

HANS MUSSO

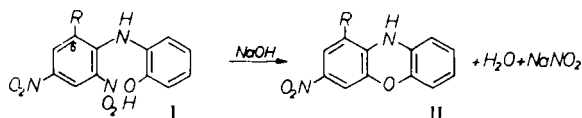
Über Wasserstoffbrücken, V¹⁾**Konstellation und Wasserstoffbrücken bei Nitro-hydroxy-diphenylaminen**

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg (Lahn)

(Eingegangen am 12. Januar 1962)

Die langwellige Verschiebung der OH- und NH-Valenzschwingungsbanden in den IR-Spektren zeigt, daß bei 2-Hydroxy-diphenylamin alle Konstellationen auftreten, die mit verschiedenen Wasserstoffbrücken möglich sind. Im 2,4-Dinitro-2'-hydroxy-diphenylamin und seinen 5-, 6- und 6'-Methylderivaten sind die NH-Gruppen vollständig zur *o*-Nitrogruppe und die OH-Gruppen zu über 50% zu den π -Elektronen des anderen, annähernd senkrecht stehenden aromatischen Ringes assoziiert. Der sterische Einfluß der Methylgruppen auf die Häufigkeit bestimmter Konstellationen wird erörtert.

Bei 2,4-Dinitro-2'-hydroxy-diphenylamin (I) gelingt der Ringschluß nach G. S. TURPIN²⁾ zu 2-Nitro-phenoxazinen II in wäßrigem Alkali nur, wenn die 6-Stellung durch einen Substituenten, gleichgültig, welchen elektronischen Charakters, besetzt ist³⁾. Dieser Umstand ist durch den sterischen Effekt des Substituenten in 6-Stellung auf die Häufigkeit der reaktionsfähigen Konstellation von I erklärt worden⁴⁾.



Nach den Erfahrungen bei 2-Hydroxy-biphenylderivaten^{1,5)} konnte man vermuten, daß die Konstellationsverhältnisse bei I im wesentlichen durch die Assoziationsmöglichkeiten der Imino-, 2-Nitro- und 2'-Hydroxy-Gruppen bedingt werden, und die Wechselwirkung zwischen diesen Gruppen sollte sich im Schwingungsspektrum erkennen lassen. Deshalb wird in dieser Arbeit untersucht, wieweit IR-Spektren eine Konstellationsanalyse bei Hydroxy- und Nitro-diphenylaminen ermöglichen.

Während beim 4-Hydroxy-diphenylamin (III) die Valenzschwingungsfrequenzen der OH- und NH-Gruppen (3617/cm und 3436/cm) in der Bandenlage und Halbwertsbreite mit den nicht-assoziierten Gruppen im Phenol (3610/cm) und Diphenylamin (3433/cm) übereinstimmen, erkennt man im IR-Spektrum des 2-Hydroxy-

¹⁾ IV. Mitteil.: H. MUSSO und H.-G. MATTHIES, Chem. Ber. **94**, 356 [1961].

²⁾ J. chem. Soc. [London] **59**, 722 [1891].

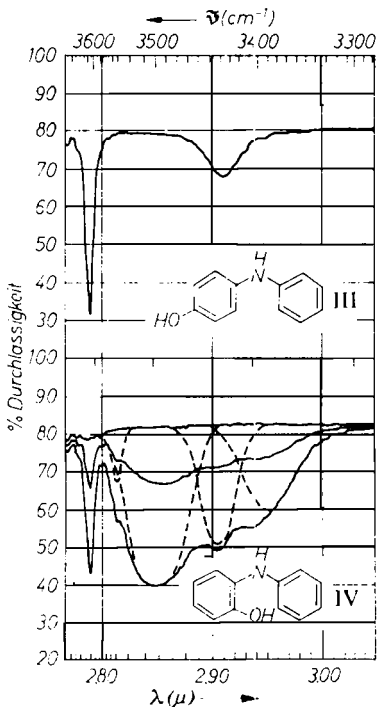
³⁾ F. ULLMANN, Liebigs Ann. Chem. **366**, 110 [1908]; F. ULLMANN und S. M. SANNÉ, Ber. dtsh. chem. Ges. **44**, 3730 [1911].

⁴⁾ O. L. BRADY und C. WALLER, J. chem. Soc. [London] **1930**, 1218.

⁵⁾ H. MUSSO und S. v. GRUNELIUS, Chem. Ber. **92**, 3101 [1959].

diphenylamins (IV) in $10^{-3} m$ Tetrachlorkohlenstofflösung in diesem Frequenzbereich fünf Banden (Abbild. 1, Tab.)⁶⁾.

