

35. Peter Griess: Neue Untersuchungen über Diazoverbindungen.

(Zweite Mittheilung.¹⁾

(Eingegangen am 24. Januar.)

Ueber die Einwirkung von Blutlaugensalz auf
Diazobenzol.

Vermischt man eine wässrige Lösung von salpetersaurem Diazobenzol mit einer kalt gesättigten Blutlaugensalzlösung, so bemerkt man sofort einen stark bittermandelöartigen Geruch, und unter lebhafter Stickgasentwickelung wird eine hellgelbe Masse in beträchtlicher Menge ausgeschieden. Man fährt mit dem Zufügen der Blutlaugensalzlösung, unter öfterem Umschütteln, so lange fort, bis die Mutterlauge eine nicht mehr verschwindende grüne Farbe angenommen hat, wodurch angezeigt wird, dass die Reaction beendigt ist. Die erwähnte hellgelbe Masse enthält fast ausschliesslich drei verschiedene Körper, nämlich:

- 1) Eine neue Verbindung von der Formel $C_{18}H_{14}N_2$.
- 2) Azobenzol $C_{12}H_{10}N_2$.
- 3) Ein braunrothes Oel von noch unbekannter Zusammensetzung.

Die Trennung dieser drei Körper geschieht in folgender Weise. Zunächst wird die hellgelbe Masse durch Filtration von der Mutterlauge getrennt und dann zwischen Fliesspapier getrocknet. Sie schrumpft dabei sehr zusammen und erscheint dann von braunrother Farbe und zäher, klebriger Beschaffenheit. Löst man sie nun in kochendem Alkohol auf und lässt man darauf wieder erkalten, so scheidet sich die unter 1) erwähnte Verbindung $C_{18}H_{14}N_2$, in kleinen, gelben Blättchen fast vollständig wieder aus. Man filtrirt jetzt und reinigt die auf dem Filter verbleibenden Krystalle weiter wie alsbald angegeben werden soll.

Um die beiden anderen, in dem alkoholischen Filtrat sich befindenden Körper zu gewinnen, wird dieses auf dem Wasserbade eingedampft, und der Rückstand in einer Retorte mit viel Wasser der Destillation unterworfen. Das Azobenzol verflüchtigt sich dabei und erstarrt alsbald zu einer rothgelben, krystallinischen Masse; das unter 3) aufgeführte braunrothe Oel aber, welches mit den Wasserdämpfen nicht flüchtig ist, hinterbleibt in der Retorte.

1) Verbindung $C_{18}H_{14}N_2$.

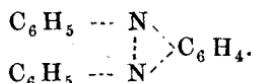
Ihre Reindarstellung geschieht einfach dadurch, dass man sie einige Male aus kochendem Alkohol, mit Anwendung von etwas Thierkohle, umkrystallisiert. Man erhält sie so in sehr kleinen, gelben, geschmacklosen Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 150° liegt, und

¹⁾ Erste Mittheilung: diese Ber. VII, 1618.

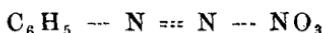
welche sich in höherer Temperatur, ohne eine wesentliche Zersetzung zu erleiden, verflüchtigen. Der Dampf derselben zeigt einen eigen-thümlichen Geruch, welcher an den des Azobenzols erinnert, jedoch schwächer ist. In heissem Alkohol ist sie ziemlich leicht löslich, sehr schwer dagegen in kaltem und gar nicht in Wasser. Aether nimmt sie sehr leicht auf. Auch von Schwefelsäure wird sie schon in der Kälte sehr leicht mit tief braunrother Farbe gelöst, allein Wassersatz scheidet sie aus dieser Lösung unverändert wieder ab. Ebenso verhält sie sich auch gegen Alkalien vollkommen neutral. Durch Zinn und Salzsäure wird sie in eine weisse Base übergeführt.

