

3.468 mg Sbst.: 5.240 mg CO₂, 1.340 mg H₂O. — 3.587 mg Sbst.: 1.994 mg Brom.
C₁₀H₁₂Br₂. Ber. C 41.10, H 4.15, Br 54.75. Gef. C 41.22, H 4.32, Br 54.59.

3,6-Dinitro-1,2,4,5-tetramethyl-benzol: Zu einem Überschuß von konz. H₂SO₄ und rauchender HNO₃ läßt man Fraktion 188—194⁰ unter guter Kühlung zutropfen. Glänzende Prismen, sehr leicht löslich in Alkohol und Petroläther, leicht löslich in Aceton und Benzol, Schmp. 205⁰.

3.312 mg Sbst. (sublimiert): 6.490 mg CO₂, 1.580 mg H₂O. — 1.970 mg Sbst.: 0.226 ccm N (17⁰, 730 mm).

C₁₀H₁₂O₄N₂. Ber. C 53.60, H 5.40, N 12.50. Gef. C 53.46, H 5.34, N 12.97.

γ-Butyrolacton und γ-Valerolacton.

8 g Lactone, Sdp. 202—205⁰, werden mit 12 g Phenyl-hydrazin auf dem Wasserbade gekocht, dann mit dem doppelten Vol. Äther versetzt, worauf nach kurzer Zeit das γ-Oxy-*n*-buttersäure-Phenyl-hydrazid ausfällt. Aus Chloroform umkrystallisiert, glänzende Tafeln, Schmp. 93.7—94⁰, leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Chloroform, sehr schwer in Benzol, in Äther und Petroläther unlöslich.

3.226 mg Sbst.: 7.315 mg CO₂, 2.20 mg H₂O. — 3.125 mg Sbst.: 0.409 ccm N (18⁰, 732 mm).

C₁₀H₁₄O₂N₂. Ber. C 61.8, H 7.3, N 14.4. Gef. C 61.9, H 7.6, N 14.8.

Die Abscheidung des γ-Butyrolactons mit Phenyl-hydrazin ist fast quantitativ und gelingt sogar aus Fraktionen, die um 20⁰ tiefer siedend als das Lacton selbst, und dieses neben Ester nur in kleineren Mengen enthalten. Durch Erwärmen mit konz. Salzsäure erhält man aus dem Hydrazid das γ-Butyrolacton: farblose, wasser-lösliche Flüssigkeit, Sdp. 204⁰.

Ag-Salz: 0.1389 g Salz: 0.0709 g Ag. — 0.1350 g Salz: 0.0687 g Ag.

C₅H₉O₃Ag. Ber. Ag 51.14. Gef. Ag 51.04, 50.89.

Die Lactone, Sdp. 202—205⁰, werden mit NaOH verseift und mit Silbernitrat in die Silbersalze übergeführt, welche gallert-artig ausfallen. Werden sie zweimal aus größeren Mengen Wasser umkrystallisiert, so daß immer nur die schwerstlöslichsten Anteile auskrystallisieren, so bekommt man nach der zweiten Krystallisation γ-oxy-*n*-valeriansaures Silber in Form von glänzenden, prismatischen Nadeln.

0.1570 g Ag-Salz: 0.0751 g Ag. — 0.1502 g Ag-Salz: 0.0719 g Ag.

C₅H₉O₃Ag. Ber. Ag 47.96. Gef. Ag 47.83, 47.87.

251. L. Galatis: Über das Acetat des N-Methyl-p-amino-phenols.

(Eingegangen am 10. Mai 1927.)

Vor kurzem¹⁾ habe ich das Acetat des *p*-Amino-phenols beschrieben. Die reine Substanz hat sich als sehr beständig erwiesen und sich nun bereits monatelang ganz unverändert gehalten. Die direkte Acetylierung des *N*-Methyl-*p*-amino-phenols am Sauerstoff ist ebenso unmöglich, wie die des *p*-Amino-phenols selbst. Zur Darstellung des gesuchten Produktes wurde deshalb auch hier das Acetat des Benzal-*p*-amino-phenols herangezogen, nur daß vor der Hydrolyse 1 Mol. Halogenalkyl an den Stickstoff addiert wurde, gemäß der von Decker²⁾ aufgefundenen und studierten Alkylierungsmethode primärer aromatischer Basen. Zum Unterschied von Decker nahm ich aber

¹⁾ B. 59, 848 [1926].

