

# 159. M. Locher: Ueber die Einwirkung von Blutlaugensalz auf Diazobenzol.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 9. März.)

Vor 12 Jahren hat Peter Griess (diese Berichte IX, 132) die eigenthümliche Beobachtung gemacht, dass Diazobenzolnitrat mit kalt gesättigter Blutlaugensalzlösung neben Azobenzol und einem braunrothen Oel eine bei 150° schmelzende, in kleinen, gelben Blättchen krystallisirende Substanz bildet, für welche Griess die Zusammensetzung  $C_{18}H_{14}N_2$  nachweist. Griess hält es für wahrscheinlich, dass

die Substanz folgende Constitution besitze:

$$\begin{array}{c} C_6H_5 - N \\ | \\ C_6H_5 - N \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ | \\ \diagdown \end{array} C_6H_4.$$

Die Aufmerksamkeit wurde wieder auf diese merkwürdige Substanz geleitet gelegentlich der Arbeiten von O. Fischer und E. Hepp über die Azophenine und Induline. Es fand sich nämlich, dass der Griess'sche Körper mit salzsaurem Anilin und Anilin auf 160° erhitzt ein in Alkohol meist unlösliches Indulin liefert.

Dies war die Veranlassung zu einem erneuten Studium des Griessschen Körpers, welchen ich im Einverständniss mit O. Fischer und E. Hepp untersucht habe.

Zunächst bestätigte die Analyse die von Griess aufgestellte Zusammensetzung. Ebenso fand ich die Eigenschaften des Körpers vollkommen in Uebereinstimmung mit den Angaben.

Hydroproduct. Leitet man in die Lösung der Verbindung in absolutem Alkohol in der Kälte zunächst Ammoniak, dann Schwefelwasserstoff ein, so nimmt die anfangs braungelbe Lösung eine hellgelbe Färbung an; setzt man nun in der Wärme vorsichtig Wasser zu, so scheidet sich ein beinahe farbloses Product in krystallinischen Körnern ab. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt ist die Verbindung vollkommen weiss und bildet Nadeln oder schmale Blättchen vom Schmelzpunkt 127°.

Ber. für  $C_{18}H_{16}N_2$   
N 10.77

Gefunden  
11.04 pCt.

Dieses Product geht sehr leicht wiederum in die ursprüngliche gelbe Verbindung zurück. Erhitzt man die Substanz auf höhere Temperatur, so destillirt der Griess'sche Körper heraus. Ebenso wird das Hydroproduct in alkoholischer Lösung, langsam durch den Sauerstoff der Luft, sehr rasch durch Oxydationsmittel, wie salpetrige Säure, in den ursprünglichen Körper zurückverwandelt. Die Eisessiglösung desselben giebt mit wenig Salpetersäure versetzt eine grüne in violett umschlagende Färbung.

Concentrirte Schwefelsäure löst die Substanz mit dunkelrother Farbe, die in eine grüne übergeht.

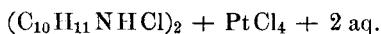
**Diacetylverbindung.** Das Reductionsproduct mit Schwefelammonium liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid eine feste, krystallinische Masse, die ihre zuerst gelbliche Farbe beim UmkrySTALLISIREN aus Eisessig oder Benzol vollständig verliert. Man erhält schneeweiße kleine Nadeln vom Schmelzpunkt 202—203°. Jedoch tritt schon gegen 190° partielle Zersetzung unter Gelbfärbung ein.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{14}N_2(C_2H_3O)_2$
N	8.67	8.2 pCt.

Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure erhielt schon Griess eine weisse Base aus seiner Substanz, ohne dass meines Wissens seit-her etwas Näheres hierüber bekannt geworden wäre. Durch energische Behandlung mit Zinn und Salzsäure wird der Griess'sche Körper in zwei Basen übergeführt, von denen die eine als Anilin, die andere als *p*-Amidodiphenyl erkannt wurde. Das alkalisch gemachte Reductionsgemisch wurde mit Wasserdampf destillirt, hierbei ging zuerst Anilin, später die schönen Blättchen des *p*-Amidodiphenyls über. Letzteres schmolz bei 50—51°, während A. W. Hofmann 48° und Osten 48—49° fanden.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{11}N$
N	8.59	8.3 pCt.

