wahrt. Bald erstarrte die ganze Masse zu weissen Krystallen, die bei 32—35° schmolzen. Auch Königs¹⁾ giebt an, dass das von ihm erhaltene Bromtetrahydrochinolin bei Bluttemperatur schmilzt.

0.1056 g Sbst.: 0.1963 g CO₂, 0.0469 g H₂O. — 0.1230 g Sbst.: 0.1092 g AgBr.

C₉H₁₀NBr. Ber. C 50.9, H 4.7, Br 37.7.

Gef. » 50.7, » 4.9, » 37.8.

Ueber die Stellung des Bromatoms können wir vorläufig nichts mit Bestimmtheit sagen; wir nehmen an, dass das Halogen in dem hydrierten Pyridinring sitzt, weil es relativ leicht beweglich ist. Das Bromtetrahydrochinolin löst sich als Base leicht in verdünnter Salzsäure und bildet leicht Salze. Das salzsaure Salz schmilzt bei 198°.

Ueber weitere Derivate, und vor allen Dingen über das Bromtetrahydrochinolin selbst, werden wir bald berichten²⁾.

Rostock, den 14. Februar 1905.

141. J. v. Braun und A. Steindorff: Synthese des Chromans.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 18. Februar 1905.)

Das cyclische Oxyd (Formel I), welches als hydrierte Stammsubstanz der langen Reihe von Körpern mit dem Atomskelett der Formel II

(Gruppe der Chromone, der Cumarine u. s. w.) aufgefasst und der Kostaneck'schen Nomenclatur zufolge kurz als Chroman bezeichnet werden kann, ist bis jetzt noch nicht isolirt worden. Es ist lediglich im Laufe der letzten Jahre gelungen, synthetisch einige einfache Derivate dieser Stammsubstanz von der allgemeinen Formel III

¹⁾ Diese Berichte 16, 738 [1883].

²⁾ Acetyl bromid, sowie Chloracetylchlorid und andere Halogensäurechloride wirken im Beisein von Aluminiumchlorid ebenfalls leicht auf Acetyltetrahydrochinolin ein. Ueber diese Verbindungen werde ich bald Mittheilung machen.

Kunckell.

aufzubauen: Harries¹⁾ erhielt die Methyl-, Propyl- und Phenyl-Verbindung durch Reduction von ungesättigten Ketonen von der Formel IV,

wobei wahrscheinlich zuerst immer Phenolalkohole (Formel V) entstehen, welche dann intramolekular Wasser abspalten, und Störmer²⁾ gelang es, einen derartigen, auf anderem Wege dargestellten Phenolalkohol gleichfalls zum Chromaderivat zu anhydrisiren. — Gelegentlich der Untersuchungen über die Aufspaltung cyclischer Basen nach der Halogenphosphormethode³⁾ ist es uns in letzter Zeit gelungen, einen neuen Weg aufzufinden, der uns recht zweckdienlich für Synthesen in der Chromanreihe erscheint, und wir möchten im Folgenden kurz über die Darstellung des Chromans selbst berichten.

An das Verfahren von Harries und von Störmer erinnert unser Weg insofern, als wir die Synthese des zweikernigen Chromangebildes in letzter Instanz gleichfalls durch Ringschluss der sauerstoffhaltigen Hälfte des Moleküls bewerkstelligen; dabei gehen wir aber ursprünglich nicht von einem sauerstoffhaltigen, sondern einem stickstoffhaltigen Körper, dem Tetrahydrochinolin, aus.

Wie kürzlich (l. c.) gezeigt worden ist, liefert Tetrahydrochinolin, wenn man es benzoylirt und mit Phosphorpentachlorid behandelt, *o*- γ -Chlorpropylbenzanilid (VI). Durch Verseifen lässt sich diese Benzoylverbindung in das in freiem Zustande unbeständige, in Form von Salzen dagegen leicht zu handhabende gechlorte Amin (VII)

überführen, und aus diesen kann man durch Diazotiren in der üblichen Weise das entsprechende gechlorte Phenol (VIII) erhalten. Dieses Phenol geht schliesslich in alkalischer Lösung quantitativ in Chroman (IX) über:

Das Endresultat der beim Tetrahydrochinolin beginnenden, beim Chroman endenden Reihe von Reactionen besteht also in einem einfachen Ersatz der Imidogruppe durch ein Sauerstoffatom, in dem Uebergang einer cyclischen Base in ein cyclisches Oxyd. Da nun,

¹⁾ Diese Berichte 28, 501 [1895]; 29, 375 [1896].

