben Reactionen wie β -Toluidendiamin und ist die Structur des Mononitroazotoluols (vom Schmp. 80° C.)



da es beim Abbau in



zerfällt.

Durch Reductionsmittel wie Zinnchlorür in alkoholischer Lösung, oder aber Amonhydrosulfid wird es in ein blassgelbes Amidoderivat reducirt, das mit Salzsäure nicht verfärbt wird und ein schwer lösliches Hydrochlorat liefert.²

Mit alkalischem Zinnchlorür färbt es sich schwarzviolett, die alkalische Lösung liefert beim Durchleiten von Kohlensäure einen gelben, krystallinischen Niederschlag, der in Alkalien mit dunkel-

¹ Siehe Ladenburg, Bericht der d. chem. Gesellschaft 9, S. 220.

² Dasselbe ist ähnlich dem Amidoorthoazotoluol, welches ein fast farbloses Hydrochlorat liefert.

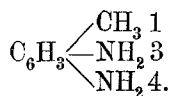
violetter Farbe löslich ist und sich ähnlich verhält wie die aus Azobenzol von mir dargestellten Azonitrolsäuren.¹

Die Löslichkeit in Äkalien und Fällbarkeit mit Säuren spricht für eine ähnliche Constitution. Versuche über diese eigenthümlichen Reductionsproducte wie über das Orthoamido-paraazotoluol sind eben im Gange.

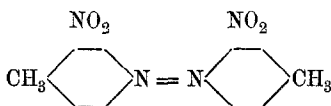
Dinitroazotoluol.

Das Dinitroazotoluol welches bei directer Nitrirung von Paraazotoluol mit 1·51 Salpetersäure, wie auch bei der Nitrirung von Mononitroazotoluol entsteht, liefert bei der Reduction mit alkoholischem Zinnchlorur ein Diamidoderivat das intensiv gelb gefärbt ist und gelb färbt; das Hydrochlorat desselben ist blassgelb in der Lösung und zeigt gar keine Ähnlichkeit mit dem Chrysoïdinen, noch mit den analog zusammengesetzten Diamidoazotoluolen, welche unter ähnlichen Verhältnissen wie die Chrysoïdine entstehen.² Das dem Chrysoïdin entsprechende asymmetrische Diamidoazotoluol, welches aus Diazotoluolnitrat und α -Diamidotoluol gebildet wird, gibt wie alle Chrysoïdine ein rothes Hydrochlorat.

Bei vollständigem Abbau mit Zinn und Salzsäure liefert das Dinitroazotoluol nur Toluidendiaminhydrochlorat und zwar nach den charakteristischen Reactionen mit Ferrichlorid und Kaliumnitrit und dem Schmelzpunkt von $88\cdot5^{\circ}$ C. Metaparatoluilendiamin



Das Dinitroazotoluol vom Schmelzpunkt 114° C. ist somit ein symmetrisches Product, dessen Structurformel

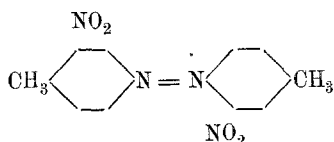


oder aber

¹ Siehe Sitzungsber. d. kais. Akademie, Bd. XCI, S. 207 u. ff.

² Siehe „Studie über Azotoluole“, diese Berichte 1888, S. 620.

³ Hoffmann, Bericht der d. chem. Gesellschaft, 10, S. 218.



ist.

Abbau der Trinitroazotoluole.

Der Abbau der von mir a. a. O. beschriebenen Trinitro-derivate des Paraazotoluols erschien mir deshalb wichtig, weil derselbe zu noch ungekannten Triamidotoluolen führen müsste, deren Stellung aus der Entstehungsweise gegeben war.

Das bei 138° C. schmelzende, in wolligen, gelben Nadeln krystallisirende Product, wie auch das bei 189° schmelzende¹ asymmetrisch krystallisirende Trinitroazotoluol, liefern dieselben Reductionsproducte mit Zinnchlorür und Salzsäure. In dem Falle ist es besser, die berechnete Menge Zinnchlorur mit rauchender Salzsäure zu einem Brei anzurühren und das Nitro-product in den Brei einzurühren. Zinn und Salzsäure greifen schwerer an.

