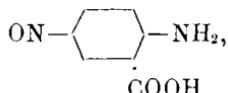


**470. J. Houben: Über Kernnitrosierung *N*-alkylierter Anthranilsäureester.**

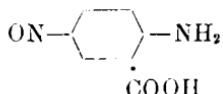
[Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 12. August 1909).

Ein von Houben, Brassert und Ettinger angegebenes Verfahren<sup>1)</sup> gestattet, in verhältnismäßig einfacher und bequemer Weise Abkömmlinge der 5-Nitroso-anthranilsäure,



zu gewinnen. Die Wichtigkeit, die das *p*-Nitroso-dimethylanilin für die Farbstoffindustrie besitzt, veranlaßte uns, die der genannten Nitrosobase analog gebauten Verbindungen eingehend zu studieren. Da man sowohl in die Amido- wie in die Carboxylgruppe die verschiedensten Reste einführen kann, so läßt sich eine beträchtliche Zahl von Nitrosoverbindungen darstellen, von welchen nun jede einzelne wieder als Stammsubstanz einer ganzen Reihe von Farbstoffen aufzufassen ist. Wir haben natürlich davon absehen müssen, die vielen hunderte neuer Farbstoffe und Azomethine, die sich mit Hilfe der genannten Nitrosoverbindungen darstellen lassen, zu synthetisieren, doch sind wir mit der Darstellung der wichtigsten dieser Körper eingehend beschäftigt und bitten die Herren Fachgenossen, uns dieses Gebiet bis auf weiteres zu überlassen. Das Gleiche gilt von der *p*-Chinon-exim-carbonsäure, die jetzt leicht in großen Mengen darzustellen ist und sich bezüglich der Vereinigung mit farbstofferzeugenden Komponenten genau so verhält, als wenn sie eine 5-Nitroso-salicylsäure der Formel



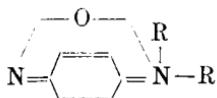
wäre. Das scheint von um so größerer Bedeutung zu sein, als es nach jetzt von uns gemachten Beobachtungen gelingt, unter gewissen Bedingungen die Salicylsäure direkt im Kern zur 5-Nitrososäure zu nitrosieren.

Eigentümlicher Weise gelingt es nicht, eine Anthranilsäure im Kern zu nitrosieren, wenn beide Wasserstoffatome der Amidogruppe durch Alkyle ersetzt sind. So war es uns bis jetzt unmöglich, die 5-Nitroso-*N*-dimethylantrhanilsäure zu gewinnen. Natürlich kommt man

<sup>1)</sup> Diese Berichte 42, 2750 [1909].

zunächst auf den Gedanken, die Nitrosierung beruhe auf der primären Entstehung eines Nitrosamins, welches dann die O. Fischer-Hepp'sche Umlagerung zur 5-Nitrosoverbindung erleide. Da nun eine tertiäre Anthranilsäure die Bildung eines Nitrosamins nicht gestattet, könnte auch kein 5-Nitrosoderivat entstehen. Diese Erwägung kann indessen kaum die richtige sein, denn das Dimethylanilin, welches ja ebenfalls kein Nitrosamin bildet, läßt sich bequem in eine *p*-Nitroso-base verwandeln. Es ist also das Carboxyl in *o*-Stellung zu der basischen Gruppe der Grund dafür, daß die Nitrosogruppe nicht in den Kern eintreten kann.

Auf den ersten Blick hat es den Anschein, als könne die von O. Fischer-Hepp für die *p*-Nitroso-dialkylaniline angenommene Konstitution



den Aufschluß für das merkwürdige Verhalten der Dimethylanthranilsäure geben. Denn wie ersichtlich steht nach dieser Anschauung die Nitrosogruppe in enger Beziehung zur Dialkylaminogruppe. Andererseits ist aber bei der Dimethylanthranilsäure das Carboxyl anscheinend bereits mit der Dimethylaminogruppe vereinigt und ein inneres Salz gebildet worden. Dafür spricht einmal die fast neutrale Reaktion<sup>1)</sup> der Verbindung, dann vielleicht auch die Wasserlöslichkeit derselben, die auffallend groß ist, während die Methylanthranilsäure viel unlöslicher nicht nur als die Dimethylanthranilsäure, sondern auch als die Anthranilsäure ist. Steht nun in der Tat in der Dimethylanthranilsäure das Carboxyl mit der basischen Gruppe in Verbindung, dann muß deren Stickstoff 5-wertig fungieren und kann eine Verbindung mit einer *p*-ständigen Nitrosogruppe nicht mehr eingehen.

