

sich ausser den beiden oben angeführten dunkeln Linien noch ein Säureband im Roth beobachten, das sich bei meinen Versuchen mit der Kalbsleber nicht gezeigt hatte.

Hühnerlebern, ebenso behandelt, färbten den Aether rasch gelb, doch erst nach der dritten Aetherbehandlung wurden Auszüge erhalten, die nach reichlicher Concentration ein überaus schwaches Spectrum zeigten.

Zwei Versuche, die ausgeführt worden sind, um diesen neuen Körper auch unmittelbar im Blut nachzuweisen, führten zu negativen Resultaten, doch müssen dieselben noch wiederholt werden.

Ich schliesse hiermit meine vorläufige Mittheilung über diesen neuen interessanten Körper, dem ich noch keinen besonderen Namen beigelegt habe, und behalte mir die ausführlichere weitere Untersuchung desselben vor. Nichtsdestoweniger würde ich mich überaus freuen, wenn diese meine Beobachtung recht bald von anderer Seite her und zwar speciell von Physiologen, als Physiologen aufgenommen, und auf die Bedeutung dieser neuen Thatsache vom physiologischen Standpunkte aus hingewiesen würde, da ich bei diesen Untersuchungen nur als Chemiker vorgegangen bin.

Tiflis, 13. April 1876.

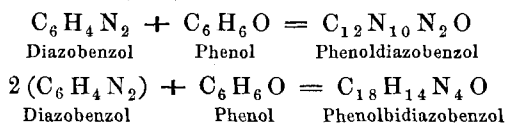
### 173. Peter Griess: Neue Untersuchungen über Diazoverbindungen.

(Dritte Mittheilung.)

(Eingegangen am 18. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

#### Ueber Phenolbidiazobenzol und diesem analoge Verbindungen.

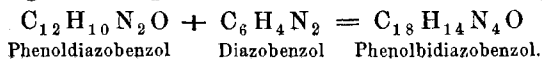
Bereits vor ungefähr Jahren habe ich angegeben<sup>1)</sup>, dass das salpetersaure Diazobenzol, wenn man seine wässrige Lösung mit geschlammtem kohlensauren Barium vermischt, unter Stickgasentwicklung in zwei neue Verbindungen: Phenol-Diazobenzol und Phenol-Bidiazobenzol übergeführt wird. Ich wählte diese Beziehungen für diese Körper, weil ich annahm, dass dieselben durch Vereinigung von bei dieser Zersetzung zunächst auftretendem Phenol und Diazobenzol entstanden seien, nämlich in nachstehender Weise:



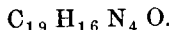
<sup>1)</sup> Phil. Trans. III, 1864, S. 688. Ann. Ch. u. Ph. 137, S. 84.

Die Richtigkeit dieser Ansicht ist später von den HH. Kekulé und Heidegh, wenigstens bezüglich der ersteren Verbindung, durch den Versuch bewiesen worden<sup>1)</sup>. Indem dieselben nämlich salpetersaures Diazobenzol auf Phenolkalium einwirken liessen, konnten sie in der That das Auftreten von Phenoldiazobenzol beobachten.

Die auf der Hand liegende Synthese des Phenolbidiazobenzols haben diese Chemiker nicht versucht. Ich habe mich überzeugt, dass sich dieselbe mit gleicher Leichtigkeit bewerkstelligen lässt. Versetzt man nämlich die Lösung von Phenoldiazobenzol in Kalilauge mit wässrigem salpetersauren Diazobenzol, so entsteht sofort ein braunrother Niederschlag, welcher fast vollständig aus Phenolbidiazobenzol besteht. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol erhält man dasselbe leicht rein und von genau denselben Eigenschaften, welche ich früher für die bei der Zersetzung des salpetersauren Diazobenzols mit kohlen saurem Barium entstehende Verbindung angegeben habe. Seine Bildung im vorliegenden Falle vollzieht sich wie folgt:



#### Phenoldiazobenzoldiazotoluol



Beim Vermischen einer Lösung von Phenoldiazobenzol in Kalilauge, mit einem gleichen Molekül salpetersauren Diazotoluol (dem festen Toluidin entsprechend), beobachtet man genau dieselben Erscheinungen wie bei der zuvor beschriebenen Synthese. Man reinigt das entstandene Phenoldiazobenzoldiazotoluol durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol mit gleichzeitiger Anwendung von Thierkohle, wobei man es in kleinen, braungelben Wärrchen krystallisirt erhält. Sein Schmelzpunkt liegt bei 110°. In seinen übrigen physikalischen Eigenschaften, sowie auch in seinem Verhalten gegen Reagentien, stimmt es genau mit dem Phenolbidiazobenzol überein. Seine Analyse ergab die folgenden Resultate:

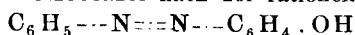
	Berechnet.		Gefunden.
C <sub>19</sub>	228	72.16	72.33
H <sub>16</sub>	16	5.06	5.49
N <sub>4</sub>	56	17.72	—
O	16	5.06	—
	316	100.00	

Die Constitution des Phenoldiazobenzols ist von Hrn. Kekulé gelegentlich seiner geistreichen theoretischen Untersuchungen über die stickstoffs substituirtten Körper eingehender besprochen worden<sup>2)</sup> wogegen er diejenige des Phenolbidiazobenzols, obgleich Erörterungen

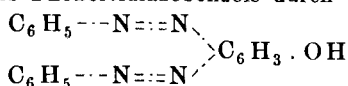
<sup>1)</sup> Diese Ber. III, S. 233.

