

Jahren so vielfach angewandten Apparatur vorgenommen; schließlich wurde durch 1—2-stündiges Überleiten von Stickstoff die Substanz getrocknet und in ein mit Stickstoff gefülltes Wägegläschen übergeführt. Es wurde ein selbstgeblasenes, dünnwandiges Wägeglas mit schwanzartigem, sehr leicht zerbrechlichem Ansatz verwendet, das alsbald zugeschmolzen wurde.

Das Dipyridylviolett-chlorid bildet ein dunkelgrünes, aus Prismen bestehendes Krystallpulver, das durch ganz kurzen Luftzutritt einen bläulichen Schimmer erhält und sich beim Liegen an der Luft sehr rasch, etwa in 2 Min. völlig entfärbt; es ist leicht löslich in Wasser, weniger leicht in Alkohol.

Zur Bestimmung der zur Oxydation nötigen Sauerstoffmenge wurde das Wägegläschen in eine 10 ccm Wasser enthaltende Schüttel-Ente gebracht, die mit einer Gasbürette in Verbindung stand. Das verwendete Wasser war mit Luft gesättigt. Nach dem Zerbrechen des Gläschens begann alsbald die Sauerstoff-Absorption, die schon in 1 Min. beendet war.

0.2572 g Sbst. verbrauchten 8.5 ccm O_2 (25.7°, 743 mm), entspr. 7.4 ccm (0°, 760 mm). — 0.2986 g Sbst.: 10.0 ccm O_2 (19.5°, 745 mm), entspr. 8.95 ccm (0°, 760 mm). Für $C_{20}H_{20}N_4Cl_2$ ber. 7.6 bzw. 8.82 ccm.

Die oxydierte farblose Lösung enthielt γ, γ' -Dipyridyl, dessen Menge in einem besonderen Versuch bestimmt wurde. 0.3523 g Farbstoff ließ man durch Stehen an der Luft sich oxydieren, löste dann in 3 ccm Wasser und füllte mit der nötigen Menge Ammoniak. Abgesaugt und an der Luft getrocknet wurden 0.2950 g Dipyridyl-Hydrat erhalten; ber. 0.2950 g.

Zur Chlor-Bestimmung wurde die oxydierte Lösung mit Silbernitrat gefällt.

0.2986 g Sbst.: 0.2178 g AgCl.
 $C_{20}H_{20}N_4Cl_2$. Ber. Cl 18.22. Gef. Cl 18.05.

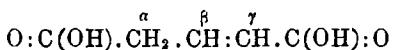
405. Franz Feist und Ed. Rauterberg: Über α -Benzyl- β -methyl-glutaconsäuren.

(Eingegangen am 19. Oktober 1922.)

In einer zusammenfassenden Abhandlung über die »Isomerie-Verhältnisse in der Glutaconsäure-Reihe«¹⁾ war darauf hingewiesen worden, daß Maleinsäure, $O:C(OH).CH:CH.C(OH):O$, und Muconsäure, $O:C(OH).CH:CH.CH:CH.C(OH):O$, mit Hinzurechnung der C:O-Doppelbindung in den Carboxylgruppen ein System fortlaufender Doppelbindungen enthalten, welches den bestmöglichen Ausgleich von Restaffinitäts-Beträgen (Partialvalenzen) bedingt. In der Glutaconsäure, $O:C(OH).CH_2.CH:CH.C(OH):O$,

1) F. Feist, A. 428, 25 [1922].

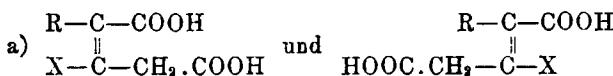
dagegen, welche eine Mittelstellung zwischen jenen beiden einnimmt, sei eine Konkurrenz der C:O-Doppelbindungen in bezug auf den Affinitätsausgleich in der »Drei-Kohlenstoff-Kette« (zwischen den Carboxylen) anzunehmen. Dadurch werde ein dauernder Wechsel zwischen den beiden Phasen



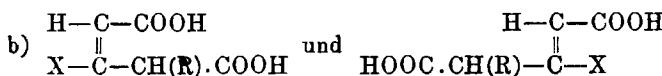
bedingt und daraus erklärt sich die Existenz nur einer Form der Glutaconsäure, die »Labilität« eines ihrer Wasserstoffatome, die Gleichwertigkeit der α - und γ -Stellung bei Eintritt eines Alkyls, wie dies in genannter Abhandlung eingehend dargelegt ist.

