

BULLETIN OF THE CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN VOL. 40 2925—2930 (1967)

Über die Darstellung einiger 5-Oxo-2-methyl-4, 4-dialkyl-3-äthoxycarbonyl-4, 5-dihydroindol und deren Reduktionen

Tadashi SUEHIRO und Shigeru SUGIMORI

Chemisches Institut, Gakushuin Universität, Toshima-ku, Mejiro, Tokio

(Eingegangen am 28. Juni, 1967)

Direkte 4-Alkylierung von 5-Hydroxy-2-methyl-3-äthoxycarbonylindol (I) verläuft mit Cinnamylchlorid ausser mit Benzyl- und Allyl-chlorid, aber nicht mit Benzyloxymethylchlorid, Chloracetonitril, Bromessigester und Bromacetol. 4-Allylindol-Derivat IIb lässt sich auch durch Claisen-Umlagerung von 5-Allyloxyindol-Derivat IIIa herstellen. In Kombination der *C*-Benzylierung, *C*-Allylierung und der katalytischen Hydrierung mit der Claisen-Umlagerung kann man einige 5-Oxo-2-methyl-4, 4-dialkyl-3-äthoxycarbonyl-4, 5-dihydroindole IV darstellen. Beim Erhitzen von 5-Oxo-4, 4-diallyl-Verbindung IVb findet eine Umlagerung in 5-Hydroxy-4, 6-diallyl-Derivat IIe statt, dessen Struktur synthetisch festgestellt wurde, während beim 5-Oxo-4, 4-dibenzyl-Derivat IVa eine Benzyl-Gruppe unter Aromatisierung abgespalten wird. Katalytische Hydrierung und Natriumborhydrid Reduktion von IV wurden mit einander vergleichend untersucht.

Wie es in einer Mitteilung¹⁾ berichtet wurde, kann man 5-Hydroxy-2-methyl-3-äthoxycarbonylindol (I) leicht durch Kochen mit Benzyl- oder Allyl-chlorid und Alkali in Xylool an der 4-Stellung alkylieren. Wir haben die Anwendbarkeit dieser Methode in Zusammenhang mit der Claisen-Umlagerung, und die Art der Reduktion der entstandene 5-Oxo-Verbindungen je nach der 4-Alkyl-Resten vergleichend untersucht.

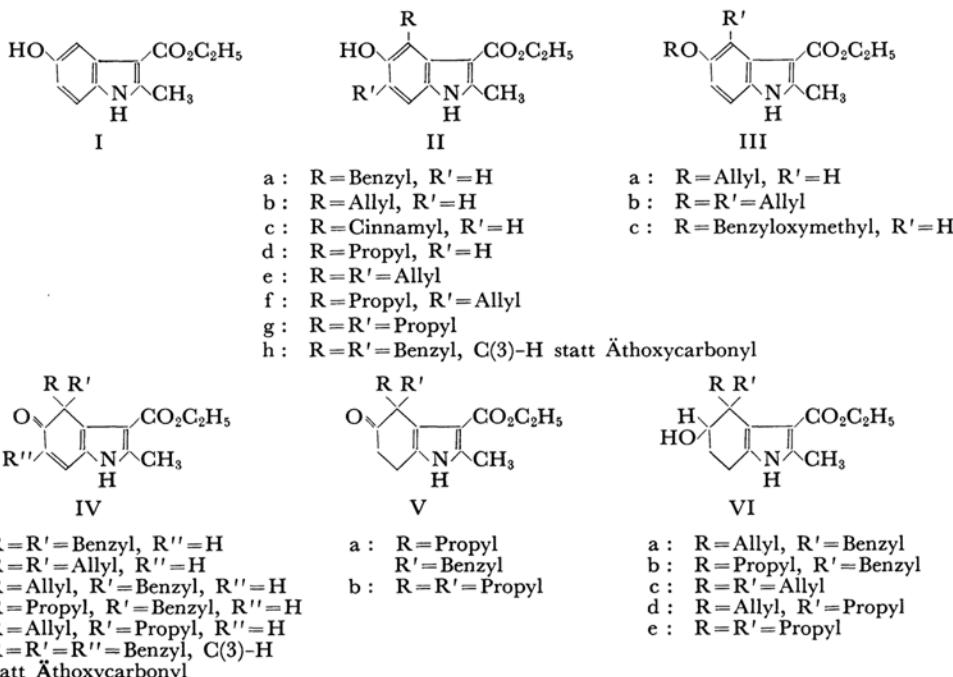
Darstellung von 5-Oxo-Verbindungen IV. Direkte *C*-Alkylierung von I geht in mässiger Ausbeute mit Cinnamylchlorid. Wir nehmen für die Alkylierung die 4-Stellung wie bei Benzylierung¹⁾ an. Die Reaktion mit Benzyloxymethylchlorid, trotz dessen α -Chlorid Struktur, verläuft nur an der Hydroxy-Gruppe, wenn auch unter Bedingung von Schmid und Mitarb.²⁾ Die Versuche mit Bromacetol, Chloracetonitril und Bromessigester blieben auch ohne Erfolg. 4-Allyl-Derivat IIb kann man durch die Claisen-Umlagerung aus 5-Allyloxyindol IIIa beim Kochen in Dimethylanilin in guter Ausbeute herstellen. IIb lässt sich durch katalytische Hydrierung zu 4-Propyl-Derivat IID überführen.

