

Di- $\alpha$ -naphthyl-dibiphenyl-chinodimethan,

Die Darstellung dieser Verbindung wurde ganz analog derjenigen des vorausgehenden Kohlenwasserstoffs ausgeführt. Da die Substanz aus der benzolischen Lösung nicht freiwillig auskristallisierte, wurde mit Äther versetzt, worauf beim Stehen im Eisschrank Abscheidung der Verbindung eintrat.

0.1232 g Sbst.: 0.4252 g  $\text{CO}_2$ , 0.0645 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{32}\text{H}_{36}$ . Ber. C 94.5, H 5.5.

Gef. » 94.13, » 5.85.

Orangefarbene, kleine Nadeln, welche oberhalb  $290^\circ$  schmelzen. Die Lösung der Verbindung in Benzol oder Äther ist orangerot (stark fluoreszierend) und gleicht im Aussehen, sowie im Verhalten gegen Chlor, Brom, Sauerstoff und Licht ganz derjenigen des Diphenyl-dibiphenyl-chinodimethans.

### 517. Frédéric Reverdin und Karl Widmer: Nitrierung der Acylderivate des *m*-Amino-phenols und des *m*-Anisidins.

(Eingegangen am 8. Dezember 1913.)

Der eine von uns hat sich mit verschiedenen Mitarbeitern<sup>1)</sup> seit einer Reihe von Jahren mit der Nitrierung der Derivate des *p*-Amino-phenols beschäftigt. Es schien uns von Interesse, diese Untersuchungen auch auf die Verbindungen der »meta«-Reihe auszudehnen. Wir hofften dadurch, die noch kleine Gruppe der bekannten Nitrokörper dieser Serie, wenn nicht zu vervollständigen, so doch zu vermehren.

Vorerst haben wir uns mit den Derivaten des *m*-Amino-phenols beschäftigt, das bekanntlich ein leicht zugängliches Produkt geworden ist, nachdem seine Anwendung in der Färberei patentiert wurde<sup>2)</sup>. Wir wollen bei dieser Gelegenheit nicht unterlassen, der Badischen Anilin- und Sodafabrik unseren verbindlichsten Dank auszusprechen für die Freundlichkeit, mit welcher sie uns das Ausgangsmaterial für unsere Untersuchungen zugestellt hat.

#### Nitrierung der Acylderivate des *m*-Amino-phenols.

Die diacylierten Verbindungen des *m*-Amino-phenols, die wir für unsere Versuche benötigten, waren teilweise bekannt. Wir werden

<sup>1)</sup> Siehe B. 1904, 1905, 1906, 1907, 1909, 1910, 1911, 1912, sowie Arch. des Sc. phys. et nat.-chim. 1904–1913.

<sup>2)</sup> D. R.-P. 210643 vom 5. Mai 1908, Henri Schmid, Mülhausen i. E.

im Folgenden daher nur die neu dargestellten Produkte besprechen und eine Beobachtung erwähnen, die wir bei der Darstellung des *O,N*-Diacetyl-*m*-amino-phenols gemacht haben.

Das Diacetyl-*m*-amino-phenol ist zuerst von Ikuta<sup>1)</sup> dargestellt worden, indem er das *m*-Amino-phenol mit Essigsäure-anhydrid auf 150—160° erhitze. Wir erhielten dieses Derivat mit größerer Ausbeute (80—85 %), indem wir *m*-Amino-phenol und Essigsäure-anhydrid bei Gegenwart von Natriumacetat während 3 Stunden auf 160° erhitzen. Bei dieser Reaktion bildet sich nebenbei das

Triacetyl-*m*-amino-phenol,  $C_6H_4(O.CO.CH_3).N(CO.CH_3)_2$ , das durch seine verminderte Löslichkeit in Wasser vom Diacetyl-derivat getrennt wird. Es krystallisiert aus Toluol in farblosen Nadeln vom Schmp. 75—77°; es ist leicht löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Wasser. Diese Verbindung ist wenig beständig, indem sie sich von selbst in das Diacetylderivat umwandelt unter Elimination eines Moleküls Essigsäure.

