

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 Nitro-phthalsäure 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 betont¹).

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.)

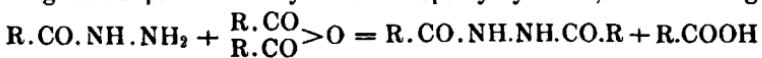
W. Autenrieth und P. Spiess geben in ihrer Abhandlung: »Eine einfache Bildungsweise der secundären symmetrischen Hydrazine²) eine Uebersicht über die Darstellungswisen der secundären symmetrischen Säurehydrazide und fügen die Bildungsweise durch Einwirkung von Säureanhydriden auf Hydrazinhydrat als eine neue an. Sie haben anscheinend übersehen, dass Diacetylhydrazin schon vor einiger Zeit durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Hydrazinhydrat³) 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, Isodihydrotetrazine⁴).

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

²) Diese Berichte 34, 187 [1901]. ³) Diese Berichte 32, 796 [1899].

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

Sehr geeignet zur Darstellung secundärer symmetrischer Säurehydrazide ist die Einwirkung von Säureanhydriden auf die primären Säurehydrazide bei höherer Temperatur; so hat Hille¹⁾ durch Einwirkung von Propionsäureanhydrid auf Propionylhydrazid, der Gleichung



entsprechend, Dipropionylhydrazid in etwa 70-prozentiger Ausbeute, Hr. Zinsser durch Einwirkung von Buttersäureanhydrid auf Butyrylhydrazid Dibutyrylhydrazid in derselben Ausbeute erhalten.

Falls grössere Mengen der Anhydride zur Verfügung stehen, hat die Methode der Einwirkung von Säureanhydriden auf Hydrazinhydrat den Vorzug grösserer Einfachheit. Symmetrisches Di-*N*-Butyrylhydrazid schmilzt bei 167° (Autenrieth und Spiess 162—163°) und siedet bei 214° unter 24 mm Druck. Dasselbe ist, wie auch Diisovalerianylhydrazid in wasserfreiem Aether nur schwer löslich.

Dibenzoylhydrazid wird am besten durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf eine Lösung von Hydrazinsulfat und Kalihydrat²⁾ (auch Natronhydrat) dargestellt. Schmp. 238° (Autenrieth und Spiess 233°).

Ueber weitere, secundäre, symmetrische Säurehydrazide (als Ausgangsmaterial zur Gewinnung von Furodiazol- und Thiodiazol-Abkömmlingen) wird demnächst im Zusammenhang berichtet werden.

Heidelberg. Chem. Laboratorium der Universität. 6. März 1901.

108. Hugo Kauffmann:
Untersuchungen über das Ringsystem des Benzols.

[2. Mittheilung.]

(Eingeg. am 1. März 1901; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

1. In der ersten Mittheilung³⁾ habe ich die Gründe und That-sachen dargelegt, die mich dazu geführt haben, die Benzolderivate je nach den Eigenschaften und dem Verhalten des ihnen allen gemein-schaftlichen Ringsystems, oder, besser ausgedrückt, je nach dem Zu-stande dieses Ringsystems in Gruppen einzutheilen. Von diesen Zuständen konnte einer näher untersucht und charakterisiert werden. Er wurde X-Zustand genannt und war dadurch gekennzeichnet, dass er den Benzolderivaten die Fähigkeit verleiht, in dampfförmigem Aggregatzustande Tesla-Schwingungen zu absorbiren und in violettes Licht umzuwandeln. Es wurde dann an zahlreichen Beispielen fest-

¹⁾ Siehe Note 4 auf S. 681.

²⁾ Centralbl. 1899, I, 1240.

³⁾ Diese Berichte 33, 1725 [1900].