Die Reductionsproducte konnten dadurch getrennt werden, dass beide Basen, von denen eine ein Diamin, die andere ein Triamin war, mit verdünnter Schwefelsäure in Sulfate überführt wurden und das leicht lösliche Triaminsulfat vom schwerer löslichen Diaminsulfat mit Alkohol abgeschieden wurde. Das Toluilendiamin 1, 3, 4 und dieses musste ja hiebei entstehen, weil beide Trinitroproducte aus Dinitroazotoluol gebildet werden, liefert ein Sulfat, das mit Alkohol aus der wässerigen Lösung gefällt werden kann (s. Beilstein u. Kuhlberg a. a. O.).

Das schwer lösliche Sulfat gibt mit Terichlorid die rothe Färbung und erwies sich überhaupt mit allen Reactionen als Toluilendiamin = 1, 3, 4.

Das Triamidotoluol dessen Hydrochlorat bei der Analyse 43·40 Chlor gab (statt 43·25 theoretisch) ist fest, verfärbt sich leicht an der Luft und krystallisirt in Blättern. Sein Hydrochlorat in röthlichen langen Nadeln, die in Wasser sehr leicht löslich sind.

¹ Siehe Sitzungsber. d. kais. Akademie, 1888, S. 6.

Es gibt höchst charakteristische Reactionen:

Mit Ferrichlorid bleibt es in verdünnter Lösung ungefärbt nach einiger Zeit wird es schwach braunroth.

Kaliumbichromat färbt olivenbraun.

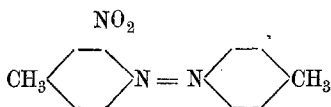
Chlorkalk zuerst rosa, dann entsteht ein brauner Niederschlag.

Kaliumnitrit färbt sehr verdünnte Lösungen rosaroth, concentrirte geben einen schwarzbraune Fällung, Schwefelsäure die mit einem Tropfen Salpetersäure versetzt, erzeugt eine stahlblaue Färbung.¹

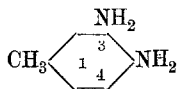
Nähere Angaben behalte ich mir vor, bis ich eine grössere Partie des Materials verschafft habe.

Folgerungen aus vorliegenden Versuchen auf die Stellung der Trinitroazokörper und des Triamidotoluols.

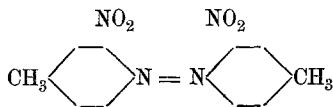
Das Mononitroderivat hat die Constitution:



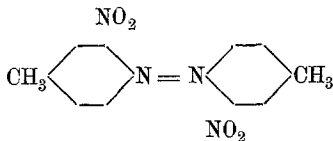
da es beim Abbau



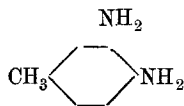
liefert, das daraus entstehende Dinitroderivat



oder



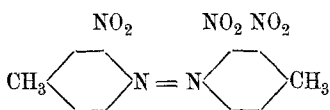
weil es ebenfalls nur



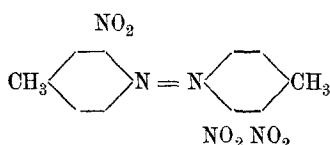
gibt.

¹ Letztere Reaction ist der des α -Triamidobenzols 1—2, 3, 4. (CH₃ in 1) ähnlich.

Da nun beide aus dem Dinitroazotoluol entstehende Trinitroazotoluole-Metaparatoluilendiamin und nur ein Triamidotoluol liefern, so kann die Structur derselben nur auf einer Ortsisomerie beruhen, die durch die Formeln



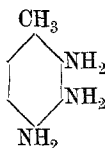
oder



ausgedrückt werden kann.

Keinesfalls aber kann die Stellung eine solche sein, dass die zwei Nitrogruppen im zweiten Kerne in der Meta- oder Parastellung stehen, da beim Abbau neben einem Toluilendiamin nur ein Triamidotoluol resultirt.