Das Platinsalz hat nach Osten die Zusammensetzung:



Dies fand ich bei meinem Product ebenfalls bestätigt.

	Gefunden	Berechnet.
Pt	25.15	25.06 pCt.

Durch Eliminirung der Amidogruppe wurde Diphenyl mit allen seinen Eigenschaften erhalten. Das durch Kochen des Diazodiphenyls mit Wasser entstehende Phenol besass die von Hübner<sup>1)</sup> angegebene Eigenschaft sich in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe zu lösen.

Sehr hübsch und glatt wird der Griess'sche Körper auch durch concentrirte Jodwasserstoffsäure und etwas rothen Phosphor bei 120 bis 130° in *p*-Amidodiphenyl und Anilin zerlegt.

Nach diesen Versuchen ist der Körper  $C_{18}H_{14}N_2$  als Benzol-azo-diphenyl  $C_6H_5-N=N-C_6H_4 \cdot C_6H_5$  zu betrachten. Der durch Schwefelammonium entstehende Körper ist das entsprechende Hydrazo-product, welches als secundäre Basis eine Diacetylverbindung giebt.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 209, 248.

Ganz analog scheint die Einwirkung des Ferrocyankaliums auch in der Naphtalinreihe zu verlaufen. So erhielt ich aus Diazo- $\alpha$ -Naphtylamin ebenfalls zwei Körper, von welchen der Eine in kugeligen Aggregaten krystallisirend tiefdunkel roth, beinahe schwarz erscheint, gegen 200° schmilzt und nach der Analyse wahrscheinlich Azo-naphtalin ist.

Hierüber wird später berichtet werden.

### 160. G. Ciamician und P. Silber: Ueber das Apiol.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 10. März.)

Das seiner chemischen und physiologischen Eigenschaften wegen nicht uninteressante Apiol wurde zuletzt im Jahre 1876 von v. Gerichten<sup>1)</sup> einer näheren Untersuchung unterworfen. Es wird bekanntlich aus dem Petersiliensamen in Gemeinschaft mit einem Terpen durch Destillation mit Wasserdampf erhalten. Das Apiol ist ein fester Körper, der nach v. Gerichten bei 30° schmilzt und ohne Zersetzung etwa um 300° siedet. Es krystallisirt in weissen Nadeln, ist löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Einmal geschmolzen geht es nur schwierig wieder in den krystallinischen Zustand über. Bemerkenswerth ist sein Verhalten zu Schwefelsäure; es löst sich nämlich in derselben beim gelinden Erwärmen mit intensiv rother Farbe; giebt man zu dieser Lösung Wasser, so scheidet sich ein brauner, flockiger Körper ab. Das Apiol hat die Formel  $C_{12}H_{14}O_4$ .

Um diese Formel nochmals zu bestätigen, haben wir das schon in sehr reinem Zustande von der Firma E. Merk bezogene Apiol einer fractionirten Destillation unter gewöhnlichem und vermindertem Druck unterworfen. Unter gewöhnlichem Druck siedet es constant bei 294°; bei einem Druck von 34 mm bei 179°. Unsere Analysen bestätigen die Formel  $C_{12}H_{14}O_4$ .

	Gefunden		Berechnet für $C_{12}H_{14}O_4$
	I.	II.	
C	64.88	64.77	64.86 pCt.
H	6.75	6.53	6.31 »

Die Dampfdichtebestimmung gelang uns nicht. Das Apiol geht mit den Wasserdämpfen über und ist ausser in Alkohol und Aether ebenfalls leicht löslich in Aceton, Benzol, Essigäther und Petroläther.

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 1477.