

mit Äther auf dem Wasserbad ausgezogen. Die aus dem Äther hinterbleibenden Krystalle krystallisieren aus Alkohol und schmelzen bei 238—240°. Sie gaben alle Reaktionen für Gallussäure (Ruffigallussäure, Rotfärbung mit Kaliumcyanid usw.).

$C_7H_6O_5$ . Ber. C 49.41, H 3.53.

Gef. » 49.02, » 3.94.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Runcorn Research Laboratories School of Tropical Medicine,  
Liverpool.

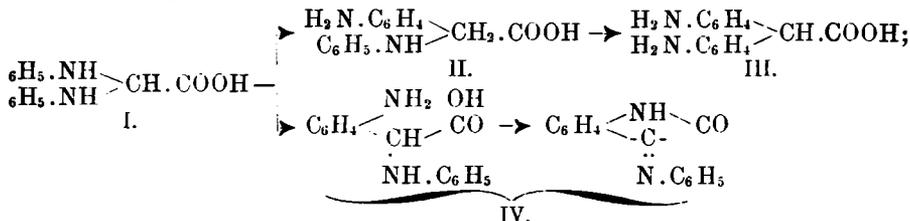
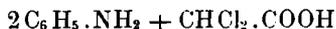
#### 504. Iwan Ostromisslensky: Über die Einwirkung von Dichlor-essigsäure auf Anilin und seine Homologen.

(II. Mitteilung<sup>1)</sup>.)

[Aus dem Chem. Laboratorium der Kaiserl. Techn. Hochschule zu Moskau.]

(Eingegangen am 14. Juli 1908.)

Die irrtümlich festgestellte Tatsache, daß die Dichloressigsäure mit Anilin, *o*- und *p*-Toluidin unter gleichen Bedingungen immer verschiedentlich reagiert, veranlaßte G. Heller<sup>2)</sup> zur Entwicklung der neuen motochemischen Hypothesen, die nach den von mir gemachten Beobachtungen<sup>3)</sup> überflüssig geworden sind. Es gelang mir zu zeigen, daß die Reaktion gerade bei Anwendung dieser drei Basen immer in ein und derselben Richtung vor sich geht, und zwar in dem Sinne der Bildung der Dianilido-essigsäure (I.). Die sich sodann vollziehende Hofmannsche Umlagerung findet entweder doppelseitig (III.) oder nur einmal (II.) statt:



Ob die Umlagerung sich in *o*- oder *p*-Richtung vollzieht, hängt zu allererst von den im Moleküle der Säure I. vorhandenen freien

<sup>1)</sup> Diese Berichte **40**, 4973 [1907].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **332**, 247—304.

<sup>3)</sup> Ebenda.

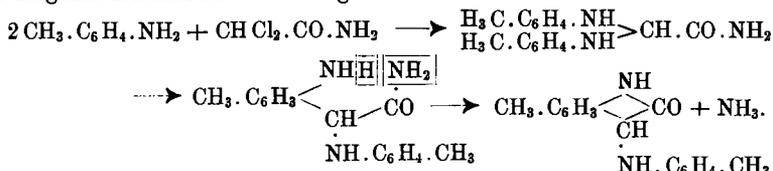
Stellungen ab. Es sind aber in dieser Beziehung auch die sterischen Eigentümlichkeiten der Säure I. von Bedeutung, wie ich zum Teil schon gezeigt habe<sup>1)</sup>. Bei der Imesatinbildung geht offenbar neben der »ortho«-Umlagerung auch die innere »ortho«-Kondensation vor sich<sup>2)</sup>.

