II. Ueber die Einwirkung von Salpetersäure auf Amidosulfosäuren: Nitramine, Diazoverbindungen und Indazole;

von Th. Zincke.

Die Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf verschiedene *Amidosulfosäuren* ist schon vor längerer Zeit (1874) im Limpricht'schen Laboratorium untersucht worden. Ueber die folgenden *Sulfosäuren* liegen ausführlichere Mittheilungen vor:

p-Toluidin-6-sulfosäure ($\text{CH}_3\text{.NH}_2\text{.SO}_3\text{H} = 1, 4, 6$)¹⁾.

p-Toluidin-5-sulfosäure ($\text{CH}_3\text{.NH}_2\text{.SO}_3\text{H} = 1, 4, 5$)²⁾.

p-Toluidin-3-brom-6-sulfosäure ($\text{CH}_3\text{.Br.NH}_2\text{.SO}_3\text{H} = 1, 3, 4, 6$)³⁾.

o-Toluidin-4-sulfosäure ($\text{CH}_3\text{.NH}_2\text{.SO}_3\text{H} = 1, 2, 4$)⁴⁾.

Nach den Angaben sollen diese vier Säuren durch Salpetersäure in *Nitrodiazosulfosäuren* übergehen.

Bei den Versuchen im hiesigen Institut, die anfangs nur gelegentlich anderer Arbeiten vorgenommen wurden, ergab sich bald, dass *Amidosulfosäuren* verschiedener Stellung durchaus nicht das gleiche Verhalten zeigten; einige lieferten *Diazosulfosäuren*, andere dagegen als Hauptproducte *Nitramine*. So erhielt Maué⁵⁾ aus *m*-Xylidin-6-sulfosäure ($\text{CH}_3\text{.CH}_3\text{.NH}_2\text{.SO}_3\text{H} = 1, 3, 4, 6$) eine *Nitrodiazoxylolsulfosäure*, während Ellenberger⁶⁾ und Malkomesius⁷⁾ aus *p*-Xylidinsulfosäure ($\text{CH}_3\text{.CH}_3\text{.NH}_2\text{SO}_3\text{H} = 1, 4, 2, 5$) und *o*-Toluidin-5-sulfosäure ($\text{CH}_3\text{.NH}_2\text{.SO}_3\text{H} = 1, 2, 5$) keine Diazosulfosäuren erhalten konnten.

In beiden Fällen entstanden unter Ersatz der Sulfogruppe durch die Nitrogruppe und gleichzeitigen Eintritt einer weiteren

¹⁾ Weckwarth, diese Annalen **172**, 202.

²⁾ v. Pechmann, diese Annalen **173**, 214.

³⁾ Weckwarth, diese Annalen, **172**, 203.

⁴⁾ Heyduck, diese Annalen **172**, 217.

⁵⁾ Dissertation Marburg 1902.

⁶⁾ Dissertation Marburg 1901.

⁷⁾ Dissertation Marburg 1902.

Nitrogruppe *Nitramine*, denen die folgenden Formeln zukommen müssen:

Gleichzeitig bildeten sich, je nach den Bedingungen in wechselnden Mengen, die entsprechenden *Diazonitrats*.

Diese Beobachtungen haben dann zu weiteren Versuchen mit verschiedenen Amidosulfosäuren durch Kuchenbecker geführt, welcher fand, dass es sich hier um eine Gesetzmässigkeit handelt: die *1,3-Amidosulfosäuren* gehen ohne Abspaltung der Sulfogruppe in *Nitrodiazoverbindungen* über, während die *1,2-* und *1,4-Amidosulfosäuren* unter Abspaltung der Sulfogruppe *nitrirte Nitramine* neben *Diazosalzen* geben.

Diese Gesetzmässigkeit ergibt sich aus den folgenden Beispielen:

1,3-Amidobenzolsulfosäure liefert *1,5,3-Nitrodiazobenzolsulfosäure*,

4,6-Dibrom-1,3-amidobenzolsulfosäure giebt *4,6-Dibrom-5,1,3-nitrodiazobenzolsulfosäure*,

1,2,4-Toluidinsulfosäure giebt *3,5-Dinitro-2,4-diazotoluolsulfosäure*⁸⁾.

Dagegen erhält man aus:

2,6-Dibrom-1,4-amidobenzolsulfosäure *2,6-Dibrom-4-nitronitramidobenzol*,

und aus

2-Nitro-1,4-amidobenzolsulfosäure *2,4-Dinitronitramidobenzol*.

In Uebereinstimmung mit der gegebenen Regel stehen auch mit einer *einzigsten Ausnahme* die oben angeführten Beobachtungen. Diese Ausnahme bildet die *1,4,5-Toluidinsulfosäure*,

⁸⁾ Nach Hayduck soll eine Mononitrodiazosulfosäure entstehen, eine Angabe, welche wohl auf eine fehlerhafte Stickstoffbestimmung zurückzuführen ist (vergl. experimentellen Theil IV).

aus welcher v. Pechmann eine *Nitrodiazotoluolsulfosäure* erhalten haben will. Kuchenbecker hat diese Versuche wiederholt und vielfach variiert, niemals aber eine Nitrodiazosulfosäure erhalten, sondern als einzig fassbares Product in Uebereinstimmung mit der obigen Regel *3,5-Dinitro-4-nitramidotoluol* (vergl. Abschnitt IV).

Die Bildung von *Nitraminen* aus den *o*- und *p*-*Amidosulfosäuren* ist ohne Schwierigkeit verständlich; zunächst findet jedenfalls Ersatz des Sulforestes durch die Nitrogruppe statt und die so entstehende widerstandsfähige *Nitroamidoverbindung* nimmt dann eine weitere Nitrogruppe im Ammoniakrest auf. Thatsächlich lassen sich, wie directe Versuche gezeigt haben, sowohl *o*- und *p*-*Nitranilin* wie auch *Dinitranilin* durch concentrirte Salpetersäure in *Nitramin* überführen, aus den drei Verbindungen entsteht *2,4-Dinitronitramidobenzol*, welches sich auch, wie schon oben erwähnt wurde, aus *2-Nitro-1,4-amidobenzolsulfosäure* bildet (vergl. Abschnitt IV).

Aehnliche Beobachtungen, wie wir sie bei den *Nitranilinen* und *o*- und *p*-*Amidosulfosäuren* gemacht haben, hat R. Scholl⁹⁾ kürzlich bei den *Amidoanthrachinonen* gemacht; durch concentrirte Salpetersäure werden diese Verbindungen in *nitrirte Nitramine* übergeführt.

Die Bildung von *Diazonitraten* neben *Nitraminen* bei der Einwirkung von Salpetersäure auf *o*- und *p*-*Amidosulfosäuren* wird jedenfalls durch gleichzeitig entstehende *salpetrige Säure* bedingt, welche die Nitramine glatt in Diazoverbindungen überzuführen vermag. Die salpetrige Säure selbst kann durch eine Nebenreaction, durch Oxydation eines Theiles der Sulfosäure oder auch der abgespaltenen Sulfogruppe entstehen. Je energischer diese Nebenreactionen sind, desto weniger Nitramin wird sich bilden; schon ein geringes Ansteigen der Temperatur beim Eintragen der Sulfosäure in die Salpetersäure drückt die Ausbeute erheblich herab. Erwärmt man nachträglich, so kann

⁹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 4427 (1904).

alles *Nitramin* in die entsprechende Diazoverbindung übergeführt werden.

Bei den *m-Amidosulfosäuren*, welche keine Nitramine liefern, muss der Process in anderer Weise verlaufen. Die Nitrogruppe kann allerdings eintreten, aber die Sulfogruppe wird nicht abgespalten und durch NO_2 ersetzt. In Folge dessen ist die Verbindung nicht ausreichend widerstandsfähig gegen Salpetersäure; es tritt Oxydation ein und die dabei auftretende salpetrige Säure führt die Amido- oder Amidonitrosulfosäure in die entsprechende Diazoverbindung über. Dass auch hier zunächst Nitramine, also Nitraminsulfosäuren, sich bilden sollten, erscheint wenig wahrscheinlich.

Auf die angegebene Weise sind verschiedene *Nitramine* so leicht zugänglich, dass sie als Ausgangsmaterial zur Darstellung anderer Verbindungen benutzt werden können. Durch Einwirkung von salpetriger Säure gehen sie über in *Diazosalze*, welche mit Hülfe der Perbromide leicht weiter umgewandelt werden können.

Enthalten die *Nitramine* die CH_3 -Gruppe in Orthostellung zur Nitramingruppe, so lassen sie sich ohne Schwierigkeit direct durch Salpetersäure oder nach der Reduction zur Diazoverbindung in *Indazolderivate* überführen (vergl. den experimentellen Theil).

Eine höchst eigenartige Umwandlung hat Ellenberger bei dem *Dinitronitramidoxylo*,

beobachtet; bei der Einwirkung von *Acetylchlorid* oder von *Chlor* werden beide Nitrogruppen durch Chlor ersetzt und die Nitramingruppe geht in die Diazogruppe über. Es entsteht eine Verbindung, welche ihrem gesammten Verhalten nach ein *Diazoniumperchlorid* sein muss, der die folgende Formel zukommen dürfte:

Es würde dies wohl das erste bis jetzt beobachtete *Diazoperchlorid* sein.

Die Verbindung verliert leicht Chlor, sie konnte analysenrein nicht erhalten werden. Durch Bromkalium geht sie in das viel beständigere *Perbromid* über, mit Platinchlorid liefert sie ein *Diazoniumchloroplatinat*, mit Dimethylanilin und β -Naphtol entstehen Azoderivate (vergl. Abschnitt I).

Eine befriedigende Erklärung für die Umwandlung des Nitramins durch Chlor¹⁰⁾ in eine Diazoverbindung lässt sich zur Zeit nicht geben. Vielleicht handelt es sich hier um eine allgemeine Reaction nitrirter Nitramine; das entsprechende Nitramin der Toluolreihe scheint sich ähnlich zu verhalten.

