

Das freie *o*-Oxy-nitroso-phenylhydroxylamin geht in schwach saurer Lösung quantitativ in *o*-Nitrosophenol über, die *para*-Verbindung zerstetzt 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.

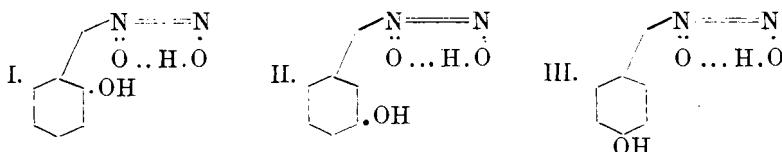
(Eingegangen am 30. Dezember 1916.)

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-diazobenzolechlorid, 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.

Salze	Metalle	Löslichkeit in			Farbe	Besondere Eigen-schaften
		Wasser	organ. Lö-sungsmitteln	NH ₃ und Pyridin		
I	Cu	l. l.	l. l.	l. l.	hellgrau	Spaltet leicht H{NO ab
	Co	l. l.	l. l.	l. l.	braunrot	»
II	Cu	fast unl.	Nur in Aceton löslich	l. l.	hellgrau in grünem Stich	Beständig
	Co	fast unl.	Aceton löslich	l. l.	bräunl. rot	»
· III	Cu	unl.	unl.	l. l.	graugrün	Beständig
	Co	unl.	unl.	l. l.	braunrot	»

Die Nickelsalze zeigen das gleiche Verhalten wie die Kobaltsalze, immer stehen die Eigenschaften der *meta*-Verbindung, besonders bezüglich der Löslichkeitsverhältnisse zwischen dem *ortho*- und *para*-Körper.

Es ist eine bekannte Tatsache, daß bestimmte Substituenten in den *o*-Oxy-azofarbstoffen durch ihre chemische Beschaffenheit und ihre Stellung im Benzol- oder Naphthalinkern die technische Bedeutung der Pigmentfarbstoffe bedingen. Diese Eigentümlichkeit läßt sich im Sinne der Beeinflussung innerkomplexer Gruppen durch Substituenten deuten. Die Atomkonfiguration $\text{N}(\text{N}:\text{N} \cdot \text{R}^1) \cdot \text{OH}$ wird durch geeignete

Seitenketten sowohl in ihrer innerkomplexbildenden Kraft, als auch in ihrem Molekülbindungsvermögen — besonders nach erfolgter Salzbildung — beeinflußt. Durch diese Tatsache wird aber die Werner-sche Beizenregel sehr erweitert. Die Arbeiten über Beizenfarbstoffe sollen später in chemischem und biochemischem Sinne wieder aufge nommen werden.

Durch die Hochherzigkeit des Hrn. Dr. Oscar Tropowitz wurden uns alle Mittel im wissenschaftlichen Laboratorium der Firma F. Beiersdorf & Co. in Hamburg zur Verfügung gestellt, wofür wir bestens danken.

¹⁾ Siehe die folgende Arbeit.