Bei den hier experimentell behandelten Fällen habe ich, wie früher, absichtlich die Reaktionsbedingungen gewählt, die schon seitens P. J. Meyer vorgezeichnet wurden. Die Umsetzung der Dichloressigsäure mit aromatischen Basen wurde durch direktes Zusammenbringen der Reaktionskomponenten herbeigeführt. Diese Bedingungen sind für die Hofmannsche Umlagerung natürlich die günstigsten, da die Reaktion erfahrungsgemäß nur langsam vor sich geht; somit wird jedes neu gebildete Molekül der primär entstehenden Dianilidoessigsäure, bezw. ihrer Homologen, der katalytischen Einwirkung des noch unangegriffenen Amins, sowie seines Chlorhydrats direkt ausgesetzt. Außerdem wird unter diesen Bedingungen die bei den  $\alpha, \alpha$ -Dianiliden gewöhnlich stattfindende Abspaltung eines Aminmoleküls<sup>3)</sup> (unter Bildung der entsprechenden Anhydroverbindungen) vermieden, denn die Reaktion geht hier immer bei Überschuß von Anilin (bezw. seiner Homologen) vor sich.

Bei der Behandlung der Dichloressigsäure mit Anilin bildet sich neben wenig Imesatin (IV.) die zu erwartende *p, p*-Diamino-diphenyllessigsäure (III.)<sup>4)</sup>; diese tritt in sehr eigentümlichen, chemisch isomeren Modifikationen auf.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **40**, 4978 [1907].

<sup>2)</sup> Die von G. Heller vorgeschlagene Erklärung der Reaktion steht mit den alten, von P. J. Meyer gemachten Beobachtungen (vergl. diese Berichte **16**, 2262 [1883]), daß Dichloressigsäure durch Dichloracetamid ersetzt werden kann, im direkten Widerspruch, denn bei Dichloracetamid fehlt einer der beiden Tolyreste, durch deren Schwingungen nach G. Heller die Reaktion befördert wird. Dieselbe Reaktion läßt sich aber nach dem von mir vorgeschlagenen Reaktionsschema zwanglos erklären:



<sup>3)</sup> Vergl. beispielsweise C. Eberhardt und Ad. Welter, diese Berichte **27**, 1806 [1894] und G. Heller, Ann. d. Chem. **324**, 137; sowie D. R. P. Nr. 120105.

<sup>4)</sup> Durch Zutropfeln von essigsäurem Anilin zu dichloressigsäurem Kalium in wäßriger Lösung erhielt Heller (siehe ebenda) anscheinend eine andere Substanz. Dies ist ja ohne weiteres verständlich, da hier die Reaktion nicht bei Überschuß von freiem Anilin vor sich geht. Die primär entstehende Di-

Das *o*-Toluidin erzeugt in Übereinstimmung mit meinen früheren Angaben die *o*-Methylamidophenyl-*o*-toluidoessigsäure.

Somit sind alle oben skizzierten Reaktionsprodukte bei den einzelnen Basen isoliert worden, ferner ist ihre Struktur von mir neuerdings stichhaltig bewiesen worden.

Nur fehlte bis jetzt eine der wichtigsten Zwischenstufen der Reaktion, — und zwar die primär entstehende Dianilido-essigsäure. Es gelang mir jedoch, im Widerspruch mit den Annahmen der früheren Autoren (C. Böttinger, G. Heller) zu beweisen, daß bei der Behandlung der Glyoxylsäure mit Anilin bzw. seinen Homologen die sehr unbeständige Dianilido-essigsäure entsteht. Unter den gewählten Reaktionsbedingungen fehlen die katalytischen Agenzien der Hofmannschen Umlagerung vollständig. Somit ist es leicht verständlich, warum die Dianilidoessigsäure hier keine Umlagerung erfährt. Wird aber diese Säure mit freiem Anilin nebst einer kleinen Menge seines Chlorhydrates gelinde erwärmt, so tritt die Hofmannsche Umlagerung ein, und es resultiert, wie zu erwarten war, die *p,p*-Diamino-diphenylessigsäure:



Bei diesem Umlagerungsprozeß braucht also die Dianilidoessigsäure nicht im Entstehungszustande vorzuliegen.

