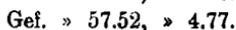
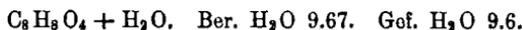


auf 160—170°. Der Rohrinhalt stellte bräunliche Krystalle dar, die zur Reinigung zweimal aus 50 Tln. heißem Wasser unter Zufügung von Tierkohle umkrystallisiert wurden. Man erhielt so gut wie farblose Nadeln, die lufttrocken 1 Mol. Wasser enthielten, das bei 100° und 15 mm ausgetrieben wurde.



Die Eigenschaften des Körpers stimmen mit den von Heller¹⁾ für das Aceto-triketo-hexamethylen angegebenen im allgemeinen gut überein; nur zeigt unser Produkt nicht die schwach rosa Farbe, auch finden wir, daß nach dem Sintern von 200° an Schmelzen bei 218° (unkorr.) zu einem roten Öl stattfindet, während Heller 209—210° angibt. Ferner wirkt wäßriges Natriumacetat nicht besonders lösend auf die Substanz.

Das »Phloracetophenon« von C. Bülow und Wagner²⁾ hat Eigenschaften, die unser Stoff nicht zeigt: »bei 280° noch nicht geschmolzen, in heißem Wasser schwer löslich, mit Bleiacetat flockiger Niederschlag«.

21. R. Anschütz und Willy Zimmermann: Über die Umwandlung von 2,6-Dinitro-4-hydroxylamino-toluol in 2,6-Dinitro-4-azoxybenzol.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.]

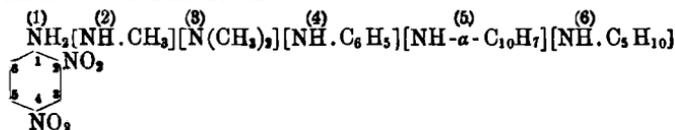
(Eingegangen am 20. Januar 1915.)

Im Verlauf der in den letzten Jahren im hiesigen Chemischen Institut wieder aufgenommenen Untersuchung über die halbseitige Reduktion aromatischer Polynitrosustitutionsprodukte³⁾ wurde auch das 2,4,6-Trinitro-toluol in den Kreis der Versuche gezogen. Dabei

¹⁾ B. 45, 478 [1912].

²⁾ B. 34, 1798 [1901].

³⁾ Vergl. Z. Ang., Aufsatzteil 27, 352 [1914], dort sind bei der dritten Reihe von Dinitrosustitutionsprodukten infolge eines Versehens die Atomzahlen bei Wasserstoff und Kohlenstoff der in 1-Stellung stehenden Gruppen weggeblieben. Es muß heißen:



wiederholten wir u. a. den Versuch von Julius Berend Cohen und Henry Drysdale Dakin¹⁾ über die Reduktion von 2,4,6-Trinitro-toluol mit Schwefelwasserstoff. Die beiden Forscher erhielten dabei das 2,6-Dinitro-4-hydroxylamino-toluol, das sie zunächst als 2,4-Dinitro-6-hydroxylamino-toluol ansahen. Sie erhitzten die Hydroxylaminoverbindung mit konzentrierter Salzsäure und beobachteten dabei die Bildung einer farblosen, bei 212—213° schmelzenden Substanz, die sie zufolge von Analysen und einer Molekulargewichtsbestimmung für 2,4-Dinitro-6-toluidin hielten. Später erkannten Julius Berend Cohen und Douglas Mc Candish²⁾, daß das vermeintliche 2,4-Dinitro-6-hydroxylamino-toluol in der Tat 2,6-Dinitro-4-hydroxylamino-toluol war, denn es ging mit Kaliumjodid und starker Salzsäure behandelt in das bei 168—169° schmelzende 2,6-Dinitro-4-amino-toluol über. Folglich konnte die bei 212—213° schmelzende, durch Kochen mit starker Salzsäure aus 2,6-Dinitro-4-hydroxylamino-toluol erhaltene Substanz nicht 2,4-Dinitro-6-amino-toluol sein. Cohen und Dakin erklären: *„We have not yet determined the structure of the compound in question, but from the foregoing it is evident that it is the 4-nitro- and not the 6-nitro-group which suffers reduction.“*

Die ursprüngliche Annahme von Cohen und Dakin, daß die bei 212—213° schmelzende Substanz ein Dinitro-amino-toluol sei, war eigentlich schon durch den Mangel an Farbe ausgeschlossen, wenn auch Analysen und Molekulargewichtsbestimmung dafür zu sprechen schienen. Allein sowohl die Analysen als die Molekulargewichtsbestimmung sind unzutreffend. Die Substanz ist wie wir zeigen werden 2,6-Dinitro-azoxytoluol.

Die ausgezeichneten Untersuchungen Eugen Bambergers über Phenylhydroxylamin lehrten die merkwürdigen Umlagerungen dieser Verbindung beim Behandeln mit Mineralsäuren in *p*-Amino-phenol³⁾ und mit Alkalien in Anilin und Azoxybenzol⁴⁾ kennen. In dem 2,6-Dinitro-4-hydroxylamino-toluol ist die *para*-Stellung zum Oxyamidyl besetzt und die Umlagerung in ein *p*-Amino-phenol dadurch ausgeschlossen. In der Tat wandelt sich das 2,6-Dinitro-4-hydroxylamino-toluol beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure glatt in das von den HHrn. Cohen und Dakin übersehene 2,6-Dinitro-4-amino-toluol und das von ihnen verkannte 2,6-Dinitro-4-azoxytoluol um.

