

scheidet sich beim Verdünnen mit Wasser die Base in weissen Blättchen aus, die nach dem Umkrystallisiren bei 96—97° schmelzen.

Ber. C 78.45, H 6.54, N 7.03.

Gef. » 78.66, » 6.91, » 6.81.

Das Phenyl- α -Picolylalkin ist in Wasser unlöslich, in Aether, Chloroform und beissem Lignoïn leicht löslich.

Das Platindoppelsalz, $2C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C_5H_4N \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 \cdot 3H_2O$, ist goldgelb und schmilzt bei 104°.

Ber. C 36.08, H 3.94.

Gef. » 36.02, » 4.21.

Das Golddoppelsalz (Schmp. 131—132°), das Quecksilberdoppelsalz (Schmp. 162°) und das Ferrocyanat wurden ebenfalls dargestellt.

576. S. Samelson: Ueber Azoverbindungen aus *m*-Toluidin.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 3. December.)

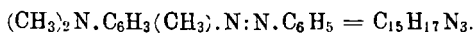
Mit Hülfe des Dimethyl-*m*-toluidins, das bisher zur Darstellung von Azokörpern noch nicht benutzt worden ist, wurden die im Folgenden beschriebenen Farbstoffe dargestellt. Das dazu nöthige Dimethyl-*m*-toluidin wurde aus *m*-Toluidin und Jodmethyl nach der Methode von Monnet, Reverdin und Nölting¹⁾ hergestellt.

Dimethyl-*m*-toluidinazobenzol.

Es wurden zunächst 7.4 g Natriumnitrit und 4 g Aetznatron in 54 g Wasser gelöst. Hierauf wurde eine Lösung von 10 g Anilin und 14.5 g Dimethyl-*m*-toluidin in der theoretisch erforderlichen Menge von Salzsäure hergestellt, indem mittels Fuchsinpapier festgestellt wurde, wann die Neutralisation erreicht war. Diese Lösung wurde gut abgekühlt und zu der alkalischen Natriumnitritlösung unter Rühren mit dem Glasstabe und Kühlen mit kaltem Wasser hinzugefügt. Der Eintritt der Reaction machte sich durch die Abscheidung eines rothen Oeles bemerkbar, das auf der Flüssigkeit schwamm, und auch nach längerem Stehen nicht zum Erstarren zu bringen war. Es wurde daher zunächst durch Zusatz von concentrirter Salzsäure das salzsaure Salz abgeschieden, das ein dunkelrothbraunes, in Alkohol, Aether und Salzsäure lösliches Pulver darstellt. Zur Gewinnung des freien Di-

¹⁾ Diese Berichte 9, 2280.

methyl-*m*-toluidinazobenzols wurde das Chlorhydrat mit Natronlauge übergossen und ein wenig erwärmt. Das hierbei abgeschiedene Oel wurde mit Aether ausgeschüttelt, im Vacuum vom Aether befreit und einige Zeit im Vacuumexsiccator stehen gelassen, wobei es fast vollständig erstarrte. Nachdem es durch Aufstreichen auf einen Thonteller von den anhaftenden Schmieren befreit war, wurde es aus heissem Alkohol umkrystallisirt und dabei in schönen, hellrothen, glänzenden Nadeln erhalten, die in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin, Aceton mit rother Farbe löslich sind und bei 66° schmelzen.



Ber. C 75.31, H 7.12, N 17.57.

Gef. » 75.36, » 7.59, » 17.86, 17.53.

Das Platindoppelsalz wurde aus der concentrirten alkoholischen Lösung durch eine entsprechende Menge Platinchlorid gefällt. Es ist ein amorphes, dunkelbraunes Pulver, das nicht zum Krystallisiren zu bringen ist. Bei der Schmelzpunktbestimmung sinterte es von 200° an stark zusammen, war aber bei 280° noch nicht geschmolzen. Die Analyse erwies die Reinheit des Präparates.

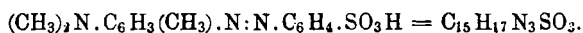


Ein durch Goldchlorid aus der alkoholischen Lösung der Farbbase gefälltes Salz erwies sich als inhomogen.

Dimethyl-*m*-toluidinazobenzolsulfosäure.