Experimenteller Theil.

I. Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf p-Xylidin-5-sulfosäure;

von E. Ellenberger.

Beim Eintragen von p-Xylidinsulfosäure ($\text{CH}_3\text{CH}_3\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ = 1, 4, 2, 5) in concentrirte Salpetersäure unter Kühlung erhält man 3,5-Dinitro-2-nitramido-p-xylol; gleichzeitig entsteht *Dinitrodiazoxylolnitrat*, welches sich durch Kochen seiner Lösung in *Dinitromethylindazol* überführen lässt. Die Diazoverbindung bildet sich in um so grösserer Menge, je höher die Temperatur beim Eintragen der Sulfosäure ist. Durch Behandeln mit Nitrit in saurer Lösung lässt sich das Nitramin zur Diazover-

¹⁰⁾ Auch bei der Einwirkung von Acetylchlorid wird es sich um freies Chlor handeln, entstanden durch Oxydation des Acetylchlorids.

bindung reduciren und so alle Sulfosäure in das Diazonitrat überführen. Durch Einwirkung von Acetylchlorid auf das Nitramin oder durch Chloriren seiner Lösung in Chloroform werden die Nitrogruppen im Kern durch Chlor ersetzt und es entsteht eine Verbindung, die, wie schon in der Einleitung erörtert wurde, nur ein *Diazoperchlorid* darstellen kann.

3,5-Dinitro-2-nitramido-p-xylol,

20 g gut getrocknete p-Xylidinsulfosäure wurden nach und nach in 140 ccm Salpetersäure (spec. Gew. 1,51) eingetragen mit der Vorsicht, dass die Temperatur nicht über -5° stieg. Beim Umrühren löste sich die Sulfosäure langsam auf und die Flüssigkeit färbte sich dunkelroth. Nach etwa zehn Minuten wurden, immer unter gutem Kühlen, Eisstückchen eingetragen. Sobald sich das Volumen der Flüssigkeit um etwa $\frac{1}{4}$ vermehrt hatte, trat plötzlich Krystallisation zu einem dicken Brei feiner Nadelchen ein. Nun wurde erst mit Eisstückchen dann mit kaltem Wasser auf etwa $\frac{1}{2}$ Liter verdünnt, abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen. Das so erhaltene rein weisse Product wurde durch Lösen in Alkohol oder Eisessig und Fällen mit Wasser gereinigt, wobei es meistens eine etwas gelbliche Färbung annahm.

Das *Nitramin* krystallisirt in kleinen, weichen Nadelchen, die bei 130° unter Zersetzung zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen. Es ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Aether, schwer in Benzol und Benzin, sehr schwer in kaltem und heissem Wasser. Auf dem Platinblech erhitzt verpufft es.

Zur Analyse wurde es bei 60° getrocknet.

- I. 0,1832 g gaben 0,2540 CO_2 und 0,0558 H_2O .
- II. 0,1587 g „ 29,6 ccm Stickgas bei $10,7^{\circ}$ und 749 mm Druck.
- III. 0,1466 g „ 27,8 ccm Stickgas „ $11,2^{\circ}$ „ 738 mm Druck.

	Berechnet für $C_8H_8O_6N_4$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	37,47	37,81	—	—
H	3,15	3,41	—	—
N	21,91	—	22,12	22,13

Beim Kochen des *Nitramins* mit Phenol entsteht *o-p-Dinitro-p-xyloidin*, welches sich auf Zusatz von Alkohol aus der Lösung abscheidet und durch Umkrystallisiren aus Eisessig in gelben Nadeln vom Schmelzp. 204^0 erhalten wird. Die Constitution dieses Körpers¹¹⁾ ist bekannt. Die Identität wurde durch Vergleich des Schmelzpunktes und der physikalischen Eigenschaften festgestellt. Diese Phenolreaction, welche zuerst von van Romburgh¹²⁾ und später auch von Gattermann¹³⁾ zur Erkennung der Nitramingruppe benutzt wurde, charakterisirt das Nitramin als solches.

Das *Dinitroxylolnitramin* ist eine ziemlich starke Säure, deren Alkalisalze durch Kohlensäure nicht zerlegt werden.

Das *Kaliumsalz*, $C_8H_7O_6N_4K$, krystallisirt aus Alkokol in stark glänzenden, farblosen Nadelchen. In Wasser ist es ziemlich schwer löslich.

0,1830 g gaben 0,0538 K_2SO_4 .

	Berechnet	Gefunden
K	13,30	13,20

Das *Natriumsalz* gleicht dem Kaliumsalz, ist aber in Wasser etwas leichter löslich.

Das *Silbersalz*, durch Fällung des Natriumsalzes mit Silbernitrat erhalten, krystallisirt aus viel heissem Wasser in glänzenden, farblosen Nadeln.

Verhalten gegen salpetrige Säure. Mit Nitrit lässt sich das Nitramin bei Gegenwart von Säure glatt zu *Dinitrodiazo-*

¹¹⁾ Nölting und Geissmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 145 (1886).

¹²⁾ Rec. trav. chim. **3**, 404 und **5**, 241.

¹³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 1015 (1896).

xylol reduciren, das durch Kochen seiner Lösung in *Dinitro-methylindazol* übergeht. Da dieses letztere auch beim Erhitzen des Nitramins mit 35 pC. Salpetersäure gebildet wird, so muss auch hierbei intermediär die Diazoverbindung entstehen. Wie schon mehrfach erwähnt wurde, tritt sie auch stets bei der Darstellung des Nitramins auf. (Vergl. die Einleitung.)

Die *Diazoverbindung* wurde durch ihr *Kuppelungsproduct* mit *Dimethylanilin* charakterisirt, das aus viel Eisessig umkrystallisirt rothbraune, glänzende Blättchen bildet, die bei 220° schmelzen.

I. 0,1634 g gaben 0,3326 CO₂ und 0,0724 H₂O.

II. 0,2264 g „ 40,6 ccm Stickgas bei 11,7° und 734 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden	
	C ₁₆ H ₁₇ O ₄ N ₅	I.	II.
C	55,92	55,52	—
H	4,99	4,96	—
N	20,45	—	20,74

Ausserdem lässt sich die Diazoverbindung in Form des *Perbromids* durch Füllen der Lösung mit Brom gewinnen.

Dieses Perbromid hat Noll¹⁴⁾ zur Darstellung des sonst schwer zugänglichen *Dinitrobrom-p-xylols*

benutzt. Auf dem gleichen Wege dürften sich auch wohl noch andere sonst schwer zugängliche nitrirte Bromderivate darstellen lassen.

1,3-Dinitro-2-methylindazol,

Zur Darstellung des Indazolderivates ist die Abscheidung des Nitramins nicht nöthig, man kann dessen salpetersaure

¹⁴⁾ Dissertation Marburg 1904

Lösung direct verkochen und in folgender Weise verfahren: 10 g *p*-Xylidinsulfosäure werden bei 20—30° in 75 ccm Salpetersäure (spec. Gew. 1,51) eingetragen, wobei keine Gasentwicklung eintritt. Wenn alles gelöst ist, wird die dunkelrothe Flüssigkeit in 250 ccm Wasser von 50° gegossen und eine halbe Stunde am Rückflusskühler gekocht. Unter Stickoxydentwicklung scheidet sich nach und nach eine anfangs dunkelgelbe, bald heller werdende Substanz ab. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Ausbeute 5 g. Zur Reinigung wird aus Eisessig unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, die Verluste sind hierbei aber ziemlich gross.

Das *Dinitromethylindazol* bildet farblose Nadelchen, die bei 228° schmelzen und bei höherer Temperatur theilweise unzersetzt sublimiren. In Benzol, Toluol, Ligroin, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff ist es auch in der Wärme nur sehr schwer löslich, viel leichter aber in heissem Alkohol und Eisessig. In Wasser ist es fast unlöslich, ebenso in Aether.

I. 0,1580 g gaben 0,2498 CO₂ und 0,0432 H₂O.

II. 0,1562 g „ 34,2 ccm Stickgas bei 9,5° und 744 mm Druck.

	Berechnet für C ₈ H ₆ O ₄ N ₄	Gefunden	
		I.	II.
C	43,20	43,12	—
H	2,72	3,07	—
N	25,28	—	25,90

Das *Natriumsalz* bildet röthlichgelbe Nadeln. Die wässrige Lösung wird durch Kohlensäure zerlegt.

Das *Silbersalz* bildet ein hellgelbes Krystallpulver, welches in Wasser ganz unlöslich ist.

Die *Acetylverbindung* krystallisirt in glänzenden Tafelchen, welche bei 185° schmelzen. Sie ist in Alkohol und Eisessig nur schwer löslich, leichter in Benzol und Aether.

3,5-Dichlor-*p*-xyloldiazoniumperchlorid,

Wie bereits in der Einleitung gesagt wurde, bildet sich diese eigenartige Verbindung bei der Einwirkung von *Acetylchlorid* und von *Chlor* auf das oben beschriebene Nitramin.

Die Darstellung mit Acetylchlorid gelingt am besten in folgender Weise: Je 2 g Nitramin werden bei etwa 40° in 10 ccm Acetylchlorid gelöst und die Lösung bis zum Eintritt der heftigen Reaction auf dieser Temperatur gehalten. Bei Beginn des Aufschäumens wird sofort mit kaltem Wasser gekühlt und nach Beendigung der Reaction noch einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten krystallisirt ein Theil des *Diazoperchlorids* in glänzenden Blättchen aus. Der Rest kann durch Zusatz von 15 Vol. wasserfreiem Aether gefällt werden. Die Ausbeute beträgt etwa 1 g. Durch Lösen in möglichst wenig kaltem absoluten Alkohol und *sofortigem Zusatz* von Aether kann die Verbindung gereinigt werden. Sehr leicht tritt hierbei aber Zersetzung ein, wie es scheint unter Abgabe von Chlor und Bildung des Diazoniumchlorids.

