

50. Oskar Baudisch und Nikolaus Karzeff: Über innere Metallkomplexsalze. Über Nitroso-arylhydroxylamine. VI.

(Eingegangen am 30. Dezember 1916.)

Es erschien uns in Hinsicht auf unsere frühere Arbeit über *o*-Nitrosophenol¹⁾ von Interesse, den Einfluß von einer freien —OH- bzw. auch einer —O.SO₂.C₆H₄.CH₃-Gruppe in *para*-Stellung zur innerkomplexbildenden —N(NO).OH-Gruppe zu studieren. Zu diesem Zwecke wurde das Ammoniumsalz des *p*-Toluolsulfonsäure-(*p*-nitroso-hydroxylamino-phenyl)-esters, *p*-C₇H₇.SO₂.O.C₆H₄.N(NO).O.NH₄, dargestellt.

10 g *p*-Toluolsulfonsäure-*p*-nitrophenylester²⁾ werden in alkoholischer Lösung (450 ccm, 96%) bei 0° mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff reduziert. Nach 12-stündigem Stehen fällt man mit Wasser das Hydroxylamin aus. Umlösen aus Benzol mit Ligroin. Schneeweiße Kristalle vom Schmp. 104,3°. Ausbeute 94%.

0.3326 g Subst.: 15.9 ccn N (19°, 727 mm).

$$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{NS. Ber. N 5.02. Gef. N 5.23.}$$

10 g des reinen Hydroxylaminesters werden in absolut-ätherischer Lösung in Gegenwart von Ammoniakgas mit Amylnitrit gefällt. Der schneeweiße *p*-Toluolsulfonsäure-(*p*-nitrosohydroxylamin-ammonium-phenyl)-ester wird aus alkoholischer Ammoniak mit Äther ausgefällt. Weiße Krystalle vom Schmp. 132° (Vorbad 20°).

0.1928 g Sbst.: 23.1 ccm N (20°, 714 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}_3\text{S}$. Ber. N 12.93. Gef. N 12.79.

Durch Ansäuern der wäßrigen Lösung des Ammoniumsalzes erhält man die freie Säure in Form eines weißen Niederschlages, der aus heißem Ligroin in weißen Nadeln krystallisiert. Schmp. 84.²⁰ (Vorbad 65°).

0.1901 g Subst.: 16.2 ccm N (20°, 728 mm).

$$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{NS. Ber. N 9.11. Gef. N 9.23.}$$

p-Toluolsulfonsäure-[*p*-nitrosohydroxylamino-phenyl]-ester verhält sich ganz ähnlich der früher³⁾ beschriebenen *ortho*-Verbindung. Fast alle Metalle treten wieder unter Ringschluß in die Gruppe

$$\begin{array}{c} \text{—N—} \\ | \\ \text{N} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{—N—} \\ | \\ \text{N} \end{array}$$

ein und zeigen ein typisches Verhalten extremer innerer Komplexsalze. Immerhin ist ein recht bedeutender Unterschied zwischen der *para*- und der *ortho*-Verbindung darin zu verzeichnen, daß die meisten Fällungen mit der ersterwähnten Verbindung in überschüssiger Salz-

¹⁾ B. 45, 1164 [1912].

²⁾ B. 34, 2996 [1901].

3) l. c.

säure leicht löslich sind, was bei der *ortho*-Verbindung nicht der Fall ist. Das Eisensalz krystallisiert in feinen braunen Nadeln, das Kobaltsalz ist rötlichbraun, das Nickelsalz grünlichgelb gefärbt. Alle Salze sind in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

Zur Herstellung des Eisensalzes schüttelt man das Ammoniumsalz mit wäßriger Eisenchloridlösung und Essigäther. Die getrocknete, tiefrote essigätherische Lösung wird mit Benzol vermischt und dann Ligroin hinzugegeben. Das in braunen Flocken ausfallende Eisensalz wird aus Äther umkrystallisiert.

0.1360 g Sbst.: 10.4 ccm N (20°, 730 mm).

$C_{30}H_{32}O_{15}N_6S_3Fe$. Ber. N 8.52. Gef. N 8.34.

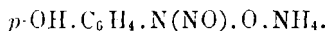
p-Toluolsulfonsäure-*[p*-hydroxylamino-phenyl]-ester (1 g) wird in essigätherischer Lösung (25 ccm) unter Zusatz von Natriumsulfat mit Silberoxyd (3 g) 40 Minuten lang geschüttelt. Nach dem Abdunsten des gelbgrün gefärbten Essigäthers erhält man weiße Nadeln der Nitrosoverbindung. Schmp. 143°.

0.1230 g Sbst.: 5.8 ccm N (18°, 734 mm).

$C_{13}H_{11}O_4NS$. Ber. N 5.06. Gef. N 5.23.