Wenn man II weiter der direkten Alkylierung unterwirft, so erhält man entsprechenden 5-Oxo-2-methyl-4, 4-dialkyl-3-äthoxycarbonyl-4, 5-dihydroindol (IV). Bei Propyl-benzyl-Derivat IVd haben wir zwei Modifikationen von Kristallen erhalten, und zwar aus *n*-Hexan-Benzol kristallisieren sich gelbe Nadeln vom Schmp. 149—150°C (IVd-i) und aus verd. Alkohol gelbe Prismen vom Schmp. 135—136 (IVd-ii). Die beiden sind

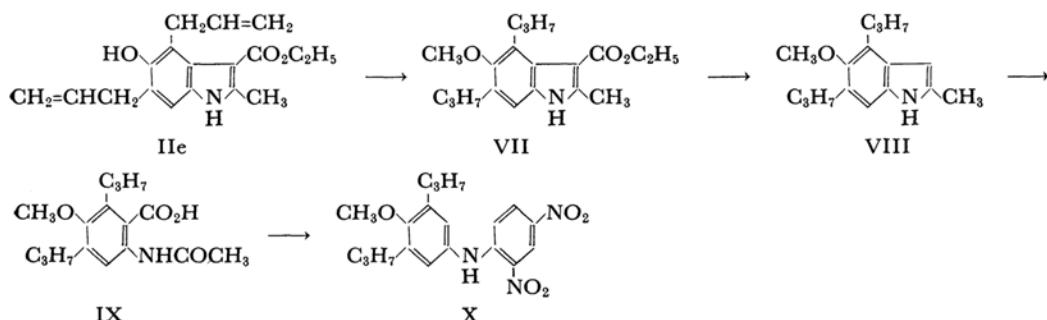
frei von den Lösungsmitteln und zeigen im festen Zustand verschiedenen IR-Spektren: IVd-i zeigt IR(Nujol) Banden bei 3360, 1705, 1670, 1635, 820, 765, 740 und 700/cm und IVd-ii bei 3500, 1700, 1640, 820, 765, 740 und 700/cm. In Bromoform Lösung geben sie aber dasselbe Spektrum, 1690 und 1630/cm, und sie sind polymorph. Obwohl Green und McHale³⁾ neulich 2-Oxo-1, 1-diallyl-1, 2-dihydronaphthalin beim Erhitzen von 1-Allyl-2-allyloxynaphthalin erhalten konnten, war es uns nicht gelungen aus 4-Allyl-5-allyloxy-Derivat IIIb nach Claisen-Umlagerung 5-Oxo-4, 4-diallyl-Verbindung IVb darzustellen, sondern lagert sich Äther-allyl an die 6-Stellung unter Bildung von IIe. IVb selbst ist nicht stabil in der Hitze und geht auch in IIe. Im Gegensatz dazu spaltet 5-Oxo-4, 4-dibenzyl-Derivat IVa beim Erhitzen eine Benzyl-Gruppe ab und 5-Hydroxy-4-benzylindol IIa wird gebildet. (Abbild. 1) Die Struktur von IIe wurde folgenderweise synthetisch festgestellt. (Abbild. 2).

