

## 222. Frédéric Reverdin und Armand de Luc: Über das *m*-Anisidin und über das Dimethyl-*m*-anisidin.

(Eingegangen am 22. April 1914.)

Das *m*-Anisidin ist bis jetzt viel weniger studiert worden, als seine Isomeren, und nur eine kleine Zahl seiner Derivate ist beschrieben worden. So haben wir gedacht, es sei von Nutzen, es in einer vollständigeren Weise zu charakterisieren und mit dieser Base eine Reihe von Untersuchungen zu unternehmen, von welchen wir in dieser Abhandlung die ersten Resultate bekannt geben wollen.

Erinnern wir immerhin daran, daß der eine von uns und K. Widmer kürzlich die Nitrierung des Acetyl-*m*-anisidins und einiger Nitroderivate fraglicher Base beschrieben haben<sup>1)</sup>.

Das *m*-Anisidin,  $C_6H_4(OCH_3).NH_2$  (1.3), wurde 1883 von F. Pfaff<sup>2)</sup> beschrieben, welcher es sowohl durch Reduktion des Methyläthers von Monobrom-*m*-nitrophenol unter Eliminierung des Broms, als auch durch Reduktion des *m*-Nitranisols erhalten hat. Er charakterisierte es als ein bei 251° destillierendes Öl. Mauthner<sup>3)</sup> stellte es später mit guter Ausbeute her, indem er das Natriumsalz des *m*-Nitrophenols mit Methylsulfat behandelte und nachher das so erhaltene *m*-Nitranisol mittels Zinns und Salzsäure reduzierte. Körner und Wender<sup>4)</sup> geben als Destillationspunkt des *m*-Anisidins 243.5° unter 755 mm an und haben das durch Acetylierung hergestellte Acetyl-*m*-anisidin vom Schmp. 80—81° beschrieben, während Meldola<sup>5)</sup> das selbe Derivat durch Methylierung des Acetyl-*m*-aminophenols mit Methylsulfat in Gegenwart von Natronlauge erhalten hat. Da der Autor keine detaillierten Angaben über diese Methode gemacht hat, werden wir uns erlauben, die Bedingungen zu nennen, unter denen wir sie wiederholt haben, sowie die erreichten Ausbeuten. In der Tat schien uns die Methode die vorteilhafteste zur Herstellung des *m*-Anisidins zu sein, denn das Acetyl-*m*-anisidin verseift sich sehr leicht, und andererseits wird das als Ausgangsmaterial dienende *m*-Aminophenol fabrikmäßig hergestellt wie man weiß, ist also leicht zugänglich und genügend billig.

### Darstellung des *m*-Anisidins.

Das Acetyl-*m*-aminophenol wurde durch Zufügen von 100 ccm Essigsäureanhydrid zur Lösung von 110 g technischem *m*-Aminophenol in 100 ccm

<sup>1)</sup> B. 46, 4066—4076 [1913] und Arch. Sc. phys. nat. 37, 155—167 [1914].

<sup>2)</sup> B. 16, 614 und 1139 [1883].      <sup>3)</sup> B. 39, 3596 [1906].

<sup>4)</sup> G. 17, 493 [1887].      <sup>5)</sup> Soc. 89, 927.

Wasser und 70 ccm Eisessig hergestellt, indem man schüttelte und diese Lösung während  $\frac{1}{2}$  Stde. auf Wasserbad-Temperatur hielt. Das Acetylderivat, welches sich beim Abkühlen ausscheidet, schmilzt bei  $148^{\circ}$ . Es ist rein genug, um direkt methyliert zu werden. Ausbeute 90–95% der Theorie.

Man löst darauf 152 g Acetyl-*m*-aminophenol in 300 ccm einer wäßrigen Natronlauge von 50 g Gehalt, dann fügt man in kleinen Mengen unter kräftigem Schütteln und häufigem Kühlen 100 g Methylsulfat hinzu. Die Flüssigkeit trübt sich und das Acetyl-*m*-anisidin fällt langsam aus. Nach 2 Stdn. ist die Reaktion beendet, man filtriert, wäscht mit verdünnter Sodalösung, dann mit Wasser und läßt aus 50-prozentigem Alkohol krystallisieren. Ausbeute 94% der Theorie. Das so erhaltene Produkt krystallisiert aus kochendem Wasser in kleinen Nadeln und aus Alkohol in Oktaedern. Sein Schmelzpunkt ist bei  $80-81^{\circ}$ , wie schon Körner und Wender angegeben haben.

