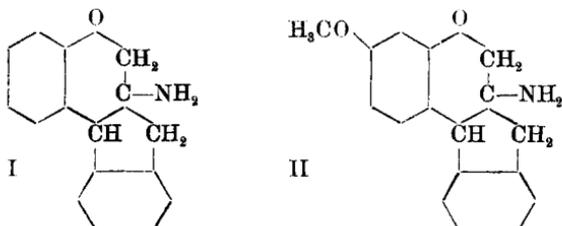


Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Synthese des 2-Methoxy- μ -aminochromindansVon **P. Pfeiffer** und **H. Simons**

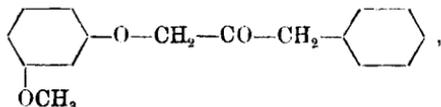
(Eingegangen am 2. März 1942)

Nachdem vor kurzem P. Pfeiffer und H. Epler¹⁾ das μ -Aminochromindan der Formel I beschrieben haben, teilen wir im folgenden die Synthese seines Methoxylderivats II mit.



Es handelt sich hier um Verbindungen, die das Ringsystem des Brasilins und Hämatoxylins enthalten und diesen konstitutionell recht nahe stehen.

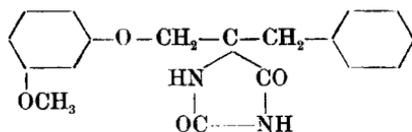
Zur Synthese der Verbindung II geht man vom Resorcinomethyläther aus und führt diesen in die *m*-Methoxyphenoxyessigsäure und weiterhin in das *m*-Methoxyphenoxyacetonitril über. Dann behandelt man das Nitril mit Benzylmagnesiumchlorid und erhält so das *m*-Methoxyphenoxyphenylaceton III



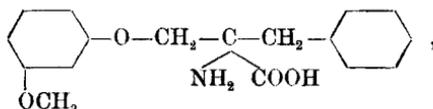
das in langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 48–49° kristallisiert und ein Semicarbazon vom Schmp. 143° gibt.

¹⁾ Liebigs Ann. 545, 263 (1940).

Mit Ammoniumcarbonat und Cyankalium unter Kohlendioxyddruck geht das Keton in den Hydantoinkörper IV



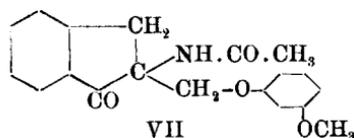
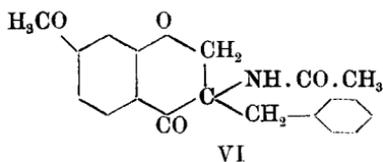
über (Schmp. 178,5°), der bei der alkalischen Spaltung die Aminosäure V gibt:



die durch ihr innerkomplexes Kupfersalz (glänzende, violette Krystalle) und ihr Acetylderivat (farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 232°) näher charakterisiert wurde.

Wird nun die acetylierte Aminosäure mit syrupöser Phosphorsäure erwärmt, so werden zwei isomere cyclische Ketone erhalten, von denen das Keton A, das Hauptprodukt der Reaktion, farblose Prismen vom Schmp. 134—135°, das Keton B feine, farblose Nadeln vom Schmp. 156° bildet. Das erstere Keton gibt mit konz. Schwefelsäure eine gelbe, das letztere eine orangerote Halochromie.

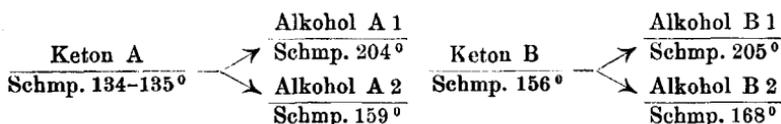
Daß bei dieser Reaktion zwei Ketone entstehen, ist leichtverständlich, da die Carboxylgruppe entweder mit dem methoxylierten, oder aber mit dem methoxyfreien Benzolkern unter Wasserabspaltung reagieren kann, wobei sich entweder ein Chromanonderivat VI oder aber ein Indanonderivat VII bildet.



