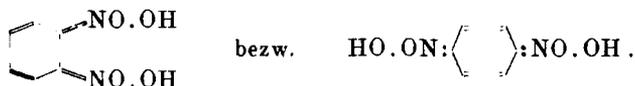


125. Jakob Meisenheimer und Erich Hesse: Über die Reduktion der *o*- und *p*-Dinitro-toluole¹⁾.

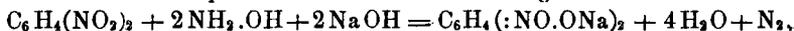
[Aus dem Chem. Laboratorium der Landwirtschaftl. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 11. April 1919.)

Vor längerer Zeit²⁾ wurde die Beobachtung mitgeteilt, daß *o*- und *p*-Dinitro-benzol durch vorsichtige Reduktion in alkalischer Lösung sich in tiefgefärbte Salze von *diaci*-Dinitro-dihydro-benzolen umwandeln lassen:



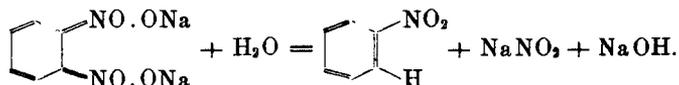
Der Vorgang verläuft bei Verwendung von Hydroxylamin als Reduktionsmittel quantitativ nach der Gleichung:



wie beim *o*-Dinitro-benzol durch Messung der entwickelten Stickstoffmenge, beim *p*-Dinitro-benzol durch direkte Isolierung des Natriumsalzes in nahezu der berechneten Ausbeute bewiesen werden konnte. Die zugehörigen freien Säuren sind wenig beständig, sie zerfallen beim Ansäuern der Alkalisalzlösungen sehr rasch unter Wasserabspaltung in Nitro-nitroso-benzole.

Die Bildung der letzteren erfolgt nicht glatt, aus *o*-Dinitro-benzol werden unter den besten Bedingungen 40—50 % der Theorie erhalten. Um die Nebenprodukte der Reaktion kennen zu lernen, haben wir nun einen größeren Versuch mit 20 g *o*-Dinitro-benzol durchgeführt und dabei noch 3 weitere Substanzen in reiner Form abscheiden können; allerdings sank infolge Verwendung der großen Substanzmenge die Ausbeute an dem leicht zersetzlichen Nitro-nitroso-benzol auf knapp die Hälfte des sonst gefundenen Durchschnitts. 20 g *o*-Dinitro-benzol lieferten 3.5 g *o*-Nitro-nitroso-benzol (19 % der Theorie), 4.5 g Nitro-benzol (31 %), 2 g *o*-Nitrophenol (14 %) und wenig *o*-Nitranilin, der Rest verharzte.

Die Bildung dieser Nebenprodukte dürfte in folgender Weise zu erklären sein. Das Nitro-benzol ist jedenfalls durch direkte Abspaltung von Nitrit aus dem Alkalisalz entstanden:



¹⁾ Vergl. Inauguraldissertation von E. Hesse, Berlin, 1909.

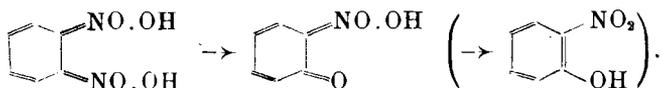
²⁾ B. 36, 4174 [1903]; 39, 2526 [1906].

In durchaus analoger Reaktion wird aus 7.7'-Dinitro-7.7'-diphenyl-äthan¹⁾ und aus 9.10-Dinitro-dihydro-anthracen²⁾ unter der Einwirkung von Alkali salpetrige Säure abgespalten unter Bildung des Mononitroderivates des wasserstoff-ärmeren Kohlenwasserstoffs:

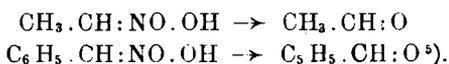


Übrigens ist das Auftreten von Nitro-benzol von M. Cohn³⁾ auch bei der Reduktion von *m*-Dinitro-benzol mit Hydroxylamin in wäßrig-alkoholischer Lösung beobachtet worden.

Die Bildung des *o*-Nitro-phenols vollzieht sich wahrscheinlich im Augenblick des Ansäuerns:



Dieser Zerfall entspricht der zuerst von J. U. Nef⁴⁾ beobachteten Zersetzung von Nitro-alkylen, bei welcher Aldehyde, bezw. Ketone neben untersalpnetriger Säure, die weiter zerfällt, entstehen, z. B.:



Eine andere Möglichkeit der Bildung von *o*-Nitro-phenol besteht darin, daß es aus intermediär entstandenem Isodiazotat, dessen Auftreten tatsächlich bei der Reduktion des 2.5-Dinitrotoluols nachgewiesen wurde (vergl. unten), hervorgegangen sein könnte.

Um zu prüfen, ob auch andre aromatische Dinitrokörper in der gleichen Weise sich reduzieren lassen, wurde die neue Reaktion auf die Toluolreihe übertragen, mit dem Ergebnis, daß sich die beiden *o* und das *p*-Dinitro-toluol den Dinitro-benzolen durchaus entsprechend verhalten.

Die *o*- und das *p*-Dinitro-toluol sind ausnahmslos schwer zugänglich, wir haben sie aus den entsprechenden Nitro-toluidinen durch Oxydation mit Caroscher Säure ($\text{NH}_2 \rightarrow \text{NO}$) und Salpetersäure ($\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2$) gewonnen. Ausgehend vom *p*-Toluidin, gelangt man auf diesem Wege ohne Schwierigkeit zum 3.4-Dinitro-toluol. Für die Gewinnung des 2.3- und des 2.5-Dinitro-toluols dient das *o*-Acettoluid als Ausgangspunkt. Durch Nitrieren erhält man daraus ein Gemenge von 3-Nitro- und 5-Nitro-acettoluid, welche nach der Vor-

¹⁾ J. Meisenheimer und F. Heim, A. 355, 269 [1907].

²⁾ J. Meisenheimer und E. Connerade, A. 330, 171 [1903].

³⁾ M. 30, 397 [1909].

⁴⁾ A. 280, 266 [1894].

