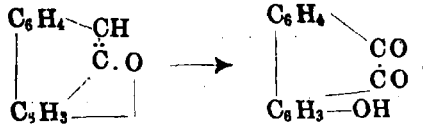


Von den drei früher¹⁾ für den dem Morphenol zu Grunde liegenden Körper gegebenen Formeln entspricht nur eine einzige, nämlich die mit III bezeichnete, den gefundenen Thatsachen. Der Uebergang des Morphenols in das Oxychinon lässt sich damit wie folgt andeuten:



Durch Anhydridisirung des Methylmorpholhydroxyls und des alkoholischen Hydroxyls des Methylmorphimethins scheint das Brückensauerstoffatom des Morphenols sich gebildet zu haben. — Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Strassburg i. E., Privatlaboratorium.

9. C. Harries und T. Haga: Ueber die Methylierung des Hydrazinhydrats.

[Aus dem I. chem. Universitätslaboratorium zu Berlin.]

(Eingegangen am 7. Januar; vorgetr. in der Sitzung von Hrn. C. Harries.)

In einer Abhandlung v. Rothenburg's²⁾ »Ueber die Einwirkung von organischen Halogenverbindungen auf Hydrazinhydrat« findet sich auch eine Mittheilung über das Verhalten von Jodmethyl zu Hydrazinhydrat. Es wird darin berichtet, dass Jodmethyl durch Hydrazin selbst in verdünnter alkoholischer Lösung unter starker Reaction zu einem Kohlenwasserstoff, der nach Aethylen riecht, und Jodwasserstoff reducirt wird. E. Fischer³⁾ hat gezeigt, dass harnsaures Kalium in wässriger Lösung beim Schütteln mit Jodmethyl in der Kälte successive methyliert werden kann. Da diese Reaction sehr glatt vor sich geht, behandelten wir das Hydrazinhydrat unter ähnlichen Bedingungen mit Jodmethyl und fanden, dass hierbei keine Reduction stattfindet, sondern Methylderivate des Hydrazins entstehen.

Zunächst erscheint die Einwirkung von Jodmethyl auf Hydrazinhydrat sehr complicirt zu verlaufen, da sich nach der Theorie neben Hydrazinhydrojodid die Bildung von mindestens sechserlei Producten, wie Methylhydrazin, zwei Dimethylhydrazinen, Trimethylhydrazin, Trimethyl- und Hexamethyl-Azoniumjodid voraussehen lassen. Folgende

¹⁾ Diese Berichte 30, 2439.

²⁾ Diese Berichte 26, 866.

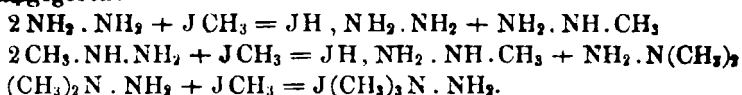
³⁾ D. R.-P. No. 91811.

Beobachtung zeigt aber, dass dieser Process einfacherer Natur ist und dass das Jodmethyl nur mit einer Amidogruppe des Hydrazins reagirt.

I. Einwirkung von Methyljodid auf Hydrazinhydrat bei Gegenwart von Kalilauge.

Schüttelt man das Hydrazinhydrat mit Jodmethyl in der Kälte, so verschwindet dasselbe nach kurzer Zeit, zersetzt man dann die entstandenen Jodhydrate durch Kalilauge und behandelt weiter mit Jodmethyl, so führt man zum Schluss alles Hydrazinhydrat fast quantitativ in Trimethylazoniumjodid über. Hieraus geht hervor, dass als Zwischenproducte dieser Reaction nur Hydrazinjodhydrat, Methylhydrazin und *as*-Dimethylhydrazin, nicht aber symmetrisches Dimethylhydrazin und Trimethylhydrazin auftreten können, da man in letzterem Falle auch Hexamethylazoniumjodid finden müsste.