Deäthoxycarbonylierung von Methyläther von IIg (VII) erfolgte leichter beim 1.5 stünd. Kochen mit Essigsäure-Salzsäure als mit Alkali und man erhält 5-Methoxy-2-methyl-4, 6-dipropylindol (VIII) in 76% Ausbeute. Man kann VIII in Eisessig mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Molybdat⁴⁾ in 33% Ausbeute in 5-Methoxy-2-acetamino-4, 6-dipropylbenzoësäure (IX) oxydieren. IX verliert Kohlendioxid beim Kochen mit Alkohol-Salzsäure und gibt 4-Methoxy-3, 5-dipropylanilin, ein Öl, das als *N*-2, 4-Dinitrophenyl-Derivat X gereinigt und zur Mischprobe mit der aus 4-Nitrophenol

1) T. Suehiro, *Chem. Ber.*, **100**, 905 (1967).2) R. Barner, A. Boller, J. Borgulya, E. G. Herzog, W. von Philipsborn, C. von Planta, A. Fürst und H. Schmid, *Helv. Chim. Acta*, **48**, 94 (1965).3) J. Green und D. McHale, *Chem. & Ind.*, **1964**, 1801.4) C. Menzer und Y. Berguer, *Bull. Soc. Chim. France*, **1952**, 218.



Abbild. 1

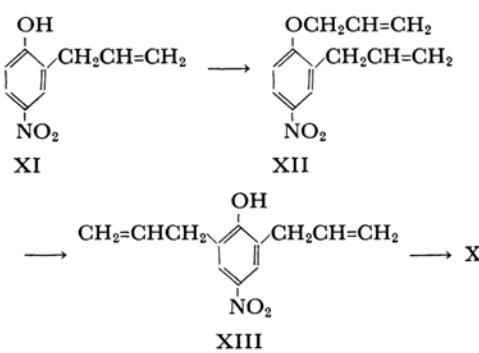


Abbild. 2

hergestellten authentischen Verbindung gebracht wurde. Die Mischprobe zeigte keine Schmp.-Erniedrigung und die IR-Spektren der beiden Verbindungen stimmen vollkommen überein.

Die authentische Substanz X wurde von 4-Nitro-2-allylphenol⁵⁾ (XI) ausgehend synthetisiert. Beim Kochen von XI mit Allylchlorid und Alkali über Nacht, erhält man in 91% Ausbeute 3-Allyl-4-allyloxynitrobenzol (XII) als ein gelbes Öl. XII lagert sich beim 8 stünd. Kochen in *o*-Dichlorbenzol in 4-Nitro-2,6-diallylphenol (XIII) um. Methylierung von XIII mit Diazomethan und anschliessende Hydrierung über Raney-Nickel führen fast quantitativ zu 4-Methoxy-3,5-dipropylanilin, dessen N-2, 4 - Dinitrophenyl-

Derivat X sich beim Erhitzen mit Dinitrochlorbenzol in Gegenwart von Natriumacetat bildet. (Abbild. 3)



Abbild. 3

5) W. N. White, D. Gwynn, R. Schlitt, C. Girad und W. Fife, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 3271 (1958).

Die Verbindungen IV sind charakteristisch mit grüner Fluoreszenz in protischen Lösungsmitteln und absorbiert bei 405—410 m μ ($\log \epsilon$: 3.90—4.05) in Äthanol. Wenn 3-Äthoxycarbonyl-Gruppe nicht da ist (bei IVf), schiebt sich die Absorption bathochromisch bis zum 441 m μ ($\log \epsilon$: 4.00). NMR-Spektren von IV geben Signale von Vinyl-Protonen, =C(6)H und =C(7)H, je bei tau 4.3—4.9 und 2.7—3.8, beide Dublett mit J : 9.5 Hz. IVf zeigt nur Singulett von =C(7)H bei tau 3.86. Benzyl und Allyl-Methylen von 4-Stellung in IV geben Signale vom Typ RCH₂-CXYCH₂R'.⁶⁾

