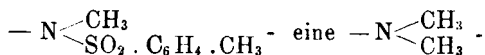


**17. Oskar Baudisch und Hermann Rom:
Über innere Metallkomplexsalze. Über Nitroso-arylhydroxylamine. IV.**

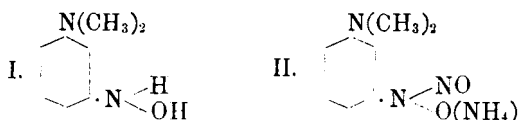
(Eingegangen am 9. Dezember 1915.)

Die inneren Komplexsalze der folgenden Untersuchungsreihe unterscheiden sich im wesentlichen von den früher beschriebenen Verbindungen dadurch, daß der Substituent im Benzolkern sauerstofffrei ist und zwar an Stelle der früheren



Gruppe in *meta*-Stellung enthält.

Als Ausgangsmaterial diente *m*-Nitro-dimethylanilin¹, welches wieder nach der Methode von Willstätter und Kubli mit Schwefelwasserstoff und Ammoniak zu dem entsprechenden Hydroxylamin I reduziert wurde.



Das *m*-Dimethylamino-phenylhydroxylamin ist gelblich gefärbt und schmilzt bei 107—108°.

Es ist sehr unbeständig und färbt sich an der Luft sehr rasch dunkel. Dieses Produkt löst sich unter Zurücklassung eines grünen Zersetzungsproduktes nur noch ganz unvollständig in Äther.

Ammoniakalische Silberlösung und Fehlingsche Lösung werden in der Kälte kräftig reduziert. Die Haut wird von dem Hydroxylamin tief braunschwarz gefärbt. Es reizt wie das Phenylhydroxylamin heftig zum Niesen.

Es ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln außer Ligroin und Petroläther leicht löslich, in Wasser ist es unlöslich.

Durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas in die absolut-ätherische Lösung des Hydroxylamins und Zugabe von wasserfreiem Amylnitrit erhält man das *m*-Dimethylamino-nitroso-phenylhydroxylamin in Form silberglänzender, feiner, weißer Nadeln.

Das Ammoniumsalz II ist in Wasser äußerst leicht löslich. An der Luft bräunt sich der weiße Körper rasch und verliert seine Wasserlöslichkeit.

Löst man das Ammoniumsalz in heißem Wasser und läßt dann stehen, so scheiden sich schließlich nadelförmige Krystalle von rot-violetter Farbe aus.

In warmem Alkohol ist das reine Ammoniumsalz löslich, in den übrigen organischen Lösungsmitteln hingegen unlöslich.

Die Herstellung des Ammoniumsalzes erfordert außerordentlich genaue Befolgung der im experimentellen Teil gegebenen ausführlichen Vorschrift; im andern Falle werden immer nur schmierige Zersetzungsprodukte erhalten.

Aus der klaren wäßrigen Lösung des Ammoniumsalzes fällt mit Kupferacetat ein zeisiggrüner Niederschlag aus. Die Farbe dieses Kupfersalzes unterscheidet sich somit, wie ich schon früher erwähnt habe, auffallend von den anderen durchwegs graublau bis silbergrau gefärbten inneren komplexen Kupfersalzen der Nitroso-arylhydroxylamine.

Das Kupfersalz ist in heißem Chloroform und Benzol leicht löslich, in heißem Alkohol schwer, in Aceton, Äther und Wasser unlöslich. In Säuren löst es sich mit tief dunkelroter Farbe.

Das Eisensalz des *m*-Dimethylamino-nitroso-phenylhydroxylamins ist als Rohprodukt hellbraun, aus Chloroform umkrystallisiert dagegen braunschwarz mit violetter Schimmer gefärbt. In organischen Lösungsmitteln mit tieferer Farbe löslich.

Es wurden ferner das Nickel-, Kobalt-, Thorium-, Praseodym-, Neodym- und Lanthansalz hergestellt.

Das Nickelsalz ist grün, das Kobaltsalz fleischfarben und die Salze der seltenen Erden hellgelb gefärbt.