Die Formel $C_{18}H_{14}N_2$ verlangt		Versuch.
C	83.72	83.92
H	5.43	5.52
N	10.85	11.14

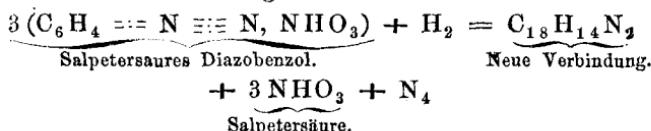
Ihre Constitution entspricht wahrscheinlich der Formel



Das Auftreten dieser Verbindung bei der in Rede stehenden Reaction ist besonders insofern interessant, als sich daraus ergiebt, dass die Hypothese des Hrn. Kekulé über die Constitution der Diazobenzolverbindungen nicht recht zulässig ist. Bekanntlich enthalten alle die letzteren, dieser Hypothese gemäss, „noch 5 von Benzol her-rührende Wasserstoffatome“, und es kommt so, beispielsweise, dem salpetersauren Diazobenzol, die rationelle Formel



zu. Dass die neue Verbindung $C_{18}H_{14}N_2$ sich aus 3 Diazobenzol-atomen gebildet hat, ist unzweifelhaft. Wie aber durch Anlagerung von 3 Atomen Diazobenzol, die doch nach der Theorie des Hrn. Kekulé zusammen 15 Atome Wasserstoff enthalten, unter dem Einfluss eines Reductionsmittel, eine Verbindung von 14 Atomen Wasserstoff entstehen kann, ist nicht wohl erklärbar. Bei Annahme der von mir bevorzugten Constitutionsformel des Benzols dagegen ist die Bildung dieser neuen Verbindung leicht verständlich:



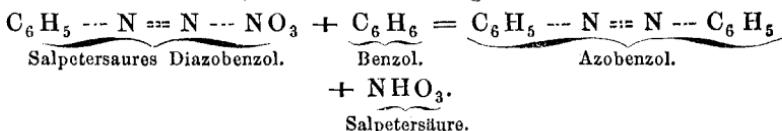
2) Azobenzol $C_{12}H_{10}N_2$.

Ich habe eingangs dieser Mittheilung angeführt, dass beim Vermischen der Lösungen von salpetersaurem Diazobenzol und Blutlaugensalz, ein intensiver Bittermandelöl-Geruch bemerkbar sei. Der-

selbe ist durch das Auftreten von Spuren eines leicht flüchtigen Körpers bedingt, welcher sich dem Azobenzol, beim Abdestilliren mit Wasser, beimengt. Durch Pressen zwischen Fließpapier kann der selbe leicht entfernt werden. Wird nun das gepresste Azobenzol und etwas Alkohol umkristallisiert, so erhält man es mit all seinen charakteristischen Eigenschaften. Sein Schmelzpunkt wurde bei 68° gefunden. In den Lehrbüchern wird für das auf gewöhnliche Weise dargestellte Azobenzol als Schmelzpunkt 66.5° angegeben. Die nunmehr bewirkte Ueberführung des Diazobenzols in Azobenzol ist interessant und lässt sich durch folgende einfache Gleichung versinnlichen:



Auch bei Zugrundlegung der Theorie des Hrn. Kekulé konnte das Auftreten des Azobenzols bei dieser Reaction erklärt werden. Es liesse sich nämlich denken, dass sich diese zunächst nur auf 1 Atom salpetersaures Diazobenzol erstrecke und es zu Benzol reducire und dass auf letzteres dann ein zweites Atom salpetersaures Diazobenzol substituierend einwirke, nach der Gleichung:



Directe Versuche haben jedoch ergeben, dass das salpetersaure Diazobenzol durchaus nicht auf Benzol reagirt.

3) Rothbraunes Oel.

