

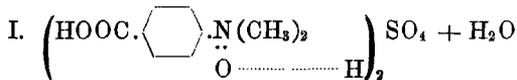
Der Niederschlag B wird mit Salzsäure 1:1 verrieben und filtriert. Es bleibt ein hellgelber Körper zurück, der wie L weiter verarbeitet wird und zu dem gleichen Körper führt. Das Filtrat wie P verarbeitet, liefert den aus P isolierten Körper.

Chem. Laboratorium der Firma P. Beiersdorf & Co., Hamburg.

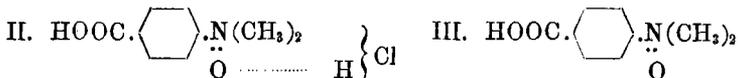
110. Oskar Baudisch: Zur Kenntnis der Amin-oxyde¹⁾.

(Eingegangen am 21. März 1918.)

p-Dimethylamino-benzoesäure gibt mit Sulfomonoper-säure in der Kälte eine Verbindung von der Formel I²⁾, die in farblos durchsichtigen, bis 2.5 cm langen Nadeln krystallisiert. Durch andauerndes Trocknen im Dampfschrank wird die Substanz wasserfrei.



Schmp. 160°. Sie löst sich in verdünnten Säuren und Laugen glatt auf. Aus der salzsauren Lösung fällt konzentrierte Salzsäure das in kochendem Wasser sehr leicht, in kaltem Wasser leicht lösliche Chlorhydrat von der Formel II. Schmp. 184°. Essigsäures Kalium fällt aus der wäßrigen Lösung des Chlorhydrats das reine *p*-Dimethyl-



amino-benzoesäure-*N*-oxyd (III.), das in durchsichtigen, stark lichtbrechenden, bis 1 cm langen Prismen krystallisiert. Schmp. 196°.

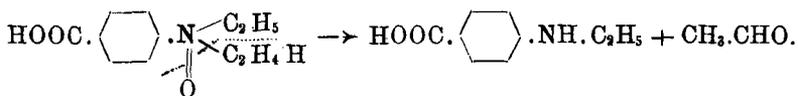
Schon durch kochendes Wasser wird ein Teil der Verbindung unter Abspaltung von Sauerstoff in *p*-Dimethylamino-benzoesäure verwandelt. Beim trocknen Erhitzen des Oxyds entweicht Formaldehyd. Das reine Dimethylamino-benzoesäure-*N*-oxyd löst sich sowohl in verdünnten Säuren als auch in verdünnten Laugen.

¹⁾ Die vorliegende Arbeit, welche einen Teil meiner Doktor-Dissertation bildet, wird mit Einverständnis von Hrn. Prof. E. Bamberger veröffentlicht, dem ich auch an dieser Stelle für seine aufopfernde Hilfe meinen tiefgefühlten Dank ehrerbietigst aussprechen möchte. Siehe »Beiträge zur Kenntnis der Amin-oxyde.« Inaug.-Dissertat. von Oskar Baudisch, Zürich 1905.

²⁾ Die hier gewählten Strukturformeln sind nicht bindend, sie sollen nur rein schematisch die Salzbildung anzeigen.

Daneben bilden sich stets *p*-Nitro- und *p*-Nitroso-*N*-dimethylanilin.

Die *p*-Diäthylamino-benzoesäure verhält sich gegenüber Sulfomonopersäure genau so wie die dimethylierte Säure. Das *p*-Diäthylamino-benzoesäure-*N*-oxyd-Sulfat krystallisiert in farblos durchsichtigen Prismen vom Schmp. 173.5—174.5°. Das anhaftende Krystallwasser (1 Mol.) wird auch durch Trocknen der Verbindung im Dampfschrank nicht entfernt. In verdünnten Laugen und Säuren löst sich das Oxyd glatt auf. Aus der salzsauren Lösung fällt konzentrierte Salzsäure das aus Wasser in stark glänzenden, schneeweißen Nadeln vom Schmp. 162.5—163.5° krystallisierende *p*-Diäthylamino-benzoesäure-Chlorhydrat. Aus der wäßrigen Lösung des Chlorhydrats fällt Kaliumacetat das reine Oxyd, welches aus Wasser in schneeweißen, bis 1 cm langen Nadeln vom Schmp. 170—171° (Aufschäumen und Bräunung) krystallisiert. Bei trockenem Erhitzen spaltet es Acetaldehyd ab:



Es wurden auch hier dieselben Salze wie bei der Dimethyl-Verbindung hergestellt, was im Versuchs-Teil zu ersehen ist. Gegen schweflige Säure und gegen salpetrige Säure verhält sich *p*-Diäthylamino-benzoesäure-*N*-oxyd genau so wie *p*-Dimethylamino-benzoesäure-*N*-oxyd.

Beim Einleiten von schwefliger Säure in eine Suspension von *p*-Diäthylamino-benzoesäure-*N*-oxyd-Sulfat in Wasser entsteht *p*-Diäthylamino-benzoesäure und *p*-Diäthylamino-benzoesäure-*m*-sulfonsäure. Schmp. 308—310°. *p*-Diäthylamino-benzoesäure-*N*-oxyd-Sulfat bildet mit salpetriger Säure bei sehr niedriger Temp. *m*-Nitro-*p*-diäthylamino-benzoesäure (60 %) und *p*-Diäthylamino-benzoesäure (35 %) neben harzigen Produkten. Bei gewöhnlicher Temperatur entstehen daneben immer andere, schon bekannte Verbindungen (Nitrosamin der *p*-Monoäthylamino-benzoesäure, Nitrosamin von *p*-Nitro-*N*-monoäthyl-anilin, *m*-Nitro-*p*-monoäthylamino-benzoesäure, *p*-Nitro-*N*-diäthyl-anilin, *m*-Nitro-*p*-diäthylamino-benzoesäure, *p*-Nitroso-*N*-diäthyl-anilin). Die Quantitäten der einzelnen Reaktionsprodukte wechseln mit der Menge des Natriumnitrits und der Konzentration der Salzsäure.

Mit Essigsäureanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure bilden sich aus *p*-Diäthylamino-benzoesäure-*N*-oxyd wieder Amino-phenolartige Verbindungen.

Versuchs-Teil.

p-Dimethylamino-benzoesäure-*N*-oxyd-Sulfat.

In 430 ccm auf 0° gekühlte, neutrale Sulfomonopersäure-Lösung (417.2 ccm = 1 Atom Sauerstoff) werden 50 g feinstgesiebte, reine *p*-Dimethylamino-benzoesäure vom Schmp. 242.5—243.5° portionenweise unter kräftigem Umrühren eingetragen. In ca. 5 Minuten ist die Säure unter Gelbfärbung gelöst, worauf das Ganze nach Abfiltrieren von Harztröpfchen im Eisschrank über Nacht stehen blieb. Am andern Morgen hatten sich auf dem Boden des Gefäßes durchsichtige, bis 2½ cm lange, federförmig aneinandergereihte Nadeln abgeschieden, die nach dem Absaugen und Waschen mit Wasser rein waren. Schmp. 160° (Aufschäumen). Aus 50 g Dimethylamino-benzoesäure gewinnt man 45 g chemisch reines Oxydsulfat; der Rest ist harzig. Oxydiert man mit saurer Sulfomonopersäure-Lösung, so erhält man aus 10 g Dimethylamino-benzoesäure 8.2 g reines Oxydsulfat. Die saure Oxydation ist bedeutend einfacher, weil das lästige Neutralisieren mit Pottasche wegfällt.

Krystallwasser - Bestimmung. Nach 24 Dampfschrank-Stunden bleibt das Gewicht konstant.

Vakuumtrockne Sbst.:	0.6326 g
Dampftrockne	» 0.6101 »
Wasser-Verlust	» 0.0225 g

Ber. für 1 Mol. Wasser 3.76, gef. 3.55 %.