Reduktion von IV. Katalytische Hydrierung von IV verläuft in allgemeinen unter Abspaltung einer Benzyl- oder Allyl-Gruppe^{1,7)} in die 5-Hydroxy-4-alkylindol-Derivate II, doch bleiben manchmal Benzyl- und Allyl-Reste an der 4-Stellung unter Bildung von 4, 5, 6, 7-Tetrahydro-indol-Derivaten V zurück: Bei der Hydrierung von Oxo-allyl-benzyl-Derivat IVc entstehen Propyl-phenol IIId und Oxo-propyl-benzyl-tetrahydro-Derivat Va, aber Oxo-propyl-benzyl-Derivat IVd gibt nur Propyl-phenol IIId. Und Oxo-allyl-allyl-Derivat IVb liefert nur Propyl-phenol IIId, dagegen geht Oxo-allyl-propyl-Derivat IVe teils in Propyl-phenol IIId und teils in Oxo-propyl-

propyl-tetrahydro-Derivat Vb. Man kann doch sehen, dass Benzyl-Gruppe leichter abgespalten wird als die Allyl-Gruppe.

Die Wechselung der Alkyl-Gruppe der 4-Stellung von Benzyl mit Propyl hat fast keinen Effekt in der Reduzierbarkeit von IV: Sie lassen sich nicht durch Aluminiumisopropylat in Isopropylalkohol reduzieren und erst mit überschüss. Natriumborhydrid werden sie, wie bei 5-Oxo-4, 4-dibenzyl-Derivat IVa,⁸⁾ in die entsprechenden 5-Hydroxy-4, 4-dialkyl-4, 5, 6, 7-tetrahydro-indol-Derivaten VI umsetzen.

Beschreibung der Versuche*

C-Alkylierung. 5-Hydroxy-2-methyl-4-cinnamyl-3-äthoxycarbonylindol (IIc). Man versetzt I, wie bei Benzylierung,¹⁾ in einer kochenden Xylol-Alkali Mischung mit Cinnamylchlorid.

5-Oxo-2-methyl-4, 4-diallyl-3-äthoxycarbonyl-4, 5-dihydro-indol (IVb). Man behandelt IIb in Xylol-Alkali Mischung mit überschüss. Allylchlorid wie bei Benzylierung. Neutrales Produkt reinigt man durch Chromatographie an Aluminiumoxid-Benzol-Essigester und umkristallisiert aus Benzol-n-Hexan.

Die Produkte dieser Alkylierung sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. (Tabelle 1)

TABELLE 1. PRODUKTE DER C-ALKYLIERUNG

Ausg.-subs.	Pro- dukt	Form Lösgmtl.	Ausb. %	Schmp. °C	Analyse	Ber. %	Gef. %
I	IIc	farbl. Ndl. wässr. Alkohol	35	189—190	C ₂₁ H ₂₁ NO ₃	C 75.20 H 6.31 N 4.18	C 74.88 H 6.31 N 4.46
IIb ¹⁾	IVb	gelbe Ndl. Benzol-Hexan	39	130.5—131.5	C ₁₈ H ₂₁ NO ₃	C 72.21 H 7.07 N 4.68	C 72.22 H 7.00 N 4.94
IIb ¹⁾	IVc	gelbe Würf. Benzol-Hexan	44	141.5—142.5	C ₂₂ H ₂₃ NO ₃	C 75.62 H 6.63 N 4.01	C 75.56 H 6.55 N 4.19
IIId	IVd-i	gelbe Ndl. Benzol-Hexan	28	149—150	C ₂₂ H ₂₅ NO ₃	C 75.18 H 7.17 N 3.99	C 75.22 H 7.16 N 4.04
	IVd-ii	gelbe Prism wässr. Alkohol		135—136			C 75.30 H 7.33 N 4.14
IIId	IVe	gelbe Ndl. Benzol-Hexan	21	141—142	C ₁₈ H ₂₃ NO ₃	C 71.73 H 7.69 N 4.65	C 71.59 H 7.92 N 4.66
IIh ⁹⁾	IVf	gelbe Würf. Benzol-Hexan	9	162—163	C ₃₀ H ₂₇ NO	C 86.30 H 6.52 N 3.36	C 86.38 H 6.42 N 3.38

6) P. M. Nair und J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 4564 (1957).

7) B. Murin und W. Riedl, *Chem. Ber.*, **92**, 2029 (1959).

8) T. Suehiro und A. Nakagawa, Vorangehende

Mitteilung.

* Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. UV-Aufnahme wurden mit einem Gerät EPS-3, und IR-mit EPI-S von Hitachi, und die NMR- am A60 von Varian Ass. bei 60 MHz erfolgt.

