

Perkin<sup>1)</sup> jun. verdanken. Dann aber lehrte auch v. Baeyer<sup>2)</sup> unter den Abbauprodukten des Pinens in den Picean  $\left[ (\text{CH}_3)_2\text{C} < \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix} > \text{CH}_2 \right]$ -Derivaten Verbindungen kennen, die je nach der Natur und der Vertheilung ihrer am Ringe haftenden Atomgruppen grosse oder auch keine Neigung zur Aufspaltung des Ringes zeigten.

Auch hiernach erscheint die Annahme eines Tetramethylenringes vereinbar mit den Eigenschaften der neuen Bimeren sich, als Octo-carbonsäureester, durch alkalische Mittel leicht depolymerisiren zu lassen, dagegen, nach Uebergang in Tetracarbonsäuren, sich sehr beständig zu zeigen.

Die hier skizzirten Untersuchungen sollen nach ihrer eingehenderen Ausarbeitung, die hoffentlich auch noch weitere Thatsachen zur Sicherstellung der dargelegten Anschauungen ermitteln lassen wird, an anderer Stelle veröffentlicht werden.

#### 106. Rud. Wegscheider: Ueber die Veresterung der 3-Nitro-phtalsäure.

(Eingegangen am 8. März 1901.)

In einer soeben erschienenen Arbeit<sup>3)</sup> geben W. Marckwald und Alex. McKenzie an, dass sie bei der Veresterung von 3-Nitrophthalsäure mit Amylalkohol zu Resultaten gekommen seien, welche von den von mir und Lipschitz<sup>4)</sup> bei der Darstellung von Methylestersäuren erhaltenen theilweise abweichen. Unsere Befunde fassen sie dahin zusammen, dass bei der Esterification mit Salzsäure oder Schwefelsäure ausschliesslich  $\beta$ -Estersäure, bei der Einwirkung von Methylalkohol auf das Anhydrid hingegen nur die isomere ( $\alpha$ -)Estersäure entstehe. Sie selbst haben in beiden Fällen auch die isomeren Estersäuren, bei der Veresterung mit Mineralsäuren auch noch Neutralester (freilich in untergeordneter Menge) erhalten.

Die von Marckwald und McKenzie erwähnte Abweichung zwischen ihren und unseren Resultaten liegt aber in der That nicht vor. Die Entstehung von Neutralester bei der Veresterung mit Mineralsäuren wurde auch von Lipschitz und mir beobachtet<sup>5)</sup>. Eine

<sup>1)</sup> Diese Berichte 16, 1793 [1883] u. diese Berichte 26, 2243 [1893].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 2775 [1896].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 34, 486 [1901]. <sup>4)</sup> Monatsh. f. Chem. 21, 787 [1900].

<sup>5)</sup> A. a. O. S. 789, 790, 791. Die erzielten Ausbeuten an Neutralester waren 4, 21 und 3 pCt. der theoretischen.

Abweichung könnte höchstens darin gefunden werden, dass wir die Bildung der isomeren Estersäuren in kleinen Mengen nicht nachgewiesen haben. Aber wir haben ihre Bildung auch nicht bestritten. Ihre Aufsuchung war für die Zwecke unserer Arbeit nicht nöthig und wäre auch bei den von uns angewendeten Mengen (je 5 g Säure) schwer möglich gewesen. Marckwald und McKenzie haben 290 g Nitrophthalsäure auf einmal verestert und konnten daher auch in geringer Menge entstehende Producte isoliren. Dass bei der Veresterung unsymmetrischer Dicarbonsäuren im Allgemeinen immer die Bildung beider Estersäuren neben einander (wenn auch häufig in sehr ungleichen Mengen) zu erwarten ist, habe ich bereits wiederholt betont<sup>1)</sup>.

Somit stehen die Ergebnisse von Marckwald und McKenzie mit denen von Lipschitz und mir im Einklang. Wohl aber können die Beobachtungen von Marckwald und McKenzie vielleicht Material liefern für die Besprechung des Einflusses des Alkyls auf das Mengenverhältniss der beiden Estersäuren; dass ein solcher Einfluss besteht, ist von vornherein anzunehmen.

Wien, I. chemisches Universitätslaboratorium.

#### 107. R. Stollé: Zur Bildungsweise der secundären symmetrischen Säurehydrazide.

(Eingegangen am 8. März 1901.)

W. Autenrieth und P. Spiess geben in ihrer Abhandlung: »Eine einfache Bildungsweise der secundären symmetrischen Hydrazine«<sup>2)</sup> eine Uebersicht über die Darstellungsweisen der secundären symmetrischen Säurehydrazide und fügen die Bildungsweise durch Einwirkung von Säureanhydriden auf Hydrazinhydrat als eine neue an. Sie haben anscheinend übersehen, dass Diacetylhydrazin schon vor einiger Zeit durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Hydrazinhydrat<sup>3)</sup> gewonnen worden ist. Dann führt Erhitzen der primären Säurehydrazide durchaus nicht allgemein zu secundären symmetrischen Säurehydraziden, sondern es entstehen hierbei auch, und zwar beim Erhitzen der primären Hydrazide der Fettsäuren fast ausschliesslich, Isodihydrotetrazine<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Monatsh. f. Chem. 16, 141 [1895]; 18, 640 [1897]; 20, 696 [1899]. Siehe auch Oesterr. Chemikerzeitung 1901, S. 6.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 34, 187 [1901].      <sup>3)</sup> Diese Berichte 32, 796 [1899].

<sup>4)</sup> Diphenylisodihydrotetrazin, Chem.-Ztg. 100, 1048 [1898]; Dimethylisodihydrotetrazin, Centralbl. 1899, I, 1240; Dibutylisodihydrotetrazin, H. Hille Dissertation, Heidelberg 1900; Dipropylisodihydrotetrazin, Schmp. 175°.