Es ist indessen zu berücksichtigen, daß die Entstehung der Nitrosoverbindungen in stark salzsaurer Lösung vor sich geht, in welcher die Dimethylaminogruppe auch bei Abwesenheit eines *o*-ständigen Carboxyls 5-wertigen Stickstoff infolge von Salzbildung mit dem Chlorwasserstoff aufweisen muß. Und außerdem liefert die Dimethylanthranilsäure auch nach der Veresterung ihres Carboxyls keine Nitrosoverbindung. Die Art des Einflusses der Carboxylgruppe auf das Nichtzustandekommen der Kernnitrosierung der Dimethylanthranilsäure muß also eine andere sein.

<sup>1)</sup> Man vergleiche Willstätter und Kahn, diese Berichte **37**, 409 [1904], und dazu auch Hans Meyér, Wiener Monatsh. **25**, 489 Anmerkung 1 und die Angaben dieses Autors über Diäthylanthranilsäure, loc. cit.

Nach Wurster und Riedel<sup>1)</sup>, sowie nach Menton<sup>2)</sup> läßt sich auch das *N*-Dimethyl-*o*-toluidin nicht nitrosieren, sowie es beim Nitrieren auch keine Nitroverbindung liefert<sup>3)</sup>, und ebenso verhält sich nach A. Weinberg<sup>4)</sup> das *o*-Methoxy-dimethylanilin. Da also nicht nur das Carboxyl, sondern auch Gruppen entgegengesetzten chemischen Charakters die Nitrosierung verhindern, so muß der hindernde Einfluß wohl mehr sterischer als chemischer Natur sein. Die Beanspruchung der Affinität der Dialkylaminogruppe seitens der *o*-Substituenten kann für das Entstehen der Nitroverbindungen noch weniger als Hinderungsgrund in Betracht kommen, als für das der Nitrosoderivate, denn bei den erstgenannten wird der bei den letzteren vermutete direkte Zusammenhang zwischen dem sauerstofftragenden und dem alkylierten Stickstoffatom nicht angenommen.

Der die Einführung der Nitrosogruppe hindernde Einfluß des *o*-Substituenten verschwindet sofort, wenn ein Alkyl am Stickstoff durch ein Wasserstoffatom ersetzt wird. So läßt sich, wie bereits mitgeteilt<sup>5)</sup>, die Monomethylanthranilsäure bequem und mit vorzüglicher Ausbeute zu einer 5-Nitrosoverbindung nitrosieren, wenn man die Nitrosierung in rauchender Salzsäure vornimmt. Beruht die Bildung der 5-Nitroso-säure auf der primären Entstehung eines Nitrosamins, das dann umgelagert wird, so ist zu schließen, daß man das Nitrosamin der Methylanthranilsäure mit wäßriger (rauchender) Salzsäure in das Kernnitrosoderivat muß umwandeln können. Das hat das Experiment denn auch in der Tat ergeben: wir konnten das 5-Nitrosoderivat aus dem Nitrosamin mit 84-prozentiger Ausbeute gewinnen.

Da wir über ein Verfahren verfügen, auch Ester der sekundären Anthranilsäuren im Kern zu nitrosieren, ohne daß sie verseift werden, versuchten wir durch Einführung einer größeren Gruppe in das Carboxyl der Methylanthranilsäure uns darüber zu orientieren, ob die Kernnitrosierung auf diesem Wege erschwert werden kann. Dazu sollte uns zunächst der Phenylester dienen. Dieser läßt sich nach der gewöhnlichen Weise aus Methylanthranilsäure und Phenol leider nicht gewinnen, und wir mußten einen Umweg einschlagen, indem wir zunächst aus der Methylaminosäure mittels Chlorkohlenstoffester das Urethan, die Carbäthoxy-methylanthranilsäure, gewannen, die beim Erhitzen in *N*-Methylisatosäureanhydrid übergeht, aus welchem dann beim Erhitzen mit Phenol der Phenylester der Methylanthranilsäure erhalten wird.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **12**, 1796 [1879]. <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **263**, 332.