Zur Verseifung erhitzen wir 165 g des Acetylderivates auf dem Wasserbad während 20 Minuten mit derselben Menge gewöhnlicher, mit 50% Wasser verdünnter Salzsäure. Man gießt hierauf in Wasser und macht mit Ammoniak alkalisch. Das *m*-Anisidin scheidet sich in Form eines Öles ab, das man nach dem Dekantieren und Trocknen oder vorherigem Aufnehmen in Äther destillieren kann. Es geht unter 755 mm bei  $243^{\circ}$  über, ist ein farbloses Öl, das am Licht ziemlich rasch nachdunkelt und besitzt einen charakteristischen, dem *p*-Anisidin ziemlich ähnlichen Geruch. Die Ausbeute betrug in dieser letzten Operation 98.7% der Theorie.

Wir versuchten auch, aber ohne großen Erfolg, das *m*-Anisidin durch Methylierung von Toluolsulfonyl-*m*-aminophenol zu erhalten. Diese Verbindung, welche noch nicht beschrieben worden ist, wurde hergestellt durch Auflösen von 22 g *m*-Aminophenol und 20 g Natriumacetat in 50-prozentigem heißem Alkohol. Zu dieser Lösung wurden nach und nach 36 g Toluol-*p*-sulfochlorid gegeben und das Ganze während  $\frac{1}{2}$  Stunde im Wasserbad in Reaktion belassen.

Das Toluolsulfonyl-*m*-aminophenol,  $C_6H_4(OH).NH.SO_2.C_6H_5$ , scheidet sich beim Abkühlen nach und nach aus; man fällt es vollständig durch Zufügen von Wasser zu seiner Lösung. Man filtriert, wäscht aus und krystallisiert das Rohprodukt aus verdünntem Alkohol, der es in schönen, fast farblosen Oktaedern vom Schmp.  $158^{\circ}$  ausfallen läßt. Unlöslich in Wasser, sehr löslich in Alkohol und Essigsäure.

0.1522 g Sbst.: 7.0 ccm N ( $22^{\circ}$ , 759 mm).

$C_{13}H_{13}O_2SN$ . Ber. N 5.34. Gef. N 5.17.

#### Derivate des *m*-Anisidins.

Um das *m*-Anisidin zu charakterisieren, stellten wir die Salze und die folgenden Derivate dar:

Das Chlorhydrat ist in Wasser sehr leicht löslich und das Sulfat ist in kaltem Wasser auch löslich. Die Lösung dieser Salze färbt Fichten-

holz lebhaft gelb und färbt sich selbst stark braunviolett durch Oxydationsmittel, wie Kaliumbichromat, Ferrichlorid usw.

Das Pikrat krystallisiert aus Alkohol in citronengelben, verfilzten Nadeln vom Schmp. 169°, nachdem es einige Grade tiefer sich zu schwärzen und zu zersetzen begann. Es ist in Alkohol, heißem Wasser und Benzol sehr löslich, unlöslich in Ligroin. Es ist viel löslicher als das bei 187° (zers.) schmelzende Pikrat von *o*-Anisidin und weniger als das Pikrat des *p*-Anisidins vom Schmp. 163–164°.

Formyl-*m*-anisidin,  $C_6H_4(OCH_3).NH.CO.H$  (1.3).

Dargestellt durch 2-stündiges Kochenlassen von *m*-Anisidin mit 90-prozentiger Ameisensäure. Es scheidet sich in Form eines langsam erstarrenden Öles ab, welches nach Krystallisieren aus verdünntem Alkohol in kleinen, farblosen Prismen vom Schmp. 57° vorliegt. Es löst sich sehr leicht in Essigsäure und Alkohol, wenig in Wasser, sogar in der Hitze.

0.1664 g Sbst.: 13.5 ccm N (22°, 760 mm).

$C_8H_9O_2N$ . Ber. N 9.27. Gef. N 9.14.