⁵⁾ A. Hantzsch und O. W. Schultze, B. 29, 2256 [1896].

schrift von E. Lellmann und E. Würthner¹⁾) durch partielle Verseifung mit Kalilauge und Absieben der verschiedenen gearteten Kristalle getrennt werden sollen. Das ist praktisch für größere Mengen nicht durchführbar. Dagegen führt folgender Weg zu einer glatten Trennung: Das Gemenge der Nitro-acettoluide wird durch Kochen mit Salzsäure direkt völlig verseift und die ungleiche Basizität der beiden Nitro-toluidine zu ihrer Trennung ausgenützt. Das 3-Nitro-*o*-toluidin vermag in wäßriger Lösung keine Salze mehr zu bilden und ist demnach auch noch in starker Salzsäure unlöslich. Das stärker basische 5-Nitro-*o*-toluidin dagegen bildet ein unter denselben Bedingungen beständiges, wasserlösliches salzsaures Salz, aus dem erst durch Übersättigen mit Ammoniak die freie Base ausgeschieden wird.

Die Oxydation der Amine zu den Nitrosokörpern verläuft bei Verwendung überschüssiger Caroscher Säure sehr glatt. Schwierigkeiten macht nur das 3-Nitro-*o*-toluidin insofern, als selbst bei 8-tägigem Schütteln mit dem Oxydationsmittel ein Teil des Amins unverändert bleibt. Die Ursache dürfte in der sterischen Behinderung der Aminogruppe durch die *ortho*-ständige Methyl- und Nitrogruppe zu suchen sein. Derselbe Einfluß macht sich bei der weiteren Oxydation der Nitrosogruppe zur Nitrogruppe und anscheinend auch bei der Kondensation der Nitrosogruppe mit primären Aminen²⁾) geltend. Auch diese Reaktionen verlaufen langsam und unvollständig, während sie sich beim 3-Nitro-4-nitroso-toluol und (wenigstens die Oxydation) beim 5-Nitro-2-nitroso-toluol glatt und rasch vollenden.

Die Reduktion der Dinitro-toluole in alkalischer Lösung mit Hydroxylamin nahm den beabsichtigten Verlauf. In allen drei Fällen entstanden unter lebhafter Stickstoff-Entwicklung tief gefärbte Lösungen, welche offenbar die gewünschten Alkalisalze enthielten. Die Farbe der Lösungen war, wie nach den früher gemachten Beobachtungen³⁾) zu erwarten stand, bei den *o*-Dinitro-toluolen eine tiefe, fast schwärzlich violette; beim *p*-Dinitro-toluol heller, dunkel rotbraun. Leider gelang es aber auch bei größtmöglicher Beschränkung des Lösungsmittels nicht, eines der Salze in festem Zustande zur Abscheidung zu bringen. Sie sind zu leicht löslich und zersetzlich. Wohl aber wurden nach dem Ansäuern der Lösungen wiederum die erwarteten Nitrosokörper erhalten, und damit mit Sicherheit be-

¹⁾ A. 228, 240 [1885].

²⁾ Ein gleiches Verhalten wurde früher beim *o*-Nitro-nitroso-*p*-xylool beobachtet (J. Meisenheimer und E. Patzig, B. 39, 2532 [1906]).

³⁾ B. 39, 2528 [1906].

wiesen, daß die Reduktion auch hier ebenso verläuft, wie bei den Dinitro-benzolen.

Die Ausbeuten an den Nitrosokörpern sind allerdings recht schlecht, geringer noch als im Falle des *o*-Dinitro-benzols; es werden nicht mehr als 10—20% der Theorie an Nitro-nitroso-körpern erhalten. Wie man aus den Formeln leicht ersieht, kann jedes Dinitro-toluol zwei isomere Nitro-nitroso-toluole liefern. Das Auftreten eines solchen Isomerenpaares ist in der Tat beobachtet worden und zwar beim 3,4-Dinitro-tolnol. Dieses liefert nämlich außer dem durch Oxydation des 3-Nitro-*p*-toluidins erhältlichen 3-Nitro-4-nitroso-toluol (Schmp. 144°) noch ein bei 141° schmelzendes Isomeres, welches demnach als 4-Nitro-3-nitroso-toluol betrachtet werden muß.

Daneben wurde als weiteres Reaktionsprodukt 4-Nitro-*m*-kresol gewonnen, und zwar sofort in reiner Form, ohne eine Verunreinigung durch das ebenfalls mögliche 3-Nitro-*p*-kresol. Ferner ließ sich Nitro-toluol in nicht unbeträchtlicher Menge isolieren, das durch Geruch und Siedepunkt identifiziert wurde. Dagegen gelang es nicht, das Nitro-toluol zum Erstarren zu bringen; jedenfalls lag ein Gemenge von *m*- und *p*-Nitro-toluol vor.

Bei der Reduktion des 2,3-Dinitro-toluols wurde ein einheitlicher Nitrosokörper erhalten, der aber von dem durch Oxydation des 3-Nitro-*o*-toluidins gewonnenen verschieden war. Es muß ihm also die Konstitution eines 2-Nitro 3-nitroso-toluols zukommen.

Auch hier entstand Nitro-toluol und zwar wahrscheinlich wieder ein Gemenge der beiden denkbaren Isomeren. Außerdem wurde noch — entsprechend dem Reaktionsverlauf beim 3,4-Dinitro-toluol — in ziemlicher Menge 3-Nitro-*o*-kreso gewonnen, das ohne weitere Reinigung den richtigen Schmelzpunkt zeigte, also nicht durch 2-Nitro-*m*-kresol verunreinigt war; ferner in verschwindender Menge 3-Nitro-*o*-toluidin.

Der aus 2,5-Dinitro-toluol erhältliche Nitrosokörper erwies sich als 5-Nitro-2-nitroso-toluol; er war nämlich identisch mit dem durch Oxydation des 5-Nitro-*o*-toluidins gewonnenen Nitrosokörper. Das ebenfalls mögliche Isomere war nicht aufzufinden. Das Kresol aus dem bei der Reduktion entstandenen Harz zu isolieren, gelang nicht, offenbar deshalb, weil es als *p*-Nitro-phenol nicht mit Wasserdampf flüchtig ist. Nitro-toluol aber wurde wiederum in größerer Menge erhalten. Als weiteres Nebenprodukt trat hier Dinitro-azoxytoluol auf.

Nach den Erfahrungen in der Benzolreihe war die meiste Aussicht, ein festes Salz zu erhalten, beim 2,5-Dinitro-toluol, d. h. bei der *para*-Verbindung vorhanden. Aber leider gelang es nicht, das

als primäres Reaktionsprodukt zu erwartende Alkalisalz von der Formel $C_7H_6N_2O_4K$, in kristallisierter Form abzuscheiden. Dagegen wurde anlässlich dieser Versuche eine andere Beobachtung gemacht, die Erwähnung verdient: Bei weitgehendster Beschränkung des Lösungsmittels und starker Abkühlung der Reduktionsflüssigkeit kristallisierten gelbe Nadeln, die sich als ein Alkalisalz erwiesen. Dieses Salz hat jedoch eine ganz andere Zusammensetzung, es entsprach der Formel $C_7H_5N_2O_4K$. Es wurde sogleich vermutet, daß hier ein Isodiazotat vorläge, welches durch weitere Einwirkung von Hydroxylamin auf intermediär gebildeten Nitrosokörper entstanden sein konnte:



Diese Annahme wurde durch direkte Synthese nach obiger Gleichung erwiesen¹⁾.