Die erste Bande der freien Hydroxygruppe bei 3618/cm ist viel weniger intensiv als bei der *p*-Hydroxy-Verbindung III; nur ein Drittel der Molekeln kann also in den Konstellationen IVa und IVb vorliegen. Die Schulter bei 3545/cm wird durch eine OH-Bande verursacht, die um 73/cm langwellig verschoben ist und die der zu den π -Elektronen des anderen aromatischen Ringes assoziierten Hydroxygruppe zugeordnet wird; nur wenige Molekeln nehmen also die Konstellation IVc ein, in der die beiden Benzolringebenen annähernd senkrecht aufeinander stehen. Diese Konstellation ist deshalb so wenig vertreten, weil die π -Elektronen nur sehr schwache Acceptoren sind und diese Wasserstoffbrücke die Torsionsschwingung des Benzolringes mit der Hydroxygruppe um die Bindungsachse zum Stickstoff einschränkt. Die dritte stark verbreiterte Bande bei 3502/cm ist die intensivste im 3μ -Bereich des Spektrums und zeigt mit der langwelligigen Verschiebung von 116/cm, daß nach der hohen Intensität die meisten Hydroxygruppen eine Assoziation zum freien Elektronenpaar am Stickstoff bevorzugen, wie es die Formel IVd wiedergibt. In dieser Konstellation muß die Elektronenhülle des Stickstoffatoms stärker tetraedrisch hybridisiert sein als in den Konstellationen IVa, IVb und IVc.



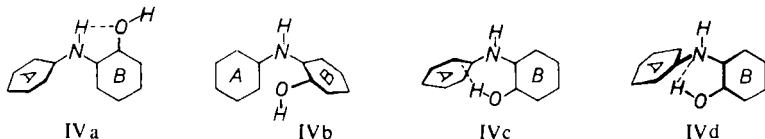
Abbild. 1

3μ -Bereich der IR-Spektren von 4- und 2-Hydroxy-diphenylamin (III und IV) in 1.7 und $5.4 \cdot 10^{-3} m$ Tetrachlorkohlenstofflösung; LiF-Prisma; Schichtdicke 1 cm

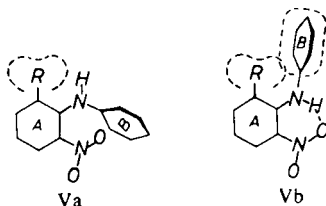
⁶⁾ Bei einigen Verbindungen wurde die Konzentration von 10^{-2} bis $2 \cdot 10^{-4} m$ variiert, ohne daß eine Verschiebung der Banden oder Intensitätsverhältnisse eintrat. In $10^{-3} m$ Lösung handelt es sich demnach ausschließlich um intramolekulare Assoziationen.

Die vierte Bande bei 3443/cm entspricht den freien N—H-Gruppen in den Konstellationen IVb—d, und der Schulter um 3400/cm muß eine um etwa 40/cm langwellig verschobene N—H-Bande zugrunde liegen, die der zur Hydroxygruppe assoziierten Iminogruppe in Konstellation IVa angehört.

Aus dem IR-Spektrum erkennt man also alle Typen von Wasserstoffbrücken, die beim 2-Hydroxy-diphenylamin möglich sind. Die Häufigkeit der einzelnen Konstellationen läßt sich nur sehr grob schätzen, da die Banden nur unvollständig voneinander getrennt und die Extinktionskoeffizienten der assoziierten Banden nicht bekannt sind.

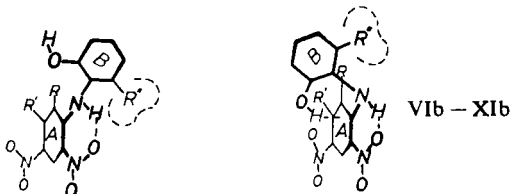


Aus früheren Messungen⁷⁾ und den Daten in der Tab. erkennt man, daß im 4-Nitro- und 4,4'-Dinitro-diphenylamin die NH-Bande nur um 3–4/cm niedriger liegt als im Diphenylamin. In allen 2-Nitro-diphenylamin-Derivaten V wird die NH-Bande aber um 74–94/cm langwellig verschoben und verbreitert. An der Stelle des Spektrums, an der die freie Iminogruppe absorbiert, ist nicht die geringste Andeutung einer Bande zu erkennen. In allen 2-Nitro-diphenylamin-Derivaten liegt also die Iminogruppe vollständig zur Nitrogruppe assoziiert vor, was nur möglich ist, wenn der Ring B annähernd senkrecht auf der Ebene des Ringes A steht, wie es in Formel Vb gezeigt ist. Die Konstellation Va mit freier NH-Gruppe kann, wenn sie überhaupt auftritt, nur weniger als 1% ausmachen.