Vortheilhafter ist die Darstellung durch Chloriren des Nitramins in Chloroformlösung. Es wurden 3 g Nitramin in 35 ccm Chloroform gelöst und das halbe Volum Aether zugesetzt. Beim Sättigen mit Chlor scheidet sich dann das *Diazoperchlorid* in schönen glänzenden Blättchen von gelblichgrüner Farbe aus. Es wird abgesaugt, mit Aether, der frisch mit Chlor gesättigt ist, nachgewaschen und erst kurze Zeit an der Luft, dann einige Stunden im Vacuumexsiccator getrocknet.

Während das mit Hülfe von Acetylchlorid dargestellte *Diazoperchlorid* meist zwischen 90° und 110° schmilzt und von wechselnder Reinheit ist, schmilzt das durch Chloriren gewonnene, fast reine Product bei 120° zu einem sofort wieder fest werden den Oele. Auch das Acetylchloridproduct schmilzt bei 120°,

wenn es in der oben angegebenen Weise gereinigt wird; man erhält dann aber nicht Blättchen, sondern fast farblose Nadeln. Das Umkrystallisiren gelang aber nicht immer.

Das *Perchlorid* ist in Wasser, Alkohol und Eisessig leicht, aber nicht ganz unverändert löslich. In Aether ist es unlöslich. Mit wenig Wasser braust es unter Chlorentwicklung auf. Bei Anwendung von viel Wasser bleibt das Chlor gelöst. Beim Liegen an der Luft verliert es langsam Chlor und wird feucht, weil das entstehende Diazoniumchlorid hygroskopisch ist. Die Lösungen zeigen *Diazoreactionen*. Mit Bromkaliumlösung wird direct das gelbe *Perbromid* gefällt, mit Jodkalium ein dunkles Perjodid, das aber nicht näher untersucht wurde. Mit *Dimethylanilin* und β -*Naphtol* wurden die unten beschriebenen Kuppelungsproducte dargestellt.

Die Gesamtanalysen, welche anfangs, als die Natur des mit Acetylchlorid erhaltenen Productes noch nicht erkannt war, zur Feststellung der Formel wiederholt ausgeführt wurden, ergaben, da die Verbindung leicht Chlor verliert, wenig übereinstimmende Resultate; die Zusammensetzung liess sich aber aus den leichter zu reinigenden Derivaten ableiten. Das lose gebundene Chlor, welches bereits durch Wasser abgespalten wird, wurde indessen später in den mit Hülfe von Chlor dargestellten Präparaten jodometrisch bestimmt. Das frisch dargestellte und drei Stunden im Vacuum getrocknete Perchlorid wurde durch Kochen mit verdünnter Salzsäure¹⁵⁾ in einem Kölbchen zersetzt, das freiwerdende Chlor in Jodkaliumlösung überdestillirt und das ausgeschiedene Jod mit einer Thiosulfatlösung titirt, die im Liter 0,1665 Aequivalente enthielt.

I. 0,3083 g brauchten 16,18 cem Thiosulfat.

II. 0,2762 g „ 14,59 cem Thiosulfat.

Berechnet für		Gefunden	
$C_8H_7N_2Cl_5$		I.	II.
Cl	22,99	21,67	21,81

¹⁵⁾ Durch Salzsäure wird die Zersetzung des Diazoniumchlorids beim Kochen etwas verlangsamt.

Die Uebereinstimmung ist in Anbetracht der leichten Zersetzlichkeit des Perchlorids eine befriedigende.

Mit Bromkaliumlösung oder mit Bromwasser wird das *Perchlorid* in das *Diazoperbromid*,

übergeführt, welches aus Methylalkohol in feinen, hellgelben Nadelchen krystallisirt, die sich bei 155° zersetzen.

0,1528 g gaben 0,2932 AgCl + AgBr und 0,2767 g dieses Gemisches 0,2340 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_2\text{Cl}_2\text{Br}_3$	
Cl	16,04	16,49
Br	54,28	53,26

Das *Diazoniumchloroplatinat* erhält man durch Fällen der wässrigen Lösung des Perchlorids mit Platinchlorwasserstoffsäure. Es krystallisirt in kleinen Blättchen von hellgelbbrauner Farbe und schmilzt bei 159° unter Zersetzung.

I. 0,1964 g gaben 0,0461 Pt.

II. 0,1731 g „ 10,3 cem Stickgas bei 12,5° und 761,5 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden	
	$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{Cl}_{10}\text{Pt}$	I.	II.
N	6,92	7,13	—
Pt	24,00	—	23,47

Reibt man das *Perchlorid* mit einer Permanganatlösung an, so scheidet sich das *Diazosalz der Uebermangansäure* in weichen, violetten Nadeln aus. Nach dem Trocknen auf einem Thonteller explodirt das Permanganat bei der leisesten Berührung äusserst heftig¹⁶⁾.

Das ebenfalls schwer lösliche *Perchlorat der Diazoverbindung* scheidet sich aus der wässrigen Lösung des Perchlorids durch Zusatz einer concentrirten Lösung von Ueberchlorsäure

¹⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 2948 (1895).

in seidglänzenden, farblosen Nadeln aus. Auch dieses Salz explodirt bei Berührung recht heftig.

Mit Dimethylanilin giebt das *Diazoperchlorid* in Eisessig- oder Alkohollösung *p*-*Dimethylamidobenzol-azo-3,5-dichlor-p*-*xylol*,

Es ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ziemlich löslich und krystallisirt in orangerothern Nadeln vom Schmelzp. 121°. Zur Analyse wurde im Vacuum getrocknet.

I. 0,1463 g gaben 0,3202 CO₂ und 0,0709 H₂O.

II. 0,1486 g „ 16,4 ccm Stickgas bei 7,8° und 747,5 mm Druck.

III. 0,1526 g „ 0,1356 AgCl.

	Berechnet für C ₁₆ H ₁₇ N ₃ Cl ₂	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	59,60	59,69	—	—
H	5,32	5,42	—	—
N	13,07	—	13,20	—
Cl	22,01	—	—	21,97

Mit *β*-*Naphtol* kuppelt das Perchlorid in alkalischer und in alkoholischer Lösung. Das Kuppelungsproduct ist in Alkohol und Eisessig ziemlich schwer löslich, leichter löst es sich in Benzol. Es krystallisirt in glänzenden, rothen Nadeln, die bei 195° schmelzen.

Kocht man das *Diazoperchlorid* mit *Chloroform*, so entweicht zunächst Chlor. Bald beginnen aber beim Kochen allmählich farblose Nadeln auszukrystallisiren und gleichzeitig entweicht Chlorwasserstoff. Aus viel Eisessig umkrystallisirt schmelzen die Nadeln constant bei 227—228°. In Aether, Chloroform, Benzol und Ligroin sind sie sehr schwer löslich, leichter in heissem Alkohol. Eine Halogenbestimmung ergab 34,73 pC. Cl. Für ein Indazolderivat von der Formel:

würden sich 35,27 pC. Cl berechnen. Es bildet indessen mit NaOH kein Natriumsalz. Bis jetzt wurde die Reaction noch nicht weiter verfolgt.

Endlich sei noch erwähnt, dass beim Chloriren des Nitramins in Chloroform und noch mehr in Eisessig als Nebenproduct eine rothe Verbindung in sehr geringen Mengen entsteht, die aus viel Eisessig umkrystallisirt bei 259° schmilzt. Es dürfte sich wohl um eine Azoverbindung handeln. In grösserer Menge erhält man die Verbindung, wenn man das Nitramin mit Chlorkalk behandelt und nachher ansäuert.

II. Einwirkung von Salpetersäure auf *m*-Xylidinsulfosäure¹⁷⁾;

von A. Maué.

Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf *m*-Xylidinsulfosäure ($\text{CH}_3\cdot\text{CH}_3\cdot\text{NH}_2\cdot\text{SO}_3\text{H} = 1, 3, 4, 6$) hat die Bildung von Nitramin nicht nachgewiesen werden können; es wurde nur eine Nitrodiazosulfosäure erhalten (vergl. auch die Einleitung).

Sehr leicht gelingt die Abscheidung der

*2-Nitro-4-diazoxylol-6-sulfosäure*¹⁸⁾,

20 g *m*-Xylidinsulfosäure werden unter Kühlen in 50 ccm Salpetersäure von 1,51 spec. Gew. eingetragen, die Lösung

¹⁷⁾ Die Darstellung dieser Säure gelingt am besten mit rauchender Schwefelsäure (20 pC. Anhydrid). Man trägt das Xylidin langsam in die fünffache Menge Säure ein, welche durch eine Kältemischung abgekühlt wird, lässt noch einen Tag unter Rühren in der Mischung stehen und fällt dann mit Eis aus. Zur Reinigung wird die Säure in Soda gelöst, mit Thierkohle entfärbt und wieder ausgefällt.

¹⁸⁾ Dieselbe Säure entsteht beim Diazotiren der Nitroxylidinsulfosäure (1, 3, 4, 6). Diese Nitroverbindung lässt sich leicht mit

$\frac{1}{2}$ Stunde stehen gelassen und in Eiswasser gegossen. Unter Gasentwicklung scheidet sich die Diazoverbindung aus, welche nach dem Waschen und Trocknen durch Lösen in Salpetersäure und Wiederausfällen mit Wasser gereinigt werden kann. Die Ausbeute beträgt 13—14 g.

Die *Nitrodiazoxylolsulfosäure* bildet farblose, in Wasser fast unlösliche Nadelchen, welche sich am Lichte braun färben. Durch Schlag oder durch Erhitzen tritt heftige Verpuffung ein.

- I. 0,2318 g gaben 0,3164 CO_2 und 0,0061 H_2O .
 II. 0,1304 g „ 18,6 ccm Stickgas bei $13,5^\circ$ und 736 mm Druck.
 III. 0,1646 g „ 0,1448 BaSO_4 .

