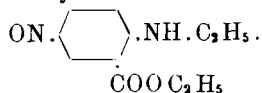


finden sich über den Äthylantranilsäureäthylester in der Literatur keine Angaben. Wir bereiteten ihn daher aus der leicht zugänglichen *N*-Äthylantranilsäure durch Veresterung mittels Alkohol und Schwefelsäure und gewannen ihn als ein fast farbloses, in Eis nicht erstarrendes Öl vom Sdp. 142° bei 11 mm Druck. Ein Präparat anderer Darstellung sott bei 16 mm und 150—151°. Von dem ersten wurde eine Stickstoffbestimmung gemacht.

0.1812 g Sbst.: 10.7 ccm N (22°, 777.1 mm).

$C_{11}H_{15}O_2N$. Ber. N 7.25. Gef. N 6.88.

5-Nitroso-*N*-äthylantranilsäure-äthylester,



4 g Äthylantranilsäureäthylester (Kp.₁₆ 150—151°) wurden in 20 ccm rauchender Salzsäure gelöst, unter Eiskühlung mit 2.2 g feinzerriebenen Natriumnitrits versetzt und nach 24-stündigem Stehen der Flüssigkeit im Eisschrank mit Sodalösung unter Eiskühlung der entstandene nitrosierte Ester gefällt. Er schied sich als eine dunkelgrüne Masse ab, die, mehrfach aus Ligroin umkrystallisiert, den konstanten Schmp. 87—88° zeigte und dann lange, glänzendgrüne Fäden vorstellte, die zu dicken, watteartigen Büscheln vereinigt waren. Die Ausbeute an reiner Verbindung betrug 1.95 g, entsprechend 41 % der theoretischen. In ihren Eigenschaften stimmte sie völlig überein mit einem Präparat, welches durch Nitrosierung in alkoholischer Salzsäure mit Natriumnitrit erhalten worden war und bei den Analysen folgende Zahlen gab:

0.1155 g Sbst.: 0.2507 g CO₂, 0.0663 g H₂O. — 0.1604 g Sbst.: 17.5 ccm N (19°, 758.6 mm).

$C_{11}H_{14}O_3N_2$. Ber. C 59.42, H 6.37, N 12.64.

Gef. » 59.20, » 6.42, » 12.56.

471. Franz Kunckell und Ernst Vollhase: Über das Chloracetyl-acettetrahydrochinolin.

[Mitteilung aus dem Chemischen Universitätslaboratorium Rostock.]

(Eingegangen am 14. August 1909.)

Der erstere von uns hat schon vor einigen Jahren an dieser Stelle¹⁾ über die Einwirkung von Chloracetylchlorid auf Acylamine berichtet. Es war auf diese Weise gelungen, die verschiedensten aromatischen Amidoketone leicht zu gewinnen, während diese Substanzen nach den bis dahin bekannten Methoden nur schwer

¹⁾ Diese Berichte 33, 2644 [1900] und 34, 124 [1901].

zugänglich waren. Während die Acylamine die Friedel-Craftssche Synthese mit Säurehalogeniden oder noch besser mit Halogensäurehalogeniden leicht eingehen, sind die reinen Amine zu dieser Reaktion unbrauchbar. Es war nun von Interesse, zu wissen, wie sich das Tetrahydrochinolin und das Diphenylamin bei dieser Reaktion verhielten. Die reinen Verbindungen gingen, wie die aromatischen Amine, die gewünschte Reaktion nicht ein, während ihre Acetderivate, das Acettetrahydrochinolin und das Acetdiphenylamin, leicht Chloracetyl-derivate lieferten. Hier möchte ich nur das Chloracetyl-acet-tetrahydrochinolin beschreiben und in einiger Zeit die noch nicht abgeschlossene Untersuchung über die Einwirkung von Chloracetylchlorid auf Acetdiphenylamin bringen.

Chloracetyl-acet-tetrahydrochinolin, $\text{ClCH}_2\text{CO}\cdot\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}$.

