

427. A. L. Guitermann: Notiz über o-Azoxytoluol.

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

Im Jahre 1884 erwähnt G. Schultz¹⁾, dass er bei der Einwirkung von Zinnchlorür auf *o*-Azotoluol, eine stickstoffhaltige Verbindung erhielt, die mit Wasserdämpfen flüchtig ist, aus Alkohol leicht in langen Nadeln krystallisiert, bei 59° schmilzt und eine gelbliche Farbe besitzt. Er sprach die Vermuthung aus, es hätte sich ein dem Carbazol analoger Körper gebildet, und diese Vermuthung gewann an Wahrscheinlichkeit durch die später von Nietzki und Goll²⁾ beobachtete Thatsache der Bildung von Dinaphylcarbazol aus Azonaphtalin resp. Dinaphtylin.

Durch Dr. Nietzki in den Besitz einer grösseren Menge des fraglichen Körpers gestellt, beschloss ich, denselben näher zu untersuchen, und ging dabei ebenfalls von der Voraussetzung aus, dass der Körper dem Carbazol ähnlich sei. Diese Vermuthung hat sich jedoch nicht bestätigt.

Die Analyse ergab das unerwartete Resultat, dass ein sauerstoffhaltiger Körper, und zwar Azoxytoluol vorlag.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für (C ₇ H ₇ N) ₂ O
C	74.13	73.95	74.33 pCt.
H	6.38	6.35	6.19 •
N	12.64	12.82	12.38 •

Die Verbindung musste also mit dem von Klinger und Pitschke³⁾ dargestellten *o*-Azoxytoluol identisch sein. Ein Versuch, dasselbe nach Klinger mittelst Natriummethylat und *o*-Nitrotoluol darzustellen, ergab nur ein sehr schmieriges Oel als Reactionsproduct. Es könnte dies daher röhren, dass die Bedingungen, unter denen Klinger arbeitete, nicht richtig getroffen wurden. Durch partielle Reduction mit der berechneten Menge Zinkstaub in alkoholischer Natronlauge, lassen sich jedoch beliebige Mengen von *o*-Azoxytoluol darstellen. Das Product ist durch etwas *o*-Azotoluol röhlich gefärbt, lässt sich aber durch kurze Digestion mit concentrirter Salzsäure und Zinnchlorür in der Wärme vollkommen reinigen.

Sowohl das Ausgangsmaterial als die auf die ebengenannte Weise erhaltenen Substanz lassen sich durch anhaltende Reduction successive in *o*-Azotoluol (vom Schmelzpunkt 55°)⁴⁾ und *o*-Hydrazotoluol ver-

¹⁾ Diese Berichte XVII, 468.²⁾ Diese Berichte XVIII, 3259.³⁾ Diese Berichte XVIII, 2553.⁴⁾ Schultz, diese Berichte XVII, 467.

wandeln. Durch saure Reduktionsmittel wird letzteres sofort in *o*-Tolidin vom Schmelzpunkt 129° übergeführt. Den Schmelzpunkt vom *o*-Tolidin gibt Schultz irrtümlich zu 112° an.

Merkwürdigerweise ist das Azoxytoluol gegen Reduktionsmittel ziemlich beständig. Es wird sowohl durch Zinkstaub in alkalischer, als auch durch Zinnchlorür in saurer Lösung nur langsam reduziert, und dieses ist wohl der Grund, dass dasselbe bei der Darstellung von Toluidin und in den folgenden Behandlungen theilweise unverändert geblieben war.

Basel. Universitätslaboratorium.

428. Nicolaus Zelinsky: Zur Kenntniss der Thiophengruppe.
(Eingegangen am 27. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Trotz vielfacher Versuche hat es bis jetzt auf keine Weise gelingen wollen, eine zweite der vier denkbaren Thiophendicarbonsäuren zu erhalten. Bei allen darauf abzielenden Versuchen wurde die bekannte α - α -Säure erhalten oder es trat totale Zerstörung ein. Vorliegende Arbeit sollte nun entscheiden, ob überhaupt eine isomere Thiophendicarbonsäure existenzfähig ist. Um diese Frage zu lösen, musste ich zur Erhaltung einer Dicarbonsäure von solchen Biderivaten des Thiophens ausgehen, bei denen die Lage der Seitenketten bereits sicher festgestellt ist. Durch die Oxydation dieser Seitenketten wollte ich dann zu der betreffenden Dicarbonsäure gelangen. Ein solches Biderivat ist ein Thioxen, welches wahrscheinlich aus der α -Methylälvulinsäure in der Weise erhalten werden könnte, wie das von Paal¹⁾ aus Lävulinsäure dargestellte α -Thiotolen.

Ich musste also zuerst grössere Mengen eines solchen Thioxens darstellen. In Hinsicht auf die Stellung der Methylgruppen sei es mir gestattet dasselbe Metathioxen zu nennen.

Die α -Methylälvulinsäure, welche mir als Ausgangsmaterial diente, stellte ich im wesentlichen nach den Angaben von C. Bischoff²⁾ dar. Der durch Umsetzung von Natriumacetessigester und α -Brom-propionsäureester erhaltene Methylacetsuccinsäureester wurde mit verdünnter Salzsäure so lange verseift, bis eine Probe mit Wasser versetzt sich nicht mehr trübe. Die Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade

¹⁾ Diese Berichte XIX, 555.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 206, 319.