Der *p*-Toluolsulfonsäure-*[p*-nitroso-phenyl]-ester unterscheidet sich auffallend von der *ortho*-Verbindung, durch die beim letzteren auftretenden beiden festen polymeren Formen¹⁾.

Durch Verseifung des *p*-Toluolsäure-*[p*-nitrosohydroxylamino-phenyl]-esters mit Natronlauge gelangt man auf dem folgenden Wege zu dem *p*-Oxy-nitrosophenylhydroxylamin-ammonium,



10 g unverseiftes Ammoniumsalz vom Schmp. 132° werden mit 2 Mol. in wenig Wasser gelöstem reinsten Natriumhydroxyd kochend verseift. Die tiefbraunrote Lösung wird bei 0° mit Äther überschichtet und in Gegenwart von Eisstücken mit eiskalter *m*-Phosphorsäure durchgeschüttelt. Die ätherische, tiefrot gefärbte Schicht wird bis zu neutraler Reaktion des Waschwassers gewaschen, getrocknet und hierauf trocknes Ammoniakgas eingeleitet. Umfällen des ausgeschiedenen roten Pulvers aus Methylalkohol mit absolutem Äther. Weiße Krystalle, Schmp. 131—132°.

0.2051 g Sbst.: 47.2 ccm N (20°, 728 mm).

$C_6H_9O_3N_3$. Ber. N 24.56. Gef. N 25.01.

Durch Ansäuern der wäßrigen Lösung des Ammoniumsalzes gewinnt man die freie Säure, welche aus Äther in schönen, strahligen Blättchen krystallisiert. Zersetzungspunkt 70—100°.

p-Oxy-nitroso-phenylhydroxylamin verhält sich Metallen gegenüber ganz anders als die entsprechende *ortho*-Verbindung, was in der nächsten Abhandlung gezeigt wird.

¹⁾ B. 45, 1165 [1912].

Das freie *o*-Oxy-nitroso-phenylhydroxylamin geht in schwach saurer Lösung quantitativ in *o*-Nitrosophenol über, die *para*-Verbindung zersetzt sich mit verdünnten Säuren in ganz anderer Richtung.

Zürich, Chemisches Universitätslaboratorium.

51. Oskar Baudisch und Franz Klaus: Über innere Metallkomplexsalze¹⁾. Notiz zur Kenntnis der Beizenfarbstoffe.

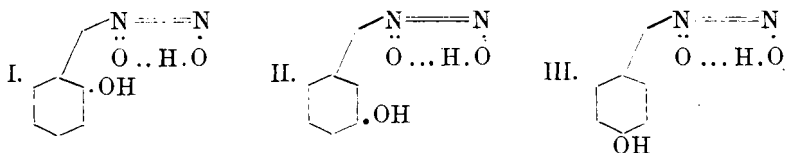
(Eingegangen am 30. Dezember 1916.)

Nachdem der Einfluß der freien .OH-Gruppe im Benzolkern in *ortho*- und *para*-Stellung zu der innerkomplexbildenden .N(OH).NO-Gruppe erbracht worden war, erschien es von besonderem Interesse, auch die *meta*-Verbindung herzustellen, um die Eigenschaften der drei isomeren Reihen neben einander vergleichen zu können.

5 g *m*-Nitro-phenol werden in alkoholischer Lösung (60 ccm 90 %) mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff reduziert. Nach 24-stündigem Stehen im Eisschrank fällt man das Schwefelammonium mit Äther und Benzol aus. Die ätherisch-benzolische Schicht wäscht man mit Eiswasser bis zur vollständigen Entfernung des (NH₄)₂S. Wenn dieser Moment erreicht ist, färbt sich das Waschwasser blutrot. Die getrocknete ätherisch-benzolische Schicht wird unter Eiskühlung mit Ammoniak gesättigt, worauf sich auf Zusatz von 5 g frisch destillierten Amylnitrits das reinweiße *m*-Oxy-nitrosophenylhydroxylaminammonium ausscheidet.

Das Ammoniumsalz ist in destilliertem Wasser sehr leicht löslich. Mit verdünnter Salzsäure färbt es sich beim Erwärmen tief blutrot. In der Kälte bildet sich *m*-Oxy-diazobenzolchlorid, welches durch Kupplung nachgewiesen wurde. Über die Oxydation zum *m*-Nitrosophenol soll später berichtet werden.

Um den Einfluß der .OH-Gruppe in den drei Verbindungstypen:



zum Ausdruck zu bringen, sollen die Eigenschaften der Kupfer- und Kobaltsalze der Verbindungen I, II und III in einer Tabelle dargestellt werden.

¹⁾ VII. Mitteilung über Nitroso-arylhydroxylamine.