	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3\text{SO}_5$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	37,32	37,23	—	—
H	2,74	2,94	—	—
N	16,37	—	16,37	—
S	12,46	—	—	12,10

Die Diazosulfosäure kuppelt leicht mit aromatischen Aminen, es entstehen aber nicht die *freien Farbsäuren*, sondern deren *Aminsalze*, welche ein grosses Krystallisationsvermögen besitzen. Beim Kochen mit Alkohol entsteht eine Nitroxylolsulfosäure, welche identisch mit der von Claus¹⁹⁾ beschriebenen ist, die Nitrogruppe steht also in der Orthostellung (vergl. auch Anmerkung¹⁸⁾).

Dimethylanilinsalz des Nitrosulfoxylozodimethylanilins,

7 g der Nitrodiazosulfosäure werden mit 100 ccm Alkohol und 5 ccm Dimethylanilin am Rückflusskühler erhitzt. Die

Hülfe des Acetylderivats der Sulfosäure darstellen; bei der Reduction liefert sie eine *Diamidosulfosäure*, welche mit salpetriger Säure keine *Azimidosäure*, sondern dunkelbraune Producte giebt, woraus folgt, dass die Nitrogruppe den Platz 2 einnimmt.

¹⁹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 1420 (1886).

Säure löst sich allmählich mit rother Farbe auf und tiefrothe Krystalle scheiden sich schon während des Kochens aus. Ist alle Säure in Lösung gegangen, so lässt man erkalten und krystallisirt die ausgeschiedenen Nadeln aus einer Mischung von zehn Theilen Alkohol mit einem Theil Dimethylanilin um.

Die Verbindung bildet tiefrothe, glänzende Nadeln, die beim Erhitzen bis 200° unverändert bleiben; in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist sie wenig löslich.

I. 0,2366 g gaben 0,5003 CO_2 und 0,1298 H_2O .

II. 0,1352 g „ 16 ccm Stickgas bei 13° und 748 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{N}_5\text{SO}_5$	Gefunden	
		I.	II.
C	57,66	57,68	—
H	5,85	6,14	—
N	14,05	—	13,82

Das correspondirende *Ammonsalz* erhält man durch Kochen der *Dimethylanilinverbindung* mit Alkohol und Ammoniak. Die Verbindung geht mit tiefrother Farbe in Lösung und beim Erkalten scheidet sich das *Ammonsalz* in dunkelrothen Nadeln ab, welche in Wasser etwas löslich sind.

0,1895 g gaben 28,2 ccm Stickgas bei 13° und 746 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{SO}_5$	Gefunden
N	17,34	17,74

Die *freie Säure* erhält man aus der heissen alkoholischen Lösung des Ammonsalzes durch Zusatz von verdünnter Salpetersäure. Beim Erkalten krystallisirt die *Azosulfosäure* in rothgelben Nadeln aus; in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist sie nur wenig löslich, in concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit dunkelrother Farbe auf. Beim Erhitzen der Säure tritt bis 250° keine Veränderung ein.

I. 0,1308 g gaben 0,2423 CO_2 und 0,0618 H_2O .

II. 0,1462 g „ 18,4 ccm Stickgas bei 13° und 744 mm Druck.

III. 0,1746 g „ 0,1100 BaSO_4 .

	Berechnet für $C_{16}H_{15}N_4SO_5$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	50,76	50,51	—	—
H	4,79	5,28	—	—
N	14,84	—	14,62	—
S	8,47	—	—	8,66

β-Naphtylaminsalz des Nitrosulfoxylofazo-β-naphtylamins,

Man erwärmt 5 g der Nitrodiazosulfosäure mit 5 g *β*-Naphthylamin und 70 cem Alkohol; die Diazosäure geht mit dunkelrother Farbe in Lösung und beim Erkalten scheidet sich die Verbindung in schönen tiefrothen Nadeln ab. Sie ist wenig löslich, lässt sich aber aus viel Alkohol umkrystallisiren.

0,1828 g gaben 20,2 cem Stickgas bei 11,5° und 744 mm Druck.

	Berechnet für $C_{38}H_{25}N_5SO_5$	Gefunden
N	12,91	12,92

Durch Kochen mit Alkohol und Ammoniak lässt sich die Naphtylaminverbindung in das in tiefrothen Nadeln krystallisirende *Ammonsalz* überführen und aus diesem die Säure herstellen.

Die *freie Säure* bildet dunkelrothe Nadeln, sie ist in warmem Alkohol leicht löslich, weniger löst sie sich in Wasser.

0,3618 g gaben 45 cem Stickgas bei 17° und 747 mm Druck.

	Berechnet für $C_{18}H_{16}N_4SO_5$	Gefunden
N	14,01	14,26

III. Einwirkung von Salpetersäure auf *o*-Toluidin-5-sulfosäure;

von Ph. Malkomesius.

Die Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf *o*-Toluidin-5-sulfosäure ($CH_3.NH_2.SO_3H = 1, 2, 5$) verläuft in der-

selben Weise wie bei der p-Xylidinsulfosäure (Abschnitt I). Als Hauptproduct bildet sich ein *Nitronitramin*, welches leicht in die entsprechende *Diazoverbindung* und weiter in ein *Indazol* übergeführt werden kann.

3,5-Dinitro-2-nitramidotoluol,

10 g o-Toluidinsulfosäure werden in fein gepulvertem Zustande nach und nach bei — 10 bis 0° in 60 ccm Salpetersäure von 1,51 spec. Gew. eingetragen. Anfangs löst sich die Sulfosäure leicht, wobei die Flüssigkeit rothgelb, zuletzt dunkelroth wird; später erfolgt die Lösung langsamer. Man lässt deshalb, wenn alles eingetragen ist, noch $\frac{1}{2}$ Stunde unter Umrühren in der Kältemischung stehen und setzt dann vorsichtig Eisstückchen zu, wobei die Temperatur aber nicht über 0° steigen darf. Das *Nitramin* scheidet sich als krystallinische, schnell harzig werdende Masse ab, die man nach dem Abgiessen der darüber stehenden Flüssigkeit ²⁰⁾ in möglichst wenig kaltem Alkohol löst und dann mit concentrirter Natronlauge versetzt. Es scheidet sich das *Natriumsalz* in gelbgrünen, schimmernden Blättchen aus, die abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und aus Aceton umkrystallisirt werden. Zur Abscheidung des freien Nitramins suspendirt man die Blättchen in Alkohol, setzt soviel Salzsäure zu, dass eben Lösung erfolgt und giesst in Wasser; das Nitramin scheidet sich als schnell erstarrendes Oel ab; durch Umkrystallisiren aus heissem Benzin kann es gereinigt werden.

Das *Dinitronitramidotoluol* bildet gelbliche, derbe Krystalle vom Schmelzp. 92°. In Alkohol, Aether, Aceton, Benzol ist es leicht löslich, in Benzin schwer löslich, in Wasser fast unlöslich. Beim Erhitzen verpufft es heftig.

²⁰⁾ Die Lösung enthält die unten erwähnte Diazoverbindung.

I. 0,1281 g gaben 0,1618 CO₂ und 0,0268 H₂O.

II. 0,1572 g „ 31,7 ccm Stickgas bei 12° und 752 mm Druck.

	Berechnet für C ₇ H ₆ N ₄ O ₆	Gefunden	
		I.	II.
C	34,69	34,44	—
H	2,50	2,68	—
N	23,19	—	23,67

Von salpetriger Säure wird das Nitramin in saurer Lösung in die Diazoverbindung übergeführt; Natriumamalgam scheint zum Hydrazinderivat zu reduciren, während Zinn und Salzsäure unter Abspaltung von Ammoniak Bildung von *Triamidotoluol* herbeiführt. Gegen Chlor und gegen Acetylchlorid verhält sich das Nitramin wie das oben beschriebene Nitramidoxylol; es entstehen chlorhaltige Diazoverbindungen, welche mit β -Naphthol kuppeln. Untersucht sind diese Verbindungen noch nicht. Von Chlorkalk wird das Nitramin in *Tetranitroazotoluol* übergeführt.

Das *Natriumsalz* krystallisirt aus verdünnter Natronlauge in Blättchen, aus Aceton in langen, gelben Nadeln.

0,2182 g gaben 0,0570 Na₂SO₄.

	Berechnet für C ₇ H ₅ N ₄ O ₆ Na	Gefunden
Na	8,72	8,47

Das *Baryumsalz* ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt in gelben Blättchen.

0,2492 g gaben 0,0931 BaSO₄.

	Berechnet für (C ₇ H ₅ N ₄ O ₆) ₂ Ba	Gefunden
Ba	22,12	21,99

Das *Silbersalz* erhält man beim Mischen der Lösung des Natriumsalzes mit Silbernitrat als krystallinisches, gelbes Pulver, welches in Wasser schwer löslich ist.

0,1787 g gaben 0,0552 Ag.

	Berechnet für C ₇ H ₅ N ₄ O ₆ Ag	Gefunden
Ag	30,91	30,89

Der *Stickstoffmethylester* bildet blassgelbe, rhomboëdrische Krystalle, die bei 119° schmelzen. Er wurde durch Einwirkung von Jodmethyl auf eine methylalkoholische Lösung des *Natriumsalzes* im Rohre bei 100° hergestellt. Zur Reinigung entfernt man das entstandene Harz mit Benzin, löst den Rückstand in Benzol, fällt mit Benzin und krystallisirt das Abgeschiedene aus Alkohol um.

I. 0,1006 g gaben 0,1390 CO_2 und 0,0302 H_2O .

II. 0,1102 g „ 20,8 ccm Stickgas bei $12,5^{\circ}$ und 757 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_6$	Gefunden	
		I.	II.
C	37,47	37,69	—
H	3,15	3,35	—
N	21,91	—	22,15

Der *Sauerstoffmethylester* wurde in derselben Weise aus dem *Silbersalz* mit Jodmethyl erhalten. Er war viel schwerer zu reinigen wie der Stickstoffester, weil er in allen organischen Lösungsmitteln ausser Benzin sehr leicht löslich ist. Aus Alkohol krystallisirt bildet er kleine, schwach gelblich gefärbte Täfelchen, die bei $72-73^{\circ}$ schmelzen. Beim Erwärmen mit Salzsäure entwickelt er Stickstoff.