<sup>3)</sup> A. Weinberg, diese Berichte **25**, 1611 [1892].

<sup>4)</sup> Diese Berichte **26**, 307 [1893].

<sup>5)</sup> Houben, Brassert und Ettinger, diese Berichte **42**, 2750 [1909].

Nachdem Emil Fischer gezeigt hat, daß sowohl Phenolcarbon-säuren<sup>1)</sup>, wie auch aliphatische Amidosäuren<sup>2)</sup> schon beim Schütteln der wäßrigen Lösungen ihrer Alkalosalze mit Chlorkohlensäureester den Carbäthoxylrest in das Hydroxyl bezw. die Aminogruppe aufnehmen, war es für uns ein Leichtes, auch die Methylanthranilsäure, also eine aromatische Amidosäure, genau in derselben Weise in ein carbäthoxyliertes Derivat zu verwandeln<sup>3)</sup>, trotzdem am Stickstoff bereits eine Methylgruppe steht.

Der auf die erwähnte Weise gewonnene Methylanthranilsäurephenoylester ließ noch keine Erschwerung der Nitrosierung erkennen. Er gab ein Nitrosamin, welches sich mit konzentrierter Salzsäure glatt in das Kernnitrosoderivat umwandelt. In besserer Ausbeute erhielten wir den Nitrosoester allerdings, wenn wir direkt in rauchender Salzsäure nitrosierten, ohne vorher das Nitrosamin zu isolieren.

Auch von der 5-Nitroso-äthylantranilsäure haben wir einige Ester und charakteristische Abkömmlinge dargestellt und im Folgenden beschrieben.

#### Experimentelles.

##### Versuch der Nitrosierung des Dimethyl-antranilsäure-methylesters. (Mit L. Ettinger).

Der Dimethylanthranilsäuremethylester wurde nach den Angaben von Willstätter und Kahn<sup>4)</sup> bereitet und als schwach gelbliches Öl von basischem Geruch gewonnen. Der Ester unterscheidet sich von den Estern der Anthranil- und Methylanthranilsäure dadurch in charakteristischer Weise, daß ihm und seinen Lösungen jede Spur von Fluoreszenz fehlt.

Er wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Natriumnitritlösung mehrere Tage in Eiskälte stehen gelassen. Eine Nitrosierung trat indessen nicht ein. Ebensowenig erfolgte dieselbe, als wir den Ester in rauchender Salzsäure mit Natriumnitrit behandelten. Bei längerem Stehen bildet sich zwar ein Kernnitrosoderivat, und es scheiden sich bei vorsichtigem Neutrali-

<sup>1)</sup> Diese Berichte **41**, 2875 [1908]; **42**, 215, 1015 [1909].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **36**, 2988 [1903]. — E. Fischer und W. Axhausen. Ann. d. Chem. **340**, 131, 137. — E. Fischer und A. Brunner, Ann. d. Chem. **340**, 147. — E. Fischer und O. Warburg, Ann. d. Chem. **340**, 162. — S. a. H. Leuchs und U. Suzuki, diese Berichte **39**, 3310 [1904].

<sup>3)</sup> Auf dieselbe Weise lassen sich auch z. B. die Anilinsulfosäuren in Phenylurethansulfosäuren verwandeln. In ähnlicher Weise wie Chlorkohlensäureester reagieren nicht nur andere Säurechloride (s. Th. Curtius, Journ. f. prakt. Chem. [2] **52**, 433 [1895]), sondern auch Anhydride ein- und zweibasischer Säuren, z. B. Essigsäureanhydrid, Isovaleriansäureanhydrid, Phthal- und Camphersäureanhydrid, wie ich demnächst zeigen werde. H.

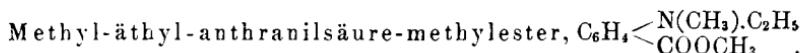
<sup>4)</sup> Diese Berichte **37**, 408 [1904].

sieren mit Sodalösung grüne Flocken aus. Dieselben stellen indessen kein Derivat der Dimethylanthranilsäure mehr vor.

