

**437. Otto N. Witt: Über die Diazotierung schwach basischer, schwer löslicher, primärer Amine und einige damit zusammenhängende Vorgänge.**

(Eingeg. am 7. August 1909; vorgetr. vom Verf. in d. Sitzung am 25. Januar 1909.)

Die Diazotierung primärer Amine von ausgesprochen basischen Eigenschaften in saurer wäßriger Lösung mit Hilfe der genau theoretischen Menge von Natriumnitrit ist nicht nur eine sehr einfache Arbeit, sondern sie verläuft auch bei Beachtung einiger Vorsichtsmaßregeln vollkommen quantitativ und ohne die Entstehung irgend welcher Nebenprodukte. In dem Maße aber, in welchem durch Einführung saurer Gruppen in den Benzolkern der basische Charakter solcher Amine schwindet und demgemäß die hydrolytische Dissoziationsfähigkeit ihrer Salze zunimmt, wird es immer schwieriger, die Diazotierung in glatter Weise durchzuführen. Ein Beispiel dafür bietet das in der Technik in großen Mengen der Diazotierung unterworfenen Paranitranilin, welches zur glatten Überführung in die zugehörigen Diazoniumsalze schon erhebliche Säureüberschüsse oder den Zusatz von Lösungsmitteln verlangt, welche die dissoziierende Wirkung des Wassers herabsetzen. Da die Diazotierung nur an den Salzen, niemals aber an den freien Aminbasen (oder, mit anderen Worten, nur am fünfwertig, nie am dreiwertig beanspruchten Stickstoff) sich vollzieht, so entgeht die in der Lösung befindliche, durch Dissoziation der Salze frei gewordene Aminbase der Diazotierung auch dann, wenn salpetrige Säure im Überschuß vorhanden ist. Es ergibt sich dies auch aus der bekannten Tatsache, daß das Paranitranilinsulfat, dessen hydrolytische Spaltung in wäßriger Lösung stärker ist, als die des Chlorhydrats, zu seiner vollständigen Diazotierung einen größeren Säureüberschuß erfordert als letzteres.

Noch schwieriger als beim Paranitranilin gestaltet sich die Aufgabe bei denjenigen Primärbasen, deren Salze schon durch ganz geringe Wassermengen vollständig gespalten werden, wie es z. B. beim Dinitranilin der Fall ist. Bei solchen Aminen pflegt man bis jetzt in der Weise zu arbeiten, daß man die freie Base in einem großen Überschuß von konzentrierter Schwefelsäure löst, die Lösung vorsichtig mit Wasser versetzt, bis das Auftreten freier Aminbase eben bemerkbar wird, und nun Natriumnitrit oder nitrose Schwefelsäure einträgt, wobei gewöhnlich ein über das Theoretische hinausgehender Verbrauch an salpetriger Säure stattfindet, weil ein Teil derselben in Salpetersäure und Stickoxyd zerfällt. Der Vorgang ist also kein glatter, und außerdem ist die Notwendigkeit der Verwendung eines sehr großen Überschusses an Schwefelsäure und oft auch die bei der

nachträglichen Verdünnung immer noch eintretende Erwärmung recht lästig. Immerhin führt auch diese Methode in manchen Fällen noch zum Ziel, in anderen aber versagt sie. Es ist dies der Fall bei denjenigen Aminen, deren basischer Charakter auf das allergeringste Maß herabgesetzt ist, wie z. B. beim symmetrischen Dichlornitranilin. Diejenigen Amine, welche, wie z. B. das Pikramid, überhaupt keine Salze mehr zu bilden vermögen, sind der Diazotierung vollkommen unzugänglich.

Da ich sehr häufig in die Lage gekommen bin, Basen, wie die eben besprochenen in möglichst glatter Weise diazotieren zu müssen, so habe ich im Verlaufe von mehr als 25 Jahren eine Reihe von Erfahrungen gesammelt, welche bei derartigen Arbeiten zu statten kommen, gleichzeitig aber auch einen gewissen Einblick in den Mechanismus solcher Reaktionen gewähren und daher im Nachfolgenden wiedergegeben werden mögen.

