

Von ganz besonderem Interesse musste, mit Rücksicht auf die antipyretischen Wirkungen des Monoacetanilids (Antifebrin), die Prüfung des Diacetanilids auf seine physiologischen Eigenschaften erscheinen. Auf unsere Bitte hatte die Direction der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld die Güte, den Vorsteher ihres physiologischen Laboratoriums, Hrn. Dr. med. Hildebrandt, zur Prüfung des Diacetanilids in jener Hinsicht zu veranlassen, wofür wir ihr zu lebhaftem Danke verpflichtet sind. Hr. Hildebrandt theilt uns darüber Folgendes mit:

»Das Diacetanilid wurde in seiner Wirkung mit dem Acetanilid verglichen. Hierbei zeigte sich, dass weder in der Intensität der Wirkung noch in der Dauer, noch endlich in der Art der Wirkung beider Substanzen ein Unterschied besteht. Die Giftigkeit des Diacetanilids war die gleiche wie die des Acetanilids, d. h. gleich hohe Dosen beider Producte töteten Thiere in gleicher Zeit und unter gleich schweren Erscheinungen.«

Irgend ein Vorthail des Diacetanilids gegenüber dem Antifebrin in therapeutischer Hinsicht war daher nicht zu erwarten.

Weitere Mittheilungen über diacylirte aromatische Monamine werden folgen.

Organisches Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule zu Berlin.

22. F. Ulfers und A. von Janson: Diacetylderivate einiger Amine der aromatischen Reihe.

(Eingegangen am 29. December; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die Bildung diacylirter, aromatischer Monamine ist bisher nur ganz vereinzelt beobachtet worden¹⁾. Eine allgemeine Darstellungsweise derselben war nicht bekannt. Vorliegende Arbeit bezweckte, den Grund ihres ausnahmsweisen Auftretens für eines der diacylirbaren Amine, das Tribromanilin, ausfindig zu machen.

Tribromanilin kann nach Remmers leicht diacetyliert werden durch siedendes Essigsäureanhydrid. Da Anilin unter gleichen Um-

¹⁾ Remmers, Diacetyltribromanilin und Nitrotribromanilin, diese Berichte 7, 350 und 351. Bedson, Diacetylanthransäure, Journ. of the chem. Society 37, 752. Seelig, Tetraacetyl-trichlortolylendiamin, diese Berichte 18, 423. Lellmann u. Remy, Diacetyl *p*- u. *o*-Nitro- α -naphtylamin, diese Berichte 19, 806. Gerber, Tetraacetyl-*o*-tolidin, diese Berichte 21, 747. Goldmann, Diacetylmesoanthramin, diese Berichte 23, 2525. Mellin, Oktacetyltetraamidotriphenylbenzol, diese Berichte 23, 2535. Wallach, Diacetyl- Xylidin u. Nitroxylidin, Ann. d. Chem. 258, 331 u. 333 (desgl. Ahrens, Ann. d. Chem. 271, 16). Abegg, Diacetylchryslamin, diese Berichte 24, 951.

ständen nur eine Acetylgruppe aufnimmt, war es naheliegend, den Grund der Diacetylirbarkeit jenesamins in der Anwesenheit der substituierenden Bromatome zu suchen. Um deren Einfluss auf den Verlauf der Reaction kennen zu lernen, wurde das Verhalten folgender gebromter Amine gegen Essigsäureanhydrid untersucht:

Tribromanilin, ($\text{NH}_2 : \text{Br} : \text{Br} : \text{Br} = 1 : 2 : 4 : 6$).

Dibromtoluidin, ($\text{NH}_2 : \text{Br} : \text{CH}_3 : \text{Br} = 1 : 2 : 4 : 6$), (an Stelle des unbekanntenen, entsprechenden Dibromanilins).

Dibromanilin, ($\text{NH}_2 : \text{Br} : \text{Br} = 1 : 2 : 4$).