Durch Eintritt von Alkylgruppen in die Drei-Kohlenstoff-Kette — speziell in α - (oder γ -) Stellung — wird die Affinitätsverteilung derart beeinflußt, daß das alkyltragende Kohlenstoffatom der Drei-Kohlenstoff-Kette an der Lückenbindung beteiligt ist: $\text{O:C(OH).C(R):C(X).CH}_2\text{.COOH}$ ($X = \text{H}$ oder Alkyl).

Diese Säuren sind fast durchgängig in zwei geometrisch-isomeren Formen bekannt, welche also den Konstitutionsformeln:



entsprechen, und nicht den strukturisomeren Formeln:



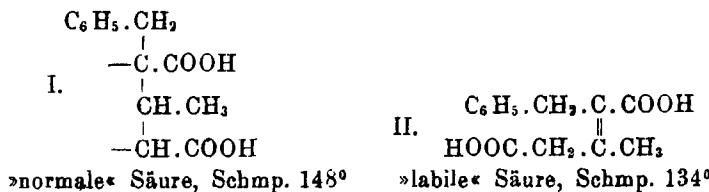
Das ließ sich beweisen durch die Nicht-spaltbarkeit dieser Säuren in optisch-aktive Formen und durch die Spaltprodukte ihrer Ozonide. Nur die Ester der Alkyl-glutaconsäuren gaben Ozonid-Spaltprodukte, welche erkennen lassen, daß die Ester Gemenge der beiden desmotropen Formen a) und b) sind, unter welchen aber die Form a) bedeutend überwiegt.

Da bei der Spaltung der Ozonide der freien Säuren meist Ketonsäuren (Acetessigsäure, Alkyl-acetessigsäuren, Glyoxylsäure u. ä.) entstehen, die leicht spaltbar sind und auch durch das gleichzeitig entstehende Wasserstoffsperoxyd gern weiter oxydiert werden, demgemäß nicht leicht in Substanz faßbar sind, so war es von Interesse, eine Alkyl-glutaconsäure zu untersuchen, die wenigstens eine relativ beständige Spalt-ketonsäure erwarten ließ. Eine solche bot sich in der von Bland und Thorpe¹⁾ zuerst

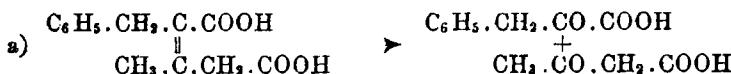
¹⁾ Soc. 101, 1740 [1912].

beschriebenen α -Benzyl- β -methyl-glutaconsäure, die in zwei isomeren Modifikationen bekannt ist.

Thorpe und Bland halten bekanntlich die Alkyl-glutaconsäure-Isomeren nicht für geometrisch-isomere (*cis*- und *trans*-) Formen, sondern, wie auch in vorliegendem Fall, die höher schmelzende Form für eine sog. »normale« Säure (I.), die tieferschmelzende »labile« für ein Äthylen-dicarbonsäure-Derivat (II.):

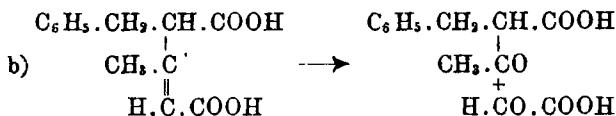


Die Säuren verhalten sich aber bei der Ozonid-Spaltung gleichartig und sind als geometrisch-isomere Modifikationen zu betrachten. Haben sie die, der eingangs zitierten Regel entsprechende Konstitution mit der Doppelbindung zwischen den alkyltragenden Kohlenstoffatomen:



so sind als Ozonid-Spaltstücke derselben Benzyl-glyoxylsäure und Acetessigsäure zu gewärtigen. Erstere ist eine gut isolierbare, recht beständige Verbindung, die durch bekannte¹⁾ und einige neue wohldefinierte Derivate charakterisiert werden konnte. Das zweite Spaltstück — Acetessigsäure — war natürlich nur in Gestalt von Aceton und Kohlensäure bzw. von Essigsäure nachzuweisen. Die Ozonisation der Ester gab hingegen in Gestalt von Benzoyl-glyoxylsäure-ester und Acetessigester gut isolierbare Spaltprodukte.

