

»L'excès du poids d'un certain volume d'ozone sur le poids du même volume d'oxygène, placé dans des conditions identiques de température et de pression, nous sera donné par une balance. Quant au volume occupé par l'ozone, il peut être déterminé par l'essence de térébenthine, qui jouit de la propriété de l'absorber complètement.«

Aus diesen Zeilen ist ersichtlich, dass diese Methode genau dieselbe ist, die Hr. A. Ladenburg als neu vorschlägt.

Nach vielen Versuchen habe ich diese Methode verbessert. Ich fügte hinzu:

»L'emploi de l'essence de térébenthine offre au point de vue expérimental de nombreuses difficultés. On peut les éviter en lui substituant une solution acidulée d'iodure de potassium. Nous connaissons, en effet, la relation qui existe entre le volume d'ozone absorbé par l'essence de térébenthine et le volume d'oxygène actif, correspondant au poids d'iode provenant de la décomposition, par l'ozone, d'une solution acidulée d'iodure de potassium: le premier est double du second. Nous pourrions donc obtenir le volume total de l'ozone en titrant l'oxygène actif par l'iodure de potassium.«

Ferner beschreibe ich den Apparat, den ich angewendet habe, und den Gang der Experimente.

Ich habe die Dichte des Ozons gleich 1.6584, d. h. anderthalb Mal so gross als die des Sauerstoffs gefunden.

# 175. M. Busch: Stereoisomerie bei Hydrazonen der Dithiokohlensäureester.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 9. April 1901.)

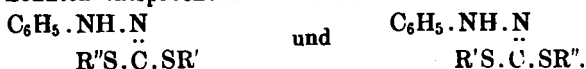
Im vergangenen Jahr habe ich in Gemeinschaft mit E. Lingenbrink<sup>1)</sup> gezeigt, dass die Ester der Phenylldithiocarbaminsäure,  $C_6H_5.NH.NH.CS.SR$ , unter dem Einfluss von Alkali eine intramolekulare Umlagerung in Hydrazone der Dithiokohlensäure, bezw. deren Alkalisalze  $C_6H_5.NH.N:C < \begin{smallmatrix} SK \\ SR \end{smallmatrix}$  erfahren, aus welchen sich dann mit Leichtigkeit die entsprechenden Dialkylester



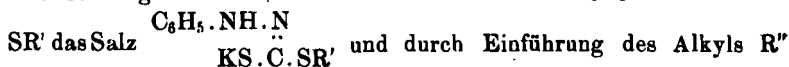
gewinnen lassen. Den letztgenannten Verbindungen war insofern eine besondere Aufmerksamkeit zuzuwenden, als man durch Einführung zweier verschiedener Alkylreste zu Hydrazonen kommen musste,

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. 61, 336 [1900].

die nach der Hantzsch'schen Theorie in je zwei raumisomeren Formen existiren konnten entsprechend den Formeln

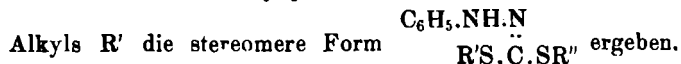


Die ersten Versuche in dieser Richtung scheiterten an den physikalischen Eigenschaften der zunächst dargestellten Ester, die meist als dickflüssige, nicht erstarrende Oele erhalten wurden. Inzwischen ist es jedoch gelungen, gemischte Ester der gedachten Art in krystallisirter Form zu gewinnen, und die Hoffnung, hier zu einer neuen Klasse von stereoisomeren Hydrazonen zu gelangen, ist thatsächlich nicht getäuscht worden. Es hat sich nämlich die interessante Thatsache ergeben, dass je nach der Reihenfolge, in welcher man die beiden Alkyle in die Dithiocarbazinsäure einführt, zwei verschiedene, d. h. isomere Verbindungen entstehen. Da nun l. c.<sup>1)</sup> durch die hydrolytische Spaltung in Phenylhydrazin und Dithiokohlensäureester bereits der einwandsfreie Beweis erbracht ist, dass in den dialkylirten Dithiocarbazinsäuren Hydrazone von Dithiokohlensäureestern vorliegen, mit anderen Worten beide Alkyle an Schwefel gebunden sind, so bleibt für die neue Isomerieerscheinung überhaupt keine andere Erklärung als auf stereochemischer Grundlage übrig. Nehmen wir, um eine bestimmte Bezeichnung der Isomeren zu ermöglichen, im Sinne der oben verzeichneten Formelbilder vorerst an, dass bei der Umlagerung in die Hydrazonform das Alkyl des Dithiocarbazinsäureesters die Anti-Stellung einnimmt, so würde aus dem Ester  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{SR}'$  das Salz