0.1144 g Sbst.: 6.52 ccm N (19°, 728 mm).

$C_{12}H_{13}O_4N$ . Ber. N 5.96. Gef. N 6.24.

Das von Reverdin und de Luc dargestellte

Toluol-*p*-sulfonyl-*m*-amino-phenol,  
 $C_6H_4(OH).NH.SO_2.C_6H_4.CH_3$ ,

dessen Darstellung noch nicht veröffentlicht worden ist, schmilzt bei 158°. Es bildet leicht durch Acetylierung mittels Essigsäure-anhydrid und einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure:

*O*-Acetyl-*N*-toluol-*p*-sulfonyl-*m*-amino-phenol,  
 $C_6H_4(O.CO.CH_3).NH.SO_2.C_6H_4.CH_3$ .

Das Produkt krystallisiert aus verdünntem Alkohol in weißen, bei 166° schmelzenden Nadeln. Es ist leicht löslich in Alkohol und Aceton, dagegen unlöslich in Wasser und in Sodalösung.

0.1407 g Sbst.: 5.93 ccm N (20°, 733 mm).

$C_{15}H_{15}O_4NS$ . Ber. N 4.59. Gef. N 4.62.

Ditoluol-*p*-sulfonyl-*m*-amino-phenol,  
 $C_6H_4(O.SO_2.C_6H_4.CH_3).NH.SO_2.C_6H_4.CH_3$ ,

wurde durch die Einwirkung von 2 Molekülen Toluol-*p*-sulfochlorid auf die wäßrige, alkalische Lösung von *m*-Amino-phenol erhalten, indem man das Gemisch  $\frac{3}{4}$  Stunden auf dem Wasserbade erhitze. Es bildet sich ein Öl, das alsbald fest wird und durch Umkrystallisation

<sup>1)</sup> Am. 15, 42.

in Alkohol gereinigt wird. Man erhält das Produkt auf diese Weise in weißen, bei 110° schmelzenden Nadeln. Es ist leicht löslich in Alkohol und Aceton, dagegen ist es unlöslich in Wasser und Ligroin.

0.2738 g Sbst.: 8.68 ccm N (22°, 736 mm).

$C_{20}H_{19}O_5NS_2$ . Ber. N 3.36. Gef. N 3.46.

#### Nitrierung von *O,N*-Diacetyl-*m*-amino-phenol.

Die Nitrierung von Diacetyl-*m*-amino-phenol ist zuerst von Meldola<sup>1)</sup> ausgeführt worden, welcher durch Einwirkung von konzentrierter (spez. Gew. 1.4) und von rauchender Salpetersäure auf dieses Produkt zwei isomere Mononitro-Derivate erhielt: 4-Nitro-acetyl-*m*-amino-phenol und 6-Nitro-acetyl-*m*-amino-phenol. Obwohl wir die Angaben Meldolas scheinbar strikte befolgten, ist es uns nicht gelungen, diesen zweiten Körper zu isolieren, den wir aber durch eine eigene Methode mit guter Ausbeute darstellen konnten.

1 g Diacetyl-*m*-amino-phenol wird in 5 ccm rauchender Salpetersäure (spez. Gew. 1.52) eingetragen, die durch ein Gemisch von Eis und Kochsalz abgekühlt wird. Das Acetylderivat wird in kleinen Mengen zugegeben, so daß die Temperatur + 4° nicht übersteigt. Die Reaktionsflüssigkeit wird auf Eis gegossen und der gebildete weiße Niederschlag aus Wasser umkrystallisiert. Man erhält so das

6-Nitro-diacetyl-*m*-amino-phenol,  
 $C_6H_3(O.CO.CH_3)(1)(NH.CO.CH_3)(3)(NO_2)(6)$ ,

in weißen Nadeln, die bei 113° schmelzen. Der Körper ist löslich in Alkohol und Eisessig, bedeutend weniger in Wasser. Er ist unlöslich in kalter Sodalösung, löst sich aber beim Erwärmen, indem er partiell versetzt wird.

