zu orientiren, haben wir diese Verbindung aus *p*-Nitrobenzhydroxamsäure und Benzoylchlorid nach der gewöhnlichen Methode dargestellt.

Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol wurden feine, farblose Blättchen vom Schmp. 178° gewonnen.

Diese Verbindung ist isomer mit der bei 172° schmelzenden *p*-Nitrobenzylbenzhydroxamsäure:

0.1011 g Subst.: 9.4 ccm N (13.5°, 702 mm).

0.1449 g Subst.: 0.3135 g CO₂, 0.0482 g H₂O.

C₁₄H₁₀N₂O₅. Ber. C 58.76, H 3.49, N 9.79.

Gef. » 59.00, » 3.69, » 10.09.

Zürich, Universitätslaboratorium Mai 1899.

251. Joh. Pinnow:

Zur Darstellung des α-Dinitrodimethylanilins.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 12. Juni.)

α-Dinitrodimethylanilin erhält man aus Dinitrochlorbenzol und Dimethylamin oder nach Mertens¹⁾ aus Dimethylanilin mit verdünnter Salpetersäure, ein Verfahren, das bei wiederholten Versuchen mich nur ausnahmsweise zum gewünschten Resultate führte. Durch Nitrirung mit verdünnter Salpetersäure bei Gegenwart reichlicher Mengen Schwefelsäure liess sich dagegen, wie A. Schuster²⁾ gefunden hat, glatt Dinitrodimethylanilin gewinnen, zumal wenn man etwas fertiges, selbst unreines Product zur Einleitung der Krystallisation beifügt. Uebelstände des Verfahrens sind die verhältnissmässig grosse, nöthige Menge Salpeter- und Schwefel-Säure und der Umstand, dass die Ausbeute an noch nicht umkrystallisirtem, obschon ziemlich reinem Dinitrodimethylanilin zwischen 90 und 110 pCt. des angewandten Dimethylanilins schwankt, während die Theorie 174.4 pCt. erheischt. Versuche, die Säuren zu einer zweiten Nitrirung auszunutzen, blieben erfolglos; die Ausbeute fiel gering aus, das Product war minderwerthig. Auch Anwendung stärkerer Salpetersäure³⁾, um die Ausbeute zu steigern, — natürlich unter entsprechenden Vorsichtsmaassregeln — führte nicht zum gewünschten Ziele. In Lösung bleibt ein

¹⁾ Diese Berichte 19, 2123.

²⁾ Diese Berichte 29, 1053.

³⁾ Joh. Pinnow und E. Koch, diese Berichte 30, 2851.

rothes Oel, wie nachstehende Untersuchung zeigt, das *o*-Nitrodimethylanilin. Dieses wird jedoch nicht weiter nitriert, wie denn *o*-substituierte Dialkylaniline salpetriger Säure und Salpetersäure gegenüber ein von dem anderer tertiärer Aniline abweichendes Verhalten zeigen¹⁾. Mit *o*-Nitrodimethylanilin zusammen beträgt die Ausbeute bis 98.8 pCt. Nach Versuchen mit *o*-Acetylamidodimethylanilin, Dimethyl-*o*-toluidin und, vorstehenden Ausführungen gemäss, auch mit *o*-Nitrodimethylanilin lassen sich *o*-substituierte Dialkylaniline in verdünnt schwefelsaurer Lösung nicht nitriren; diesen schliesst sich ferner das *o*-Acetylamidodimethyl-*p*-toluidin ($\text{CH}_3 : \text{N} : \text{N}(\text{CH}_3)_2 = 1 : 2 : 4$) an, welches selbst bei 40° intact bleibt. Dagegen reagieren lebhaft die beiden Dimethylnaphthylamine.

Das *o*-Nitrodimethylanilin hat neuerdings P. Friedländer²⁾ aus *o*-Dinitrobenzol und Dimethylamin bzw. durch Alkylierung von *o*-Nitrilanilin erhalten und als rothes, auch bei -15° nicht erstarrendes Oel beschrieben. An Merkmalen führt derselbe Forscher nur die Krystallform des Sulfates und Platindoppelsalzes (ohne Messungen) an; als analytischer Beleg dient ausschliesslich eine Platinbestimmung des letzteren. Zur Isolirung und Kennzeichnung der Base sei daher Folgendes mitgetheilt.