Die Salze sind durchwegs typische innere Komplexsalze, unlöslich in Wasser und sehr leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

Experimenteller Teil.

m-Dimethylamino-nitroso-phenylhydroxylamin.

10 g *m*-Nitro dimethylanilin werden in 300 ccm Alkohol warm gelöst und in die Lösung unter starker Eiskühlung zunächst ein lebhafter Ammoniakstrom, hierauf unter weiterer sehr guter Eiskühlung ein starker Schwefelwasserstoffstrom eingeleitet, bis die ganze Flüssigkeit mit einem rotgelben Brei von Ammoniumsulfid- resp. Ammoniumsulfhydrat-Krystallen durchsetzt ist. Die halberstarzte Masse wird gut zugepfropft im Eisschrank 4 Tage stehen gelassen. Die alkoholische Lösung wird nun mit einer Eis-Kochsalz-Mischung noch stärker abgekühlt und filtriert. Dem klaren Filtrat setzt man in großem Überschuß gekühlten Äther zu. Es scheidet sich nach kurzer Zeit das in Alkohol gelöste Ammoniumsulfid aus, und man läßt vorteilhaft das Ganze, bevor man filtriert, noch etwa 2 Stunden in der Kältemischung stehen. Das Absaugen des Niederschlags ist nicht vorteilhaft, da zuviel Schwefelammonium in Lösung geht.

Die gelbe ätherische Schicht wird nun (3-mal) mit wenig Eiswasser im Schütteltrichter geschüttelt, worauf man jedesmal im Eisschrank die Schichten

sich scharf bilden läßt und dann die wäßrige Lösung abläßt. Diese Operation wird fortgesetzt, bis die Ätherlösung nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riecht, das Wasser vollkommen farblos bleibt und mit Ferrichlorid keine schwarze Fällung von Schwefeleisen mehr gibt. Zuviel Wasser ruft momentane Rötung hervor und verhindert die weitere Verarbeitung. Die ätherische Lösung wird nun direkt im Scheidetrichter schnell und heftig mit Calciumchloridstaub geschüttelt, event. in Lösung gegangenes Calciumchlorid abgesehen und filtriert.

Das so erhaltene ätherische Filtrat A kann man nun auf das Hydroxylamin, wie auch auf das Nitroso-hydroxylamin verarbeiten.

m-Dimethylamino-phenylhydroxylamin.

Die ätherische Lösung A läßt man im Vakuumexsiccator verdunsten. Um zu verhindern, daß die Krystallisierschale sich mit Eis beschlägt, läßt man sie auf konzentrierter Schwefelsäure schwimmen.

Der nach dem Verdunsten übriggebliebene Rückstand wird in absolutem Äther aufgenommen, vom Unlöslichen filtriert und unter Eiskühlung mit leicht siedendem Petroläther oder Ligroin gefällt. Das Unlösliche, welches noch erhebliche Mengen von Hydroxylamin enthält, wird ebenso behandelt. Das auf idiese Weise erhaltene Hydroxylamin stellt eine gelbliche Masse dar. Es wird abfiltriert und zur Reinigung in absolutem Äther aufgenommen, mit Petroläther gefällt, abfiltriert und auf die Tonplatte gebracht. Schmp. 107 — 108°. Färbt sich allmählich immer dunkler. Das *m*-Dimethylamino-phenylhydroxylamin reduziert schon in der Kälte Fehlingsche Lösung, mit ammoniakalischem Silbernitrat gibt es ebenfalls in der Kälte einen Silber Spiegel, färbt die Haut braunschwarz, greift die Schleimhäute an und reizt zum Niesen.

Es ist leicht löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform, ziemlich löslich in Benzol, unlöslich in Ligroin und Petroläther.

0.0678 g Sbst.: 11.5 ccm N (19°, 726 mm).

$C_8H_{12}ON_2$. Ber. N 18.4. Gef. N 18.5.

m-Dimethylamino-nitroso-phenylhydroxylamin-Ammonium.