Die vorstehend resümierte bekannte Diazotierungsweise in stark schwefelsaurer Lösung ist deshalb unvollkommen, weil bei ihr verschiedene Vorgänge sich entgegen arbeiten. Die Schwefelsäure muß, um einen erheblichen lösenden Einfluß auf die hier in Betracht kommenden schwerlöslichen Amine zu besitzen, möglichst konzentriert sein, andererseits vereinigt sich eine Schwefelsäure von mehr als etwa 65% Gehalt an Schwefelsäure mit der aus Nitriten freiwerdenden salpetrigen Säure zu Nitrosylsulfat, den bekannten Bleikammerkrystallen, welche in schwefelsaurer Lösung eine diazotierende Wirkung auf Primärbasen nicht ausüben. Bekanntlich kann man Anilin in nitroser Schwefelsäure auflösen, ohne daß dasselbe verändert wird; erst beim Verdünnen einer solchen Mischung mit Eiswasser wird Benzoldiazoniumsulfat gebildet. Während also die zur Diazotierung erforderliche salpetrige Säure nur dann auftreten kann, wenn das Reaktionsgemisch weniger als 60—65% Schwefelsäure enthält, ist das Lösungsvermögen einer soweit verdünnten Schwefelsäure für einzelne der hier in Betracht kommenden Basen schon auf ein Minimum gesunken.

Ich habe nun schon vor sehr langer Zeit die Beobachtung gemacht, daß eine sehr starke Salpetersäure, d. h. eine Säure vom spez. Gew. 1.48 und darüber, auf fast alle hier in Betracht kommenden Basen eine noch viel stärker lösende Wirkung ausübt, als selbst die konzentrierteste Schwefelsäure. Manche derselben erfordern selbst bei 0° nur wenig mehr als ihr eigenes Gewicht einer solchen Säure, um mit Leichtigkeit in Lösung zu gehen. Eine derartige Säure ist aber auch ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für salpetrige Säure oder das aus ihr entstehende Nitrosylnitrat oder Stickstofftetroxyd. Dieses wird in seiner diazotierenden Wirkung auf primäre Aminbasen

durch die Gegenwart freier Salpetersäure nicht behindert, infolgedessen lassen sich solche Basen in ihrer Lösung in selbst der stärksten Salpetersäure willig und vollkommen glatt mit Hilfe der genau theoretischen Menge salpetriger Säure diazotieren. Ja, mehr als das, in hochkonzentrierter Salpetersäure wird sogar das Nitrosylsulfat, welches in seiner schwefelsauren Lösung auf primäre Aminbasen nicht einwirkt, zu einem höchst präzise arbeitenden Diazotierungsmittel, vielleicht deshalb, weil es in salpetersaurer Lösung ganz oder teilweise in Schwefelsäure und salpetrige Säure zerfällt.

Aus diesen Beobachtungen ergeben sich verschiedene sehr bequeme und glatte Arbeitsmethoden. Immerhin wird man sich aber die Frage vorlegen müssen, ob nicht derartig starke Salpetersäure selbst auf wenig reaktionsfähige aromatische Amine direkt einwirken und so zur Entstehung von Nebenprodukten Veranlassung geben kann. Die zur Beantwortung dieser Frage angestellten Versuche haben aber gezeigt, daß unter fast allen Umständen die Diazotierung so sehr die rascheste aller hier in Betracht kommenden Reaktionen ist, daß sie regelmäßig schon beendet ist, ehe die anderen Zeit gehabt haben, einzusetzen. Da aber die Diazoniumnitrate fast aller Aminbasen selbst gegen die stärkste Salpetersäure ganz unempfindlich sind, so ist eine nachträgliche Umwandlung derselben, sobald sie sich einmal gebildet haben, nicht mehr zu befürchten. Starke Salpetersäure übt sogar eine Schutzwirkung auf Diazoniumverbindungen aus, so daß man stark salpetersaure Lösungen derselben monatelang bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahren kann, ohne daß eine Stickstoffentwicklung stattfindet oder eine Abnahme des Gehalts an Diazoniumnitrat sich einstellt. Auch lassen sie sich einige Zeit auf 60–70° erwärmen, ohne daß eine Zersetzung bemerkbar wäre.

