

nach der Seite der Identität, oder der Nichtidentität gefallen ist, vermag ich der Mittheilung nicht zu entnehmen. Ich nehme das Erstere an, da noch am 12. September d. J. Hr. Böttinger mir gütigst mittheilte, er habe seine α -Säure als identisch mit meiner (Diortho-) Oxyvitinsäure erkannt.

Sehr leicht wäre eine bestimmte Entscheidung herbeizuführen gewesen, wenn Böttinger, der den Methyläther der α -Oxyvitinsäure in langen, feinen Nadeln krystallisirt erhielt, nicht unterlassen hätte den Schmelzpunkt desselben zu bestimmen.

Mit Wasserdämpfen flüchtig sind beide Oxyvitinsäuremethyläther; sie krystallisiren beide in Nadeln, unter Umständen auch in feinen Nadeln, aber der eine schmilzt bei 79° , der andere bei 128° .

Ich meinerseits kann über die Beziehungen der von Böttinger zu den von mir dargestellten Säuren nur das Folgende bemerken:

Es scheint mir nach Böttinger's bisherigen Mittheilungen möglich, dass seine β -Säure mit meiner Diorthosäure identisch ist ¹⁾.

Es scheint mir jetzt, nachdem nunmehr auch die α -Säure als in feinen, verästelten, in der Hitze beträchtlich leichter löslichen Nadeln auftretend beschrieben wurde, ebenso möglich, dass Böttinger's α -Säure mit meiner Diorthosäure identisch ist.

Dagegen ist der Beschreibung nach entschieden keine von Böttinger's Säuren mit der Orthoparasäure identisch, — wie immer auch eine etwa nachträglich mit dem α -Oxyvitinsäuremethyläther vorgenommene Schmelzpunktsbestimmung ausfallen möge.

488. A. Hantzsch: Ueber die Einwirkung des käuflichen Trimethylamins auf β -Naphthol.

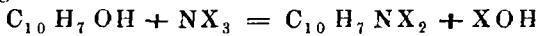
(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCXXXIX.)

Wie ich vor Kurzem gezeigt habe, lässt sich das α -Naphthylamin leicht in Derivate des α -Naphthols verwandeln; es lag somit nahe, umgekehrt in Naphthalinderivaten die Ersetzung des Wasserrestes durch den des Ammoniaks oder seiner Abkömmlinge zu versuchen. Indessen sind hierauf bezügliche Versuche, welche in der β -Reihe wegen der geringen Kenntniss des β -Naphthylamins besonderes Interesse darbieten mussten, vor Kurzem bereits von Hrn. Oehler mit

¹⁾ Auf die etwas abweichenden Angaben über das Verhalten der betreffenden Säuren in der Hitze ist schon an und für sich bei diesen Körpern, die sich schon unterhalb ihres Schmelzpunktes theilweise zersetzen, kein grosses Gewicht zu legen. Vollends kann in diesem Falle die Abweichung nicht überraschen, da Böttinger's Säure schon durch die violette, oder rothviolette Färbung, welche sie mit Eisenchlorid gab, eine Verunreinigung mit einer Oxymonocarbonsäure anzeigte.

dem Ergebnisse angestellt worden, dass das β -Naphtol durch Ammoniak bei 200° in β -Naphtylamin übergeführt wird. Da es mir bis jetzt unbekannt geblieben war, dass das auf diese Reaction von Hrn. Oehler genommene Patent sich auch auf substituirte Amine ausdehnt, studirte ich die Einwirkung des Trimethylamins auf β -Naphtol, und möchte die bisher erhaltenen Resultate, welche denen des Hrn. Oehler ganz analog sind, der Gesellschaft mittheilen.