²⁾ Diese Berichte 36, 2863 [1903]. ³⁾ Diese Berichte 37, 2915 [1904].

wie wir vor einiger Zeit bereits festgestellt haben, substituierte Chinoline durch Chlorphosphor ganz ähnlich dem Chinolin eine Aufspaltung der stickstoffhaltigen Hälfte des Moleküls erleiden, so wird es voraussichtlich wohl möglich sein, die von uns angewandte Methode auch auf eine Reihe anderer Chinolinbasen zu übertragen und so zu einer Reihe entsprechender Chromanverbindungen zu gelangen.

o- γ -Chlorpropyl-anilin, $\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$.

Zur Ablösung des Benzoësäurerestes erwärmt man das aus Tetrahydrochinolin gewonnene und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte *o*- γ -Chlorpropylbenzanilid mit der dreifachen Menge rauchender Salzsäure ca. 3–4 Stunden im Rohr auf 125–130°. Es ist nicht rathsam, mit der Temperatur über 130° hinauszugehen, da sonst — genau wie beim *o*- β -Chlorpropylbenzanilid¹⁾ — leicht eine Zersetzung der Substanz eintritt, die sich durch dunkle Färbung kund giebt. Der bei richtig geleiteter Operation nur schwach gelb gefärbte Rohrinhalt wird mit Wasser herausgespült, die Benzoësäure durch Filtration entfernt und das Filtrat eingedampft. Es beginnt alsbald die Abscheidung des in Wasser schwer löslichen Chlorhydrats des *o*- γ -Chlorpropylanilins. Man dampft zur Trockne und reinigt den in der Regel grünlich-braun gefärbten Rückstand durch Umkrystallisiren aus Alkohol-Aether, bis er rein weiss erscheint. Die Ausbeute an dem reinen Salz beträgt gegen 80 pCt. der Theorie, mitunter auch mehr.

Das salzsaure *o*- γ -Chlorpropyl-anilin löst sich leicht in heissem Alkohol, schwieriger in kaltem, recht schwer in kaltem Wasser und kann beim Versetzen einer heiss gesättigten, wässrigen Lösung mit etwas concentrirter Salzsäure und langsamen Erkalten in schönen, derben Nadeln erhalten werden. Es schmilzt bei 161° unter Zersetzung.

0.1345 g Sbst.: 0.1868 g AgCl. — 0.1747 g Sbst.: 11 ccm N (20°, 744 mm).

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{NCl} \cdot \text{HCl}$. Ber. Cl 34.41, N 6.81.
Gef. » 34.35, » 7.05.

Das Arbeiten, namentlich mit grösseren Mengen, des salzsauren Chlorpropylanilins ist insofern unangenehm, als die Substanz die Nasenschleimhaut sehr stark zum Niesen reizt.

Die heisse, wässrige Lösung des salzsauren Salzes liefert auf Zusatz von überschüssigem Platinchlorid beim Erkalten schöne gelbrothe Krystalle des Platindoppelsalzes, welche bei 171° schmelzen. Da sich das Salz beim Umkrystallisiren in geringem Maasse zersetzt, wurde es zur Analyse lediglich ausgewaschen und getrocknet.

0.3647 g Sbst.: 0.0920 g Pt.

$(\text{C}_9\text{H}_{12}\text{NCl} \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$. Ber. Pt 25.66. Gef. Pt 25.22.

¹⁾ J. v. Braun und A. Steindorff, diese Berichte 37, 4723 [1904].

Mit Goldchlorid entsteht ein gelbes, sich sehr bald unter Zersetzung schwärzendes Golddoppelsalz.