0.2002 g Sbst.: 0.3439 g CO₂, 0.0986 g H₂O. — 0.2108 g Sbst.: 11.8 ccm N (22°, 725 mm). — 0.1832 g Sbst.: 0.0912 g BaSO₄.

C₁₀H₂₄N₂O₁₀S. Ber. C 46.95, H 5.22, N 6.09, S 6.95.

Gef. » 46.81, » 5.20, » 6.09, » 6.83.

p-Dimethylamino-benzoesäure-*N*-oxyd-Chlorhydrat. — 20 g lufttrocknes, reines Oxydsulfat werden in 160 ccm kochender Salzsäure gelöst. Aus der filtrierten Lösung scheiden sich beim Erkalten schneeweiße Nadeln ab, die mit Salzsäure und hierauf mit wenig destilliertem Wasser gewaschen werden. Ausbeute 11 g, Schmp. 181.5°, nach Umkrystallisieren aus Wasser Schmp. konstant 184°. In organischen Lösungsmitteln außer Alkohol fast unlöslich.

0.1648 g Sbst.: 0.2986 g CO₂, 0.0815 g H₂O. — 0.1167 g Sbst.: 0.0766 g AgCl.

C₉H₁₂O₃NCl. Ber. C 49.65, H 5.51, Cl 16.22.

Gef. » 49.43, » 5.49, » 16.24.

p-Dimethylamino-benzoesäure-*N*-oxyd.

12 g reines Chlorhydrat werden in 30 ccm Wasser heiß gelöst und hierauf mit Kaliumacetat-Lösung (60 g in 50 ccm H₂O) versetzt.

Die abgesaugten, mit Essigsäure gewaschenen Nadeln schmelzen bei 186°. Gewicht 3.8 g. Aus heißem Wasser bis 1 cm lange prismatische Nadeln vom Schmp. 192.5°. Es ist in allen organischen Lösungsmitteln, außer Eisessig, fast unlöslich.

0.1863 g Sbst.: 0.4062 g CO₂, 0.1018 g H₂O. — 0.1871 g Sbst.: 12 ccm N (17°, 728 mm).

C₉H₁₁O₃N. Ber. C 59.66, H 6.07, N 7.7.

Gef. » 59.47, » 6.09, » 7.64.

Dimethylamino-benzoesäure-oxammonium-Chloraurat. — Zu einer Lösung von 2 g (1 Mol.) Oxydsulfat in 20 ccm heißem Wasser wurden 2.58 g (2 Mol.) Goldchlorid in 5 ccm hinzugefügt. Aus der schwarzbraunen, nach Formaldehyd riechenden Flüssigkeit scheiden sich schwarze Krystalle ab. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Wasser erhält man neben metallischem Gold rotgelbe Kryställchen vom Schmp. 136°.

0.110 g Sbst.: 0.0419 g Au.

Ber. Au 37.82. Gef. Au 37.78.

p-Dimethylamino-benzoesäure-oxammonium-Pikrat. — Zu einer heißen Lösung von 10 g Oxydsulfat in 150 ccm Wasser wird eine solche von 10 g Pikrinsäure in 100 ccm Wasser hinzugefügt. Die nach einiger Zeit abgeschiedenen gelben Nadelchen schmelzen bei 154° und wiegen 15.8 g. Aus heißem Wasser gelbe, glänzende Nadeln vom konst. Schmp. 155°.

0.1742 g Sbst.: 0.2800 g CO₂, 0.9610 g H₂O. — 0.0815 g Sbst.: 10 ccm N (20°, 734 mm).

Ber. C 43.90, H 3.90, N 13.65.

Gef. » 43.8, » 3.92, » 13.54.

Dimethylamino-benzoesäure-oxammonium-Chloroplatinat. — 1.4 g Oxydsulfat in 100 ccm heißem Wasser werden mit 1 g PtCl₄ in 2 ccm Wasser versetzt. Beim Abkühlen scheiden sich rötlichweiße Nadeln ab. Schmp. 154—155°, Gewicht 0.59 g; aus Wasser analysenrein, Schmp. 155—156°.