Die Stufenfolge der Methylierung wird durch folgende Gleichung wiedergegeben:



20 g Hydrazinsulfat werden mit 50 g Wasser überschichtet und dazu 2 Moleküle (17.3 g) titrirtes Kalihydrat, ebenfalls in 50 g Wasser gelöst, gegeben. Das Kaliumsulfat lässt man ausfrieren, saugt es ordentlich ab, und wäscht es mit wenig kaltem Wasser. Diese Lösung von freiem Hydrazinhydrat wird nun mit ca. 80 g Jodmethyl und 20 g Kali, in 50 g Wasser, solange in der Kälte auf der Schüttelmaschine bewegt, bis das Jodmethyl zum grossen Theil verschwunden ist. Eine Probe der Flüssigkeit reducirt dann nicht mehr Fehling'sche Lösung und die Reaction ist neutral. Hierzu sind 5–6 Stunden erforderlich. Die farblose Mischung wird eingedampft. Der krystallinische Rückstand besteht nur aus Trimethylazoniumjodid und Jodkalium. Erstere Substanz ist viel weniger in Wasser als Jodkalium löslich, und man kann durch Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel das Azoniumjodid ohne grosse Mühe rein erhalten. Man gewinnt so leicht 22 g oder 70 pCt. der Theorie, und die Ausbeute kann durch wiederholtes Eindampfen der Mutterlauge und Umkrystallisiren des Rückstandes bis auf 80 oder 90 pCt. erhöht werden. Das Trimethylazoniumjodid ist in Alkohol und Amylalkohol beim Kochen etwas löslich, es krystallisirt in schönen gefiederten Blättern, sehr ähnlich wie Salmiak, und zersetzt sich unter Schmelzen gegen 235°.

Analyse der bei 105° getrockneten Substanz:

0.2035 g Sbst.: 0.1315 g CO₂, 0.1005 g H₂O.

0.2766 g Sbst.: 0.3214 g Ag.J.

C₃H₁₁N₂J. Ber. C 17.82, H 5.45, N 13.86, J 62.87.

Gef. » 17.62, » 5.49, » 13.69, » 62.78.

Trimethylazoniumchlorid, $\text{Cl}(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{NH}_2$. Diese Verbindung wird erhalten durch Digeriren einer wässrigen Lösung des Trimethylazoniumjodids mit überschüssigem Silberchlorid. Nach dem Verdampfen des Wassers im Vacuum hinterbleibt eine hygroskopische weisse Masse.

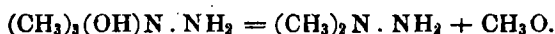
Analyse der bei 105° getrockneten Substanz:

0.435 g Sbst.: 0.5644 g AgCl.

$(\text{CH}_3)_3\text{N}_2\text{H}_2\text{Cl}$. Ber. Cl 32.13. Gef. Cl 32.07.

Trimethylazoniumhydroxyd, $\text{OH}(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{NH}_2$. Behandelt man eine wässrige Lösung des Azoniumjodids mit Silberoxyd und dampft nachher im Vacuum ein, so gewinnt man einen dicken Syrup, der nach längerem Stehen im Vacuumexsiccator zu einer weissen strahligen Masse erstarrt, die stark alkalisch reagirt, begierig Kohlensäure anzieht und Fehling'sche Flüssigkeit nicht reducirt.

Trockne Destillation des Trimethylazoniumhydroxyds. Analog der von A. W. v. Hofmann untersuchten Zerlegung des Tetramethylammoniumhydroxyds bei der trocknen Destillation, sollte das Trimethylazoniumhydroxyd dabei in *as*-Dimethylhydrazin und Methylalkohol zerfallen.



Wir unterwarfen aus 70 g Trimethylazoniumjodid bereitetes Trimethylazoniumhydroxyd im Vacuum bei 150 mm Druck der trocknen Destillation, indem noch die aus der stark gekühlten Vorlage abziehenden Gase durch eine mit verdünnter Salzsäure beschickte Waschflasche geleitet wurden. Das Gewicht des Destillates in der Vorlage betrug 12 g; in demselben war neben *as*-Dimethylhydrazin reichlich Dimethylamin und eine die Augen ausserordentlich stark angreifende Substanz enthalten, welch' letztere wir bisher nicht isolirt haben. Aus diesen 12 g konnten ca. 4 g *as*-Dimethylhydrazin durch Eintragen von festem Aetzkali als farbloses Liquidum abgeschieden werden, welches die bekannten von Renouf¹⁾ beschriebenen Eigenschaften zeigte. Diese Menge entspricht etwa einer Ausbeute von 20 pCt. der Theorie. In der Salzsäure der Vorlage befand sich neben Dimethylamin viel Salmiak. Hieraus geht hervor, dass die Zerlegung des Trimethylazoniumhydroxyds durch die Hitze nicht glatt verläuft. Trotzdem glauben wir, dass dieses Verfahren der Darstellung von *as*-Dimethylhydrazin, bei Bedarf von kleineren Mengen, vor dem von Renouf beschriebenen, aus Nitrosodimethylamin, den Vorzug verdient.