Versetzt man die wässrige Lösung des *o*- γ -Chlorpropylanilinchlorhydrats mit Alkali, so scheidet sich die freie Base ab. Sie ist in freiem Zustand ebenso unbeständig wie das kürzlich (l. c.) von uns beschriebene *o*- β -Chlorpropylanilin und die bereits länger bekannten analogen Basen der Fettreihe: das δ -Chlorbutyl- und das ϵ -Chloramyl-Amir, und nur bei niedriger Temperatur einige Zeit haltbar; beim schwachen Erwärmen geht sie schnell durch Ringschluss in salzsaures Tetrahydrochinolin über:

Schüttelt man die unter Kühlung alkalisch gemachte Lösung des salzsauren Chlorpropylanilins mit Aether aus und verdunstet den Aether, so gelingt es beim schnellen Arbeiten und niedriger Temperatur, das unveränderte, in Aether sich ohne Rückstand lösende gechlorte Anilin als leicht bewegliche, schwach riechende Flüssigkeit zu erhalten. Beim Stehenlassen, schneller beim Erwärmen auf dem Wasserbade, beginnt die Base bald, dickflüssig zu werden, und verwandelt sich schliesslich in einen bräunlich gefärbten, in Wasser löslichen, in Aether unlöslichen Krystallbrei, welcher nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol-Aether den Schmp. 180° des salzsauren Tetrahydrochinolins zeigt. In wässriger Lösung liefert das Salz mit Natronlauge und Benzolsulfochlorid sofort das reine, bei 67° schmelzende Benzolsulfotetrahydrochinolin.

Schüttelt man *o*- γ -Chlorpropylanilin unter sorgfältiger Kühlung mit Benzoylchlorid und Natronlauge, so wird das reine, bei 108° schmelzende *o*- γ -Chlorpropyl-benzanilid zurückgebildet. Daraus und aus dem Uebergang in salzsaures Tetrahydrochinolin folgt, dass der Base thatsächlich die oben angenommene Constitution zukommt, d. h. dass die Abspaltung des Benzoylrestes aus dem *o*- γ -Chlorpropyl-benzanilid ohne eine Veränderung der gechlorten Propylgruppe vor sich geht.

Als primäre Base ist das *o*- γ -Chlorpropylanilin im Stande, sich mit salpetriger Säure zu Diazoniumsalzen umzusetzen, und kann dann mit Phenolen und Aminen zu gechlorten Azofarbstoffen gekuppelt werden. Diese Farbstoffe, die wir nur flüchtig untersucht haben, besitzen recht unerquickliche Eigenschaften, krystallisiren schlecht und zeigen in Bezug auf ihre Farbe (sie sind alle mehr oder weniger tief roth gefärbt) nichts Bemerkenswerthes.

o- γ -Chlorpropyl-phenol, $\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$

Der Ersatz der Amidogruppe durch den Hydroxylrest im *o*- γ -Chlorpropylanilin lässt sich nur in schwefelsaurer Lösung glatt durchführen. Zur Darstellung einer Lösung von schwefelsaurem Chlorpropylanilin verfährt man am besten in folgender Weise:

Das zweckmässig gut gereinigte Chlorhydrat der Base wird in Wasser gelöst, aus der stark abgekühlten Lösung die Base durch Alkali in Freiheit gesetzt, mit Aether aufgenommen und die ätherische Schicht von der wässrigen getrennt. Versucht man, aus der ätherischen Lösung die Base mit Schwefelsäure auszuschütteln, so erhält man bei der geringen Löslichkeit des Sulfats in mit Aether gesättigtem Wasser nur eine Emulsion, und selbst bei Anwendung von viel Wasser gelingt es nicht, das suspendirte Salz in Lösung zu bringen. Man verfährt daher so, dass man die ätherische Lösung des Amins in gut gekühlte etwa 10-proc. Lösung von Schwefelsäure (2 Mol. auf 1 Mol. Chlorhydrat) in Wasser giesst und den Aether durch einen Luftstrom verjagt; in dem Maasse, wie sich der Aether verflüchtigt, geht das Salz in Lösung, und schliesslich erhält man eine klare, nur schwach gefärbte Lösung des Sulfats. Auf Zusatz der berechneten Menge Natriumnitrit findet langsam eine Trübung statt, und es beginnt alsbald eine Stickstoffentwicklung, die durch schwaches Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt wird. Das als braunes Oel abgeschiedene Phenol wird mit Wasserdampf, mit dem es langsam übergeht, abdestillirt, in Aether aufgenommen und mit geschmolzenem Natriumsulfat getrocknet. Im Rückstand von der Destillation hinterbleibt in der Regel in nicht unbedeutender Menge ein rothbraunes Harz.