Den Auflösungen solcher schwer löslicher Amine in höchstkonzentrierter Salpetersäure läßt sich die zur Diazotierung erforderliche salpetrige Säure auf verschiedene Weise zuführen. Die naheliegende Eintragung von scharf getrocknetem Natriumnitrit ist deshalb nicht zu empfehlen, weil dieses Salz zu stürmisch zersetzt wird, wobei ein Teil der entbundenen salpetrigen Säure in Form von Stickoxyd gasförmig entweichen kann, wodurch die quantitative Bemessung des Nitrits erschwert wird. Weit zweckmäßiger ist es, genau die erforderliche Menge der als Lösungsmittel benutzten Salpetersäure durch geeignete Reduktionsmittel zu salpetriger Säure zu reduzieren, welche in dem Maße, in welchem sie sich bildet, ihre Wirkung ausübt. Natürlich müssen solche Reduktionsmittel wasserfrei sein und auch bei ihrer Wirkung auf die Salpetersäure kein Wasser entstehen lassen, da die Salpetersäure ihr Lösungsver-

mögen für solche Basen bei wachsender Verdünnung rasch verliert und eine gewisse Verdünnung schon durch die bei der Diazotierung eintretende Wasserbildung nicht zu umgehen ist. Von den feinpulverigen Metallen, an welche man in erster Linie denken könnte, sind die meisten nicht anwendbar, weil sie von hochkonzentrierter Salpetersäure nur sehr langsam angegriffen werden, wie z. B. Eisen, Kupfer und Aluminium. Zink ist in der Form von Zinkfeilicht verwendbar, während Zinkstaub fast explosionsartig wirkt und auch wegen seines wechselnden Gehalts an Zinkoxyd sich nicht genau dosieren läßt. Arsentrioxyd wird von sehr starker Salpetersäure in der Kälte gar nicht angegriffen.

Nachdem aber die Tatsache festgestellt war daß Nitrosylsulfat in salpetersaurer Lösung ein ausgezeichnetes Diazotierungsmittel ist, bot sich die schweflige Säure in den verschiedenen Formen, in welchen sie Verwendung findet, als ein in jeder Hinsicht empfehlenswertes Reduktionsmittel der Salpetersäure dar. So kann man z. B. direkt gasförmiges Schwefeldioxyd in die zur Verarbeitung einer bestimmten Menge des Amins abgewogene Salpetersäure einleiten, wobei sie in der Kälte vollkommen verschluckt wird. Die Gewichtszunahme ist ein genaues Maß des gebildeten Nitrosylsulfats, so daß einer quantitativen Durchführung des Versuchs nichts im Wege steht. Eine in dieser Weise vorgenommene Diazotierung hat die Annehmlichkeit, daß die bei der nachträglichen Verdünnung des Reaktionsgemisches erhaltene wäßrige Lösung des Diazoniumsalzes keine Alkalisalze enthält und daher bei Zusatz von Alkohol und Äther sofort das Diazoniumsulfat ausscheidet.

Noch bequemer aber als das Arbeiten mit gasförmigem Schwefeldioxyd ist die Verwendung des im Handel unter dem unglücklichen Namen »Kaliummetabisulfit« zu billigem Preise erhältlichen Salzes. Dasselbe stellt ein krystallwasserfreies, schön krystallisiertes, durchaus nicht hygroskopisches Kaliumpyrosulfit von großer Reinheit dar. In Salpetersäure löst es sich ziemlich ruhig auf, indem es dabei in Pyrosulfat übergeht:



Auf Grund dieser Gleichung läßt sich die zur Diazotierung einer bestimmten Menge der Aminbase erforderliche Menge des Salzes sehr genau abwägen. Will man jeden Überschuß an salpetriger Säure in der fertigen Lösung des Diazoniumsalzes vermeiden, so wird man berücksichtigen müssen, daß hochkonzentrierte Salpetersäure nie ganz frei von einem Gehalt an salpetriger Säure ist, namentlich, wenn sie vorher im Tageslichte gestanden hat. In vielen Fällen ist dieser kleine Überschuß an salpetriger Säure bedeutungslos, jedenfalls macht

er die Anwendung eines Überschusses von dem reduzierenden Salz sicher entbehrlich.

