

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

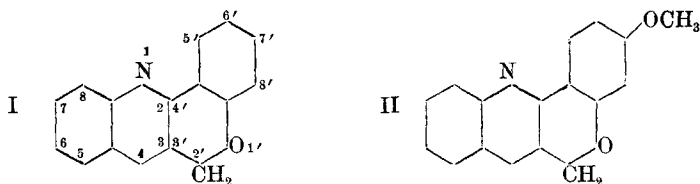
## Chromenochinoline und Chromenobenzopyryliumsalze

Von Paul Pfeiffer und Georg von Bank

(Eingegangen am 15. November 1938)

Im folgenden soll über einige neue heterocyclische Verbindungen mit orthokondensierten Heteroringen berichtet werden, die sich durch schöne Fluoreszenzen auszeichnen.

Läßt man auf Chromanon in alkalischer Lösung o-Aminobenzaldehyd einwirken, so bildet sich in durchsichtiger Reaktion, indem die beiden Komponenten im molekularen Verhältnis 1:1 unter Abspaltung von 2 Molekülen Wasser miteinander reagieren, direkt das gesuchte Chromeno-4',3':2,3-chinolin der Formel I:

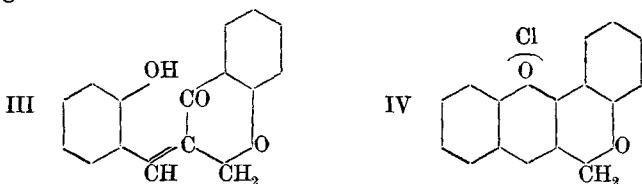


Die Verbindung bildet farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 121,5°, die sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und intensiv grüner Fluoreszenz lösen. Die Salze der Base, von denen das Hydrochlorid, das Perchlorat und das saure Sulfat analysiert wurden, sind durchweg gelb gefärbt und gut krystallisiert.

Außer dem Chromenochinolin selbst wurden noch sein 7'-Methoxyderivat (II) und sein 7'-Oxyderivat synthetisiert. Die Salze dieser Basen sind ebenfalls gelb gefärbt und zeichnen sich in Lösung durch schöne grüne Fluoreszenz aus.

Nah verwandt mit dem Chromenochinolin sind die Chromeno-4',3':2,3-benzopyryliumsalze.

Zur Darstellung des Grundkörpers der Reihe leitet man in die methylalkoholische Lösung von Chromanon und Salicylaldehyd Chlorwasserstoff ein. Es bildet sich dann zunächst das Salicylalchromanon III, welches mit Chlorwasserstoff unter Wasserabspaltung und Ringschluß in das Pyryliumsalz IV übergeht.



Von den Salzen der Chromenopyryliumbase zeichnet sich das Perchlorat durch besonders gute Krystallisationsfähigkeit aus; es bildet ziegelrote Nadeln. Die Lösungen der Salze in konz. Schwefelsäure sind hell-orangefarben und zeigen gelbgrüne Fluorescenz. Die Salze der 7'-Methoxychromenopyryliumbase verhalten sich ganz gleich.

## Versuchsteil

### 1. Chromenochinolin

Grundkörper. Man gibt zu einer Lösung von 1,5 g Chromanon und 1,2 g o-Aminobenzaldehyd in 15 ccm Methanol in der Kälte 3 ccm 2 n-Natronlauge. Schon nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung des Kondensationsproduktes. Man läßt über Nacht stehen und filtriert den Niederschlag ab. Ausbeute an Rohprodukt 1,7 g. Aus Benzol oder aus Methanol umkrystallisiert: farblose Nadeln vom Schmp. 121,5°. Leicht löslich in Eisessig zu einer gelben, grün fluoreszierenden Lösung. Auch löslich in Benzol, Methyl- und Äthylalkohol. Konz. Schwefelsäure löst mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz, die nach etwa einer Viertelstunde in Blau übergeht. Der Ablauf fluoresciert von Anfang an blau.

5,036 mg Subst.: 15,220 mg CO<sub>2</sub>, 2,14 mg H<sub>2</sub>O. — 9,888 mg Subst.: 0,534 ccm N (16°, 742 mm).