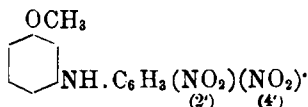
Toluolsulfonyl-*m*-anisidin,  $C_6H_4(OCH_3).NH.SO_2.C_7H_7$ .

Dieses Derivat wurde hergestellt durch Einwirkenlassen von Toluol-*p*-sulfochlorid in alkoholischer Lösung auf *m*-Anisidin in Gegenwart von Natriumacetat, indem man während 1/2 Stunde auf dem Wasserbade erwärmte. Man destilliert den Alkohol ab und nimmt in Äther auf. Dieser hinterläßt nach dem Abdunsten ein Öl, welches, nach Behandeln mit Salzsäure zur Entfernung von Spuren *m*-Anisidin, abgegossen und getrocknet wird. Es erstarrt zuletzt in einer krystallinischen Masse, aus welcher man die reine Verbindung in schönen, glänzenden, farblosen Nadeln vom Schmp. 68° isoliert. Die Substanz ist in Essigsäure, Alkohol und Benzol sehr löslich. Sie ist schwer zum Krystallisieren zu bringen, da sie Neigung hat, sich ölig abzuscheiden.

0.1661 g Sbst.: 7 ccm N (18°, 759 mm).

$C_{14}H_{15}O_3NS$ . Ber. N 5.05. Gef. N 4.83.

Methyläther des Oxy-3-dinitro-2'.4'-diphenylamin,



Hergestellt durch Einwirkenlassen von Chlor-dinitro-2.4-benzol auf *m*-Anisidin in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat, indem man während 1/2 Stunde zum Kochen erhitzte. Dieses Produkt krystallisiert aus Aceton in gelben Nadeln vom Schmp. 137–138°.

0.1585 g Sbst.: 19.8 ccm N (20°, 765 mm).

$C_{13}H_{11}O_5N_3$ . Ber. N 14.35. Gef. N 14.32.

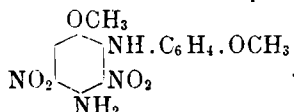
Methyläther des Oxy-3-dinitro-2'.4'.methyl-5'-diphenylamin,  
 $(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_4.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)(\text{NO}_2)(\text{CH}_3).$   
 (3) (2') (4') (5')

In analoger Weise erhalten, indem man vom Chlor-1-dinitro-2.4-methyl-5-benzol ausgeht. Dieses Derivat krystallisiert aus Alkohol in gelbbraunen Prismen und aus einem Benzol-Ligroingemisch in kleinen, citronengelben Prismen vom Schmp. 129°.

0.0825 g Sbst.: 9.8 ccm N (20°, 763 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_3$ . Ber. N 13.86. Gef. N 13.57.

*m*-Anisidid des Dinitro-3.5-*p*-anisidins,



Diese Verbindung bildet sich leicht beim Erwärmen eines äquimolekularen Gemisches von Trinitro-2.3.5-*p*-anisidin, von welchem man die Beweglichkeit der Nitrogruppe in Stellung 2 kennt<sup>1)</sup>, mit *m*-Anisidin während 1/2 Stunde im Wasserbad. Nach dem Ausgießen des Reaktionsproduktes in Wasser und Behandeln mit Salzsäure zur Entfernung der letzten Spuren von *m*-Anisidin erhält man durch Krystallisieren aus Alkohol schwarze Krystalle mit grünem Metallreflex vom Schmp. 144°.

0.1426 g Sbst.: 20.4 ccm N (20°, 766 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_4$ . Ber. N 16.76. Gef. N 16.42.

*m*-Anisidin-azo-β-naphthol,  $\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \cdot \text{N}:\text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{OH}$

Diazotiertes und mit β-Naphthol gekuppeltes *m*-Anisidin liefert einen wasserunlöslichen Farbstoff, welcher aus verdünntem Alkohol in schönen, roten Nadeln vom Schmp. 140° erhalten wird.

0.1362 g Sbst.: 11.8 ccm N (19°, 764 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$ . Ber. N 10.07. Gef. N 10.00.

Rufen wir uns ins Gedächtnis zurück, daß diazotiertes *m*-Anisidin mit den folgenden Kupplungssubstanzen die nachstehenden Farbtöne gibt:

*m*-Phenylendiamin = etwas röter als das gewöhnliche Chrysoidin auf tannin-gebeizter Baumwolle.