Zur Darstellung dieses Halogenketons wurden 5 g Acettetrahydrochinolin und 10 g Chloracetylchlorid in 20 g Schwefelkohlenstoff gelöst und hierzu innerhalb von 5 Minuten 15 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid gegeben. Die Reaktion trat ziemlich heftig ein, wurde aber bald schwächer, so daß die Umsetzung durch Einstellen des Kolbens in heißes Wasser unterstützt werden mußte. Nach ungefähr $\frac{1}{2}$ Stunde war das Aluminiumchlorid verschwunden, und die Flüssigkeit hatte sich in zwei Schichten geteilt. Der Schwefelkohlenstoff wurde nun abgegossen und die braune zähflüssige Reaktionsmasse in mit Salzsäure versetztes Eiswasser eingetragen. Es schied sich eine gelbbraune, bröcklige Masse ab, die auf Tontellern getrocknet wurde und nach dem Ablösen in möglichst wenig Alkohol durch längeres Kochen mit Tierkohle (1 Stunde lang) von anhaftenden harzigen Produkten befreit wurde. Beim Erkalten schieden sich hellgelbe Nadeln aus, die bei 136° schmolzen. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol stieg der Schmelzpunkt auf 137° , und die Nadeln wurden weiß. Das Produkt löst sich leicht in Alkohol, Chloroform und Benzol, ist aber in Wasser, Äther, Ligroin und Petroläther unlöslich. Ausbeute 60%.

0.2254 g Sbst.: 0.5037 g CO_2 , 0.1230 g H_2O . — 0.1934 g Sbst.: 0.4322 g CO_2 , 0.1101 g H_2O . — 0.3374 g Sbst.: 16.8 ccm N (23° , 764 mm). — 0.1488 g Sbst.: 0.0848 g AgCl.

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{NO}_2\text{Cl}$. Ber. C 62.1, H 5.7, N 5.6, Cl 13.9.

Gef. (1) » 61.8, » 6.1, » 5.7, » 14.0.

(2) » 61.3, » 6.3.

Auf dieselbe Weise, wie oben angegeben, gelaugten wir mit Hilfe von Bromacetylbromid zu dem

Bromacetyl-acet-tetrahydrochinolin, $\text{BrCH}_2\text{CO}\cdot\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}$.

Zur Herstellung dieses Produkts wurden dieselben Mengen der einzelnen Chemikalien, nur an Stelle von Chloracetylchlorid Bromacetylbromid, in Re-

aktion gebracht. Auch hier mußte die Umsetzung durch Wärmezufuhr gefördert werden. Die Reaktionsmasse mußte ungefähr $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunde in heißes Wasser gestellt werden. Das getrocknete Reaktionsrohprodukt wurde ebenfalls in Alkohol gelöst und längere Zeit mit Kohle gekocht.

Wir erhielten weiße, seideglänzende Nadeln, die bei 130° schmolzen. Nach öfterem Umkrystallisieren blieb der Schmelzpunkt bei 134° konstant. Das Bromketon löst sich, wie das Chlorderivat, leicht in Alkohol, Chloroform und Benzol; Äther, Petroläther und Ligroin lösen es nicht.

0.2028 g Sbst.: 0.1301 g AgBr.

$C_{13}H_{14}NO_2$ Br. Ber. Br 27.0. Gef. Br 27.2.

Chloracetyl-tetrahydrochinolin, $ClCH_2.CO.C_9H_{10}N$.

Um die Acetylgruppe abzuspalten, haben wir verschiedene Versuche angestellt, von denen folgender die gewünschte Verbindung am besten lieferte. 2 g Chloracetyl-acettetrahydrochinolin wurden mit 20 g 20-prozentiger Salzsäure im Wasserbade am Rückflußkühler $\frac{1}{2}$ —1 Stunde bis zur Lösung erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Lösung mit Ammoniumcarbonat im Überschuß versetzt und die ausgeschiedene, gelbbraune Verbindung abfiltriert. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildeten sich gelbe Blättchen, die zwischen 123 — 124° schmolzen. Das Chloracetyl-tetrahydrochinolin ist in Alkohol, Benzol, Äther und Chloroform löslich. Spuren dieser Substanz lösen sich auch in Wasser.

0.2300 g Sbst.: 0.5302 g CO_2 , 0.1192 g H_2O . — 0.1516 g Sbst.: 9.2 ccm N (14° , 746 mm). — 0.1160 g Sbst.: 0.0784 g AgCl.

$C_{11}H_{12}ONCl$. Ber. C 63.0, H 5.7, N 6.7, Cl 16.9.
Gef. » 62.9, » 5.7, » 6.9, » 16.7.