Zur weiteren Charakterisirung führten wir das *as*-Dimethylhydrazin in das Oxalat über und bemerkten bei dieser Gelegenheit, dass sich zur Isolirung, namentlich von kleinen Mengen der fetten

¹⁾ Diese Berichte 13, 2171.

Hydrasine, diese Oxalate gut eignen, da man sie quantitativ erhält, und sie nicht hygroskopisch wie die Sulfate und Chlorhydrate sind.

Das Dimethylhydrazinoxalat, $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{NH}_2(\text{COOH})_2$. Dieses Salz wird gewonnen durch Versetzen einer absolut ätherischen Lösung der Base mit einer ebensolchen von wasserfreier Oxalsäure. Das Oxalat fällt quantitativ als weisser Niederschlag aus, der zunächst, wenn noch nicht ganz rein, leicht von absolutem Alkohol aufgenommen wird, nach mehrfachem Umkrystallisiren daraus aber schwerer löslich wird. 1 g lösen sich in ca. 45 Theilen bei Siedehitze. Es krystallisirt in dünnen langen Platten und schmilzt constant bei 142—143°.

Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz:

I. 0.1375 g Subst.: 0.1603 g CO_2 , 0.0854 g H_2O .

II. 0.1893 g Subst.: 0.2229 g CO_2 , 0.1184 g H_2O .

III. 0.1904 g Subst.: 30.9 ccm N (21.5°, 767.5 mm).

$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$. Ber. C 32.00, H 6.67, N 18.67.

Gef. » I. 31.91, II. 32.11, » I. 6.90, II. 6.94, » 18.62.

Analyse II und III stammen von einem Präparat, welches wir bei der directen Methylierung des Hydrazinhydrats erhalten haben.

Das Dimethylamin wiesen wir als Phenyl dimethylthiocarbamid nach, welches die von Dixon¹⁾ und Billeter²⁾ beschriebenen Eigenschaften besass.

Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz:

0.1094 g Subst.: 15.2 ccm N (22°, 759 mm).

0.2700 g Subst.: 0.398 g BaSO_4 .

$\text{C}_3\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}$. Ber. N 15.15, S 17.78.

Gef. » 15.72, » 18.14.

Verhalten des Trimethylazoniumhydroxyds gegen Jodmethyl.

Eine wässrige Lösung des Trimethylazoniumhydroxyds wurde mit überschüssigem Jodmethyl und Kalilauge solange geschüttelt, bis das Jodmethyl verschwunden war. Darnach wurde eingedampft und der Rückstand aus Wasser unkrystallisirt. Es zeigte sich, dass das Trimethylazoniumhydroxyd fast quantitativ in Trimethylazoniumjodid zurückverwandelt war.

0.2554 g Subst., bei 105° getrocknet, gaben 0.2974 g AgJ.

$\text{C}_3\text{H}_{11}\text{N}_3\text{J}$. Ber. J 62.87. Gef. 62.92.

Verhalten des Trimethylazoniumjodids gegen Jodmethyl.

Das Trimethylazoniumjodid wird durch Jodmethyl beim Erwärmen in methylalkoholischer Lösung bis 110° fast kaum verändert. Bei 6-stündigem Erhitzen im Rohr auf 125—130° findet ein Redactions-

¹⁾ J. Soc. 61, 530.

