

16. Oskar Baudisch, A. E. Pistor und B. Silberblatt:
Über innere Metallkomplexsalze.

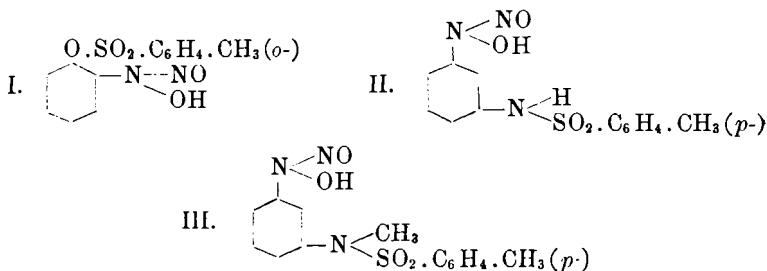
III. Mitteilung über Nitroso-arylhydroxylamine.

(Eingegangen am 1. Dezember 1915.)

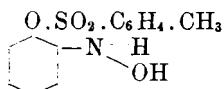
In der ersten Mitteilung über Nitroso-arylhydroxylamine wurde dargelegt, in welcher Weise Seitenketten auf die komplexbildende $-N<^{\text{NO}}_{\text{OH}}$ -Gruppe von Einfluß sein können.

Im Folgenden werden nun die Darstellungsmethoden und Eigenschaften einiger substituierter Nitroso-phenylhydroxylamine, denen die Eigenschaft zukommt, fast mit allen Metallen typische innere Komplexsalze zu geben, beschrieben und analysiert:

o-Toluolsulfonsäure-(*o*-[nitroso-hydroxylamino]-phenyl)-ester (I), *p*-Toluolsulfuryl-*m*-amino-nitroso-phenylhydroxylamin (II), *p*-Toluolsulfuryl-*N*-Methyl-*m*-amino-nitroso-phenylhydroxylamin (III).



Als Ausgangsmaterial zur Darstellung der Verbindung I dient das *o*-Nitro-phenol, welches zunächst mit *o*-Toluolsulfochlorid verestert wird. Der Nitroester wird hierauf mit Schwefelwasserstoff und Ammoniak nach der Methode von Willstätter und Kubli zu dem entsprechenden Hydroxylamin reduziert:



welches in silberglänzenden Nadelchen krystallisiert und bei 64° schmilzt. Hierauf wird in absolut ätherischer Lösung das Hydroxylamin in Gegenwart von Ammoniakgas mit Amylnitrit in das Ammoniumsalz des *o*-Toluolsulfonsäure-(*o*-[nitroso-hydroxylamino]-phenyl)-esters umgewandelt.

Das Ammoniumsalz krystallisiert in schneeweissen Nadeln vom Schmp. 118—122°. Es ist in Wasser leicht löslich und dient wieder als Ausgangsmaterial zur Darstellung der Metallsalze.

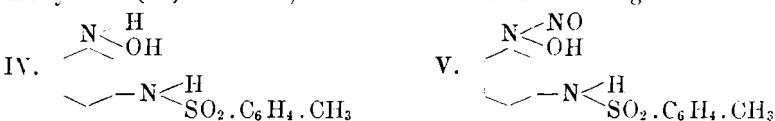
Im experimentellen Teil sind die Salze der folgenden Metalle beschrieben und analysiert:

Cu, Pb, Co, Ni, Nd, La, Pr, Er, Y, Th, Mg.

Sie zeichnen sich durch vollkommene Unlöslichkeit in Wasser aus, sind dagegen in fast allen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich.

Die entsprechenden Salze des *p*-Toluolsulfonsäure-(*o*-[nitrosohydroxylamino]-phenyl)-esters unterscheiden sich von ihnen nur durch geringe Löslichkeitsunterschiede. Besonderes Interesse beanspruchen auch hier die Salze der seltenen Erden.

Zur Darstellung der Verbindung II wird *m*-Nitranilin zunächst mit *p*-Toluolsulfochlorid verestert. Der Ester ist ein fast weißes Pulver vom Schmp. 139°. Durch Reduktion mit Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Ammoniak wird er zu dem entsprechenden Hydroxylamin (IV) reduziert, welches bei dieser Darstellungsmethode so-



fort chemisch rein in weißen Blättchen erhalten wird.