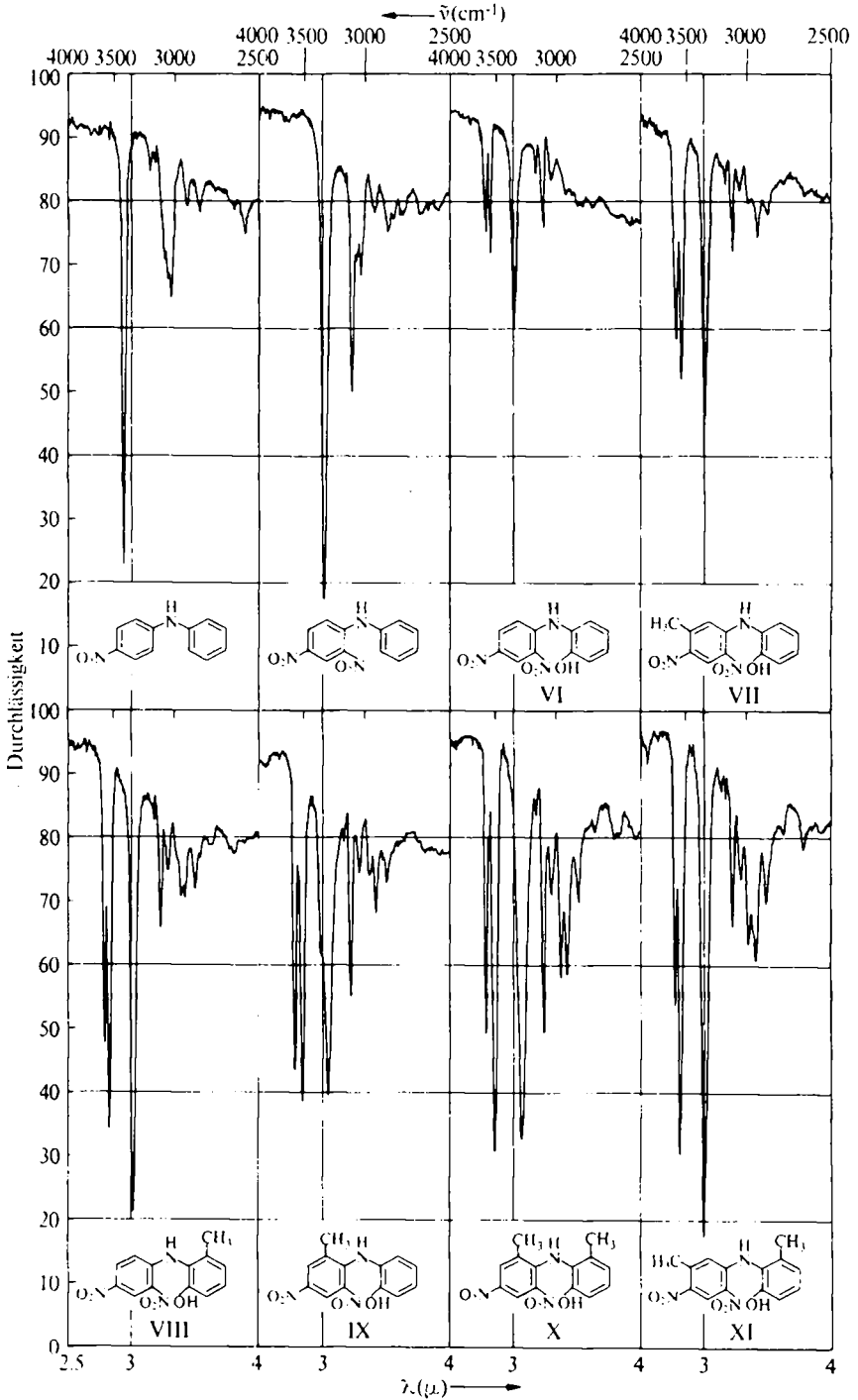


Analoge Verhältnisse liegen bei den 2,4-Dinitro-2'-hydroxy-diphenylamin-Derivaten VI bis XI vor, denn bei VI, VII, VIII und XI ist die NH-Bande wie beim 2,4-Dinitro-diphenylamin um 88–95/cm langwellig verschoben und etwas verbreitert