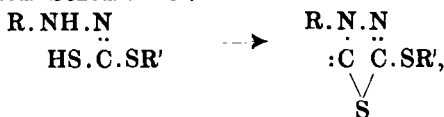


die Configuration  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \ddot{\text{N}} \quad \text{R}''\text{S} \cdot \ddot{\text{C}} \cdot \text{SR}'$  entstehen; umgekehrt müsste

sich aus dem Ester  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{SR}''$  durch den Eintritt des



Als Anhaltspunkt für unsere Annahme mag — abgesehen von der gleichmässigeren Vertheilung der Elemente innerhalb der Molekel — der Umstand gelten können, dass die Carbazinsäureester so leicht in Biazolderivate<sup>2)</sup> übergehen, und bei derartigen Reactionen muss, wie aus folgendem Schema ersichtlich:



<sup>1)</sup> Vergl. auch diese Berichte 32, 2620 [1899].

<sup>2)</sup> Vergl. Busch, Journ. für prakt. Chem. 60, 25 [1899]; ferner Busch und Wolpert, diese Berichte 34, 304 [1901].

die Thialkylgruppe sich in der Anti-Stellung befinden. Einen Beweis darf man freilich hierin nicht erblicken, da bei der vorhandenen Tendenz zur Bildung der Biazolcomplexe das System sich natürlich in diese für die Ringschliessung günstige Configuration bei dem jeweiligen Process erst einstellen könnte.

Soweit die bisherige Erfahrung reicht, weisen die verschiedenen Modificationen in ihrem chemischen Verhalten keine, in ihren Eigenschaften keine erheblichen Unterschiede auf: Die Löslichkeitsverhältnisse sind annähernd dieselben, selbst die Schmelzpunkte liegen meist nahe zusammen, jedoch sind die Isomeren in Krystallform und Farbe so verschieden, dass ihre Erkennung und Unterscheidung durchaus keine Mühe verursacht. Dieser Befund kann im Hinblick auf die gleiche Natur der die Asymmetrie bedingenden Gruppen .SR' und .SR'' nicht auffallen, er stimmt vielmehr mit unseren bisherigen Erfahrungen auf stereochemischem Gebiet insofern trefflich überein, als im Allgemeinen mit der Aehnlichkeit der die Asymmetrie bedingenden Gruppen auch eine grössere Aehnlichkeit der betr. Raumisomeren Hand in Hand zu gehen pflegt.

Fernerhin erscheinen die verschiedenen Configurationen der fraglichen Hydrazone sehr wenig beweglich, auch hat sich eine besonders begünstigte Form bisher nicht mit Sicherheit erkennen lassen. Es ist mir zwar in allen Fällen gelungen, eine Modification in die andere umzuwandeln, aber nur bis zu einer gewissen Grenze: stets erhielt ich ein Gemenge beider Formen. Diese Umlagerung vollzieht sich nach meinen bisherigen Beobachtungen sicher nur bei lang anhaltendem Erhitzen über den Schmelzpunkt; dabei stellt sich in der Schmelze eine gewisse Gleichgewichtslage her, die gewöhnlich nach ca. einer Stunde erreicht ist; längeres Erwärmen bewirkt keine merkliche Veränderung mehr. Es resultiren schätzungsweise meist gleiche Mengen von jeder der beiden Formen, quantitative Messungen sind einstweilen nicht vorgenommen worden.

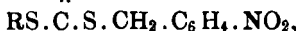
Die sonst bei derartigen Umlagerungsversuchen gebräuchlichen Mittel versagen, wie vorläufige Versuche gezeigt haben, meist ganz den Dienst. Merkwürdigerweise vermag jedoch Thierkohle in siedender alkoholischer Lösung die räumliche Verschiebung der Atome einzuleiten; ihre Verwendung zu dem gedachten Zweck empfiehlt sich jedoch nicht, da sie mit zu grossen Verlusten verknüpft ist. Auch beim Kochen mit Thierkohle entstanden immer Gemenge der betreffenden Isomeren.