Diese löst man in Chloroform, leitet unter guter Kühlung trocknes Ammoniakgas ein und setzt Amylnitrit hinzu.

Das Ammoniumsalz des *p*-Toluolsulfuryl-*m* amino-nitroso-phenyl-hydroxylamins scheidet sich zuerst als gelbliches Öl ab, welches durch wiederholte Behandlung mit absolutem Alkohol und Äther zu einer weißen Masse erstarrt, Schmp. 165°. In Wasser und Alkohol sehr leicht löslich.

Die freie Säure (V) wird durch vorsichtiges Übersäuern einer wäßrigen Ammoniumsalzlösung mit Metaphosphorsäure erhalten. Aus Äther fast weiße Krystallchen vom Schmp. 112°. Sehr unbeständig, zersetzt sich unter Gelbfärbung.

Im experimentellen Teil sind die Salze des Eisens, Kupfers, Nickels und Kobalts näher beschrieben und analysiert.

Durch Reagensglasversuche wurde festgestellt, daß auch diese Verbindung mit fast allen Metallen typische innere Metallkomplex-salze bildet.

Um zur Verbindung III zu gelangen, wird das früher beschriebene *p*-Toluolsulfuryl-*m*-nitranilin mit Dimethylsulfat methyliert.

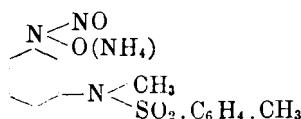
Das *p*-Toluolsulfuryl-*N*-methyl-*m*-nitranilin krystallisiert aus Alkohol in dünnen weißen Nadeln vom Schmp. 111°.

Durch Reduktion mit Schwefelwasserstoff und Ammoniak gewinnt man das entsprechende Hydroxylamin als weißes mikrokristallinisches Pulver vom Schmp. 112—116°.

Aus absolutem Äther mit Petroläther umgefällt, weiße Kryställchen vom Schmp. 119°.

Durch Nitrosieren mit Amylnitrit in absolut ätherischer Lösung in Gegenwart von Ammoniak erhält man das Ammoniumsalz des *p*-Toluolsulfuryl-*N*-methyl-*m*-amino-nitroso-phenylhydroxylamins in fast weißen Kryställchen vom Zersetzungspunkt 134—148°.

Aus warmem Alkohol ziemlich große, gelbstichig weiße Nadeln vom gleichen Zersetzungspunkt wie das Rohprodukt:



Daraus wurden die Salze der folgenden Metalle hergestellt und analysiert:

Pb, Ni, Co, Cr, Y und Al.

Alle inneren Metallkomplexsalze dieser Reihe gleichen fast vollkommen den Salzen der vorhergehenden. Eigenschaften und Löslichkeitsverhältnisse werden im experimentellen Teil näher ausgeführt.

Experimenteller Teil.

o-Toluolsulfonsäure-(*o*-nitro-phenyl)-ester.

1 Mol. (7 g) *o*-Nitro-phenol wurde in ungefähr 400 ccm absolutem Alkohol gelöst, sodann mit 1 Mol. Natriumäthylat (2 g) versetzt.

Hierzu wurde nun 1 Mol. (10 g) *o*-Toluolsulfochlorid gegeben und das Gemisch auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis die rote Farbe in Gelb umschlug, was ungefähr nach einer Stunde der Fall war.

Der in der Wärme sich bildende Nitrophenylester löst sich in heißem Alkohol, während sich NaCl als Niederschlag abscheidet. Es wurde heiß filtriert, die beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle abgenutscht, mit kaltem Wasser gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert.

Weiß glänzende Blättchen vom Schmp. 131—134°.

0.2108 g Sbst.: 0.4108 g CO₂, 0.0790 g H₂O. — 0.0969 g Sbst.: 4.6 ccm N (22°, 731 mm).

Ber. C 53.24, H 3.75, N 4.77.

Gef. • 53.13, » 4.19, • 5.14.

o-Toluolsulfonsäure-(*o*-hydroxylamino-phenyl)-ester.