Haben die beiden Benzyl-methyl-glutaconsäuren die Konstitution b):

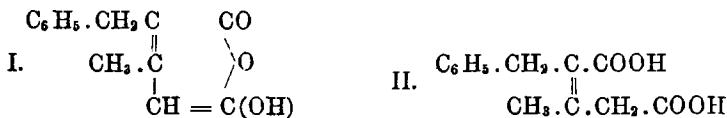


so müssen Benzyl-acetessigsäure und Glyoxylsäure bzw. deren Spaltstücke entstehen.

¹⁾ E. Erlenmeyer jr., A. 271, 165, 175 [1892]; B. 33, 1002 [1900]. — Plöchl, B. 16, 2817 [1883]. — W. Wislicenus, B. 20, 592 [1887].

Die Untersuchung der hochschmelzenden (»normalen«) Säure und ihres Esters und ebenso des Esters der »labilen« niedriger schmelzenden Säure haben ergeben, daß alle diese Verbindungen, wie die Regel es erwarten läßt, gemäß Schema a) konstituiert sind. Dagegen spaltet die labile Säure im Sinne beider Schemata, so daß sie als Mischung beider desmotroper Konstitutionsformen a) und b) anzusehen ist.

Das wirft nun auch Licht auf eine andere merkwürdige Eigenschaft dieses Isomeren-Paares. Zum besseren Verständnis ist hier zunächst zu berichten, daß Thorpe die stabilen, höher schmelzenden, »normalen« Säuren als auch die »labilen«, tiefer schmelzenden Alkyl-glutaconsäuren sämtlich als *cis*-Dicarbonsäuren betrachtet, da beide Verbindungen jeweils durch Erhitzen oder mit Acetylchlorid in das Anhydrid überführbar sind, welches mit Wasser bzw. Alkali erst in die labile, weiterhin in die normale Säure übergeht. Die *trans*-Form der labilen Konstitution (einer Äthylen-dicarbonsäure) sei nicht bekannt, da bei allen Reaktionen, wobei Umlagerung der *cis*- in die *trans*-Modifikation zu erwarten sei, gleich die stabile normale Säure gebildet werde. Einzig bei der α -Benzyl- β -methyl-glutaconsäure sei die »labile« Säure wegen der Schwere der Benzylgruppe (in α -Stellung) eine *trans*-Form, die mit Acetylchlorid — im Gegensatz zur normalen Säure — nur sehr schwierig ins Anhydrid verwandelbar sei. Eine »labile *cis*-Form« existiere von dieser Säure nicht; bei der Hydratation des Hydroxy-anhydrids (I.) mittels Alkalies bildet sich dieses beim An-

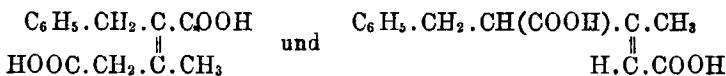


säuern wieder, oder es entsteht gleich die *trans*-Säure (Schmp. 134°).

Sind aber die beiden Benzyl-methyl-glutaconsäuren ungesättigte Äthylen-Derivate, so hätte die stabilere, anhydrisierbare (»normale«) *cis*-Verbindung den höheren Schmelzpunkt, die »labile«, schwer anhydrisierbare, *trans*-Form den tiefen Schmelzpunkt entgegen der Wernerschen Regel¹⁾.

