

$\alpha$ -Naphthol.

Weniger leicht als das  $\beta$ - wird das  $\alpha$ -Naphthol von Metallnitriten angegriffen. Da sich aber ein zu langes Kochen der alkoholischen Lösungen als nicht zweckmässig erwiesen hat, so verzichtet man besser auf eine vollkommene Zersetzung des Naphthols, um die gebildeten Nitrosonaphthole leichter rein zu erhalten.

Eine Lösung von 1 Theil käuflichem  $\alpha$ -Naphthol und 1 Theil Chlorzink in 6 Theilen Alkohol wird zum Sieden erhitzt, mit einer wässrigeren Lösung von 0.5 Theilen Natriumnitrit versetzt, 2—3 Stunden in lebhaftem Sieden erhalten und dann längere Zeit sich selbst überlassen. Das ausgeschiedene rothe Zinksalz des  $\beta$ -Nitroso- $\alpha$ -naphthols ist durch und durch mit feinen gelblichen Nadeln des freien  $\alpha$ -Nitroso- $\alpha$ -naphthols durchsetzt, dessen Zinksalz durch Kochen mit Alkohol sich zersetzt. Man saugt ab, wäscht mit wenig kaltem Alkohol nach (A) und trennt die beiden im Rückstande vorhandenen Nitrosonaphthole mit alkoholischem Kali (ohne das Zinksalz mit Salzsäure vorher zu zerlegen), wie es der Eine von uns<sup>1)</sup> früher angegeben hat. Das alkoholische Filtrat (A) enthält neben  $\alpha$ -Nitroso- $\alpha$ -naphthol das unzersetzte Naphthol. Versetzt man es mit dem 3—4fachen Volum Wasser, so fällt sofort nur das erstere aus, während das Naphthol erst allmählig auskrystallisirt. Saugt man deshalb sogleich ab und wäscht mit Wasser nach, so erhält man das Nitrosonaphthol fast so rein, wie das aus dem Rückstand gewonnene. Von etwas färbenden Verunreinigungen und von etwaigen Spuren von Naphthol kann man es durch Waschen mit Benzol befreien, indem es in der Kälte nur schwer löslich ist. Im Ganzen wurden erhalten aus 100 g Naphthol: 50 g gelbes ( $\beta$ ) und 40 g weisses ( $\alpha$ ) Nitrosonaphthol.

Berlin, Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

142. S. Haller: Ueber  $\psi$ -Cumylchinizinderivate.

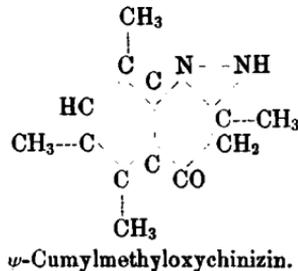
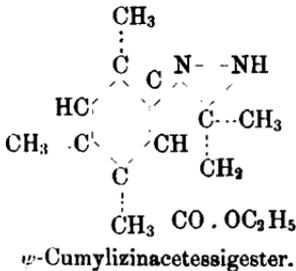
(Eingegangen am 13. März.)

Mit der Untersuchung einiger Derivate des  $\psi$ -Cumidins<sup>2)</sup> beschäftigt, habe ich auch die Chinizinderivate dieser Base darzustellen gewünscht. Herrn Dr. L. Knorr sage ich für die freundliche Bereitwilligkeit, mit welcher er mir die Bearbeitung dieses Theils seines Gebiets auf meine Bitte gestattete, meinen besten Dank.

<sup>1)</sup> Ilinski, diese Berichte XVII, 2590.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 89.

Die Cumylchinizinderivate zeigen in Bildung und Verhalten völlige Uebereinstimmung mit den von Knorr dargestellten Chinizinen<sup>1)</sup>. Entsprechend den für den Phenylizinacetessigester und das Methyloxychinizin von Knorr' aufgestellten Formeln kommt den analogen Verbindungen der Cumylreihe folgende Constitution zu:



*ψ*-Cumylizinacetessigester,  $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2$ . *ψ*-Cumylhydrazin wurde mit einem geringen Ueberschuss von Acetessigester übergossen; die breiige Masse erwärmte sich und erstarrte nach kurzer Zeit zu einem dicken Brei von Krystallen, welche mittelst porösen Porzellans von dem gebildeten Wasser befreit wurden. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt der *ψ*-Cumylizinacetessigester in langen, gelben, bei 77—78° schmelzenden Nadeln; aus Aether erhält man ihn beim langsamen Verdunsten in derben, wohl ausgebildeten Prismen. In kaltem Alkohol und Ligroin ist er ziemlich schwer löslich, leicht dagegen in heissem Alkohol und Aether. Dieser Körper zeichnet sich durch seine grosse Unbeständigkeit aus, indem er selbst in geschlossenen Gefässen sehr bald verharzt.

*ψ*-Cumylmethyloxychinizin,  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{ON}_2$ . *ψ*-Cumylizinacetessigester, zwei Stunden auf 130—140° erhitzt, giebt nach dem Erkalten ein tief orange gefärbtes, sprödes Glas, welches, fein zerrieben, mit Aether gewaschen ein fast weisses Pulver darstellt. Aus Alkohol wurde das *ψ*-Cumylmethyloxychinizin in schönen glänzenden, bei 154—155° schmelzenden Krystallen erhalten. Die bei 120° getrocknete Substanz ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{ON}_2$
C	72.04	72.22 pCt.
H	7.54	7.41 „
N	13.25	12.96 „

In Wasser, Aether und Ligroin ist das *ψ*-Cumylmethyloxychinizin sehr schwer löslich, leicht in Alkohol und warmer Salzsäure; aus der sauren Lösung scheidet sich beim Erkalten das salzsaure Salz in feinen weissen Nadelchen ab.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2597; XVII, 546 und 2032.