0.8422 g Sbst.: 0.2152 g Pt.

Ber. Pt 25.45. Gef. Pt 25.55.

Saures *p*-Dimethylamino-benzoesäure-oxammonium-Ferrocyanid. — 48 g (2 Mol.) Oxydchlorhydrat, in 20 ccm heißem Wasser gelöst, werden mit 3.8 g (1 Mol.) Kaliumferrocyanid (gelöst in 50 ccm Wasser) versetzt. Die sofort abgeschiedenen weißen Nadeln haben keinen Schmelzpunkt.

0.1154 g Sbst.: 0.0200 g Fe₂O₃.

C₂₄H₂₆O₆N₈Fe. Ber. Fe 9.68. Gef. Fe 9.63.

p-Dimethylamino-benzoesäure-*N*-oxyd-Sulfat und schweflige Säure.

In eine Lösung von 3 g des Salzes in 50 ccm Wasser wird unter guter Eiskühlung schweflige Säure bis zur Sättigung eingeleitet. Die Lösung färbt sich zunächst gelb, dann fast plötzlich intensiv grün

unter Abscheidung kleiner, weißer Krystalle: K (Gew. = 1.39 g, Schmp. 210°); Filtrat F. Das intensiv grüne Filtrat F wird durch Kochen von der schwefligen Säure befreit und hierauf bei 0° mit Natriumacetat-Lösung gesättigt. Der abgeschiedene weiße Niederschlag (1.45 g) zeigt, aus Alkohol umkrystallisiert, den konstanten Schmp. 242.5—243.5° und ist *p*-Dimethylamino-benzoesäure.

Die Krystalle K sind nach einmaliger Krystallisation aus Alkohol rein. Schneeweiße Kryställchen, Schmp. 279—280° (Aufschäumen). In heißem Wasser und Alkohol löslich, sonst unlöslich.

0.1272 g Sbst.: 6.7 ccm N (19°, 730 mm). — 0.1298 g Sbst.: 0.1220 g Ba.
 $C_9H_{11}O_2NS$. Ber. N 5.71, S 13.06.
 Gef. > 5.81, > 12.92.

Aus 3 g *p*-Dimethylamino-benzoesäure-*N*-oxyd-Sulfat gewann man 1.2 g reine *p*-Dimethylamino-benzoesäure (roh 1.45 g) und 0.78 g reine *p*-Dimethylamino-benzoesäure-*m*-sulfonsäure (roh 1.3 g).

Einwirkung von salpetriger Säure auf *p*-Dimethylamino-benzoesäure-*N*-oxyd-Sulfat.

10 g (1 Mol.) dampftrocknes Salz werden mit 30 ccm konzentrierter Salzsäure kräftig geschüttelt und hierauf diese Suspension mit 300 ccm Wasser verdünnt. In die klare Lösung tropft man ohne Kühlung eine solche von 3.1 g (2 Mol.) Natriumnitrit in 10 ccm Wasser. Die Lösung färbt sich zunächst gelb, und zum Schluß scheidet sich ein dicker, gelber Niederschlag ab. Nach zweistündigem Stehen im Eisschrank wird filtriert. Niederschlag N (7.4 g), Filtrat F.

Der Niederschlag N wird mit verdünnter Natronlauge in einen darin löslichen Teil L und einen unlöslichen U geschieden. Der unlösliche Teil U wird aus Alkohol umkrystallisiert. Es resultieren gelbe, stahlblau glänzende, lange Nadeln vom Schmp. 162.5° = *p*-Nitro-*N*-dimethylanilin (Eigenschaften neben Typ und Analyse).

Aus der rotgefärbten Natronlauge L fällt Salzsäure einen dicken, gelben Niederschlag, der, aus Toluol, Alkohol und Chloroform krystallisiert, konstant bei 222—223° schmilzt. Goldglänzende Nadeln, sehr schwer löslich in kaltem und heißem Wasser. Die Krystalle sind *m*-Nitro-*p*-dimethylamino-benzoesäure (Eigenschaften und Schmelzpunkt neben Typ und Analyse)¹⁾.