In die oben beschriebene stark mit Eis und Salz gekühlte ätherische Lösung A des Hydroxylamins leitet man ca. $\frac{1}{4}$ Stunde aus einer Bombe im regelmäßigen starken Strom Ammoniak ein, welches vorher in einem Trockenturm, der mit Ätzkalk gefüllt ist, getrocknet wird, bis die Lösung vollkommen mit Ammoniak gesättigt ist. Von einem ev. gebildeten Niederschlag wird schnell abfiltriert und in die Flüssigkeit, unter fortwährendem Rühren mit einem Glasstab, gut gekühltes frisch destilliertes Amylnitrit langsam hinzutropfen

gelassen, bis keine Fällung mehr entsteht. Das Ammoniumsalz fällt ¹⁾ nach kurzer Zeit als ein silberglänzender, feine Nadeln bildender Niederschlag aus. Man läßt den Körper $\frac{1}{4}$ Stunde in der Eismischung absitzen, saugt ihn dann rasch ab und wäscht ihn wiederholt mit viel stark gekühltem absoluten Äther. Man preßt hierauf den silberglänzenden analysereinen Körper auf Ton und trocknet ihn im Dunkelexsiccator. Nach einer Viertel- bis halben Stunde ist der Körper für die Analyse zu verwenden, so daß die geglähten und gewogenen Tiegel vorbereitet sein müssen.

Das Ammoniumsalz ist sehr leicht löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol. Schon nach 1–2 Stunden bräunt sich der Körper und verliert die Eigenschaft, sich in Wasser zu lösen.

Wird das Ammoniumsalz in heißem Alkohol aufgelöst und zum Verdunsten stehen gelassen, dann scheiden sich nadelförmige Krystalle von rotvioletter Farbe und einem eigentümlichen Geruch aus. Zerrieben erscheinen sie braun. In Wasser sind sie unlöslich, dagegen in verdünnter Salzsäure mit roter Farbe löslich. Mit FeCl_3 zeigen sie, wie auch das silberglänzende Ammoniumsalz, in salzsaurer Lösung intensive Rotfärbung.

0.0563 g Subst.: 16.2 ccm N (18° , 726 mm).

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_4$. Ber. N 32.32. Gef. N 32.24.

m-Dimethylamino-nitroso-phenylhydroxylamin-Kupfer.

2 g des frisch dargestellten Ammoniumsalzes des *m*-Dimethylamino-nitroso-phenylhydroxylamins werden in ca. 20 ccm kaltem Wasser gelöst, vom ev. Ungelösten abfiltriert und gekühlte 10-prozentige Kupferacetatlösung langsam tropfenweise hinzugegeben, bis keine Fällung mehr erfolgt. Es scheidet sich hierbei sofort ein dichter zeisiggrüner Niederschlag aus. Man läßt in der Kälte $\frac{1}{2}$ Stunde lang stehen und saugt nun den Körper ab. Dieser wird wiederholt mit warmem Wasser gewaschen, auf Ton gepreßt und an der Luft getrocknet. Der Körper wird gereinigt, indem man ihn in heißem Benzol auflöst und in der Lösung dann allmählich stark abkühlt.

Das Kupfersalz ist leicht löslich in heißem Chloroform und Benzol, sehr schwer löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Aceton, Äther und Wasser. In Säuren löst es sich mit dunkelroter Farbe auf.

¹⁾ Oftmals fiel beim Einleiten von Ammoniak in die ätherische Lösung A ein weißer Körper aus, welcher höchstwahrscheinlich das Calcium-ammoniumsalz des Hydroxylamins darstellt. Wir versuchten deshalb die Lösung A statt mit CaCl_2 mit wasserfreiem Na_2SO_4 zu trocknen. Amylnitrit gab in diesem Falle jedoch keine Fällung des Nitrosohydroxylamin-Körpers. Es schied sich vielmehr ein Öl aus, welches immer dann auftrat, wenn die Lösung wasserhaltig war. Die Trocknung wurde deshalb mit Calciumchlorid-Staub durchgeführt, jedoch sehr rasch und unter heftigem Schütteln.

0.1058 g Sbst.: 19.7 ccm N (20°, 728 mm). — 0.106 g Sbst.: 0.020 g CuO.