In Natronlauge ist es ziemlich schwer löslich. Uranyl nitrat bringt, wie bei Knorr's Methyloxychinizin, in der durch Salzsäure vom überschüssigen Alkali befreiten Lösung einen gelben, voluminösen Niederschlag hervor.

$\psi$ -Cumyldimethyloxychinizin ( $\psi$ -Cumylantipyridin),  $C_{14}H_{18}ON_2$ . Ein Gemenge gleicher Theile  $\psi$ -Cumylmethyloxychinizin, Jodmethyl und Methylalkohol wurde im Rohr 4—5 Stunden auf  $100^{\circ}$  erhitzt, die Flüssigkeit darnach mit schwefliger Säure entfärbt und durch Destillation vom überschüssigen Jodmethyl und Methylalkohol befreit. Auf Zusatz von starker Natronlauge zu dem Destillationsrückstand scheidet sich das  $\psi$ -Cumylantipyridin als ein bräunlich gefärbtes Oel ab, welches der Flüssigkeit durch Schütteln mit Benzol entzogen wird und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels als bald erstarrendes Oel zurückbleibt. Mehrmals aus Aether umkrystallisirt bildet es schwach gelb gefärbte Nadelchen vom Schmelzpunkt  $105$  bis  $106^{\circ}$ . Zur Analyse wurde es im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet:

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{18}ON_2$
C	73.01	73.04 pCt.
H	7.91	7.83 „

Im kaltem Wasser und Aether ist das  $\psi$ -Cumylantipyridin ziemlich schwer löslich, leicht dagegen in warmem Wasser, Alkohol, Benzol und Chloroform.

Seine wässrige Lösung zeigt die beiden schönen, von Knorr angegebenen Reaktionen: Durch Eisenchlorid wird sie tief roth gefärbt, salpetrige Säure bringt in verdünnter Lösung eine blaugrüne Färbung hervor, in concentrirter eine Ausscheidung hellgrüner Krystalle, welche das Isonitroso- $\psi$ -Cumylantipyridin darstellen.

In kalt gehaltener concentrirter abgeblasener Salpetersäure löst sich das  $\psi$ -Cumylantipyridin mit tief rother Farbe; auf Zusatz von Wasser scheidet sich das Nitroprodukt als hellrosaroth gefärbte krystallinische Masse ab.

Mit Benzaldehyd condensirt sich das  $\psi$ -Cumylantipyridin bei Gegenwart von concentrirter Salzsäure in derselben Weise, wie es Knorr für das Antipyridin angiebt. Das Condensationsprodukt bildet weisse Nadelchen.

Isonitroso- $\psi$ -Cumylmethyloxychinizin,  $C_{12}H_{15}O_2N_3$ . Eine saure Lösung von  $\psi$ -Cumylmethyloxychinizin wurde mit der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt. Sofort schied sich die Isonitrosoverbindung als gelbe schaumartige Masse ab. Aus verdünntem Alkohol krystallisirte sie in gelben, strauchartig verzweigten Nadelchen vom Schmelzpunkt  $156^{\circ}$ . Ueber den Schmelzpunkt erhitzt, zersetzte es sich. Zur Analyse wurde die Substanz bei  $110$ — $115^{\circ}$  getrocknet:

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{15}O_2N_3$
N	17.09	17.14 pCt.

In Wasser ist es sehr schwer löslich, leicht in warmem Eisessig, Alkohol, Aether und warmer Salzsäure. In Alkalien löst es sich mit gelbrother Farbe. Durch überschüssiges Alkali wird ein gelbes Natriumsalz gefällt.

Bei der Behandlung des Isonitroso- $\psi$ -Cumylmethyloxychinizins mit Salpetersäure wurde ein farbloser Körper gewonnen, welcher entsprechend dem bei derselben Reaktion entstehenden Knorr'schen Isonitrosomethyldioxychinizin als Isonitroso- $\psi$ -Cumylmethyldioxychinizin zu bezeichnen ist. Nach der von Knorr angegebene Methode zur direkten Darstellung dieser Isonitrosoverbindung aus dem Methyloxychinizin gelang es mir indess nicht, diese farblose Isonitrosoverbindung zu erhalten; immer entstand die gelbe Verbindung.

Berlin, Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

#### 143. R. Anschütz: Ueber die Pipitzahoinsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 13. März.)

Die von Herrn Mylius am Schlusse seiner Mittheilung: »Ueber das Oxyjuglon« gegebene Notiz: »Ueber die Pipitzahoinsäure«<sup>1)</sup> veranlasst mich, eine Untersuchung, die ich gern, bis sie mehr Abrundung erlangt, noch zurückgehalten hätte, schon jetzt auch in weiteren Kreisen bekannt zu machen.

Ich habe mich bereits seit längerer Zeit mit der Pipitzahoinsäure beschäftigt, auf welche ich in Folge eines von Herrn Vigener in der niederrheinischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde am 3. März 1884 gehaltenen Vortrags aufmerksam geworden war. In der am 4. August abgehaltenen Sitzung habe ich der niederrheinischen Gesellschaft meine ersten Versuchsergebnisse und die darauf gestützten theoretischen Betrachtungen über die Natur der Pipitzahoinsäure mitgeteilt. Seit jenem Vortrag habe ich in Gemeinschaft mit Herrn W. Leather die Untersuchung der Pipitzahoinsäure weitergefördert, ohne dass es uns gelungen wäre, die Frage nach der Constitution völlig zu lösen. In den nachstehenden Zeilen gebe ich einen wörtlichen Abdruck des Referates über meinen am 4. August vergangenen Jahres über die Pipitzahoinsäure gehaltenen Vortrag, den ich den

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 480.