Um zu der Sulfosäure des im Vorstehenden beschriebenen Körpers zu gelangen, wurden 14 g auf dem Wasserbade getrocknete Sulfanilsäure in einer Lösung von 5.25 g entwässerter Soda in 225 ccm Wasser gelöst und mit einer Lösung von 6.3 g reinem Natriumnitrit in 30 ccm Wasser versetzt. Zur Diazotirung der Sulfanilsäure wurde dann unter guter Kühlung so viel Salzsäure zugesetzt, wie 3.75 g reiner Salzsäure entspricht. Vorher war bereits eine Lösung von 12 g Dimethyltoluidin und 37 g Wasser in der theoretisch erforderlichen Menge von Salzsäure hergestellt worden. Diese Lösung wurde dann zu der Diazolösung hinzugefügt und diese Mischung mit Natronlauge deutlich alkalisch gemacht, wodurch sich nach einiger Zeit das Natriumsalz der gewünschten Säure abschied. Dieses wurde abfiltrirt und auf einem Thonteller getrocknet, das Filtrat wurde ausgesalzen. Zur Abscheidung der Säure selbst wurde das äusserst leicht lösliche Salz in heissem Wasser gelöst und hierzu Salzsäure gesetzt, wobei die Dimethyl-*m*-toluidinazobenzolsulfosäure ausfiel, die zur Reinigung nochmals in Natronlauge gelöst und mit Salzsäure wieder gefällt wurde. Bei 110° getrocknet, stellt die Säure ein rothbraunes Pulver dar, das in Wasser, ebenso wie in den übrigen gebräuchlichen Lösungs-

mitteln nur wenig löslich ist, sodass eine Umkrystallisation nicht möglich war. Beim Erhitzen im Röhrchen erweichte der Körper bei 210° und verkohlte allmählich bis 225°. Der Körper ist stark hygroskopisch, wodurch auch die etwas zu hohe Zahl für Wasserstoff zu erklären ist.



Ber. C 56.42, H 5.33, N 13.17.

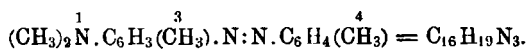
Gef. » 56.62, » 5.92, » 13.23.

Das Baryumsalz krystallisirt in glänzenden, braunen Kryställchen, die sich unter dem Mikroskop als sechseitige Tafeln erwiesen. Auch das Calcium-, Silber- und Kupfer-Salz wurden dargestellt.

Bei der Reduction gab der Körper Sulfanilsäure und *p*-Amido-dimethyl-*m*-toluidin.

Dimethyl-*m*-toluidinazo-*p*-toluol.

Es wurde eine Lösung von 6.5 g Natriumnitrit und 3.5 g Aetznatron in 46.5 g Wasser bereitet und dazu allmählich unter Kühlen eine Lösung von 10 g *p*-Toluidin, 12.6 g Dimethyltoluidin und 31 g Wasser in der theoretischen Menge von Salzsäure hinzugesetzt. Es entstand ein dunkelrothes Oel, das nach zweitägigem Stehen in der Kälte fast völlig zu einer ziegelrothen Masse erstarrte, die aus heissem Alkohol umkrystallisirt wurde, wobei der Körper in schönen, glänzenden, hellrothen Nadeln herauskam, die in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin und Aceton löslich sind und bei 121° schmelzen:



Ber. C 75.88, H 7.50, N 16.60.

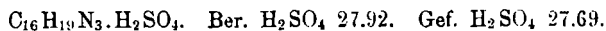
Gef. » 76.12, » 7.80, » 16.56.

Das salzsaure Salz entsteht beim Eindampfen des Dimethyl-*m*-toluidinazo-*p*-toluols mit Salzsäure und ist löslich in Alkohol, Benzol, Ligroin. Aus Alkohol umkrystallisirt, schmilzt es bei 172°.

Das Platindoppelsalz fiel auf Zusatz von Platinchloridlösung zur alkoholischen Lösung des salzsauren Salzes als amorpher, dunkelrother Niederschlag aus. Es ist in Wasser unlöslich, in heissem Alkohol löslich.

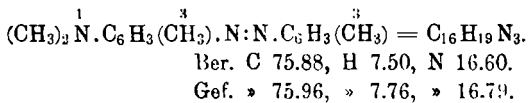


Zur Darstellung des schwefelsauren Salzes wurde das Dimethyltoluidinazotoluol mit verdünnter Schwefelsäure übergossen und kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Das Salz wurde aus Methylalkohol umkrystallisirt, aus dem es in grünlichen Nadelchen ausfiel, die bei 201° schmolzen.

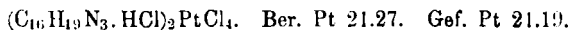


Dimethylamidoazo-*m*-toluol.