Wir können noch nicht entscheiden, welchem der beiden Ketone die Formel VI und welchem die Formel VII zukommt. Für die Konstitution des Schlußgliedes der Reaktionsfolge, des tetracyclischen Chromindankörpers, spielt eine eindeutige Festlegung der speziellen Konstitution der beiden Ketone keine Rolle, da bei Annahme der Formel VI für die eine oder die

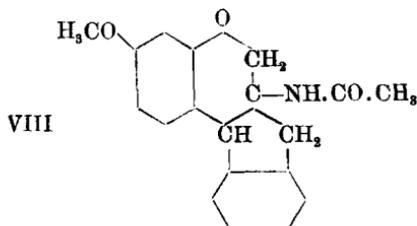
andere Verbindung zuerst der Chroman- und dann erst der Indanring, bei Annahme der Formel VII zuerst der Indan- und dann erst der Chromanring geschlossen wird.

Mit Natriumamalgam in wäbrig-alkoholischer Phosphatpufferlösung lassen sich die beiden Ketone zu den entsprechenden sekundären Alkoholen reduzieren. Hierbei bilden sich aus jedem der beiden Ketone zwei isomere Alkohole, die im Verhältnis von cis- und trans-Form zueinander stehen. Wir haben also insgesamt vier untereinander isomere sekundäre Alkohole, von denen wir die Reduktionsprodukte des Ketons A (Schmelzpunkt 134—135°) als Alkohole A 1 und A 2, die des Ketons B (Schmp. 156° als Alkohole B 1 und B 2 bezeichnen wollen:



Die beiden Alkohole A 1 und B 1, die fast den gleichen Schmelzpunkt haben, aber ganz verschieden aussehen — A 1 bildet farblose, verfilzte, seidenartige, glänzende Nadelchen, B 1 farblose, prismatische Nadeln — zeigen im Gemisch eine Schmelzpunktsdepression von fast 20°.

Ringschlußversuche wurden nur mit den Alkoholen A 1 und A 2 durchgeführt, da nur sie uns in größerer Menge zur Verfügung standen. Sie geben mit sirupöser Phosphorsäure unter Wasserabspaltung ein und dasselbe 2-Methoxy- μ -acetyl-aminochromindan der Formel VIII.



Die Verbindung krystallisiert aus Äther in kleinen, farblosen, glänzenden Prismen vom Schmp. 164°. Durch Erwärmen mit konz. Salzsäure auf 120—130° wird sie verseift und es entsteht das salzsaure Salz des freien Amins, welches kleine, verfilzte, farblose Nadelchen bildet, die bei 215—217° unter Braun-

färbung schmelzen. Das freie Amin selbst konnte nur als glasige Masse erhalten werden. Der Ersatz des Aminrestes durch die Hydroxylgruppe gelang nicht.

Versuchsteil

1. m-Methoxy-phenoxy-essigsäure¹⁾

Man erwärmt 124 g Resorcinmonomethyläther so lange mit 100 g Chloressigsäure auf dem Wasserbad, bis sich ein homogenes Gemisch gebildet hat (Temperatur der Schmelze etwa 65^o) und fügt dann im Laufe von etwa 10 Minuten vorsichtig eine heiße Lösung von 142 g KOH in 200 ccm Wasser hinzu, wobei die Flüssigkeit ins Sieden gerät. Beim Erkalten erstarrt der Kolbeninhalt zu einem Krystallkuchen, der mit 60 ccm Wasser zu einem dicken Brei verrührt wird. Man saugt scharf ab²⁾ und wäscht den Rückstand so lange mit Methylalkohol, bis der nichtverbrauchte Resorcinmethyläther entfernt ist. Dann erhitzt man die krystallinische Masse — das Kaliumsalz der Methoxy-phenoxy-essigsäure — mit 1 Liter 20^o/₁₀₀-iger Salzsäure zum Sieden und erhält so die freie Methoxy-phenoxy-essigsäure als dickes, gelbbraunes Öl, das beim Abkühlen erstarrt. Auswaschen mit Wasser. Ausbeute ungefähr 120 g. Aus heißem Wasser umkrystallisiert: Farblose Nadeln vom Schmp. 118^o.