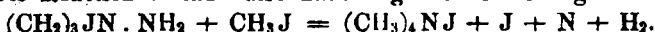
²⁾ Diese Berichte 26, 1685.

process statt. Wird das Rohr geöffnet, so entweicht unter starkem Druck ein brennbares Gasgemisch. Die braune Flüssigkeit wurde eingedampft. Der Rückstand, aus Wasser umkrystallisirt, erwies sich nach Krystallform und Eigenschaften als Tetramethylammoniumjodid.

0.2197 g Subst., bei 105° getrocknet, gaben 0.2561 g AgJ.

$(\text{CH}_3)_4\text{NJ}$. Ber. J 63.18. Gef. 62.98.

Die Reaction verläuft also nach folgender Gleichung:



II. Einwirkung von Methyljodid auf Hydrazinhydrat.

(Ohne Kalilauge.)

Wir haben diese Reaction unter dreierlei Gesichtspunkten verfolgt:

A. Verhalten von einem Ueberschuss von Hydrazinhydrat gegen Methyljodid (2:1). Eine Lösung von Hydrazinhydrat (2 Mol.) in 350 g Wasser, aus 100 g Sulfat bereitet, wird unter guter Kühlung mit 55 g Jodmethyl (1 Mol.) geschüttelt. Nach 9 Stunden ist das Methyljodid vollständig verschwunden; die Reaction der Flüssigkeit aber noch stark alkalisch. Es wird nun mit verdünnter entfärbter Jodwasserstoffsäure angesäuert und im Vacuum zur Trockne eingedampft. Der Rückstand, welcher grössere Mengen Hydrazinjodhydrat enthält, wird 3 Mal mit heissem absolutem Alkohol ausgezogen. Nach dem Abdampfen des Alkohols im Vacuum hinterbleibt ein Syrup, welcher nur noch sehr kleine Mengen von Hydrazinhydrojodid enthält. Dieser Syrup besteht aus den Jodhydraten von Methylhydrazin und asymmetrischem Dimethylhydrazin. Die Basen werden durch wenig starke Natronlauge in Freiheit gesetzt und über Baryumoxyd destillirt. Das Destillat wird in absolutem Aether aufgenommen und mit einer Auflösung von wasserfreier Oxalsäure in absolutem Aether gefällt. Ausbeute an Roh-Oxalat ca. 12 g. Die Oxalate von Methyl- und asymmetrischem Dimethyl-Hydrazin können sehr leicht durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol getrennt werden, in welchem ersteres sehr schwer, letzteres in rohem Zustande leicht löslich ist. *as*-Dimethylhydrazinoxalat sind darin höchstens 1.5 g enthalten. Die Analyse des asymmetrischen Dimethylhydrazinoxalats haben wir bereits oben angegeben. Bildung von Dimethylazoniumjodid wurde bei dieser Reaction nicht beobachtet.

B. Verhalten von 2 Mol. Hydrazinhydrat gegen 1.5 Mol. Jodmethyl. Eine Lösung von Hydrazinhydrat in 650 g Wasser, aus 200 g Sulfat bereitet, wird mit 110 g Methyljodid unter guter Kühlung 9 Stunden geschüttelt, darnach werden weitere 53 g Methyljodid zugefügt, welche nach 2 1/2 Stunden wiederum verschwinden. Die Reaction bleibt alkalisch. Aus der Reactionsmasse wird zunächst durch die berechnete Menge Chlorsilber alles Jod herausgeschafft; jeder Ueberschuss von Chlorsilber muss vermieden werden, weil sonst in der alkalischen

Flüssigkeit sofort Reduction stattfindet. Hinterher wird mit Salzsäure angesäuert und im Vacuum eingedampft. Zunächst scheiden sich grosse Mengen Hydrazinchlorhydrat ab. Aus dem öligen Rückstand werden durch Alkohol etwa 25 g rohes Methylhydrazinchlorhydrat gefällt, welches wir als solches durch Ueberführung in die Dibenzoylverbindung ¹⁾ vom Schmp. 143° charakterisirt haben.

Nach dem Abdampfen der alkoholischen Mutterlauge kann noch eine beträchtliche Menge eines öligen Gemisches von Chlorhydraten des Methylhydrazins und asymmetrischen Dimethylhydrazins erhalten werden. Aus demselben wurden die Basen wieder in Freiheit gesetzt und in die Oxalate übergeführt. Die Ausbente hieran betrug noch 11 g Roh-Oxalat. Auch hier scheint sich wenig Azoniumsalz zu bilden.