0.1147 g Sbst.: 11.98 ccm N (15°, 736 mm).

$C_{10}H_{10}O_5N_2$ . Ber. N 11.76. Gef. N 11.78.

Durch Erwärmen mit wäßrigem Natriumcarbonat wird der Essigsäurerest an der Hydroxylgruppe abgespalten, und man erhält auf diese Weise das von Meldola<sup>2)</sup> beschriebene

6-Nitro-acetyl-*m*-amino-phenol,  
 $C_6H_3(OH)(1)(NH.CO.CH_3)(3)(NO_2)(6)$ .

Der Entdecker gibt als Schmp. 221°, während wir 200° fanden.  
 0.1354 g Sbst.: 17.80 ccm N (20.5°, 715 mm).

$C_8H_9O_4N_2$ . Ber. N 14.29. Gef. N 14.08.

<sup>1)</sup> Soc. 89, 925.

<sup>2)</sup> l. c.

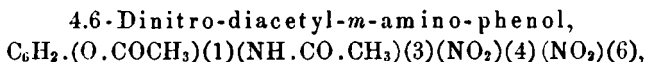
Dieses Produkt wird vollständig verseift durch 2-stündiges Kochen mit 5-prozentiger Salzsäure. Das

6-Nitro-*m*-amino-phenol,  $C_6H_3(OH)(1)(NH_2)(3)(NO_2)(6)$ , krystallisiert in orangegelben, bei 157—158° schmelzenden Nadeln. Meldola, der diesen Körper zuerst beschreibt, hat dessen Konstitution festgelegt durch die Umwandlung in 3-Jod-6-nitro-phenol. Die Verschiedenheit der Schmelzpunkte des Monoacetylderivats hat uns veranlaßt, die Konstitution unseres Produkts zu bestimmen durch Umwandlung in andere bekannte Verbindungen. Wir haben gefunden, daß die beiden Körper identisch sind, indem wir durch Anwendung der üblichen Methoden 3-Chlor-6-nitro-phenol und 6-Nitro-resorcin erhalten konnten.

Trotz mannigfacher Abänderung der Versuchsbedingungen haben wir andere Mono-nitrokörper nicht bekommen.

Ein einziges Dinitroderivat ist bekannt; es ist von Meldola dargestellt worden, indem er die beiden vorher benannten Mononitrokörper einer weiteren Nitrierung unterwarf. Wir haben gefunden, daß dieser Körper direkt erhalten werden kann, wenn die Nitrierung bei Gegenwart von Essigsäure-anhydrid ausgeführt wird.

10 ccm rauchende Salpetersäure ( $D = 1.52$ ) werden vorsichtig einer stark gekühlten Lösung von 2 g Diacetyl-amino-phenol in 10 ccm Essigsäure-anhydrid zugefügt. Das Reaktionsprodukt wird auf Eis gegossen und der gesammelte Niederschlag aus verdünntem Alkohol oder Essigsäure umkrystallisiert. Man erhält so das



in beinahe farblosen, bei 157° schmelzenden Nadeln. Dieser Körper ist in der Kälte unlöslich in Soda, schwer löslich in Wasser; hingegen löst er sich sehr leicht in Alkohol, Eisessig und Benzol.

0.1244 g Sbst.: 17.25 ccm N (22°, 727 mm).

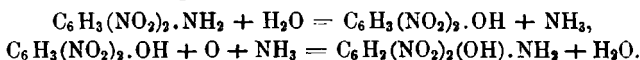
$C_{10}H_9O_7N_3$ . Ber. N 14.84. Gef. N 14.94.