$C_8H_{10}O_2N_3\frac{Cu}{2}$. Ber. N 20.2, Cu 15.01.
Gef. » 19.9, » 15.07.

m-Dimethylamino-nitroso-phenylhydroxylamin-Eisen.

Das frisch dargestellte Ammoniumsalz wird in wenig kaltem Wasser aufgelöst, vom ev. Unlöslichen abfiltriert und tropfenweise mit einer gekühlten Ferrichloridlösung (1:10) in theoretisch berechneter Menge versetzt. Es fällt ein dunkelbrauner Niederschlag aus, welcher abgesaugt und mit viel heißem Wasser gewaschen wird. Das Filtrat ist blutrot und färbt Äther rot. Der Niederschlag wird auf die Tonplatte gepreßt und getrocknet, wobei er hellbraun wird.

Das Eisensalz ist wenig löslich in Aceton, löslich in Benzol, sehr gut löslich in Chloroform, gut löslich in Äther mit roter Farbe.

Gereinigt wird das Salz durch Auflösen in Chloroform, Abfiltrieren und Ausfällen mit Ligroin oder Petroläther. Es färbt sich dadurch braunschwarz mit einem Stich ins Violette.

0.1152 g Sbst.: 21.2 ccm N (18°, 729 mm). — 0.1132 g Sbst.: 0.0146 g Fe₂O₃.

$C_8H_{10}O_2N_3\frac{Fe}{3}$. Ber. N 21.1, Fe 9.3.
Gef. » 20.7, » 9.02.

m-Dimethylamino-nitroso-phenylhydroxylamin-Nickel.

Das frisch dargestellte und gereinigte Ammoniumsalz wird im Verhältnis 1:10 in gekühltem Wasser gelöst, vom etwa Ungelösten abfiltriert und in das Filtrat tropfenweise gekühlte Nickelsulfatlösung (1:10) gegeben. Das gelbgrüne Nickelsalz scheidet sich als ein amorpher Körper aus. Nach 1/2-stündigem Stehen im Eisschrank nutsch man das Salz ab, preßt es auf Ton und trocknet es im Exsiccator über Calciumchlorid. Um den Körper analysenrein darzustellen, wird er zuerst in heißem Chloroform gelöst und dann die Lösung abgekühlt. Dabei fällt das Salz in glänzenden hellgrünen Krystallen aus. Durch nochmaliges Auflösen in heißem Chloroform und nachheriges Abkühlen wird das Salz analysenrein. Im Chloroform-Filtrat wird durch Zusatz von niedrig siedendem Petroläther etwa noch vorhandenes Nickelsalz gefällt, dieses ist jedoch mattgrün gefärbt und nicht so rein wie das durch das Abkühlen erhaltene.

Das reine, grüne, seidenglänzende Nickelsalz wird auf Ton gepreßt und im Exsiccator getrocknet. In der Wärme wird es gelb. Schmp. 151°.

Löslichkeitsverhältnisse. Verdünnte Salzsäure löst das Salz farblos auf, allmählich färbt sich die Lösung dunkelrot. Verdünnte Salpetersäure löst farblos auf; allmähliche Rottfärbung unter Ausscheidung eines gelbgrünen Körpers. Konzentrierte Salpetersäure löst mit dunkelroter Farbe auf. Ver-

dünnte Schwefelsäure löst gelbrot auf. Konzentrierte Schwefelsäure tiefrote Lösung. In Äther: schwer löslich. In Methylalkohol: leicht löslich mit gelber Farbe. In Benzol: in Kälte ziemlich, in Wärme leicht löslich. In Chloroform: in Kälte ziemlich, in Wärme leicht löslich. In Schwefelkohlenstoff und Xylol: in Kälte schwer, in Wärme leicht löslich. In Nitrobenzol: in Kälte unlöslich, in Wärme löslich mit intensiv roter Farbe; beim Erhitzen tritt NO_2 aus; durch Ätherzusatz keine Fällung. In hochsiedendem Petroläther unlöslich.

0.0932 g Sbst.: 17 ccm N (17° , 708 mm). — 0.0808 g Sbst.: 0.0294 g NiSO_4 .