In dem Filtrat F wurde außer den genannten zwei Verbindungen noch *p*-Nitroso-*N*-dimethylanilin gefunden.

¹⁾ s. Baudisch, B. 39, 4297 [1906].

Aus 10 g *p*-Dimethylamino-benzoesäure-*N*-oxyd-Sulfat erhielt man durch Behandlung mit salpetriger Säure 4.8 g reine *m*-Nitro-*p*-dimethylamino-benzoesäure, 2.23 g reines *p*-Nitro-*N*-dimethylanilin und 0.02 g reines *p*-Nitroso-*N*-dimethylanilin.

m-Amino-*p*-dimethylamino-benzoesäure-Chlorhydrat.

5 g = 1 Mol. $\text{SnCl}_2 + 2 \text{ aq.}$ wurden in 5 ccm heißer konzentrierter Salzsäure gelöst und, um die etwas trübe Flüssigkeit zu klären, etwas metallisches Zinn hinzugefügt. In die heiße Lösung wurde nun portionenweise 4 g = 1 Mol. *m*-Nitro-*p*-dimethylamino-benzoesäure eingetragen. Beim Eintragen der Säure entstand unter starkem Aufbrausen eine heftige Reaktion, wobei sich die Säure mit rotgelber Farbe löste. Da die vorhandene Salzsäure nicht ausreichte, wurden noch 15 ccm konzentrierte Salzsäure eingetragen und die Lösung nun eine halbe Stunde gekocht, doch zeigte nach dieser Zeit eine herausgenommene Probe mit Wasser immer noch eine Fällung von unveränderter Nitro-dimethylamino-benzoesäure. Um die Reduktion zu beschleunigen, wurden zu der Lösung noch 3 g $\text{SnCl}_2 + 2 \text{ aq.}$ und 5 ccm konzentrierter Salzsäure hinzugefügt und weitere 10 Minuten gekocht. Nach dieser Zeit hatte sich die Flüssigkeit vollständig entfärbt; eine herausgenommene, mit Wasser verdünnte Probe zeigte keine Fällung mehr, und beim Erkalten entstand ein dicker, schneeweißer Krystallbrei (höchstwahrscheinlich ein Zinndoppelsalz). Nun wurden 200 ccm destilliertes Wasser hinzugefügt; die weißen Krystalle lösten sich vollständig klar auf, und in die klare Lösung wurde H_2S bis zur vollständigen Fällung eingeleitet. Dann wurde filtriert und die klare, schwach rosa gefärbte Lösung L im Vakuum eingedampft. Das beim Filtrieren abgeschiedene Stannosulfid wurde nochmals mit Wasser gekocht und wieder filtriert, um sämtliche Spuren von salzsaurer Amino-dimethylamino-benzoesäure daraus zu entfernen. Das Filtrat wurde der salzsauren Lösung L hinzugefügt und das Ganze bis auf ca. 100 ccm eingeengt. Nachdem die Lösung vollständig erkaltet war, schieden sich schneeweiße, glänzende, bis 1 cm lange Krystallnadeln ab, die filtriert mit wenig verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen wurden. Krystalle K, Gew. = 1 g, Schmp. 234—235°; Mutterlauge M.

Aus Alkohol schneeweiße, bis 1 cm lange, glänzende Nadeln, die sich an der Luft schwach rosa färben und den Schmp. 237° zeigen. Sie sind in heißem Wasser sehr leicht, in kaltem leicht löslich. Die klare, wäßrige Lösung wird, mit wenig Eisenchlorid versetzt, sofort violettrot, mit mehr FeCl_2 bläustichig, mit noch mehr grünstichig; beim Erwärmen jedoch sofort tiefrot, schließlich erfolgt die Abscheidung

eines dicken Krystallbreies von dunkelroter Farbe. An der Einlaufstelle des Eisenchlorids färbte sich die Lösung stets blaugrün. Werden die Krystalle K_1 in Wasser gelöst und dann mit Salzsäure angesäuert, so gibt die Lösung in der Kälte mit Eisenchlorid keine Reaktion, in der Wärme nur sehr schwache Rotfärbung.