Es wurde auch der Versuch gemacht, den Ester in mit Salzsäure gesättigtem Alkohol mittels Natriumnitrits zu nitrosieren. Auch hier war der Erfolg ein negativer.

#### Einwirkung der salpetrigen Säure auf Dimethyl-anthranilsäure.

Durch mehrstündigtes Kochen des Dimethylanthranilsäureesters mit Wasser am Rückflußkühler<sup>1)</sup> gewannen wir eine wäßrig-methylalkoholische Lösung der Dimethylanthranilsäure, die beim Eindampfen als eine weiße, strahlig krystallinische Masse zurückblieb. Ein Teil derselben wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und bei Eiskälte mit der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt. Auch mehrtägiges Stehen führte nicht zu einer Nitrosodimethylanthranilsäure. Ebensowenig gelang es, die Nitrosierung in rauchender Salzsäure oder in mit Salzsäure gesättigtem Alkohol durchzuführen.



Dieser Ester wurde ebenfalls dargestellt, um sein Verhalten gegenüber nitrosierenden Agentien zu untersuchen.

15 g Methylanthranilsäuremethylester wurden mit 9 g Äthylbromid im zugeschmolzenen Rohr 3–4 Tage auf 95° erhitzt. Die Flüssigkeit erstarrt allmählich zu einer weißen Krystallmasse, die mit absolutem Äther zerrieben und gewaschen wird. Dann löst man in Wasser und äthert noch einige Male aus. Den Ester scheidet man dann mit Sodalösung als schwach gelbliches Öl ab und fraktioniert ihn nach dem Ausäthern und Trocknen im Vakuum. Er siedet bei 16 mm Druck und 142–143° und zeigt keinerlei Fluorescenz, auch nicht in Lösung.

0.1778 g Sbst.: 0.4446 g CO<sub>2</sub>, 0.1142 g H<sub>2</sub>O. — 0.1913 g Sbst.: 11.8 ccm N (19°, 771 mm.).



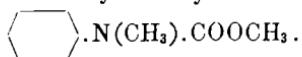
Gef. » 68.20, » 7.19, » 7.20.

Auch dieser Ester lieferte ein Nitrosoderivat weder in verdünnter, noch in rauchender, noch in alkoholischer Salzsäure.

#### Umlagerung der *o*-Methylnitrosamin-benzoësäure in rauchender Salzsäure.

3 g des Nitrosamins mit ca. 20 ccm rauchender Salzsäure übergossen, lösten sich bald zu einer dunkelroten Flüssigkeit, aus der sich nach einiger Zeit ein gelber Niederschlag absetzte, der sich als das Chlorhydrat der 5-Nitroso-methylanthranilsäure erwies. Nach 24 Stunden wurde er abgesaugt und ergab 2.5 g reine 5-Nitrososäure, d. h. 84 % der theoretisch möglichen Ausbeute.

<sup>1)</sup> Willstätter und Kahn, loc. cit. 409.

*N-Carbomethoxy-methylanthranilsäure,*

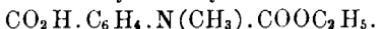
(Mit R. Freund.)

Methylanthranilsäure wird mit der dreifachen Menge Wasser und der berechneten Menge Kaliumcarbonat gelöst, dann mit  $\frac{5}{4}$  der berechneten Menge Chlorkohlensäuremethylester geschüttelt. Allmählich scheidet sich das Urethan als Öl aus. Es wird kurz auf dem Dampfbade erwärmt, dann erkalten gelassen, wobei das Öl erstarrt. Es wird abfiltriert und aus Wasser umkristallisiert. So erhält man die *N*-Carbomethoxy-methylanthranilsäure in Form weißer Krystalle vom Schmp. 137—138° und in fast theoretischer Ausbeute.

0.1750 g Sbst.: 0.3662 g CO<sub>2</sub>, 0.0800 g H<sub>2</sub>O. — 0.2257 g Sbst.: 13.25 ccm N (16°, 743 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 57.38, H 5.30, N 6.71.

Gef. » 57.07, » 5.11, » 6.68.