Sulfonaphthol-1.4 = schönes Orangerot auf gewöhnlicher und chromierter Wolle.

R-Salz = orangerot, ebenso.

Schäffer-Säure = orange, ebenso.

<sup>1)</sup> Meldola und Reverdin, Soc. 103, 1484 [1913].

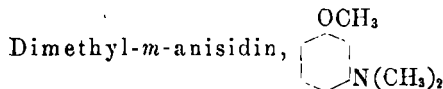
$\gamma$ -Salz, dann wieder diazotiert und mit 1.4-Sulfonaphthol gekuppelt = draunviolett Bordeaux auf chromierter Wolle.

### Dimethyl-*m*-anisidin.

Grimaux und Lefèvre<sup>1)</sup> haben das Dimethyl-*o*-anisidin hergestellt und speziell seine Nitroderivate studiert. Ihre Untersuchungen haben gezeigt, daß es bei Einwirkung von Salpetersäure auf Dimethyl-*o*-anisidin, wie im Dimethyl-anilin, die Gruppe  $N(CH_3)_2$  ist, welche die Nitrogruppe orientiert. Sie heben hervor, daß es von Interesse sein würde, auch die Einwirkung der Salpetersäure auf die entsprechende Base der *m*-Reihe zu studieren, und gedachten ihre Untersuchungen fortzusetzen. Leider ist der ausgezeichnete Gelehrte Grimaux seitdem verschieden, und da keine Arbeit über diesen Gegenstand erschien, glaubten wir, diese Untersuchungen wieder aufnehmen zu können. Erwähnen wir, daß Grimaux<sup>2)</sup> die Einwirkung verschiedener Reagenzien auf Dimethyl-*m*-anisidin studiert hatte, immerhin ohne die Herstellungsweise oder seine Eigenschaften anzugeben. Wir erlauben uns also, an dieser Stelle die von uns benutzte Herstellungsmethode zu beschreiben.

Zu 24 g Methylsulfat gibt man nach und nach 12 g *m*-Anisidin. Die Reaktion ist heftig und die Temperatur steigt auf 70°. Ist die Einwirkung ruhiger geworden, so läßt man das Reaktionsgemisch noch während einer Stunde im Wasserbade. Nach dem völligen Abkühlen zerstört man den Methylsulfat-Überschuß, indem man das Ganze in Natronlauge eingießt und man dekantiert die in Freiheit gesetzte Base. Das erhaltene Öl behandelt man hierauf mit 20 ccm Essigsäureanhydrid, das man zur Entfernung von unverändertem *m*-Anisidin oder Monomethyl-anisidin in Form ihrer Acetyl-derivate in kleinen Mengen zugibt. Nach einstündiger Einwirkung neutralisiert man den Säureüberschuß mittels Natriumcarbonats und destilliert das Öl mit Wasserdampf. Nach Abtrennen des Öles im Scheidetrichter und Extraktion einer kleinen, in Wasser gelöst gebliebenen Menge mit Äther, trocknet man das Produkt über Natron und unterwirft es der fraktionierten Destillation.

Das



siedet bei 237°. Es ist ein farbloses Öl von charakteristischem Geruch, das sich am Licht rasch braun färbt. Es mischt sich in jedem Verhältnis mit Essigsäure und Alkohol. Ausbeute 75–80%.

0.1682 g Sbst.: 0.4404 g CO<sub>2</sub>, 0.1303 g H<sub>2</sub>O. — 0.1818 g Sbst.: 14.3 ccm N (17°, 772 mm).

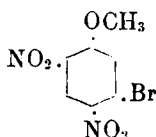
<sup>1)</sup> Bl. [3] 6, 415–420 [1891].

<sup>2)</sup> Bl. [3] 5, 646 [1891]; 25, 215, 219 [1901].

$C_9H_{13}ON$ . Ber. C 71.40, H 8.58, N 9.26.

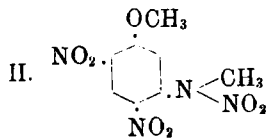
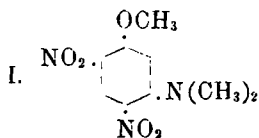
Gef. » 71.52, » 8.61, » 9.22.