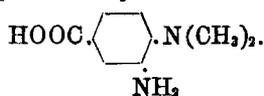
0.1708 g Sbst.: 0.3132 g CO_2 , 0.0964 g H_2O . — 0.1912 g Sbst.: 0.3532 g CO_2 , 0.1100 g H_2O .

Ber. C 50.00, H 6.02.
Gef. > 50.01, 49,86, > 6.32, 6.31.

Aus der Mutterlauge M gewinnt man noch reines *m*-Amino-*p*-dimethylamino-benzoesäure-Chlorhydrat.

Aus 4 g *m*-Nitro-*p*-dimethylamino-benzoesäure wurden durch Reduktion mit $\text{SnCl}_2 + 2 \text{aq.}$ und HCl 2.8 g reines *m*-Amino-*p*-dimethylamino-benzoesäure-Chlorhydrat vom Schmp. 237° und ca. 2 g verharzte Substanz gewonnen.

m-Amino-*p*-dimethylamino-benzoesäure,



1 g des Chlorhydrats vom Schmp. 237° wurde in 10 ccm heißem, destilliertem Wasser gelöst und die Lösung mit einer konzentrierten Kaliumacetat-Lösung versetzt. Beim Erkalten der heißen Lösung schied sich ein schneeweißer, krystallinischer Niederschlag ab. Krystalle K, Gew. = 0.7 g, Schmp. $150\text{--}151^\circ$; Mutterlauge M.

Die Krystalle wurden nun aus heißem Ligroin krystallisiert, beim Erkalten schieden sich ganz schwach rosa gefärbte, glänzende Blättchen aus. Krystalle K_1 , Gew. = 0.6 g, Schmp. $152\text{--}153^\circ$; Mutterlauge M_1 .

Aus den Mutterlauge M und M_1 gewinnt man noch reine Säure.

p-Diäthylamino-benzoesäure-*N*-oxyd-Sulfat.

100 g feinstgesiebte reine *p*-Diäthylamino-benzoesäure (Schmp. $189\text{--}190^\circ$) wurden in 700 ccm saure Sulfomonopersäure (690 ccm = 1 Atom O) unter kräftigem Rühren eingetragen. Am nächsten Morgen wurde die gelbe, klare Lösung mit Ammoniumsulfat ausgesalzen. Niederschlag N (95 g), Filtrat F.

N, aus Wasser krystallisiert, ergibt lange, weiße Nadeln vom Schmp. $173.5\text{--}174.5^\circ$; konstant aus Wasser, Alkohol und Eisessig.

0.1893 g Sbst.: 0.3401 g CO_2 , 0.1074 g H_2O . — 0.1704 g Sbst.: 0.3082 g CO_2 , 0.0926 g H_2O .

Ber. C 49.45, H 5.99.
 Gef. » 49.00, 49.29, » 6.35, 6.00.

Aus dem Filtrat F gewinnt man noch die gleiche Verbindung.

p-Diäthylamino-benzoesäure-*N*-oxyd-Chlorhydrat.

30 g reines Oxydsulfat wurden in 200 ccm kochender Salzsäure gelöst. Aus der heiß filtrierten Lösung scheiden sich beim Erkalten schneeweiße, glänzende Nadeln ab. Schmp. 162.5—163.5°, konstant aus Wasser und Eisessig.

0.1621 g Sbst.: 0.3198 g CO₂, 0.0986 g H₂O. — 0.1120 g Sbst.: 0.0652 g AgCl.

Ber. C 53.76, H 6.51, Cl 14.46.
 Gef. » 53.85, » 6.74, » 14.39.

p-Diäthylamino-benzoesäure-*N*-oxyd.