Bromtoluidin, ($\text{NH}_2 : \text{Br} : \text{CH}_3 = 1 : 2 : 4$), (an Stelle des schwer zugänglichen *o*-Bromanilins).

Bromanilin, ($\text{NH}_2 : \text{Br} = 1 : 4$).

Ferner wurden die diesen bromirten Aminen entsprechenden nitrirten Amine in den Kreis der Untersuchung gezogen, um festzustellen, ob auch der Einfluss anderer saurer Substituenten dem des Broms gleiche.

Wir gelangten zu folgendem Ergebniss: Die genannten Basen nehmen durch die Einwirkung des Essigsäureanhydrids zunächst eine und bei energischerer Wirkung weiter eine zweite Acetylgruppe auf. Die Reaktionsfähigkeit sowohl der freien Amine als auch der Monacetylderivate gegen das Anhydrid wird jedoch von Art, Zahl und Stellung der substituierenden Gruppen erbeblich und zwar folgendermaassen beeinflusst:

Verlauf der Monacetylirung.

Die Reaktionsfähigkeit der freien Amine¹⁾ nimmt ab mit zunehmender Zahl der sauren Substituenten, nur wirken die in Orthostellung (zur Amingruppe) befindlichen Substituenten stärker als die Parasubstituenten. Die Reaktionsfähigkeit der nitrirten Amine ist weit geringer als die der entsprechenden bromirten Amine. Die Regelmässigkeit im Reactionsverlauf veranschaulicht folgende Tabelle:

Grösste Reaktionsfähigkeit	Abnahme der Reaktionsfähigkeit		
$\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{Br}$	$\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{NO}_2$	Wirkungsgrenze b. 15°	für längstens 10 Min. dauernde Einwirkung.
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\text{Br}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\text{NO}_2$	Wirkungsgrenze b. 138°	
$\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2\text{Br}$	$\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2\text{BrNO}_2$	$\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2(\text{NO})_2$	
$\text{C}_6\text{H}_2\text{NH}_2\text{Br}_2$	$\text{C}_6\text{H}_2\text{NH}_2\text{BrNO}_2$	$\text{C}_6\text{H}_2\text{NH}_2(\text{NO})_2$	
$\text{C}_6\text{H}_2\text{NH}_2\text{Br}_3$			
	Geringste Reaktionsfähigkeit		
Brom-phenyl (tolyl)-amine.	Brom-Nitro-phenyl (tolyl)-amine.	Nitro-phenyl(tolyl)-amine.	

¹⁾ Zur Prüfung der Reaktionsfähigkeit ist die Verwendung ganz reiner Amine nothwendig, da Verunreinigungen auf den Reactionsverlauf zuweilen beschleunigend wirken.

Die oberhalb der für 15° gezogenen Wirkungsgrenze stehenden Amine werden von Essigsäureanhydrid bei Zimmertemperatur innerhalb kurzer Zeit, längstens in wenigen Minuten, monacetyliert. Die zwischen dieser und der anderen Grenzlinie stehenden Amine bedürfen hierzu in der Kälte weit längerer Zeit, mehrerer Stunden bis Tage, können jedoch leicht acetyliert werden durch Anhydrid von 100° oder von Siedetemperatur. Die unterhalb der zweiten Grenzlinie stehenden Basen erfordern zur Acetylierung bei 138° längere Zeit oder können nur durch noch höheres Erhitzen acetyliert werden. Die Pfeile deuten die Richtung abnehmender Reactionsfähigkeit an.

Zur Ergänzung der Tabelle seien noch die Beobachtungen über das Verhalten der bromirten Amine gegen kaltes Essigsäureanhydrid angeführt. Hiermit reagieren:

p-Bromanilin augenblicklich unter beträchtlicher Erwärmung quantitativ;

m-Brom-*p*-toluidin nach einer Reihe von Secunden unter mässiger Wärmeentwicklung quantitativ;

op-Dibromanilin nach einigen Minuten unter schwacher Erwärmung quantitativ.

mm-Dibrom-*p*-toluidin bei mehrtägiger Einwirkung theilweise;

oop-Tribromanilin noch nicht bei mehrtägiger Berührung.