Trotz der verschiedensten Versuche ist es uns nicht gelungen, weder ein salzsaures, noch ein bromwasserstoffsäures Salz zu erhalten.

Um den Ort zu bestimmen, an dem die Chloracetylgruppe eingetreten war, oxydierten wir sowohl mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung, als auch mit Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung; mit Wasserstoffsuperoxyd erhielten wir die

Acet-tetrahydrochinolin-carbonsäure, $HOOC.C_{11}H_{12}ON$.

2 g Chloracetyl-acettetrahydrochinolin wurden in 20 ccm Wasser suspendiert und mit einigen Tropfen verdünnter Natronlauge versetzt. Darauf wurden unter Erwärmen im Wasserbade 20 ccm (100%) Wasserstoffsuperoxyd unter häufigem Umschütteln hinzugefügt. Nach einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade war bis auf eine geringe, harzige Masse alles in Lösung gegangen. Nach dem Abfiltrieren wurde die Lösung mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Die

sich ausscheidende, gelbliche Säure wurde in Ammoniak gelöst, diese Lösung mit Tierkohle versetzt, $\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflußkühler gekocht, filtriert und mit Salzsäure angesäuert. Nun schieden sich weißgelbe Nadelchen aus, die bei 183° schmolzen. Noch einmal aus Wasser umkrystallisiert, schmilzt die Säure bei 187° und bildet weiße Nadeln. Diese Säure löst sich leicht in Alkohol, Benzol und Chloroform, etwas schwerer wird sie von heißem Wasser gelöst. (Ausbeute ungefähr 26—27 %).

0.1590 g Sbst.: 0.3876 g CO_2 , 0.0880 g H_2O . — 0.2252 g Sbst.: 12.5 ccm N (22° , 766 mm). — 0.1392 g Sbst.: 0.3372 g CO_2 , 0.0780 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}$. Ber. C 65.8, H 5.9, N 6.4.

Gef. » 66.0, 65.9, » 6.1, 6.2, » 6.4.

Da diese Verbindung bisher noch nicht bekannt ist, suchen wir die Konstitution auf folgendem Wege zu finden. Wir werden die drei isomeren (das *o*-, *m*- und *p*-) Acettetrahydrotoluchinoline durch Oxydation in die betreffenden Carbonsäuren überführen. Bisher haben wir diese Versuche noch nicht vollendet und können deshalb vorläufig keine bewiesene Konstitutionsformel angeben.

Viel leichter als in das Acet-tetrahydrochinolin läßt sich ein Chloracetyl- resp. Bromacetylrest in das *p*-Acet-tetrahydro-*p*-toluchinolin einführen.

Chloracetyl-acet-tetrahydro-*p*-toluchinolin,

$\text{ClCH}_2\text{.CO.C}_{12}\text{H}_{14}\text{ON}$.

5 g Acettetrahydro-*p*-toluchinolin wurden in 20 g Schwefelkohlenstoff gelöst, 10 g Chloracetylchlorid hinzugefügt und 15 g fein zerriebenes Aluminiumchlorid in kleinen Portionen eingetragen. Zur Vollendung der Reaktion wurde die Reaktionsmasse noch $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Nach Abgießen des Schwefelkohlenstoffs wurde die braune Masse in salzsäurehaltiges Eiswasser gegossen. Nach dem Trocknen wurde das braune Produkt aus Alkohol umkrystallisiert. Es bildeten sich weiße Nadeln, Schmp. 132° ; sie lösten sich in Alkohol, Chloroform, Äther, Benzol, Ligroin und Eisessig. Ausbeute 5 g Chlorketon.

0.1724 g Sbst.: 0.0948 g AgCl.

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{NCl}$. Ber. Cl 13.4. Gef. Cl 13.6.

Das Bromacetyl-acettetrahydro-*p*-toluchinolin wurde auf dieselbe Weise aus Acettetrahydro-*p*-toluchinolin und Bromacetyl bromid in Form weißer Nadeln gewonnen, die bei 128° schmolzen.

0.1288 g Sbst.: 0.0774 g AgBr.

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{NBr}$. Ber. Br 25.8. Gef. Br 25.5.

Rostock, den 13. August 1909.