C. Verhalten von einem Ueberschuss von Jodmethyl gegen Hydrazinhydrat. Eine Lösung von Hydrazinhydrat (1 Mol.) in 500 ccm Wasser, aus 100 g Sulfat bereitet, wurde mit 165 g Methyljodid (3 Mol.) unter guter Kühlung geschüttelt. Nach 50 Stdn. war die Reaction neutral, aber noch ca. 40 g ($\frac{3}{4}$ Mol.) Jodmethyl unverbraucht. Die Flüssigkeit wurde mit einem Tropfen rauchender Jodwasserstoffsäure angesäuert und im Vacuum eingeengt. Der Hauptbestandtheil war dieses Mal, neben Hydrazinhydrojodid, Trimethylazoniumjodid, welches sich in reichlichen Quantitäten abschied. Aus der concentrirten Mutterlauge wurden ca. 3 g freies Roh-Methylhydrazin erhalten, welches, in Oxalat übergeführt, ca. 6 g Roh-Methylhydrazinoxalat lieferte.

Ueber einige Verbindungen des Methylhydrazins.

Methylhydrazinoxalat. Das schon besprochene Oxalat des Methylhydrazins krystallisirt aus verdünntem Alkohol (2 Vol. absolutem Alkohol und 1 Vol. Wasser) in schönen feinen Nadeln, welche bei 166° schmelzen. Von absolutem Alkohol wird es fast gar nicht, von Wasser aber leicht aufgenommen. Das Salz reagirt sauer auf Lakmus und reducirt Fehling'sche Lösung in der Kälte. Es hat keine normale Zusammensetzung; wir glauben aus den Analysen auf das Verhältniss von 8 Methylhydrazin zu 7 Oxalsäure schliessen zu dürfen.

0.2003 g Subst., im Vacuumexsiccator getrocknet: 0.1119 g H₂O, 0.192 g CO₂.
I. 0.2128 g Subst.: 41.8 ccm (23°, 762 ccm), II. 0.2003 g : 40.1 ccm N (22.5°, 758 ccm).

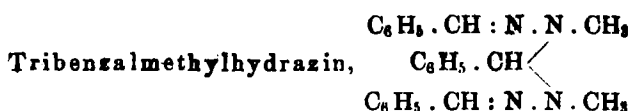
(CH₃.NH.NH₂)₈(H₂C₂O₄)₇. Ber. C 26.45, H 6.21, N 22.44.

Gef. » 26.14, » 6.21, » I. 22.20, II. 22.56.

Methylhydrazin und Benzaldehyd.

Methylhydrazin giebt mit Benzaldehyd zwei verschiedene Condensationsproducte, je nachdem man mit einem Ueberschuss von Benzaldehyd oder der berechneten Menge (1 Mol. : 1 Mol.) arbeitet:

¹⁾ v. Brüning, Ann. d. Chem: 253, 9.



12 g Monomethylhydrazinoxalat werden mit Salzsäure zersetzt, eingedampft, die Oxalsäure ausgeäthert, der Rückstand mit Natriumcarbonat in 300 ccm Wasser neutralisirt und dazu 14.3 g (3 Mol. : 2 Mol.) Benzaldehyd gegeben. Das Tribenzalproduct scheidet sich beim Durchschütteln als feste Masse ab. Die Ausbeute beträgt 12.5 g. Dasselbe wird aus siedendem Petroläther (1 g wird von 11–12 ccm davon aufgenommen) in feinen weissen Nadeln gewonnen und schmilzt bei 109°. Der Körper zersetzt sich sehr leicht beim Umkrystallisiren unter Abspaltung von Benzaldehyd. Er ist nicht in Wasser, aber sehr leicht in Alkohol und Aether löslich. Fehling'sche Flüssigkeit wird nicht reducirt. Verdünnte Salzsäure spaltet bei geringem Erwärmen sofort in die Componenten.

