

zierten 0.5 g mit einer Lösung von 1 g krystallisiertem Stannochlorid mit 2 ccm konzentrierter Salzsäure und erhielten nach Zugabe von 15 ccm Wasser 0.3 g Tetramethylhyduriolsäure.

0.5 g Tetramethyl-dehydrohyduriolsäure löste sich bei Zugabe von 1.5 g Pyridin unter Wärmeabgabe in 5 ccm Chloroform. Bei vorsichtigem Ätherzusatz krystallisierten 0.7 g Anlagerungsstoff aus, der bei etwa 116° schmolz. Das Präparat roch stark nach Pyridin und konnte nicht umkristallisiert werden; deshalb wurde von einer Analyse Abstand genommen.

Breslau, Chemisches Institut der Universität.

65. K. Brand und Th. Eisenmenger: Über die Umwandlung von 2.6-Dinitro-4-hydroxylamino-toluol in 2.2'.6.6'-Tetranitro-4.4'-azoxytoluol. Bemerkungen zu der Arbeit von Anschütz und Zimmermann¹⁾ über die gleiche Reaktion.

(Eingegangen am 14. Februar 1916.)

Anschütz und Zimmermann haben bei Abfassung ihrer Abhandlung über die Umwandlung von 2.6-Dinitro-4-hydroxylamino-toluol in 2.2'.6.6'-Tetranitro-4.4'-azoxytoluol eine Arbeit von Brand und Eisenmenger²⁾ übersehen, in der sich eine genaue Beschreibung und auch schon die richtige Deutung der gleichen Reaktion befindet. Diese Arbeit enthält denn auch bereits die wesentlichen Befunde der Untersuchung von Anschütz und Zimmermann und damit auch eine Richtigstellung der Angaben von J. B. Cohen³⁾ und seinen Mitarbeitern.

Wir erhielten das 2.6-Dinitro-4-hydroxylamino-toluol, dessen Schmelzpunkt wir zu 143°⁴⁾ fanden, in recht guter Ausbeute durch elektro-

¹⁾ B. 48, 152 ff. [1915]. In der Überschrift zur Arbeit von Anschütz und Zimmermann ist versehentlich 2.6-Dinitro-4-azoxybenzol gedruckt, und auch in der Arbeit selbst hieße es wohl besser an Stelle von 2.6-Dinitro-4-azoxytoluol: 2.2'.6.6'-Tetranitro-4.4'-azoxytoluol.

²⁾ J. pr. [2] 87, 487—507 [1913]; s. auch Eisenmenger, Dissertat., Gießen 1911.

³⁾ Soc. 81, 27 [1902]; 87, 1265 [1905]; s. auch C. 1902, I, 115 und 1905, II, 1380.

⁴⁾ Unsere im J. pr. angegebenen Schmelzpunkte beziehen sich auf ein kurzes Thermometer. Vor Drucklegung der Arbeit im J. pr. wurden sie von mir nochmals geprüft und dann auch von Hrn. Dr. Eisenmenger mit einem

chemische Reduktion von 2.4.6-Trinitro-toluol in »fast neutraler Lösung« an einer Silberkathode. Hierbei entsteht auch, allerdings in sehr geringer Menge, das isomere 2.4-Dinitro-6-hydroxylamino-toluol vom Schmp. 109°.

Aus dem 2.4-Dinitro-6-hydroxylamino-toluol erhielten wir beim Erwärmen mit der 15—20-fachen Menge konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade 2.2'.6.6'-Tetranitro-4.4'-azoxytoluol und 2.6-Dinitro-4-amino-toluol. Ersteres schmilzt nach unseren Beobachtungen bei 216°, letzteres bei 171°.

Unter dem Einfluß von Phosphorpentachlorid geht 2.6-Dinitro-4-hydroxylamino-toluol (in ätherischer Lösung) in 2.2'.6.6'-Tetranitro-4.4'-azotoluol (Schmp. 248—250°) und in 2.6-Dinitro-4-amino-toluol (Schmp. 171°) über.

Bei der Reduktion des 2.4.6-Trinitro-toluols mit Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Ammoniak erhielten Anschütz und Zimmermann neben dem 2.6-Dinitro-4-hydroxylamino-toluol auch ein bei 150° schmelzendes Dinitrotoluidin, das sie in Übereinstimmung mit Holleman und Boeseken¹⁾ für 2.4-Dinitro-6-amino-toluol hielten. Dieser Körper, den auch wir bei der kathodischen Reduktion des Trinitrotoluols in stark salzsaurer Lösung unter Zusatz von Kupferchlorid an einer Kupferkathode erhielten, ist nicht einheitlich, sondern ein Gemisch von 2.6-Dinitro-4-amino-toluol (Schmp. 171°) und 2.4-Dinitro-6-amino-toluol (Schmp. 135°). Die Trennung der beiden isomeren Dinitrotoluidine gelang auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in heißem Wasser.

Auf einem Truppen-Übungsplatz und im Felde 1915—1916²⁾.

guten Thermometer der Höchster Farbwerke genommen und bestätigt. Die von Hrn. Dr. Eisenmenger in seiner Dissertation angegebenen Schmelzpunkte wurden mit einem langen Thermometer erhalten und sind deshalb teilweise etwas zu niedrig ausgefallen.

Brand.

¹⁾ R. 16, 425.

²⁾ Auf die Arbeit von Anschütz und Zimmermann wurde ich von Hrn. Dr. Eisenmenger durch Vermittlung des Hrn. Geh. Rat Prof. Dr. Elbs, Gießen aufmerksam gemacht. Hr. Dr. Eisenmenger steht eben als Leutnant und Bataillons-Adjutant im Felde. Er hat die Arbeit im Schützengraben studiert! Mir war die Arbeit noch nicht zu Gesicht gekommen, da ich infolge einer an der Spitze meiner Kompagnie erlittenen Verwundung längere Zeit schonungsbedürftig war und mir später infolge sehr starker militärischer Inanspruchnahme nur wenig Zeit für das Studium der Fachliteratur blieb.

Brand.