Verlauf der Diacetylierung.

Die Reactionsfähigkeit der monacetylierten Amine gegen Essigsäureanhydrid ist meist erheblich geringer als die der freien Amine. Es werden in die Diacetylderivate übergeführt:

<i>yl-p</i> -bromanilin	durch 8stündige Einwirkung bei 210° zu 50—60 pCt.			
<i>m</i> -brom- <i>p</i> -toluidin	» 2 » » »	» 138°	} annähernd quantitativ.	
<i>op</i> -dibromanilin	» 6 » » »	» 200°		zu etwa 80 pCt.
<i>mm</i> -dibrom- <i>p</i> -toluidin	» 2 » » »	» 138°	} annähernd quantitativ.	
<i>oop</i> -tribromanilin	» 2 » » »	» 138°		z. grössten Theil.
<i>yl-m</i> brom- <i>m</i> -nitro- <i>p</i> -toluidin	durch 4stündige Einwirkung bei 180°	} zum grössten Theil		
<i>yl-p</i> -nitroanilin	durch 10stündige Einwirkung bei 200° zu 15—20 pCt.			
<i>m</i> -nitro- <i>p</i> -toluidin	» 10 » » »	» 200°	30—35 »	
<i>op</i> -dinitroanilin	» 10 » » »	» 200°	gegen 20 »	
<i>mm</i> -dinitro- <i>p</i> -toluidin	» 10 » » »	» 200°	70—80 »	

Die Reactionsfähigkeit wird hier gleichfalls durch die Anwesenheit saurer Gruppen herabgedrückt, wenn dieselben zur acetylierten Amingruppe in Parastellung stehen. Dagegen erleichtert die Anwesenheit von sauren Orthosubstituenten die Diacetylierung in auffallendem Maasse. Bromirte und nitrirte Acetylamine verhalten sich auch hier analog, in beiden Basenreihen reagieren

die Orthoderivate bedeutend leichter als die Paraderivate, die nur orthosubstituirten Körper leichter als die ortho- und parasubstituirten. Nur sind die nitrirten Verbindungen durchweg weit schwerer diacetylrirbar als die entsprechenden bromirten. Zur Uebersicht diene folgende Tabelle:

	Geringste Reactionsfähigkeit	
↑	$C_6H_4 \cdot \overset{1}{N}HCOCH_3 \cdot Br$	$C_6H_4 \cdot \overset{1}{N}HCOCH_3 \cdot \overset{4}{NO_2}$
Zweitgrösste Reactionsfähigkeit →	$C_7H_6 \cdot \overset{1}{N}HCOCH_3 \cdot \overset{2}{Br}$	$C_7H_6 \cdot \overset{1}{N}HCOCH_3 \cdot \overset{2}{NO_2}$
	$C_6H_3 \cdot \overset{1}{N}HCOCH_3 \cdot \overset{2,4}{Br_2}$ ($C_6H_3 \cdot \overset{1}{N}HCOCH_3 \cdot \overset{2}{Br} \cdot \overset{4}{NO_2}?$)	$C_6H_3 \cdot \overset{1}{N}HCOCH_3 \cdot \overset{2,4}{(NO_2)_2}$
Grösste Reactionsfähigkeit →	$C_7H_5 \cdot \overset{1}{N}HCOCH_3 \cdot \overset{2,6}{Br_2}$	$C_7H_5 \cdot \overset{1}{N}HCOCH_3 \cdot \overset{2,6}{(NO_2)_2}$
↓	$C_6H_2 \cdot \overset{1}{N}HCOCH_3 \cdot \overset{2,4,6}{Br_3}$	$C_7H_5 \cdot \overset{1}{N}HCOCH_3 \cdot \overset{2,6}{(NO_2)_2}$
Abnahme der Reactionsfähigkeit		
Brom-phenyl(tolyl)-amine	Brom-nitro-phenyl(tolyl)-amine	Nitro-phenyl(tolyl)-amine