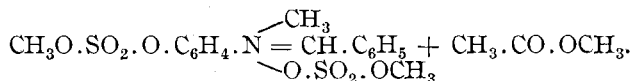
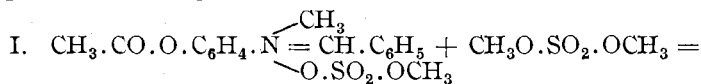
²⁾ A. 395, 362 [1912].

statt Jodmethyl Dimethylsulfat, welches die Verwendung von Einschmelzröhren überflüssig macht und außerordentlich glatt, ohne besondere Vorsichtsmaßregeln erforderlich zu machen, reagiert.

Das entsprechende Äthylderivat konnte nicht gefaßt werden. Die in meiner früheren Mitteilung befindliche Angabe, daß dieses Produkt eine krystallinische Substanz sei, beruht auf einem Irrtum, der erst nach Abgang der Abhandlung erkannt und beim Durchlesen der Korrektur übersehen wurde. Zwar bildet sich wahrscheinlich das „quaternäre Additionsprodukt“ beim Erwärmen von Benzal-*p*-amino-phenol-acetat mit C_2H_5Br oder mit Diäthylsulfat, aber in sehr geringer Menge. Wenigstens spricht dafür das reichliche Entweichen von Äthylamin beim Behandeln der wäßrigen Lösung des Reaktionsproduktes bzw. der daraus durch Neutralisation erhältlichen Öle mit $NaOH$. Speziell mit Diäthylsulfat erhält man in der Hauptsache weiße, stickstoff-arme, krystallinische Produkte, die nicht das gesuchte Derivat darstellen und nicht weiter untersucht wurden. Ferner bildet sich eine geringe Menge eines lebhaft gelb gefärbten, krystallisierten und bei ca. 210° schmelzenden Körpers. Merkwürdig ist, daß das nicht-acetylierte Benzal-*p*-amino-phenol mit Diäthylsulfat glatt reagiert und *N*-Äthyl-*p*-amino-phenol liefert. Die Methode bildet sogar eine ausgezeichnete Darstellungsweise dieses Körpers. Die Komplikation ist also der Anwesenheit der Acetylgruppe am Sauerstoff zuzuschreiben. Zu beachten ist, daß auch Decker³⁾ auf eine solche Unregelmäßigkeit stieß, als er *p*-Toluidin zu äthyliren versuchte, während die Methylierung ihm glatt gelang. Er erklärte den Fall durch Annahme eines Ringschlusses und versprach, darüber demnächst zu berichten; ich konnte aber in der späteren Literatur nichts darüber finden.

Beschreibung der Versuche.

Benzal-*p*-amino-phenol-acetat und Dimethylsulfat zeigen ein eigentümliches Verhalten zueinander: Wenn man gleiche Moleküle der beiden Substanzen auf $80-85^{\circ}$ erwärmt, so bildet sich allmählich das Additionsprodukt I, und die Masse erstarrt schließlich zu einem harten, krystallinischen Kuchen. Erwärmt man aber von vornherein höher, z. B. auf 100° , so läßt sich deutlich der Geruch nach Methylacetat wahrnehmen, und es destilliert sogar eine gewisse Menge dieses Produktes aus dem Kölbchen heraus. Diese Bildung von Methylacetat ist nicht einer Zersetzung des Additionsproduktes zuzuschreiben, sondern ist, wovon ich mich durch einen besonderen Versuch überzeugte, die Folge der Einwirkung eines zweiten Moleküls Dimethylsulfat auf das schon gebildete quaternäre Additionsprodukt nach folgender Gleichung:

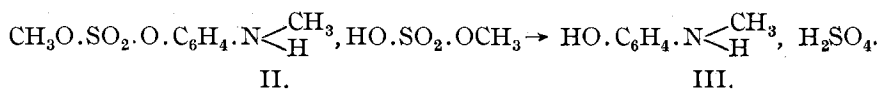


In einem Reagenzrohr wurde zunächst durch 4-stdg. Erwärmen von 2.4 g Benzal-*p*-amino-phenol-acetat mit der äquivalenten Menge

³⁾ I. c., S. 371.