0.1217 g Sbst. : 0.3453 g CO₂, 0.0796 g H₂O. — 0.1302 g Sbst. : 0.3695 g CO₂, 0.079 g H₂O — 0.1205 g Sbst. : 16 ccm N (16.5°, 770 ccm) — 0.127 g Sbst. : 0.0755 g H₂O.

C₇₃H₂₄N₄. Ber. C 77.53, H 6.74, N 15.73.
Gef. » 77.38, 77.40, » 7.27, 6.71, 6.61, » 15.67.

Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult-Beckmann: 0.4374 g Sbst. in 30.2 g Benzol gaben 0.21° Depression.

C₇₃H₂₄N₄. Ber. 356. Gef. 344.8.

Normales Benzalmethylhydrazin, C₆H₅.CH = N.NH.CH₃. Dieser Körper wurde neben dem zuerst beschriebenen erhalten, als eine wässrige Lösung von Methylhydrazin mit der für ein Molekül berechneten Menge Benzaldehyd versetzt wurde. Die Substanz ist viel schwerer in Petroläther löslich, als die Tribenzalverbindung und kann deshalb leicht isolirt werden. Sie krystallisirt aus Alkohol in dicken Platten vom Schmp. 179°.

0.1248 g Sbst. : 24 ccm N (24°, 753 mm).

C₈H₁₀N₂. Ber. N 20.89. Gef. 21.36.

III. Einwirkung von Methyljodid auf Dikaliumdiformylhydrazin in wässriger Lösung in der Kälte.

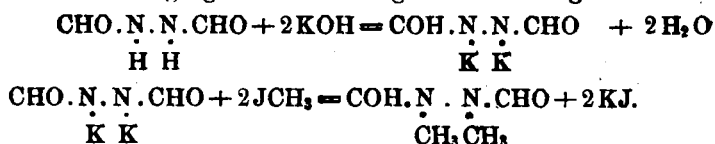
Vor einigen Jahren hat der Eine¹⁾ von uns aus Bleidiformylhydrazin und Aethyljodid das symmetrische Diäthylhydrazin und später in Gemeinschaft mit E. Klamt²⁾ in analoger Weise das symmetrische Dimethylhydrazin (Methanhydrazomethan) dargestellt.

Als sich ergeben hatte, dass Hydrazinhydrat in wässriger Lösung mit Jodmethyl reagirt, versuchten wir das Diformylhydrazin zu methyliren, indem wir dasselbe in der genau auf 2 Mol. berechneten

¹⁾ Diese Berichte 27, 2276.

²⁾ Diese Berichte 28, 503.

Menge Kalilauge lösten und mit 2 Mol. Methyljodid in der Kälte schüttelten. Der Vorgang sollte nach folgender Gleichung stattfinden:



Bei genauerer Untersuchung stellte sich aber heraus, dass diese Reaction durchaus nicht so glatt verläuft, indem das Diformylhydrazin bei der Einwirkung des Methyljodids zunächst zum grössten Theil in Ameisensaures Kali und Hydrazin gespalten wird, wodurch natürlich auch die Bildung anderer Methylderivate des Hydrazins ermöglicht wird. Thatsächlich konnte aber unter den Reactionsproducten symmetrisches Dimethylhydrazin nachgewiesen werden.

Wir haben nun folgendes Verfahren benutzt, um das Dimethyldiformylhydrazin zu isoliren. Dasselbe ist in der Kälte beständig gegen Kalilauge. Eingangs ist gezeigt worden, dass Hydrazinhydrat respective Methyl- und unsymmetrisches Dimethyl-Hydrazin, mit einem Ueberschuss von Kalilauge und Jodmethyl behandelt, fast quantitativ das schwerlösliche Trimethylazoniumjodid liefern. Wir führten also Diformylhydrazin zunächst in wässriger Lösung in das Dikaliumsalz über und schüttelten mit 2 Mol. Jodmethyl; darauf versetzten wir die Mischung mit mehr Kalilauge und Jodmethyl und schüttelten so lange, bis letzteres nicht mehr absorhirt wurde. Es waren jetzt ausser dem Diformyldimethylhydrazin alle anderen Hydrazinderivate in Trimethylazoniumjodid übergeführt worden.

