

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 Metallkomplexsalze<sup>1)</sup>. Notiz zur Kenntnis der Beizenfarbstoffe.

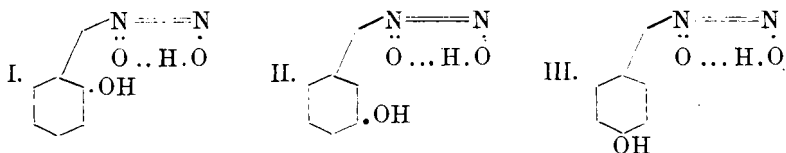
(Eingegangen am 30. Dezember 1916.)

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 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S. 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.

<sup>1)</sup> VII. Mitteilung über Nitroso-arylhydroxylamine.

Salze	Metalle	Löslichkeit in			Farbe	Besondere Eigenschaften
		Wasser	organ. Lösungsmitteln	NH <sub>3</sub> 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 m. 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  $\left. \begin{array}{l} \text{N:N.R}^1) \\ \text{OH} \end{array} \right\}$  wird durch geeignete

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

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

<sup>1)</sup> Siehe die folgende Arbeit.