TABELLE 2. PRODUKTE DER O-ALKYLIERUNG

Ausg.-subs.	Produkt	Form Lösgmtl.	Ausb. %	Schmp. °C	Analyse
					Ber. % Gef. %
I	IIIa	farbl. Ndl. wässr. Alkohol	57	125—126	durch Mischprobe mit der auth. Verbindung ¹⁾
IIb	IIIb	farbl. Ndl. wässr. Alkohol	38	102—103	C ₁₈ H ₂₁ NO ₃ C 72.21 C 72.20 H 7.07 H 7.08 N 4.68 N 4.77
I	IIIc	farbl. Ndl. Benzol-Hexan	19	102—103	C ₂₀ H ₂₁ NO ₄ C 70.78 C 70.97 H 6.24 H 6.37 N 4.13 N 4.26

TABELLE 3. PRODUKTE DER CLAISEN-UMLAGERUNG

Ausg.-subs.	Produkt	Form Lösgmtl.	Ausb. %	Schmp. °C	Analyse
					Ber. % Gef. %
IIIa	IIb	farbl. Säule wässr. Alkohol	85	148—149	durch Mischprobe mit der auth. Verbindung ¹⁾
IIIb	IIe	farbl. Ndl. wässr. Alkohol	50	115.5—116.5	C ₁₈ H ₂₁ NO ₃ C 72.21 C 72.61 H 7.07 H 6.99 N 4.68 N 4.84
IVa	IIa	farbl. Ndl. Alkohol	40	161—162	durch Mischprobe mit der auth. Verbindung ¹⁾
IVb	IIe		50		durch Mischprobe
IVe	IIf	farbl. Blät. wässr. Alkohol	40	98—100	durch Mischprobe vom Methyläther

TABELLE 4. SPEKTROSKOPISCHES VON IV

Verbindung	UV in Äthanol ^{a)} $\lambda_{max} m\mu$ (ϵ)	IR in Nujol ^{b)} ν/cm	NMR in CCl ₄ , TMS-Standard ^{c)} tau-Wert, J in Hz
IVb	265 (8820)	3300 910	2.67 d, J : 9.5A
	287 s (2730)	1700 820	4.22 d, J : 9.5B
	405 (10060)	1620	6.56 q, $J(\alpha\beta)$: 12, $J(\alpha)$: 6D
c	266 (11200)	3420 815	4.57 d, J : 9.5B
	287 s (4010)	1690 745	6.06 d, J : 13C
	409 (11600)	1645 700 915	6.85 d, J : 13C
d-i	265 (9200)	3360 820 1690*	4.58 d, J : 9.5B
	287 s (3090)	1705 1630*	7.11 d, J : 12.5C
	408 (9700)	1670 1635	7.92 d, J : 12.5C
	wei bei d-i	3500 820 1690* 1700 1630* 1640	wie bei d-i
e	264 (8800)	3400 910	2.70 d, J : 9.5A
	286 s (2920)	1695 820	4.27 d, J : 9.5B
	404 (9950)	1630	6.59 q, $J(\alpha\beta)$: 12, $J(\alpha)$: 6D
f	243 (9560)	3350 815	3.87 s A**
	297 s (1087)	1610 740	6.60 d, J : 13C
	441 (10050)	845 690	7.04 d, J : 13C 6.69 s C

a) s : Schulter

b) * in Bromoform Lösung

c) s: Singulett, d: Dublett, q: Quadruplett.