¹⁾ Vor Jahren (A. 345, 68 [1906]; 370, 47 [1909]; vergl. a. A. 428, 59ff. [1922]) hatte ich die gleiche Anomalie bei den beiden β -Methyl-glutaconsäuren aus verschiedenen Gründen annehmen zu müssen geglaubt, doch brachte Thorpe (Soc. 101, 858 [1912]) gewichtige Gegenargumente vor, wonach auch bei diesen die Wernersche Regel gilt und die höherschmelzende stabile Säure die *trans*-Form ist.

Die Ozon-Spaltung lehrte nun, daß diese tiefer schmelzende *trans*-Säure ein desmotropes Gemisch der beiden *trans*-Formen:



ist, und dadurch erklärt sich wohl der niedrigere Schmelzpunkt im Vergleich zu dem der einheitlichen *cis*-Säure (II.).

Abgesehen von der in gewissem Betrage stattfindenden tautomeren Umlagerung der (*trans*-labilen) Säure von der Form a) in Form b) ist also auch durch vorliegende Untersuchung der Benzylmethyl-glutaconsäuren und ihrer Ester die Gesetzmäßigkeit betreffs der Herausbildung konjugierter Doppelbindungs-Systeme bei Alkylglutaconsäuren bestätigt worden.

Beschreibung der Versuche.

Isodehydracetsäure-ester liefert beim Behandeln mit Natriumäthylat und Benzylchlorid — nach Thorpe und Blands Vorschrift — den labilen (*trans*)-Benzyl-methyl-glutaconsäure-ester als bei 195° (20 mm) siedende Flüssigkeit in bis zu 95% Ausbeute der angewandten Substanz¹⁾. Von alkoholischem Alkali wird er zur entsprechenden »labilen« (*trans*)-Säure, Schmp. 134°, verseift, dagegen durch längeres Kochen mit 10-proz. Salzsäure zur »normalen« (*cis*)-Säure, Schmp. 148°, neben wenig *trans*-Säure. Die isomeren Säuren sind trennbar mittels der Bariumsalze; das der normalen Säure ist schwer löslich, das andere leicht löslich. Besser als durch Füllen der Ammoniumsalze mit Bariumchlorid stellt man die Salze durch Sättigen der Säure mit Bariumcarbonat her. Den Äthylester der »normalen« (*cis*)-Säure hat ebenfalls Thorpe schon aus der »normalen« Säure mit Alkohol und Schwefelsäure dargestellt (Sdp. 193°, 18 mm). Beide Säuren und beide Ester wurden mit Ozon in der Kälte behandelt und die Ozonide durch Schütteln mit Wasser gespalten.

»Normale« (*cis*)- α -Benzyl- β -methyl-glutaconsäure (10 g), in (150 ccm) Essigester suspendiert, wurden 10 Stdn. der Einwirkung von, nicht mit Natron gewaschenem, sog. »Starkozon« ausgesetzt, wobei alle Säure in Lösung ging. Diese Lösung wurde 2 Stdn. mit 100 ccm kaltem Wasser geschüttelt; im Schüttelgefäß entstand Überdruck durch lebhafte Kohlendioxyd-Entwicklung. Die Essigester-Schicht wurde von der wäßrigen (s. u.) ge-

¹⁾ als Nebenprodukt entstand β -Methyl-glutaconsäure-ester.

trennt und das Lösungsmittel, mit welchem zugleich Aceton überging, abdestilliert. Der ölige Rückstand wurde in Äther aufgenommen und mit Bicarbonat-Lösung entsäuert. Der Äther hinterließ dann keinen Rückstand mehr. Aus der Bicarbonat-Lösung machte Salzsäure eine Säure frei, die beim Ausäthern als rasch zu weißen Krystallen erstarrendes Öl gewonnen wurde. Aus Chloroform umgelöst, schmolz sie bei 153—154° und erwies sich als Benzyl-glyoxylsäure (Phenyl-brenztraubensäure).

0.1964 g Sbst.: 0.4728 g CO₂, 0.0900 g H₂O.

C₉H₈O₃. Ber. C 65.85, H 4.88.

Gef. » 65.67, » 5.13.

0.0910 g Sbst. verbrauchten 5.45 ccm $\text{N}/10$ -NaOH (ber. [1-bas.] 5.55 ccm).