Ich habe es zweckmäßig gefunden, die zu diazotierenden Basen, welche ja immer feste Körper sind, mit der erforderlichen Menge des Pyrosulfitz zu einem homogenen Pulver zusammenzumahlen und dieses portionenweise in die hochkonzentrierte Salpetersäure, von welcher selten mehr erforderlich sein wird, als etwa das 2—3-fache der Base, einzutragen. Ich pflege dabei zu kühlen, obgleich dies eigentlich nicht notwendig ist, da ja, wie oben erwähnt, die Diazoniumverbindungen in stark salpetersaurer Lösung eine ganz überraschende und bisher unbekannte Beständigkeit besitzen. Man braucht daher auch die Lösung nicht sofort zu verdünnen und zu verwenden, sondern kann dies nach Bedarf aufschieben. Zur Verdünnung verwendet man am besten gehacktes Eis, da dieses bekanntlich mit Salpetersäure ein Kältegemisch bildet. Die Diazoniumverbindungen der hier in Betracht kommenden Basen sind in wäßriger Lösung im allgemeinen noch zersetzlicher, als ihre einfacheren Analoga, ihr Schutz durch kräftige Abkühlung ist daher willkommen.

Auf solche Weise läßt sich z. B. Dinitranilin in höchst bequemer und vollkommen quantitativer Weise diazotieren. Dabei entsteht keine Spur von Pikramid oder Pikrinsäure, obgleich in einer früheren Abhandlung<sup>1)</sup> gezeigt worden ist, daß die weitere Einwirkung überschüssiger Salpetersäure auf Dinitranilin zur Entstehung dieser Körper führt.

Wie bereits erwähnt, ist das symmetrische, 2,6-Dichlor-4-nitranilin, dessen Herstellung durch Chlorierung von Paranitranilin ich früher beschrieben habe, eine Base, deren Diazotierung mit Hilfe der bisher bekannten Methoden noch weniger befriedigend verläuft, als die des Dinitranilins. Hier führt aber das soeben beschriebene Verfahren vollständig zum Ziel, und die entstehende Diazoniumverbindung läßt sich in ihrer salpetersauren Lösung monatelang unzersetzt aufbewahren, obgleich sie in wäßriger Lösung so zersetzlich ist, daß sich in ihr schon nach kurzer Zeit, ganz besonders rasch bei Zusatz von Natriumacetat, das Auftreten von Salzsäure und damit der Ersatz eines der Chloratome durch die Hydroxylgruppe bemerkbar macht, wie er in neuerer Zeit wiederholt bei Diazoniumverbindungen mit mehreren elektronegativen Substituenten am Benzolkern beobachtet worden ist<sup>2)</sup>.

Versetzt man eine solche wäßrige Lösung dieser Diazoniumverbindung mit einer Lösung von Kupfersulfat und wenig mehr als der theo-

<sup>1)</sup> Otto N. Witt und Erhard Witte, diese Berichte **41**, 3090 [1908].

<sup>2)</sup> Vergl. u. a. E. Nölting und M. Battagay, diese Berichte **39**, 79 [1906].

retischen Menge Alkohol, so wird beim Erwärmen auf dem Wasserbade unter Stickstoffentwicklung ganz glatt symmetrisches (1.3.5)-Dichlornitrobenzol gebildet, während der Alkohol in Aldehyd übergeht.

Mit  $\beta$ -Naphthol und anderen Azofarbstoff-Komponenten reagiert diese Diazoniumverbindung sehr leicht und schon in stark saurer Lösung, ohne daß ein Zusatz von Natriumacetat oder anderen säurebindenden Mitteln notwendig wäre. Der aus  $\beta$ -Naphthol entstehende Farbstoff ist ein völlig unlöslicher, scharlachroter Niederschlag, welcher aus heißem Anilin in schönen Krystallen erhalten werden kann.