Bei der Anwendung von *p*-Toluidin entsteht das *p*-Tolyl-*p*-methyl-imesatin<sup>1)</sup>.

Die von mir vorgeschlagene Erklärung der ursprünglichen Reaktion, die bei der Behandlung der Dichloressigsäure mit aromatischen Basen sich abspielt, ist somit stichhaltig bewiesen worden.

anilidoessigsäure spaltet unter diesen Bedingungen, wie man es bei  $\alpha,\alpha$ -Dianiliden sehr oft antrifft, ein Molekül Anilin ab, und es resultiert die Anilglyoxylsäure bzw. ihre Polymerisation- oder Umlagerungsprodukte. (Die Substanz ist wegen des amorphen Zustandes schwer charakterisierbar.) Falls aber die Tendenz zur Hofmannschen Umlagerung bei einem bestimmten aromatischen Amine größer ist, als seine Neigung zur Abspaltung eines Aminmoleküls, so kann selbstverständlich auch unter den Hellerschen Bedingungen die Umlagerung eher als die Abspaltung eintreten. In dieser Beziehung liefert die neuerdings von G. Heller veröffentlichte Abhandlung: »Über die Einwirkung von Dichloressigsäure auf Anilin und Homologe« (Ann. d. Chem. 358, 349 - 373 [1908]) ein Material zur vergleichenden Untersuchung.

<sup>1)</sup> Näheres vergl. in der nachfolgenden Abhandlung. Iwan Ostromisslensky. »Über die Einwirkung der Glyoxylsäure auf Anilin und seine Homologen.« (S. 3029.)

## Experimenteller Teil.

## I. Dichlor-essigsäure und Anilin.

Bei der Behandlung von Anilin mit Dichloressigsäure bilden sich zwei Stoffe: 1. Imesatin (Nebenprodukt) und 2. *p,p*-Diamino-diphenylessigsäure. Die Isolierung des Imesatins wurde von mir schon einmal beschrieben.

Bei mehrmaliger Wiederholung des Verfahrens ergab sich, daß die Ausbeute an diesem Stoff unter anscheinend gleichen Reaktionsbedingungen in sehr weiten Grenzen schwankt, und zwar von 8—24% der theoretischen Menge. Bei der Isolierung der bis jetzt noch nicht bekannten *p-p*-Diamino-diphenylessigsäure verfährt man wie folgt:

Das ursprüngliche pulverisierte Rohprodukt (ein rein gelbes Pulver), das genau nach dem von mir beschriebenen Verfahren dargestellt<sup>1)</sup> war, löst man in absolutem Alkohol bei Siedehitze. Es entsteht eine kirschrot gefärbte Lösung, die bei anderthalbtägigem Stehen bei normaler Temperatur allmählich Krystalle von reiner Diaminosäure ausscheidet, während das in Alkohol bedeutend leichter lösliche Imesatin, sowie das Chlorhydrat des Anilins in Lösung bleiben. Die abgesaugten Krystalle wäscht man mit Äther aus und trocknet im Exsiccator innerhalb ca. 20 Stunden über Schwefelsäure.

Es entstehen seidenweiche Splitter von dunkler Färbung. Beim Pulverisieren tritt hell-kanariengelbe Färbung hervor. Die Substanz enthält ein Molekül Krystallalkohol; sie ist in Wasser sehr leicht löslich, in Alkohol, Pyridin und Anilin dagegen schwerer. Die wäßrigen Lösungen fluorescieren schwach grünlich-gelb und färben die Haut, sowie auch Baumwolle hellgelb.

In Aceton, Äther, Benzol usw. ist die Substanz unlöslich.

Beim Erwärmen im Capillarrohr schmilzt sie bei 73—74° zu einem dunkelbraun gefärbten Öl, erstarrt sofort wieder zu einer hellgelben Masse und schmilzt nochmals bei weiterem Erhitzen bei 233—234° unter Aufblähen, Rotfärbung und Gasentwicklung<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> I. Mitteilung S. 4978.      <sup>2)</sup> Ebenda S. 4978.