Mit Hydroxylamin-Chlorhydrat, in Soda gelöst, gab diese Säure bei nachherigem Ansäubern den weißen Niederschlag ihres bereits bekannten Oxi ms, das, aus Wasser umkristallisiert, bei 159° schmilzt.

0.1225 g Sbst.: 0.2748 g CO₂, 0.0577 g H₂O. — 0.1124 g Sbst.: 7.7 ccm N (18°, 764.7 mm).

C₉H₈O₃N. Ber. C 60.34, H 5.03, N 7.82.

Gef. » 60.22, » 5.18, » 7.96.

Das *p*-Nitrophenyl-hydrazon der Säure, welches sich rasch als röthlichgelber, krystallinischer Niederschlag abscheidet und durch Fällen mit Wasser aus alkoholischer Lösung rein erhalten wird, schmilzt bei 187—188° unter Schwärzung.

0.0767 g Sbst.: 0.1690 g CO₂, 0.0318 g H₂O. — 0.0838 g Sbst.: 10.15 ccm N (18.5°, 756.5 mm). /

C₁₅H₁₃O₄N₃. Ber. C 60.20, H 4.35, N 14.05.

Gef. » 60.11, » 4.64, » 13.93.

Die wäßrige Schicht von der Zersetzung des Ozonids reagierte sauer, gab die Wasserstoffsuperoxyd-Reaktion, mit Jod und Alkali dicke Jodoform-Fällung, mit Chlorcalcium und Natriumacetat geringe Oxalat-Fällung, mit salzsarem *p*-Nitrophenyl-hydrazin eine dicke, rote, zuerst ölige Fällung, mit Cupriammoniumsulfat einen dicken, hellblauen, in Äther und Benzol unlöslichen, in Essigsäure löslichen Kupfercarbonat-Niederschlag, enthielt also bloß die Zersetzungprodukte — Aceton und Kohlensäure — der gebildeten Acetessigsäure.

»Normaler« (*cis*)-*α*-Benzyl-*β*-methyl-glutaconsäure-äthylester, in 10-facher Essigester-Menge gelöst, wurde 1½ Stdn. pro g Substanz mit »Schwach-ozon« behandelt und die Lösung dann 4 Stdn. mit dem gleichen Volum Wasser geschüttelt. Dabei wurde keine Kohlensäure entwickelt. Die wäßrige Schicht gab die Wasserstoffsuperoxyd-Reaktion. Mit Bicarbonat neutralisiert, gab sie beim Eindampfen ein Gemenge von Acetat und

Oxalat: Die Essigester-Schicht wurde mit Bicarbonat-Lösung geschüttelt, welche lediglich Essigsäure aufnahm. Der jetzt nur die neutralen Produkte enthaltende Essigester hinterließ diese als gelbes Öl, welches fraktioniert wurde:

1. Fraktion bis 120° bei gewöhnlichem Druck
2. " $104-130^{\circ}$ bei 15 mm } FeCl_3 -Reaktion rot; unreiner Acetessig-
3. " $130-135^{\circ}$ " 15 " } ester (Analysen 1 und 2)
4. " $90-116^{\circ}$ " 3 " FeCl_3 -Reaktion grünlich } Phenyl-brenz-
5. " $116-126^{\circ}$ " 3 " " } grünlich- } traubensäure-ester
6. " $126-160^{\circ}$ " 3 " " } violett (Analysen 3 u. 4)

Analyse 1: 0.2620 g Sbst.: 0.4826 g CO_2 , 0.1966 g H_2O . — Analyse 2: 0.1401 g Sbst.: 0.3265 g CO_2 , 0.0912 g H_2O .
 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$. Ber. C 55.38, H 7.69
 Gef. " 50.25, 63.58, " 8.4, 7.28

Das aus diesen Fraktionen bereitete, grüne, in Benzol lösliche Kupfersalz schmolz richtig bei 191° (Misch-Schmp.).