Obgleich die Diazotierung des Dichlornitranilins ganz ohne alle Nebenprodukte sich vollzieht, so schien es mir doch nicht uninteressant, festzustellen, in welcher Weise starke Salpetersäure ohne die Mitwirkung von salpetriger Säure gegen die genannte Base sich verhält. Es zeigte sich alsbald, daß hochkonzentrierte Salpetersäure für sich allein ebenfalls energisch auf Dichlornitranilin einwirkt, daß aber diese Reaktion bei dem beschriebenen Diazotierungsverfahren nicht in Erscheinung tritt, weil sie weit langsamer verläuft als die Diazotierung. Wenigstens glaube ich dies annehmen zu sollen, obgleich, wie sich aus dem Nachfolgenden ergibt, auch eine andere Deutung zulässig erscheint.

Wenn man eine, von niederen Oxyden des Stickstoffs möglichst freie Salpetersäure vom Vol.-Gew. 1.52 in einem Kältegemisch möglichst stark (auf  $-15^{\circ}$  bis  $-20^{\circ}$ ) abkühlt, so kann man bis zur Hälfte des Gewichts dieser Säure feingepulvertes Dichlornitranilin mit Leichtigkeit in ihr lösen. Aber schon ehe eine so große Menge der Base eingetragen ist, beginnt die Ausscheidung schimmernder weißer Krystalle, deren Menge auch nach Beendigung des Eintragens noch längere Zeit zunimmt, so daß man gut tut, die Mischung noch  $1-1\frac{1}{2}$  Stunden in dem Kältegemisch zu belassen. Sie gesteht dabei zu einem dicken Brei weißer Krystalle, welche auf Glaswolle abgesogen und zunächst mit Salpetersäure vom Vol.-Gew. 1.4, später mit Wasser nachgewaschen werden. Aus dem Filtrat scheidet sich bei einigem Stehen noch mehr der neuen Substanz ab; im ganzen können aus 30 g der Base bis zu 34 g trockner Krystalle erhalten werden. Es ist dies, wie sich aus dem Nachfolgenden ergibt, reichlich 90% der theoretischen Ausbeute.

Die Ausbeute wäre noch besser, wenn die Substanz nicht in Wasser ein wenig löslich wäre, so daß ein Teil in die Waschwässer übergeht. In Alkohol und Äther ist sie sehr leicht, in Ligroin ziemlich schwer löslich. Sie hat saure Eigenschaften, rötet Lackmus energisch und bildet mit Basen aller Art krystallisierbare Salze. Im reinen Zustande schmilzt sie bei  $120^{\circ}$  unter Gelbfärbung und starker

Gasentwicklung; im trocknen Zustande im Glasröhrchen erhitzt, verpufft sie sehr lebhaft und mit Flammerscheinung; dagegen scheint sie durch Stoß und Schlag nicht zu explodieren.

Obleich die Substanz im reinen Zustande vollkommen haltbar ist, habe ich sie doch längere Zeit für sehr zersetzlich gehalten. Es liegt dies daran, daß die Substanz die merkwürdige Eigenschaft hat, Diazoniumsalze jeder Art aus ihren wäßrigen Lösungen zu absorbieren und hartnäckig festzuhalten. Da nun keine starke Salpetersäure völlig frei von salpetriger Säure ist, so entsteht schon bei der Darstellung der Substanz stets eine geringe Menge der vom Dichlorpitanilin sich ableitenden, oben beschriebenen Diazoniumverbindung, welche infolge ihrer eigenen Zersetzlichkeit auch die Zersetzung des neuen Körpers herbeiführt, wobei derselbe sich unter Braunfärbung in eine unerquickliche Schmiere verwandelt.