<sup>3)</sup> Die mit Äther gut ausgewaschene, aber nicht im Exsiccator getrockneten Krystalle enthalten mehr als ein Molekül Alkohol. Wird diese Substanz sehr rasch erhitzt, bzw. in ein Bad von 74° direkt eingetaucht, so entweicht der Alkohol stürmisch; bei weiterem Erhitzen schmilzt die Substanz nach vorherigem Erstarren unter abermaliger Zersetzung bei 233—234°. Erwärmt man sie sehr langsam, so entweicht der Alkohol nur sukzessiv; in diesem Falle zeigt die Substanz nur den einen Schmelzpunkt (233—234°).

Der Krystall-Alkohol ist an die Säure sehr fest gebunden. Erst bei ca. 15-stündigem Erwärmen im Trockenschranke bis 98° erhält man die vollkommen alkoholfreie Substanz.

Gewicht der über Schwefelsäure getrockneten Säure: 0.8232 g.

Gewicht nach dem Erhitzen auf 98°: 0.6849 g.



Ber.  $C_2H_5 \cdot OH$  15.97. Gef.  $C_2H_5 \cdot OH$  16.80.

Die so erhaltene alkoholfreie Säure ist dunkelgelb (wie Ocker) gefärbt. In Wasser ist sie unlöslich, in Alkalien, sowie in Säuren dagegen leicht. Bei 110–120° wird sie schwärzlich braun; bei 140° bläht sie sich allmählich auf; bei ca. 215° tritt starkes Aufschäumen der Substanz ein (rötlich gelber Schaum).

0.1079 g Sbst.: 0.2750 g  $CO_2$ , 0.0583 g  $H_2O$ . — 0.1125 g Sbst.: 11.5 ccm N (20°, 754 mm).

$C_{14}H_{14}O_2N_2$ . Ber. C 69.42, H 5.83, N 11.57.

Gef. » 69.50, » 6.04, » 11.54.

#### Bestimmung der Konstitution.

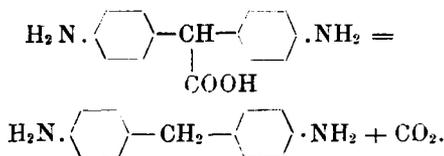
a) Diazotieren. Die so erhaltene Substanz von der molekularen Formel  $C_{14}H_{14}O_2N_2$  läßt sich sehr leicht diazotieren. Beim Zugießen der rötlich braunen Diazolösung zu alkalischem  $\beta$ -Naphthol fällt sofort ein scharlachroter Azofarbstoff aus. Er färbt Baumwolle in verdünnten Lösungen rosarot, in konzentrierten intensiv rot. Er ist in Wasser und Alkohol sehr schwer löslich, in Äther, Aceton, Benzol dagegen leicht. Aus äther-alkoholischen Lösungen krystallisiert er in langen, rotvioletten, metallglänzenden Nadeln aus.

Beim Diazotieren der Substanz auf üblichem Wege habe ich keine nennenswerten Nebenprodukte beobachtet, wie es beim Diazotieren der *o*-Methylamidophenyl-*o*-toluidosigsäure der Fall war (vermutlich Nitrosaminbildung<sup>1)</sup>). Die beiden Stickstoffatome sind also im Moleküle der ursprünglichen Substanz anscheinend gleichwertig. Das eine tritt unzweifelhaft in Form der Amidogruppe auf. Diese Tatsache, im Zusammenhange mit der molekularen Formel der Substanz, sowie ihrer Bildungsweise läßt für sie die Konstitution der *p,p*-Diamino-diphenylessigsäure vermuten.

b) Abspaltung von Kohlensäure. Es wurde die Beobachtung gemacht, daß die Substanz beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure sich in eine wohlbekannt Base und zwar in das *p,p*-Diami-