Auf Grund der angeführten Beobachtungen sollte man erwarten, dass Acetanilid und Acet-*p*-toluid zwar leichter als Acetyl-*p*-bromanilin und Acetyl-*p*-nitroanilin, aber schwerer als die ausschliesslich orthobromirten und orthonitrirten Acetylamine mit Essigsäureanhydrid Diacetyl-derivate ergeben würden. Das Verhalten beider Amide entspricht jedoch dieser Erwartung nur teilweise, dasselbe steht nicht im Einklang mit dem der Orthonitroderivate. Denn mittels Essigsäureanhydrid werden diacetyliert vom:

Acetyl-anilin durch 8stündige Einwirkung bei 200° etwa 88 pCt.
 Acetyl-*p*-toluidin » 8 » » » 200° » 92 »

Acetyldinitrotoluidin und Acetylnitrotoluidin reagierten trotz längerer Versuchsdauer unter sonst gleichen Umständen zu 70—80 pCt. resp. 30—35 pCt. Wir heben diese Thatsachen hervor, weil dieselben zeigen, dass die Anwesenheit saurer Orthosubstituenten nur relativ erleichternd wirkt, gleichzeitig aber, wie die der Parasubstituenten, nur in geringerem Grade, auch die Diacetylierung zu erschweren vermag.

Dieser Sachlage entsprechend sind wir geneigt, den sauren Substituenten durchweg eine reactionshemmende Wirkung zuzuschreiben, in der Anwesenheit von Orthosubstituenten jedoch ein daneben bestehendes, speciell der Diacetylierung günstiges Moment zu sehen, welches der hemmenden Function entgegenwirkt.

Diacetyl-*p*-Bromanilin, $C_6H_4 \cdot Br \cdot N(COCH_3)_2$.

20 g Acetyl-*p*-bromanilin wurden mit 40 g Essigsäureanhydrid im Einschmelzrohr 8 Stunden auf 205—210° erhitzt und dann mindestens 18 Stunden sich selbst überlassen. Hierdurch gelangt fast die Gesamtmenge des unveränderten Ausgangsmaterials, welches anfangs in Nadelform nur theilweise ausfällt, in barten, glitzernden Krystallen zur Abscheidung. Das Filtrat wurde im 180° warmen Oelbade von der gebildeten Essigsäure und dem Anhydridüberschuss befreit, der Rückstand in Benzollösung mittels Thierkohle entfärbt und aus Ligroïn unter Entfernung der schwerst löslichen, noch geringe Mengen der Monacetylverbindung enthaltenden Antheile umkrystallisirt.

Analyse¹⁾: Ber. für $C_{10}H_{10}NO_2Br$.

Procente: C 46.88, H 3.90, N 5.47.

Gef. » » 46.76, » 3.66, » 5.67.

¹⁾ Die Kohlenwasserstoffbestimmungen wurden sämmtlich im offenen Rohr im Sauerstoffstrom mit Kupferoxyd ausgeführt unter Vorlage einer Schicht Bleichromat und einer Schicht Perkin'scher Masse (Mangansuperoxyd-kaliumchromat-bichromat-Mischung, siehe Beilstein's Handbuch, II. Aufl. S. 7) an Stelle der Kupferspiralen. Die üblichen Verbrennungsmethoden ergaben mehrere Procente Kohlenstoff zu wenig.

Diacetyl-*p*-bromanilin krystallisirt aus Ligroïn in feinen, zu dichten Kugelbüscheln vereinigten Nadeln, bei langsamer Abscheidung in Prismen. Schmelzpunkt 74—74.5°. Ziemlich leicht löslich in Ligroïn, sehr leicht löslich in Benzol. Schwer löslich in Wasser, geht in siedender wässriger Lösung langsam in die Monacetylverbindung über.

Diacetyl-*m*-Brom-*p*-toluidin, $\overset{4}{\text{CH}_3} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \overset{2}{\text{Br}} \cdot \overset{1}{\text{N}} (\text{CO CH}_3)_2$.