2. m-Methoxy-phenoxy-acetamid³⁾

Man schmilzt in einem Dreihalskolben 100 g m-Methoxy-phenoxy-essigsäure zusammen, leitet durch ein Rohr, das sich am unteren Ende erweitert, einen kräftigen Ammoniakstrom in die geschmolzene Säure ein und kondensiert den sich bei der Reaktion bildenden Wasserdampf in einem absteigenden Kühler, so daß man den Verlauf der Reaktion gut an der übergehenden Wassermenge verfolgen kann. Während der

¹⁾ Vgl. hierzu auch C. Fr. Koelsch, J. Amer. chem. Soc. 53, 304 (1931).

²⁾ Aus dem angesäuerten Filtrat kann man durch Ausäthern unveränderten Resorcinmonomethyläther zurückgewinnen.

³⁾ P. Pfeiffer u. E. Heinrich haben die Verbindung aus dem Ester der Säure mit Ammoniak erhalten: J. prakt. Chem. [2] 156, 246 (1940).

ganzen Operation muß die Schmelze kräftig durchgerührt werden, auch muß durch vorsichtiges Erwärmen dafür gesorgt werden, daß sie homogen bleibt. Ist die Reaktion beendet, so gießt man die flüssige Reaktionsmasse in eine Schale, wo sie nach kurzer Zeit erstarrt. Ausbeute an rohem Amid vom Schmelzpunkt 106—107° fast 100% d. Th. Aus viel Wasser umkrystallisiert: Lange, farblose Nadeln vom Schmp. 109—110°.

3. m-Methoxy-phenoxy-acetonitril¹⁾

Man gibt zu einer etwa 110° heißen Schmelze von 72 g m-Methoxy-phenoxy-acetamid 48 g Phosphorpentoxyd und destilliert das gebildete Nitril im Vakuum ab, wobei man das Vakuum langsam steigert, um ein Sublimieren des noch nicht umgesetzten Amids zu verhindern. Ausbeute an Nitril 55% d. Th.; Siedepunkt des reinen Nitrils 167—168° bei 15 mm Druck.

4. m-Methoxy-phenoxy-phenylaceton

Man stellt aus 94,5 g frisch destilliertem Benzylchlorid und 19,5 g Magnesium eine ätherische Lösung von Benzylmagnesiumchlorid her, gibt unter Eiskühlung tropfenweise 48 g m-Methoxy-phenoxy-acetonitril, die mit dem gleichen Volumen Äther verdünnt sind, hinzu, läßt das Reaktionsgemisch einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen und gießt auf Eis. Dann säuert man mit verd. Schwefelsäure an, äthert aus, schüttelt die ätherischen Auszüge zweimal mit 1 n-Natriumcarbonatlösung und schließlich mit Wasser aus, trocknet sie mit wasserfreiem Natriumsulfat und dampft den Äther ab. Es hinterbleibt ein öliges Rückstand, der durch Vakuumdestillation gereinigt wird. Sdp. 220—230° bei 12 mm Druck. Das Destillat erstarrt bald zu einer farblosen, krystallinischen Masse, die auf Ton abgepreßt und aus wäßrigem Methylalkohol umkrystallisiert wird. Farblose, lange Nadeln vom Schmp. 48 bis 49°. Leicht löslich in Methylalkohol, Aceton, Benzol, Eisessig und Petroläther. Konz. Schwefelsäure löst mit oranger Farbe.

5,093 mg Subst.: 14,020 mg CO₂, 2,880 mg H₂O.