Nach dem Abdestilliren des Aethers erhält man das Phenol als bräunlich gefärbtes Oel, welches in rohem Zustande den schwachen Geruch des Chromans zeigt: aller Wahrscheinlichkeit nach ist die Verflüchtigung des Phenols mit Wasserdampf mit einer geringen Chlorwasserstoffentwicklung verknüpft, welche in der eingangs erwähnten Weise Chroman liefert. Dieselbe Abspaltung scheint in geringem Maasse auch bei der Destillation des Phenols stattzufinden; unterwirft man das Rohproduct der Destillation unter vermindertem Druck, so fängt bei 13 mm bereits gegen 120° ein Theil an zu destilliren, während sich am Manometer Schwankungen bemerkbar machen; das Thermometer steigt ziemlich schnell bis auf 150°, und bis 151° destillirt die Hauptmenge der Flüssigkeit als farbloses, ziemlich geruchloses Oel über, welches, wie die unten stehenden Analysen zeigen, reines *o*- γ -Chlorpropylphenol darstellt. Unterwirft man diese Fraction einer zweiten Destillation, so wiederholen sich dieselben Erscheinungen.

0.1968 g Sbst.: 0.4568 g CO_2 , 0.1142 g H_2O . — 0.3170 g Sbst.: 0.2490 g AgCl.

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{OCl}$. Ber. C 63.30, H 6.50, Cl 20.80.
Gef. » 63.30, » 6.51, » 20.55.

Mit Phenylecyanat reagirt das Phenol nur träge. Man muss, um eine vollständige Vereinigung zu erzielen, das Gemisch mehrere Tage lang im geschlossenen Gefäss auf 100° erwärmen. Die beim Abkühlen fest werdende Reaktionsmasse wird mit Ligroin zerrieben, auf Thon abgepresst und da das Urethan in sämtlichen Lösungsmitteln, ausser in kaltem Ligroin, äusserst leicht löslich ist, durch Umkrystallisiren aus letzterem Lösungsmittel gereinigt. Es scheidet sich beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung in Form von zu kugeligen Gebilden vereinigten Nadeln ab, die bei 74–76° nicht ganz scharf schmelzen.

0.1038 g Sbst.: 4.5 ccm N (12°, 760 mm).

$C_6H_5.NH.CO.OC_9H_{10}Cl$. Ber. N 4.84. Gef. N 5.14.

Eine Benzoylverbindung lässt sich aus dem Phenol weder in wässrig-alkalischer, noch in Pyridin-Lösung gewinnen, da hierbei ausschliesslich die Bildung von Chroman erfolgt.

o- γ -Chlorpropylphenol löst sich in reinem Zustande fast ganz klar in Alkali auf. Die in der Regel mehr oder weniger gelb gefärbte Lösung trübt sich indessen sehr bald, wobei der charakteristische Chromangeruch auftritt. Man führt die Reaction durch Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende — die Farbe verschwindet hierbei vollkommen, und es resultirt eine milchig getrübbte Flüssigkeit —, treibt den neuen Körper mit Wasserdampf, womit er sich sehr leicht verflüchtigt, ab, nimmt mit Aether auf und trocknet über Chlorcalcium. Nach dem Verjagen des Aethers hinterbleibt ein farbloses Oel, welches bis fast auf den letzten Tropfen bei 214–215° (749 mm Druck), also 8° tiefer als das Methylchroman von Harries, übergeht und die erwartete Zusammensetzung besitzt.

0.2113 g Sbst.: 0.6208 g CO_2 , 0.1377 g H_2O .

$C_9H_{10}O$. Ber. C 80.58, H 7.46.

Gef. » 80.14, » 7.32.

Das Chroman stellt eine stark lichtbrechende, intensiv pfefferminzartig riechende Flüssigkeit dar, ist mit organischen Lösungsmitteln mischbar und auch in heissem Wasser etwas löslich. Genau wie seine aliphatischen Homologen (die Methyl- und die Propyl-Verbindung) wird es von concentrirter Schwefelsäure mit rosarother Farbe gelöst.