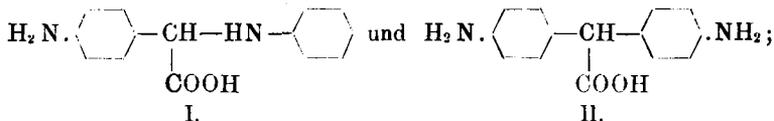
<sup>1)</sup> Vergl. I. Mitteilung S 4975.

no-diphenylmethan umwandelt. Die Reaktion geht folgendermaßen vor sich:



Etwa 6 g der Substanz löst man in 18 ccm Salzsäure (spezifisches Gewicht 1.19), fügt 20 ccm Wasser hinzu und erwärmt die Lösung in einer zugeschmolzenen Röhre (150 ccm Inhalt) 4 Stunden bei 180—200°. Der Röhreninhalt von drei verschiedenen Darstellungen wurde durch Neutralisation mit Ammoniak, Soda und Alkali fraktioniert gefällt. Die sich zuerst abscheidenden, bräunlich-schwarz gefärbten Harze löst man in Salzsäure und fällt wieder durch fraktionierte Neutralisation aus. Diese Operation wiederholt man so lange, bis die Ausscheidungen farblos und fest zu werden beginnen. Das so erhaltene Rohprodukt wurde abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und bei 100—110° getrocknet. Die geschmolzene Masse erstarrt beim Abkühlen krystallinisch. Nach einmaliger Umkrystallisation aus Wasser stellt die Verbindung schöne silberglänzende Blättchen dar und zeigt den Schmelzpunkt 88°. Das Chlorhydrat schmilzt bei 288° und fluoresciert in wäßrigen Lösungen gelbgrün. Bei längerem Kochen der Base mit Eisessig entsteht ein Diacetylderivat vom Schmp. 228°<sup>1)</sup>. Die Verbindung stellt somit unzweifelhaft das *p,p*-Diamino-diphenylmethan dar.

Nach diesem Abbaueversuche bleiben für die ursprüngliche Substanz nur noch die folgenden beiden Strukturformeln möglich:



da die Verbindung I. unter dem Einflusse der Salzsäure sich zuerst in die Verbindung II. umlagern könnte<sup>2)</sup>, so könnte sie auch wie die Verbindung II. das *p,p*-Diaminodiphenylmethan als Endprodukt der Umsetzung liefern. Das schon oben erwähnte Verhalten der Substanz salpetriger Säure gegenüber gibt natürlich bloß einen Anhaltspunkt für die Auswahl zwischen diesen beiden Strukturformeln. Die einfachsten Derivate der Substanz sind aber in reinem Zustande sehr schwer zugänglich.

c) Bestimmung der Anzahl von aktiven Wasserstoffen. Diese Frage wurde mittels einer von L. Tschugaeff<sup>3)</sup> vorgeschlagenen

<sup>1)</sup> Über alle hier angeführten Stoffe vergl. C. Eberhardt und Ad. Welter, diese Berichte **27**, 1804 [1894].

<sup>2)</sup> Vergl. S. 3019 vorliegender Abhandlung.

<sup>3)</sup> Diese Berichte **35**, 3912 [1902].

und von F. W. Zerewitinoff<sup>1)</sup> experimentell ausgearbeiteten Methode der Bestimmung von »aktiven« Wasserstoffatomen in organischen Verbindungen gelöst. F. W. Zerewitinoff zeigte neuerdings<sup>2)</sup>, daß das Wasserstoffatom der Imidogruppe sowohl in der Kälte, als auch beim Erhitzen aktiv ist, — es tritt also mit magnesiumorganischen Verbindungen unter Bildung eines Moleküls des entsprechenden Kohlenwasserstoffes in eine Umsetzung ein. Die beiden Wasserstoffatome der Amidogruppe werden aber nur beim Erhitzen aktiviert (80°). Bei normaler Temperatur tritt immer nur das eine Wasserstoffatom der Amidogruppe mit magnesiumorganischen Verbindungen in Umsetzung ein. Die Methode erlaubt somit nicht nur die gesamte Zahl der an Stickstoff bezw. Sauerstoff gebundenen Wasserstoffatome leicht und schnell mit unbedeutendstem Stoffverbrauch zu bestimmen; sie gibt auch ein Mittel an die Hand, die primären Amine von den sekundären bezw. der tertiären quantitativ zu unterscheiden.