1 Mol. (46.7 g) Diformylhydrazin und 2 Mol. (48.39 g) titrirtes Kaliumhydroxyd werden in 400 g Wasser unter starker Kühlung gelöst und mit 122 g Methyljodid, ebenfalls unter guter Kühlung, geschüttelt. Nach 10 Stunden ist die Hauptmenge des Methyljodids verbraucht. Darauf werden 10 g Kaliumhydroxyd, in wenig Wasser, und 63 g Methyljodid zugegeben. Nach 10-stündigem Schütteln wird das Methyljodid nicht mehr absorhirt und die Reaction ist neutral. Die Flüssigkeit wird im Vacuum vollständig eingedampft. Trimethylazoniumjodid und Jodkalium können durch Waschen mit absolutem Alkohol entfernt werden. Die alkoholischen Laugen werden im Vacuum eingedampft, der Rückstand wird abermals mit Alkohol behandelt und diese Manipulation zur vollständigen Entfernung des Jodkaliums dreibis vier-mal wiederholt. Schliesslich bleibt ein gelber Syrup, das Diformyldimethylhydrazin, zurück, der nur noch Spuren von Jod enthält, welches man durch Behandlung mit etwas Silberchlorid herausschafft. Darauf wird die Substanz zur Abspaltung der Formylgruppen mit rauchender Salzsäure sechs Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und schliesslich das Ganze zur Syrupconsistenz im Vacuum eingedampft.

Die Base, mit Natronlauge in Freiheit gesetzt und über Baryumoxyd destillirt, siedet bei 50—65°. Die Ausbeute betrug ca. 2 g. Nebenher trat reichlich Methylamin auf, welches von einem Zerfall des symmetrischen Dimethylhydrazins herrührt.

sym. Dimethylhydrazinoxalat, $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3 (\text{COOH})_2$. Zur Charakterisirung wurde das Roh-Hydrazin in das Oxalat verwandelt; dasselbe krystallisirt aus absolutem Alkohol in schönen platten Säulen, von dem ca. 60 g 1 g bei Siedehitze lösen. Der Schmelzpunkt liegt bei 132°. Das Salz reducirt Fehling'sche Flüssigkeit beim Erwärmen.

0.125 g Subst.: 0.1466 CO_2 , 0.0763 H_2O .

0.2461 g Subst.: 0.2862 g CO_2 , 0.1472 g H_2O .

0.1764 g Subst.: 28.8 ccm N (16°, 763 mm).

$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$. Ber. 32.00, H 6.67, N 18.67.

Gef. 31.98, 31.72, » 6.78, 6.65, » 19.11.

Dieses Verfahren bedarf noch der Verbesserung, womit wir uns späterhin zu beschäftigen gedenken.

10. K. A. Hofmann und F. Küspert: Eine Methode zur maassanalytischen und gasometrischen Bestimmung von Hydroxylamin und Hydrazin.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 7. Januar.)

In letzter Zeit hat der Eine von uns eine Anzahl neuer Hydroxylamin- und Hydrazin-Verbindungen hergestellt und theilweise auch schon darüber berichtet¹⁾. Es machte sich das Bedürfniss geltend, Hydroxylamin und Hydrazin neben Ammoniak sicher bestimmen zu können.

Das zur Ermittlung von Hydroxylamin mehrfach mit Erfolg benutzte Verfahren von Thum²⁾ leidet an zwei Uebelständen. Zunächst ist beim Zurücktitriren des überschüssigen Permanganats mit alkalischer Arsenitlösung in der Siedehitze die den Endpunkt bezeichnende Grünfärbung wegen des angeschiedenen Mangandioxyds schwer zu erkennen. Ferner müssen die verwendete Natronlauge und das destillirte Wasser frei von allen organischen Verunreinigungen sein, da sonst zu viel Permanganat verbraucht wird.

¹⁾ cf. K. A. Hofmann: Ammoniakverbindung von Hydroxylaminuranat, Zeitschr. anorg. Chem. 15, 75, sowie K. A. Hofmann und E. C. Marburg, diese Berichte 30, 2019.

²⁾ Monatsh. für Chem. 14, 294—310.