Beim Ansäuern der wäßrigen Lösung des Isodiazotats fiel zunächst eine in schwach gelblichen Nadeln kristallisierende Substanz aus, welche auf Ton schnell dunkelbraun wurde, offenbar unter völliger Zersetzung: Durch Umkristallisieren und Wasserdampf-Destillation ließ sich daraus eine geringe Menge 5-Nitro-2-nitroso-toluol isolieren. Die gelblichen Nadeln stellten jedenfalls die freie Diazoverbindung vor, welche, wie es scheint, bei der Zersetzung unter anderem auch geringe Mengen an Nitrosokörpern lieferte. Um diese interessante Spaltung näher zu studieren, sollte auf dem üblichen Wege, d. h. durch Diazotierung des 5-Nitro-*o*-toluidins, eine größere Menge des Isodiazotats dargestellt werden²⁾. Eine so gewonnene kleine Probe explodierte indessen schon bei geringer Erschütterung im Vakuum-Exsiccator aufs heftigste. Die Versuche wurden deshalb abgebrochen.

Da bei der Reduktion der Dinitro-toluole die Isolierung der zu erwartenden Salze nicht gelang, wurde zu ihrer Gewinnung ein anderer Weg eingeschlagen, der schon von J. Meisenheimer und E. Patzig mit Erfolg beschritten worden war³⁾. Es wurde nämlich versucht, die Salze durch Addition von Kaliumhydroxyd an die Nitro-nitrosokörper darzustellen. Das gewünschte Resultat wurde erzielt, wenn die Nitro-nitroso-körper in absolutem Äther suspendiert und mit einer nach den Angaben von Hantzsch⁴⁾ dargestellten Kaliumäthylatlösung in viel absolutem Äther geschüttelt wurden. Es schieden sich dann die Salze von der erwarteten Formel $C_6H_5(CH_3)(NO.OK)_2$ ab. Die

¹⁾ Vergl. E. Bamberger, B. 28, 1218 [1895].

²⁾ Vergl. C. Schraube und C. Schmidt, B. 27, 518 [1894].

³⁾ a. a. O. ⁴⁾ B. 40, 1546 [1907].

Salze lösen sich in Wasser mit der gleichen tiefen Farbe, die bei der Reduktion der betreffenden Dinitro-toluole auftritt. Die Analysenergebnisse sind nicht absolut scharf, da man nicht umkrystallisieren kann und da diese Salze außerdem von einer höchst unangenehmen Unbeständigkeit und Hygroskopizität sind. Sie verpuffen z. B. im Vakuum-Exsiccator beim Eintreten von Luft, wenn man diese nicht ganz sorgfältig getrocknet hat. Ebenso darf man die Salze nur in ganz trockener Atmosphäre absaugen, wenn man nicht sofort eine klebende, etwas nach Nitro-toluol riechende Masse erhalten will. Eine Verbrennung der Salze war unter diesen Umständen nicht möglich, da sie sich, aus dem Exsiccator herausgenommen, augenblicklich zu zersetzen beginnen, häufig unter Verpuffung. Ein Wägen gelingt nur bei besonderen Vorsichtsmaßregeln.

Die Salze sind demnach in der Toluolreihe weit zersetzlicher als in der Benzolreihe; die letzteren verpuffen erst beim Erwärmen schwach, auch sind sie gegen Feuchtigkeit viel beständiger.

Es war noch interessant, zu sehen, ob bei der Zersetzung der so gewonnenen Salze dieselben Nitrosokörper entstanden, wie bei der Reduktion der entsprechenden Dinitro-toluole. Bei dahin zielenden Versuchen mit dem Kaliumsalz aus 3-Nitro-4-nitroso-toluol wurde in mäßiger Ausbeute ein bei 127° schmelzendes Produkt erhalten (bei 126—127° liegt der Schmelzpunkt der Mischprobe der beiden möglichen Isomeren). Es war also offenbar auch hier ein Gemisch der beiden Isomeren entstanden. Aus diesem Gemenge konnte das zur Darstellung des Salzes angewandte 3-Nitro-4-nitroso-toluol in geringer Menge fast rein isoliert werden. Das Isomere ebenfalls zu fassen, gelang nicht.

Die beiden anderen Salze lieferten beim Ansäuern ihrer wäßrigen Lösungen keine Spur von Nitrosokörpern; vielmehr erleiden sie schon beim Lösen in Wasser in weitgehender Weise Zersetzung. Das Salz aus 5-Nitro-2-nitroso-toluol ergab bei der Zerlegung neben Harz und öligen Produkten lediglich geringe Mengen von Dinitro-azoxy-toluol, während sich aus dem isomeren Salze überhaupt nichts KrySTALLISIERBARES isolieren ließ.

Versuche.

1. Reduktion des *o*-Dinitro-benzols.

20 g *o*-Dinitro-benzol werden genau nach den früheren Angaben¹⁾ mit Hydroxylamin reduziert. Nach einer halben Stunde wird in

¹⁾ J. Meisenheimer, B. 36, 4176 [1903]; J. Meisenheimer und E. Patzig, B. 39, 2580 [1906].

dasselbe Volumen Wasser gegossen und mit Salzsäure übersättigt. Es wird sorgfältig ausgeäthert (mit etwa 2 l Äther), der Äther zur Entfernung des Alkohols viermal mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und bis auf 70—100 ccm eingeengt. Der Rest verdunstet im Exsiccator. Aus der zähen Masse lassen sich 3.5 g fast reines Nitro-nitroso-benzol vom Schmp. 120° isolieren. Macht man die Mutterlauge mit Natronlauge alkalisch, so geseht die Masse zu einem dicken Krystallbrei von Nitro-phenol-Natrium. Durch Destillation mit Wasserdampf wird daraus Nitro-benzol neben etwas *o*-Nitrilanilin übergetrieben. Durch Ausäthern und Abdestillieren des Äthers erhält man 4.5 g Flüssigkeit, welche nahezu vollständig bei 200° siedet und in der Kälte erstarrt. Beim Zusatz von konzentrierter Salzsäure scheiden sich Krystalle von salzsaurem *o*-Nitrilanilin aus. Um das letztere vom Nitro-benzol zu trennen, wird nochmals aus stark saurer Lösung mit Wasserdampf übergetrieben. Den Destillationsrückstand trocknet man auf dem Wasserbade ein, macht alkalisch und nimmt mit Äther auf. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleiben orangegefärbte Nadeln, die, aus Gasolin umkrystallisiert, bei 70—71° schmelzen und sich dadurch, sowie durch ihre Farbe als reines *o*-Nitrilanilin erweisen.