C₁₆H₁₆O₃ Ber. C 75,00 H 6,25 Gef. C 75,08 H 6,32

¹⁾ Nach einem Patent der Ciba (C. 1938, I, 2022) darstellbar aus Resoreinmonomethyläther und Chloracetonitril.

Oxim. Darstellung auf die übliche Weise mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumacetat. Aus Methylalkohol umkrystallisiert: Farblose Nadelchen, die keinen scharfen Schmelzpunkt besitzen. Die Substanz beginnt bei 63° zu schmelzen und ist erst bei 74° klar durchgeschmolzen (Gemisch von syn- und anti-Form?).

5,315 mg Subst.: 0,245 ccm N (22°, 752 mm).

$C_{16}H_{14}O_8N$ Ber. N 5,16 Gef. N 5,28

Semicarbazon. Darstellung wie üblich. Aus Methylalkohol: Farblose, prismatische Nadeln vom Schmp. 143°.

4,458 mg Subst.: 0,517 ccm N (29°, 757 mm).

$C_{17}H_{19}O_3N_3$ Ber. N 13,42 Gef. N 13,57

5. 5-(m-Methoxy-phenoxy)-methyl-5-benzyl-hydantoin

Man versetzt eine Lösung von 4,2 g Keton in 40 ccm Alkohol unter Rühren mit einer Lösung von 3,2 g Cyankalium und 12,8 g Ammoncarbonat in 40 ccm Wasser und erhitzt das Gemisch 3 Stunden lang in einem Autoklaven unter einem Druck von 20 Atm. Kohlendioxyd auf 100°. Nach dem Erkalten löst man die Reaktionsmasse unter Erwärmen in verd. Natronlauge, filtriert heiß und säuert das Filtrat mit verd. Salzsäure an. Es entsteht ein krystallinischer Niederschlag, den man nach etwa 2 Stunden abfiltriert, mit Wasser wäscht und aus wäbrigem Methylalkohol umkrystallisiert. Farblose, flache Nadeln vom Schmp. 178,5°. Ausbeute etwa 85% d. Th. Leicht löslich in Alkohol, Pyridin, Eisessig und Aceton. Schwer löslich in Benzol, fast unlöslich in Chloroform.

4,633 mg Subst.: 0,353 ccm N (19°, 748 mm).

$C_{18}H_{18}O_4N_2$ Ber. N 8,59 Gef. N 8,77

6. β -(m-Methoxy-phenoxy)- β -phenyl- α -amino-isobuttersäure

Man kocht 5 g Hydantoin in einem Silberkolben 3 Tage lang mit 80 ccm 25%-iger Kalilauge und säuert das Reaktionsgemisch nach dem Erkalten mit konz. Salzsäure schwach an, worauf die gebildete Aminosäure ausfällt. Durch Digerieren mit Aceton befreit man sie von nicht umgesetztem Hydantoin. Ausbeute an Rohprodukt 95% d. Th. Zur Analyse umkrystallisieren aus Methylalkohol. Schmelzpunkt unter Gasentwicklung

195—200°. Löslich in Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Äther, Benzol, Ligroin und Aceton.

4,998 mg Subst.: 12,395 mg CO₂, 2,920 mg H₂O. — 6,136 mg Subst.: 0,248 ccm N (19°, 763,5 mm).

C ₁₇ H ₁₉ O ₄ N	Ber. C 67,77	H 6,31	N 4,65
	Gef. „ 67,64	„ 6,54	„ 4,75

Kupfersalz. Man gibt zu einer Lösung von 0,8 g Aminosäure in 30 ccm Methylalkohol die berechnete Menge Kupferacetat und erhitzt einige Zeit unter Rückfluß auf siedendem Wasserbad. Abscheidung des Kupfersalzes in schönen, glänzenden, violetten Krystallen. Ausbeute quantitativ. Unlöslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Zur Analyse trocknen bei 110°.