Das Triamidotoluol hat somit die Formel



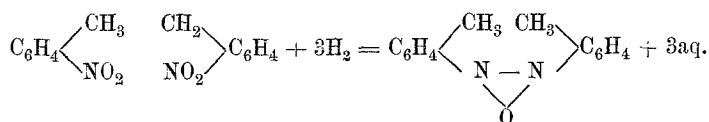
Diese Formel ist insofern wahrscheinlich und begründet, weil dieses Triamidotoluol kein Eurhodin liefert, was doch der Fall wäre, wenn die Nitro-, respective Amidogruppen in der Stellung 1, 2, 4 stünden.

Ausserdem gibt das Triamidotoluol mit Schwefelsäure, der man einige Tropfen Salpetersäure zugesetzt, eine blaue Färbung, ähnlich der, welche beim benachbarten Triamidobenzol entsteht.¹

¹ Siehe Salkowsky, Ann. Chemie, 163, S. 23.

Azoxytoluole.

In einer vorläufigen Mittheilung, welche in den Berliner Berichten der d. chem. Gesellschaft (1889, Heft 1, S. 40) und einer kurzen Abhandlung ebendasselbst (Heft 8, S. 1172) erschienen, habe ich angegeben, dass aus dem Paranitrotoluol zwei isomere Azoxytoluole bei der Reduction resultiren. Dieselben wurden auch in der vorigen Abhandlung („Studie über Azotoluole“ Berichte der kais. Akademie 1888, Bd. XCVII, S, 615) kurz beschrieben, und habe ich die Vermuthung dort ausgesprochen, dass eine eigene Art von Isomerie vorliegen muss, falls der Abbau der Verbindungen wie auch die Bestimmung des Moleculargewichtes ergeben, dass keine Umlagerung stattgefunden und auch kein Polymeriefall vorliegt. Betrachten wir nach unserer heutigen Auffassung den Entstehungsprocess des Azoxytoluols, so kann das Paranitrotoluol nur auf folgende Art reagiren



Aus der Gleichung geht auch hervor, dass die Structur eine symmetrische sein muss, falls keine Umlagerung bei der Reduction stattfindet. Nun entstehen aber zwei wohl charakteristische Verbindungen deren Isomerie durch diese Formel nicht ausgedrückt werden kann.

Das bei 70° C. schmelzende Azoxytoluol, (siehe Bericht der kais. Akademie, Bd. XCVII, S. 615) habe ich mit α -Azoxytoluol, das bei 75° C. schmelzende als β -Azoxytoluol bezeichnet.

Die neueren Messungen, welche Hofrath v. Zepharovich mir zur Verfügung stellte, wofür ich ihm hier nochmals meinen besonderen Dank ausspreche, ergaben folgendes Resultat.

β -Azoxytoluol, monosymmetrisch

$$a = (100) \infty P \infty \quad ar = 54^\circ 51'$$

$$r = (101) \text{ — } P \infty \quad ar' = 56 \quad 21$$

$$r' = (\bar{1}01) P \infty \quad rr' = 68 \quad 51$$

α -Azoxytoluol, monosymmetrisch

$$a : b : c = 1.4971 : 1 : 1.0196$$

$$\beta = 75^\circ 30'$$

$$c = (001) oP \quad ca = 75^\circ 30'$$

$$a = (100) \infty P \infty pa = 55^\circ 26'$$

$$p = (110) \infty P \quad pc = 81^\circ 47'$$

$$\pi = (120) \infty P 2 \quad \pi a = 70^\circ 58'$$

$$o = (111) - P \quad \pi\pi' = 38 \quad 8$$

$$\pi p = 15 \quad 19$$

$$oa = 56 \quad 2$$

$$oc = 45 \quad 34$$

$$op = 36 \quad 5$$

$$o\pi = 42 \quad 6$$

$$oo = 72^\circ 37.$$

Das α -Azoxytoluol krystallisirt in wohl ausgebildeten Tafeln, die honiggelb bis schwefelgelb sind, und zeigen Dichroismus. Das β -Azoxytoluol sind gelbe, haarförmige Krystalle, seidglänzend und nicht dichroistisch.