Der vom Nitro-benzol und Nitrilanilin befreite alkalische Destillationsrückstand liefert nach dem Ansäuern beim erneuten Behandeln mit Wasserdampf 2.3 g bei 45° schmelzendes *o*-Nitro-phenol.

2. Über 3,4-Dinitro-toluol.

p-Acettoluid wird durch Eingeben von 200 g *p*-Toluidin in die berechnete Menge Essigsäure-anhydrid dargestellt. Die Reaktion tritt momentan ein unter heftiger Wärmeentwicklung, die das Anhydrid zum Sieden bringt. Nach $\frac{1}{2}$ —1 Stunde wird in einen Liter Wasser gegossen. Das Acettoluid fällt fast quantitativ und nahezu rein aus.

Die Verarbeitung zum 3-Nitro-*p*-toluidin erfolgte nach den Angaben von L. Gattermann¹⁾, die Oxydation zum 3-Nitro-4-nitroso-toluol nach E. Bamberger und R. Hübner²⁾. Die Ausbeute ist sehr gut. Der Schmelzpunkt liegt, wie bei allen diesen Nitrosokörpern nach der Art des Erhitzens etwas wechselnd, zwischen 143° und 145°. Wurde die Schwefelsäure auf 125° vorgeheizt, so fanden wir den Schmelzpunkt etwas höher, bei 146.5°, während die oben genannten Autoren 145—145.5° angeben.

¹⁾ B. 18, 1482 [1885].

²⁾ B. 36, 3821 [1903].

3.4-Dinitro-toluol.

10 g 3-Nitro-4-nitroso-toluol werden allmählich in die 5-fache Menge rauchender Salpetersäure eingetragen. Durch Kühlung wird dafür gesorgt, daß die Temperatur nicht über höchstens 25° steigt. Im Anfang löst sich der Nitrosokörper auf, wodurch die Salpetersäure einen grünlichen Stich bekommt, der aber schnell verschwindet. Nach 5 Minuten gießt man auf Eis. Unterbricht man die Reaktion früher, so fällt noch Nitrosokörper mit; wartet man zu lange oder läßt zu warm werden, dann wird die Ausbeute schlechter. Die Ausbeute beträgt 10.4 g (96 % der Theorie) vom Schmp. 56°. Die beste Reinigung ist die Destillation im Wasserdampfstrom, durch die man sofort ein reines, bei 59—60° schmelzendes, gelblichweißes Präparat bekommt.

Reduktion des 3.4-Dinitro toluols.

5 g Subst. werden in möglichst wenig (40 ccm) Methylalkohol gelöst. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur gibt man eine aus 5 g Hydroxylamin-chlorhydrat, 30—35 ccm Methylalkohol und 50 ccm konzentriertem methylalkoholischen Kali bereitete, vom Chlorkalium abfiltrierte Lösung von freiem Hydroxylamin in Portionen hinzu. Es tritt sofort tief violettschwarze Färbung auf. Bei etwa 25° beginnt eine lebhaft Stickstoff-Entwicklung. Man läßt die Temperatur nicht über 40° steigen. Versetzt man nach $\frac{1}{2}$ Stunde mit demselben Volumen Wasser, so darf, wenn alles Dinitro-toluol in Reaktion getreten ist, keine Trübung eintreten. Der Sicherheit halber saugt man ab, da sich geringe Abscheidungen in der tief gefärbten Lösung schwer erkennen lassen, und säuert mit verdünnter überschüssiger Salzsäure an. Im Moment des Sauerwerdens tritt Farbumschlag zu hellorange ein; die Lösung bleibt zunächst klar, bis sich allmählich eine ganz geringe Trübung einstellt. Es wird oftmals, nicht unter 6—8-mal, ausgeäthert und der Äther zur Entfernung des Alkohols mehrmals mit Wasser gewaschen. Diese Waschwasser zeigen bei Zusatz von Alkali wieder die tiefe Färbung der ursprünglichen Lösung. Der Äther wird mit Chlorcalcium getrocknet und bis auf etwa 100 ccm abdestilliert, den Rest läßt man im Vakuum-Exsiccator verdunsten. Es hinterbleibt eine zähe, klebrige Masse, die Kristalle enthält. Man verdünnt mit Äther und kann so etwa 1 g Kristalle gewinnen. Das erhaltene Produkt ist ein Gemenge, welches durch fraktionierte Krystallisation getrennt werden muß. Es wurde folgendermaßen verfahren: Durch Umkrystallisieren aus 20 ccm Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf 134° (0.75 g). Diese wurden mit einer zur Lösung nicht ausreichenden Menge Schwefelkohlenstoff (110 g) auf dem Wasserbade digeriert; es blieben 0.1 g ungelöst mit dem

Schmp. 143°; sie erwiesen sich durch die Mischprobe als 3-Nitro-4-nitroso-toluol. Die erste Krystallisation (0.1 g) aus Schwefelkohlenstoff zeigte scharf den Schmp. 140°, der durch Umkrystallisieren aus Chloroform auf 141° stieg. Bei der Mischprobe mit 3-Nitro-4-nitroso-toluol ging der Schmelzpunkt auf 126° herunter. Die Substanz ist das isomere

4-Nitro-3-nitroso-toluol.

Gelbe Blättchen, genau wie das 3-Nitro-4-nitroso-toluol mit prächtig grüner Farbe schmelzend, ebenso in allen Lösungsmitteln smaragdgrün löslich.

Bei den meisten Versuchen zu seiner Gewinnung wurde nach der Reduktion ein Gemenge der beiden Isomeren mit dem Schmp. 126° erhalten; nur manchmal ließ sich wieder eine Scheidung in die Isomeren vollziehen. Meistens resultierte auch nach häufigem Umkrystallisieren immer wieder dasselbe Gemisch. Zur Analyse konnte nicht ganz reines 4-Nitro-3-nitroso-toluol vom Schmp. 141° genommen werden, sondern es diente dazu ein bei 138—139° schmelzendes Präparat, das bei der Mischprobe mit 3-Nitro-4-nitroso-toluol die Schmelzpunktserniedrigung auf 126° zeigte.