I. 0,1862 g gaben 0,2548 CO_2 und 0,0548 H_2O .

II. 0,1480 g „ 27,8 ccm Stickgas bei 14° und 760 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_6$	Gefunden	
		I.	II.
C	37,47	37,33	—
H	3,15	3,29	—
N	21,91	—	22,11

Einwirkung von Phenol. Erhitzt man das *Dinitronitramin* mit Phenol bis zur beginnenden Gasentwicklung, so wird die Nitrogruppe der Seitenkette abgespalten und *Dinitro-o-toluidin* gebildet. Diese von Romburgh²¹⁾ gefundene Reaction ist hier insofern von Wichtigkeit, weil sich auf diese Weise die Stellung der beiden Nitrogruppen im Kern erkennen lässt. Die erhaltene

²¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 342.

Verbindung stimmt in allen Eigenschaften mit dem schon bekannten *3,5-Dinitro-o-toluidin* überein.

0,0871 g gaben 16 ccm Stickgas bei 15° und 754 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_7H_7N_3O_4$	
N	21,36	21,45

Einwirkung von Chlorkalk. Durch Chlorkalk wird das Nitramin in *2,4-Tetranitro-o-azotoluol*,

übergeführt. Man löst das Natriumsalz des Nitramins in möglichst wenig Methylalkohol, setzt Chlorkalklösung im Ueberschusse zu und säuert mit Essigsäure an. Es tritt Trübung ein und allmählich scheidet sich ein rother, harziger Körper aus, der beim Anreiben mit Alkohol krystallinisch wurde und sich dann aus Eisessig umkrystallisiren liess. Die Ausbente beträgt 25—30 pC. der berechneten.

Das *Tetranitroazotoluol* krystallisirt in gelbrothen, langen Nadeln; es schmilzt unter Gasentwicklung bei 218°. Von Aceton und Benzol wird es leicht gelöst, ebenso von heissem Eisessig, in Alkohol und Aether ist es schwer löslich.

I. 0,1618 g gaben 0,2550 CO_2 und 0,0448 H_2O .

II. 0,1377 g „ 25 ccm Stickgas bei 12,5° und 760 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{14}H_{10}N_6O_8$	I.	II.
C	43,05	42,99	—
H	2,58	3,09	—
N	21,58	—	21,51

3,5-Dinitro-2-diazotoluolnitrat,

Diese Verbindung entsteht immer neben dem oben beschriebenen Nitramin, in grösserer Menge aber nur dann, wenn

die Temperatur beim Eintragen der Sulfosäure in Salpetersäure nicht genügend niedrig gehalten oder nach dem Eintragen erwärmt wird; alles Nitramin geht dann in die Diazoverbindung über. Zur Abscheidung hat sich das Diazoderivat nicht bringen lassen, sein Vorhandensein ist durch Kuppeln mit β -Naphthylamin, durch Ueberführung in das Perbromid und durch Umwandeln in das entsprechende Indazolderivat nachgewiesen worden.

Das mit β -Naphthylamin erhaltene Dinitrotoluolazo- β -naphthylamin, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)(\text{NO}_2)_2\text{N} = \text{NC}_{10}\text{H}_6\text{NH}_2$, krystallisirt aus Eisessig in metallglänzenden, rothbraunen Nadeln vom Schmelzp. 117° .

Das Perbromid bildet ein hellrothes, krystallinisches Pulver, welches im trocknen Zustande bei 64° unter Verpuffung schmilzt. Durch Kochen mit Alkohol oder Eisessig geht es in 3,5-Dinitro-2-bromtoluol über, mit Ammoniak entsteht das schon bekannte 3,5-Dinitrodiazotoluolimid²²⁾. Beide Verbindungen sind auf diese Weise leicht zugänglich.

Zur Darstellung des Perbromids trägt man 10 g o-Toluidin-5-sulfosäure in der oben angegebenen Weise in 60 ccm Salpetersäure (1,51 spec. Gew.) ein und erwärmt, wenn alles gelöst ist, langsam auf $45\text{--}50^\circ$, bis eben Gasentwicklung beginnt, kühlt dann rasch wieder auf $0\text{--}5^\circ$ ab und verdünnt mit dem mehrfachen Volumen von Eisstückchen. Diese Mischung wird dann mit 14 g Brom, gelöst in einer Lösung von 12 g Bromkalium versetzt, wobei das Perbromid sofort krystallinisch ausfällt.

Eine bessere Ausbente erhält man, wenn die Ueberführung des Nitramids in die Diazoverbindung mit Hülfe von Nitrit geschieht. Die möglichst kalte Lösung der Sulfosäure in Salpetersäure wird dann mit dem gleichen Volumen Eis versetzt und langsam unter Umrühren die nöthige Menge von eiskalter Natriumnitritlösung zufließen gelassen, nun mit Eiswasser weiter verdünnt und mit Brom-Bromkaliumlösung gefällt.

²²⁾ P. Drost, diese Annalen **313**, 309 (1900).

3,5-Dinitro-2-bromtoluol,

Das durch Abpressen getrocknete Perbromid wird mit Alkohol oder besser Eisessig übergossen und so lange im Wasserbade erwärmt, bis alles Perbromid zersetzt ist. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich das *Dinitrobromtoluol* ab; durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird es gereinigt.

Schöne schwach gelbliche Krystalle von monoklinem Habitus, bei 91—92° schmelzend, leicht löslich in Eisessig, Benzol, reinem Alkohol, weniger löslich in Benzin.

I. 0,2215 g gaben 0,2617 CO₂ und 0,0358 H₂O.

II. 0,2304 g „ 22 ccm Stickgas bei 12° und 750 mm Druck.

III. 0,2320 g „ 0,1670 AgBr.

	Berechnet für C ₇ H ₅ N ₂ BrO ₄	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	32,18	32,01	—	—
H	1,93	1,81	—	—
N	10,76	—	11,18	—
Br	30,62	—	—	30,62

Das *3,5-Dinitro-2-bromtoluol* ist sehr reactionsfähig, es tauscht, wie das *2,4-Dinitrochlorbenzol*, das Halogen sehr leicht gegen NH₂, NHC₆H₅ u. s. w. aus; mit Pyridin verbindet es sich zu einem quaternären Ammoniumbromid.

1,3-Dinitroindazol,

Diese Verbindung bildet sich beim Kochen der sauren Diazolösung; man stellt sie am besten in folgender Weise dar: 100 g o-Toluidinsulfosäure werden in Portionen von 20 g in

je 110 ccm Salpetersäure (spec. Gew. 1,51) in der bei der Darstellung des Nitramins angegebenen Weise eingetragen, dann vorsichtig mit Eisstückchen gefällt und mit dem vier- bis fünf-fachen Volumen Eiswasser gemischt. Die zusammengegossenen Lösungen kocht man mit dem ausgeschiedenen Nitramin etwa zwei Stunden, bis keine Stickoxydentwicklung mehr zu beobachten ist. Beim Erkalten der auf vier Liter verdünnten Flüssigkeit scheidet sich das *Dinitroindazol* als hellgelbe, krystallinische Masse fast vollständig ab. Nachdem das oben schwimmende Harz entfernt ist, wird abgesaugt, in heisser Natronlauge gelöst, filtrirt und mit Kohlensäure gefällt. Das so erhaltene fast reine Indazol wäscht man mit Wasser aus, bis das Filtrat fast farblos ist. Die Ausbeute betrug 38—42 g, also 34—38 pC. der theoretischen Menge in Bezug auf die angewandte Sulfosäure; sie wird sich wahrscheinlich bedeutend steigern lassen, wenn das Nitramin vorher durch Natriumnitrit in die Diazoverbindung übergeführt wird, wie dieses beim Perbromid beschrieben worden ist.

Das *1,3-Dinitroindazol* krystallisirt aus 60 procentiger Essigsäure in verfilzten, feinen, schwach gelblichen Nadelchen, aus Alkohol in langen, asbestartigen Nadeln, die bei 215° schmelzen. Es ist in Eisessig, Chloroform und Aceton in der Kälte, in Alkohol in der Wärme leicht löslich, schwerer in Benzol und Aether, unlöslich in Benzin und Wasser; es besitzt saure Eigenschaften und bildet Salze.

- I. 0,2172 g gaben 0,3248 CO₂ und 0,0480 H₂O.
 II. 0,1134 g „ 26,2 ccm Stickgas bei 12° und 752 mm Druck.

	Berechnet für C ₇ H ₄ N ₄ O ₄	Gefunden	
		I.	II.
C	40,35	40,78	—
H	1,94	2,47	—
N	26,97	—	27,12

Das *Natriumsalz* krystallisirt aus Alkohol in gelbrothen Nadeln. Die Lösung in Wasser wird durch Kohlensäure zerlegt.

Das *Silbersalz* fällt aus der Lösung des Indazols in verdünntem Ammoniak auf Zusatz von Silbernitrat als gelber, kristallinischer Niederschlag aus, der in Wasser unlöslich ist.

0,2162 g gaben 0,0739 Ag.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_7H_3N_4O_4Ag$	
Ag	34,25	34,18

Die *Acetylverbindung* bildet feine, schwach gelblich gefärbte Nadelchen vom Schmelzp. 196^0 .

IV. Einwirkung von Salpetersäure auf verschiedene Amidosulfosäuren des Benzols und Toluols;

von A. Kuchenbecker.

I. Amidosulfosäuren, welche Nitramine geben.

1. Sulfanilsäure, 2,6-Dibromsulfanilsäure und o-Nitrosulfanilsäure.

Die *Sulfanilsäure* selbst hat nicht in ein *Nitramin* übergeführt werden können, wohl aber ist ihre Umwandlung in *Dinitranilin* gelungen, welches jedenfalls durch Umlagerung von vorher entstandenem *p-Nitronitramin* sich gebildet hat.