5 g Nitrophenylester, feinst gepulvert, werden in ca. 700 ccm gewöhnlichem Alkohol suspendiert, sodann ein sehr starker Ammoniakstrom aus der Bombe durchgeleitet, des öfteren geschüttelt und schließlich einige Zeit auf

dem Wasserbad erhitzt. In die Lösung wird nun ein kräftiger Schwefelwasserstoffstrom eingeleitet. Nach etwa einer halben Stunde beginnt die Lösung tiefbraun zu werden, worauf man den Kolben in eine Eis-Kochsalz-Mischung stellt und nun weiter Schwefelwasserstoff durchleitet, bis die Lösung vollständig mit Schwefelammonium-Krystallen durchsetzt ist, was ungefähr in 3—4 Stunden der Fall ist. Der Kolben bleibt dann noch mindestens 24 Stunden im Eisschrank stehen.

Man filtriert hierauf vom Ammoniumsulfid ab, gießt das Filtrat in sehr viel eisgekühltes destilliertes Wasser (ca. 5—6 l) und läßt zwei Tage, besser noch länger, im Eisschrank stehen. Es scheidet sich das Hydroxylamin in silberglänzenden Nadelchen ab, die abgesaugt und mit kaltem Wasser so lange gewaschen werden, bis keine Schwefelwasserstoff-Reaktion mehr stattfindet. Schmp. 64°.

Zur Prüfung auf Hydroxylamin wurde eine kleine Menge in Äther gelöst, verdünnte Kaliumnitritlösung zugegeben, sodann mit Eisenchloridlösung durchgeschüttelt; der Äther färbt sich bei Anwesenheit von Hydroxylamin tiefrot.

In Alkohol und Äther sehr leicht löslich, ebenso in Benzol und Essigäther, dagegen sowohl in kaltem wie auch erwärmtem Ligroin unlöslich.

Zur Reindarstellung wurde aus Essigäther oder Benzol mit hochsiedendem Ligroin umgefällt.

Aus Schwefelkohlenstoff oder Tetrachlorkohlenstoff krystallisiert das Hydroxylamin in Prismen. Schmp. 61°.

0.2544 g Sbst.: 0.5199 g CO₂, 0.1044 g H₂O. — 0.1335 g Sbst.: 6 ccm N (19°, 722 mm).

Ber. C 55.91, H 4.66, N 5.01.

Gef. » 55.73, » 4.55, » 4.88.

Ammoniumsalz des *o*-Toluolsulfonsäure-(*o*-[nitroso-hydroxylamino]-phenyl)-esters.

Das trockne, gepulverte Hydroxylamin wird in Benzol oder besser in absolutem Äther gelöst und in diese Lösung trocknes Ammoniakgas im Überschuß eingeleitet. Hierauf wird unter andauerndem Rühren ungefähr die theoretische Menge Amylnitrit zugegeben, wodurch das Ammoniumsalz voluminös ausfällt. Nun läßt man noch einige Zeit, etwa 15—20 Minuten, stehen. Hierauf nutsche man ab und wäscht den Niederschlag mit absolutem Alkohol. Das Ammoniumsalz krystallisiert in rein weißen Nadeln, doch tritt an der Luft schon nach einiger Zeit Braufärbung, d. h. Zersetzung ein. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 118—122° (Blasenbildung und Bräunung).

Das Ammoniumsalz ist in destilliertem Wasser mit schwach gelber Farbe leicht löslich. Ein Teil dieser Lösung in gewöhnliches

Leitungswasser gegossen, bewirkt sofort einen voluminösen weißen Niederschlag.

Das Ammoniumsalz ist in sehr wenig kaltem Alkohol löslich mit gelblicher Farbe. Äther fällt es aus diesen Lösungen in Form schneeweißer Nadeln vom Schmp. 118—122°.

In einer Ammoniak-Atmosphäre ist es lange Zeit unzersetzt haltbar.

0.1146 g Sbst.: 13.5 ccm N (20°, 724 mm).

Ber. N 12.92. Gef. N 12.75.

Kupfersalz des *o*-Toluolsulfonsäure-(*o*-[nitroso-hydroxylamino]-phenyl)-esters.