6,723 mg Subst.: 0,251 ccm N (18°, 757 mm). — 12,560 mg Subst.: 1,492 mg CuO.

C ₃₁ H ₃₉ O ₅ N ₂ Cu	Ber. Cu 9,58	N 4,22	Gef. Cu 9,49	N 4,36
--	--------------	--------	--------------	--------

Acetylderivat. Man erhitzt 2 g Aminosäure (Rohprodukt) und 2 g Natriumacetat mit 35 g Essigsäureanhydrid 2—3 Stunden lang am Steigrohr zum Sieden, läßt erkalten und erwärmt den erstarrten Inhalt mit der 3—4-fachen Menge Wasser auf dem Wasserbad. Es scheidet sich ein Öl ab, das nach einiger Zeit erstarrt. Man saugt das Reaktionsprodukt ab, wäscht es gut mit Wasser, löst es unter Erwärmen auf dem Wasserbad in verd. Kalilauge, filtriert und säuert das Filtrat an. Es scheiden sich farblose Flocken aus, die aus wäßrigem Eisessig umkrystallisiert werden. Farblose, weiche Nadeln vom Schmp. 232°. Löslich in Aceton und Eisessig, schwer löslich in Methylalkohol und Schwefelkohlenstoff.

4,672 mg Subst.: 0,172 ccm N (22°, 764 mm).

C ₁₉ H ₂₁ O ₅ N	Ber. N 4,08	Gef. N 4,28
--	-------------	-------------

7. 7-Methoxy-3-acetylamino-3-benzyl-chromanon und 2-(*m*-Methoxy-phenoxy-methyl)-2-acetylamino- indanon

Man verrührt 3 g der Acetylaminosäure mit 25 g syrupöser Phosphorsäure (dargestellt aus 100 g P₂O₅ und 100 g reiner H₃PO₄) zu einem Brei, erhitzt ihn langsam unter ständigem Rühren auf 100° und hält die Temperatur so lange konstant, bis die Masse eine orangerote Farbe angenommen hat und klar durchsichtig geworden ist. Nach dem Erkalten gießt man die Flüssigkeit auf Eis, saugt den gebildeten flockigen, farblosen Niederschlag ab, wäscht ihn mit eiskaltem Wasser, trocknet ihn auf Ton und löst ihn in Aceton. Beim Verdunsten des

Acetons scheiden sich am Rand der Krystallisierschale große, farblose Krystalle von prismatischem Habitus ab; auf dem Boden des Gefäßes hinterbleibt ein Harz, das durch Behandlung mit wenig Aceton ebenfalls zum größten Teil krystalinisch wird.

Die so erhaltenen Krystalle werden mit wenig Methylalkohol digeriert; der Rückstand wird scharf abgesaugt (Keton A) und das Filtrat (a) auf das isomere Keton B verarbeitet.

Keton A

Aus wäßrigem Methylalkohol krystallisiert das Keton A in schönen, farblosen Prismen vom Schmp. 134—135°. Ausbeute an reinem Keton A 55% d. Th. Löslich in Äther, Aceton, Alkohol, Benzol und Ligroin. Konz. Schwefelsäure löst mit grünstichig-gelber Farbe. Unter der Uviolampe fluoresciert die Lösung des Ketons in konz. Schwefelsäure grüngelb. Die Verbindung ließ sich auf die übliche Weise weder in ein Semicarbazon, noch in ein Oxim überführen.

4,610 mg Subst.: 11,880 mg CO₂, 2,470 mg H₂O. — 4,781 mg Subst.: 0,185 ccm N (21°, 757 mm).

C ₁₀ H ₁₉ O ₄ N	Ber. C	70,15	H	5,85	N	4,31
	Gef. „	70,28	„	6,00	„	4,48

Keton B

Das obige methylalkoholische Filtrat (a) wird bis zur bleibenden Trübung mit Wasser versetzt und dann auf dem Wasserbad erwärmt, bis eine klare Flüssigkeit entstanden ist. Nach mehrtägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur krystallisieren feine, farblose Nadelchen aus (Keton B), die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus wäßrigem Methylalkohol bei 156° schmelzen. Das Keton B entsteht in geringerer Menge als das Keton A; es ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Benzol. Konz. Schwefelsäure löst mit orange-roter Farbe.