Man trägt 2 g *Sulfanilsäure* bei -5^0 in 20 ccm Salpetersäure (spec. Gew. 1,51) ein und dunstet bei gewöhnlicher Temperatur die klare gelbe Lösung unter einem Abzuge ab. Am anderen Tage hatten sich gelbe Nadeln von *2,4-Dinitranilin* gebildet, die aus Alkohol umkrystallisiert und durch den Schmelzpunkt 181^0 identificiert wurden. Da die Salpetersäure durch Wasseranziehung zu verdünnt geworden war, hatte eine weitere Nitrierung der *Amidogruppe* nicht stattfinden können.

In niederer Temperatur, -5^0 , wirkt die Salpetersäure nur sehr langsam auf Sulfanilsäure ein, beim Verdünnen der

hellgelben Lösung mit Eis scheidet sich die Säure unverändert wieder aus.

Erwärmt man dagegen bis zur beginnenden Gasentwicklung, kühlt schnell ab und verdünnt mit Eis oder giesst in ein gekühltes Gemisch von Alkohol und Aether, so erhält man farblose Krystalle von *Diazobenzol-p-sulfosäure*. Ein Theil der Sulfanilsäure ist verbrannt worden, die dabei entstehende salpetrige Säure hat den Rest diazotirt.

I. 0,1862 g gaben 0,2636 CO₂ und 0,0408 H₂O.

II. 0,1528 g „ 20,4 ccm Stickgas bei 12,5° und 742 mm Druck.

	Berechnet für C ₆ H ₄ N ₂ SO ₃	Gefunden	
		I.	II.
C	39,01	38,61	—
H	2,21	2,45	—
N	15,22	—	15,43

Die *2,6-Dibromsulfanilsäure* reagirt leicht mit Salpetersäure, es entsteht

2,6-Dibrom-4-nitronitramidobenzol,

5 g wasserfreie *Dibromsulfanilsäure* wurden bei — 5° nach und nach in 25 ccm Salpetersäure (spec. Gew. 1,51) eingetragen. Bei vorsichtigem Zusatz von Eis schied sich eine braune Krystallmasse aus, die abgesaugt, in Alkali gelöst, mit Thierkohle gekocht und bei 0° mit Salzsäure wieder ausgefällt wurde. Grauweisses Krystallpulver, in Wasser sehr schwer löslich, leicht löslich in Alkohol, auf dem Platinblech erhitzt heftig verpuffend. Es besitzt wie alle untersuchten nitrirten Nitramine einen ausserordentlich bitteren Geschmack.

I. 0,2454 g gaben 0,1920 CO₂ und 0,0250 H₂O.

II. 0,2378 g „ 25 ccm Stickgas bei 10° und 748 mm Druck.

III. 0,1684 g „ 0,1840 AgBr.

	Berechnet für $C_6H_3N_3Br_3O_4$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	21,05	21,36	—	—
H	0,88	1,14	—	—
N	12,31	—	12,38	—
Br	46,75	—	—	46,52

In der Mutterlauge fanden sich nur kleine Mengen *Diazoverbindungen*, die durch Kuppeln mit β -Naphtol in sodaalkalischer Lösung nachgewiesen wurden. Die Sulfogruppe war auch in der Diazoverbindung nicht mehr vorhanden, das rothe Kuppelungsproduct gab mit Salpeter geglüht nach dem Ansäuern auf Zusatz von Chlorbaryum keinen Niederschlag von Baryumsulfat.

Auch die *o*-Nitrosulfanilsäure wird von Salpetersäure leicht angegriffen, unter Ersatz der Sulfogruppe durch die Nitrogruppe entsteht

2,4-Dinitronitramidobenzol,

5 g *o*-Nitrosulfanilsäure wurden bei -15° in 25 ccm Salpetersäure, spec. Gew. 1,51, eingetragen. Nachdem alles gelöst war, wurde unter weiterer Kühlung ganz vorsichtig Eis zugesetzt, wobei ein Theil des Nitramins sich als zähe Masse ausschied, die beim Waschen mit Eiswasser bald fest wurde. Die Lösung schied auf Zusatz von 50 ccm Eiswasser nach einiger Zeit einen weiteren Theil des Nitramins in Krystallen ab. Beide Theile wurden in Natriumcarbonatlösung gelöst, mit Thierkohle gekocht und bei 0° mit Salzsäure gefällt. Beim Eintragen der Sulfosäure in die Salpetersäure muss die tiefe Temperatur eingehalten werden, weil sonst ein grosser Theil des Nitramins in die entsprechende Diazoverbindung verwandelt wird. Fast farbloses Krystallpulver, leicht löslich in den orga-

nischen Lösungsmitteln, fast unlöslich in Wasser. Es schmilzt bei 101° unter Zersetzung.

I. 0,1704 g gaben 0,1976 CO₂ und 0,0276 H₂O.

II. 0,1570 g „ 33 ccm Stickgas bei 11° und 747 mm Druck.

	Berechnet für C ₆ H ₄ N ₄ O ₆	Gefunden	
		I.	II.
C	31,55	31,63	—
H	1,76	1,81	—
N	24,61	—	24,61

Dasselbe Nitramin, nachgewiesen durch den Schmelzp. 101°, entsteht auch in fast quantitativer Ausbeute beim Eintragen von 2,4-Dinitranilin in Salpetersäure, ebenso in guter Ausbeute beim Eintragen von *p*-Nitranilin in Salpetersäure bei — 15°, (Ausbeute 3 g aus 5 g *p*-Nitranilin) und neben viel Harz in derselben Weise aus *o*-Nitranilin. In allen Fällen muss Salpetersäure, 1,51 spec. Gew., verwandt werden. Als einmal *p*-Nitranilin in etwas verdünntere Säure eingetragen wurde, schieden sich beim Zusatz von Eis nur farblose Krystalle des salpetersauren *p*-Nitranilins aus.

2. *p*-Toluidinsulfosäure, CH₃.NH₂.SO₃H = 1, 4, 5²³).

Diese Säure ist, wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, bereits von v. Pechmann²⁴) auf ihr Verhalten gegen Salpetersäure untersucht worden. Er giebt an, dass dabei eine Nitrodiazosulfosäure entstehe. Diese von v. Pechmann genau beschriebene Säure habe ich bei keinem der zahlreichen Versuche erhalten können, das einzige fassbare Product war das

3,5-Dinitro-4-nitramidotoluol,

²³) Die Säure wurde dargestellt durch Sulfuriren von *p*-Toluidin und Trennung der beiden hierbei entstehenden Monosulfosäuren in der von v. Pechmann angegebenen Weise.

²⁴) v. Pechmann, diese Annalen **173**, 214.

Da v. Pechmann die Concentration der von ihm angewandten Salpetersäure nicht angiebt, so wurde zunächst eine Säure von 1,51 spec. Gew. benutzt.

In 20 ccm Salpetersäure, spec. Gew. 1,51, wurde bei — 10° nach und nach so viel *p-Toluidinsulfosäure* eingetragen, als sich eben löste. Bei jedem Eintragen zischte es stark, so dass nur mit grösster Vorsicht rothe Dämpfe vermieden werden konnten. Aus der auf Eis gegossenen Lösung schieden sich nur wenige Flocken fester Substanz ab, niemals aber erstarrte alles zu einem Krystallbrei, wie v. Pechmann angiebt. Mehrmals trat hierbei Zersetzung unter starker Entwicklung rother Dämpfe ein. Die Lösung enthielt eine *Diazoverbindung*, welche nicht zu isoliren war. Auch durch Abdunsten der unverdünnten Lösung waren keine Krystalle zu erhalten. Auf Zusatz von Chlorbaryum zu der stark verdünnten Lösung entstand ein reichlicher Niederschlag von Baryumsulfat.

Viel weniger heftig verläuft die Einwirkung von Salpetersäure, spec. Gew. 1,48, man erhält in guter Ausbeute das oben erwähnte *Nitramin*.

5 g *p-Toluidinsulfosäure* wurden nach und nach in 35 ccm Salpetersäure, spec. Gew. 1,48, bei — 5° eingetragen. Die Säure löste sich ohne Zischen und ohne Gasentwicklung auf. Die gelbe Lösung wurde auf Eis gegossen. Das Reactionproduct schied sich sofort in farblosen Krystallen ab, die abgesaugt, mit Wasser angerieben, mit Soda gelöst und mit Thierkohle gekocht wurden. Beim Ansäuern des auf 0° abgekühlten Filtrats schieden sich farblose Krystalle des *Dinitronitramins* ab, die abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und getrocknet wurden. Ausbeute nach dem Reinigen 2—3,5 g. Farblose, an der Luft etwas gelblich werdende, stark bittere Krystalle, in Wasser ziemlich leicht löslich, sehr leicht löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln, schwer löslich nur in Benzin, aus dem sie umkrystallisirt werden können. Der Schmelzpunkt liegt bei 104°. Auf dem Platinblech höher erhitzt tritt Verpuffung ein.

Auch hier findet sich in der Mutterlange eine *Diazoverbindung*, welche keine Sulfogruppe enthält. Kühlt man beim Eintragen der Sulfosäure nicht genügend ab, so dass die Lösung nicht gelb, sondern braun ist, so fällt das Nitramin als weisse, harzige Masse aus, die an der Luft sofort schwarz wird. Durch Lösen in Alkali kann man daraus nur sehr schwierig und mit schlechter Ausbeute ein reines Product gewinnen.

0,1288 g Nitramin gaben 26 ccm Stickgas bei 11,5° und 734 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_7H_6N_4O_6$	
N	23,19	23,48

Das *Silbersalz* krystallisirt in blassgelben, kleinen Krystallen, die sich beim Liegen an der Luft rein gelb färben. Es ist in Wasser schwer löslich.

0,4038 g gaben 0,1264 Ag.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_6H_5N_4O_6Ag$	
Ag	30,92	31,30

Die abweichenden Beobachtungen v. Pechmann's lassen sich nur so erklären, dass man annimmt, er habe eine ganz andere Säure in Händen gehabt. Dafür spricht auch die Beschreibung, welche er von seiner *p-Toluidinsulfosäure* macht, sie soll nach ihm bei gewöhnlicher Temperatur in zehn Theilen Wasser löslich sein. Thatsächlich löst sie sich erst in 214 Theilen Wasser.