C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> ON	Ber. C 82,40	H 4,73	N 6,01
	Gef. „ 82,42	„ 4,75	„ 6,26

**Perchlorat.** Man gibt zu einer Lösung von 0,2 g Chromenochinolin in Eisessig einige Tropfen 70%iger wäßriger Überchlorsäure. Es fällt dann in fast quantitativer Ausbeute ein gelber Niederschlag aus, der aus Methanol umkrystallisiert wird. Das Perchlorat bildet große, gelbe Nadeln, die sich beim Erhitzen in der Flamme explosionsartig zersetzen. Das Salz färbt sich bei etwa 260° dunkel und schmilzt bei 280—281° zu einer dunkel-rotbraunen Flüssigkeit.

69,8 mg Subst.: 31,2 mg AgCl.

$C_{10}H_{11}ON, HClO_4$  Ber. Cl 10,63 Gef. Cl 11,06

**Saures Sulfat.** Aus einer Lösung von 0,5 g Chromenochinolin in Methanol scheiden sich nach Zusatz von einigen Tropfen 30%iger Schwefelsäure nach einigen Sekunden gelbe Nadelchen des sauren Sulfats aus. Aus Methylalkohol umkrystallisiert bildet das Salz hell-orangefarbene Krystalle, die beim Zerkleinern eine gelbe Farbe annehmen. Das Salz ist in Wasser schwer löslich und wird beim Kochen mit Wasser hydrolysiert; es besitzt keinen Schmelzpunkt. Ausbeute 0,6 g.

0,1286 g Subst.: 0,0901 g  $BaSO_4$ .

$C_{10}H_{11}ON, H_2SO_4$  Ber.  $H_2SO_4$  29,61 Gef.  $H_2SO_4$  29,44

**Chlorid.** Man leitet in die Lösung des Chromenochinolins in Äther Chlorwasserstoff ein. Das Chlorid fällt sofort als zitronengelber, krystallinischer Niederschlag aus. Sehr leicht löslich in Alkohol, aus welchem das Salz in gelben Nadeln krystallisiert, die bei 237° u. Zers. zu einer dunkel-orangefarbenen Flüssigkeit schmelzen. Die Lösungen des Chlorids sind gelb gefärbt und zeigen grüne Fluorescenz.

55,6 mg Subst.: 29,6 mg AgCl.

$C_{10}H_{11}ON, HCl$  Ber. Cl 13,16 Gef. Cl 13,17

**Oxydation des Chromenochinolins.** Man löst 0,5 g Chromenochinolin in 15 ccm 2 n-Salzsäure, gibt in der Wärme 15 ccm 30%-iges Wasserstoffsperoxyd hinzu und erhitzt 1 Stunde zum Sieden. Schon nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung einer hellbraunen Substanz, die mehrfach aus Ligroin umkrystallisiert wird. Das reine Oxydationsprodukt bildet farblose Nadeln vom Schmp. 259°, die sich leicht in heißen Methyl- und Äthylalkohol, Aceton und Äther lösen,

aber unlöslich in Wasser, Säuren und Alkali sind. Ausbeute an Rohprodukt 0,35 g.

Die Analyse der Verbindung stimmt am besten auf die Formel  $C_{16}H_9O_4N$ .

4,827, 4,487 mg Subst.: 12,260, 11,245 mg  $CO_2$ , 1,29, 1,22 mg  $H_2O$ .  
— 5,106 mg Subst.: 0,234 ccm N (21°, 760 mm).

$C_{16}H_9O_4N$	Ber. C 68,82	H 3,24	N 5,02
	Gef. „ 69,27, 68,35	„ 2,99, 3,04	„ 5,32

## 2. 7'-Methoxy-chromenochinolin

Grundkörper. Man gibt zu einer Lösung von 0,8 g 7-Methoxychromanon und 0,6 g o-Aminobenzaldehyd in Methanol 10 ccm einer 10%-igen Natriummethylatlösung und kocht  $\frac{1}{2}$  Stunde unter Rückfluß auf dem Wasserbad. Nach dem Erkalten versetzt man mit Wasser und krystallisiert das ausgeschiedene Kondensationsprodukt (Ausbeute 1 g) aus Methanol um. Farblose, zu kugeligen Aggregaten vereinigte Nadeln vom Schmp. 118—119°. Leicht löslich in Benzol, Eisessig, Alkohol und Wasser. In konz. Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz (Ablauf blaugrüne Fluorescenz). Nach etwa 5 Minuten ist die Fluorescenzfarbe blau; auch der Ablauf fluoresciert dann intensiv blau.

5,086 mg Subst.: 14,455 mg  $CO_2$ , 2,32 mg  $H_2O$ . — 5,84 mg Subst.: 0,28 ccm N (25°, 754 mm).