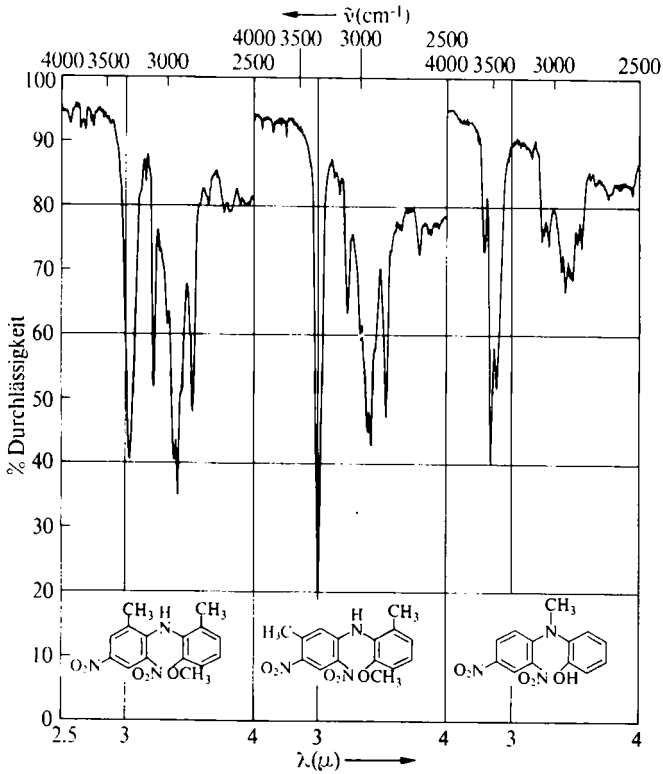
- VIa: R, R', R'' = H
 VIIa: R, R'' = H; R' = CH₃
 VIIIa: R, R' = H; R'' = CH₃
 IXa: R', R'' = H; R = CH₃
 Xa: R' = H; R, R'' = CH₃
 XIa: R = H; R', R'' = CH₃



⁷⁾ Vgl. R. A. RUSSEL und H. W. THOMSON, J. chem. Soc. [London] 1955, 483; A. G. MORITZ, Spectrochim. Acta [London] 16, 1176 [1960].



Abbild. 2 (I. Teil)



Abbild. 2 (II. Teil)

Abbild. 2. $3\text{-}\mu$ -Bereich der IR-Spektren von Hydroxy-, Nitro-, 2,4-Dinitro-2'-hydroxy- und 2,4-Dinitro-2'-methoxy-diphenylaminen $1.0 \cdot 10^{-3} m$ in Tetrachlorkohlenstoff; NaCl-Prisma; Schichtdicke 5 cm

(Abbild. 2; Tab.). Während Methylgruppen in 5- und 6'-Stellung keinen Einfluß auf die NH-Bande erkennen lassen, bewirkt eine Methylgruppe in 6-Stellung (IX und X) eine noch stärkere Verbreiterung und Verschiebung um 139 bzw. 151/cm. Diese Methylgruppe drückt also die Iminogruppe auf die Nitrogruppe, wodurch der $\text{NH}\cdots\text{O}$ -Abstand kleiner wird. Diese Spannung ist aber nicht so groß, daß ein nachweisbarer Anteil der Molekeln in eine Konstellation mit freier Iminogruppe wie in Va ausweichen kann.

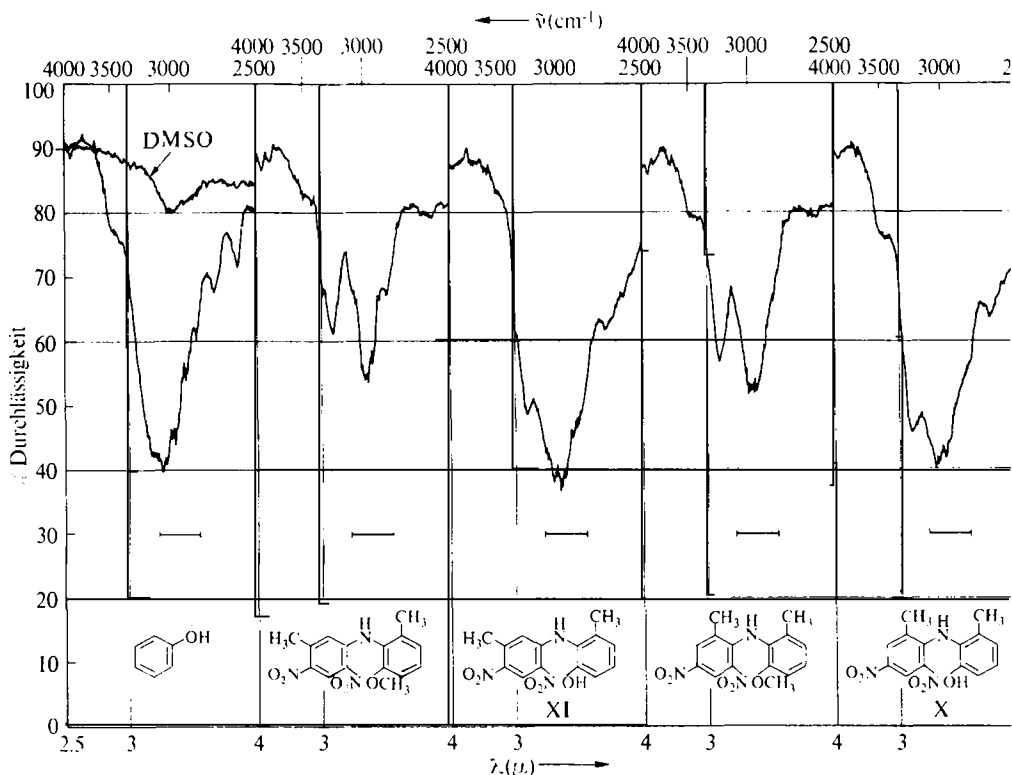
Die Hydroxygruppen erkennt man in VI bis XI an zwei Banden, die in den Methyläthern fehlen. Die schmalen Banden um 3607/cm zeigen die freien Hydroxygruppen in den Konstellationen VIa–XIa an; nach den wenig verbreiterten und um 50–80/cm langwellig verschobenen Banden um 3550/cm nehmen etwa die Hälfte der Molekeln die Konstellation VIb–XIb ein, in denen die Hydroxygruppen zu den π -Elektronen des 2,4-Dinitro-phenylamin-Systems assoziiert sind. Das Intensitätsverhältnis der assoziierten zur freien Bande liegt bei allen Verbindungen, die in 6'-Stellung Wasserstoff tragen, um 1.14, bei den 6'-Methylderivaten VIII, X und XI dagegen um 1.63. In diesen Verbindungen sind also die Konstellationen VIII b, Xb und XIb noch stärker