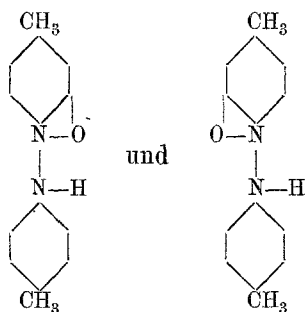
Beide entstehen bei der Reduction des Paranitrotoluols mit Natriumhydroxyd und Zinkstaub und werden mit bester Ausbeute so dargestellt, dass man weniger als die zu Azotoluol berechnete Menge Zinkstaub nach und nach in das erwärmte Gemisch von Nitrotoluol und Natronlauge (25–30° Bè) einträgt. Die abgossene reducirte Masse wird vorerst aus heissem Eisessig umkrystallisirt, wobei Paraazotoluol beim Erkalten auf 20–25° C. herausfällt; die Mutterlauge lässt bei freiwilligem Stehen β -Azoxytoluol fallen (dem etwas ein bei 109° schmelzender Körper in geringer Menge beigemischt ist) und die Mutterlauge vom β -Azoxytoluol wird dann mit Wasser gefällt wobei alles α -Azoxytoluol sich abscheidet. Durch Umkrystallisiren aus Petroleumäther können die Azoxytoluole leicht rein erhalten werden.

Bei der Darstellung wurde öfters beobachtet, dass die Menge der Azoxytoluole sehr häufig von der Concentration der Natronlauge und Menge des Zinkstaubes abhängig ist — wird weniger Natronlauge genommen, wobei die Temperatur höher steigt, so entsteht fast gar kein β -Azoxytoluol — beim Verhältniss der Mengen 1 : 1 : 0.9 100 Theile Nitrotoluol 100 c³ Natronlauge (30° Bè) und 90 Zinkstaub, entsteht fast ebensoviel β -als α -Azoxytoluol.

Da es nicht ausgeschlossen war, dass eine Polymerie vorliegen konnte, so ersuchte ich Prof. Victor Meyer nach der Rault'schen Methode Molekulargewichtsbestimmungen vornehmen zu lassen und verweise ich bezüglich der Daten auf die Abhandlung in den Berichten d. Berl. Gesellschaft.¹ Die Molekulargewichtsbestimmung hat ergeben, dass beide Azoxytoluole der Formel $C_{14}H_{14}N_2O$ entsprechen: berechnet $M=226$, gefunden für $\alpha = 214$, $\beta = 218$.

Dass keine molekulare Umlagerung bei der Darstellung stattgefunden hat, ergab der Abbau mit Zinn und Salzsäure; beide Azoxytoluole liefern dabei Paratoluidin und wurde dasselbe nicht nur analytisch, sondern auch durch das Acetylderivat (Schm. $147^\circ C.$) constatirt.

Ich habe in der oben citirten Abhandlung (Berl. Ber. Hft. 8, S. 1173) die Vermuthung ausgesprochen, dass der Azoxytoluolen eine andere Formel zukommt als dem Azoxybenzol und folgende Formel vorgeschlagen:



welche freilich nur als Schema dienen kann zur Erklärung der stereochemischen Isomerie beider Körper.

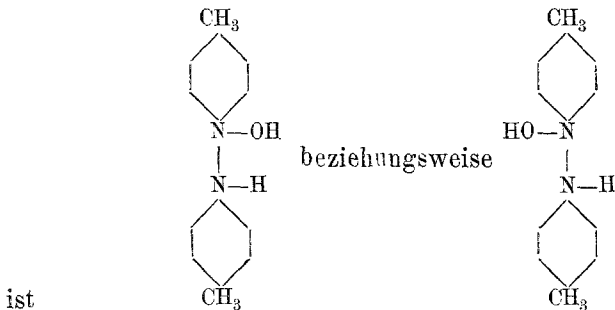
Zu dieser Formel wurde ich durch das eigenthümliche Verhalten der beiden Azoxytoluole gegen Reductionsmittel geführt.