A: C(7)-H, B: C(6)-H, C: Benzyl-CH₂, D: Allyl-CH₂.** in CDCl₃

TABELLE 5. PRODUKTE DER KATALYTISCHEN HYDRIERUNG

Ausg.-subs.	Produkt	Form Lösgmtl.	Ausb. %	Schmp. °C		Analyse	Ber. %	Gef. %
IIb	IIId	farbl. Ndl. wässr. Alkohol	quant.	153—154	C ₁₅ H ₁₉ NO ₃	C 68.94 H 7.33 N 5.36	C 68.45 H 7.34 N 5.33	
IIe	IIig	feine Ndl. wässr. Alkohol	80	99.5—101.5	durch Mischprobe vom Methyläther			
IIf	IIig	als Methyläther farbl. Ndl. wässr. Alkohol		98—99	C ₁₉ H ₂₇ NO ₃	C 71.89 H 8.57 N 4.41	C 71.68 H 8.71 N 4.54	
IVb	IIId		85		durch Mischprobe			
IVe	Va	farbl. Ndl. wässr. Alkohol	35	149—150	C ₂₂ H ₂₇ NO ₃	C 74.75 H 7.70 N 3.96	C 75.05 H 7.73 N 4.03	
	IIId		25		durch Mischprobe			
IVd	IIId		86		durch Mischprobe			
IVe	Vb	farbl. Blät. wässr. Alkohol	44	122—123	C ₁₈ H ₂₇ NO ₃	C 70.79 H 8.91 N 4.59	C 70.49 H 8.79 N 4.81	
	IIId		15		durch Mischprobe			
IVf	IIh ⁹⁾	farbl. Prism.	80	111—113	durch Mischprobe			
VIa	VIb	farbl. Blät. Benzol-Hexan	57	175—175.5	C ₂₂ H ₂₉ NO ₃	C 74.33 H 8.22 N 3.94	C 74.25 H 8.35 N 4.08	
VIc	VIe	farbl. Öl	59	Sdp. ₂ 200—220	wird glasfest beim Stehen			

TABELLE 6. PRODUKTE DER Natriumborhydrid-REDUKTION

Ausg.-subs.	Produkt	Form	Ausb. %	Schmp. °C		Analyse	Ber. %	Gef. %
IVb	VIc	farbl. Ndl.	20	121.5—122.5	C ₁₈ H ₂₅ NO ₃	C 70.77 H 8.36 N 4.72	C 71.25 H 8.31 N 4.62	
IVc	VIa	farbl. Körn.	47	159.5—160	C ₂₂ H ₂₇ NO ₃	C 74.75 H 7.70 N 3.96	C 74.56 H 7.77 N 4.08	
IVd	VIb		59		durch Mischprobe			
IVe	VID	farbl. Öl	67		wird fest beim Stehen $\lambda_{max} \mu$ in Äthanol(ϵ):270(4620) IR(Nujol) 3500, 3400, 1670/cm			

O-Alkylierung. 5-Benzyloxymethoxy-2-methyl-3-äthoxycarbonylindol (IIIc). Zu einer kochenden Mischung von 4 g (18 mMol) I, Natronlauge und Xylol tropft man in 30 Min. 3.6 g (23 mMol) Benzyloxymethylchlorid und erhitzt weiter 2.5 Stdn. Es fällt unlösliche braune Masse aus. Aus der Xylol Lösung erhält man durch Chromatographie an Aluminiumoxid-Benzol-Essigester O-alkyierte Verbindung.

5-Allyloxy-2-methyl-3-äthoxycarbonylindol (IIIa). Man versetzt 17 g (78 mMol) I 2.5 Stdn mit überschüss. Allylchlorid unter Stickstoff in Gegenwart von Alkoholat bei 60°C. Bei der üblichen Aufarbeitung der

Reaktionsmischung erhält man O-Allyl Verbindung. O-Alkyl Verbindungen sind im folgenden wiedergegeben. (Tabelle 2)

Claisen-Umlagerung. 5-Hydroxy-2-methyl-4-allyl-3-äthoxycarbonylindol (IIb). Man erhitzt 24 g (93 mMol) IIIa 2.5 Stdn in 30 ccm Dimethylanilin unter Rückfluss. Beim Kühlen bilden sich Kristalle. Nach dem Filtrieren und Waschen mit Benzol sind sie schon rein.

Im folgenden sind die Umlagerungsprodukte aufgestellt. (Tabelle 3)

Katalytische Hydrierung. Man hydriert in Essigester oder in Äthanol über Pd/C bei Raumtemperatur unter Normaldruck, und aufarbeitet wie üblich. Die Ergebnisse sind im folgenden zusammengestellt.

9) T. Suehiro, Chem. Ber., 100, 915 (1967).