Das vollständig trockne Ammoniumsalz wurde in ungefähr 50 ccm Eiswasser gelöst, welches vorher mit 20 Tropfen $\frac{1}{10}n$ · HCl angesäuert wurde und mit der theoretischen Menge in Wasser gelöstem Kupfernitrat gefällt.

Das Kupfersalz schied sich in graublauen Flocken apts. Einige Zeit wurde stehen gelassen, dann abgenutscht und mit kaltem Wasser gründlich gewaschen, sodann auf eine Tonplatte gegeben und im Vakuumexsiccator über Ca Cl₂ getrocknet.

Umfällen aus Benzol mit niedrig siedendem Ligroin.

0.2034 g Sbst.: 0.3449 g CO₂, 0.0593 g H₂O. — 0.1152 g Sbst.: 8.6 ccm N (21°, 725 mm).

Ber. C 46.15, H 3.25, N 8.27.
Gef. » 46.24, » 3.32, » 8.07.

Bleisalz.

0.5 g in 40 ccm destilliertem Wasser gelöstem Ammoniumsalz werden in eine mit Salzsäure angesäuerte Lösung von 0.25 g Bleinitrat in wenig destilliertem Wasser einfließen gelassen. Das in weißen Flocken ausfallende Bleisalz wird nach dem Absaugen und Waschen aus heißem Benzol umkristallisiert. Weiße, drusenförmige Nadelbüschel.

0.0972 g Sbst.: 0.1361 g CO₂, 0.025 g H₂O. — 0.1121 g Sbst.: 6.9 ccm N (20°, 729 mm).

Ber. C 38.00, H 2.68, N 6.82.
Gef. » 38.19, » 2.87, » 6.71.

Kobaltsalz.

Das Ammoniumsalz wurde im Überschuß zu einer Kobaltnitrat-Lösung hinzugegeben. Um zu Krystallen zu gelangen, löst man das rötlich-weiße Pulver in Essigäther, gibt Ligroin zu der warmen Lösung und läßt ganz langsam erkalten.

In heißem absolutem Äther mit grüner Farbe löslich. Sehr leicht löslich in Benzol, Essigäther, Amylacetat und Chloroform.

0.1107 g Sbst.: 8.4 ccm N (22°, 730 mm). — 0.1370 g Sbst.: 0.031 g Co SO₄.

Ber. N 8.32, Co 8.75.

Gef. » 8.21, » 8.65.

Nickelsalz.

2 g Ammoniumsalz in 40 ccm Wasser, unter Kühlung mit 0.5 g Nickel-nitrat enthaltender, wäßriger, mit Salzsäure angesäuerte Lösung, gefällt.

Umfällen aus Essigäther mit Petroläther, grünlich-weiße Krystallchen.

Sehr leicht löslich in Chloroform, Aceton, schwer löslich in Xylol und Benzol. unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und Äther. (Unterschied vom Kobaltsalz.)

0.1113 g Sbst.: 8.7 ccm N (19°, 726 mm). — 0.2430 g Sbst.: 0.0266 g NiO.

Ber. N 8.32, Ni 8.72.

Gef. » 8.53, » 8.60.

Neodymsalz.

In eine Lösung von 1.5 g Ammoniumsalz in 50 ccm Wasser wird eine solche von 0.4 g Neodym-ammoniumnitrat in wenig Wasser ziemlich schnell eingerührt.

Das Neodymsalz scheidet sich in voluminösen, hellblau gefärbten Flocken aus, die mit heißem Wasser gewaschen und dann abgesaugt werden. In Chloroform, Essigäther und Aceton kalt spielend löslich. In Benzol, Toluol und Amylacetat nur warm löslich. Aus heißem Benzol umkristallisiert.

Das Rohprodukt gab die gleichen Analysenwerte wie das aus Benzol umkristallisierte Salz.

0.1176 g Sbst.: 8.5 ccm N (22°, 725 mm). — 0.1311 g Sbst.: 0.0347 g Nd₂(SO₄)₃.

Ber. N 7.88, Nd 13.55.

Gef. » 7.76, » 13.24.

Lanthansalz.