4,850 mg Subst.: 12,455 mg CO₂, 2,480 mg H₂O. — 3,009 mg Subst.: 0,109 ccm N (20,5°, 770 mm).

C ₁₀ H ₁₉ O ₄ N	Ber. C	70,15	H	5,85	N	4,31
	Gef. „	70,04	„	5,72	„	4,27

8. 7-Methoxy-3-acetylamino-3-benzyl-chromanol und 2-(*m*-Methoxy-phenoxy-methyl)-2-acetylamino- indanol(1)

Alkohole A 1 und A 2

Die Aufnahme von Stromstärke-Spannungskurven (Polarogrammen) mit einem Antweilerschen Polarographen zeigte, daß sich die beiden Ketone in einer wäßrig-alkoholischen Phosphatpufferlösung mit Natriumamalgam reduzieren lassen. Einzelheiten über diese Methodik vgl. bei P. Pfeiffer u. H. Epler¹⁾.

Zur präparativen Durchführung der Reduktion stellt man sich zunächst eine Pufferlösung her, indem man 17 g primäres Natrium- und 89,5 g sekundäres Natriumphosphat in Wasser löst und die Lösung auf 250 ccm auffüllt. Dann gibt man zu einer Lösung von 0,4 g Keton A in 80 ccm Äthylalkohol 80 ccm der 2—3-fach verd. Pufferlösung, kühlt unter der Wasserleitung ab, bis die Lösung trüb wird, verdünnt bis zur Klärung der Flüssigkeit mit Wasser (man braucht etwa 23 ccm H₂O), versetzt mit 5 ccm 0,1%-igem Natriumamalgam²⁾, turbinieren kräftig und gibt nach etwa 10 Minuten noch einmal 5 ccm des 0,1%-igen Natriumamalgams hinzu. Die Lösung färbt sich anfangs intensiv gelb, doch ist die Farbe nach 1-stündigem Turbinieren fast verschwunden. Man saugt dann vom Amalgam ab, dampft das Filtrat auf dem Wasserbad bis fast zur Trockne ein, digeriert den Rückstand mit Wasser, um die Phosphate aufzulösen, saugt das Ungelöste ab und trocknet auf Ton. Das Produkt sintert bei etwa 140° und gibt bei etwa 190° eine klare Schmelze. Es liegt ein Gemisch von zwei Alkoholen A 1 und A 2 vor.

Alkohol A 1. Zur Isolierung des Alkohols A 1 digeriert man das Alkoholgemisch mit kaltem Äther, saugt scharf ab und wäscht mit wenig Äther nach. Es hinterbleiben verfilzte, farblose, seidenglänzende Nadelchen, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol bei 204° schmelzen. Ausbeute an reinem Alkohol etwa 56% d. Th. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, löslich in Benzol, schwer löslich in Äther, Petrol-

¹⁾ Liebigs Ann. Chem. 545, 277 (1940).

²⁾ Falls das Reaktionsgemisch beim Turbinieren nicht genügend durchgewirbelt wird, gibt man zweckmäßig noch etwas Quecksilber hinzu.

äther und Ligroin. Konz. Schwefelsäure löst mit grünstichig-gelber Farbe. Die schwefelsaure Lösung zeigt anfangs unter der Uviollampe keine Fluorescenz. Nach kurzer Zeit verschwindet die Farbe und es tritt eine grünstichig-gelbe Fluorescenz auf.

5,346 mg Subst.: 13,665 mg CO₂, 3,080 mg H₂O. — 3,060 mg Subst.: 0,118 ccm N (23,5°, 762 mm).