Dimethylsulfat auf 80° das Additionsprodukt dargestellt, dann ein zweites Molekül Dimethylsulfat zugegeben und weiter erwärmt. Die Masse verflüssigte sich wieder, und als die Temperatur auf 135° gestiegen war, setzte eine plötzliche Reaktion ein: die Masse blähte sich auf und erstarrte, während fast die theoretische Menge Methylacetat durch das vor dem Zusatz des zweiten Moleküls Dimethylsulfat aufgesetzte Ableitungsrohr abdestillierte.

Der zurückbleibende feste Körper wird durch Wasser sofort unter bedeutender Wärme-Absorption und Abscheidung von Benzaldehyd zersetzt, und die Lösung enthält dann höchst wahrscheinlich das Sulfomethylat des Methylschwefelsäure-esters des *N*-Methyl-*p*-amino-phenols (II). Denn sie gibt nach 1-stdg. Kochen mit konz. Salzsäure, Eindampfen und Entfernen der überschüssigen Schwefelsäure die Gesamtheit des Produktes als *N*-Methyl-*p*-amino-phenol-Sulfat (III) ab:



Ein analoges Verhalten gegenüber Dimethylsulfat zeigt auch das Diacetyl-*p*-amino-phenol⁴⁾. Erwärmt man gleiche Moleküle der beiden Substanzen miteinander, so verflüssigt sich anfangs die Mischung und fängt wenig über 100° an, Methylacetat zu entwickeln. Bei ca. 145° bläht sich die Masse auf und erstarrt dann plötzlich zu einer harten, weißen Masse, während Ströme von Methylacetat entweichen.

Mit Diäthylsulfat findet dieselbe Reaktion bei 160° statt, und es entweicht Äthylacetat. Nimmt man äthylschwefelsaures Natrium statt des Sulfats, so schmilzt die Masse zusammen und entwickelt gleichfalls bei 160° Äthylacetat.

O-Acetat des *N*-Methyl-*p*-amino-phenols,
 $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot(1)\text{C}_6\text{H}_4(4)\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_3.$

24 g ($\frac{1}{10}$ Mol.) reines, trocknes Acetyl-benzal-*p*-amino-phenol werden mit 10 ccm reinem Dimethylsulfat in einem gut verschließbaren Kölbchen 4 Stdn. auf 80–85° erwärmt. Das Ausgangsmaterial löst sich allmählich auf, und es entsteht eine dunkelrotbraune, honig-artige Schmelze. Meistens beginnt die geschmolzene Masse nach einiger Zeit, von einem Punkt aus zu krystallisieren, und erstarrt am Ende vollständig zu einem harten Kuchen, der das Anlagerungsprodukt bildet. Man nimmt mit Wasser auf, wobei sich das Produkt langsam unter bedeutender Temperatur-Erniedrigung und Abscheidung von Benzaldehyd löst, schüttelt einige Male mit Äther, um den Benzaldehyd zu entfernen, und neutralisiert mit festem Natriumbicarbonat. Es sammelt sich an der Oberfläche ein Öl an, das man einigemal mit Benzol oder Chloroform extrahiert. Beim Eindampfen des Benzols erhält man den Ester als hellbraunes Öl, das entweder bald nach dem Erkalten oder durch Impfen mit einem Krystall, oder durch starkes Abkühlen zu einem glänzenden Krystallkuchen erstarrt. Zur Reinigung destilliert man das Produkt im Vakuum, wobei es unter einem Druck von 7 mm bei ca. 160° als stark lichtbrechendes, farbloses Öl übergeht, das in der Vorlage

⁴⁾ Dieses Produkt läßt sich sehr bequem und in fast quantitativer Ausbeute durch Kochen von salzsaurem *p*-Amino-phenol mit der berechneten Menge Essigsäure-anhydrid und der gleichen Menge Eisessig in Toluol (7 Tle.) im Ölbad bis zum Verschwinden des festen Salzes erhalten. Beim Abkühlen krystallisiert reines Diacetyl-*p*-amino-phenol aus, das man am besten aus Toluol umkrystallisiert. Durch Abdestillieren des Toluols erhält man den Rest des Produktes.