Man läßt am zweckmäßigsten die Ammoniumsalz-Lösung (2 g in 20 ccm Wasser) in dünnem Strahl unter Eiskühlung in die Lanthan-ammonium-nitrat-Lösung (0.5 g) einfließen. Man wäscht die ausgeschiedenen weißen Flocken mit kaltem Wasser. Das schneeweisse Salz bräunt sich an der Luft oberflächlich.

In Methylalkohol, Essigäther und Aceton schon in der Kälte löslich. In Alkohol, Xylol und Amylacetat erst beim Erwärmen. Umfällen aus Methylalkohol mit Ligroin.

0.1189 g Sbst.: 8.4 ccm N (18°, 730 mm). — 0.1219 g Sbst.: 0.0319 g La₂(SO₄)₃.

Ber. N 7.92, La 13.11.

Gef. » 7.79, » 12.85.

Praseodymsalz.

Eine wäßrige Ammoniumsalz-Lösung (2 g in 20 ccm Wasser) wird mit einer solchen von 0.5 g Praseodym-ammonium-nitrat in wenig Wasser zusammen gegossen.

Das gewaschene und getrocknete Salz ist weiß mit einem Stich ins Grün-gelbe gefärbt.

Die Löslichkeitsverhältnisse in organischen Solvenzien stimmen mit denen des Lanthansalzes fast vollkommen überein. Aus heißem Benzol umkristallisiert.

0.1048 g Sbst.: 7.5 ccm N (20° , 725 mm). — 0.1214 g Sbst.: 0.0843 g $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3$.

Ber. N 8.01, Pr 13.24.

Gef. » 7.91, » 13.94.

Erbiumsalz.

0.4 g Ammoniumsalz in 40 ccm destilliertem Wasser werden unter Kühlung mit einer wäßrigen Erbiumnitrat-Lösung (0.2 g in 30 ccm H_2O) versetzt. Der flockige weiße Niederschlag wird bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen. Durch Lösen in Chloroform und Fällen mit niedrig siedendem Ligroin gewinnt man das reine Salz.

In fast allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

0.1442 g Sbst.: 9.7 ccm N (18° , 725 mm). — 0.0772 g Sbst.: 0.0138 g Er_2O_3 .

Ber. N 7.72, Er 15.63.

Gef. » 7.53, » 15.35.

Yttriumsalz.

1.5 g Ammoniumsalz werden in schwach angesäuerter Lösung unter Kühlung mit einer wäßrigen Yttriumnitrat-Lösung (0.3 g in 20 ccm) versetzt. Das Salz fällt in weißen Flocken aus. Umfällen aus Benzol mit Ligroin.

Das reine Salz in fast allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

0.1827 g Sbst.: 13.4 ccm N (18° , 723 mm). — 0.2040 g Sbst.: 0.0486 g $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3$.

Ber. N 8.32, Y 8.9.

Gef. » 8.18, » 9.1.

Thoriumsalz.

Äquimolekulare Mengen von Ammoniumsalz und Thoriumnitrat werden in wäßriger Lösung unter Eiskühlung vereinigt.

Das Thoriumsalz scheidet sich in schneeweissen Flocken aus, welche nach dem Waschen und Trocknen aus Benzol mit niedrig siedendem Ligroin umgefällt werden.

Das reine Salz ist in fast allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

0.1534 g Sbst.: 10.5 ccm N (18° , 722 mm). — 0.0846 g Sbst.: 0.0244 g $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$.

Ber. N 7.67, Th 15.88.

Gef. » 7.68, » 15.78.

Magnesiumsalz.

Äquimolekulare Mengen von Ammoniumsalz und Magnesiumchlorid werden unter Kühlung in wäßriger Lösung vereinigt.

Das Magnesiumsalz fällt in weißen Flocken aus. Umfällen aus Chloroform mit Ligroin. Das reine schneeweisse Salz wird an der Luft nach einiger Zeit gelb.

Es ist wieder in fast allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

0.1460 g Sbst.: 11.5 ccm N (18°, 724 mm).

Ber. N 8.77. Gef. N 8.80.

p-Toluolsulfuryl-*m*-nitranilin.