*N-Carbäthoxy-methylanthranilsäure,*

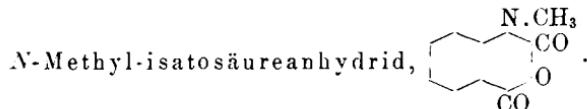
Man gewinnt sie in derselben Weise wie das Carbomethoxyderivat durch Schütteln von *N*-methylanthranilsaurem Natrium oder Kalium in wäßriger Lösung mit  $\frac{5}{4}$  der berechneten Menge Chlorkohlensäureäthylester. Die Ausbeute erreicht wieder fast die quantitative.

Aus Wasser krystallisiert, stellt die *N*-Carbäthoxy-methylanthranilsäure derbe, weiße Nadeln vom Schmp. 118° vor.

0.1584 g Sbst.: 0.3455 g CO<sub>2</sub>, 0.0858 g H<sub>2</sub>O. — 0.1906 g Sbst.: 10.4 ccm N (17°, 761 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 59.16, H 5.87, N 6.29.

Gef. » 59.49, » 6.06, » 6.34.



Diese Verbindung entsteht bei mehrstündigem Kochen der *N*-Carbomethoxy- oder Carbäthoxy-methylanthranilsäure am Steigrohre mit Essigsäureanhydrid. Bequemer und in quantitativer Ausbeute erhält man das Methylisatosäureanhydrid durch einfaches Erhitzen der genannten Urethane mittels eines 220° heißen Ölbades während etwa einer halben Stunde. Aus Alkohol umkristallisiert, zeigte es den Schmp. 177°. Es wird leicht in prachtvollen, großen Krystallen oder auch in gelblichen Nadeln erhalten.

0.1842 g Sbst.: 0.4107 g CO<sub>2</sub>, 0.0608 g H<sub>2</sub>O. — 0.2704 g Sbst.: 18.9 ccm N (18°, 750 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 60.98, H 3.98, N 7.93.  
Gef. » 60.81, » 3.69, » 7.96.

Erhitzt man das Anhydrid mit konzentrierter Schwefelsäure, so tritt Kohlendioxyd-Entwicklung ein, und es entsteht fast quantitativ *N*-Methyl-anthranilsäure. Erhitzt man höher und länger, so erkennt man das Auftreten einer neuen Reaktion, die von abermaliger Kohlensäureentwicklung begleitet ist und zum Methyl-anilin führt.

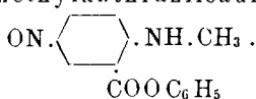
*N*-Methyl-anthranilsäure-phenylester, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> NH.CH<sub>3</sub>.  
(Mit Erich Kellner).

Erhitzt man das *N*-Methylisatosäureanhydrid mit Phenol so lange bis die eintretende Gasentwicklung aufhört, so bildet sich der Phenylester der Methylanthranilsäure. Zweckmäßig nimmt man die 2—3-fache Menge der berechneten an Phenol und erhitzt das Reaktionsgemisch mittels eines Ölbadts. Nach etwa zweistündigem Erhitzen verjagt man das überschüssige Phenol mit einem Dampfstrom. Den Ester krystallisiert man aus verdünntem Alkohol und erhält ihn so in derben, gelblichen Nadeln vom Schmp. 70—71° und in über 60-prozentiger Ausbeute. In Lösung zeigt er eine starke, himmelblaue Fluorescenz. Seine basische Natur ist gegenüber den Alkylestern der Methylanthranilsäure merkbar abgeschwächt. So löst er sich in verdünnter Salzsäure recht schwierig und geht erst mit konzentrierter glatt in Lösung. Setzt man zu der konzentrierten, salzauren Lösung Wasser, so fällt der Ester zum großen Teil wieder aus.

0.1751 g Sbst.: 0.4734 g CO<sub>2</sub>, 0.0881 g H<sub>2</sub>O. — 0.2722 g Sbst.: 14.6 ccm N (21°, 758.5 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 73.96, H 5.77, N 6.18.  
Gef. » 73.74, » 5.63, » 6.12.

Er ist in den meisten organischen Lösungsmitteln löslich.