OH- und NH-Frequenzen im IR-Spektrum der Nitro- und Hydroxy-diphenylamine. $1.0 \cdot 10^{-3} m$ in Tetrachlorkohlenstoff, Schichtdicke 5 cm; $0.13 m$ in Dimethylsulfoxyd, Schichtdicke 100μ

	$\tilde{\nu}/cm$	OH in CCl_4		$\Delta\tilde{\nu}^{**}$	$\tilde{\nu}/cm$	NH in CCl_4		$\Delta\tilde{\nu}^\dagger$	$\tilde{\nu}/cm$, NH in Dimethylsulfoxyd	
		$\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$	$\epsilon \cdot 10^{-3}$			$\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$	$\epsilon \cdot 10^{-3}$		intra	inter
Diphenylamin	—	—	—	—	3433	30	61	—	3283	—
4-Hydroxy-diphenylamin	3617	32	125	—	3436	35	48	—	—	—
2-Hydroxy-diphenylamin	3618	26	46	—73	3443	39	—	—	—	—
	3545 sh	—	—	—	3400 sh	30	—	—40	—	—
3502	54	—116	—	—	—	—	—	—	—	—
4-Nitro-diphenylamin	—	—	—	—	3430	25	123	—	3247	—
2-Nitro-diphenylamin	—	—	—	—	3356	40	110	—74	3344	3282
4,4'-Dinitro-diphenylamin *)	—	—	—	—	3429	25	*)	—	—	—
2,2'-Dinitro-diphenylamin	—	—	—	—	3332	85	72	—97	—	—
2,4'-Dinitro-diphenylamin *)	—	—	—	—	3349	50	~80*)	—80	—	—
2,4-Dinitro-diphenylamin	—	—	—	—	3336	40	154	—94	—	—
2,4-Dinitro-2'-hydroxy-diphenylamin *)	3607	31	81	—	3335	44	135	—95	3328	3226
	3552	35	90	—55	—	—	—	—	—	3318
2,4-Dinitro-2'-methoxy-diphenylamin	—	—	—	—	3341	42	133	—89	3330	3226
2,4-Dinitro-2'-hydroxy-N-methyl-diphenylamin *)	3603	25	—	—	—	—	—	—	—	—
	3528	90	—75	—	—	—	—	—	—	—
	3470	63	—133	—	—	—	—	—	—	—

2.4-Dinitro-2'-hydroxy-6'-methyl-diphenylamin	3606	33	67		3336	35	137	-94	3333	3247	3338	3255
	3557	49	99	-49								
2.4-Dinitro-2'-methoxy-6'-methyl-diphenylamin	—				3342	33	140	-88	3338	3247		
2.4-Dinitro-2'-hydroxy-5'-methyl-diphenylamin	3605	34	84		3335	35	125	-95	3322 sh	3232	3338	3257 sh
	3546	47	100	-58								
2.4-Dinitro-2'-methoxy-5'-methyl-diphenylamin	—				3342	39	138	-88	3322	3236		
2.4-Dinitro-2'-hydroxy-6'-methyl-diphenylamin	3606	35	98		3356 sh		50					
	3534	47	111	-73	3291	77	103	-139	~3224 sh		3289 s	3243
2.4-Dinitro-2'-methoxy-6'-methyl-diphenylamin	—				3358	57	103	-72	~3230			
2.4-Dinitro-2'-hydroxy-6,6'-dimethyl-diphenylamin	3608	32	66		3279	77	95	-151	~3226		~3259	
	3524	45	108									
2.4-Dinitro-2'-methoxy-6,6'-dimethyl-diphenylamin	—				3302	83	80	-128	~3226			
2.4-Dinitro-2'-hydroxy-5,6'-dimethyl-diphenylamin	3606	35	57		3333	38	154	-97	3322 sh	3226	3330	3236
	3546	46	102	-60								
2.4-Dinitro-2'-methoxy-5,6'-dimethyl-diphenylamin	—				3341	35	134	-89	3319	3236		