6.9 g *m*-Nitranilin werden in 800 ccm heißem Wasser gelöst, mit 9.5 g *p*-Toluolsulfochlorid und 2.5 g festem Natrium-acetat versetzt. Das Gauze wird unter öfterem Umschütteln 3 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Der gebildete gelbliche Niederschlag wird abgesaugt, mit heißem Wasser gewaschen und aus 200 ccm 50-prozentiger Essigsäure umkristallisiert. Ausbeute 10—12 g. Schmp. 138—140°. Löslich in Alkali, Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform und heißer Essigsäure.

Aus Alkohol mit Wasser umgefällt, fast weiße Nadelchen. Schmp. 139°.

0.106 g Sbst.: 9.6 ccm N (23°, 728 mm).

Ber. N 9.6. Gef. N 9.7.

p-Toluolsulfuryl-*m*-amino-phenylhydroxylamin.

10 g *p*-Toluolsulfuryl-*m*-nitranilin werden in 550 ccm 96-prozentigem Alkohol gelöst, zuerst Ammoniak, dann Schwefelwasserstoff in starkem Strom eingeleitet. Man stellt hierauf in eine Eis-Kochsalz-Mischung und leitet weiter solange die beiden Gase ein, bis das Gefäß mit Ammoniumsulfid-Kristallen durchsetzt ist. Nach 48-stündigem Stehen im Eisschrank gießt man das Ganze in kaltes destilliertes Wasser, wobei das Hydroxylamin in weißen Blättchen austäßt.

Es löst sich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

0.1222 g Sbst.: 11.3 ccm N (18°, 722 mm).

Ber. N 10.07. Gef. N 10.31.

p-Toluolsulfuryl-*m*-amino-nitroso-phenylhydroxylamin-Ammonium.

Das Hydroxylamin (s. oben) wird in Chloroform gelöst und unter sehr guter Kühlung trocknes Ammoniakgas in schwachem Strom eingeleitet. Auf Zusatz von Amylnitrit (1 Mol) scheidet sich zuerst ein gelbstichiges Öl ab, welches mit viel absolutem Äther und wenig absolutem Alkohol schließlich zur Krystallisation gebracht werden kann.

Schmp. 165° (unter Zersetzung).

In Wasser und Alkohol leicht löslich, in Äther unlöslich.

0.1138 g Sbst.: 17.8 ccm N (17°, 720 mm).

Ber. N 17.44. Gef. N 17.29.

p-Toluolsulfuryl-*m*-amino-nitroso-phenylhydroxylamin.

Das frisch bereitete Ammoniumsalz wird in wäßriger Lösung unter sehr guter Eiskühlung in Gegenwart von Äther mit Metaphosphorsäure angesäuert. Die freie Säure löst sich sofort in dem Äther und kann durch rasches Verdunsten desselben in fast weißen Schuppen vom Schmp. 109—111° gewonnen werden.

Unlöslich in Wasser, in den meisten organischen Solvenzien leicht löslich. An der Luft wird die freie Säure unter Zersetzung rasch braun.

0.1014 g Sbst.: 12.4 ccm N (17°, 730 mm).

Ber. N 13.66. Gef. N 13.84.

Eisensalz.

Beim Füllen einer wäßrigen Ammoniumsalzlösung mit Eisenchlorid unter Eiskühlung erhält man das Eisensalz in rötbraunen Flocken, die aus Essigäther mit Petroläther umgefällt werden.

In den meisten organischen Lösungsmitteln, außer Ligroin, leicht löslich.

0.1207 g Sbst.: 14.0 ccm N (17°, 721 mm). — 0.0504 g Sbst.: 0.0042 g Fe₂O₃.

Ber. N 12.93, Fe 5.74.

Gef. » 12.95, • 5.83.

Kupfersalz.

Man versetzt eine Ammoniumsalzlösung mit Kupferacetat und fällt das in hellblauen Flocken ausgefallene Salz aus Essigäther mit Petroläther um.

Das hellblaue reine Kupfersalz löst sich in organischen Lösungsmitteln bedeutend schwerer wie das Eisensalz. In Wasser ist es vollkommen unlöslich.

In Äthyl- und Methylalkohol löst es sich in der Wärme vollkommen und kann aus diesen Lösungen mit Petroläther gefällt werden.