Durch partielle Verseifung mittels Soda erhält man das 4.6-Dinitro-acetyl-*m*-amino-phenol vom Schmp. 168° und durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure wird das 4.6-Dinitro-*m*-amino-phenol, Schmp. 231°, erhalten. Diese beiden Produkte sind von Meldola entdeckt und beschrieben worden.

Anmerkung. Meldola hielt sein Dinitro-amino-phenol vom Schmp. 231° für identisch mit einem bei 225° schmelzenden Produkte, das von Lippmann und Fleißner<sup>1)</sup> durch die Einwirkung einer alkoholischen Cyankalium-Lösung auf 2.4-Dinitro-anilin hergestellt und als 4.6-Dinitro-*m*-amino-

<sup>1)</sup> M. 7, 95 [1886].

phenol beschrieben worden ist. Das Produkt entsteht nach Angabe der beiden Autoren nach folgenden Gleichungen:



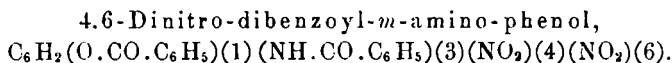
Nach unseren Untersuchungen scheint dieses Produkt eher das 2.4-Dinitro-*m*-amino-phenol zu sein.

Um die Konstitution zu beweisen, hatten nämlich die beiden Autoren ihr Produkt durch Einwirkung von wäßriger Kalilauge in ein Dinitro-resorcin umgewandelt, das identisch ist mit dem von Benedict und von Hübl<sup>1)</sup> dargestellten, bei 145° schmelzenden Körper, dem Benedict<sup>2)</sup> die Konstitution des 4.6-Dinitro-resorcins zugesprochen hatte. Spätere Untersuchungen von Kostanecki<sup>3)</sup>, sowie von Kostanecki und Feinstein<sup>4)</sup> haben dargelegt, daß dieses Resorcin in Wirklichkeit in den Stellungen 2 und 4 nitriert ist.

Im weiteren ist es uns nicht gelungen, durch Einwirkung von Kalilauge auf unser 4.6-Dinitro-*m*-amino-phenol ein Dinitro-resorcin zu erhalten. Es ist leicht einzusehen, daß das 2.4-Dinitro-*m*-amino-phenol, welches eine Amino-gruppe zwischen 2 Nitrogruppen enthält, diese leicht durch eine Hydroxyl-gruppe ersetzen kann, ganz in Einklang mit den Beobachtungen, die Lippmann und Fleißner an ihrem Produkte gemacht haben, dem also offensichtlich die Konstitution des 2.4-Dinitro-*m*-amino-phenols zugesprochen werden muß.

Wenn die Versuchsbedingungen auch mannigfach geändert wurden, es konnte trotzdem kein andres Dinitroderivat, noch ein Trinitro-Körper erhalten werden. Auch andre Acylderivate veranlaßten die Bildung des in 4 und 6 substituierten Dinitroderivates. Es scheint, daß sich dieses bei der Nitrierung von Derivaten des *m*-Amino-phenols am leichtesten und vorherrschend bildet.

Die Nitrierung des von Ikuta<sup>5)</sup> beschriebenen Dibenzoyl-*m*-amino-phenols durch Erhitzen mit rauchender Salpetersäure (D = 1.52) bis zum Auftreten der nitrosen Dämpfe bei 40° liefert das



Es bildet ein weißes, krystallinisches Pulver, das bei 70—72° schmilzt. Es ist löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, dagegen unlöslich in Wasser und Soda.

0.1047 g Sbst.: 10.13 ccm N (21°, 728.6 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{O}_7\text{N}_3$ . Ber. N 10.32. Gef. N 10.49.

Seine Konstitution ist dadurch festgelegt worden, daß die Verseifung mit schwach verdünnter Schwefelsäure das 4.6-Dinitro-*m*-amino-phenol liefert.

<sup>1)</sup> M. 2, 323.

<sup>2)</sup> B. 16, 667 [1883].

<sup>3)</sup> B. 21, 3117 [1888].

<sup>4)</sup> B. 21, 3119 [1888].

