

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 Schmierem 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 specifische 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.

Die nach der Ladenburg'schen Reductionsmethode mittels Natrium und Alkohol erhaltene hexahydrirte Base wurde zunächst mehrfach fractionirt und so schliesslich 25 g eines zwischen 142—145° siedenden α -Aethylpiperidins erhalten. Die Base wurde mit der berechneten Menge Rechtsweinsäure versetzt, worauf nach 2-tägigem Stehen die Krystallisation begann; nach Verlauf von 8 Tagen war fast die ganze Flüssigkeit zu einem Krystallbrei erstarrt. Derselbe wurde scharf abgesaugt und das rechtsweinsaure Salz mehrfach umkrystallisirt, bis es den constanten Schmp. 105.5° zeigte. Die Rechtsbase wurde sodann durch Kali in Freiheit gesetzt und destillirt, wobei der grösste Theil zwischen 142° und 143.5° übergieng. Bei der Polarisation zeigte sie im Decimeterrohr eine Rechtsdrehung von +14.83°, woraus sich mit Hilfe des specifischen Gewichtes, das zu 0.8680 bei +4° festgestellt wurde, ein specifisches Drehungsvermögen für die D-Linie von 17° 5' berechnet.

Die aus der vom rechtsweinsauren Salz abgesaugten Mutterlauge durch Kali zurückgewonnene Base wurde nach dem Absieden in derselben Weise wie oben mit Linksweinsäure versetzt.

Das erhaltene linksweinsaure Salz wurde dann ebenfalls durch mehrfaches Umkrystallisiren gereinigt. Es musste dabei jedoch leider aus Mangel an Material auf die Erzielung eines constanten Schmelzpunktes verzichtet werden. Die aus dem linksweinsauren Salz durch Kali in Freiheit gesetzte Base gieng bei der Destillation zum grössten Theil zwischen 138° und 142° über. Da die erhaltene Menge zur Füllung des Decimeterrohres nicht ausreichte, musste die Linksbase im $\frac{1}{2}$ -Decimeterrohr polarisirt werden. Es ergab sich dabei eine Linksdrehung von -6.480°, woraus sich analog wie oben ein specifisches Drehungsvermögen für die D-Linie von 14° 55' berechnen lässt. Es ist also auch die Linksbasis in wenn auch nur annähernder Reinheit erhalten worden.

Der jetzt gefundene Werth für das specifische Drehungsvermögen des α -Aethylpiperidins liegt also circa 10° höher als der zuerst von Ladenburg angegebene, aber am niedrigsten von den drei der von Ladenburg gespaltenen alkylirten Piperidine. Eine Zusammenstellung der drei Werthe ergiebt, dass das Drehungsvermögen vom α -Aethylpiperidin über das α -Propylpiperidin zum α -Methylpiperidin ansteigt.

α -Aethylpiperidin	17° 5',
α -Propylpiperidin	18° 18' 1),
α -Methylpiperidin	36° 54' 2).

1) Diese Berichte 27, 3066.

2) Diese Berichte 26, 860.