sh = Schulter; * gesättigte Lösungen $0.8 \cdot 10^{-4}$; ** bezogen auf die freie OH-Bande der gleichen Verbindung; † bezogen auf 4-Nitro-diphenylamin.



Abbild. 3. 3μ -Bereich der IR-Spektren von Phenol, 2,4-Dinitro-2'-hydroxy-5,6'- und 6,6'-dimethyl-diphenylamin und ihren Methyläthern 0.13 m in Dimethylsulfoxyd; NaCl-Prisma; Schichtdicke 100 μ

vertreten, denn die repulsive Wechselwirkung der Methylgruppe in 6'-Stellung zur 6-Stellung und zum *o*-ständigen Stickstoff drückt die Hydroxygruppe auf den anderen aromatischen Ring A.

Die Zuordnung der Banden zwischen 3342 und 3280/cm zur assoziierten N-H-Valenzschwingung wird durch das Spektrum des 2,4-Dinitro-2'-hydroxy-N-methyl-diphenylamins bewiesen, denn hier erkennt man von 3470 bis 3100/cm keine Absorption (Tab., Abbild. 2). Die wenig intensive OH-Bande bei 3603/cm zeigt an, daß beim N-Methylderivat nur ein kleiner Prozentsatz der Hydroxygruppen frei vorliegt. Nach der intensiven Bande bei 3528/cm wird der Hauptanteil durch die N-Methylgruppe zu einer Assoziation mit den π -Elektronen des Ringes A gedrängt; die dritte OH-Bande bei 3470/cm läßt sich mit einer 5-Ring-Wasserstoffbrücke zum freien Elektronenpaar der tert. Aminogruppe deuten, wie beim 2-Hydroxydiphenylamin (IV d). Bei den 2,4-Dinitro-2'-hydroxy-diphenylaminen VI bis XI fehlt diese dritte OH-Bande, da hier der Stickstoff schwächer basisch ist als im N-Methylderivat. Eine 9-Ring-Brücke von der Hydroxygruppe zur Nitrogruppe in 2-Stellung hat wegen der hierzu notwendigen Einschränkung von vier Torsionsfreiheitsgraden keine Chance.

Damit ist an Hand der IR-Spektren gezeigt, daß beim 2,4-Dinitro-2'-hydroxydiphenylamin (VI) eine Substitution in 6- und 6'-Stellung die Wasserstoffbrücke

zwischen der Iminogruppe und Nitrogruppe nicht sterisch behindert, sondern fördert, und in Tetrachlorkohlenstofflösung alle Iminogruppen vollständig assoziiert sind. In polaren Lösungsmitteln wie Dimethylsulfoxyd dagegen wird bei allen besprochenen Verbindungen die intramolekulare Wasserstoffbrücke bei über 50% der Molekeln durch Assoziation mit dem Lösungsmittel aufgebrochen. In den IR-Spektren der Methyläther in Dimethylsulfoxyd-Lösung erkennt man bei der NH-Frequenz in Tetrachlorkohlenstoff nur eine wenig intensive Bande oder Schulter, die Hauptbande ist um etwa 92/cm langwellig verschoben und stark verbreitert (Tab., Abbild. 3). Bei den freien Phenolen ist in Dimethylsulfoxyd die NH-Bande nicht so gut zu erkennen, da die sehr breite und intensive Bande der zum Lösungsmittel assoziierten Hydroxygruppe die NH- und CH-Banden überlagert.

Somit müssen für das Gelingen oder Versagen der eingangs erwähnten Ringschlußreaktion nicht allein die Konstellationsverhältnisse, sondern andere Faktoren maßgebend sein.

Die Herstellung der untersuchten Substanzen und ihrer Derivate erfolgte nach bekannten Methoden und ist, soweit es sich um neue Verbindungen handelt oder die Schmp. von den Angaben in der Literatur abweichen, im Versuchsteil angegeben.