0.1284 g Sbst.: 14.2 ccm N (19°, 718 mm). — 0.0972 g Sbst.: 0.0115 g CuO.

Ber. N 12.44, Cu 9.33.

Gef. » 12.21, • 9.45.

Kobaltsalz.

Man läßt in der Kälte Kobaltnitratlösung in die Ammoniumsalzlösung einfließen. Das Kobaltsalz scheidet sich in hellrosa Flocken aus. Aus Essigäther mit Petroläther umgefällt.

In den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

0.0789 g Sbst.: 9.1 ccm N (20°, 719 mm). — 0.1546 g Sbst.: 0.0360 g
CoSO₄.

Ber. N 12.52, Co 8.79.

Gef. » 12.71, » 8.85.

Nickelsalz.

Man vermischt die auf 0° abgekühlte Ammoniumsalzlösung mit einer eiskalten Nickelnitratlösung und fällt die ausgeschiedenen hellgrünen Flocken aus Essigäther mit Petroläther um.

Unlöslich in Wasser, löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln.

0.1334 g Sbst.: 15.0 ccm N (19°, 718 mm). — 0.0783 g Sbst.: 0.018 g NiSO₄.

Ber. N 12.51, Ni 8.79.

Gef. » 12.42, » 8.75.

p-Toluolsulfuryl-*N*-methyl-*m*-nitranilin.

5 g Nitroester (s. oben) wurden in wenig 20-prozentiger Natronlauge gelöst und das Ganze mit 10 g Dimethylsulfat kräftig geschüttelt. Während die vorher braune Lösung in Gelb umschlug, fiel ein weißer Niederschlag aus. Es wurden von neuem 5 ccm 20-prozentiger Natronlauge und 3 g Dimethylsulfat zugesetzt und auf dem Wasserbade auf 40—50° erwärmt, bis das Gemisch auf Zusatz von Alkali nicht mehr gelb wurde. Hierauf wurde mit 20 ccm Natronlauge versetzt und am Wasserbade solange erhitzt, bis alles überschüssige Dimethylsulfat zerstört war.

Der abgesaugte Niederschlag wurde mit heißem Wasser bis zu neutraler Reaktion des Waschwassers gewaschen und dann aus heißem Alkohol umkristallisiert. Dünne weiße Nadeln. Schmp. 111°.

p-Toluolsulfuryl-*N*-methyl-*m*-amino-phenylhydroxylamin.

5 g *p*-Toluolsulfuryl-*N*-methyl-*m*-nitranilin werden in 500 ccm Alkohol durch Einleiten eines kräftigen Ammoniakstromes in Lösung gebracht und hierauf Schwefelwasserstoff in sehr starkem Strom ca. $\frac{3}{4}$ Stunden hindurchgeleitet.

Hierauf wird das Ganze in eine Eis-Kochsalz-Mischung gestellt und weiter solange Schwefelwasserstoff durchgeleitet, bis die Lösung mit Ammoniumsulfid-Kristallen durchsetzt ist.

Man lässt nun 24 Stunden im Eisschrank stehen, gießt dann in 3 l gesättigte Kochsalzlösung und saugt hierauf das ausgeschiedene schneeweisse Hydroxylamin ab. Schmp. 112—116°.

Aus Äther mit Petroläther umgefällt. Aus heißem Benzol weiße Nadeln. Schmp. 119°.

0.1347 g Sbst.: 0.2847 g CO₂, 0.0663 g H₂O. — 0.1285 g Sbst.: 11.2 ccm N (16°, 724 mm).

Ber. C 57.6, H 5.4, N 9.59.

Gef. » 58.2, » 5.5, » 9.62.

p-Toluolsulfuryl-N-methyl-m-amino-nitroso-phenylhydroxylamin-Ammonium.

In die absolut ätherische Lösung des Hydroxylamins wurde trocknes Ammoniakgas eingeleitet und hierauf frisch destilliertes Amylnitrit zugegeben.