Die unten beschriebenen Hydrazone von gemischten Dithiokohlensäureestern sind gewonnen worden durch Combinationen von *p*-Nitrobenzyl mit Methyl, Aethyl, Benzyl und *o*-Nitrobenzyl; sie stellen so prächtig krystallisirende und gefärbte Substanzen dar, dass ihre Bereitung ein Vergnügen gewährt.

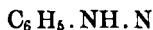
Während die aus dem *p*-Nitrobenzylester



hervorgehenden Hydrazone, unserer Annahme gemäss der Form



citronengelb bis orange gefärbt sind, erscheinen die Isomeren



orangeroth bis dunkelroth; in Lösung sind sie sämmtlich gelb. Die Farbe ist jedoch, wie ich noch hervorheben möchte, keine typische Eigenschaft der Hydrazone der Dithiokohlensäureester, sondern hier auf die Gegenwart des Nitrobenzyl-Restes zurückzuführen; sie bildet im vorliegenden Fall ein willkommenes Erkennungszeichen für die Isomeren.

#### Experimentelles.

Die Phenylthiocarbazinsäureester, welche für die Darstellung der im Folgenden beschriebenen Hydrazone in Anwendung kamen, sind bis auf den *o*- und den *p*-Nitrobenzylester aus früheren Mittheilungen bereits bekannt. Während der Methyl-, Aethyl- wie der Benzyl-Ester sich ganz glatt aus phenylthiocarbazinsäurem Kalium und den betreffenden Halogenalkylen bilden, macht sich bei der Bereitung der Nitrobenzylester insofern eine gewisse Schwierigkeit geltend, als bei der Einwirkung der Nitrobenzylchloride auf das genannte Kaliumsalz neben dem gewünschten Ester erhebliche Mengen der Hydrazone entstehen, also gleich zwei Nitrobenzyle in die Carbazinsäure eintreten. Die Reaction verläuft sogar vorwiegend in der letztgenannten Richtung, wenn man die alkoholischen Lösungen der Componenten direct zusammengiesst; sorgt man jedoch dafür, dass während des Processes das Kaliumsalz im Ueberschuss vorhanden bleibt, so tritt die Hydrazonbildung zurück.

*p*-Nitrobenzylester,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2$ .

Für die Bereitung dieses Esters ergibt sich nach dem eben Gesagten folgende Arbeitsweise. Die verdünnt-alkoholische Lösung von phenylthiocarbazinsäurem Kalium wird in grösseren Zwischenräumen mit kleinen Portionen einer alkoholischen Lösung der äquimolekularen Menge *p*-Nitrobenzylchlorid versetzt. Die Umsetzung geht bereits bei gewöhnlicher Temperatur vor sich, wobei gleich eine krystallinische Abscheidung erfolgt. Nachdem alles Chlorid eingetragen ist, überlässt man die Flüssigkeit noch einige Zeit sich selbst und verdünnt dann zur völligen Abscheidung des Reactionsproductes mit etwas Wasser. Man

erhält auf diese Weise eine gelbliche Krystallmasse, die sich meist schon dem blossen Auge als ein Gemenge zweier verschiedener Körper, eines gelblichen und eines rothen, zu erkennen giebt. Die Trennung beider gelingt ohne Mühe durch Behandeln mit wenig Chloroform, von welchem fast ausschliesslich der rothe Körper aufgenommen wird, der beim Verdunsten des Lösungsmittels als rothe Krystallmasse zurückbleibt.

Der vom Chloroform-Auszug gebliebene, fast weisse Rückstand bildet den bei weitem grössten Theil des Reactionsproductes; er krystallisirt aus Alkohol in schwach gelblichen, derben Nadeln, aus Benzol-Gasolin in weissen Nadelchen, die bei  $134^{\circ}$  schmelzen; aus Chloroform erhält man bei langsamem Verdunsten derbe Prismen. Leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht in Aether, Benzol und Alkohol, sehr schwer in Gasolin. Durch die Analyse wie durch die Fähigkeit zur Salzbildung gab sich der Körper als der gesuchte Nitrobenzylester zu erkennen; die alkoholische Lösung wird durch Aetzkali wie durch Alkalicarbonat sofort roth bis braunroth gefärbt.