Fräulein R. ARTELT, Frau H. HESSE und Fräulein U. SCHWABE danke ich für die experimentelle Mitarbeit, der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE sowie der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK, Ludwigshafen a. Rhein, für die finanzielle Unterstützung.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die IR-Spektren wurden mit dem Beckman IR-4 (Natriumchlorid-Prisma) und dem Leitz-IR-Spektrographen (Lithiumfluorid-Prisma) bei einer Schreibgeschwindigkeit von 0.02 μ /Min. aufgenommen; stets wurde mit reinem Lösungsmittel bei gleicher Schichtdicke kompensiert. Der mittlere Fehler beträgt in Tetrachlorkohlenstoff ± 5 /cm, in Dimethylsulfoxyd ± 10 /cm. Die Schmp. wurden unter dem Kofler-Heizmikroskop bestimmt und sind korrigiert.

2,4-Dinitro-2'-hydroxy-6-methyl-diphenylamin (IX) wurde nach F. ULLMANN und S. M. SANNÉ³⁾ und durch Chromatographie mit Benzol an Kieselgel gereinigt; glänzende schwarzrote, derbe Kristalle aus Äthanol, Schmp. 178–180° (Lit.³⁾: 177°), 43% d. Th.

2,4-Dinitro-2'-hydroxy-6,6'-dimethyl-diphenylamin (X): Eine Lösung von 433 mg *2-Chlor-3,5-dinitro-toluol* und 242 mg *2-Amino-3-hydroxy-toluol* in 20 ccm Äthanol und 12 ccm *2n* CH₃CO₂Na kochte man 10 Stdn. unter Stickstoff und Rückfluß, destillierte etwa 15 ccm Äthanol ab und nahm nach dem Ansäuern den dunkelbraunen Niederschlag in Benzol auf. Bei der Chromatographie der eingengten Benzollösung an Kieselgel eluierte man mit Benzol eine gelbe Vorzone (38 mg) und danach mit Chloroform die rotbraune Hauptzone. Abdampfen des Eluates und zweimaliges Umkristallisieren aus Benzol lieferten 108 mg (18% d. Th.) kleine orangefarbene Stäbchen vom Schmp. 172–174°, die zur Analyse bei 135° i. Hochvak. sublimiert wurden.

C₁₄H₁₃N₃O₅ (303.3) Ber. C 55.44 H 4.32 N 13.86 Gef. C 55.88 H 4.36 N 13.68

2,4-Dinitro-2'-acetoxy-6,6'-dimethyl-N-acetyl-diphenylamin: 68.6 mg *X* kochte man 15 Min. in 5 ccm *Acetanhydrid* mit etwas wasserfreiem Natriumacetat und erhielt nach Abdampfen

i. Vak., Chromatographie an Kieselgel mit Benzol und Umkristallisieren aus Benzol/Cyclohexan 59.1 mg (68% d. Th.) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 164–165°, die zur Analyse bei 80° i. Hochvak. getrocknet wurden.

$C_{18}H_{17}N_3O_7$ (387.3) Ber. C 55.81 H 4.42 N 10.85 $COCH_3$ 22.2
Gef. C 55.93 H 4.31 N 10.76 $COCH_3$ 22.2

2,4-Dinitro-2'-hydroxy-5-methyl-diphenylamin (VII): 4.33 g *5-Chlor-2,4-dinitro-toluol* und 2.18 g *2-Amino-phenol* wurden analog umgesetzt. Das getrocknete Rohprodukt (5.14 g) kochte man mit Benzol aus, wobei eine gelbe Verbindung ungelöst blieb. Nach Chromatographie des Benzolextraktes an Kieselgel mit Benzol und Umkristallisieren aus Benzol und Äthanol erhielt man 1.220 g (21% d. Th.) orangebraune Plättchen vom Schmp. 209–210° (Lit.⁴): Schmp. 203°).

$C_{13}H_{11}N_3O_5$ (289.2) Ber. C 53.98 H 3.83 N 14.53 Gef. C 54.00 H 3.97 N 14.70

Der in Benzol schwerlösliche Rückstand ergab nach Umkristallisieren aus viel Benzol den *2,4-Dinitro-5-methyl-phenyläther von VII* in derben orangegelben Kristallen vom Schmp. 152°; 1.123 g (24% d. Th.). Beide Präparate wurden zur Analyse bei 50° i. Hochvak. getrocknet.

$C_{20}H_{15}N_5O_9$ (469.4) Ber. C 51.18 H 3.22 N 14.92 Gef. C 51.05 H 3.22 N 14.79

2,4-Dinitro-2'-hydroxy-6'-methyl-diphenylamin (VIII): 3.72 g *2,4-Dinitro-fluorbenzol*, 2.46 g *2-Amino-3-hydroxy-toluol*, 1.64 g wasserfreies Natriumacetat, 20 ccm Äthanol und 3 ccm Wasser erwärmte man, bis sich alles gelöst hatte. Nach 4 Stdn. saugte man den gelben Niederschlag ab und wusch ihn wiederholt mit Äthanol aus. Aus der Äthanollösung erhielt man nach Abdampfen, Chromatographie mit Benzol an Kieselgel und Umkristallisieren aus Benzol 3.899 g (67% d. Th.) orangegelbe derbe Kristalle vom Schmp. 157–158°.