$C_{17}H_{13}O_2N$	Ber. C 77,56	H 4,96	N 5,32
	Gef. „ 77,50	„ 5,10	„ 5,44

Perchlorat. Man gibt zu einer Lösung von 0,2 g 7'-Methoxy-chromenochinolin in 2 ccm Eisessig eine mit Essigsäureanhydrid versetzte Lösung von 70%-iger wäßriger Überchlorsäure. Es fällt dann in einer Ausbeute von 0,22 g ein hellorangefarbener Niederschlag aus, der aus Methanol umkrystallisiert wird. Das Perchlorat bildet so orangefarbene Nadeln, die beim Verreiben ein hellgelbes Pulver geben. In Form hellgelber Krystalle wird das Salz durch Zusatz von Äther zu seiner alkoholischen Lösung erhalten, falls man für schnelles Ausscheiden sorgt. Das Salz ist leicht löslich in Wasser, etwas schwerer löslich in Alkohol. In der Flamme verpufft es explosionsartig; bei 270° beginnt es zu sintern und sich dunkel zu färben.

74,2 mg Subst.: 29,3 mg AgCl.

$C_{17}H_{13}O_2N, HClO_4$  Ber. Cl 9,76 Gef. Cl 9,77

Nitrat. Löst man das salzsaure Salz der Reihe in Methanol und gibt einige Tropfen verd. Salpetersäure hinzu, so fällt das Nitrat in gelben Nadeln aus, die einen gelbgrünen Oberflächenglanz besitzen. Ausbeute an Rohprodukt 75% d. Th. Aus Methanol umkrystallisiert: Gelbe Nadeln mit grünem Oberflächenglanz. Ziemlich schwer löslich in Wasser, Äthyl- und Methylalkohol. Das Salz schmilzt bei 173° u. Zers. zu einer orangefarbenen Flüssigkeit.

4,852 mg Subst.: 0,348 ccm N (20°, 753 mm).

$C_{17}H_{13}O_2N, HNO_3$  Ber. N 8,75 Gef. N 8,28

Chlorid. Man leitet in die Lösung von 0,2 g 7'-Methoxychromenochinolin in Äther Chlorwasserstoff ein. Es fällt ein zitronengelbes Pulver aus (Ausbeute quantitativ), welches aus Methanol umkrystallisiert wird. Zitronengelbe, zu Büscheln vereinigte Nadeln, deren Lösung in Wasser schön grün fluoresciert. Das Salz schmilzt bei 232° unter Gasentwicklung zu einer roten Flüssigkeit.

63,61 mg Subst.: 30,84 mg AgCl.

$C_{17}H_{13}O_2N, HCl$  Ber. Cl 11,84 Gef. Cl 11,99

### 3. 7'-Oxy-chromenochinolin

Grundkörper. Man versetzt eine Lösung von 1 g 7-Oxychromanon und 0,85 g o-Amino-benzaldehyd in 20 ccm Methanol mit 10 ccm einer 10%-igen Natriummethylatlösung. Die zunächst fast farblose Lösung färbt sich sofort tiefrot; man erhitzt sie noch etwa 1 Stunde lang unter Rückfluß auf dem Wasserbad, versetzt sie dann mit Wasser und leitet Kohlendioxyd ein. Es fällt ein graubrauner Niederschlag aus, der zur Reinigung in Benzol gelöst und dann aus der filtrierten Lösung mit Ligroin wieder ausgefällt wird. Gelbes Pulver, welches nach mehrmaligem Umfällen bei 145° sintert und bei 160° zu einer braunen Flüssigkeit schmilzt. Die Verbindung löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz, die nach kurzer Zeit in Blau übergeht.

7,092 mg Subst.: 0,356 ccm N (19°, 756 mm).

$C_{16}H_{11}O_2N$  Ber. N 5,62 Gef. N 5,84

**Perchlorat.** Man versetzt das rohe Amin mit einer Lösung von 70%iger wäßriger Überchlorsäure in Essigsäureanhydrid. Es fällt dann das Perchlorat in gelben Nadelchen aus. Aus Methanol umkrystallisiert: Hell-orangefarbene Nadeln, die bei 290° zu einer braunen Masse zusammensintern und bei 295° zu einer rotbraunen Flüssigkeit schmelzen. Unlöslich in Äther, schwer löslich in Eisessig, ziemlich gut löslich in heißem Methanol. Konz. Schwefelsäure löst gelb mit blaugrüner Fluorescenz.