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_3\overset{\text{Ni}}{\text{2}}$. Ber. N 20.06, Ni 13.99.
Gef. » 20.00, » 13.80.

m-Dimethylamino-nitroso-phenylhydroxylamin-Thorium.

Das Thoriumsalz wird dargestellt, indem man das frisch bereitete Ammoniumsalz im Verhältnis von 1:10 in kaltem Wasser auflöst und zu dieser Lösung tropfenweise die theoretisch berechnete Menge gekühlter Thoriumnitrat-Lösung (1:10) hinzugibt. Es scheidet sich sofort ein gelblich-weißer Niederschlag aus.

Dieser wird nach dem Fällen in einer Kältemischung $\frac{1}{2}$ Stunde stehen gelassen und dann abgesaugt. Man wäscht ihn mit viel heißem Wasser, bringt ihn auf Ton und trocknet ihn im Exsiccator über Calciumchlorid. Das Salz wird gereinigt durch Lösen in einem Gemisch von Chloroform und Benzol, nachheriges Abfiltrieren und Fällen mit niedrig siedendem Petroläther. Ein Teil des Thoriumsalzes fällt gleich aus, ist schmutziggelb; ein anderer Teil fällt nach einiger Zeit aus und ist hellgelb.

Das hellgelbe Salz gibt in verdünnter Salzsäure mit Eisenchlorid und Äther die typische Nitrosohydroxylamin-Eisen-Reaktion.

Die Thoriumverbindung ist schwer löslich in heißem Benzol; aus dem Filtrat kann es durch niedrig siedenden Petroläther als hellgelber Körper wieder gefällt werden, jedoch wird es an der Luft schon beim Absaugen braun. Die Ausbeute beim Umkrystallisieren ist sehr gering.

Ebenso löst es sich in Chloroform und auch aus diesem Filtrat kann es durch Petroläther gefällt werden. Ferner ist das Salz löslich in heißem Alkohol; beim Abkühlen scheidet es sich wieder aus.

m-Dimethylamino-nitroso-phenylhydroxylamin-Kobalt.

Frisch dargestelltes Ammoniumsalz wird in kaltem Wasser im Verhältnis 1:10 gelöst, vom eventuell Ungelösten abfiltriert und zur klaren Lösung tropfenweise die theoretisch berechnete Menge gekühlter $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung (1:10) unter Umrühren gegeben. Das Kobaltsalz scheidet sich sofort als fleischroter Niederschlag aus. Dieser wird abfiltriert, mit viel kaltem und dann mit warmem Wasser gewaschen und auf Ton gepreßt.

Umfällen aus heißem Chloroform mit viel niedrig siedendem Petroläther oder Ligroin. Den abgesaugten und mit viel heißem Wasser gewaschenen Niederschlag preßt man auf Ton und trocknet ihn im Exsiccator über Calciumchlorid. Das Salz zersetzt sich bei ca. 110°.

Verdünnte Salzsäure löst das Co-Salz farblos auf; allmählich färbt sich die Lösung gelb. Verdünnte Salpetersäure löst ebenfalls farblos auf. Die Lösung wird dann allmählich stark rot, wobei ein grüner Körper ausfällt. Verdünnte Schwefelsäure löst mit roter Farbe. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit dunkelroter Farbe. In Äther schwer löslich; in Methylalkohol leicht löslich mit roter Farbe; in Benzol in Kälte schwer, in Wärme leicht löslich mit roter Farbe; fällt beim Abkühlen aus; in Chloroform in Kälte ziemlich leicht, in Wärme leicht löslich; in Schwefelkohlenstoff und Xylol in Kälte schwer, in Wärme leicht löslich; in hochsiedendem Petroläther in Kälte und Wärme unlöslich; in Nitrobenzol in Kälte nicht, in Wärme löslich mit roter Farbe. Beim Erhitzen entweicht NO₂. Mit Äther entsteht zum Unterschied vom Nickelsalz ein dicker Niederschlag.

0.0795 g Sbst.: 13.6 ccm N (10.5°, 722 mm). — 0.0886 g Sbst.: 0.0332 g CoSO₄.