Die Nitrierung von Dimethyl-*m*-anisidin liefert je nach den Versuchsbedingungen verschiedene Nitrokörper, von denen zwei schon bekannt und nach einer indirekten Methode hergestellt worden sind. So hat Blank<sup>1)</sup> durch Einwirkenlassen von Monomethylamin auf ein Brom-dinitro-anisol der folgenden Konstitution:



das entsprechende Derivat des Monomethyl-*m*-anisidins vom Schmp. 198° erhalten, welches wir in geringer Menge in den Reaktionsprodukten von Salpetersäure auf Dimethyl-*m*-anisidin aufgefunden haben. Dank der Zuvorkommenheit des Hrn. Dr. Blank<sup>1)</sup> konnten wir unser Produkt mit dem seinen identifizieren. Dieses Derivat, mit Salpetersäure  $D = 1.52$  behandelt, ergibt ein Methylnitramin des Trinitro-2.4.6-anisols, welches früher durch van Romburgh<sup>2)</sup> erhalten wurde, indem er das Methylnitramin des Tetranitro-1.2.4.6-benzols mit Methylalkohol behandelte, sowie durch denselben Autor bei Einwirkung von Salpetersäure  $D = 1.5$  auf Trinitro-dimethylanilin. Die Verbindung, welche bei 98° schmilzt, wurde ebenfalls in kleiner Menge unter den Nitrierungsprodukten des Dimethyl-*m*-anisidins aufgefunden.

Die beiden andern, noch unbekannten Körper, die wir als Hauptprodukte in den nachfolgend beschriebenen Nitrierungsversuchen erhielten, sind: Dinitro-4.6-dimethyl-*m*-anisidin, Schmp. 198° (I) und Methylnitramino-3-dinitro-4.6-anisol-1, Schmp. 138° (II). Wir haben die verschiedenen Nitrierungsmethoden versucht (speziell



mit Salpetersäure verschiedener Dichten allein oder bei Gegenwart von Essigsäure, Schwefelsäure oder Essigsäureanhydrid). Wir werden uns jedoch damit begnügen, diejenigen zu beschreiben, welche sich in Bezug auf Ausbeuten und Leichtigkeit der Isolierung von Hauptprodukten am günstigsten erwiesen haben.

<sup>1)</sup> R. 23, 119—121.

<sup>2)</sup> R. 8, 276.

### Herstellung des Dinitro-4.6-dimethyl-*m*-anisidins.

Man löste 3 g Dimethyl-*m*-anisidin in 25 ccm Essigsäure und kühlte im Eis-Salzgemisch, dann gab man nach und nach 15 ccm Salpetersäure  $D = 1.4$  zu. Die zuerst feste Mischung verflüssigt sich allmählich, die Temperatur steigt auf  $10^{\circ}$  und einige Male, aber nur während eines Augenblicks, auf  $30^{\circ}$ . Dann in einem gewissen Moment fängt hin und wieder die zwischen  $0^{\circ}$  und  $10^{\circ}$  gehaltene Reaktionsmasse an, sich in einen Krystallbrei zu verwandeln, wenn alle Säure zugegeben worden ist. (Man könnte und zweifellos ohne Unannehmlichkeiten, die Menge der angewendeten Salpetersäure auf  $\frac{2}{3}$  herabsetzen.) Das Produkt löst sich wieder auf, man gießt in Wasser. Es fällt ein citronengelber Niederschlag, den man filtriert, wäscht und im Wasserbad trocknet. Ausbeute 4 g.

Das aus Alkohol oder Aceton umkrystallisierte Produkt erscheint in schönen, citronengelben Nadeln vom Schmp.  $198^{\circ}$ . Es besteht fast ausschließlich aus Dinitro-4.6-dimethyl-*m*-anisidin. Versetzt man die alkoholische oder Aceton Mutterlauge mit Wasser, so fällt noch vom gleichen Produkt aus, dann beim Verdampfen eine kleine Menge eines öligen Körpers. Zwei Versuche in derselben Weise mit 10 g Dimethyl-*m*-anisidin gemacht, lieferten uns je 8.8 g reines Produkt.