<sup>2)</sup> Lehrbuch der organischen Chemie II, 743.

darüber von besonderem Interesse gewesen wären, durchaus nicht berücksichtigt hat. Betrachtet man, in Uebereinstimmung mit Hrn. Kekulé das Phenoldiazobenzol nach der rationellen Formel

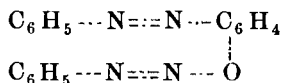


zusammengesetzt, so glaube ich, dass man folgerichtig genöthigt ist, die Constitution des Phenolbidiazobenzols durch



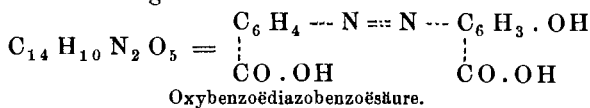
auszudrücken, und es würde also bei dieser Verbindung, wenigstens in einem gewissen Sinne, eine Vertretung von 2 Atomen Wasserstoff durch 2 Atome Stickstoff im Benzolkern des Phenols stattgefunden haben. Ob Hr. Kekulé dieser Schlussfolgerung beistimmen wird, möchte zu bezweifeln sein, da er bekanntlich bei den einfachen Diazoverbindungen die Annahme einer solchen Stickstoffs substitution für durchaus unzulässig hält.

Zu berücksichtigen wäre übrigens noch die Möglichkeit der rationellen Formel

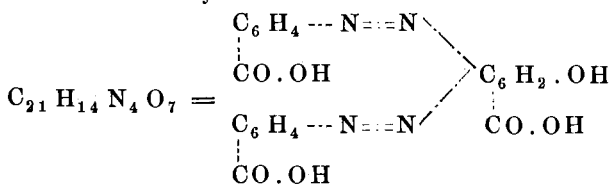


für die in Rede stehende Verbindung, welcher gemäss also von den zwei durch Stickstoff vertretenen Wasserstoffatomen des Phenols nur eins dem darin enthaltenen Benzolkern, das andere aber seiner Hydroxylgruppe entnommen wäre. Dass diese Anschauungsweise jedoch durchaus unhaltbar ist, beweist der Umstand, dass das Phenolbidiazobenzol noch einen schwach phenolartigen Charakter besitzt, was sich unter anderem daraus ergibt, dass es in Kalilauge löslich ist und durch Säuren unverändert wieder daraus abgeschieden wird.

In dieselbe Klasse wie die oben erwähnten Verbindungen gehören auch die von mir im Jahre 1870 kurz beschriebenen<sup>1)</sup> Zersetzungsprodukte der Diazobenzoëssäure  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_5$  (Oxybenzoëdiazobenzoëssäure) und  $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_7$  (Oxybenzoëbidiazobenzoëssäure), deren rationelle Formeln die folgenden sind:



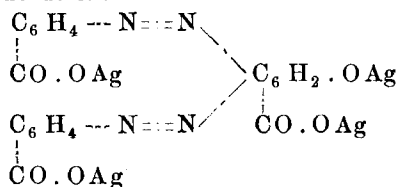
Oxybenzoëdiazobenzoëssäure.



Oxybenzoëbidiazobenzoëssäure.

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chemie, Neue Folge I, 106.

Ich habe mich überzeugt, dass auch diese Verbindungen und zwar viel zweckmässiger synthetisch dargestellt werden können. Vermischt man nämlich eine Auflösung von Oxybenzoessäure in Kalilauge mit einer wässrigen Lösung von schwefelsaurer Diazobenzoessäure und setzt dann Salzsäure zur Mischung, so scheidet sich die Oxybenzoëdiazobenzoessäure in fast theoretischer Menge ab; und weiter kann durch Einwirkung von schwefelsaurer Diazobenzoessäure auf eine alkoholische Lösung von Oxybenzoëdiazobenzoessäure Oxybenzoëbidiazobenzoessäure erhalten werden. Dass sich auch bei dieser letzteren Verbindung die Stickstoffsubstitution nicht etwa zur Hälfte auf die Hydroxylgruppe, oder gar auf die Carboxylgruppe der Oxybenzoessäure erstreckt hat, geht mit Sicherheit aus der Zusammensetzung ihres Silbersalzes hervor, welches 4 Atome Silber enthält, und dessen rationelle Formel also die nachstehende ist.



Selbstverständlich (und ich habe mich durch qualitative Versuche davon überzeugt) lassen sich derartige stickstoffsubstituirte Verbindungen in grosser Anzahl darstellen, allein, da die meisten derselben durchaus kein neues chemisches Interesse darbieten, so erachte ich es nicht für nöthig, dieselben, sei es auch nur dem Namen nach, anzuführen. Theoretisch nicht unwichtig jedoch erscheint mir die Thatsache, dass auch dis bisher nur im freien Zustande bekannten Diazoverbindungen, wie z. B. das Diazodinitrophenol  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2\text{N}_2\text{O}$  und die Diazophenylschwefelsäure (aus Sulfanilsäure)  $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{SO}_3$  sich mit Phenol, Oxybenzoessäure, Salicylsäure etc. zu Doppelsäuren vereinigen können. Ueber einige der so entstehenden Verbindungen hoffe ich in einer meiner nächsten Mittheilungen nähere Angaben zu machen.

Bezüglich der Diazophenylschwefelsäure möchte ich bei dieser Gelegenheit noch anführen, dass sich dieselbe in fast allen Reactionen genau wie das Diazobenzol verhält. So liefert sie z. B. bei ihrer Einwirkung auf Anilin ein dem Diazoamidobenzol entsprechende Diazoamidoverbindung, und ferner habe ich gefunden, dass sie sich direct mit Metalloxyden zu gut charakterisirten Salzen verbindet, aus welchen sich durch Zusatz von Essigsäure die Diazosäure unverändert wieder abscheiden lässt. Auch über diese, für die Theorie der Diazoverbindungen im Allgemeinen sehr wichtigen Verbindungen werde ich mir erst später Genaueres mitzutheilen erlauben.