$C_8H_{10}O_2N_3 \frac{Co}{2}$. Ber. N 20.04, Co 14.08.
Gef. » 19.61, » 14.25.

m-Dimethylamino-nitroso-phenylhydroxylamin-Praseodym.

Die gekühlte, frisch dargestellte Lösung des Ammoniumsalzes (1:10) wird zur theoretisch berechneten Menge von gekühlter Praseodymnitrat-Lösung (1:10) unter Umrühren mit einem Glasstab vorsichtig hinzugegeben. Es scheidet sich bald ein weißer, voluminöser Niederschlag aus, der abgesaugt und mit viel heißem Wasser gewaschen wird. Man preßt hierauf den Körper auf Ton und trocknet ihn im Exsiccator über Calciumchlorid. Gereinigt wird er durch Auflösen in Chloroform, darauffolgendes Abfiltrieren und Füllen mit Petroläther.

In Aceton und Chloroform ist das *m*-Dimethylamino-nitroso-phenylhydroxylamin-Praseodym mit gelber Farbe leicht löslich; aus der Lösung wird das Salz durch Petroläther gefällt. Ebenso ist es in Salzsäure und Pyridin löslich; aus der letzteren Auflösung fällt wenig Salzsäure einen Körper aus, der sich im Überschuß der Salzsäure wieder löst.

Das Praseodymsalz ist amorph; bei 145° zersetzt es sich unter Bräunung.

0.0914 g Sbst.: 15.3 ccm N (19°, 723 mm). — 0.1016 g Sbst.: 0.0430 g $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3$.

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_3\frac{\text{Pr}}{3}$. Ber. N 18.42, Pr 20.64.
Gef. » 18.61, » 20.89.

m-Dimethylamino-nitroso-phenylhydroxylamin-Neodym.

Frisch dargestelltes Ammoniumsalz (2 g) wird in kaltem Wasser aufgelöst und in die Lösung langsam die theoretisch berechnete Menge (1.2 g) Neodymnitrat in wenig Wasser gelöst (1 : 10) unter Umrühren hinzugegeben. Das sich sofort ausscheidende *m*-Dimethylamino-nitrosophenylhydroxylamin-Neodym ist gelbgrün gefärbt. Es wird abgesaugt, mit kaltem und dann mit warmem Wasser gewaschen, auf Ton gepreßt und im Dunkel-exsiccator getrocknet. Man löst es in Chloroform auf und fällt mit Petroläther.

Außer in Chloroform ist das Salz in Aceton löslich; ebenso in Pyridin und mit roter Farbe in Salzsäure. Aus letzterer Lösung kann das Neodymsalz wieder durch Ammoniak gefällt werden.

0.0854 g Sbst.: 14.3 ccm N (17°, 722 mm).

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_3\frac{\text{Nd}}{3}$. Ber. N 18.43. Gef. N 18.72.

m-Dimethylamino-nitroso-phenylhydroxylamin-Lanthan.

1.5 g Ammoniumsalz des *m*-Dimethylamino-nitroso-phenylhydroxylamins werden in 15 ccm gekühltem Wasser aufgelöst, vom eventuell Ungelösten abfiltriert und das Filtrat in eine Lösung von 0.85 g $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ in 10 ccm Wasser langsam unter Umrühren hinzugegeben. Das Salz scheidet sich als hellgelber Körper sofort ab. Es wird abgesaugt, mit heißem Wasser gewaschen, auf Ton gepreßt und im Exsiccator getrocknet.

Gereinigt wird es durch Auflösen in einer Mischung von 50 Tln. Chloroform und 50 Tln. Aceton und Fällung mit hochsiedendem Petroläther (niedrig siedender Petroläther ruft nur milchige Trübung hervor). In Salzsäure ist das Salz löslich; durch Ammoniak wird es wieder gefällt. Leicht löslich ist es in Pyridin. Salzsäure fällt es aus dieser Lösung nicht aus.

0.0729 g Sbst.: 0.0175 g La_2O_3 .

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_3\frac{\text{La}}{3}$. Ber. La 20.45. Gef. La 20.46.