C ₁₀ H ₂₁ O ₄ N	Ber. C 69,72	H 6,42	N 4,28
	Gef. „ 69,71	„ 6,45	„ 4,45

Alkohol A 2. Man läßt das beim Alkohol A 1 erwähnte ätherische Filtrat langsam verdunsten. Der Alkohol A 2 kristallisiert dann allmählich in farblosen, flachen Nadelchen aus. Durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Äther erhält man den Alkohol analysenrein. Schmp. 159°; Ausbeute 19% d. Th. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Aceton, löslich in Benzol, schwer löslich in Petroläther und Ligroin. Konz. Schwefelsäure löst mit grünstichig-gelber Farbe, die nach einigem Stehen zurückgeht. Die Lösung zeigt dann unter der Uviollampe die gleiche grünstichig-gelbe Fluorescenz wie die H₂SO₄-Lösung des isomeren Alkohols vom Schmp. 204°.

4,765 mg Subst.: 12,140 mg CO₂, 2,750 mg H₂O. — 4,244 mg Subst.: 0,169 ccm N (25°, 741 mm).

C ₁₉ H ₂₁ O ₁ N	Ber. C 69,72	H 6,42	N 4,28
	Gef. „ 69,49	„ 6,46	„ 4,45

Alkohole B 1 und B 2

Die Reduktion des Ketons B zu den beiden Alkoholen B 1 und B 2 entspricht ganz der Reduktion des Ketons A. Das in diesem Falle erhaltene Alkoholgemisch sintert bei etwa 156° und wird bei 193° durchsichtig klar.

Alkohol B 1. Man löst das rohe Reduktionsprodukt in Äther und läßt das Lösungsmittel langsam verdunsten. Die zunächst abgeschiedenen farblosen Krystalle werden abgesaugt und mit wenig kaltem Äther nachgewaschen. Es liegt hier der Alkohol B 1 vor. Das Filtrat dient zur Isolierung des Alkohols B 2. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Äther erhält man den Alkohol B 1 in farblosen, prismatischen, durchsichtigen Nadeln vom Schmp. 205°. Der Mischschmelzpunkt mit dem Alkohol A 1 vom Schmp. 204°, dessen Aussehen von dem des Alkohols B 1 grundverschieden ist, lag bei etwa 184°.

Der Alkohol B 1 ist leicht löslich in Alkohol und Aceton, löslich in Benzol und Äther. Konz. Schwefelsäure löst zunächst farblos; nach einigem Stehen nimmt die Lösung eine grünstichig-gelbe Farbe an; die Fluorescenz im Uviollicht ist dann grünstichig-gelb.

4,825 mg Subst.: 12,350 mg CO₂, 2,820 mg H₂O. -- 3,246 mg Subst.: 0,119 ccm N (20,5°, 743 mm).

C ₁₉ H ₂₁ O ₄ N	Ber. C 69,72	H 6,42	N 4,28
	Gef. „ 69,81	„ 6,53	„ 4,17

Alkohol B 2. Man läßt das unter B 1 erwähnte ätherische Filtrat langsam weiter verdunsten, wobei der Alkohol B 2 auskrystallisiert. Durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Äther erhält man die Verbindung analysenrein. Sie krystallisiert in Büscheln von farblosen, flachen Nadeln, die bei 168° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton. Die Ausbeute an diesem Alkohol ist sehr gering.

3,335 mg Subst.: 8,550 mg CO₂, 1,950 mg H₂O.

C ₁₉ H ₂₁ O ₄ N	Ber. C 69,72	H 6,42	Gef. C 69,92	H 6,54
--	--------------	--------	--------------	--------

9. 2-Methoxy- μ -acetyl-amino-chromindan

Man kann den Chromindankörper sowohl aus dem Alkohol A 1, wie auch aus dem isomeren Alkohol A 2 durch Wasserabspaltung erhalten. Zu seiner präparativen Darstellung nimmt man zweckmäßig das Alkoholgemisch, das bei der Reduktion des Ketons A entsteht.

