

in Alkohol, warmem Wasser und siedendem Benzol, weniger leicht in Aether und sehr schwer in Gasolin. Aus der mit Salzsäure angesäuerten wässrigen Lösung wird durch Nitrit ein gelbes Oel gefällt, das sich durch die Liebermann'sche Probe¹⁾ als Nitrosamin erwies.

Analyse des Phenyldimethylsemicarbazids:

0.1618 g Sbst.: 33.8 ccm N (14°, 731 mm).

$C_9H_{13}ON_3$. Ber. N 23.46. Gef. N 23.63.

Bei der Einwirkung von Natronlauge auf das Phenyldimethylurazol entsteht neben dem genannten Semicarbazid noch in geringer Menge 1-Phenyl-2-methylurazol, das beim Ansäuern der mit Aether extrahirten Reactionsflüssigkeit (der obigen Gleichung entsprechend mit lebhafter Kohlensäureentwicklung verbunden) nach einiger Zeit in feinen Nadeln oder Blättchen ausgeschieden wird. Wie schon früher²⁾ beobachtet wurde, lässt sich diese Monomethylverbindung merkwürdiger Weise nur schwer oder garnicht weiter methylieren; auch bei einigen neuerdings angestellten Versuchen wurde die Substanz unverändert zurückerhalten.

252. M. Busch: Zur Kenntniss der Methylbestimmung nach Herzig und Meyer.

(Eingegangen am 16. April 1902.)

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

Herzig und Meyer³⁾ haben bekanntlich durch geeignete Modification der Zeisel'schen Methode der Methoxybestimmung auch die quantitative Bestimmung des an Stickstoff gebundenen Methyls ermöglicht. Auf Grund der Beobachtung, dass die Methoxygruppe in siedender Jodwasserstoffsäure verseift wird, während für die Abspaltung von an Stickstoff gebundenem Methyl Temperaturen von 200—300° erforderlich sind, haben die genannten Forscher dann gleichzeitig ein Verfahren für die Bestimmung von O-Methyl neben N-Methyl ausgearbeitet. Nach den Untersuchungen von Herzig und Meyer sollte sich mit Hilfe des Zeisel'schen Apparates natürlich auch qualitativ entscheiden lassen, ob eine Methylgruppe an Sauerstoff oder Stickstoff gebunden ist, indem nur im ersten Fall die Reaction

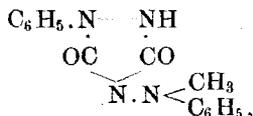
¹⁾ Die Nitrosamine derartiger Hydrazinderivate zeigen vielfach in Folge der reducirenden Wirkung des betreffenden Hydrazins die Farbreaction nicht direct, sondern diese tritt erst nach einiger Zeit in der Oberflächenschicht auf.

²⁾ Diese Berichte 34, 2333 [1901]; hier ist übrigens auf Zeile 15 von unten anstatt »Acyl« natürlich »Aryl« zu lesen.

³⁾ Wiener Monatsh. 15, 613; 16, 599.

auf Jodmethyl eintreten kann, und man hat die Methode ja auch wiederholt zu dem gedachten Zweck herangezogen. Durch die nachfolgenden Zeilen möchte ich jedoch darauf aufmerksam machen, dass man das Ergebniss derartiger Versuche mit einiger Vorsicht aufzunehmen hat.

Gelegentlich des Studiums verschiedener Methylurazole (vergl. die vorhergehende Mittheilung) machte ich nämlich die auffallende Beobachtung, dass 1-Phenyl-4-methylanilidourazol¹⁾,



das seiner Bildungsweise nach die Methylgruppe zweifellos am Stickstoff trägt, bei der Prüfung im Zeisel'schen Apparat eine annähernd quantitative Menge Jodsilber lieferte.

0.3583 g Sbst.: 0.247 g AgJ. — 0.3783 g Sbst.: 0.2703 g AgJ.

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_3$. Ber. CH_3 5.59. Gef. CH_3 4.41, 4.56.

