

Mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, spaltet die Säure schon bei gewöhnlicher Temperatur Kohlenoxyd ab. Bei der quantitativen Bestimmung desselben wurde bis auf 50° erwärmt.

0.2416 g Sbst.: 21.8 ccm CO (15°, 700 mm).

$C_{19}H_{22}O_2 - CO$. Ber. CO 9.92. Gef. CO 9.75.

Silbersalz. Weisser, pulveriger Niederschlag.

0.1210 g Sbst.: 0.0332 g Ag.

$C_{19}H_{21}O_2 Ag$. Ber. Ag 27.76. Gef. Ag 27.43.

Freiburg (Schweiz), I. chem. Laboratorium der Universität.

140. **Franz Kunckell und Wilhelm Theopold:**
Ueber Monobrom-tetrahydrochinolin.

(Mittheilung aus dem chem. Universitätslaboratorium zu Restock.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 15. Februar 1905.)

Die Einwirkung von Brom auf Tetrahydrochinolin ist schon vor Jahren von Lubavin und W. Königs¹⁾ im Verein mit L. Hoffmann näher untersucht worden. Nach Lubavin wird Tetrahydrochinolin durch überschüssiges Brom in Tribromchinolin, $C_9H_4Br_3N$, übergeführt. Königs gelang es bei Anwendung von weniger Brom, Substitutionsproducte der hydrirten Base, und zwar ein Monobrom- und Dibrom-Tetrahydrochinolin, zu erhalten. Je nachdem er 1 Molekül oder 2 Moleküle Brom auf 1 Molekül der Base einwirken liess, erhielt er vorwiegend die erstere oder die letztere Verbindung. Die Trennung der entstandenen Producte gelang leicht, vermöge der verschiedenen starken basischen Eigenschaften derselben. Diese Bromirung wurde in Chloroformlösung ausgeführt und lieferte stets nur ein Gemisch von Halogensubstitutionsproducten. Wir haben Acetyltetrahydrochinolin in Eisessig bromirt und erhielten so leicht ein Bromtetrahydrochinolin. Da sich Anilin resp. dessen Salze viel leichter bromiren lassen als Acetanilid, war anzunehmen, dass sich das Acetyltetrahydrochinolin dem Acetanilid ähnlich verhalten müsse.

Wir lösten 10 g Acetyltetrahydrochinolin in 10 ccm Eisessig und gaben hierzu eine Lösung von 18 g Brom (2 Mol.-Gew.), ebenfalls mit 10 ccm Eisessig verdünnt. Unter Erwärmung trat sofort Reaction ein. Es ist zweckmässig, die Bromlösung in kleinen Portionen zuzufügen. Man beobachtet beim jedesmaligen Bromzusatz eine geringe Trübung, die aber beim Umrühren sofort verschwindet. Die noch warme, rothe

¹⁾ Diese Berichte 16, 728—738 [1883].

Lösung wurde nun in einen Exsiccator gestellt, der neben Schwefelsäure noch Aetzkali enthielt. Da oft die Krystallisation nur träge vor sich geht, ist es rathsam, die Lösung mit einigen Krystallen zu impfen. In kurzer Zeit ist dann die Krystallisation beendet. Den überstehenden Eisessig giesst man ab und krystallisirt abermals aus diesem Lösungsmittel um. So erhielten wir gut ausgebildete, gelbrothe Nadeln, die bei 125° schmolzen und noch nach freiem Brom rochen. Wir hielten diese Verbindung für das bromwasserstoffsäure Acetylbromtetrahydrochinolin, jedoch war das so gewonnene Salz noch nicht rein, denn die Brombestimmungen ergaben zu hohe Werthe.

0.1773 g Sbst.: 0.2269 g AgBr. — 0.1838 g Sbst.: 0.2331 g AgBr.

$C_{11}H_{13}ONBr_2$. Ber. Br 47.7. Gef. Br 54.5, 54.0.

Zur Gewinnung des reinen Bromtetrahydrochinolins aus dieser Verbindung ist es absolut nicht nöthig, das Salz weiter zu reinigen; denn durch Erwärmen dieses bromhaltigen Productes mit wässriger Soda- oder Alkali-Lösung bildet sich Acetylbromtetrahydrochinolin, $C_{11}H_{12}NOBr$. Längeres Erhitzen ist zu dieser Umsetzung nicht erforderlich, selbst durch öfteres Schütteln mit kalten Alkalien vollzieht sich die Reaction. Das entstandene Derivat entzieht man der wässrigen Lösung durch Ausschütteln mit Aether. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt ein schwach gelb gefärbtes Oel, das nach längerem Stehen, Reiben oder Impfen zu einer festen weissen Masse erstarrt. Aus verdünntem Alkohol erhielten wir das reine Acetylbromtetrahydrochinolin in Form heller Prismen, die bei 60° schmolzen.

0.3916 g Sbst.: 0.7400 g CO_2 , 0.1699 g H_2O . — 0.1937 g Sbst.: 0.1448 g AgBr. — 0.1686 g Sbst.: 0.1249 g AgBr.

$C_{11}H_{12}ONBr$. Ber. C 51.9, H 4.7, Br 31.5.

Gef. » 51.5, » 4.8, » 31.8, 31.5.

Diese Verbindung löst sich leicht in Alkohol und Aether, schwer aber in Wasser. Von concentrirter Salzsäure wird die Substanz gelöst. Das Platindoppelsalz krystallisirt mit 4 Molekülen Wasser in dunkelrothen, würfelförmigen Krystallen. Schnmp. 188° .

0.1775 g Sbst. verloren bei 105° 0.0129 g Wasser und gaben 0.0346 g Pt.

$C_{22}H_{34}O_6N_2Br_2Cl_6Pt$. Ber. Pt 19.5. Gef. Pt 19.4.

Durch 10--15 Minuten langes Kochen des Acetylbromtetrahydrochinolins mit 20-procentiger Salzsäure wird die Acetylgruppe abgespalten. Um das Brom-tetrahydrochinolin aus dieser Lösung zu isoliren, haben wir die Flüssigkeit nach Erkalten mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde mit Alkali getrocknet, das Lösungsmittel verdunstet und der ölige Rückstand im Exsiccator längere Zeit in einem kühlen Raum aufbe-

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 Blutttemperatur 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 hydrirten 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⁾.

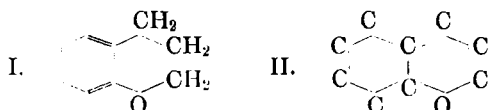
Rostock, den 14. Februar 1905.

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

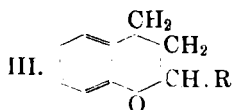
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Göttingen]

(Eingegangen am 18. Februar 1905.)

Das cyclische Oxyd (Formel I), welches als hydrirte 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.