<sup>5)</sup> loc. cit.

Das beschriebene Ditoluol-*p*-sulfonyl-*m*-amino-phenol gibt unter gleichen Bedingungen wie oben

4.6-Dinitro-ditoluol-*p*-sulfonyl-*m*-amino-phenol,  
 $C_6H_2(O.SO_2.C_6H_4.CH_3)(1)(NH.SO_2.C_6H_4.CH_3)(3)(NO_2)(4)(NO_2)(6)$ .

Dieser Körper krystallisiert in weißen Nadeln und schmilzt bei 120—123°. Es kommen ihm die gleichen Löslichkeitsverhältnisse zu, wie dem vorhergehenden Körper.

0.1245 g Sbst.: 9.63 ccm N (20°, 726 mm).

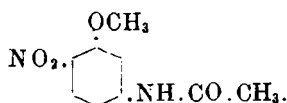
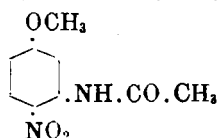
$C_{20}H_{17}O_9N_3S_2$ . Ber. N 8.28. Gef. N 8.40.

#### Nitrierung von Acetyl-*m*-anisidin.

Wir haben unsere Studien über die Nitrierung der Acylderivate des *m*-Anisidins mit den Untersuchungen über das Acetyl-*m*-anisidin begonnen. Diese bei 80—81° schmelzende Verbindung ist zuerst von Körner und Wender<sup>1)</sup> und später von Meldola<sup>2)</sup> beschrieben worden. Das für unsere Versuche nötige Acetanisidin haben wir uns durch Anwendung der Methode von Meldola leicht beschaffen können, indem wir das Acetyl-*m*-amino-phenol bei Gegenwart von Natronlauge mit Dimethylsulfat methylierten.

Bisher waren 2 Mononitro-Derivate des *m*-Anisidins bekannt. Diese in den Stellungen 4 und 5 substituierten Nitrokörper sind aber nicht durch Nitrierung erhalten, sondern durch andre Methoden dargestellt worden. Das 4-Nitro-*m*-anisidin hat Meldola<sup>3)</sup> durch Methylierung von 4-Nitro-*m*-amino-phenol dargestellt; das isomere 5-Nitro-*m*-amino-phenol ist von Blanksma<sup>4)</sup> durch partielle Reduktion von Dinitro-anisol erhalten worden. Es handelte sich nun für uns darum, die Nitrierung des *m*-Acetanisidins zu studieren, und wir hofften, dadurch die Reihe der Nitroderivate des *m*-Anisidins vermehren zu können.

1 g Acetyl-*m*-anisidin wird in 5 ccm gekühlte Salpetersäure (D = 1.40) eingetragen. Die Lösung wird auf dem Wasserbade bis zum Entweichen der nitrosen Dämpfe erhitzt (65°) und alsdann auf Eis gegossen. Das mehr oder weniger harzige Produkt wird nach einigen Stunden zu einem braungelben Pulver. Ausbeute 65 %. Dieser Niederschlag enthält zwei isomere Körper, die durch Kochen mit Ligroin getrennt werden können. Es sind dies 4-Nitro-acetyl-*m*-anisidin und 6-Nitro-acetyl-*m*-anisidin:



<sup>1)</sup> G. 17, 493 [1887].

<sup>2)</sup> Soc. 89, 927.

<sup>3)</sup> loc. cit.

<sup>4)</sup> R. 24, 43.

Der in Ligroin lösliche Teil wird nach Abdampfung des Lösungsmittels in Wasser umkrystallisiert und man erhält auf diese Weise das

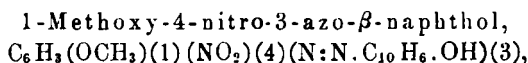


in weißen Nadeln, die bei 125° schmelzen.

0.0776 g Sbst.: 9.98 ccm N (20°, 743 mm)

$C_9H_{10}O_4N_2$ . Ber. N 13.33. Gef. N 13.59.