0.1275 g Subst.: 0.2350 g CO₂, 0.0433 g H₂O.

C₇H₆N₂O₂. Ber. C 50.60, H 3.61.

Gef. » 50.27, » 3.77.

Die nach dem Absaugen der Nitro-nitroso-toluole zurückbleibende ätherische Mutterlauge hinterläßt bei erneutem Abdunsten des Äthers eine zäh-klebrige Masse, aus der sich auch bei monatelangem Stehen keine Krystalle abscheiden. Bei der Wasserdampf-Destillation geht ein gelbes Öl über, das bei langem Aufbewahren sich dunkler färbt und verdickt, so daß es sich kaum mehr von dem ungereinigten Produkt unterscheidet. Auf Zusatz von Natronlauge scheidet es einen roten Krystallbrei ab, und nunmehr destilliert bei erneutem Übertreiben mit Wasserdampf eine gelbliche Flüssigkeit über, die nach dem Sammeln mit Äther bei 220—230° kocht und sich dadurch sowie durch den Geruch als Nitro-toluol erweist. Jedenfalls liegt ein Gemenge von *m*- und *p*-Nitro-toluol vor, denn es gelang nicht, das Öl zum Erstarren zu bringen.

Der Rückstand der Wasserdampf-Destillation wird angesäuert und wieder mit Wasserdampf behandelt. Es gehen gelbe Krystalle über, die durch den scharfen Schmelzpunkt von 56° sich als reines *p*-Nitro-*m*-kresol erweisen.

Im Dampfkolben bleibt ein verharzter Rückstand, aus dem sich nichts isolieren läßt.

Kaliumsalz des *diaci*-3.4-Dinitro- $\lambda^{1.5}$ -dihydro-toluols.

0.9 g 3-Nitro-4-nitroso-toluol werden, fein gepulvert, in 50 ccm absolutem Äther suspendiert. Dazu gibt man eine ätherische Lösung von Kaliumäthylat, bereitet durch Auflösen von 0.55 g Kalium (statt der für 2 Atome Kalium sich berechnenden 0.42 g) in 10 ccm absolutem Äther + 2.5 ccm absolutem Alkohol; ein Überschuß von Kalium ist auf die Zusammensetzung des entstehenden Salzes ohne Einfluß. Bei Zusatz dieser Lösung tritt sofort dunkelrotbraune Färbung auf. Nach mehrstündigem Schütteln ist der Nitrosokörper vollständig in Reaktion getreten; es hat sich das gewünschte Salz in amorphem Zustande mit dunkelroter Farbe abgeschieden. Das Salz ist außerordentlich hygroskopisch; es wird unter peinlichstem Ausschluß von Feuchtigkeit abgesaugt und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Das trockne Salz verpufft meistens, wenn es mit feuchter Luft in Berührung kommt. Die Analyse erfordert daher besondere Vorsichtsmaßregeln¹⁾.

0.2077 g Sbst.: 0.1360 g K_2SO_4 .

$C_7H_6N_2O_4K_2$. Ber. K 30.00. Gef. K 29.38.

Zerlegung des Salzes mit Säure.

5 g 3-Nitro-4-nitroso-toluol werden zur Überführung in das Kaliumsalz 48 Stunden mit der Kaliumäthylatlösung geschüttelt und dann in 300 ccm Wasser gegeben, wo sie sich mit der bekannten schwarzvioletten Farbe nahezu vollständig lösen. Eine Spur von Trübung wird abgesaugt und die Lösung angesäuert, wobei sich geringe Mengen brauner Flocken abscheiden. Es wird 10—12-mal ausgeäthert, mit Chlorcalcium getrocknet und der Äther abdestilliert; den letzten Rest läßt man im Vakuum abdunsten. Aus der zähen Masse, die äußerlich große Ähnlichkeit mit der durch die Reduktion des 3.4-Dinitro-toluols erhaltenen hat, lassen sich 1.7 g Krystalle vom Schmp. 127° isolieren. Eine Trennung der Isomeren (vergl. oben) gelang nicht; es ließen sich schließlich 0.2 g vom Schmp. 140 — 141° gewinnen, die sich durch Mischprobe als 3-Nitro-4-nitroso-toluol erwiesen.

3. Über 2.3-Dinitro-toluol.

o-Acettoluid ist nach den Angaben von H. Alt²⁾ nur in mäßigen Ausbeuten bei tagelangem Kochen von *o*-Toluidin mit Eisessig erhältlich. Die Darstellung erfolgt am besten, wenn man wie beim *p*-Toluidin (s. o.) verfährt. Man erhält direkt 90 %, nahezu reines

¹⁾ Näheres siehe in der Dissertation von E. Hesse, S. 27.

²⁾ A. 252, 318 [1889].

o-Acettoluid vom Schmp. 109°. Der Rest läßt sich durch Ausäthern der essigsäuren Mutterlauge, in der das *o*-Acettoluid viel leichter löslich ist als die *para*-Verbindung, gewinnen.

Bei der Nitrierung des *o*-Acettoluids hielten wir uns im allgemeinen an die Angaben von E. Lellmann und E. Würthner¹⁾: In ein Gemisch von 28 g Eisessig und 83 g rauchender Salpetersäure werden langsam 20 g *o*-Acettoluid eingetragen, die Temperatur läßt man dabei zweckmäßig nicht viel über 20° steigen, da die Ausbeute sich sonst verschlechtert. Die salpetersaure Lösung wird nach 20—30 Minuten in 1½ l Wasser gegossen. Die flockig ausfallenden Nitroacettoluide halten eine ziemliche Menge Wasser sehr fest und werden am besten durch mehrtägiges Stehenlassen im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Die Ausbeute beträgt gegen 70% der Theorie. Andere Nitrierungsversuche ohne Eisessigzusatz, allein mit konzentrierter und rauchender Salpetersäure unter Variieren der Mischungen und Temperaturen lieferten schlechtere Resultate. Lellmann und Würthner geben für ihr Gemisch einen Schmelzpunkt von 160—200° an; bei uns lag er meist um 135—160°. Zur Abspaltung der Acetylgruppe werden 60 g des Gemenges mit 600 ccm konzentrierter Salzsäure, denen allmählich während des Kochens weitere 150 ccm zugefügt werden, 7½ Stunden gekocht; dann gibt man noch heiß in 1½ l Wasser. Das 3-Nitro-*o*-toluidin scheidet sich in rotbraunen Flocken ab. Ausbeute 28 g vom Schmp. 80—88°. Der zu niedrige Schmelzpunkt kommt daher, daß noch immer etwas unverseiftes 3-Nitro-*o*-acettoluid darunter gemengt ist. Man krystallisiert aus Alkohol um, in dem die Base sehr leicht, das 3-Nitro-*o*-acettoluid sehr schwer löslich ist. Zur vollständigen Trennung kann man auch alles in Essigester lösen und gasförmige Salzsäure einleiten, die das Chlorhydrat des 3-Nitro-*o*-toluidins zur Abscheidung bringt; beim Umkrystallisieren aus Alkohol wird die Salzsäure wieder abgespalten und man erhält die Base ganz rein mit dem Schmp. 96—97°. Zur Verarbeitung auf Nitrosokörper genügt indessen ein bei 91—93° schmelzendes Material.