Es bleibt wie angegeben, als mit den Wasserdämpfen nicht flüchtig, nach dem Abdestilliren des Azobenzols, in der Retorte zurück. Am besten reinigt man dasselbe, indem man es zunächst in einem kleinen Retortchen der Destillation für sich unterwirft, wobei nur wenig davon zersetzt wird. Um noch beigemengte geringe Quantitäten der Verbindung $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2$ zu entfernen, löst man das Destillat in kochendem Alkohol auf und überlässt dann die Lösung längere Zeit sich selbst, damit die erstere auskrystallisiert. Man filtrirt darauf und verdampft den Alkohol auf dem Wasserbade. Das hinterbleibende Oel zeigt die folgenden Eigenschaften. In der Kälte ist es zähe und dickflüssig, erwärmt man es aber, so wird es leichtflüssig und gleicht dann sehr dem geschmolzenen Azobenzol, mit welchem es auch im Geruch eine gewisse Aehnlichkeit hat. Von Alkohol wird es schon in der Kälte ziemlich leicht gelöst, und Aether nimmt es sehr leicht auf. Es ist vollkommen neutral und ganz geschmacklos. Erst später beabsichtige ich dasselbe einer genaueren Untersuchung zu unterwerfen, wobei sich denn auch ergeben wird, ob man es nach der eingehal-

tenen Methode wirklich vollkommen rein erhält. Es sei noch bemerkt, dass von den 3 Körpern, welche bei der beschriebenen Reaction auftreten, die Verbindung $C_{18}H_{14}N_2$ stets in bei weitem überwiegender Menge entsteht, wogegen die Menge des Azobenzols nur gering ist und selbst weniger beträgt wie diejenige des braunrothen Oels.

36. Joh. Oser und Gregor Flögl: Ueber ein neues Condensationsprodukt der Gallussäure.

(Aus den Sitzungsberichten der Akademie der Wissenschaften zu Wien.)
(Mitgetheilt von den Vff.)

In einer früheren Arbeit fand der eine von uns¹⁾), dass, wenn man Gallussäure in verdünnter wässriger Lösung mit verdünnter Schwefelsäure und übermangansaurem Kali titriert, 2 Moleküle Gallussäure ungefähr 3 Moleküle Sauerstoff verbrauchen. Es schien uns von Interesse, die dabei auftretenden Oxydationsprodukte kennen zu lernen, indem uns die Erwartung berechtigt erschien, unter denselben solche aufzufinden, die einen neuen Uebergang von der Gruppe der aromatischen Verbindungen zu jener der Fettkörper herstellen würden. Die Ausführung des Versuches ergab, dass bei dem ziemlich complicirt verlaufenden Process constant ein Körper auftritt, dessen Eigenschaften aufforderten, denselben zunächst näher zu studiren. — Die Darstellung desselben ist folgende.

In eine concentrirte Lösung von Gallussäure in kaltem Wasser wird krystallisiertes übermangansaures Kali in kleinen Portionen unter fortwährendem Umschütteln eingetragen, nachdem vorher die entsprechende Menge verdünnter Schwefelsäure zugefügt wurde. Man lässt dabei ungefähr gleiche Gewichtstheile Gallussäure und übermangansaures Kali auf einander einwirken. — Die erhaltene, gelbroth gefärbte Flüssigkeit wird mit Aether ausgeschüttelt, der Aether im Wasserbade abdestillirt und der Rückstand mit Wasser behandelt, wobei eine gelb gefärbte Substanz ungelöst bleibt, welche von der rothen Lösung durch Filtriren getrennt und auf dem Filter ausgewaschen wird. Die erhaltene Menge beträgt auf 100 Grm. Gallussäure ungefähr 2 Grm.

Behandelt man den auf dem Filter bleibenden Rest mit Alkohol, so löst er sich darin fast vollständig zu einer intensiv gelbroth gefärbten Flüssigkeit, welche mit der zweifachen Menge destillirten Wassers versetzt, nach kurzer Zeit einen schön gelb gefärbten, flockigen Niederschlag giebt, der unter dem Mikroskop betrachtet, aus büschelförmig vereinigten Nadeln besteht.

¹⁾ Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. Bd. LXXII, II. Abth. Juni-Heft.