

Cumaran bezeichnen; unsere Verbindung heisst demnach Dihydro-methylcumaran.

50 g Methylidihydrocumaron werden in 500 ccm Alkohol gelöst, dazu 150 g Zinkstaub und 200 ccm rauchende Salzsäure gegeben und das Ganze 24 Stunden am Rückflusskühler im Sieden erhalten.

Die Reductionsmasse wird vom unangegriffenen Zink abgegossen, alkalisch gemacht und das in Alkali unlösliche Oel mit Wasserdampf abgetrieben. In der alkalischen Flüssigkeit bleibt unverändertes Ausgangsmaterial zurück, welches durch Ansäuern, Ausäthern und weitere Behandlung mit Zinkstaub und Salzsäure vollends in Cumaran übergeführt wird. Die mit Wasserdampf übertriebene Flüssigkeit wird ausgeäthert und nach dem Verdunsten des Aethers fractionirt. Sdp. 223—226° bei 762 mm Barom. Ausbeute gut.

Der Körper ist ein wasserhelles, stark lichtbrechendes Liquidum, von angenehmem cumarinartigen Geruch, in allen Lösungsmitteln leicht, auch in heissem Wasser löslich, und liefert mit conc. Schwefelsäure eine schön rothe Färbung. Analyse des zwei und dreimal destillirten Oeles, Fractionen 224—225°.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{12}O$ .

Procente: C 81.08, H 8.10.

Gef. » » 80.29, 80.90, » 8.73, 8.65.

Nebenher wurde noch eine in Alkali unlösliche, aber viel schwerer mit Wasserdampf flüchtige, krystallinische Substanz in geringer Menge beobachtet.

Wir beabsichtigen die Untersuchung fortzusetzen und auch auf das Condensationsproduct von Salicylaldehyd mit Acetaldehyd, welches Tiemann und Kees<sup>1)</sup> schon beschrieben haben, weiterhin Benzophenon u. a. m. auszudehnen.

#### 108. C. D. Harries und E. Klamt: Methanhydrazomethan.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 15. März.)

Der Eine von uns hat vor einiger Zeit über das Aethanhydrazo-äthan<sup>2)</sup> berichtet. Zur Darstellung des Methanhydrazomethan diente uns als Ausgangsmaterial wieder das Bleidiformylhydrazin, diesmal verwendeten wir aber zur Fällung des Dinatriumdiformylhydrazins nicht basische, sondern neutrale Bleiacetatlösung, da es sich herausstellte, dass die mit den beiden Fällungsmitteln gewonnenen Salze die

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 1964.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 2276.

gleiche Zusammensetzung haben. Das aus der eiskalt gehaltenen Dinatriumdiformylhydrazinlösung mit neutralem Bleiacetat erhaltene Salz ist ebenfalls weiss, amorph, unlöslich in heissem Wasser und reducirt Fehling'sche Lösung beim Erwärmen stark. Analyse der bei 105° getrockneten Substanz.

Analyse: Ber. für  $C_2H_2N_2O_2Pb$ .

Procente: N 9.55, Pb 70.64.

Gef. » » 8.55, » 70.45.