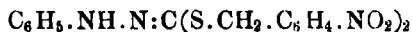
Die bei der Salzbildung erfolgende Umlagerung in die Hydrazonform ist hier also von einem intensiven Farbumschlag begleitet.

0.1664 g Sbst.: 0.244 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_3\text{S}_2$ . Ber. S 20.06. Gef. S 20.13.

Der als Nebenproduct erhaltene rothe Körper krystallisirt aus Eisessig in sehr schönen, glänzenden, scharlachrothen, spiessigen Krystallen; er ist ziemlich schwer löslich in Alkohol, leicht in Chloroform, weniger leicht in Aether und Benzol. Schmp.  $148^{\circ}$ .

Die Verbindung stellt das Phenylhydrazon des Di-*p*-nitrobenzylesters der Dithiokohlensäure



dar.

0.1726 g Sbst.: 18.4 ccm N ( $15^{\circ}$ , 733 mm). — 0.1546 g Sbst.: 0.1554 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_4\text{S}_2$ . Ber. N 12.33, S 14.09.

Gef. » 12.03, » 13.77.

*o*-Nitrobenzylester,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{.NH.NH.CS.S.CH}_2\text{.C}_6\text{H}_4\text{.NO}_2$ .

Die Darstellung dieses Esters, sowie die Entfernung des nebenher entstehenden Hydrazons geschieht genau wie bei dem Paraderivat angegeben, auch ist die Orthoverbindung dem Isomeren in Aussehen und Eigenschaften ausserordentlich ähnlich. Schwach gelbliche oder weisse Nadeln. Leicht löslich in Chloroform, Aether und Benzol, weniger leicht in Alkohol. Schmp.  $142^{\circ}$ . Die alkoholische Lösung färbt sich bei Gegenwart von Aetzkali oder Alkalicarbonat ebenfalls dunkelroth.

0.1754 g Sbst.: 21.2 ccm N (25°, 744 mm).

$C_{14}H_{13}O_2N_3S_2$ . Ber. N 13.16. Gef. N 13.18.

Das als Nebenproduct gewonnene Phenylhydrazon



bildet goldgelbe, glänzende, haarfeine, verfilzte Nadeln, die bei 94—95° schmelzen.

Bevor ich nunmehr zur Beschreibung der isomeren Hydrazone gemischter Dithiokohlensäureester übergehe, sei kurz das Verfahren angegeben, das sich für die Darstellung dieser Verbindungen in allen Fällen bewährt hat. Die Phenylthiocarbaminsäureester werden in Alkohol gelöst, die zur Bildung des Kaliumsalzes erforderliche Menge Pottasche <sup>1)</sup> mit soviel Wasser hinzugefügt, dass alles Carbonat in Lösung bleibt und nun genau die berechnete Quantität des betreffenden Halogenalkyls in Substanz oder in alkoholischer Lösung hinzugefügt. Die Reaction vollzieht sich bei gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade in kurzer Frist, wobei das Hydrazon gleich auskrystallisirt oder in Form eines bald erstarrenden Oeles niederfällt.

Die verschiedenen Isomeren bezeichne ich im Folgenden in der Weise, dass ich das Alkyl des Carbaminsäureesters, als das erst eingeführte, voransetze.

Phenylhydrazon des Methyl-*p*-nitrobenzylesters,



aus Phenylthiocarbaminsäuremethylester <sup>2)</sup> und *p*-Nitrobenzylchlorid. Es krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, derben, zu Büscheln vereinigten, orangerothen Nadeln oder Säulen, die bei 84° schmelzen. Sehr leicht in Chloroform, leicht in Benzol, Aether und siedendem Alkohol, sehr schwer in Gasolin löslich.

0.1788 g Sbst.: 0.3566 g CO<sub>2</sub>, 0.0764 g H<sub>2</sub>O. — 0.1821 g Sbst.: 20.4 ccm N (16°, 740 mm).

$C_{15}H_{15}O_2N_3S_2$ . Ber. C 54.05, H 4.50, N 12.61.

Gef. » 54.36, » 4.69, » 12.71.