0.1531 g Sbst.: 0.2517 g  $\text{CO}_2$ , 0.0633 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1513 g Sbst.: 0.2494 g  $\text{CO}_2$ , 0.0628 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1500 g Sbst.: 22.4 ccm N ( $17^{\circ}$ , 755 mm). — 0.1593 g Sbst.: 24.2 ccm N ( $18^{\circ}$ , 746 mm).

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_2$ . Ber. C 44.81, H 4.56, N 17.42.

Gef. » 44.83, 44.81, » 4.59, 4.61, » 17.14, 17.14.

Beim Arbeiten mit Salpetersäure  $D = 1.52$  unter den gleichen Bedingungen erhielten wir dasselbe Produkt, und gewannen aus den Mutterlaugen kleine Mengen von dinitriertem Methylnitramin, Schmp.  $138^{\circ}$ , und trinitriertem Methylnitramin, Schmp.  $98^{\circ}$ . Benutzt man endlich Salpetersäure  $D = 1.4$  allein und läßt die Temperatur auf  $40^{\circ}$  ansteigen oder erwärmt sogar im Wasserbade, so bildet sich ein schwer zu reinigendes Gemisch, das wahrscheinlich die vier Nitroderivate enthält, von denen oben die Rede war, und in welchem wir mit Sicherheit die Gegenwart von Dinitro-4.6-monomethyl-*m*-anisidin, Schmp.  $199-200^{\circ}$  (Blanksma  $198^{\circ}$ ), wahrnehmen konnten. Dieses Derivat unterscheidet sich durch seine Krystallform vom Dinitroderivate des Dimethyl-*m*-anisidins. Es bildet verfilzte Nadeln.

### Herstellung des Methylnitramino-3-dinitro-4.6-anisols-1.

Man erhält dieses Derivat in guter Ausbeute beim weiteren Nitrieren des vorhergehend beschriebenen Produktes unter folgenden Bedingungen: in ein Gemisch von 1 Tl. Dinitro-4.6-dimethyl-*m*-anisidin mit 10 Tln. Essigsäureanhydrid, das im Eis-Salz-Gemisch gehalten wird, trägt man nach und nach 5 Tle.

Salpetersäure  $D = 1.52$  ein. Beim Eintragen hält man die Temperatur zwischen  $0^{\circ}$  und  $10^{\circ}$  und läßt dann bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Nach 1 Stunde gießt man in Wasser. Es bildet sich ein bräunlicher, harziger Niederschlag, begleitet von gelben Flocken, welche, in 20 Tln. kochendem Alkohol gelöst, das Methylnitramin, Schmp.  $138^{\circ}$ , in Form schöner, blaßgelber Krystalle ausfallen lassen. Dieses Derivat scheidet sich hin und wieder aus der Essigsäureanhydrid-Lösung, während sie sich auf gewöhnlicher Temperatur befindet, in körnigen, farblosen Krystallen ab. Die Ausbeute an reinem Produkt beträgt 60 %. Es ist sehr wenig löslich in kaltem Alkohol und gibt die Liebermannsche Reaktion, wie die anderen Nitramine, über welche der eine von uns mit seinen Mitarbeitern berichtet hat<sup>1)</sup>. Man gewinnt aus den alkoholischen Mutterlaugen in sehr kleiner Menge das Methylnitramin des Trinitroderivates, Schmp.  $98^{\circ}$ .

Produkt Schmp.  $138^{\circ}$ .

0.1642 g Subst.: 0.2130 g  $\text{CO}_2$ , 0.0451 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1406 g Subst.: 24.9 ccm N ( $19^{\circ}$ , 763 mm). — 0.1322 g Subst.: 23.4 ccm N ( $16^{\circ}$ , 750 mm).

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_7\text{N}_4$ . Ber. C 35.33, H 2.94, N 20.60.

Gef. » 35.31, » 3.05, » 20.48, 20.26.