Diese Verbindung ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig; sie ist identisch mit dem von Meldola durch Acetylierung des 4-Nitro-*m*-anisidins erhaltenen Derivat. Die Verseifung, die sowohl mit konzentrierter Schwefelsäure, als auch mit verdünnter Salzsäure ausgeführt werden kann, liefert das 4-Nitro-*m*-anisidin in gelben, bei 129° schmelzenden Nadeln, das identisch ist mit dem von Bantlin<sup>1)</sup> durch die Einwirkung von Ammoniak auf Dinitro-3.4-anisol erhaltenen Produkt. Ebenso ist es identisch mit dem Körper, den Meldola durch Methylierung von 4-Nitro-acetyl-*m*-amino-phenol und nachherige Verseifung erhalten hat. Dieser Nitrokörper läßt sich nach der gewöhnlichen Methode leicht diazotieren. Die Diazolösung kupelten wir mit  $\beta$ -Naphthol und erhielten das

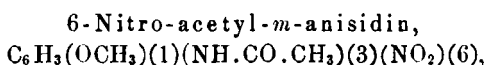


in roten, schwer löslichen, bei 202° schmelzenden Nadeln.

0.1175 g Sbst.: 14.70 ccm N (22°, 714 mm).

$C_{17}H_{13}O_4N_3$ . Ber. N 13.00. Gef. N 13.23.

Der in kochendem Ligroin unlösliche Teil gibt durch Krystallisation in Wasser das



in schönen, goldgelben Nadeln, die bei 165° schmelzen. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig, weniger in Wasser.

0.2220 g Sbst.: 26.56 ccm N (18°, 740 mm).

$C_9H_{10}O_4N_2$ . Ber. N 13.33. Gef. N 13.39.

Dieses Acetylderivat wird leicht mit 5-prozentiger Salzsäure verseift und in das

6-Nitro-*m*-anisidin,  $C_6H_3(OCH_3)(1)(NH_2)(2)(NO_2)(6),$   
 übergeführt, das in dunkelgelben, bei 169° schmelzenden Nadeln krystallisiert. Der Körper sublimiert sehr leicht; er ist sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton.

<sup>1)</sup> B. 11, 2106 [1878].

0.1120 g Sbst.: 17.78 ccm N (20°, 708 mm).

$C_7H_5O_3N_2$ . Ber. N 16.67. Gef. N 16.81.

Die Konstitution des Acetylderivats wurde dargelegt durch die Tatsache, daß es bei einer nochmaligen Nitrierung in das von Meldola beschriebene 4.6-Dinitro-*m*-acetyl-anisidin übergeht, dessen Konstitution bewiesen worden ist.

Wird die Nitrierung des Acetanisidins in essigsaurer Lösung ausgeführt, so wird neben den beiden erwähnten Nitrokörpern noch ein drittes isomeres Produkt erhalten, allerdings in sehr geringer Menge.

Wir haben 25 ccm Salpetersäure ( $D = 1.40$ ) einer stark gekühlten Lösung von 5 g Acetyl-*m*-anisidin in 25 ccm Eisessig zugegeben und nach beendiger Eintragung auf Eis gegossen. Es bildet sich ein grüner Niederschlag, ein Gemisch von ungefähr:

3 g 4-Nitro-acetyl-*m*-anisidin,  
0.8 g 6-Nitro-acetyl-*m*-anisidin,  
0.2 g 2-Nitro-acetyl-*m*-anisidin.

Nachdem durch Kochen mit Ligroin das 4-Nitro-acetyl-*m*-anisidin entfernt worden ist, wird der Rückstand in heißem Wasser gelöst. Die beim Erkalten zuerst ausgeschiedenen Krystalle, die rasch abfiltriert werden müssen, bestehen aus 2-Nitro-acetyl-*m*-anisidin, während das isomere, in 6 substituierte Produkt nachher erst auskrystallisiert. Man erhält durch diese fraktionierte Krystallisation, die allerdings ziemlich schwierig auszuführen ist, die beiden Körper in reinem Zustande. Das

2-Nitro-acetyl-*m*-anisidin,  
 $C_6H_5(OCH_3)(1)(NO_2)(2)(NH.CO.CH_3)(3)$ ,

ist ein braunes krystallinisches Pulver, das bei 265° schmilzt.