10 g Acetylbromtoluidin wurden mit 20 g Essigsäureanhydrid zwei Stunden im 150—160° warmen Oelbad am Rückflusskühler erhitzt, Anhydridüberschuss und Säure im 180° warmen Oelbad verjagt, das Product mittels Thierkohle in Benzollösung entfärbt und der Verdunstungsrückstand aus Ligroïn umkrystallisirt. Das Product enthält stets geringe Mengen Monacetylderivat, deren Entfernung beim Umkrystallisiren leicht gelingt. (Quantitative Diacetylierung war selbst durch mehrstündiges Erhitzen auf 200° nicht zu erzielen.)

Analyse: Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{NO}_2\text{Br}$.

Procente: C 48.89, H 4.44, N 5.19.

Gef. » » 48.95, » 4.20, » 5.37.

Die Verbindung krystallisirt aus Ligroïn in grossflächigen, gut ausgebildeten, dicken Prismen. Schmelzpunkt 75—75.5°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform.

Diacetyl-*op*-Dibromanilin, $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \overset{2 \cdot 4}{\text{Br}_2} \cdot \overset{1}{\text{N}} (\text{CO CH}_3)_2$.

5 g Dibromanilin¹⁾ wurden im Einschmelzrohr mit 10 g Essigsäureanhydrid übergossen und nach Vollendung der nach wenigen Minuten plötzlich erfolgenden Monacetylierung 6 Stunden auf 200° erhitzt. Nach Entfernung der bis 180° flüchtigen Producte und freiwilliger Verdunstung der letzten Anhydridantheile hinterblieb ein Gemenge von öligem Diacetylverbindung und theilweise auskrystallisirender Monacetylverbindung. Dasselbe wurde durch Eis-Kochsalzmischung zum Erstarren gebracht und auf 60—70° warmen Thonplatten ausgeschmolzen. Die auf den Platten bleibende Monacetylverbindung wurde entfernt, der gepulverte Thon mit Benzol ausgezogen, der Auszug mit Thierkohle entfärbt und dessen Verdunstungsrückstand aus mässig warmer, nicht zu concentrirter Ligroïnlösung durch Abkühlen auf 0° umkrystallisirt (fällt sonst ölig aus).

Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_2\text{Br}_2$.

Procente: C 35.82, H 2.69, N 4.18.

Gef. » » 35.52, » 2.53, » 4.38.

Diacetyldibromanilin krystallisirt aus Ligroïn in harten, zu Drusen vereinigten Tafeln. Schmelzpunkt 54—55°.

¹⁾ An Stelle der Acetylamine wurden zuweilen die freien Amine verwendet, je nachdem diese oder jene in reinem Zustand leichter zugänglich sind.

Acetyl-*mm*-Dibrom-*p*-toluidin, $\overset{4}{\text{CH}_3} \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \overset{2,6}{\text{Br}_2} \cdot \overset{1}{\text{NH CO CH}_3}$.

Diese bisher unbekannt Verbindung wurde erhalten durch 4stündiges Erwärmen des Amins mit der doppelten Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid im Wasserbade. Ein kleiner Theil wird hierbei bereits diacetyliert, bei kürzerer Versuchsdauer bleibt dagegen ein Theil Amin unangegriffen. Aus dem Reactionsgemisch krystallisirt beim Erkalten die Hauptmenge der Acetylverbindung in fast reinem Zustande aus. Wurde aus Alkohol umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für $\text{C}_9\text{H}_9\text{NOBr}_2$.

Procente: C 35.18, H 2.93, N 4.56

Gef. » » 35.01, » 2.75, » 4.62.

Grosse, flache Prismen, Schmelzpunkt 199—200°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Benzol, sehr schwer löslich in Ligroïn.

Diacetyl-*mm*-Dibrom-*p*-toluidin, $\overset{4}{\text{CH}_3} \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \overset{2,6}{\text{Br}_2} \cdot \overset{1}{\text{N}(\text{CO CH}_3)_2}$.