83,6 mg Subst.: 34,0 mg AgCl.

$C_{16}H_{11}O_2N$ , HClO<sub>4</sub> Ber. Cl 10,15 Gef. Cl 10,06

#### 4. Chromeno-benzopyryliumsalze

**Perchlorat.** Man löst 1 g Chromanon und 0,8 g Salicylaldehyd in wenig Methanol und leitet in die Lösung bei 0° Chlorwasserstoff ein. Die Lösung färbt sich dabei intensiv rot. Nach 2 Stunden versetzt man mit Wasser, filtriert von einer geringen Menge eines amorphen Produktes ab und gibt etwa 2 ccm 70%iger wäßriger Überchlorsäure hinzu. Das Perchlorat krystallisiert dann allmählich in dunkelroten Nadeln aus. Es wird abfiltriert, 2-mal mit Wasser nachgewaschen und über festem Kali im Vakuumexsiccator getrocknet. Bei zu langem Waschen mit Wasser tritt Hydrolyse ein; die Chlorwerte werden zu niedrig. Beim Versuch, das Salz aus Methanol umzukrystallisieren, trat Oxydation ein; es bildete sich ein schmutzig-brauner Niederschlag und die zunächst rote Lösung färbte sich tiefgrün.

91,2 mg Subst.: 38,3 mg AgCl.

$[C_{16}H_{11}O_2]ClO_4$  Ber. Cl 10,60 Gef. Cl 10,40

**Chloroplateat.** Man versetzt die wäßrige Lösung des rohen Chlorids der Reihe mit einer wäßrigen Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure. Das Chloroplateat fällt dann sofort als dunkelrotes Pulver aus, das abfiltriert und mehrmals schnell mit Wasser ausgewaschen wird. Trocknen der Substanz im Vakuumexsiccator.

Bei etwa 200° geht das Salz in eine zähe, schwarze Masse über, die auch bei höherer Temperatur nicht schmilzt.

9,924 mg Subst.: 2,228 mg Pt.

$[C_{16}H_{11}O_2]_2PtCl_6$  Ber. Pt 22,22 Gef. Pt 22,44

## 5. 7-Methoxy-chromeno-benzopyryliumsalze

Perchlorat. Man leitet in die Lösung von 1 g 7-Methoxy-chromanon und 0,85 g Salicylaldehyd in Methanol bei 0° Chlorwasserstoff ein. Die Lösung färbt sich bald intensiv rot. Nach einigen Stunden versetzt man mit Wasser, filtriert ab und gibt zum hellroten Filtrat 70%ige wäßrige Überchlorsäure. Es entsteht in einer Ausbeute von 1,3 g ein ziegelroter Niederschlag, der aus heißem Methanol umkrystallisiert wird. Karminrote Krystalle, die bei 210° zusammensintern und bei 232° unter starker Zersetzung zu einer rotbraunen Flüssigkeit schmelzen. In konz. Schwefelsäure löst sich das Salz mit helloranger Farbe und grüner Fluorescenz. Die Ablauffarbe ist ebenfalls hellorange und besitzt sehr starke grüne Fluorescenz.

4,870 mg Subst.: 9,985 mg CO<sub>2</sub>, 1,66 mg H<sub>2</sub>O. — 105,1 mg Subst.: 41,7 mg AgCl.

[C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> O <sub>3</sub> ]ClO <sub>4</sub>	Ber. C 55,97	H 3,59	Cl 9,73
	Gef. „ 55,92	„ 3,81	„ 9,82

Chloroplateat. Man versetzt die wäßrige Lösung des rohen Chlorids der Reihe mit einer wäßrigen Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure. Es fällt ein ziegelrotes Pulver aus, das in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol und Benzol fast unlöslich ist, sich aber etwas in viel heißem Nitromethan und heißem Nitrobenzol löst. Das Salz ließ sich nicht umkrystallisieren. Es wurde vor der Analyse bis zum farblosen Ablauf der Waschflüssigkeit mit Wasser gewaschen und dann bei 100° i. V. getrocknet.

Bei 220° färbt sich die Substanz schwarz; sie ist bei 300° noch nicht geschmolzen.

10,070 mg Subst.: 2,094 mg Pt.

[C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> O <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	Ber. Pt 20,81	Gef. Pt 20,80
--	---------------	---------------