Man verrührt 1 g des Gemisches der Alkohole A 1 und A 2 mit 10 g sirupöser Phosphorsäure zu einem Brei und erhitzt langsam unter ständigem Rühren im Schwefelsäurebad auf 90°¹⁾. Sobald die Mischung eine rotorange Farbe angenommen hat und ganz klar geworden ist, läßt man erkalten und gießt auf Eis, wobei sich ein farbloser Niederschlag abscheidet, den man nach 1—2 Stunden absaugt und gut mit Wasser auswäscht. Nach dem Trocknen auf Ton löst man das Reaktionsprodukt in siedendem Äther, filtriert und läßt das Filtrat langsam verdunsten, wobei sich der Chromindankörper krystallinisch abscheidet. Mehrfach aus Äther umkrystallisiert: Kleine, farblose, glänzende Prismen vom Schmp. 164°. Leicht löslich in

¹⁾ Bei 50—60° findet kein Umsatz statt.

Aceton, löslich in Alkohol, Benzol und Äther, schwer löslich in Ligroin. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schwach gelbgrün gefärbt.

4,935 mg Subst.: 13,370 mg CO₂, 2,770 mg H₂O. — 2,380 mg Subst.: 0,094 ccm N (23,5°, 769 mm).

C ₁₉ H ₁₉ O ₃ N	Ber. C 73,79	H 6,15	N 4,53
	Gef. „ 73,89	„ 6,28	„ 4,60

10. Hydrochlorid des 2-Methoxy- μ -amino-chromindans

Man versetzt eine Lösung von 0,4 g des Acetylamino-körpers in 16 ccm Äthylalkohol mit 8 ccm konz. Salzsäure und erhitzt das Gemisch 16 Stunden lang im Bombenrohr auf 120 bis 130°. Dann dampft man das Reaktionsgemisch bis zur beginnenden Krystallisation ein, gibt etwas Wasser hinzu und erhitzt, bis das ausgeschiedene Hydrochlorid wieder ganz in Lösung gegangen ist. Dann filtriert man, dampft das schwach braun gefärbte, klare Filtrat so lange ein, bis sich an der Oberfläche Krystalle zeigen und läßt bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Das auskrystallisierte Hydrochlorid ist braun gefärbt; es wird noch einmal aus Aceton umkrystallisiert. Kleine, verfilzte, fast farblose Nadelchen, die bei 215—217° unter Braunfärbung schmelzen. Ausbeute 95% d. Th. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Aceton und Wasser, sehr schwer löslich in Benzol.

4,623 mg bei 100° i. V. getrocknete Subst. gaben 11,280 mg CO₂, 2,480 mg H₂O. — 2,586 mg Subst.: 0,100 ccm N (20,5°, 743 mm). — 13,696 mg Subst. verbrauchten bei der Titration 0,435 ccm n/10-AgNO₃.

C ₁₇ H ₁₈ O ₂ NCl	Ber. C 67,22	H 5,93	N 4,62	Cl 11,68
	Gef. „ 66,55	„ 6,00	„ 4,40	„ 11,26

Zur Darstellung des freienamins wird die wäßrige Lösung des Hydrochlorids mit einem Überschuß an frisch gefälltem Silberoxyd geschüttelt. Dann wird filtriert und das Cl-freie Filtrat mehrfach mit Äther ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des Äthers hinterbleibt das freie Amin als schwach grünstichig-gelb gefärbte, zähe Masse, die nach längerer Zeit glasig erstarrt. Das Amin ließ sich nicht in krystallisierter Form erhalten.

Die Versuche, das salzsaure Salz durch Behandeln mit Natriumnitrit in den entsprechenden Oxykörper überzuführen, scheiterten. Es entstanden stets stickstoffhaltige Produkte von mehr oder weniger harzartigem Charakter.