Die bei der Nitrirung des Dimethylanilins (l. c.) erhaltene, vom Dinitrodimethylanilin abgesaugte Lösung wird mit grob gepulverter Soda alkalisch gemacht und ausgeäthert. So wurden erhalten aus 35 g Dimethylanilin 31.2 g Dinitrodimethylanilin und 16.1 g *o*-Nitrodimethylanilin, aus 49 g Dimethylanilin 41.9 g Dinitrodimethylanilin bzw. 25.5 g rohes oder 22 g gereinigtes *o*-Nitrodimethylanilin. Der Aetherrückstand wurde nämlich mit der doppelten Menge Salzsäure von 20 pCt. durchgeschüttelt, die Lösung filtrirt, mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt und vorsichtig Soda zugegeben; die anfangs auf Sodazusatz auftretende starke Trübung verschwand allmählich und wenig eines körnigen Pulvers setzte sich zu Boden. Bei fortgesetzter Neutralisirung trat ein Punkt ein, bei welchem auf neuen Sodazusatz sich reichliche Mengen eines rothen Oeles auszuschcheiden begannen. Nunmehr wurde filtrirt, die Base mit Soda gefällt, in Aether aufgenommen und nach dem Trocknen mit Kali der Aether verjagt. Das rückständige Oel war *o*-Nitrodimethylanilin.

0.1980 g Subst.: 0.4207 g CO₂, 0.1126 g H₂O.

C₈H₁₀N₂O₂. Ber. C 57.83, H 6.02.

Gef. » 57.94, » 6.32.

Zur Charakterisirung wurde in alkoholischer Lösung das Pikrat dargestellt und aus Alkohol umkrystallisirt, unter Verwerfung äusserst

¹⁾ Grimaux und Lefèvre, Compt. rend. 112, 727; Joh. Pinnow, diese Berichte 31, 2987; P. Friedländer, Monatsh. 19, 633.

²⁾ Monatsh. 19, 635.

geringer Mengen schwer löslicher Substanz; nach dem Auftreten dieser wäre das Oel nicht völlig rein gewesen: Feine, hellgelbe Prismen, neben Nadeln vom Schmp. $102-103.5^{\circ}$, die sich spielend in Aceton, leicht in heissem Alkohol und Aether lösen.

0.1497 g Sbst.: 23.35 ccm N (23° , 752.9 mm).

$C_8H_{10}N_2O_2$, $C_6H_3N_3O_7$. Ber. N 17.72. Gef. N 17.55.

Die Reduction mit Zinn und Salzsäure (11 g *o*-Nitrodimethylanilin, 22 g zerriebenes Zinn, 80 ccm rohe Salzsäure) lieferte unter den üblichen Cautelen *o*-Amidodimethylanilin, welches ebenso wie das entsprechende Toluidinderivat¹⁾ von dem nebenher entstandenen, chlorhaltigen Körper und dem *N*-Methylbenzimidazol durch Krystallisation des Chlorhydrates geschieden wird: Farbloses, nach Menthol riechendes, (wenn scharf getrocknet) recht haltbares Oel vom Sdp. 217.5° (uncorr.) bei 751.5 mm Druck. Das Oel erstarrt in flüssiger Luft zu einem unter -50° schmelzenden Glase.

0.2728 g Sbst.: 0.702 g CO_2 , 0.2199 g H_2O .

0.229 g Sbst.: 41 ccm N (21° , 770 mm).

$C_8H_{12}N_2$. Ber. C 70.53, H 8.82, N 20.59.

Gef. » 70.18, » 8.96, » 20.91.

Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung der Base kirschroth.

Das Chlorhydrat ist schon in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich, heisser Alkohol löst mässig, kalter schwer. Zur Umkrystallisation wurde die heiss gesättigte, wässrige Lösung mit dem $1\frac{1}{2}$ -fachen Volumen Alkohol versetzt; das Salz wurde mit Alkohol, dann mit Aether gewaschen: Weisse Prismen, die sich bald röthen und bei $184-186^{\circ}$ (uncorr.) unter Schwärzung und Aufschäumen schmelzen.