Phenylhydrazon des *p*-Nitrobenzyl-methylesters,



aus Carbaminsäurenitrobenzylester und Jodmethyl, bildet seidenglänzende, feine, flache Nadeln von citronengelber Farbe. Schmp. 89—90°. Es zeigt dieselbe Löslichkeit wie das Isomere.

<sup>1)</sup> Die Anwendung von Aetzkali ist aus dem später angegebenen Grunde nicht rathsam und führt leicht zu öligen Producten.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 2646 [1895].

0.1694 g Sbst.: 19 ccm N (16°, 740 mm). — 0.1352 g Sbst.: 0.1872 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>S<sub>2</sub>. Ber. N 12.61, S 19.21.

Gef. » 12.73, » 19.00.

Erhitzt man die beiden Hydrazone bis auf den Schmelzpunkt, so macht sich keinerlei Veränderung bemerkbar, die Producte krystallisiren aus Alkohol in der oben bezeichneten Form wieder aus; setzt man jedoch das Erwärmen eine Stunde lang im Wasserbade fort, so erhält man aus der alkoholischen Lösung der Schmelze ein Gemenge beider Isomerer. In beiden Fällen ist der *p*-Nitrobenzylmethylester in etwas grösserer Menge vorhanden; das Verhältniss änderte sich nicht sichtlich, als das Erhitzen im Wasserbad 5—6 Stdn. fortgesetzt wurde.

Phenylhydrazon des Aethyl-*p*-nitrobenzylesters,

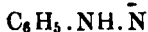


aus Phenylthiocarbazinsäureäthylester<sup>1)</sup> und *p*-Nitrobenzylchlorid. Krystallisirt aus Alkohol-Aether in wundervollen, scharlachrothen, glasglänzenden, grossen Prismen. Schmp. 75°. Sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, leicht auch in Aether, bedeutend schwerer in Alkohol.

0.171 g Sbst.: 18.8 ccm N (24°, 746 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>S<sub>2</sub>. Ber. N 12.10. Gef. N 12.10.

Phenylhydrazon des *p*-Nitrobenzyl-äthylesters,



aus Carbazinsäure-*p*-nitrobenzylester und Jodäthyl. Dieses Hydrazon fällt als gelbes Oel aus, das erst nach längerer Zeit erstarrt; auch scheidet es sich aus Lösungen wegen seines niedrigen Schmelzpunktes leicht wieder in flüssiger Form ab. Löst man das Oel in soviel absolutem Alkohol, dass beim Abkühlen auf Zimmertemperatur noch keine Ausscheidung erfolgt, und kühlt dann vorsichtig mit Eiswasser ab, so schießt der Ester in seidenglänzenden, citronengelben Nadeln an, der entsprechenden Methylverbindung sehr ähnlich. Die Substanz erweicht etwas über 40° und schmilzt bei 42°. In dem Verhalten gegen Solventien ist kaum ein Unterschied gegenüber dem eben beschriebenen Isomeren erkennbar.

0.2064 g Sbst.: 22.1 ccm N (14° 727 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>S<sub>2</sub>. Ber. N 12.10. Gef. N 12.07.

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. 61, 343 [1900].

Phenylhydrazon des Benzyl-*p*-nitrobenzylesters,  
 $\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH}.\ddot{\text{N}}$



aus Carbazinsäurebenzylester und *p*-Nitrobenzylchlorid. Stark glänzende, orangerothe Blättchen oder flache Nadelchen, die bei 98° schmelzen. Leicht löslich in Chloroform, weniger in Aether und Benzol und ziemlich schwer in Alkohol.

0.1589 g Sbst.: 15.2 ccm N 25° 740 mm).

$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_3\text{S}_2$ . Ber. N 10.27. Gef. N 10.37.

Phenylhydrazon des *p*-Nitrobenzyl-benzylesters,  
 $\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH}.\ddot{\text{N}}$



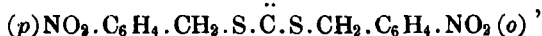
aus Carbazinsäure-*p*-nitrobenzylester und Benzylchlorid. Glasglänzende, orangegelbe, grosse, flache Nadeln, die über 101° erweichen und bei 103° schmelzen. Aehnlich löslich wie das Isomere.

0.1583 g Sbst.: 14.4 ccm N (17°, 739 mm).

$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_3\text{S}_2$ . Ber. N 10.27. Gef. N 10.26.

