

der Halogenwasserstoffsäure gleichzeitig eine partielle Verseifung der Benzoylverbindung erfolgt; das hierdurch regenerirte 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-Methylanilin 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]

nun auch das Hydrazin als solches isoliren können. Nachdem jedoch unerquickliche Eigenschaften der Base neben mangelhafter Ausbeute die beabsichtigte Untersuchung erschwerten, habe ich meine Arbeit einstweilen auf die Darstellung und Charakterisirung des Hydrazins beschränkt.

Reduction des Dinitrodibenzylnitrosamins: 5 g Nitrosamia wurden in 100 ccm Alkohol und 50 g 75-procentiger Essigsäure fein suspendirt und im Verlauf einer Stunde in eine Mischung von 120 g Zinkstaub und 50 ccm Alkohol eingetragen, wobei die Flüssigkeit durch ein Rührwerk kräftig durchgearbeitet und die Temperatur möglichst auf 15° gehalten wurde. Nachdem alles Nitrosamin eingetragen ist, lässt man das Rührwerk noch etwa 1 Stunde in Thätigkeit, wobei die Temperatur um einige Grade steigen kann. Man verdünnt nunmehr mit Wasser, saugt den überschüssigen Zinkstaub ab, fügt zum Filtrat Natronlauge bis zur Lösung des Zinkhydroxyds und extrahirt wiederholt mit Aether. Aus der getrockneten ätherischen Lösung wurde das Reductionsproduct als Chlorhydrat isolirt, das auf Zusatz von alkoholischer Salzsäure als gelbliche Krystallmasse niederfällt. Ausbeute ca. 25 pCt. vom angewandten Nitrosamin. Das Rohproduct ist jedoch nicht einheftlicher Natur; behufs Reinigung wurde es mit wenig Wasser aufgenommen, Ungelöstes abfiltrirt, die Base wieder durch Soda in Freiheit gesetzt und der Flüssigkeit durch mehrmaliges Ausschütteln mit Aether entzogen. Aus der ätherischen Lösung scheidet sich dann auf vorsichtigen Zusatz von alkoholischer Salzsäure das Chlorhydrat des Diaminodibenzylhydrazins meist in fast farblosen, kleinen Blättern ab, deren Schmelzpunkt über 260° liegt. Das Salz ist leicht löslich in Wasser, sehr schwer in absolutem Alkohol; es enthält der Analyse zufolge 4 Moleküle Salzsäure.

0.2723 g Sbst.: 0.4027 g AgCl. — 0.2036 g Sbst.: 27.5 ccm N (21°, 739 mm).

$C_{14}H_{18}N_4 \cdot 4HCl$. Ber. Cl 36.60, N 14.44.

Gef. » 36.59, » 14.94.

o-Diaminodibenzylhydrazin, $(NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2 N \cdot NH_2$. Löst man das eben beschriebene Salz in wenig Wasser und giebt vorsichtig Sodalösung hinzu, so scheidet sich zunächst ein zähflüssiges Oel aus; man giesst von demselben ab und fährt mit dem Sodazusatz fort, worauf die Flüssigkeit bald zu einem Brei weicher, farbloser Nadeln geseht, die unscharf bei 64—65° schmelzen und von den gebräuchlichen Solventien sehr leicht aufgenommen werden. Der Körper ist so unbeständiger Natur, dass ich auf eine Analyse verzichtete; bereits bei kurzem Verweilen im Exsiccator begannen die Nadeln zu einer zähen Masse zusammenzubacken. Nach dem ganzen Verhalten des Körpers kann jedoch kein Zweifel bestehen, dass in ihm wirklich das gesuchte Hydrazinderivat vorliegt. Die Substanz reducirt

Fehling'sche Lösung bei gelindem Erwärmen; durch ihr Verhalten gegen salpetrige Säure giebt sie sich als primäre Base zu erkennen; sie liefert ein Diazoniumsalz, das sich mit β -Naphтол zu einem schön rothen Azofarbstoff vereinigt. Mit Essigsäureanhydrid entsteht unter heftiger Reaction die schon von Busch und Weiss¹⁾ beschriebene Triacetylverbindung vom Schmp. 239^o.

0.1183 g Sbst.: 16 ccm N (18^o, 737 mm).

$C_{20}H_{24}O_3N_4$. Ber. N 15.22. Gef. N 15.18.

m-Nitrobenzyliden-diaminodibenzylhydrazon,

$(NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2 N \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$.

Wird das salzsaure Salz des Diaminodibenzylhydrazins in wässriger Lösung mit überschüssigem Natriumacetat und einer alkoholischen Lösung der molekularen Menge *m*-Nitrobenzaldehyd versetzt, so scheidet sich das Hydrazon sofort als zähes, gelbes Oel ab, das mit Aether aufgenommen wurde und sich beim Verdunsten des Lösungsmittels als gelber, krystallinischer Ueberzug an den Gefäßwänden absetzte. Durch Umkrystallisiren aus Benzol-Gasolin gewinnt man das Condensationsproduct als schwach glänzendes, intensiv gelbes Krystallpulver. Schmp. 175^o. Schwer löslich in Alkohol, leicht in heissem Benzol.

0.116 g Sbst.: 19.4 ccm N (18^o, 736 mm).

$C_{21}H_{21}O_2N_5$. Ber. N 18.67. Gef. N 18.75.

254. S. Gabriel und J. Colman: Zur Kenntniss der methy- lirten Pyrimidine.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 16. April 1902.)

I. Abkömmlinge des 4-Methylpyrimidins.

1. 4,2,6-Methyldichlorpyrimidin und Chlor.

Leitet man in die dichlorirte Base²⁾ bei 130—145^o so lange Chlor ein, bis die Flüssigkeit gelb wird und Salzsäure nicht mehr entweicht, so geht beim Destilliren die Hauptmenge des Products zwischen 264—266^o über; Letztere ist indess nicht einheitlich, zeigt vielmehr einen zwischen dem Tetrachlor- und Pentachlor-Derivat liegenden Halogengehalt (63.72 pCt.). Beim Stehen erstarrt die Fraction zu einer öldurchtränkten Krystallmasse, die man auf

¹⁾ Diese Berichte 33, 2708 [1900].

²⁾ Diese Berichte 32, 1533 [1899].