Während das Azoxybenzol nach Untersuchungen H. Schmidt und G. Schultz,² sowie nach eigenen Versuchen in Anilin und

¹ J. V. Janovsky und K. Raimann, Ueber zwei aus dem Paratrotoluol entstehende isomere Azoxytoluole, Ber. d. d. chem. Gesellschaft, 1889, S. 42.

² Berichte der deut. chem. Ges., 12—484, Ann. 207, S. 325.

nur zum geringsten Theile in Hydrazobenzol, beziehungsweise Benzidin durch Zinnchlorur und überhaupt durch kräftige Reductionsmittel überführt wird, verhalten sich die aus dem Paranitrotoluol darstellbaren Azoxytoluole wesentlich anders. Sie liefern mit einer alkoholischen Lösung von Zinnchlorur versetzt und mässig erwärmt Verbindungen, die in Säuren unlöslich sind, und die mit Wasser gefällt werden. Diese Verbindungen sind Hydroverbindungen, deren Constitution wahrscheinlich:



Die Hydroverbindungen krystallisiren beide in blassgelben Krystallen, und zwar die aus α -Azoxytoluol in langen Nadeln, die flach sind und einen Schmelzpunkt von 67° C. besitzen während die Hydroverbindung des β -Azoxytoluols einen Schmelzpunkt von 70° C. hat. Diese Verbindungen lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit kirschbrauner Farbe.

Experimentelle Versuche über Azoxytoluole.

Da der Isomeriefall der Azoxytoluole ein stereochemischer ist und nur eine Analogie bietet zu den stereochemischen Isomerien, die Victor Meyer in seiner Arbeit über Dioxyime und Monoxyime des Benzils beschrieben, so war es nöthig festzustellen wie sich die zwei Azoxytoluole gegen Reagentien verhalten und in ihren Derivaten von einander verschieden sind.

Zum Studium dieser Reactionen wurden beide Azoxytoluole unter gleichen Umständen bromirt und nitritirt und ergaben die Versuche folgendes Resultat.

Behandelt man die Lösung des α -Azoxytoluols in Eisessig mit der theoretisch berechneten Menge Brom, erhitzt das Gemisch er eine Stunde am Wasserbade und lässt nachher erkalten, so

fällt beim Verdünnen mit Wasser ein gelbes krystallinisches Product heraus, das mit heissem Alkohol leicht in zwei Producte getrennt werden kann. Das schwerer lösliche Derivat ist gelb, krystallisirt in tafelförmigen monosymmetrischen Krystallen die die Combination von $OP. \infty P2. \infty P\infty$ zeigen. Der corrigirte Schmelzpunkt ist $93^{\circ} C$.

Die Analyse der Substanz wurde so ausgeführt, dass dieselbe mit reinem Calciumoxyd geglüht wurde.

Das Mittel mehrerer Analysen ergab 26.34% , Brom (berech- 26.18) somit ist das erste Reactionsproduct ein Monobrom-azoxytoluol $C_{14}H_{13}BrN_2O$.

Die Stellungenfrage des Bromproductes wurde durch Abbau mit Zinn und Salzsäure ermittelt, und resultirte neben Paratoluidinhydrochlorat ein Bromparatoluidinhydrochlorat vom Schmelzpunkte $226^{\circ} C$; dasselbe gab eine Base, welche identisch ist mit

dem Metabromparatoluidin C_6H_3 $\begin{matrix} \text{CH}_3 & 1 \\ \text{---} & \text{Br} & 3 \\ \text{---} & \text{NH}_2 & 4 \end{matrix}$, somit ist die Formel des

Bromderivates $CH_3 \cdot C_6H_4N$ $\begin{matrix} \diagup & & \diagdown \\ & O & \\ \diagdown & & \diagup \end{matrix}$ $N \cdot C_6H_3 \cdot Br \cdot CH_3$ wenn wir die

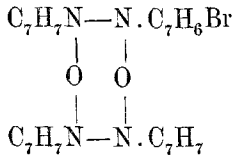
übliche Schreibweise für die Azoxyverbindungen zu Grunde legen; also ein Orthobrom azoxytoluol, somit steht das Brom in der Stellung 2 gegen die $-N-N=$ Gruppe.