Zur Reinherstellung wurde das nachfolgende Verfahren als sehr geeignet befunden. Die frisch bereitete Substanz wird mit einem Viertel ihres Gewichtes an Natriumcarbonat gemischt und mit wenig heißem Wasser übergossen. Es wird dann etwas gute Blutkohle zugesetzt und nach einigem Erhitzen auf dem Wasserbade filtriert. Durch das Alkali und die längere Erwärmung wird die vorhandene Diazoniumverbindung zerstört. Zu dem heißen Filtrat fügt man nun das gleiche Volumen gesättigter Kochsalzlösung. Beim Erkalten krystallisiert das Natriumsalz, welches nach dem Abfiltrieren mit 15-prozentiger Kochsalzlösung, in welcher es nahezu unlöslich ist, ausgewaschen wird. Es wird dann aus absolutem Alkohol, wenn nötig unter nochmaligem Zusatz von Blutkohle, umkrystalliert. Auf solche Weise erhält man es in schneeweißen, in Wasser mit ganz blaßgelber Farbe leicht löslichen Krystallen, welche unveränderlich sind und aus deren wäßriger Lösung durch Zusatz von Salzsäure auch die freie Säure in haltbaren, weißen Krystallen vom Schmp.  $120^{\circ}$  abgeschieden werden kann.

Diese Säure ist Dichlor-*p*-nitrophenyl-nitramin, ein Abkömmling der von Bamberger erforschten Diazobenzolsäure. Es wird dies sowohl durch die Reaktionen der Substanz bewiesen, wie auch die Analyse die entsprechenden Werte ergibt.

0.1850 g der freien Säure lieferten 0.2096 g AgCl.

$C_6H_3N_3O_4Cl_2$ . Ber. Cl 28.18. Gef. Cl 28.02.

Das Natriumsalz enthält, in der beschriebenen Weise bereitet und dann nochmals aus Wasser umkrystallisiert, 2 Mol. Wasser, welche bei  $105^{\circ}$  entweichen:

0.4474 g Sbst. (exsiccator-trocken) verloren bei  $105^{\circ}$  0.0521 g. – 0.3137 g Sbst. (exsiccator-trocken): 0.0720 g  $Na_2SO_4$ .

$C_6H_2N_3O_4Cl_2Na + 2H_2O$ . Ber.  $H_2O$  11.61, Na 7.41.  
Gef. » 11.64, » 7.44.

0.3953 g Sbst. (bei  $105^\circ$  getrocknet): 0.1024 g  $Na_2SO_4$ . — 0.1367 g Sbst. (bei  $105^\circ$  getrocknet): 0.1460 g AgCl. — 0.1381 g Sbst (bei  $105^\circ$  getrocknet): 0.1464 g AgCl.

$C_6H_2N_3O_4Cl_2Na$ . Ber. Na 8.39, Cl 25.91.  
Gef. » 8.40, » 26.40, 26.21.

Die Bildung einer Nitraminsäure durch direkte Nitrierung einer primären Aminbase mit überschüssiger Salpetersäure hatte zu der Zeit, als ich diese Reaktion zuerst beobachtete, etwas Überraschendes. Denn wenn auch Bamberger, der Entdecker des typischen Repräsentanten dieser Körperklasse, schon gezeigt hat, daß die Diazobenzolsäure sich u. a. auch durch Einwirkung von  $N_2O_5$  auf eine ätherische Lösung von Anilin herstellen läßt, so hat er doch auch andererseits bewiesen, daß die in die Aminogruppe eingetretene Nitrogruppe unter dem Einfluß starker Mineralsäuren sofort auswandert und in den Benzolkern, mit Vorliebe in die Orthostellung, sich begibt. Der Umstand, daß im Dichlornitranilin die beiden Orthostellungen bereits durch Chloratome besetzt sind, macht das von dieser Base sich ableitende Nitramin beständig auch bei Gegenwart überschüssiger starker Salpetersäure.

R. Scholl lehrte <sup>1)</sup> bei den Aminoderivaten des Anthrachinons zuerst die direkte Nitrierbarkeit der Aminogruppe primärer Basen kennen. Seitdem sind noch weitere Fälle dieser Art bekannt geworden, und ich selbst habe vor kurzem in Gemeinschaft mit E. Witte gezeigt, daß sogar das Pikramid noch eine vierte Nitrogruppe aufzunehmen und eine Nitraminsäure zu liefern vermag <sup>2)</sup>.