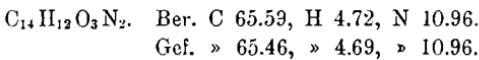
5-Nitroso-*N*-methylanthranilsäure-phenylester,  


Man kann den Ester auf zwei verschiedenen Wegen gewinnen, einmal indem man zunächst das Nitrosamin des Methylanthranilsäure-phenylesters herstellt und dieses mit rauchender Salzsäure umlagert, das andere Mal, indem man den Methylanthranilsäurephenylester direkt in rauchender Salzsäure mit Natriumnitrit behandelt. Von den beiden

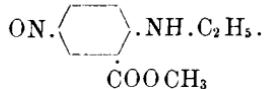
Verfahren erwies sich das zweite als das vorteilhaftere. Es ergab ca. 56% Ausbeute, während das erste nur etwa 46% lieferte.

Wir verfuhren so, daß wir eisgekühlte, rauchende Salzsäure (150 ccm) mit zerriebenem Natriumnitrit versetzten (etwas mehr als die berechnete Menge) und in die rotgelbe Lösung dann allmählich unter steter Eiskühlung 10 g feingepulverten Phenylester eintrugen. Die Lösung färbte sich tiefdunkelrot und blieb 1—2 Tage im Eisschrank stehen. Sodann wurde mittels Sodalösung und unter Eiskühlung der nitrosierte Phenylester gefällt. Er scheidet sich als ein dunkelgrüner Kuchen aus, der aus Ligroin in prachtvollen, glänzendgrünen Nadeln krystallisiert. Sein Schmelzpunkt liegt bei 135—136°.

0.2001 g Sbst.: 0.4803 g CO<sub>2</sub>, 0.0838 g H<sub>2</sub>O. — 0.1745 g Sbst.: 17.0 ccm N (24°, 761 mm).



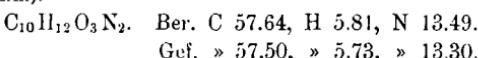
*5-Nitroso-N-äthylantranilsäure-methylester,*



(Mit W. Brassert und L. Ettinger.)

5 g Äthylantranilsäuremethylester vom Sdp. 139—140° bei 14 mm Druck wurden in 20 ccm rauchender Salzsäure gelöst und mit 3 g fein zerriebenem Natriumnitrit versetzt bei Eiskälte stehen gelassen, nach 24 Stunden mit Sodalösung der entstandene Nitrosoester ausgefällt und aus Ligroin bis zur Konstanz des Schmelzpunktes krystallisiert. Er wurde so in Form schöner, grüner Nadelchen vom Schmp. 91° erhalten und zwar in einer Ausbeute von 2.4 g, entsprechend 48 % der theoretischen.

0.1506 g Sbst.: 0.3175 g CO<sub>2</sub>, 0.0772 g H<sub>2</sub>O. — 0.1190 g Sbst.: 13.9 ccm N (21°, 756.9 mm).



Bei den Analysen wurde eine Substanz anderer Darstellungsart verwandt. Die Identität der Verbindungen ist indessen durch eingehenden Vergleich festgestellt.

*N-Äthyl-antranilsäure-äthylester, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>—*

Während der Methyl-<sup>1)</sup> und der Äthylester<sup>2)</sup> der Methylantranilsäure, sowie der Methylester<sup>3)</sup> der Äthylantranilsäure bereits beschrieben sind,

<sup>1)</sup> H. Walbaum, Journ. f. prakt. Chem. [2] 62, 135.

<sup>2)</sup> Zacharias, Journ. f. prakt. Chem. [2] 43, 447.

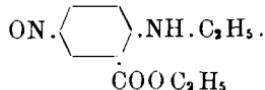
<sup>3)</sup> Vorländer, diese Berichte 34, 1645 [1901].

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.<sub>16</sub> 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 umkristallisiert, den konstanten Schmp. 87—88° zeigte und dann lange, glänzendgrüne Fäden vorstellt, 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 CO<sub>2</sub>, 0.0663 g H<sub>2</sub>O. — 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-acettetetrahydrochinolin.**

[Mitteilung aus dem Chemischen Universitätslaboratorium Rostock.]

(Eingegangen am 14. August 1909.)

Der erstere von uns hat schon vor einigen Jahren an dieser Stelle<sup>1)</sup> 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

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 2644 [1900] und 34, 124 [1901].