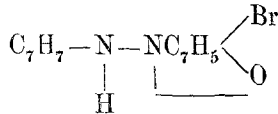
Neben diesem Orthobromazoxytoluol bildet sich noch ein zweites in sternförmigen, orangeröthen Krystallen aus der Mutterlauge anschliessendes Bromid, das nach Messungen von Hofrath V. v. Zepharovich ebenfalls monosymmetrisch ist und der Combination $mP\infty. \infty P_2. \infty P\infty$ entspricht. Dieses Bromid hat den Schmelzpunkt $63^{\circ} C$. Es scheidet sich auch aus Petroleumäther und Aceton in den charakteristischen Büscheln aus, selten (aus sehr verdünnten Lösungen) in einzelnen, einige Millimeter grossen Krystallen. Die Analysen desselben ergaben insoferne ein eigenthümliches und überraschendes Resultat als sie zu einer Formel $C_{28}H_{27} \cdot BrN_4O_2$ führen; ich erhielt $Br=14.59\%$, 14.92% , 15.03% , 14.74% ¹ statt theoret. berech. = 14.94 . Das

¹ Monobromazoxytoluol enthält 26.18 . Br.

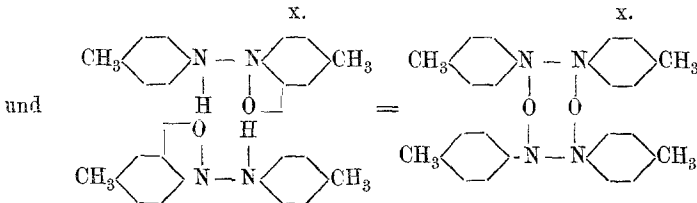
Product ist somit ein Anlagerungsproduct von 1 Molekül Brom-azoxytoluol und 1 Molekül Azoxytoluol. Mit Zugrundelegung der üblichen Formel der Azoxytoluole $C_7H_7N-N-C_7H_6Br$ wahr-



aber auch bei Zugrundelegung der Formel



ein gleich constituirter Körper, wie aus den Structurformeln ersichtlich



Auch das β -Azoxytoluol reagirt mit Brom in eisessigsaurer Lösung, doch verläuft die Reaction anders als beim α -Azoxytoluol. Bei normalem Verlauf, wenn die Erwärmung auf 100°C . vorgenommen wird und dann die berechnete Brommenge eingetragen wird, scheidet sich ein in blassgelben monosymmetrischen Prismen krystallisirendes Mobrom- β -azoxytoluol aus, welches bei 88°C . schmilzt und in Aceton, Äther, Petroleumäther leicht löslich ist. Aus Alkohol umkrystallisirt, (in welchem es ziemlich schwer löslich ist) ist es hell gefärbt. Die Analyse ergab $\text{Br} = 26 \cdot 19\%$ und $26 \cdot 24\%$.

Die Formel ist somit auch $C_{28}H_{27}BrN_2O_4$.

Beim Abbau mit Zinn und Salzsäure liefert das Bromid ein

Orthobromparatoluidin C_6H_3 $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \text{ 1} \\ \text{Br} \text{ 2} \\ \text{NH}_2 \text{ 4} \end{array}$, dessen Hydrochlorat bei $202-203^\circ \text{C}$. schmilzt.

Product, das bei 82° C. schmilzt und in langen, brillantglänzenden Nadeln krystallisirt.

Beide Azoxytoluole lösen sich in rauchender Salpetersäure (1.51) mit blassgelber Farbe und liefern ein einziges Trinitroderivat, welches asymmetrisch ist, in kurzen Prismen mit *OP* krystallisirt und den Schmelzpunkt von 196° C. besitzt.

Gegen Phenylhydrazin verhalten sich die Azoxytoluole verschieden und liefern beide eigenthümliche Verbindungen unter lebhafter Stickstoffentwicklung. Über diese Reaction wie auch über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Azoxybenzol sind Versuche im Gange und werde ich bald in der Lage sein über selbe zu berichten.