Die beiden Benzylnitrobenzylverbindungen wurden behufs Umlagerung eine Stunde im Paraffinbad bei 110–120° geschmolzen. Aus den mit etwas Aether versetzten alkoholischen Lösungen der Schmelzen krystallisirte in beiden Fällen zunächst die höher schmelzende Modification aus; giesst man zu geeigneter Zeit die Mutterlauge ab, so erstarrt diese zu einem Brei feiner, ockergelber Nadelchen, aus denen beim Umkrystallisiren aus Alkohol-Aether die orangefarbenen, flachen Nadelchen der niedriger schmelzenden Form resultirten. Beide Formen wurden in annähernd gleichen Quantitäten erhalten.

Phenylhydrazon des *o*-Nitrobenzyl-*p*-nitrobenzylesters,  
 $\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH}.\ddot{\text{N}}$



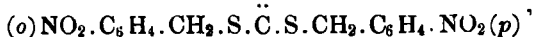
aus Carbazinsäure-*o*-nitrobenzylester und *p*-Nitrobenzylchlorid. Prächtig glänzende, flächenreiche, granatrothe Prismen (aus Alkohol-Aether). Schmelzpunkt 81°. Leicht löslich in Chloroform, weniger in Aether und Benzol, ziemlich schwer in Alkohol.

0.1654 g Sbst.: 18.6 ccm N (24°, 744 mm). — 0.1079 g Sbst.: 0.1132 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_4\text{S}_2$ . Ber. N 12.33, S 14.09.

Gef. » 12.33, » 14.30.

Phenylhydrazon des *p*-Nitrobenzyl-*o*-nitrobenzylesters,  
 $\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH}.\ddot{\text{N}}$



aus Carbazinsäure-*p*-nitrobenzylester und *o*-Nitrobenzylchlorid. Lange, orangefarbene bis orangerothe Nadeln (aus Alkohol), die bei 107°



schmelzen. Auch hier ist in den Löslichkeitsverhältnissen kaum ein Unterschied gegenüber dem Isomeren erkennbar.

0.1608 g Sbst.: 0.3274 g CO<sub>2</sub>, 0.060 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 55.50, H 3.96.

Gef. » 55.53, » 4.14.

Die beiden letztgenannten Hydrazone verhalten sich beim Schmelzen wie die früheren. Die eine Stunde im Paraffinbad auf ca. 120° erhitzten Substanzen lieferten in beiden Fällen ein aus annähernd gleichen Theilen bestehendes Gemenge beider Modificationen; aus Alkohol-Aether krystallisirten zunächst orangefarbene Nadeln aus, alsdann folgten die schönen, rothen Prismen. Man wird in vorliegendem Falle beide Formen durch fractionirte Krystallisation wohl annähernd quantitativ trennen können.

Sämmtliche, oben beschriebene Hydrazone scheinen nicht mehr zur Salzbildung mit Säuren befähigt zu sein, im Gegensatz zu den Estern mit niederem Alphyl; die ätherischen Lösungen liefern mit Salzsäure keine Fällung. Concentrirte Schwefelsäure löst die Hydrazone mit smaragdgrüner, die Glieder mit zwei Benzylresten mit blaugrüner Farbe, beim Erwärmen schlägt die Farbe von grün in gelb um. Während die Hydrazone durch Natronlauge auch beim Erwärmen nicht merklich angegriffen werden, färben sich die gelben alkoholischen Lösungen durch alkoholisches Kali mehr oder weniger schnell dunkelroth bis braunroth, aus einigen Lösungen fielen zugleich rothe, amorphe Producte aus, die nicht näher untersucht wurden. Beim Kochen dieser alkalischen Lösungen finden tiefer greifende Zersetzungen statt. Die Wirkung des alkoholischen Kalis erstreckt sich aller Wahrscheinlichkeit nach zunächst auf die Nitrogruppe des Benzylrestes, denn bei fehlender Nitrogruppe, z. B. beim Hydrazon des Dimethylesters, ist unter gleichen Bedingungen keine Veränderung wahrnehmbar.

Die vorliegende Arbeit wurde zum Theil noch in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. E. Lingenbrink ausgeführt, dem ich auch hier für seine werthvolle Hülfe bestens danke. — Die Untersuchung wird fortgesetzt.