Die Löslichkeit wurde in der folgenden Weise festgestellt: Je 2 g wurden in 100 ccm heissen Wassers gelöst und bis zum anderen Tage hingestellt. Die Lösung mit den ausgeschiedenen Krystallen wurde zehn Minuten lang gerührt, zwei Stunden bei 15° hingestellt und filtrirt. Je 40 ccm der zwei verschiedenen Lösungen wurden in einer Platinschale auf dem Wasserbade eingedampft und im Exsiccator getrocknet.

In 40 ccm waren bei 15° gelöst:	I. 0,1860 g	II. 0,1856 g
oder 100 ccm lösen bei 15°:	I. 0,4650 g	II. 0,4640 g.
		16 *

II. Amidosulfosäuren, welche Nitrodiazoverbindungen geben.

1. *Metanilsäure und 2,4-Dibrommetanilsäure.*

Bei der Einwirkung von starker Salpetersäure auf *Metanilsäure* entsteht

3-Nitrodiazobenzol-5-sulfosäure,

5 g *Metanilsäure* wurden bei -5° in 25 ccm Salpetersäure, spec. Gew. 1,51, eingetragen und die Lösung erwärmt bis eben Gasentwicklung eintrat, dann sofort stark gekühlt und vorsichtig in eine gekühlte Mischung von 70 ccm Alkohol und 30 ccm Aether gegossen. Das abgeschiedene gelblichweisse Krystallpulver wurde abgesaugt, mit Aether gewaschen und getrocknet. Es färbt sich an der Luft langsam braun, auf dem Platinblech erhitzt verpufft es heftig.

I. 0,1558 g gaben 0,1795 CO_2 und 0,0212 H_2O .

II. 0,1088 g „ 16,8 ccm Stickgas bei $12,5^{\circ}$ und 756 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{SO}_5$	Gefunden	
		I.	II.
C	31,37	31,41	—
H	1,32	1,52	—
N	18,35	—	18,20

Die Stellung der Nitrogruppe ist nicht direct nachgewiesen worden. Da sich aber Anilin in viel Schwefelsäure gelöst in der Metastellung nitriert und die Sulfogruppe ebenfalls die Nitrogruppe in die Metastellung drängt, so dürfte die oben angegebene Constitution die richtige sein.

Bei der *2,4-Dibrommetanilsäure* verläuft die Reaction in derselben Weise, es entsteht *2,4-Dibrom-3-nitrodiazobenzol-5-sulfosäure*,

5 g wasserfreie Dibrommetanilsäure wurden bei -10° in 25 ccm Salpetersäure, spec. Gew. 1,51, eingetragen, bis zur beginnenden Gasentwicklung erwärmt, sofort gekühlt und vorsichtig in eine gekühlte Mischung von Alkohol und Aether eingetragen. Das abgeschiedene gelbe Krystallpulver wurde mit Aether gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Es ist leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich, unlöslich in Aether. Auf dem Platinblech erhitzt verpufft es heftig.

- I. 0,1822 g gaben 0,1264 CO_2 und 0,0056 H_2O .
 II. 0,1472 g „ 13 ccm Stickgas bei $12,5^{\circ}$ und 758 mm Druck.
 III. 0,1572 g „ 0,1510 AgBr.

	Berechnet für $\text{C}_6\text{HN}_3\text{Br}_2\text{SO}_5$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	18,61	18,92	—	—
H	0,27	0,28	—	—
N	10,88	—	10,44	—
Br	41,31	—	—	40,88

Für die Stellung der Nitrogruppe sind dieselben Beziehungen massgebend wie bei der Metanilsäure, dazu kommt noch, dass auch die beiden Bromatome die Nitrogruppe an diese Stelle drängen.

2. *p*-Toluidin-6-sulfosäure und *o*-Toluidin-4-sulfosäure.

Die Einwirkung von starker Salpetersäure auf *p*-Toluidin-6-sulfosäure verläuft genau in der von Weckwarth beschriebenen Weise, es entsteht 2-Nitro-*p*-diazotoluol-6-sulfosäure,

8 g *p*-Toluidin-6-sulfosäure wurden in 25 ccm Salpetersäure (spec. Gew. 1,51) bei -5° eingetragen. Die gelbe Lösung, die keine Spur Gas entwickelt, wurde, da sich beim Verdünnen mit Wasser nichts abschied, unter einem gut ziehenden

Abzuge abgedunstet. Am anderen Tage hatten sich dicke, rein gelbe Krystalle gebildet, die mit Alkohol gewaschen und dann getrocknet wurden. Die Ausbeute betrug 4—5 g, aus der Mutterlauge liess sich beim Abdunsten noch eine weitere Menge Krystalle gewinnen, die aber durch anhängende schmierige Massen verunreinigt waren, welche wohl aus der entsprechenden *Nitrokresolsulfosäure* bestehen. Die gelben Krystalle sind leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und verpuffen heftig beim Erhitzen auf dem Platinblech.

0,1539 g gaben 22 ccm Stickgas bei 11° und 759 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_7H_5N_3SO_5$	
N	17,32	17,03

Beim Behandeln von *o-Toluidin-4-sulfosäure* mit rauchender Salpetersäure erhielten wir nicht eine *Mononitrodiazoverbindung*, wie Hayduck²⁵⁾ angiebt, sondern *3,5-Dinitro-o-diazotoluol-4-sulfosäure*,

10 g *o-Toluidin-4-sulfosäure* wurden in 25 ccm Salpetersäure bei — 5° eingetragen. Nach dem vorsichtigen Verdünnen mit 75 g Eis schieden sich farblose Krystalle ab, die mit Alkohol gewaschen und im Exsiccator getrocknet wurden. Sie färben sich an der Luft leicht braun und verpuffen heftig beim Erhitzen auf dem Platinblech.

0,1662 g gaben 26,6 ccm Stickgas bei 9,5° und 753 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_7H_4N_4SO_7$	
N	19,48	19,30

Vielleicht hat Hayduck mit schwächerer Salpetersäure gearbeitet und hierdurch ein anderes Resultat erhalten. Da er

²⁵⁾ Diese Annalen **172**, 217.

aber bei der Analyse nur den beim Kochen mit Wasser entwickelten Stickstoff bestimmt hat, und da die Diazoverbindung sich nur schwer umkochen lässt, so ist ein Irrthum seinerseits nicht ausgeschlossen.

1,3-Dinitroindazol-2-sulfosäure,

Diese Verbindung entsteht beim Kochen der eben erwähnten *Dinitrodiazotoluolsulfosäure* mit Säuren. Zu ihrer Darstellung braucht man aber die Diazoverbindung nicht zu isoliren, man verfährt am besten in folgender Weise:

25 g *o*-Toluidinsulfosäure werden in 100 ccm Salpetersäure (spec. Gew. 1,51) bei -5° eingetragen, sobald alles gelöst ist, in 400 ccm Wasser gegossen und $\frac{3}{4}$ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Erst tritt Stickstoffentwicklung ein, dann starke Entwicklung von rothen Dämpfen, die nach $\frac{3}{4}$ Stunde nachlässt. Die Flüssigkeit, welche hellgelbroth aussehen muss, wird auf 150 ccm abgedampft und mit einer concentrirten Lösung von 10 g Silbernitrat versetzt. Am anderen Tage haben sich dicke Krystalle des Silbersalzes abgeschieden, die aus Wasser umkrystallisirt mit Salzsäure zersetzt werden. Man reibt mit 10 ccm verdünnter Salzsäure fein an, saugt scharf ab und behandelt den Rückstand noch zwei Mal mit je 2,5 ccm verdünnter Salzsäure in derselben Weise. Die vereinigten Filtrate werden mit 100 ccm concentrirter Salzsäure versetzt und stehen gelassen. Die *Dinitroindazolsulfosäure* scheidet sich dann in farblosen, harten, wasserfreien Nadeln ab. Sie ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in concentrirter Salzsäure. Die Ausbeute betrug 4 g.

Das auf die angegebene Weise dargestellte *Silbersalz* bildet grosse gelbe Tafeln, die in siedendem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich sind und ein Mol. Krystallwasser enthalten.

- I. 0,2274 g gaben 0,1662 CO₂ und 0,0306 H₂O.
 II. 0,2216 g „ 25,4 ccm Stickgas bei 13,5° und 745 mm Druck.
 III. 0,4550 g „ 0,1184 Ag nach Volhard.
 IV. 0,7688 g verloren im Vacuum bei 100° 0,0340 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden			
	C ₇ H ₃ N ₄ SO ₇ Ag, H ₂ O	I.	II.	III.	IV.
C	20,33	19,95	—	—	—
H	1,21	1,50	—	—	—
N	13,59	—	13,25	—	—
Ag	26,12	—	—	26,02	—
H ₂ O	4,36	—	—	—	4,42

In dem *Silbersalz* lässt sich auch das Wasserstoffatom der *Imidgruppe* durch Ag ersetzen, wodurch das *neutrale Silbersalz* entsteht.

5 g des oben beschriebenen Silbersalzes wurden in 200 ccm siedenden Wassers gelöst, mit 3 g Silbernitrat versetzt und hierauf tropfenweise mit etwas weniger als der theoretischen Menge Ammoniak. Das neutrale Silbersalz fällt als blassgelbes, in siedendem Wasser fast unlösliches Krystallpulver aus, welches kein Krystallwasser enthält.

0,4084 g gaben 0,1732 Ag nach Volhard.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₇ H ₂ N ₄ SO ₇ Ag ₂	
Ag	43,01	42,41

Das Salz ist in verdünnter Salpetersäure beim Kochen löslich, beim Erkalten krystallisirt das saure Salz aus.

Das *Ammoniumsalz* ist das am besten krystallisirende Salz der *Dinitroindazolsulfosäure*. Da es am leichtesten dargestellt werden kann, wurde es stets als Ausgangsmaterial für die weiteren Versuche benutzt.