0.0813 g Sbst.: 9.94 ccm N (20°, 738.6 mm).

$C_9H_{10}O_4N_2$ . Ber. N 13.33. Gef. N 13.52.

Dieser Körper ist löslich in Alkohol, Aceton und Benzol; er zeigt große Neigung zur Sublimation. Durch Verseifung mit 5-prozentiger Salzsäure wird es in

2-Nitro-*m*-anisidin,  $C_6H_5(OCH_3)(1)(NO_2)(2)(NH_2)(3)$ , übergeführt, das in citronengelben Nadeln krystallisiert. Schmp. 143°. Die geringe Menge, die uns von diesem Produkte zu Gebote stand, erlaubte uns nicht, davon eine Analyse zu machen. Die Konstitution geht daraus hervor, daß alle andren Isomeren bekannt sind und so für dieses vierte Mononitroderivat des *m*-Anisidins keine andre als die oben angeführte Formel in Betracht kommen kann.

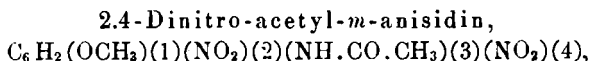
Ein einziges Dinitroderivat ist durch direkte Nitrierung erhalten worden, nämlich das 4.6-Dinitro-*m*-anisidin, das Meldola durch



Verseifung des bei der Nitrierung von *m*-Acetanisidin mit rauchender Salpetersäure ( $D = 1.52$ ) erhaltenen 4.6-Dinitro-acetyl-*m*-anisidins dargestellt hat. Im weiteren hat der nämliche Autor dieses Produkt durch Methylierung von 4.6-Dinitro-*m*-amino-phenol dargestellt.

Wir haben nun gefunden, daß bei der Nitrierung in essigsaurer Lösung je nach den angewandten Bedingungen nicht bloß das oben erwähnte Produkt, sondern daneben noch 2 andre Dinitroderivate entstehen, die in den Stellungen 2—4 und 2—6 substituiert sind.

5 ccm rauchende Salpetersäure ( $D = 1.52$ ) werden in eine stark gekühlte Lösung von 1 g *m*-Acetanisidin in 10 ccm Essigsäure-anhydrid eintropfen gelassen, in der Weise, daß die Temperatur das Maximum von  $+10^{\circ}$  nicht überschreitet. Wir haben auf Eis gegossen und aus der violetten Lösung schied sich ein gelbgrauer Niederschlag aus, der aus zwei isomeren Dinitrokörpern besteht, dem 2.4-Dinitro-acetyl-*m*-anisidin und dem schon bekannten 4.6-Dinitro-acetyl-*m*-anisidin. Man extrahiert das erste der beiden Isomeren durch wiederholte Behandlung des Niederschlags mit heißem Wasser; der schwer lösliche Teil bildet das zweite Isomere. Das



krystallisiert aus Wasser in schwach gefärbten, bei  $202^{\circ}$  schmelzenden Nadeln. Es ist löslich in Alkohol, Aceton und Benzol, unlöslich in Ligroin. Dieser Körper zeigt ein großes Sublimationsvermögen.

0.1283 g Sbst.: 18.80 ccm N ( $18^{\circ}$ , 746 mm).

$C_9H_9O_6N_3$ . Ber. N 16.47. Gef. N 16.53.