Die nach dem Absaugen des 3-Nitro-*o*-toluidins zurückgebliebene Mutterlauge wird mit Ammoniak alkalisch gemacht; das 5-Nitro-*o*-toluidin (10 g) fällt fast rein mit dem Schmp. 127—128° aus. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol steigt der Schmelzpunkt auf 131°.

Das Mengenverhältnis der beiden Basen ist wechselnd, auch wenn man beim Nitrieren möglichst gleichmäßige Bedingungen einhält.

¹⁾ A. 228, 240 [1885].

3-Nitro 2-nitroso-toluol.

10 g umkrystallisiertes 3-Nitro-*o*-toluidin werden in etwa 100 ccm Alkohol gelöst und in 375 ccm Wasser gegossen, damit man die Base in fein verteiletem Zustande erhält. Das Gemenge wird mit überschüssiger Caroscher Säure (aus 50 g Kaliumpersulfat und 100 g konzentrierter Schwefelsäure) 8—10 Tage geschüttelt; die Anwesenheit von Alkohol ist ohne Belang, denn das Resultat ändert sich nicht, wenn man zur Entfernung des Alkohols die gefällte Base vor der Oxydation absaugt. Durch Umkrystallisieren aus der 50 fachen Menge Alkohol erhält man 60 % analysenreines 3-Nitro-2 nitroso-toluol. Es besteht aus schönen hellgelben Blättchen, die bei 126—127° (im auf 120° vorgeheizten Bade: 129.5°) smaragdgrün schmelzen, sich aber dabei schnell zersetzen. Es ist in allen Lösungsmitteln schwer löslich, am leichtesten in Chloroform. Die Lösungen sind alle schön moosgrün.

0.1449 g Sbst.: 0.2684 g CO₂, 0.0493 g H₂O. — 0.1195 g Sbst.: 17.7 ccm N (21°, 760 mm).

C₇H₅N₂O₃. Ber. C 50.60, H 3.61, N 16.86.
Gef. » 50.52, » 3.78, » 16.78.

2.4'-Dimethyl-6-nitro-azobenzol.

2 g 3-Nitro-2-nitroso-toluol werden in 25 g Eisessig suspendiert, welcher 1.3 g *p*-Toluidin gelöst enthält. Erst nach etwa 1/2—1 Stunde tritt sichtbare Reaktion ein, die durch das Auftreten einer ins rote spielenden Farbe in der bis dahin grünen Lösung kenntlich wird. Um die Reaktion zu fördern, wird mit Glasperlen geschüttelt. Nach 8—10 Tagen sind immer noch etwa 0.2 g nicht in Reaktion getreten. Es wird abgesaugt, die Lösung mit Äther aufgenommen und zur Entfernung der Essigsäure mehrmals mit Wasser, Soda und wieder mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Den Äther läßt man in einer Porzellanschale freiwillig abdunsten. Man erhält so etwas klebrige Krystalle, die sich durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Eisessig in prächtigen roten Prismen vom Schmp. 65.5—66° rein erhalten lassen.

0.1168 g Sbst.: 0.2811 g CO₂, 0.0524 g H₂O. — 0.1400 g Sbst.: 19.8 ccm N (20°, 767 mm).

C₁₄H₁₃N₂O₂. Ber. C 65.82, H 5.10, N 16.47.
Gef. » 65.64, » 4.99, » 16.23.

Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig.

Wendet man statt *p*-Toluidin Anilin an, so erhält man das 2-Methyl-6-nitro-azobenzol als rotes Öl, das unter 11 mm Druck um 215° siedet, aber auch bei monatelangem Stehen nicht krystallisiert.

2.3-Dinitro-toluol.

10 g 3-Nitro-2-nitroso-toluol werden in Portionen in die zehnfache Menge rauchender Salpetersäure gegeben. Die Temperatur soll nicht über 20° steigen. Nach 5 Minuten gibt man auf Eis und treibt, ohne zu filtrieren, den entstandenen Dinitrokörper mit Wasserdampf über. Gegen Ende der Destillation treten häufig plötzlich nitrose Dämpfe auf, die von entstandenen Nebenprodukten herrühren müssen; zu dieser Zeit unterbricht man die Destillation. Man erhält 5.4 g reines 2.3-Dinitro-toluol vom Schmp. 61°. Die Ausbeute beträgt demnach 50 % der Theorie.

Reduktion des 2.3-Dinitro-toluols (Bildung von 2-Nitro-3-nitroso-toluol).

5 g 2.3-Dinitro-toluol werden in 30—35 ccm Methylalkohol gelöst; dazu gibt man eine wie oben bereitete Lösung von Hydroxylamin aus 5 g Chlorhydrat. Beim ersten Zusatz tritt braune Färbung auf, die dann im weiteren Verlauf tief violett-schwärzlich wird, wie beim 3.4-Dinitro-toluol; die Farbe schlägt aber bald in ein tiefdunkles Rotbraun über. Die Temperatur läßt man nicht über 40° steigen; die lebhafteste Stickstoff-Entwicklung beginnt bei etwa 25°. Nach 20 Minuten langem Stehen bei Zimmertemperatur wird mit demselben Volumen Wasser versetzt, wobei eine geringe Trübung auftritt. Mit überschüssiger Salzsäure tritt Farbumschlag zu citronengelb ein und es scheiden sich wenige Flocken ab. Es wird häufig ausgeäthert, der Äther mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Das Waschwasser gibt mit Alkali wieder die ursprüngliche Farbe der Lösung. Den Äther destilliert man ab und läßt den Rest abdunsten. Es hinterbleibt eine zähe Masse, aus der sich einige Krystalle (0.25—0.4 g) absaugen lassen, die nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform mit smaragdgrüner Farbe bei 92—93° unter langsamer Zersetzung schmelzen. Eine Mischprobe mit 3-Nitro-2-nitroso-toluol zeigt den Schmp. 87—112°.

