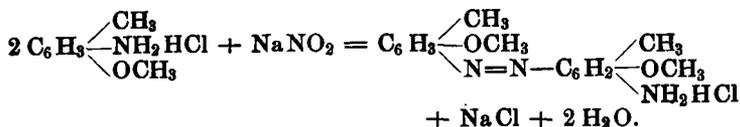


ist die Lösung dunkelgelb geworden und die Umlagerung nach folgender Gleichung erfolgt:



Alsdann wird Salzsäure im Ueberschuss zugesetzt und mit Wasser verdünnt. Die rothe Lösung des salzsauren Amidoazo-*p*-kresolmethyläthers scheidet nach kurzer Zeit einen dunkelrothen Niederschlag von salzsaurem Salz ab, welcher abfiltrirt und aus salzsäurehaltigem Wasser 1 bis 2 mal umkrystallisirt wird. Schliesslich löst man das reine salzsaure Salz in kochendem Wasser und zerlegt mittelst Soda. Die freie Base scheidet sich sofort in gelbrothen Blättchen ab, welche noch heiss abfiltrirt werden. Löst man die Base in Alkohol und giebt langsam Wasser hinzu, so wird der Amidoazo-*p*-kresolmethyläther in metallisch glänzenden Blättchen abgeschieden.

Der Amidoazo-*p*-kresolmethyläther schmilzt bei 156° unter Zersetzung; in Säuren löst er sich mit prachtvoll rother Farbe.

|   | Gefunden | Ber. für C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> |
|---|----------|--|
| C | 67.50    | 67.37 pCt.   |
| H | 6.97     | 6.66 >   |
| N | 14.83    | 14.73 >  |

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule Berlin.

## 72. Eug. Bamberger: Ueber Reduction von Chinolinderivaten.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

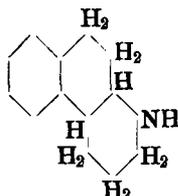
(Eingegangen am 13. Februar.)

Bei den bisher angestellten Reductionsversuchen, deren Gegenstand das Chinolin und Abkömmlinge desselben waren, hat man dem Molekül der zur Verwendung gelangenden Base immer nur vier Wasserstoffatome zuführen können, indem die doppelten Bindungen des Pyridinkernes gelöst wurden; die Hydrirung auch auf den benachbarten Benzolkern auszudehnen, ist nicht gelungen, obwohl die dabei zu erwartenden Körper wegen ihrer eventuellen Beziehungen zu gewissen, natürlich vorkommenden Alkaloïden von hohem Interesse sein mussten.

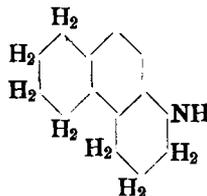
Versuche, welche ich vor Kurzem anstellte, um in das Tetrahydrochinolin, das wie bekannt durch Zinn und Salzsäure aus Chinolin erhalten wird, mit Hilfe von Natrium und siedendem Amylalkohol vier weitere Wasserstoffatome einzuführen, verliefen resultatlos; ich erhielt — indem ich ähnlich wie bei der Hydrierung der Naphtalinbasen verfuhr<sup>1)</sup> — das angewendete Tetrahydrochinolin in unverändertem Zustande zurück; es siedete auch nach vollendeter Operation vom ersten bis zum letzten Tropfen bei 243—245° unter einem Druck von 720 mm. Bei dieser Gelegenheit beobachtete ich übrigens, dass diese Base ein kohlen-saures Salz zu bilden im Stande ist, welches sich beim Einleiten feuchter Kohlensäure in eine Lignoölnlösung als schweres, fest am Boden haftendes Oel ausscheidet und bei Winterkälte allmählich zu weissen, glänzenden Nadelchen erstarrt.

Die gemeinsame Hydrierung von Pyridin- und Benzolkern hat sich dagegen verwirklichen lassen, als die von Skraup zuerst dargestellten Naphtochinoline zu Versuchsobjecten gewählt wurden.

$\beta$ -Naphtochinolin verwandelte sich in zwei isomere Oktohydrüre, welchen auf Grund der bisherigen Untersuchungen folgende Formeln zu geben sind:



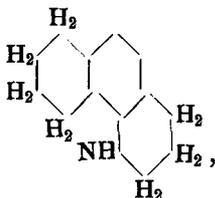
F.-P. 91°.



F.-P. 60°.

In vorwiegender Menge bildet sich das niedriger Schmelzende; von dem anderen wird es nur in verschwindendem Maasse begleitet. Beide Körper — durch hervorragendes Krystallisationsvermögen ausgezeichnet — unterscheiden sich sowohl chemisch wie physiologisch in durchgreifender Weise<sup>2)</sup>.

$\alpha$ -Naphtochinolin dagegen lieferte unter gleichen Bedingungen nur ein Oktohydrür von der Formel



<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 2915; XXI, 847, 1786.

<sup>2)</sup> Bisweilen bildete sich daneben spurenweis eine dritte, noch nicht näher untersuchte Substanz.

welches in seinem Verhalten dem bei 60° schmelzenden  $\beta$ -Derivat entspricht: auch dies wurde in Krystallen von seltener Schönheit erhalten.

Bereits vor mir ist ein Naphtochinolinderivat der Einwirkung des Natriums in siedend amyalkoholischer Lösung unterworfen worden, das von Döbner und Kuntze<sup>1)</sup> entdeckte  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha$ -naphtochinolin; die genannten Forscher konnten aber zu keiner höheren Hydrirungsstufe gelangen, als zu der, welche man auch mit Hilfe von Zinn und Salzsäure erreicht: sie erhielten lediglich den im Pyridinkern reducirten Tetraabkömmling der Ausgangsbasis. Dies Resultat ist ohne Zweifel auf die Anwesenheit der negativen Phenylgruppe zurückzuführen; denn ich habe bei der Reduction von Naphtalinbasen des Oefteren die Erfahrung gemacht, dass negative Atomcomplexe dem Eintritt der additionell zugeführten Wasserstoffatome hindernd im Wege stehen.

Ueber die Details der hier skizzirten Versuche gedenke ich später in Gemeinschaft mit den HHr. Dr. Rud. Müller und J. Stettenheimer ausführlichere Mittheilungen zu machen.

Auch die Reduction der Naphtochinaldine und Naphtindole ist in Angriff genommen.

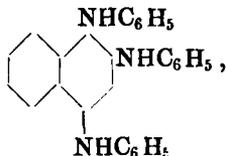
München, Februar 1889.

### 73. Otto Fischer und Eduard Hepp: Oxydation des Orthophenylendiamins.

(Eingegangen am 14. Februar.)

Gelegentlich unserer Versuche über die Chinonanilide und Induline beobachteten wir die überaus leichte Ueberführung von substituirten Orthodiaminen in Phenazinderivate.

So gelang es uns, wie wir demnächst ausführlich mittheilen werden, das Trianilidonaphtalin,



glatt in Rosindulin durch Oxydation zu verwandeln.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 249. 127.