0.2274 g Sbst.: 0.3119 g AgCl.

$C_8H_{12}N_2 \cdot 2HCl$. Ber. HCl 34.93. Gef. HCl 34.89.

Reines Chlorhydrat wurden nur 5.55 g = 40 pCt. der Theorie gewonnen. Die aus den Mutterlaugen isolirte Base destillirte zwischen 218 und 250° (2.3 g); die zuletzt übergehenden Tropfen gaben ein in Salzsäure schwer lösliches Quecksilberdoppelsalz, eine Eigenschaft der Benzimidazole.

Das Pikrat, in alkoholischer Lösung dargestellt und aus Alkohol umkrystallisirt, bildet hochgelbe, lange, rhomboëdische Tafeln, die bei $138-140^{\circ}$ (uncorr.) unter starker Dunkelfärbung schmelzen.

0.2272 g Sbst.: 0.3806 g CO_2 , 0.0879 g H_2O .

$C_8H_{12}N_2$, $C_6H_3N_3O_7$. Ber. C 46.03, H 4.11.

Gef. » 45.69, » 4.30.

o-Acetylamidodimethylanilin wird erhalten durch Zugabe von Essigsäureanhydrid zur Eisessiglösung der Base, Füllen mit

¹⁾ Diese Berichte 28, 3042.

Ammoniak, Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren der lufttrocknen Substanz aus Ligoïn: Weisse, feine, lanzettförmige Nadeln vom Schmp. $72-73^{\circ}$, die sich leicht in heissem, mässig in kaltem Ligoïn lösen.

0.2112 g Sbst.: 29.4 ccm N (23° , 752 mm).

$C_{10}H_{14}N_2O$. Ber. N 15.73. Gef. N 15.51.

Durch halbstündiges Erhitzen des Acetylderivates mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid auf 160° entsteht *N*- α -Dimethylbenzimidazol, wie Schmelzpunkt, Krystallform, Löslichkeitsverhältnisse, Geruch beim Erwärmen und die Bildung eines schwer löslichen Quecksilberdoppelsalzes zeigten.

252. Felix B. Ahrens: Ueber Staphisagroïn und Staphisagroïdin.

(Berichtigung.)

[Aus dem landw.-techn. Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 13. Juni.)

In meiner Mittheilung im letzten Hefte der Berichte über den obengenannten Gegenstand sind leider durch einen für eine rechtzeitige Correctur zu spät entdeckten Rechenfehler die Formeln für das Staphisagroïn und seine Salze unzutreffend aufgeführt worden. Das Staphisagroïn hat die Zusammensetzung $C_{40}H_{46}N_2O_7$ ¹⁾.

$C_{40}H_{46}N_2O_7$. Ber. C 72.07, H 6.9, N 4.2.
Gef. » 72.00, 71.55, 71.50, » 6.8, 7.04, 6.8, » 4.3.

Für das Pikrat:

$C_{40}H_{46}N_2O_7 \cdot 2 [C_6H_2(NO_2)_3OH]$. Ber. C 55.5, H 4.62.
Gef. » 55.09, » 5.04.

Für das Platindoppelsalz:

$C_{40}H_{46}N_2O_7 \cdot 2 HCl \cdot Pt Cl_4 + 7 H_2O$. Ber. H_2O 10.4.
Gef. » 10.56, 9.9.

$C_{40}H_{46}N_2O_7 \cdot 2 HCl \cdot Pt Cl_4$. Ber. C 44.62, H 4.46, N 2.6, Pt 18.1.
Gef. » 45.05, » 4.43, » 2.48, » 17.97.

$C_{40}H_{46}N_2O_7 \cdot 2 HCl \cdot Pt Cl_4 + 3 H_2O$. Ber. C 42.4, H 4.78, H_2O 4.78.
Gef. » 41.94, 41.5, » 4.83, 4.7, » 5.14.

Für das Golddoppelsalz:

$C_{40}H_{46}N_2O_7 \cdot 2 HCl \cdot 2 Au Cl_3$. Ber. Au 29.3. Gef. Au 28.8.

¹⁾ Die analytischen Beläge sind aus der vorigen Mittheilung zu ersehen.