Das käufliche Trimethylamin ist bekanntlich kein reines Product, sondern enthält neben diesem seinem hauptsächlichen Bestandtheile, abgesehen von geringen Mengen höherer Homologe, sämmtliche zwischen ihm und dem Ammoniak stehenden Basen, einschliesslich des letzteren, und diese nehmen ebenfalls an der hiernach folgendermassen allgemein zu formulirenden Reaction Theil:

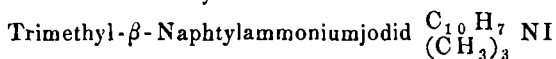


wobei für X Wasserstoff oder Methyl zu setzen ist. Zweckmässig erhitzt man 3 Theile β -Naphtol mit etwa 2 Theilen käuflichen Trimethylamins in eisernen Digestoren 20 Stunden lang auf 200° ; Glasröhren werden durch das Amin bei dieser hohen Temperatur fast regelmässig so stark angegriffen, dass sie zerspringen. Das in eine hellere, wässrige und in eine dunklere, schwere, öltartige Schicht sich trennende Rohproduct schüttelt man nach Zusatz von Aether so lange mit Natronlauge aus, bis in derselben kein Naphtol mehr nachweisbar ist, trocknet mit Kaliumcarbonat, verdunstet den Aether und destillirt über freiem Feuer. Ueber 300° geht eine hellgelbe, aber schnell nachdunkelnde, dicke Flüssigkeit über, die etwa 80 pCt. vom Gewicht des angewandten Naphtols beträgt. Ihr Geruch ähnelt dem des Piperidins, ist aber zugleich dem der Basen der Chinolinreihe ähnlich, so dass ich einen Augenblick zweifelhaft war, ob hier nicht ein durch intermoleculare Umlagerung entstandener Körper dieser Gruppe vorläge. Diese Flüssigkeit ist indessen, wie schon bemerkt, kein einheitliches Product; mit verdünnter Schwefelsäure bildet sie zum kleineren Theil ein sehr schwer, zum grösseren Theil ein leicht lösliches Sulfat. Wird ersteres abfiltrirt und die Base aus ihm durch Alkali abgeschieden und umsublimirt, so erweist sie sich durch den Schmelzpunkt 112° und sonstige Eigenschaften als β -Naphtylamin. Die aus dem Filtrate in Freiheit gesetzten Basen destilliren etwa von $305-312^{\circ}$, und sind wesentlich heller gefärbt. Die Analyse des bei 100° getrockneten, leicht isolirbaren, schwer löslichen Platindoppelsalzes ergab fast genau den für Dimethylnaphtylamin geforderten Platingehalt. Dasselbe verlangt nach der Formel $[C_{10}H_7N(CH_3)_2, HCl]_2 PtCl_4$ 26.2 pCt. Platin, während in dem entsprechenden Salze von $C_{10}H_7NHCH_3$ 27.2 pCt., und in dem von $C_{10}H_7NH_2$ 28.3 pCt. enthalten sein müssten. Gefunden wurden 26.3, 26.3, 26.4 pCt.

Dennoch zeigt die Substanz durch die beim Zusammenbringen mit Essigsäureanhydrid immerhin merkliche Erwärmung an, dass sie keine reine tertiäre Base, sondern von einem secundären Amin begleitet sei. Indessen sind die Versuche, die sich hierbei zweifellos bildende Acetverbindung in fassbarer Form zu isoliren, ohne Erfolg geblieben. Weder das Ausschütteln mit Aether in saurer Lösung, noch die directe Destillation der mit Essigsäureanhydrid vermischten Flüssigkeit, welcher Methoden man sich bekanntlich für den Nachweis des Monomethylanilins im käuflichen Dimethylanilin mit Erfolg bedient, haben hier zum Ziele geführt; doch ist hierdurch wohl angezeigt, dass eine secundäre Base nur in sehr geringer Menge vorhanden sein kann.

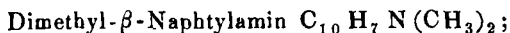
Reines Dimethyl- β -Naphthylamin erhält man aus obiger Flüssigkeit durch die Einwirkung von Methyljodid, Verwandlung des gebildeten quartären Ammoniumjodides in das Hydrat und trockene Destillation des letzteren.

Durch Zusammenbringen gleicher Molecüle von Methyljodid und der als $C_{12}H_{13}N$ in Rechnung gezogenen Flüssigkeit unter Zusatz von etwas Methylalkohol findet schon von selbst eine sich allmählig bis zum Sieden steigernde Reaction statt; dieselbe wird durch mehrstündiges Digeriren bei 100° beendet; die Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten zu einer hellgelben Krystallmasse, welche, erst aus Wasser und dann aus Alkohol umkrystallisirt reines



ist. Es bildet atlasglänzende dünne Blätter, ist in Wasser und Alkohol in der Kälte schwer, in der Hitze sehr leicht löslich und hat einen sehr bitteren Geschmack. Zwei Jodbestimmungen der bei 100° getrockneten Substanz bestätigen ihre Zusammensetzung, welche 40.9 pCt. Jod erfordert. Gefunden wurden 40.2 und 40.4 pCt.

