

Mittheilungen.

57. R. Hirsch: Ueber die Beständigkeit von Diazoverbindungen in wässriger Lösung.

(Eingegangen am 23. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die im letzten Heft dieser Berichte mitgetheilten Versuche über eine neue Synthese mittelst Diazoverbindungen waren für mich Veranlassung, mich mit der Frage der relativen Beständigkeit der dieser Körperklasse angehörigen Glieder zu beschäftigen. Die gleichzeitig veröffentlichten Untersuchungen von Witt, Nölting und Grandmougin (diese Berichte XXIII, 3635) werfen auf die von mir erhaltenen Resultate ein eigenthümliches Licht und veranlassen mich, dieselben zu veröffentlichen.

Es war mir aufgefallen, dass die Lösungen von Diazoorthotoluol in Phenol viel leichter und stürmischer sich zersetzen, als die auf gleiche Weise und in gleicher Concentration hergestellten Lösungen des Diazoparatholuols. Ein vorläufiger Versuch zeigte ein entsprechendes Verhalten der wässrigen Lösungen; in der folgenden Weise versuchte ich, einen Zahlenausdruck für die relative Beständigkeit der Diazoverbindungen zu gewinnen:

9.3 g Anilin, je 10.7 g *o*- und *p*-Toluidin, 12.1 g Metaxylidin und 17.3 g Sulfanilsäure wurden in ca. 700 ccm Wasser und 30 ccm Salzsäure gelöst und durch Zugabe einer Lösung von 7.2 g Nitrit in so viel Wasser diazotirt, dass das Volum ein Liter betrug. Andererseits wurde eine Lösung von naphtholsulfosaurem Natron (Schäffer'schem Salz) in so viel Wasser hergestellt, dass dieselbe den Diazolösungen genau entsprach. Zu diesem Zweck wurden 25 ccm der Naphtollösung mit einigen Tropfen Ammoniak und etwas Kochsalz versetzt und so lange frisch bereitete Diazolösung aus einer Bürette dazu gegeben, als noch eine Vermehrung des sofort ausfallenden Farbstoffes eintritt. Man lässt zweckmässiger Weise von Zeit zu Zeit einen Tropfen der Naphtollösung auf Fliesspapier gegen einen Tropfen der Diazoverbindung auslaufen und beobachtet, ob an der Berührungsstelle Rothfärbung erfolgt; aus der Intensität derselben ist ein Schluss auf die Menge noch unverbundenen Naphtols zulässig. Ist dieselbe sehr gering, so tritt die Rothfärbung nicht mehr am Rande, sondern im

Inneren des ausgelaufenen Tropfens auf. Wird zur Titrirung Sulfanilsäure verwandt, so muss entsprechend der Leichtlöslichkeit der entstehenden Verbindung zum Ausfällen viel Salz genommen werden; am besten eignet sich Paratoluidin.

Im Anfange der Versuchsreihe verbrauchten 25 ccm Naphtollösung je 25 ccm der Diazolösungen. Letztere blieben bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen und wurden von Stunde zu Stunde untersucht; die folgende Tabelle giebt die Zahl der verbrauchten ccm:

Nach Stunden	Anilin	<i>o</i> -Toluidin	<i>p</i> -Toluidin	<i>m</i> -Xylidin	Sulfanilsäure
1	26	32	25.5	27.5	25.5
2	26.5	40	25.5	30	25.5
3	29	50	25.5	33	25.5
4	30.5	77	26	37.5	25.5
5	31	94	27	43	26
6	34	112	27.5	46	26.5
24	50	265	27.8	70	27
240	—	—	50	—	—

Man sieht, dass der Eintritt der Methylgruppe in die Parastellung dem Diazobenzol eine sehr bemerkenswerthe Beständigkeit geben, während die Orthostellung der Methylgruppe in noch höherem Grade im entgegengesetzten Sinne, die Zersetzung fördernd, gewirkt hat. Metaxylidin stellt sich zwischen *o*- und *p*-Toluidin, während diazotirtes Paraxylidin (Amidoparaxylol), welches mir nicht rein zur Verfügung stand, noch viel zersetzlicher zu sein scheint, als Diazoorthotoluol.

Diesen Verhältnissen entspricht es denn auch, dass die Ausbeute an *p*-Kresol durch Zersetzung von Diazoparatoluol erheblich grösser ist, als *ceteris paribus* jene an Orthokresol; letztere habe ich früher (diese Berichte XVIII, 1511) in Uebereinstimmung mit Tiemann und Schotten zu ca. 70 pCt. gefunden, während ich bis zu 90 pCt. Parakresol erhielt. Als Nebenproducte der Zersetzung der Orthoverbindung treten Homologe des Phenyläthers und der Oxydiphenyle auf, indess reicht deren Menge durchaus nicht aus, den grossen Ausfall von 30 pCt. zu erklären. Weitere Versuche in dieser Richtung behalte ich mir vor.

Im Anschluss an obige Versuche mag noch eine Tabelle über das Verhalten einer Diazobenzollösung unter verschiedenen Bedingungen Platz finden. Dieselbe wurde 1. bei gewöhnlicher Temperatur, 2. bei 0°, 3. bei 35° sich überlassen, 4. mit 10 pCt. des Volumens an

Salzsäure, 5. mit überschüssiger Natronlauge und 6. mit Natriumacetat versetzt; 25 ccm Naphtollösung verbrauchten ccm:

Nach Stunden	bei 15°	bei 0°	bei 35°	mit HCl	mit NaOH	mit NaC ₂ H ₃ O
3	29.5	26.5	ca. 1200	27.5	30.5	32
6	34	26.5	—	31	34	37
24	—	29	—	—	—	—

Das beste Mittel, eine Diazoverbindung vor Zersetzung zu schützen, ist mithin starke Abkühlung; ein Zusatz von Säure übt einen, wenn auch nur geringen, erhaltenden Einfluss aus, während ein Zusatz von Acetat oder Alkali fast bedeutungslos ist. Das eigenthümliche Verhalten der Tetrazoverbindungen in dieser Beziehung werde ich später besprechen.

Kirkheaton color works, Huddersfield.

58. Fritz Blau: Zur Constitution des Nicotins.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 31. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die im letzten Hefte dieser Berichte erschienene Abhandlung von Pinner und Wolfenstein »Ueber Nicotin« veranlasst mich, da ich mich seit längerer Zeit mit diesem Alkaloid beschäftige, zu der folgenden Mittheilung.

Vor einiger Zeit habe ich das $\alpha\alpha$ -Dipyridyl (Sdp. 272.5°) dargestellt und daraus das $\alpha\alpha$ -Dipiperidyl (Sdp. 259°) durch Hydriren erhalten¹⁾.

Damals fiel mir der relativ niedrige Siedepunkt des seiner Zeit von Liebrecht²⁾ aus dem Nicotin gewonnenen Hexahydronicotins, das derselbe als Dipiperidyl anspricht, nämlich 250—252°, gegenüber 259° meines $\alpha\alpha$ -Dipiperidyls stark auf.

Es ist nämlich mit grösster Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass das $\alpha\alpha$ -Dipiperidyl das am niedrigsten siedende Isomere unter allen 6 möglichen Dipiperidylen darstellt, ebenso wie das $\alpha\alpha$ -Dipyridyl niedriger kocht wie alle seine bisher erhaltenen Isomeren.

¹⁾ Monatsh. 1889, S. 294.

²⁾ Diese Berichte XIX, 2587.