Kommt dem Reaktionsprodukt aus Anilin und Dichloressigsäure die Struktur der Verbindung I. (siehe S. 3024) zu, so ist zu erwarten, daß in der Kälte 3, beim Erhitzen 4 seiner Wasserstoffatome in Umsetzung eintreten.

Stellt die Verbindung das Diamin II. dar, so müßten in der Kälte 3, in der Wärme 5 seiner Wasserstoffatome gegen magnesiumorganische Verbindungen »aktiv« sein.

Letzteres ist in der Tat der Fall. Es ist somit endgültig bewiesen worden, daß bei Behandeln des Anilins mit Dichloressigsäure unter den oben angegebenen Reaktionsbedingungen die *p,p*-Diaminodiphenylelessigsäure als Hauptprodukt entsteht.

Lösungsmittel: Pyridin, magnesiumorganische Verbindung  $\text{CH}_3\text{MgJ}$ .  
 Druck: 754—16 (Dampfdichte des Pyridins) = 738 mm.

I. Versuch. Temperatur 21°. 0.0348 g Sbst. Erhalten: 11.1 ccm  $\text{CH}_4$ ,  
 korr. 10 ccm  $\text{CH}_4$  oder 1.29% der aktiven Wasserstoffatome, oder für  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}$   
 $\text{N}_2\text{O}_2$  = 242 3.12 Wasserstoffatome.

II. Versuch. Temperatur innerhalb 5 Minuten: 85°. Druck: derselbe.  
 Erhalten 22 ccm  $\text{CH}_4$  bei 21° = korr. 19.84 ccm  $\text{CH}_4$ . 19.84 — 3.63 (eingestellte  
 Korrektur auf aktiven Pyridinwasserstoff) = 16.21 ccm  $\text{CH}_4$  oder 2.09% der  
 aktiven Wasserstoffatome oder 5.05 Wasserstoffatome<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **40**, 2023 [1907]. Vergl. auch H. Hibbert und I. Sudborough, Chem. Soc. Proc. **19**, 285 [1903]. Chem Zentralbl. **1904**, I, 402.

<sup>2)</sup> Diese Berichte **41**, 2233 [1908].

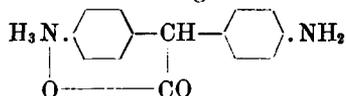
<sup>3)</sup> Die Bestimmung wurde, wie auch die auf S. 3028 beschriebene, lebenswürdiger Weise von F. W. Zerewitinoff persönlich ausgeführt, wofür ich ihm meinen besten Dank auch an dieser Stelle ausspreche.

Über die labile Modifikation der *p,p*-Diamino-diphenyl-essigsäure. Wird die alkoholische Lösung der *p,p*-Diaminodiphenyl-essigsäure mit Äther versetzt, so scheidet sich in rein gelb gefärbten Flocken eine Substanz aus, die mit der ursprünglichen isomer ist<sup>1)</sup> Diese  $\beta$ -Modifikation ist sehr labil. Sie läßt sich nur auf kurze Zeit über Äther aufbewahren. Sobald sie nach dem Abfiltrieren mit der Luft in Berührung gebracht worden ist, tritt eine recht eigentümliche Erscheinung ein: die gelbe Färbung der Substanz wird oberflächlich durch eine dunkelbraune ersetzt, und das Präparat wandelt sich in wenigen Momenten vollständig in ein klebriges, schwärzlich gefärbtes, anfangs durchscheinendes Öl um.