Andererseits hat Bamberger darauf hingewiesen <sup>3)</sup>, daß die Nitramine sich genau ebenso wie die primären Aminbasen selbst durch die Einwirkung von salpetriger Säure diazotieren lassen. Dies legt die Frage nahe, ob nicht bei meiner oben beschriebenen Diazotierungsmethode stets intermediär zunächst das Nitramin sich bildet, welches erst nachträglich in die Diazoniumverbindung übergeht. Aber dies halte ich für wenig wahrscheinlich; denn wäre es der Fall, so müßte auch das Pikramid, welches ja zur Erzeugung eines Nitramins befähigt ist, über dasselbe hinweg in ein Trinitrophenyldiazoniumnitrat sich überführen lassen, was mir aber in keiner Weise hat gelingen wollen.

<sup>1)</sup> R. Scholl, diese Berichte **37**, 4428 [1904].

<sup>2)</sup> O. N. Witt und Erhard Witte, diese Berichte **41**, 3094 [1908].

<sup>3)</sup> E. Bamberger, diese Berichte **30**, 1248 [1897].

Das Dichlornitrophenyl-nitramin dürfte im freien Zustande, ebenso wie das typische Phenylnitramin, für welches Hantzsch und Dollfus dies nachgewiesen haben<sup>1)</sup>, die Konstitution einer Pseudosäure besitzen und erst bei Gegenwart von Wasser die intramolekulare Umlagerung erleiden, welche es zu einer wirklichen Säure macht. Als solche zeigt es einige Reaktionen, welche bemerkenswert sind und vielleicht Verwendung finden können.

Fast alle Metallsalze dieser Säure sind sehr leicht löslich, auch diejenigen der Schwermetalle und der Metalle der Cerit- und Ytteritgruppe. Dagegen liefert sie ein unlösliches Thoriumsalz und erinnert in dieser Hinsicht an das Verhalten der Stickstoffwasserstoffsäure. Dieses Salz könnte vielleicht in der analytischen Chemie zur Abscheidung und Bestimmung des Thoriums Verwendung finden.

Auch mit den meisten organischen Basen bildet die Dichlornitrophenyl-nitraminsäure leichtlösliche Salze, von denen vielleicht das Pyridinsalz eine Ausnahme macht, insofern es nur in heißem Wasser leichtlöslich ist, beim Erkalten der Lösung aber in schönen Krystallen sich abscheidet. Mit allen Diazoniumbasen aber bildet die Dichlornitrophenyl-nitraminsäure unlösliche Niederschläge. Die Tendenz zur Bildung dieser unlöslichen Salze ist so groß, daß ihre Ausscheidung auch bei Gegenwart freier Mineralsäure erfolgt. Gerade deshalb wird auch die bei der Herstellung der Dichlornitrophenyl-nitraminsäure in geringer Menge nebenher enstehende Diazoniumverbindung von den sich ausscheidenden Krystallen mit niedergerissen und auf das hartnäckigste festgehalten.

Es ist mir nicht gelungen, das Dichlornitrophenyl-nitramin zu einem Hydrazin zu reduzieren. Sobald die benutzten Reduktionsmittel überhaupt einwirken, findet Abspaltung von Ammoniak statt, und das erhaltene Produkt ist das *symm.* Dichlor-*p*-phenylendiamin, wie es auch durch die Reduktion des Dichlornitranilins erhalten wird.

Die von Bamberger als allgemeine Eigenschaft der Nitramine erkannte Diazotierbarkeit habe ich auch an meinem Produkt beobachten können; doch hält es schwer, diejenigen Versuchsbedingungen zu finden, bei welchen die Umwandlung des Nitramins in die Diazoniumverbindung sich glatt und vollständig vollzieht.

Technisch-chemisches Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule zu Berlin.

---

<sup>1)</sup> Hantzsch und Dollfus, diese Berichte **35**, 226 [1902].