bald zu einer harten Krystallmasse erstarrt. Ausbeute 13 g. Das Produkt ist aber noch nicht rein. Zur völligen Reinigung extrahiert man mit lauwarmem Benzin, kühlt dann auf ca. 20° ab, filtriert von der gebildeten Trübung und stellt in Eis. Man erhält auf diese Weise schöne, ganz farblose Nadeln vom Schmp. 43° und Sdp.₉ 168.5° (korr.).

Da es nicht leicht gelingt, ein ganz reines Produkt zu erhalten, wurde zur Analyse das weiter unten beschriebene Pikrat verwendet.

Der Ester ist löslich in Wasser, sehr leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Solvenzien, außer in kaltem Benzin. Warmes Benzin löst viel davon; zum Krystallisieren ist es aber vorteilhaft, bei ca. 20° zu extrahieren, um die Aufnahme von braun gefärbten Bestandteilen zu vermeiden, und um beim Abkühlen direkt Krystalle zu erhalten. Dies läßt sich übrigens leicht erreichen, wenn man sofort nach dem Filtrieren einige Körnchen der festen Substanz in die Lösung hineinwirft. Mit Eisenchlorid färbt sich der Körper nicht, die schwach salzsaure Lösung gibt aber beim Anwärmen mit FeCl₃ reichlich Chinon.

Salze: Die Lösung des Sulfomethylats gibt beim Versetzen mit Kochsalz eine dicke Fällung des Chlorhydrats. Dieses ist leicht löslich in Alkohol und wird daraus durch Äther in schönen, glänzenden Blättchen gefällt; Schmp. 200°. Ein festes Sulfat konnte weder in wäßriger, noch in alkoholischer Lösung erhalten werden. Gesättigte Oxalsäure-Lösung gibt mit einer wäßrigen Lösung der Base eine dicke Ausscheidung von Blättchen. Beim Vermischen einer Benzol-Lösung des Esters mit benzolischer Pikrinsäure erhält man ein anfangs öliges, bald aber erstarrendes Pikrat, das in Benzol beinahe unlöslich ist, aber aus Alkohol sehr schön in gelben Nadeln krystallisiert; Schmp. 157.5° (korr.)⁵⁾.

0.1503 g Subst.: 19.1 ccm N (27°, 761 mm).

C₁₃H₁₄O₉N₄. Ber. N 14.11. Gef. N 14.21.

N-Äthyl-p-amino-phenol.

9.8 g gepulvertes und getrocknetes Benzal-p-amino-phenol werden mit 7.7 g (6.5 ccm) reinem Diäthylsulfat in einem verschlossenen Kölbchen im Ölbad 4 Stdn. auf 100–105° erwärmt. Das Ausgangsmaterial löst sich allmählich auf, und es entsteht schließlich eine honig-artige, dunkelrotbraune Masse, die auch nach dem Erkalten nicht erstarrt. Man nimmt mit Wasser auf, wobei unter Abscheidung von Benzaldehyd Lösung eintritt, und äthert einige Male aus, um den Aldehyd, sowie etwa noch darin gelöstes Ausgangsmaterial zu entfernen. Dann neutralisiert man mit festem Bicarbonat, nachdem man zuvor der Lösung zum Schutz gegen Oxydation etwas Sulfit zugesetzt hat. Es scheidet sich an der Oberfläche ein hellbraunes Öl ab, das man mit Äther aufnimmt. Das nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers erhaltene Öl erstarrt schon vor dem Erkalten krystallinisch. Zur Reinigung nimmt man es in warmem Toluol auf, worin das Äthyl-p-amino-phenol bei 0° sehr wenig löslich ist. Schmp. 103–104°. Monoacetylderivat: Schmp. 187°.

Neon Phaleron bei Athen. Chem. Laborat. d. Marine-Ministeriums.

⁵⁾ Das in gleicher Weise dargestellte Pikrat des p-Amino-phenol-acetats schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 189° (korr.). Es ist ebenfalls in Benzol unlöslich.