Wurde gewonnen durch 2stündiges Erhitzen des freien Amins mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid im 150—160° warmen Oelbad. Durch mehrstündiges Abkühlen auf 0° kann ein grosser Theil des Reactionsproductes in schönen Tafeln abgeschieden werden. Die Mutterlauge enthält auch hier neben weiteren Mengen der Diacetylverbindung geringe, nicht zur Umsetzung zu bringende Mengen Monacetylderivat. Die mittels Thierkohle entfärbten Tafeln wurden aus einer Mischung von Ligroïn mit wenig Benzol umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{Br}_2$.

Procente: C 37.82, H 3.15, N 4.01.

Gef. » » 38.14, » 2.90, » 4.01.

Diacetyldibromtoluidin krystallisirt aus Ligroïnbenzol in grossen Krystallgerippen, aus Ligroïn oder Benzol sowie aus Essigsäureanhydrid in dicken Tafeln und Prismen. Schmelzpunkt 101—101.5°. Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Benzol und Aceton, schwer löslich in Ligroïn, sehr schwer löslich in Wasser. Geht in siedender wässriger Lösung sehr langsam in die Monacetylverbindung über. Stark verdünnte wässrige Kalilauge spaltet in der Siedehitze glatt eine Acetylgruppe ab.

Diacetyl-*oop*-Tribromanilin, $\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \overset{2,4,6}{\text{Br}_3} \cdot \overset{1}{\text{N}(\text{CO CH}_3)_2}$.

Soll nach Remmers bei kurzem Kochen von Tribromanilin mit Essigsäureanhydrid entstehen. Unsere Präparate von Tribromanilin blieben bei einige Minuten langem Kochen unangegriffen. Nach 1/2stündigem Kochen war Umsetzung erfolgt, doch enthielt das Product beträchtliche Mengen der Monacetylverbindung. Nach 2stündigem Erhitzen waren grössere Mengen diacetyliert. In guter Ausbeute wurde das Diacetylderivat durch 3stündige Einwirkung des Anhydrids (doppelte Gewichtsmenge) bei 180° gewonnen. Der flüssige Rohr-

inhalt erstarrt in der Kälte zum Krystallbrei. Die Krystalle wurden aus starkem Alkohol umkrystallisirt:

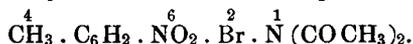
Analyse ¹⁾: Ber. für $C_{10}H_8NO_2Br_3$.

Procente: C 28.99, H 1.93.

Gef. » » 29.09, » 2.48.

Diacetyl-Tribromanilin krystallisirt aus Alkohol in grossen, derbstrahligen Fächerbüscheln, deren Strahlen aus Nadeln zusammengesetzt sind. Schmelzpunkt 127—128° (123° nach Remmers).

Diacetyl-*m*-Nitro-*m*-Brom-*p*-toluidin,



10 g Nitrobromtoluidin wurden mit 20 g Essigsäureanhydrid 6 Stunden im Rohr auf 180° erhitzt (bei 200° zu starke Verkohlung), die erhaltene, dunkle Flüssigkeit von den bis 180° flüchtigen Antheilen befreit, in Benzollösung mit Thierkohle gereinigt und die als Verdunstungsrückstand bleibende, noch dunkle Krystallmasse aus concentrirter Benzollösung durch Lignoïn fractionirt gefällt, bis die mit den ersten Antheilen fallenden Verunreinigungen und Monacetylmengen niedergeschlagen sind. Die Lösung hinterlässt beim Verdunsten die Diacetylverbindung in Krystallen, welche aus mässig warmer Lignoïnbenzolmischung durch Abkühlen auf 0° umkrystallisirt wurden.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{11}N_2O_4Br$.

Procente: C 41.90, H 3.49, N 8.88.

Gef. » » 42.13, » 3.33, » 8.65.