20 g reines Chlorhydrat werden in 150 ccm heißem Wasser gelöst und sofort mit gesättigter Kaliumacetat-Lösung versetzt. Kleine, weiße Krystalle, aus Wasser bis 1 cm lange Nadeln. Schmp. 170—171° (Aufschäumen und Bräunung). Beim trocknen Erhitzen der Krystalle entweicht Acetaldehyd.

0.1861 g Sbst.: 0.4281 g CO₂, 0.1182 g H₂O. — 0.1594 g Sbst.: 0.3682 g CO₂, 0.1023 g H₂O.

Ber. C 63.15, H 7.17.
 Gef. » 62.74, 62.93, » 7.11, 7.18.

p-Diäthylamino-benzoesäure-oxammonium-Chloroplatinat. 1.5 g Oxydsulfat wurden in 10 ccm heißem Wasser gelöst und mit Platinchlorid gefällt. Rötlichweiße Nadeln. Schmp. 178°.

0.5155 g Sbst.: 0.1193 g Pt.

Ber. Pt 23.7. Gef. Pt 23.33.

p-Diäthylamino-benzoesäure-oxammonium-Chloraurat. Zu einer Lösung von 2 g Oxydsulfat in 30 ccm Wasser wurde eine solche von 1.2 g Goldchlorid in 3 ccm Wasser hinzugegeben. Goldgelbe, glänzende Blättchen. Schmp. 177°.

0.0994 g Sbst.: 0.0356 g Au.

Ber. Au 35.75. Gef. Au 35.81.

p-Diäthylamino-benzoesäure-oxammonium-Pikrat. 10 g Oxydsulfat werden in 150 ccm Wasser gelöst und mit Pikrinsäure gefällt. Gelbe Nadeln, Schmp. 169—171°.

0.1112 g Sbst.: 12.6 ccm N (19°, 730 mm).

Ber. N 12.72. Gef. N 12.50.

Saures *p*-Diäthylamino-benzoesäure-oxammonium-Ferrocyanid. 3 g Oxydsulfat werden in verdünnter Salzsäure gelöst und die Lösung mit 3.9 g Ferrocyankalium in 20 ccm Wasser

versetzt. Schneeweiße, glänzende Blättchen, die sich in der Luft grün färben. Umfällen aus Alkohol mit Petroläther.

0.2196 g Sbst.: 0.0279 g Fe_2O_3 .

Ber. Fe 8.83. Gef. Fe 8.89.

p-Diäthylamino-benzoesäure-*N*-oxyd-Sulfat und
schweflige Säure.

In 100 ccm destilliertem Wasser wurden 5 g Oxydsulfat suspendiert und schweflige Säure bei 0° bis zur Sättigung eingeleitet. Das Oxydsulfat löst sich unter goldgelber Färbung. Die später ausgefallenen Krystalle K schmelzen bei 308—310° (1.68 g); Filtrat F. Aus dem Filtrat F gewinnt man nach dem Vertreiben der schwefligen Säure durch Fällung mit Natriumacetat weiße Krystalle, die reine *p*-Diäthylamino-benzoesäure sind.

Die Krystalle K schmelzen nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 308—310°. Sie sind *p*-Diäthylamino-benzoesäure-*m*-sulfonsäure.

0.1647 g Sbst. (20°, 730 mm). — 0.1250 g Sbst. (20°, 730 mm). — 0.1696 g Sbst.: 0.1485 g BaSO_4 .

Ber. N 5.16, S 11.72.

Gef. » 5.33, 5.26, » 12.02.

Aus 5 g *p*-Diäthylamino-benzoesäure-*N*-oxyd-Sulfat erhielt man 2.9 g reine *p*-Diäthylamino-benzoesäure (roh 3.1 g) und 1.5 g reine *p*-Diäthylamino-benzoesäure-*m*-sulfonsäure (roh 1.6 g).

p-Diäthylamino-benzoesäure-*N*-oxyd-Sulfat und
salpetrige Säure¹⁾.