Der Umstand, dass bei keinem anderen Methylurazol die Probe im Zeisel'schen Apparat ein positives Resultat gab²⁾, legte zunächst die Vermuthung nahe, dass vielleicht die Nachbarstellung des Benzolringes hier die losere Bindung des Methyls bedinge. Da jedoch weder Monomethyl- und Dimethyl-Anilin, noch *as.*-Methylphenylhydrazin in siedender Jodwasserstoffsäure ihr Methyl abgeben, so musste der Grund für das anormale Verhalten des Phenylmethylanilidourazols in der Art der Bindung des Hydrazincomplexes im Urazolring gesucht werden, d. h. die mit dem β -Stickstoff des Methylphenylhydrazins verbundenen Carbonyle konnten event. die Auflockerung der Methylgruppe hervorrufen. Die Richtigkeit dieser Annahme musste sich in einfacher Weise dadurch erproben lassen, dass man durch Einführung von Acylgruppen in das Methylphenylhydrazin ähnliche Verhältnisse im Molekül herstellte. In der That zeigte sich, dass bereits durch die Gegenwart einer Carbonylgruppe die Festigkeit der Bindung des Methyls derart abgenommen hat, dass die Abspaltung des Alkyls in siedender Jodwasserstoffsäure möglich ist. Der Versuch wurde mit dem Benzoylmethylphenylhydrazin ausgeführt.

0.2618 g Sbst.: 0.1428 g AgJ.

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{ON}_2$. Ber. CH_3 6.63. Gef. CH_3 3.73.

Wenn hierbei ein quantitatives Resultat nicht gewonnen wurde, so mag dies dem Umstand zuzuschreiben sein, dass unter dem Einfluss

¹⁾ Diese Berichte 34, 2316 [1901].

²⁾ Ausser den in der vorhergehenden Abhandlung angeführten Derivaten wurde noch das 1-Phenyl-4-diäthylaminourazol (Chem. Centralbl. 1901, I. 936) zur Prüfung herangezogen.

der Halogenwasserstoffsäure gleichzeitig eine partielle Verseifung der Benzoylverbindung erfolgt; das hierdurch regenerierte Methylphenylhydrazin wird aber, wie oben bemerkt, nicht weiter angegriffen.

Auch beim *symm.* Dibenzoylmethylphenylhydrazin, $C_6H_5 \cdot N(COC_6H_5) \cdot N(COC_6H_5) \cdot CH_3$, zeigt sich eine Beeinflussung der Bindung des Alphyls durch den Säurerest; die gefundene Menge Halogensilber war in diesem Falle allerdings eine sehr geringe¹⁾.

0.577 g Sbst.: 0.0327 g AgJ. — 0.3988 g Sbst.: 0.0287 g AgJ.

$C_{21}H_{18}N_2O_2$. Ber. CH_3 4.54. Gef. CH_3 0.36, 0.46.

Man könnte nun a priori annehmen, dass die Methylgruppe am leichtesten entfernbar sei, wenn sich der Säurerest neben Methyl und Aryl an dem gleichen Stickstoffatom befindet. Dies ist jedoch nicht der Fall, da bei derartigen Amiden sicherlich die Abspaltung des Säurerestes derjenigen des Alphyls quantitativ voraufgeht: Acetyl- wie Benzoyl-Methylamin liefern nicht die Spur Jodmethyl.

Hinsichtlich der Brauchbarkeit des Zeisel'schen Apparates für die Entscheidung zwischen Methoxyl und Methylimid ergibt sich aus Vorstehendem also, dass zwar bei negativem Ausfall der Probe die Abwesenheit von Methoxyl als bewiesen gelten kann, während im anderen Falle nicht ohne Weiteres ein eindeutiges Resultat erlangt wird.

Bei dieser wie der vorhergehenden Untersuchung hatte ich mich der eifrigen Unterstützung von Hrn. Dr. Theo Ulmer zu erfreuen.

253. Theo Ulmer: Ueber *asymm.-o*-Diaminodibenzylhydrazin.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen].

(Eingegangen am 16. April 1902.)

Das *asymm.-o*-Diaminodibenzylhydrazin ist bereits von Busch und Weiss²⁾ aus der Dinitroverbindung in Form des Monoacetylderivats erhalten worden; Letzteres wurde damals auch bei der Reduction des Dinitrodibenzylnitrosamins mit Zinkstaub und Eisessig gewonnen. Da das *o*-Diaminodibenzylhydrazin in mehrfacher Hinsicht ein werthvolles Untersuchungsmaterial bilden dürfte, habe ich auf Veranlassung von Hrn. Prof. Busch die Reduction des leicht zugänglichen *o*-Dinitrodibenzylnitrosamins³⁾ wieder aufgenommen und dabei

¹⁾ Uebrigens führen auch Herzog und Meyer l. c. die merkwürdige Thatsache an, dass das *symm.* Methylphenylhydrazin die einzige unter der grossen Anzahl der untersuchten Basen ist, deren Jodhydrat beim Erhitzen nur z. Th. unter Abgabe von CH_3J zerlegt wird.

²⁾ Diese Berichte 33, 2701 [1900].

³⁾ Gabriel und Jansen, diese Berichte 24, 3093 [1891]