Dieses wurde im Exsiccator über Schwefelsäure aufbewahrt. Im Verlaufe von ca. 28 Stunden erstarrte dieses Öl zu einer festen, dunkel gefärbten Masse, die beim Pulverisieren hell kanariengelbe Färbung annahm. Die auf diese Weise erhaltene Substanz ist mit der ursprünglich aufgelösten ( $\alpha$ -Modifikation) identisch. (Verhalten beim Erwärmen; Lösungsverhältnisse; Diazotierungsprodukte etc.). Die Analyse der bei 98° bis zu konstantem Gewicht getrockneten Substanz ergab Stickstoffzahlen, die auf weniger als 0.2% mit dem theoretischen Werte übereinstimmten. Die Analysendaten selbst sind verloren worden.

Wird diese Substanz ( $\alpha$ ) nochmals in Alkohol aufgelöst und mit Äther ausgefällt, so tritt die eben beschriebene Erscheinung wieder ein: Ausscheidung von gelben Flecken der  $\beta$ -Säure, freiwilliges Schmelzen derselben zu einem dunkeln Öl und Erstarren des letzteren zu *p,p*-Diaminodiphenyl-essigsäure.

Einer der isomeren Säuren kommt vielleicht eine chinoide Konstitution zu; nicht ausgeschlossen scheint auch die Struktur eines Ammoniumsalzes, entweder eine betainartige:



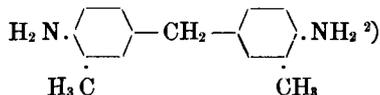
oder aus zwei Molekülen der Säure zu sein.

Diese Verhältnisse wurden jedoch als zu weit abliegend nicht näher untersucht.

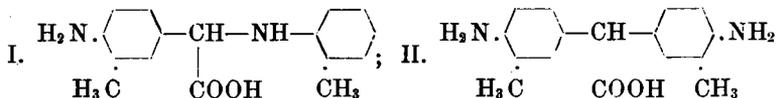
<sup>1)</sup> Dieselbe Modifikation wird auch durch Aceton ausgefällt, nur muß man in diesem Falle konzentriertere Lösungen der Säure gebrauchen (sonst wird nichts ausgefällt). Auch die unter Erwärmen auf dem Wasserbade hergestellten Lösungen der Säure im Anilin scheiden bei Äther-Zugabe die  $\beta$ -Säure aus. Die Abscheidung der Säure erfolgt auch dann, wenn die ursprüngliche Substanz, sowie auch Fällungs- bzw. Lösungsmittel von Alkohol vollkommen frei sind.

II. Dichlor-essigsäure und *o*-Toluidin.

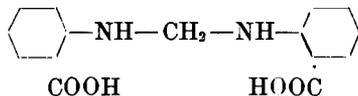
Die Abspaltung von Kohlensäure wurde bei der *o*-Methyl-amido-phenyl-*o*-toluido-essigsäure, die beim Behandeln des *o*-Toluidins mit Dichloressigsäure als Hauptprodukt sich bildet<sup>1)</sup>, in derselben Weise wie bei der *p,p*-Diaminodiphenyllessigsäure ausgeführt. Zwar wurde von mir auch in diesem Falle das entsprechende Dimethyl-diamido-diphenylmethan und zwar:



isoliert, doch darf diese Tatsache keineswegs als ein Strukturbeweis im Sinne der Auswahl zwischen zwei theoretisch möglichen Strukturformeln für die ursprüngliche Substanz und zwar zwischen:



aufgefaßt werden. Die Verbindung I. müßte ja, wie oben schon einmal erwähnt<sup>2)</sup>, unter dem Einflusse der Salzsäure sich zuerst in die Verbindung II. umlagern; somit müßte sie auch wie II. das Dimethyldiamidodiphenylmethan als Endprodukt der Umsetzung liefern. So lagert sich beispielsweise das Methylendianilid ebenso wie seine Kernhomologen unter dem Einflusse von Salzsäure (oder salzsaurem Amin nebst freier Base) leicht in *p,p*-Diamidodiphenylmethan um<sup>3)</sup>. Auch G. Heller gelang es, das Kondensationsprodukt der Anthranilsäure mit Formaldehyd:



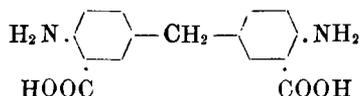
<sup>1)</sup> Vergl. S. 4974, I. Mitteilung.

<sup>2)</sup> Das Chlorhydrat dieses Reaktionsproduktes bildet in Übereinstimmung mit den Angaben von C. Eberhardt und Ad. Welter (diese Berichte **27**, 1811 [1894]) strohgelbe Prismen oder glänzende Nadeln mit einem Zersetzungspunkte bei 270°. Sein Acetylderivat krystallisiert in kleinen, seidenweichen Nadelchen vom Schmp. bei 198°. Somit steht die Identität der von mir erhaltenen Substanz mit dem Eberhardtschen Dimethyldiamidodiphenylmethan außer jedem Zweifel.

<sup>3)</sup> Vergl. S. 3024 vorlieg. Abhandlung.

<sup>4)</sup> C. Eberhardt und Ad. Welter, diese Berichte **27**, 1810 [1894].

durch bloßes Erwärmen mit verdünnter Salzsäure, ja sogar durch längeres Stehenlassen der Substanz mit verdünnter Salzsäure in der Kälte in die folgende Diaminodicarbonsäure:



umzuwandeln<sup>1)</sup>.

Käme der besprochenen Verbindung die Struktur I (siehe oben S. 3027) zu, so müßte sie mit magnesiumorganischen Verbindungen in der Kälte 3, in der Wärme 4 »aktive« Wasserstoffatome aufweisen. Im Falle II: in der Kälte auch 3, in der Wärme dagegen 5. Letzteres trifft tatsächlich zu.

Die Verbindung stellt somit (in Übereinstimmung mit der von mir schon früher geäußerten Annahme) unzweifelhaft die *o*-Methylamidophenyl-*o*-toluidoesigsäure dar.

Lösungsmittel: Pyridin. Magnesiumorganische Verbindungen:  $\text{CH}_3\text{MgJ}$ . Druck 752–16 (Dampfdichte des Pyridins) = 736 mm.

I. Versuch. Temperatur: 19°. Sbst.: 0.0506 g. Erhalten: 14.4 ccm  $\text{CH}_4$ , korr. 13.08 ccm  $\text{CH}_4$  = 1.16% der aktiven Wasserstoffatome, oder für  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$  = 270: 3.13 Wasserstoffatome.

II. Versuch. Temperatur: 85° innerhalb 5 Minuten. Erhalten: 26.5 ccm  $\text{CH}_4$  bei 19°, korr. 23.99 ccm = 23.99–6.9 (eingestellte Korrektion) = 17.09 ccm  $\text{CH}_4$  oder 1.52% der aktiven Wasserstoffe = 4.09 Wasserstoffatome.

Die hier behandelten Fragen scheinen vollständig erschöpft zu sein. Ich beabsichtige nur noch, das Verhalten der Dichloressigsäure gegenüber Mesidin (2:4:6-Trimethylanilin) näher zu studieren. In diesem Falle kann kein primäres aromatisches Amin sich bilden, denn die für die Umlagerung notwendigen *p*- oder *o*-Stellungen sind beim Mesidin schon durch Methylgruppen besetzt. Die Hofmannsche Umlagerung geht ja niemals in *m*-Richtung vor sich. Hier ist also entweder die Bildung der Dimesidoessigsäure oder aber der Mesidylglyoxylsäure zu erwarten.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 324, 121