Dieses durch Natronlauge nicht zersetzbare Jodid liefert beim Behandeln mit frisch gefälltem Silberoxyd das Hydrat als stark alkalische, aber nicht sehr ätzende Flüssigkeit, welche beim längeren Verweilen im Vacuum allmählig undeutlich krystallinisch erstarrt. Es zerfällt schon beim Kochen seiner wässrigen Lösung partiell, ganz glatt bei der trockenen Destillation und liefert zweifellos unter Abspaltung von Methylalkohol eine sofort krystallinisch erstarrende Base mit allen Eigenschaften der tertiären Amine. Sie ist das



eine Stickstoffbestimmung ergab 8.5 pCt. Stickstoff; die Formel verlangt 8.2 pCt. Die Analyse des Platinsalzes lieferte 26.3 und 26.1 pCt. Platin, entsprechend der geforderten 26.2 pCt.

Der Schmelzpunkt liegt bei 46° , der Siedepunkt bei 305° uncorr.; die Salze sind sehr leicht löslich, erstarren aber doch beim Eindampfen

krystallinisch; nur das Platindoppelsalz löst sich schwer selbst in siedendem Alkohol. Mit Brom in Schwefelkohlenstofflösung und mit rauchender Salpetersäure in Eisessiglösung liefert die Base krystallisirende Brom- und Nitrokörper.

Da das oben beschriebene Ammoniumjodid in fast theoretischer Menge entsteht, und die Mutterlaugen desselben nur eine ganz geringe Menge niedriger substituierter, durch Alkalien fällbarer Basen enthalten, so ist auch hierdurch der Beweis erbracht, dass das rohe Einwirkungsproduct zum weitaus grössten Theile, etwa zu 90 pCt., aus Dimethyl- β -Naphtylamin besteht, wenngleich es nicht zum Krystallisiren zu bringen ist. Der Gehalt des käuflichen Trimethylamins an Ammoniak bewirkt die Bildung von etwas β -Naphtylamin, der an Methylamin erklärt die allerdings nur angedeutete Gegenwart von Methylnaphtylamin, wogegen aus Dimethylamin wahrscheinlich unter Wasserbildung, wie aus Trimethylamin unter Entstehung von Methylalkohol, Dimethylnaphtylamin gebildet werden dürfte.

489. Ferd. Tiemann und Julius Oppermann: Zur Kenntniss der drei isomeren Amidozimmtsäuren und des Carbostyrls.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCXXI; vorgetragen in der Sitzung vom 12. Juli von Hrn. Tiemann.)

Nitrozimmtsäure ist zuerst von Mitscherlich¹⁾ durch Nitriren von Zimmtsäure dargestellt worden. Ein auf gleiche Weise erhaltenes Product hat E. Kopp²⁾ wiederholt untersucht und Salze desselben ausführlich beschrieben. Beilstein und Kuhlberg³⁾ haben später gezeigt, dass bei der Nitrirung von Zimmtsäure zwei isomere Nitrozimmtsäuren [Ortho-⁴⁾ und Paranitrozimmtsäure] entstehen, und ein Verfahren zur Trennung derselben von einander angegeben. Die Metanitrozimmtsäure ist von R. Schiff⁵⁾ durch Erhitzen von Metanitrobenzaldehyd mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellt worden.

Ueber die Reduction der Nitrozimmtsäuren liegen die folgenden Angaben vor:

E. Kopp⁶⁾ hat beobachtet, dass bei dem Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Nitrozimmtsäure mit Schwefelammonium neben

¹⁾ Ann. chim. phys. (1841), IV, 73, VII, 5.

²⁾ Zuerst Jahresber. 1847, 402 und Journ. d. Pharm. et de Chim. XI, 334; später Compt. rend. LIII, 634.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. CLXIII, 126.

⁴⁾ In der angezogenen Abhandlung als Metanitrozimmtsäure bezeichnet.

⁵⁾ Diese Berichte XI, 1782.

⁶⁾ Jahresber. 1847, 737 und Ann. Chem. Pharm. LXIV. 373.