(Tabelle 5)

Natriumborhydrid Reduktion. Man versetzt 1.4 mMol in IV in 30 ccm Äthanol 1 Tag mit 15 mMol Natriumborhydrid bei 60°C, und aufarbeitet wie üblich. Umkristallisieren erfolgt aus Benzol. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle ersichtlich. (Tabelle 6)

Strukturelle Sicherung von IIe. 5-Methoxy-2-methyl-4, 6-dipropylindol (VIII). Man kocht 0.6 g (1.9 mMol) VII in 12 ccm Eisessig und 1.5 ccm Salzsäure 1.5 Std unter Rückfluss. Nach dem Einengen schüttelt man die Mischung mit Benzol aus, wäscht die Benzol Lösung mit Natriumcarbonat Lösung und dann mit Wasser, und trocknet über Natriumsulfat. Aus der Benzol Lösung erhält man farblose Blättchen vom Schmp. 81—82°C. Ausbeute 76%.

Gef.: C, 78.23; H, 9.58; N, 5.70%. Ber. für $C_{16}H_{23}NO$: C, 78.32; H, 9.45; N, 5.71%.

3 - Methoxy - 2, 4-dipropyl - 6 - acetaminobenzoesäure (IX). Man oxydiert 0.2 g (0.6 mMol) VIII in 13 ccm Eisessig mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Molybdat¹⁰ 2 Tage bei Raumtemperatur. Nach dem Einengen unter verminderterem Druck, schüttelt man mit Benzol aus, dampft die Benzol Lösung ab, und erhält beim Umkristallisieren vom Rückstand aus wässr. Äthanol farblose Prismen vom Schmp. 132—133°C. Ausbeute 33%.

Gef.: C, 65.80; H, 7.96; N, 4.63%. Ber. für $C_{16}H_{23}NO_4$: C, 65.51; H, 7.90; N, 4.78%.

4-Methoxy-3, 5-dipropylanilin und dessen N-2, 4-Dinitrophenyl-Derivat (X). Man kocht 0.1 g IX 30 Std mit 15 ccm Äthanol-konz. Salzsäure (1 : 1) unter Rückfluss. Man zieht die Reaktionsmischung alkalisch mit Benzol aus, und erhält aus der Benzol Lösung durch Destillation ein Öl, das sich beim Kochen

mit 2, 4-Dinitrochlorbenzol und Natriumacetat gelben Blättchen vom Schmp. 91—92°C bildet. Ausbeute 20 mg. IR(KBr)-Bande bei 3400, 1515, 1340/cm. Mischprobe mit der authentischen Substanz zeigt keine Schmp.-Erniedrigung.

4-Allyloxy-3-allylnitrobenzol (XII). Man versetzt 9 g (50 mMol) 4-Nitro-2-allylphenol¹⁵ in einer Mischung von 4.2 g (75 mMol) Kaliumhydroxid und 90 ccm Äthanol mit 11.5 g (0.15 Mol) Allylchlorid 1 Tag unter Rückfluss. Nach dem Einengen zieht man die Mischung mit Methylenchlorid aus, und aus der Lösung erhält man durch Vakuum-Destillation ein hellgelbes Öl vom Sdp._{2,5} 145—146°C. Ausbeute 91%.

4-Nitro-2, 6-diallylphenol (XIII). Man kocht 4 g (18 mMol) XII in 10 ccm *o*-Dichlorbenzol 10 Std unter Stickstoff-Atmosphäre, zu der Mischung gibt man 40% Natriumhydroxid-Lösung, wobei gelber Niederschlag sich bildet. Natrium Salz vom Phenol gibt beim Ansäuern und Umkristallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff gelbe Nadeln vom Schmp. 76—77°C. Ausbeute 45%.

Gef.: C, 65.80; H, 5.91; N, 6.65%. Ber. für $C_{12}H_{13}NO_3$: C, 65.74; H, 5.93; N, 6.39%.

2, 4 - Dinitro-4'-methoxy-3', 5'-dipropyldiphenylamin (X). Man methyliert XIII mit Diazomethan quantitativ in den Methyläther vom Sdp.₃ 146—147°C. Katalytische Hydrierung vom Öl über Raney-Nickel unter Normaldruck liefert unter Aufnahme von 5 Mol Wasserstoff quantitativ 4-Methoxy-3, 5-dipropylanilin vom Sdp.₃ 134—135°C. Das Anilin gibt beim Erhitzen mit Dinitrochlorbenzol und Natriumacetat in Benzol X vom Schmp. 91—92°C in 45% Ausbeute.

Gef.: C, 60.53; H, 6.26; N, 11.95%. Ber. für $C_{19}H_{22}N_3O_5$: C, 61.11; H, 6.21; N, 11.25%.