$C_{13}H_{11}N_3O_5$ (289.2) Ber. C 53.98 H 3.83 N 14.53 Gef. C 54.20 H 3.82 N 14.30

Der in Äthanol schwerlösliche Rückstand lieferte nach Chromatographie und Umkristallisieren 923 mg (20% d. Th.) des *2,4-Dinitro-phenyläthers von VIII* in dicken gelben Rhomben aus Benzol vom Schmp. 215°. Beide Präparate wurden bei 50° i. Hochvak. zur Analyse getrocknet.

$C_{19}H_{13}N_5O_9$ (455.3) Ber. C 50.12 H 2.88 N 15.38 Gef. C 50.23 H 2.86 N 15.08

Die Methylderivate des *2,4-Dinitro-2'-methoxy-diphenylamins* erhielt man beim Erhitzen von *2,4-Dinitro-chlorbenzol* bzw. *-toluol* mit 2 Moll. *o*-Anisidin bzw. der entsprechenden Methylderivate auf 120°, bis die Reaktionsmischung zum Kristallbrei erstarrte. Nach Entfernen der Amin-hydrochloride mit Methanol oder wäßrigem Methanol kristallisierte man die Rückstände aus Äthanol (A), Benzol/Methanol (BM) oder Benzol/Cyclohexan (BC) um und sublimierte sie zur Analyse zwischen 120 und 140° i. Hochvak.

Mit *2,4-Dinitro-chlorbenzol* erfolgte die Reaktion in wenigen Minuten, mit *2,4-Dinitro-5-chlor-toluol* in etwa 30 Min., mit *3,5-Dinitro-2-chlor-toluol* war sie nach 6 Stdn. noch nicht beendet; die Ausbeuten fallen in der angegebenen Reihenfolge. Alle Präparate erwiesen sich bei der Chromatographie an Kieselgel mit Benzol als einheitlich.

2,4-Dinitro-2'-methoxy-diphenylamin: 87% d. Th. feine orangerote Nadeln aus A; Schmp. 164° (Lit.⁸): 151°).

$C_{13}H_{11}N_3O_5$ (289.2) Ber. C 53.98 H 3.83 N 14.53 OCH_3 10.73
Gef. C 54.25 H 4.01 N 14.40 OCH_3 10.50

⁸) M. SCHÖPF, Ber. dtsh. chem. Ges. 22, 900 [1889].

2.4-Dinitro-2'-methoxy-5-methyl-diphenylamin: 33% d. Th. rote Stäbchen aus BC; Schmp. 142.5°.

$C_{14}H_{13}N_3O_5$ (303.3) Ber. C 55.44 H 4.32 N 13.86 OCH₃ 10.23
Gef. C 55.64 H 4.39 N 14.02 OCH₃ 9.95

2.4-Dinitro-2'-methoxy-6-methyl-diphenylamin: 15% d. Th. rote Nadelbüschel aus BC; Schmp. 134°.

Gef. C 55.56 H 4.35 N 13.78 OCH₃ 10.05

2.4-Dinitro-2'-methoxy-6'-methyl-diphenylamin: 54% d. Th. orangefarbene Nadeln aus BM; Schmp. 163—165°.

Gef. C 55.54 H 4.27 N 13.88 OCH₃ 10.00

2.4-Dinitro-2'-methoxy-5.6'-dimethyl-diphenylamin: 20% d. Th. tiefgelbe Drusen aus BC; Schmp. 156—157°.

$C_{15}H_{15}N_3O_5$ (317.3) Ber. C 56.78 H 4.77 N 13.24 OCH₃ 9.78
Gef. C 56.75 H 4.78 N 13.28 OCH₃ 9.55

2.4-Dinitro-2'-methoxy-6.6'-dimethyl-diphenylamin: 16% d. Th. rotbraune Blättchen oder Stäbchen aus BM; Schmp. 158—160°.

Gef. C 56.81 H 4.95 N 13.20 OCH₃ 9.65

2.4-Dinitro-2'-hydroxy-N-methyl-diphenylamin wurde wie X dargestellt. Bei der Chromatographie an Kieselgel ließ es sich erst mit Benzol/Chloroform (1:1) eluieren und schmolz nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol bei 167—168° (Lit.⁹⁾: Schmp. 160°). Zur Analyse wurde bei 100° i. Hochvak. getrocknet.

$C_{13}H_{11}N_3O_5$ (289.2) Ber. C 53.98 H 3.83 N 14.53 Gef. C 54.18 H 3.85 N 14.49

⁹⁾ K. C. ROBERTS und H. B. CLARKE, J. chem. Soc. [London] 1935, 1312.