Dieses Produkt gibt durch Verseifung mit schwach verdünnter Schwefelsäure das

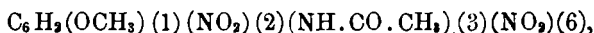


Es krystallisiert aus Alkohol in kanariengelben Nadeln, welche bei  $157^{\circ}$  schmelzen. Es ist identisch mit dem von Blanksma<sup>1)</sup> durch die Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf 2.3.4-Trinitro-anisol erhaltenen Produkt. Wir haben durch Kochen des Diazoderivats dieser Base mit Wasser die Bildung des Monomethyläthers des 2.4-Dinitro-resorcins (Schmp.  $108^{\circ}$ ) konstatieren können, der von Blanksma durch die Einwirkung von Soda auf 2.3.4-Trinitro-anisol erhalten worden ist. Ändert man die Bedingungen der oben beschriebenen Nitrierung in der Weise, daß man darauf Bedacht nimmt, daß bei der Eintragung der rauchenden Salpetersäure in die Lösung von Acetanisidin in Essigsäure-anhydrid, die Temperatur immer unter  $0^{\circ}$

<sup>1)</sup> Chemisch Weekblad 6, 55; C. 1909, I, 644.

bleibt, so bildet sich ein drittes Dinitro-Derivat, das aus dem durch Eis gefällten Niederschlag durch fraktionierte Extraktion isoliert werden kann. Tatsächlich erhält man bei der Behandlung des Niederschlags mit heißem Wasser in erster Fraktion das 2,4-Dinitro-acetyl-anisidin und nachher ein konstant bei 190° schmelzendes Produkt, das 2,6-Dinitro-acetyl-*m*-anisidin. Die letzten Anteile bestehen aus 4,6-Dinitro-acetyl-*m*-anisidin.

Das 2,6-Dinitro-acetyl-*m*-anisidin,

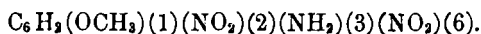


krystallisiert in weißen, leicht sublimierbaren Nadeln. Schmp. 190°. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aceton und Benzol; seine Löslichkeit in Wasser ist größer als die des in 4 und 6 substituierten Isomeren, dagegen geringer als die des 2,4-Dinitro-acetyl-*m*-anisidins.

0.0851 g Sbst.: 13.34 ccm N (20°, 708 mm).

$\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_6\text{N}_3$ . Ber. N 16.47. Gef. N 16.59.

Durch Kochen mit verdünnter Salzsäure wird das Acetyl-Derivat leicht verseift und man erhält das 2,6-Dinitro-*m*-anisidin,

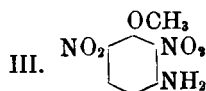
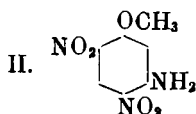
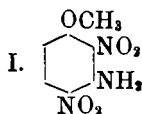


Es krystallisiert in dunkelgelben, bei 146° schmelzenden Nadeln. Es ist leicht löslich in Aceton, bedeutend weniger in Alkohol und schwer löslich in Wasser.

0.1312 g Sbst.: 24.65 ccm N (20°, 708 mm).

$\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_5\text{N}_3$ . Ber. N 19.71. Gef. N 19.88.

Die Konstitution scheint uns aus den folgenden Erwägungen hervorzugehen. Durch weitere Nitrierung geht das 2,6-Dinitro-acetyl-*m*-anisidin in das 4,6-Dinitro-acetyl-*m*-anisidin über. Das Molekül enthält also eine bewegliche Nitrogruppe. Andererseits dirigieren bekanntlich die »Amino-« und die »Methoxy-«-Gruppe ihre Substituenten in *ortho* und *para*, und demzufolge führt die Nitrierung zu keinem Derivat, das die Nitrogruppe in Stellung 5 hat. Es ist nun wohl als sichere Tatsache anzunehmen, daß durch direkte Nitrierung nur die Wasserstoffatome in den Stellungen 2, 4 und 6 durch Nitrogruppen ersetzt werden können. Es können sich demnach nur die drei folgenden Dinitroderivate bilden:



von denen die beiden ersten schon bekannt sind, so daß der beschriebene Körper gemäß Formel III konstituiert sein muß.