¹⁾ Soc. 81, 27 [1902].

²⁾ Soc. 87, 1265 [1905].

³⁾ B. 27, 1349, 1552 [1894].

⁴⁾ B. 33, 272 [1900].

Verfährt man genau nach der Vorschrift von Cohen und Dakin, suspendiert 20 g fein gepulvertes 2.4.6-Trinitro-toluol in 100 ccm absolutem Alkohol, fügt 0.5 ccm konzentriertes Ammoniak hinzu, kühlt mit Eis, läßt unter häufigem Umschütteln Schwefelwasserstoffgas in das Reaktionsgemisch einströmen, so werden die schweren Krystalle des hellgelben Trinitro-toluols durch einen tief gelb gefärbten Niederschlag ersetzt. Man behandelt den Niederschlag mit heißem Alkohol, filtriert vom Schwefel ab, gießt das Filtrat in Wasser und filtriert. Der Rückstand wird im Soxhlet mit Benzol ausgezogen. In den ersten Auszügen befindet sich hauptsächlich das nach dem Umkrystallisieren aus Benzol-Ligroin bei 155° schmelzende 2.4-Dinitro-6-amino-toluol. Aus den späteren Auszügen scheidet sich das bei 135—136° schmelzende 2.6-Dinitro-4-hydroxylamino-toluol ab.

A. F. Holléman und J. Böeseken¹⁾ haben gezeigt, daß bei der Reduktion von 2.4.6-Trinitro-toluol mit Schwefelammonium neben dem 2.6-Dinitro-4-amino-toluol in sehr kleiner Menge das 2.4-Dinitro-6-amino-toluol auftritt, das sich also auch, wie wir fanden, bei den von Cohen und Dakin eingehaltenen Reaktionsbedingungen bildet.

Kocht man 10 g 2.6-Dinitro-4-hydroxylamino-toluol 20 Minuten lang mit 100 ccm konzentrierter Salzsäure, so löst es sich zum Teil und beim Erkalten bildet sich ein schwach gelb gefärbter Niederschlag 9.6 g. Zieht man den getrockneten Niederschlag mit kochendem Benzol aus, so löst er sich größtenteils auf. Beim Erkalten der filtrierten Benzollösung krystallisiert in fast farblosen Nadeln die bei 212—213° schmelzende Azoxyverbindung aus. Der in Benzol viel schwerer lösliche Rückstand von 3.1 g ist das salzsaure Salz des aus Alkohol in gelbroten, bei 168—169° schmelzenden Nadeln krystallisierenden 2.6-Dinitro-4-amino-toluols.

Filtriert man dagegen die kochende salzsaure Reaktionsflüssigkeit heiß, so scheidet sich beim Erkalten des Filtrates das unbeständige salzsaure Salz des 2.6-Dinitro-4-amino-toluol aus, das in Benzol unlöslich ist und beim Behandeln mit kochendem Alkohol zerfällt. Aus der alkoholischen Lösung des Salzes krystallisiert daher das 2.6-Dinitro-4-amino-toluol selbst.

Die Analysen des bei 212—213° schmelzenden 2.6-Dinitro-4-azoxytoluols gaben folgende Werte, die mit den von Cohen und Dakin erhaltenen Prozentzahlen verglichen zeigen, daß deren Stickstoffbestimmung besser auf 2.6-Dinitro-4-azoxybenzol als auf ein Dinitro-amino-benzol stimmt.

¹⁾ R. 16, 425 [1897].

0.1570 g Sbst.: 0.2396 g CO₂, 0.0412 g H₂O. — 0.2078 g Sbst.: 0.3156 g CO₂, 0.0479 g H₂O. — 0.1708 g Sbst.: 30.6 ccm N (17°, 743.5 mm).

C₇H₇N₃O₄. Ber. C 42.60, H 3.50, N 21.30.

C₁₄H₁₀N₆O₉. » » 41.40, » 2.40, » 20.68.

Gef. » 41.62, 41.42, » 2.91, 2.56, » 20.62.

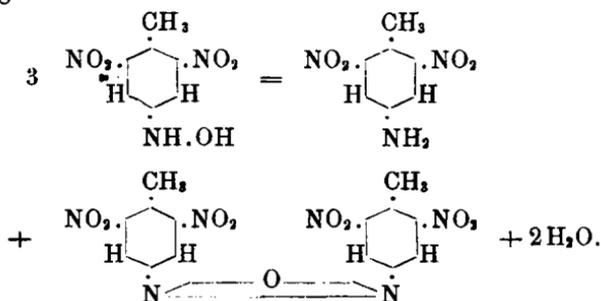
Cohen und Dakin. » » 42.35, » 3.44, » 20.80.

Die Molekulargewichtsbestimmung in Chloroform gab folgenden Wert (Faktor 36.6):

0.178 g Sbst.: 21.796 g CHCl₃, 0.076° Siedepunktserhöhung.

C₁₄H₁₀N₆O₉. Ber. M 406. Gef. M 393.3.

Die Umwandlung von 2.6-Dinitro-4-hydroxylamino-toluol durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure in 2.4-Dinitro-4-amino-toluol und 2.6-Dinitro-4-azoxytoluol vollzieht sich nach der Gleichung:



Bonn, 12. Januar 1915.