3 g reines Oxydsulfat werden in 50 ccm heißer konzentrierter Salzsäure gelöst, hierauf 200 ccm Wasser hinzugegeben und das Ganze bei Zimmertemperatur mit einer Lösung von 2 g (4 Mol.) Natriumnitrit in 20 ccm Wasser versetzt. Es tritt weder Erwärmung noch Gasentwicklung auf. Nach dreistündigem Stehen hatte sich ein gelber Niederschlag N abgeschieden; Filtrat F.

N wurde mit 2-*n*. Natronlauge in einen löslichen Teil L und einem unlöslichen U geschieden. Aus Ligroin krystallisiert U in strohgelben Nadelchen vom Schmp. 119.5—120°. Es ist das Nitrosamin des *p*-Nitro-*N*-äthylanilins.

Aus L gewinnt man durch Ansäuern mit verdünnter Salzsäure schwach gelb gefärbte Krystalle. Schmp. 192—193°, konstant aus

¹⁾ Oskar Baudisch, Einwirkung von salpetriger Säure auf *p*-Dimethyl- und *p*-Diäthylamino-benzoesäure, B. 39, 4293 [1906].

Alkohol, Ligroin. Sie sind das Nitrosamin der *p*-Monoäthylamino-benzoesäure.

Außer diesen beiden Verbindungen wurden noch folgende Verbindungen aus den Mutterlaugen isoliert: *m*-Nitro-*p*-diäthylamino-benzoesäure, Schmp. 117°, *m*-Nitro-*p*-monoäthylamino-benzoesäure, Schmp. 239–240° und *p*-Nitro-*N*-diäthylanilin.

Zürich, Analyt.-Chem. Laborat. der Eidg. Techn. Hochschule.

III. Oskar Baudisch: Die Darstellung von *o*-Nitroso-phenol als Vorlesungsversuch. (III. Mitteilung über *o*-Nitroso-phenol)¹).

(Eingegangen am 20. März 1918.)

Die Eigentümlichkeiten einer Innerkomplexsalz-bildenden Gruppe Schwermetallen gegenüber, läßt sich am Beispiel des *o*-Nitroso-phenols im Vergleich zu *o*-Nitro-phenol anschaulich demonstrieren. Während *o*-Nitrophenol mit Schwermetallsalzen nicht reagiert, gibt *o*-Nitroso-phenol damit außerordentlich intensiv gefärbte innerkomplexe Metallsalze. Für die Demonstration eignet sich besonders das Kupfersalz, welches beim Schütteln einer petrolätherischen *o*-Nitroso-phenol-Lösung mit wäßrigen oder acetonischen Kupfersalzlösungen entsteht und sich durch die leuchtend rote Farbe auszeichnet. Diese Rotfärbung tritt sogar dann noch deutlich sichtbar auf, wenn die empfindliche Ferrocyankalium-Probe auf Kupfer-Ionen versagt.

Auf den im Folgenden beschriebenen Wege gelingt es, das bisher nur schwer zugängliche *o*-Nitroso-phenol im Laufe von wenigen Minuten herzustellen. Die petrolätherischen Lösungen der Verbindung sind lange haltbar und können gut zum Nachweis von Spuren Kupfer verwendet werden.

Beispiel: Ein paar Kryställchen *o*-Nitro-phenol werden in einem Reagensglas in wenigen Tropfen heißem Eisessig gelöst und hierauf die am Wasserhahn gekühlte Lösung mit wenig Wasser verdünnt. Man überschichtet mit Petroläther und fügt unter kräftigem Schütteln ein paar Stäubchen Zinkstaub hinzu. Der Petroläther färbt sich smaragdgrün, die vorher fast farblose wäßrige Schicht rötlich. Gießt man die grüne Petrolätherschicht zu sehr wenig verdünnter, wäßriger Kupfersulfatlösung und schüttelt durch, so wird unter Entfärbung des Petroläthers die Kupferlösung vom gebildeten *o*-Nitroso-phenol-kupfer tiefrot gefärbt. Die wäßrige, rötlich gefärbte Schicht enthält

¹) II. Mitteilung: B. 48, 1660 [1915].