0.1311 g Sbst.: 0.2420 g CO₂, 0.0435 g H₂O. — 0.1338 g Sbst.: 19.6 ccm N (20°, 760 mm).

C₇H₆N₂O₃. Ber. C 50.60, H 3.61, N 16.86.

Gef. » 50.34, » 3.68, » 16.68.

Gelbe Blättchen; schwer löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

Die nach Abtrennung der Krystalle des 2-Nitro-3-nitroso toluols verbleibende Hauptmenge läßt sich, genau wie beim 3.4-Dinitro-toluol angegeben ist, aufarbeiten. Bei der ersten Destillation mit Wasserdampf geht ebenfalls ein klares, dünnflüssiges Öl über, das beim

Stehen sich dunkel färbt und zähe wird. Durch nochmalige Wasserdampf-Destillation aus alkalischer Lösung erhält man ein gelbes Öl, das aus einem Gemisch von *o*- und *m*-Nitro-toluol besteht. Nach dem Ansäuern des Destillationsrückstandes geht mit Wasserdämpfen reines, bei 69—70° schmelzendes 3-Nitro-*o*-kresol über. Die Hauptmenge verharzt.

Kaliumsalz des *diaci*-2.3-Dinitro-*A*^{4.6}-dihydro-toluols.

0.2 g 3-Nitro-2-nitroso-toluol werden fein gepulvert, in absolutem Äther suspendiert, mit einer wie oben bereiteten Lösung von 0.11 g Kalium in 10 ccm absolutem Äther und 0.7 ccm absolutem Alkohol geschüttelt. Die Lösung nimmt eine rotbraune Farbe an. Nach mehrtägigem Schütteln saugt man das rot aussehende Salz unter Einhaltung der oben angegebenen Vorsichtsmaßregeln (siehe S. 1170) ab.

0.1377 g Sbst.: 0.0930 g K₂SO₄.

C₇H₆N₂O₄K₂. Ber. K 30.00. Gef. K 30.33.

Das Salz ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich mit der auch bei der Reduktion des entsprechenden Dinitro-toluols anfänglich auftretenden tief violetten Farbe. An feuchter Luft zersetzt es sich rasch. — Durch Ansäuern einer größeren Menge des so dargestellten Salzes konnte kein Nitro-nitroso-körper isoliert werden.

4. Über 2.5-Dinitro-toluol. 5-Nitro-2-nitroso-toluol.

Aus 10 g 5-Nitro-*o*-toluidin bekommt man nach zweitägigem Schütteln mit überschüssiger Sulfomonopersäure (s. o.) 9.7 g (90 % der Theorie) vom Schmp. 143°. Durch Umkrystallisieren aus 600 ccm Alkohol werden 8.5 g vom Schmp. 143—144° (unter Zersetzung) erhalten. Der Nitrosokörper bildet bräunlichgelbe Blättchen; er löst sich nicht mit rein grüner Farbe, sondern die Lösungen haben einen etwas bräunlichen Ton. Schwer löslich in allen üblichen Lösungsmitteln. Destilliert man den Nitrosokörper mit Wasserdampf, so erhält man ihn in fast weißem Zustande, und nunmehr löst er sich auch rein grün; der Schmelzpunkt bleibt bei 143—144°. Die Analyse wurde mit einem nicht dampfdestillierten Präparat angestellt.

0.1611 g Sbst.: 0.2984 g CO₂, 0.0538 g H₂O. — 0.1244 g Sbst.: 18.6 ccm N (15°, 755 mm).

C₇H₆N₂O₃. Ber. C 50.60, H 3.61, N 16.86.

Gef. » 50.52, » 3.71, » 16.96.

2-Methyl-4-nitro-azobenzol.

2 g 5-Nitro-2-nitroso-toluol werden, fein gepulvert, mit 25 ccm Eisessig und 1.2 ccm Anilin 8 Tage geschüttelt. Die ausgeschiedenen

Krystalle (1.5 g) werden abgesaugt und in Äther gelöst; dabei bleibt etwas unangegriffener Nitrosokörper (0.2 g) ungelöst zurück. Läßt man den Äther freiwillig verdunsten, so bekommt man prächtige, lange, rote Nadeln des Azokörpers vom Schmp. 97—98°.

0.1588 g Sbst.: 0.3764 g CO₂, 0.0676 g H₂O. — 0.1192 g Sbst.: 18.4 ccm N (18°, 760 mm).

C₁₃H₁₁N₃O₂. Ber. C 64.73, H 4.57, N 17.43.

Gef. • 64.64, » 4.73, » 17.71.

Rote Prismen aus Alkohol vom Schmp. 98—99°, leicht löslich in allen Lösungsmitteln außer Wasser und Gasolin.

Die Oxydation zum 2.5-Dinitro-toluol

erfolgt in der oben angegebenen Weise. Aus 10 g 5-Nitro-2-nitroso-toluol erhält man nach dem Destillieren mit Wasserdampf 9 g reinen Dinitrokörper vom Schmp. 50—51°.

Reduktion des 2.5-Dinitro-toluols.

5 g 2.5-Dinitro-toluol werden in 40 ccm Methylalkohol gelöst und in üblicher Weise mit der Hydroxylaminlösung versetzt. Es tritt eine prachtvolle tiefrote Färbung auf. Bei 28° beginnt die Stickstoff-Entwicklung. Man läßt die Temperatur nicht über 32° steigen. Nach einer halben Stunde bleibt die Lösung auf Zusatz von 400 ccm Wasser klar; es ist also alles in Reaktion getreten. Beim Ansäuern mit Salzsäure tritt Farbumschlag zu gelb ein unter Abscheidung einer geringen Trübung. Die weitere Verarbeitung ist genau die gleiche, wie oben angegeben. Durch Aufnehmen des schmierigen Rückstandes der Äther-Extrakte mit etwas Äther werden 0.8 g Krystalle erhalten, die, mit Wasserdampf destilliert, 0.3 g reines 5-Nitro-2-nitroso-toluol vom richtigen Schmelzpunkt ergeben.

Der Rückstand im Destillierkolben zeigt nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig und Benzol den Schmp. 188—189°. Der Analyse zufolge ist es Dinitro-azoxytoluol¹⁾.

0.1015 g Sbst.: 15.8 ccm N (18°, 760 mm).

C₁₄H₁₂N₄O₅. Ber. N 17.72. Gef. N 17.89.