Das nitrierte Produkt krystallisiert nach und nach an den Gefäßwänden aus. Durch Abgießen der Lösung und Abschwemmen der Krystalle mit absolutem Äther erhält man das Ammoniumsalz als weißes Pulver mit bräunlichem Stich. Umfallen aus warmem Alkohol mit absolutem Äther, schneeweisse Krystalle, die an der Luft und am Licht sehr unbeständig sind. In Aceton und Chloroform unlöslich. Zersetzungspunkt bei 134—148°.

0.1148 g Sbst.: 17.2 ccm N (18°, 726 mm).

Ber. N 16.56. Gef. N 16.43.

Bleisalz.

3 g in destilliertem Wasser gelöstes Ammoniumsalz werden mit 1.4 g in stark verdünnter Salzsäure gelöstem Bleinitrat zusammengebracht und das in weißen Flocken ausfallende Bleisalz dekantiert, gewaschen und abgesaugt. Umfallen aus Essigäther mit Ligroin. In Benzol schwer, in Chloroform leicht löslich.

0.1231 g Sbst.: 11.2 ccm N (23°, 728 mm). — 0.0995 g Sbst.: 0.0352 g PbSO₄.

Ber. N 9.91, Pb 24.35.

Gef. » 9.76, » 24.16.

Nickelsalz.

3 g Ammoniumsalz werden in schwach salzsaurer Lösung mit 0.8 g in wenig Wasser gelösten Nickelnitrats zusammengebracht, das in grünlich-weißen Flocken ausfallende Nickelsalz abgesaugt und von der überschüssigen Säure durch Waschen mit Wasser befreit. Aus heißem Benzol umkrystallisiert. Ganz schwach grünlich-weiße Krystallchen. Zersetzungspunkt 135°.

0.147 g Sbst.: 0.0154 g NiO.

Ber. Ni 8.43. Gef. Ni 8.22.

Kobaltsalz.

Es wurde in gleicher Weise wie beim Nickelsalz mit Kobaltnitrat gefällt. Der rötlich-graue Niederschlag muß sofort sorgfältig mit Wasser von der überschüssigen Säure befreit werden.

In Chloroform mit grünschillernder Farbe spielend leicht löslich. Fällt aus diesen Lösungen mit Ligroin fein krySTALLINisch.

In fast allen organischen SOLVENZien leicht löslich.

0.1177 Sbst.: 12.9 ccm N (19°, 721 mm). — 0.0842 g Sbst.: 0.0188 g CoSO₄.

Ber. N 12.01, Co 8.43.

Gef. » 11.88, » 8.49.

Chromsalz.

Äquimolekulare Mengen von Ammoniumsalz und Chromchlorid werden unter Kühlung in wäßriger Lösung vereinigt. Das hellgelbe Chromsalz lässt sich durch Umfällen aus Essigäther mit Petroläther leicht rein gewinnen.

In den meisten organischen Lösungsmitteln mit gelber Farbe leicht löslich.

0.1226 g Sbst.: 13.8 ccm N (17°, 718 mm).

Ber. N 12.45. Gef. N 12.52.

Yttriumsalz.

Die wäßrige Lösung des Ammoniumsalzes wird unter Eiskühlung mit einer wäßrigen Lösung von Yttriumnitrat gefällt.

Der schneeweisse flockige Niederschlag lässt sich durch Umfällen aus Essigäther mit Petroläther reinigen.

Das reine Yttriumsalz ist beim Erwärmen in fast allen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich.

0.1062 g Sbst.: 11.3 ccm N (18°, 721 mm). — 0.0658 g Sbst.: 0.0146 g Y₂(SO₄)₃.

Ber. N 12.01, Y 8.48.

Gef. » 11.84, » 8.47.

Aluminiumsalz.

Die eiskalte wäßrige Lösung des Ammoniumsalzes wird mit einer solchen von Aluminiumchlorid in Eiswasser gefällt. Der flockige weiße Niederschlag wird nach dem Waschen und Trocknen durch Umfällen aus Essigäther mit Petroläther gereinigt.

Das Aluminiumsalz ist ebenfalls in fast allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

0.0716 g Sbst.: 8.4 ccm N (21°, 722 mm). — 0.1122 g Sbst.: 0.0603 g Al₂O₃.

Ber. N 12.76, Al 2.73.

Gef. » 12.96, » 2.86.