Die Konstitution dieser beiden neuen Derivate ist aus folgenden Betrachtungen abgeleitet: Das Methylnitramin vom Schmp.  $138^{\circ}$  verwandelt sich beim Erwärmen mit Phenol durch Eliminierung der am Stickstoff befindlichen Nitrogruppe in Monomethyl-dinitro-4.6-*m*-anisidin, dessen Konstitutionsformel von Blanksma (loc. cit.) aufgestellt worden ist. Da es sich andererseits bei Nitrierung des Dinitroderivates von Dimethyl-*m*-anisidin, Schmp.  $198^{\circ}$ , bildet, muß dieses die Konstitution besitzen, welche wir angegeben haben.

Es würde scheinen, daß in Analogie z. B. mit dem Nitramin des Dinitro-3.5-monomethyl-*p*-anisidins<sup>2)</sup> und anderen Verbindungen ähnlicher Natur das neue Amin vom Schmp.  $138^{\circ}$  unter Einwirkung von Natronlauge oder Kalilauge den Monomethyläther des Dinitro-4.6-resorcins ergeben müßte. Dem ist jedoch unter den von uns gewählten Versuchsbedingungen nicht so. Erhält man 2 g des fraglichen Nitramins mit 10 Tln. einer 10-proz. Kalilauge während etwa 1 Stunde bei schwachem Sieden, so entweicht Methylamin, und man bekommt einen Körper, der ein krystallisiertes, schwer lösliches Bariumsalz liefert, dessen mit Salzsäure behandelte Lösung schöne, gelbe Krystalle vom Schmp.  $182^{\circ}$  abscheidet. Die Verbindung ist ganz verschieden von derjenigen, die wir erwarteten; ihre Analyse entspricht weder derjenigen eines Monomethyläthers des Dinitro-resorcins, noch derjenigen eines Dinitro-resorcins.

<sup>1)</sup> J. pr. [2] 81, 177; 83, 163; 86, 200.

<sup>2)</sup> Arch. Sc. phys. nat. 32, 343 [1911] und J. pr. [2] 84, 550 [1911].



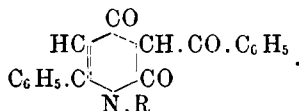
Wir gedenken, das Studium dieses Derivates weiter zu verfolgen, und werden später auf diesen Gegenstand, sowie auf die Nitrosoderivate der Dimethyl-anisidine zurückkommen, mit denen wir uns gegenwärtig beschäftigen.

Geuf, Organ.-chemisches Laboratorium der Universität.

## 223. Joh. Schöttle: Über die Einwirkung von Aminen auf die Dehydro-benzoylessigsäure.

(Eingegangen am 14. April 1914.)

In den früheren Mitteilungen<sup>1)</sup> wurde gezeigt, daß bei der Einwirkung von Ammoniak, Methylamin und Anilin auf die Dehydro-benzoylessigsäure schon in der Kälte oder bei kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade sich die Reaktion in der Art vollzieht, daß ein Molekül des Ammoniaks oder der Amine in den Ring der Säure eintreten, wobei sich das Lactam bezw. seine Derivate bilden, denen folgende allgemeine Formel zukommt:



Jetzt will ich berichten über die Reaktion der Dehydro-benzoylessigsäure mit einer ganzen Reihe von Aminen — Äthylamin, Propylamin (normal und iso), Butylamin (normal, sekundär und iso), Amylamin (normal und iso), Benzylamin,  $\omega$ -Phenyl-äthylamin, Toluidin (*o*, *m* und *p*) und asymmetrischem Diphenylhydrazin. Es hat sich gezeigt, daß auch in diesen Fällen die Reaktion schon in der Kälte oder beim kurzen Erwärmen auf dem Wasserbade sich in der Art vollzieht, daß die entsprechenden Derivate des Lactams entstehen.

Beim Ersatz des Wasserstoffes am Stickstoff im Lactam durch verschiedene Radikale verändern sich etwas die Eigenschaften der gebildeten Derivate. Auch in diesem Falle haben die höheren Glieder der homologen Reihen etwas andre Eigenschaften als die niedrigeren Glieder. So bildet sich zum Beispiel beim Erhitzen des Lactams im zugeschmolzenen Rohr mit starker Salzsäure das  $\alpha, \alpha_1$ -Diphenylpyridon und beim Erwärmen mit konzentriertem, alkoholischem

<sup>1)</sup> P. Petrenko-Kritschenko und Joh. Schöttle, B. 44, 2826, 3648 [1911].