Dunkelbraune, in allen Lösungsmitteln schwer lösliche Prismen.

Nitro-toluol-kaliumisodiazotat.

3.8 g 2.5-Dinitro-toluol, gelöst in 35 ccm Methylalkohol, werden mit Hydroxylaminlösung (aus 4 g Chlorhydrat) bei 20—30° reduziert;

¹⁾ Auf demselben Wege wird aus *p*-Dinitro-benzol 4.4'-Dinitro-azoxy-benzol vom Schmp. 191° erhalten (B. 36, 4177 [1903]). — Vergl. auch E. Bamberger und R. Hübner, B. 36, 3813 [1903].

nach 10 Minuten wird in Eis gestellt, wobei sich ein dicker Krystallbrei abscheidet. Er wird abgesaugt und mit Methylalkohol und Äther gewaschen (1.8 g). Durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol bekommt man gelbe Nadelchen, die an der Luft ziemlich rasch eine sattere Orangefärbung annehmen. In diesem Zustande wurde das Produkt analysiert.

0.1173 g Sbst.: 0.1528 g CO₂, 0.0371 g H₂O. — 0.1451 g Sbst.: 22.4 ccm N (21°, 758 mm). — 0.1395 g Sbst.: 0.0501 g K₂SO₄.

C₇H₆N₃O₃K + H₂O. Ber. C 35.44, H 3.37, N 17.72, K 16.45.

Gef. » 35.53, » 3.51, » 17.52, » 16.13.

In Wasser und Alkohol mit roter Farbe leicht löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 202° (unter Zersetzung). Während des Erwärmens geht die Farbe bei 150° wieder in hellgelb über, offenbar unter Abgabe des Krystallwassers¹⁾.

Löst man das Isodiazotat in Wasser und säuert an, so scheiden sich fast weiße, filzige Nadeln (0.9 g) vom Schmp. 123° ab, die sich beim Liegen auf Ton unter Braunfärbung völlig zersetzen. Aus diesen 0.9 g waren durch Umkrystallisieren aus Alkohol und durch Wasserdampf-Destillation 0.07 g reines 5-Nitro-2-nitroso-toluol vom Schmp. 143° erhältlich. Es hinterblieb ein fester Rückstand (0.2 g vom Schmp. 140°). Die wäßrige Mutterlauge lieferte beim Eindampfen nur undefinierbare ölige Produkte.

Die nach dem Absaugen des Isodiazotats gebliebene alkoholische Mutterlauge gibt nach dem Ansäuern, Ausäthern und Abdestillieren des Äthers noch 0.75 g Krystalle, die nach dem Umlösen aus Alkohol den Schmp. 141—142° zeigen (0.45 g). Bei nochmaligem Umkrystallisieren steigt der Schmelzpunkt auf 142—143°. Es ist also 5-Nitro-2-nitroso-toluol; die Mischprobe mit der reinen Substanz zeigt denselben Schmelzpunkt.

Darstellung des Isodiazotats aus 5-Nitro-2-nitroso-toluol und Hydroxylamin²⁾.

1 g 5-Nitro-2-nitroso-toluol, in Methylalkohol suspendiert, wird mit der berechneten Menge Hydroxylaminlösung (aus 0.5 g Chlorhydrat, 4 ccm Methylalkohol und 8 ccm methylalkoholischem Kali) 4 Stunden geschüttelt. Nach Ablauf dieser Zeit beobachtet man zweierlei Arten von Krystallen; beim Verdünnen mit demselben Volumen Methylalkohol gehen die einen in Lösung. Vom Ungelösten wird abgesaugt; es erweist sich durch Aussehen und Schmelzpunkt als unangegriffener

¹⁾ Vergl. die ganz analoge Beobachtung beim *p*-Nitro-benzolisodiazotat von C. Schraube und C. Schmidt, B. 27, 519 [1894].

²⁾ E. Bamberger, B. 28, 1218 [1895].

Nitrosokörper. Die Mutterlauge scheidet beim Abkühlen in Eis langsam Krystalle ab, die nach dem Umlösen aus Methylalkohol genau so aussehen, wie das bei der Reduktion des Dinitro-toluols entstandene Isodiazotat. Im Röhrchen erhitzt, werden sie ebenfalls um 150° gelber und zersetzen sich bei 201°.

Darstellung des Isodiazotats aus 5-Nitro-*o*-toluidin.

5 g 5-Nitro-*o*-toluidin werden durch Kochen mit halb verdünnter Salzsäure gelöst und mit 2.3 g Natrurnitrit diazotiert; danach wird in 100 ccm 18-proz. Natronlauge von 50–60° eingetragen¹⁾. Es entsteht ein schmutziger Niederschlag, der sich schwer absaugen läßt und sich aus Methylalkohol in gelben Krystallen abscheidet. Das gewonnene Präparat explodierte im Exsiccator mit großer Heftigkeit unter Zertrümmerung des Exsiccators.

Kaliumsalz des *diaci*-2.5-Dinitro- $\Delta^{8.6}$ dihydro-toluols.

0.2 g fein gepulvertes 5-Nitro-2-nitroso-toluol werden, wie oben, mit einer Lösung von 0.11 g Kalium in 60 ccm absolutem Äther und 0.5 ccm absolutem Alkohol geschüttelt. Die Lösung färbt sich dabei schmutzigbraun. Nach 4 Stunden saugt man das gebildete rote Salz unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit ab

0.2454 g Sbst.: 0.1625 g K_2SO_4 .

$C_7H_6N_2O_4K_2$. Ber. K 30.00. Gef. K 29.74.

Das Salz ist mit bordeauxroter Farbe leicht löslich in Alkohol und Wasser. Es zeigt dieselbe Unbeständigkeit wie seine Isomeren. Durch Ansäuern konnte daraus kein Nitro-nitroso-toluol, sondern nur das schon oben beschriebene Dinitro-azoxytoluol in geringer Menge gewonnen werden.

126. J. Eggert und Lotte Zipfel:

Über ein cyanometrisches Verfahren zur Bestimmung von Silber und Halogenen in ammoniakalischer Lösung.

[Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 17 April 1919.)

Den Ausgangspunkt für die folgenden Versuche bildete eine Arbeit »Über die Landolt-Reaktion«²⁾, deren Untersuchung analytisch darauf hinauslief, geringe Mengen von J' neben JO_3' in ammoniakalischer Lösung quantitativ zu bestimmen. So-

¹⁾ Vergl. C. Schraube und C. Schmidt, B. 27, 518 [1894].

²⁾ Z. El. Ch. 23, 8 [1917].