#### Methanhydrazomethan, $CH_3NH \cdot NHCH_3$ .

Das Bleisalz wird wieder, nach Angabe der vorigen Abhandlung, gut getrocknet, fein zerrieben, mit dem gleichen Gewicht an getrocknetem grobem Seesand und etwas Magnesiumoxyd gut vermischt und je 60 g dieser Mischung mit 80 g Jodmethyl im Einschlussrohr 24 Stunden auf 120° erhitzt. Beim Oeffnen entweicht unter Druck ein brennbares Gasgemisch. Das Reactionsproduct ist intensiv gelb und stellenweise grünlich gefärbt. Durch Ausäthern desselben kann ein braunes Oel isolirt werden, welches jedenfalls das Diformylmethanhydrazomethan ist, es lässt sich aber in analysenreinem Zustande nicht erhalten. Es wurde nun die gesammte Reactionsmasse direct mit mehreren Litern Wasser ausgekocht und das Filtrat im Vacuum bis zur Syrupconsistenz eingedampft. Der zurückbleibende Syrup wurde mit concentrirtem Kalihydrat emulgirt und darauf gepulvertes Kaliumhydroxyd eingetragen. Bei der Destillation dieser Mischung geht eine wässrige Lösung des Methanhydrazomethans über. Dieselbe wird mit Stangenkali entwässert, die Base abgehoben und für sich destillirt. Die Rohbase siedet, mehrere Mal mit Baryumoxyd getrocknet, von 50—60°, raucht stark an der Luft, besitzt einen widerwärtigen Amingeruch und ist eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Dieselbe reducirt Fehling'sche Lösung in der Kälte und zeigt fast dieselben Eigenschaften wie das Methylhydrazin<sup>1)</sup>. Die Analyse dieser Rohbase ergab noch keine befriedigenden Resultate.

Die Methylierung des Bleidiformylhydrazins vollzieht sich viel besser als die Aethylierung, bei welcher sich stets Aethylhydrazin und eine andere hochsiedende Base unter den Reactionsproducten vorfinden. Ausserdem sind die Derivate der Methylreihe viel schöner als in der Aethylreihe krystallisirt. In Kältemischung werden aus der Rohbase des Methanhydrazomethans durch Säuren die Salze im analysenreinen Zustande gefällt.

Das Sulfat wird aus der Base durch Zusatz von 40 pCt. Schwefelsäure erhalten. Es krystallisirt in schönen weissen Tafeln, welche mit Alkohol gewaschen und auch daraus umkrystallisirt

<sup>1)</sup> v. Brüning, Ann. d. Chem. 253, 9.

werden können, da sie in demselben schwer löslich sind, an der Luft zerfliessen sie leicht.

Analyse der im Vacuumexsiccator getr. Subst.

Analyse: Ber. für  $(\text{CH}_3\text{NH})_2\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Procente: S 20.25.

Gef. » » 20.19.

Das Chlorhydrat wird aus der Base durch Zusatz von rauchender Salzsäure gewonnen. Es krystallisirt in schönen weissen, ebenfalls an der Luft zerfliesslichen Blättern.

Analyse der im Vacuumexsiccator getr. Subst.

Analyse: Ber. für  $(\text{CH}_3\text{NH})_2 \cdot 2 \text{HCl}$ .

Procente: Cl 53.38.

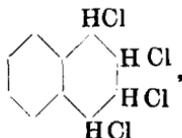
Gef. » » 53.25.

Wir stellten auch auf dieselbe Weise durch alkoholische Pikrinsäurelösung ein pikrinsaures Salz, dann ein Chloroplatinat, nach der Baumann-Schotten'schen Methode einen in Alkali unlöslichen Benzoylkörper und mittels Phenylsenföls ein schön krystallisirendes Thiosemicarbazid dar.

### 109. D. Helbig: Ueber die Oxydation des Tetrachlornaphtalins.

(Eingegangen am 14. März.)

Die interessanten Arbeiten von Bamberger über alicyclische und aromatische Hydrirung des Naphtalinkernes führten mich zu Versuchen mit dem Naphtalintetrachlorid,



welches als ein vierfach im hydrirten Kerne substituirtes Tetrahydronaphtalin aufzufassen ist.

Das Chlornaphtalin wurde nach der Methode von Fischer<sup>1)</sup> bereitet und wiederholt aus Benzol und Chloroform auskrystallisirt. Es hatte den Schmp. 182°, wie er von Faust und Saame angegeben wird.

Es wurden drei Oxydationsmittel angewandt: Salpetersäure, Chromsäure und Kaliumpermanganat.

#### Oxydation mit Salpetersäure.

100 g an der Luft getrocknetes Tetrachlornaphtalin werden in einem Literkolben mit 600 ccm Salpetersäure ( $d = 1.45$ ) zusammen-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 11, 735.