25 g o-Toluidinsulfosäure wurden bei — 5° in 100 ccm Salpetersäure (spec. Gew. 1,51) eingetragen, mit 400 ccm Wasser verdünnt und so lange gekocht, bis keine Diazoverbindung mit alkalischer β-Naphtollösung mehr nachzuweisen war. Nach dem Erkalten wurden 25 ccm 30procentiges Ammoniak hinzugegeben. Nach einigen Stunden wurde das auskrystallisirte Ammonium-

salz abgesaugt und einmal aus siedendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Es bilden sich farblose, weiche Nadeln, die in heissem Wasser sehr leicht, in kaltem schwer löslich sind und zwei Mol. Krystallwasser enthalten. Die Ausbeute beträgt 12,5 g = 30 pC. der Theorie. Sie war bei den verschiedensten Versuchen immer dieselbe, nur geringer, wenn nicht bis zum vollständigen Verschwinden der Diazoverbindung gekocht worden war, oder wenn die Säure zu schnell eingetragen wurde, so dass Gasentwicklung stattfand. Die Lösung war in diesem Falle nach dem Kochen nicht gelbroth, sondern dunkelbraun. Der Rest der Säure ist zum Theil durch die Salpetersäure verbrannt worden, zum Theil in *Dinitrokresolsulfosäure* übergegangen, die aus der stark sauren Lösung nicht zu isoliren war.

I. 0,2598 g Ammonsalz gaben 0,2338 CO₂ und 0,0846 H₂O.

II. 0,1452 g gaben 25,6 ccm Stickgas bei 15° und 756 mm Druck.

III. 0,8328 g verloren im Vacuum bei 100° 0,0896 H₂O.

	Berechnet für C ₇ H ₇ N ₅ O ₇ S, 2H ₂ O	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	24,61	24,54	—	—
H	3,87	3,64	—	—
N	20,57	—	20,54	—
H ₂ O	10,56	—	—	10,76

Das *Kaliumsalz* ist äusserlich von dem Ammoniums. z nicht zu unterscheiden und zeigt auch dieselben Löslichkeitsverhältnisse. Es wird ebenso wie das Ammoniumsalz dargestellt, indem zu der gekochten salpetersauren Lösung 15 ccm 25 procentige Kalilauge gegeben werden. Die Ausbeute beträgt auch hier 12—12,5 g aus 25 g Toluidinsulfosäure. Es enthält zwei Mol. Krystallwasser.

I. 0,5838 g gaben 0,1368 K₂SO₄.

II. 0,6398 g verloren im Vacuum bei 100° 0,0640 H₂O.

	Berechnet für C ₇ H ₅ N ₄ SO ₇ K, 2H ₂ O	Gefunden	
		I.	II.
K	10,80	10,52	—
H ₂ O	9,94	—	10,00

Das *Natriumsalz* ist in Wasser ausserordentlich leicht löslich und kann deshalb nicht in derselben Weise wie die anderen Salze dargestellt werden. Man erhält es durch Neutralisiren der freien Säure mit Natronlauge und Abdampfen der Lösung.

Verhalten der 1,3-Dinitroindazol-2-sulfosäure gegen Alkali.

Beim Erhitzen mit starker Natronlauge wird die *Sulfo-*gruppe der *Dinitroindazolsulfosäure* durch *OH* ersetzt, es entsteht

1,3-Dinitro-2-oxindazol,

12 g Ammoniumsalz wurden mit 60 ccm 33procentiger Kalilauge übergossen, wobei sofort unter Ammoniakentwicklung eine tiefrothe Lösung entsteht. Nach kurzer Zeit schied sich das in Kalilauge schwer lösliche rothe Dikaliumsalz ab. Jetzt wurde vorsichtig erhitzt; das Salz ging mit schwarzer Farbe in Lösung und unter heftiger Reaction trat die Umsetzung ein. Nach dem Abkühlen wurde angesäuert, wobei schweflige Säure entwich, und mehrmals ausgeäthert. Die beim Verdunsten des Aethers zurückbleibende gelbe Masse wurde aus Eisessig umkrystallisirt.

Das *Dinitrooxyindazol* bildet blassgelbe Nadeln, die bei 232—233° unter Zersetzung schmelzen und über den Schmelzpunkt erhitzt verpuffen. Es löst sich leicht in Wasser mit gelber Farbe, die Lösung färbt die Haut leuchtend gelb. In *Natriumcarbonat* ist es unter Kohlensäureentwicklung mit gelber Farbe löslich, beim Reiben krystallisirt das *gelbe Phenolsalz* aus. In *Natronlauge* löst es sich mit tief rother Farbe, hier krystallisirt das *rothe Dinatriumsalz*, welches in Natronlauge schwer löslich ist, aus. Beim Verdünnen der rothen Lösung mit Wasser tritt hydrolytische Spaltung ein, die Farbe

der Lösung wird wieder rein gelb. Ebenso verhält sich das Oxyindazol gegen *Kalilauge*. Im Ueberschusse von *Ammoniak* dagegen löst es sich nur mit gelber Farbe, ein *Diammoniumsalz* bildet sich nicht.

Die Ausbeute an Indazolderivat ist schlecht, weil beim Erhitzen mit starker *Kalilauge* auch die Nitrogruppen angegriffen werden.

I. 0,1764 g gaben 0,2436 CO_2 und 0,0336 H_2O .

II. 0,1168 g „ 25,6 ccm Stickgas bei 15° und 748 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_5$	Gefunden	
		I.	II
C	37,47	37,67	—
H	1,84	2,13	—
N	25,05	—	25,27

Beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid bildet sich eine *Diacetylverbindung*, welche schwer zu reinigen ist. Sie krystallisirt in Nadeln, die bei 195° unter Zersetzung schmelzen. Das Phenol darf nicht mit Essigsäureanhydrid gekocht werden, weil sonst sofort unter Entwicklung von Stickoxyden Zersetzung eintritt. Die Lösung des Phenols in Essigsäureanhydrid wurde vorsichtig erwärmt, mit einem Tropfen Schwefelsäure versetzt und nach einer halben Stunde in Wasser gegossen. Die Reinigung geschah durch Lösen in Aceton, Kochen mit Thierkohle und Versetzen mit Wasser bis zur beginnenden Trübung.

I. 0,1984 g gaben 0,3142 CO_2 und 0,0520 H_2O .

II. 0,1478 g „ 23,8 ccm Stickgas bei 16° und 749 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_7$	Gefunden	
		I.	II.
C	42,83	43,19	—
H	2,62	2,93	—
N	18,22	—	18,50

Verhalten der 1,3-Dinitroindazol-2-sulfosäure gegen Ammoniak und gegen Anilin.

Viel leichter wie durch die Hydroxylgruppe ist die Sulfo-
gruppe der Dinitroindazolsulfosäure durch die *Amidogruppe*

oder durch die *substituierte Amidogruppe* zu ersetzen. Das Indazol verhält sich in dieser Beziehung ähnlich wie das Naphthalin, in der Benzolreihe ist ein derartig leichter Austausch weniger bekannt. Beim Kochen mit Ammoniak erhält man

1,3-Dinitro-2-amidoindazol,

10 g Ammoniumsalz wurden in 300 ccm Wasser gelöst, mit 20 ccm zehnpotentigem Ammoniak versetzt und am Rückflusskühler gekocht. Nach kurzer Zeit trübte sich die gelbe Lösung durch ausfallende Krystalle, nach einer halben Stunde war die quantitativ verlaufende Umsetzung vollendet.

Aus Eisessig umkrystallisiert bildet das *Dinitroamidoindazol* bräunlichgelbe, glänzende, dreieckige Schuppen, die in Wasser nur sehr schwer mit gelber Farbe löslich sind. Auch in Alkohol sind sie schwer löslich, etwas leichter in siedendem Eisessig. Bei 270° sind sie noch nicht geschmolzen. Auf dem Platinblech erhitzt schmelzen sie unter Zersetzung.

I. 0,1490 g gaben 0,2052 CO₂ und 0,0344 H₂O.

II. 0,1184 g „ 32 ccm Stickgas bei 12° und 748 mm Druck.

	Berechnet für C ₇ H ₅ N ₅ O ₄	Gefunden	
		I.	II.
C	37,63	37,56	—
H	2,26	2,58	—
N	31,45	—	31,57

Mit Essigsäureanhydrid erhält man eine *Diacetylverbindung*, welche aus Alkohol in farblosen Nadeln krystallisiert, die bei 182° unter Zersetzung schmelzen. Beim Anreiben mit Natronlauge werden sie sofort verseift.

I. 0,1778 g gaben 0,2808 CO₂ und 0,0518 H₂O.

II. 0,1538 g „ 30 ccm Stickgas bei 10,5° und 752 mm Druck.

	Berechnet für $C_{11}H_9N_5O_6$	Gefunden	
		I.	II.
C	42,96	43,07	—
H	2,95	3,26	—
N	22,85	—	23,06

Ueberraschend leicht lässt sich die entsprechende Anilinverbindung, das

1,3-Dinitro-2-phenylamidoindazol,

darstellen. Schüttelt man die siedende wässrige Lösung des Ammoniumsalzes mit Anilin, so entsteht sofort der rote Niederschlag von *1,3-Dinitro-2-phenylamidoindazol*. Dasselbe bildet aus Eisessig rothe Krystalle, die in Wasser fast unlöslich sind, leicht löslich in siedendem Eisessig, Benzol und Toluol, schwer löslich in Alkohol und Benzin.

I. 0,1942 g gaben 0,3685 CO_2 und 0,0578 H_2O .

II. 0,1430 g „ 28,5 ccm Stickgas bei 9,5° und 752 mm Druck.

	Berechnet für $C_{13}H_9N_5O_4$	Gefunden	
		I.	II.
C	52,13	51,75	—
H	3,03	3,33	—
N	23,46	—	23,66

In derselben Weise verhalten sich *p-Toluidin* und *β-Naphthylamin*, die Producte sind etwas dunkler roth gefärbt.