Die Verbindung krystallisirt aus Lignoïnbenzol in hellgrünlichgelben, grossen Prismen. Schmelzpunkt 79°. Sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, weniger leicht in Lignoïn. Durch Kochen mit stark verdünnter, wässriger Kalilauge entsteht glatt die Monacetylverbindung.

Bei Darstellung der weit schwerer zugänglichen nitrirten Diacetylphenyl(tolyl)-amine wurde auf die Aufsuchung von Wegen zur Erzielung möglichst guter Ausbeuten verzichtet, dafür durchweg unter gleichen Bedingungen gearbeitet und der Feststellung der Ausbeuten besondere Sorgfalt gewidmet.

1 Mol. der freien Amine (5 resp. 10 g) wurde mit 6—7 Mol. Essigsäureanhydrid im Rohr 10 Stunden auf 200° erhitzt, das Product im 180° warmen Oelbad von Anhydridüberschuss und Essigsäure befreit, in 200—300 g Benzol gelöst, durch etwa 1stündiges Kochen mit Blutkohle entfärbt, das Benzol verjagt und die letzten Flüssigkeitsantheile durch freiwillige Verdunstung entfernt. Die Trennung der im Rückstand enthaltenen Mono- und Diacetylderivate geschah unter

¹⁾ Die Analyse wurde in üblicher Weise mit Kupferoxyd unter Vorlage von Kupferspiralen ausgeführt.

Benutzung der meist erheblich verschiedenen Löslichkeit beider Verbindungsformen in Benzol und Ligroin durch möglichst weitgehende fractionirte Krystallisation, Fällung und Lösung, zuweilen unterstützt durch mechanisches Auslesen. Zur Analyse wurden die reinsten Antheile aus Ligroinbenzolz mischungen umkrystallisirt.

Diacetyl-*p*-Nitroanilin, $C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot N(COCH_3)_2$.
Analyse: Ber. für $C_{10}H_9N_2O_4$.

Procente: N 12.61.

Gef. » » 12.67.

Die Verbindung krystallisirt in schwach gelblichen, grossen, flachen Tafeln. Schmelzpunkt 128.5—129°. Ausbeute 15—20 pCt. der theoretisch berechneten.

Diacetyl-*m*-Nitro-*p*-toluidin, $CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot N(COCH_3)_2$.

Die Trennung dieser Verbindung vom Monacetylderivat ist schwer zu erreichen, da beide gern durcheinander krystallisiren. Ein Theil der Diacetylverbindung ist durch Auslesen leicht isolirbar.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{12}N_2O_4$.

Procente: C 11.86.

Gef. » » 11.92.

Citronengelbe, derbe Prismen. Schmelzpunkt 78°. Ausbeute 30—35 pCt.

Diacetyl-*op*-Dinitroanilin, $C_6H_3 \cdot (NO_2)_2 \cdot N(COCH_3)_2$.

Bei Isolirung der Diacetylverbindung ist auf vorherige, sorgfältige Reinigung des Gemenges zu achten, da sonst schwer Krystallisation zu erzielen ist. Nach Entfernung der Verunreinigungen gelingt die Trennung leicht.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_9N_3O_6$.

Procente: N 15.73.

Gef. » » 15.83.

Hellgelbliche, grossflächige, derbe Krystalle. Schmp. 112—113°. Ausbeute gegen 20 pCt.

Diacetyl-*mm*-Dinitro-*p*-toluidin,

$CH_3 \cdot C_6H_2 \cdot (NO_2)_2 \cdot N(COCH_3)_2$.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{11}N_3O_6$.

Procente: N 14.95.

Gef. » » 14.91.

Diacetyldinitrotoluidin krystallisirt aus Ligroinbenzol in citronengelben, dicken Tafeln und Tafeldrusen. Schmelzpunkt 129.5. Ausbeute 70—80 pCt. der theoretisch berechneten.

Laboratorium Alt-Schloss Gerdauen, Ost-Preussen, und
Organisches Laboratorium der Königl. Techn. Hochschule zu
Berlin.