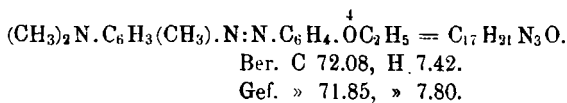
Zu einer Lösung von 3.25 g Natriumnitrit und 1.75 g Aetznatron in 23 g Wasser wurde allmählich unter Kühlen und Umrühren eine Lösung von 5 g *m*-Toluidin, 6.3 g Dimethyl-*m*-toluidin und 15 g Wasser in der theoretisch erforderlichen Menge Salzsäure zugesetzt. Es bildete sich ein rothes Oel, das zunächst nicht erstarren wollte. Das Oel wurde daher mit Aether ausgeschüttelt, der Aether in der Kälte im Vacuum verdunstet und der Rückstand in den Vacuum-exsiccator gebracht. Da das Oel auch so nicht erstarrte, wurde es in heissem Alkohol gelöst und die Lösung in das Vacuum gebracht, sodass der Alkohol langsam verdunstete. Hierbei schieden sich die ersten Krystalle des neuen Körpers ab. Um jedoch den grössten Theil der Masse zum Erstarren zu bringen, bedurfte es eines mehrwöchentlichen Stehens im Vacuumexsiccator. Nachdem der Körper von den anhaftenden Schmierern durch Aufstreichen auf einen Thonteller befreit war, wurde er aus Alkohol umkrystallisirt, aus dem er in kleinen, ziegelrothen Krystallen ausfiel, die auch in Aether, Benzol und Aceton löslich waren und bei 73—74° schmolzen.



Das Platindoppelsalz stellt ein amorphes, braunes Pulver dar, das bei 197° verkohlt.

Dimethyl-*m*-toluidinazo-*p*-phenetol.

Es wurde eine Lösung von 2.5 g Natriumnitrit und 1.5 g Aetznatron in 17 g Wasser dargestellt. Daneben wurden 5 g *p*-Phenetidin und 5.4 g Dimethyl-*m*-toluidin in 15 g Wasser mit der theoretischen Menge Salzsäure versetzt, wobei das salzsaure Phenetidin ausfiel, und zu der alkalischen Natriumnitritlösung unter Beobachtung der oben angegebenen Vorsichtsmaassregeln hinzugesetzt. Es schied sich ein Oel ab, das nach mehrtägigem Stehen an einem kühlen Orte erstarrte und nunmehr mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Der Körper stellt kleine, braune Krystalle dar, die bei 136—137° schmelzen.



Das Platindoppelsalz ist ein amorphes, blaugraues Pulver, das bei 197° verkohlt.



Dimethyl-*m*-toluidinazo-*p*-anisol.

Es wurde eine Lösung von 2.8 g Natriumnitrit und 1.6 g Natriumhydroxyd in 19 g Wasser dargestellt und dazu allmählich unter Kühlen eine Lösung von 5 g *p*-Anisidin, 6 g Dimethyl-*m*-toluidin und 15 g Wasser in der theoretisch erforderlichen Menge von Salzsäure zugesetzt. Das sich hierbei abscheidende Oel erstarrte nach einigen Tagen und wurde auf einem Thonteller von den anhaftenden Schmieren befreit. Die völlige Reinigung erfolgte durch mehrmalige Umkrystallisation aus siedendem Alkohol, aus dem der Körper in schönen, rothbraunen Krystallen ausfiel, die in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether, Ligroin, Aceton, Benzol löslich waren und bei 135–136° schmolzen.



Ber. C 71.37, H 7.07, N 15.61.

Gef. » 71.31, » 7.35, » 15.84.

Das salzsaure Salz ist in Alkohol mit rother Farbe löslich und krystallisirt daraus nach starkem Einengen in blauen Krystallen, die bei 164° schmelzen.

Das schwefelsaure Salz krystallisirt aus Methylalkohol in dunkelblauen Nadelchen, die bei 198° schmelzen.

Das Platindoppelsalz ist ein amorphes, blaugraues Pulver, das sich beim Erhitzen im Röhrchen bei 202° zersetzt.

(C₁₅H₁₉N₃O.HCl)PtCl₄. Ber. Pt 20.56. Gef. Pt 20.40.

577. Hans Frese: Ueber Rechts- und Links- α -Aethylpiperidin.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 3. December.)

Schon im Jahre 1888 hat Ladenburg berichtet¹⁾, dass ihm die Spaltung des α -Aethylpiperidins gelungen sei. Er hatte damals aber nur die rechtsdrehende Base erhalten und für dieselbe das spezifische Drehungsvermögen für die D-Linie zu 6° 57' bestimmt. Er hat dann später auch die Vermuthung geäußert, dass in Folge ungenügender Reinheit seines Materials die gefundene Drehung zu niedrig sei und in Wirklichkeit viel höher liegen müsse. Ich habe es daher auf Veranlassung von Hrn. Geheimrath Ladenburg unternommen, die Spaltung unter Beobachtung aller Vorsichtsmaassregeln und mit grösseren Mengen nochmals auszuführen. Das dazu nöthige Ausgangsmaterial an α -Aethylpyridin stellte mir Hr. Geheimrath Ladenburg freundlichst zur Verfügung.

¹⁾ Ann. d. Chem. 247, 71.