Analyse 3: 0.1292 g Sbst.: 0.3209 g CO_2 , 0.0776 g H_2O — Analyse 4: 0.1553 g Sbst.: 0.3870 g CO_2 , 0.0978 g H_2O .
 $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3$. Ber. C 68.75, H 6.25.
 Gef. " 67.76, 67.90, " 6.84, 7.04.

Dieser noch nicht reine Ester (Fraktionen 4 und 5) wurde in das *p*-Nitrophenyl-hydrazon verwandelt, welches sich als gelber kristallinischer Niederschlag abschied. Aus heißen Wasser wurde es gereinigt und schmolz dann bei 179° .

0.1120 g Sbst.: 0.2543 g CO_2 , 0.0574 g H_2O . — 0.0855 g Sbst.: 9.8 ccm N (18°, 753 mm).
 $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}_3$. Ber. C 62.36, H 5.2, N 12.81.
 Gef. " 61.94, " 5.73, " 13.11.

»Labile« (*trans*)- α -Benzyl- β -methyl-glutaconsäure: Nach 24-stündigem Ozonisieren einer Lösung von 13 g Säure in 100 ccm Essigester mit »Schwach-ozon« und Entfernen des Lösungsmittels wurden 15 g eines hellbraunen Ozonid-Öls erzielt, das dann 6 Stdn. mit Wasser geschüttelt wurde. Die klare, sauer reagierende, wäßrige Lösung wurde ausgeäthert, dann mit Bicarbonat neutralisiert und diese Neutralsalz-Lösung unter Durchleiten von Wasserdampf sukzessive mit je $\frac{1}{4}$ der berechneten Schwefelsäure-Menge angesäuert. Die 4 Anteile des Dampf-Destillats enthielten sämtlich nur Essigsäure, wie aus den Analysen der daraus dargestellten Silbersalze hervorgeht. (Das Silbersalz aus Fraktion 4 zersetzte sich sofort unter Schwärzung.)

1. 0.1194 g Sbst.: 0.0571 g CO_2 , 0.0173 g H_2O , 0.0816 g Ag. — 2. 0.1115 g Sbst.: 0.0575 g CO_2 , 0.0217 g H_2O , 0.0720 g Ag. — 3. 0.1194 g Sbst.: 0.0638 g CO_2 , 0.0241 g H_2O , 0.0779 g Ag.

$C_9H_8O_2Ag$. Ber. C 14.37, H 1.8, Ag 64.67.
Gef. > 13.02, 14.07, 14.58, > 1.62, 2.18, 2.26, > 67.84, 65.57, 64.80.

Die Äther-Auszüge aus dem Schüttelwasser (s. o.) wurden mit Bicarbonat entsäuert und enthielten dann noch ein grünes Öl, das bei 121° (10 mm) überdestillierte und rotbraune Eisenchlorid-Reaktion gab. Es war Benzyl-aceton, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$, entstanden durch Zerfall von Benzyl-acetessigsäure.

0.1134 g Sbst.: 0.3360 g CO_2 , 0.0816 g H_2O .
 $C_{10}H_{12}O$. Ber. C 81.08, H 8.11.
Gef. » 80.83, » 8.05.

Das *p*-Nitrophenyl-hydrazon dieser Verbindung — in alkoholischer Lösung mit salzsaurer Base bereitet — scheidet sich nach 1-stündigem Stehen in gelben Nadelchen ab, die, aus Alkohol umgelöst, rein bei 117° schmelzen.

0.0836 g Sbst.: 10.9 ccm N (19° , 763.3 mm).
 $C_{16}H_{17}O_2N_3$. Ber. N 14.83. Gef. N 15.07.

Aus der Bicarbonat-Lösung, welche aus den Äther-Auszügen die sauren Bestandteile aufgenommen hatte, wurde durch Ansäuern mit Salzsäure und Ausäthern Benzoësäure (Schmp. 120°) isoliert, die in das Silbersalz verwandelt wurde.

0.1468 g Sbst. verbrauchten 10.3 ccm $\frac{1}{10}$ -NaOH (ber. Mol.-Gew. 143, statt 122). — 0.1230 g Sbst.: 0.1696 g CO_2 , 0.0256 g H_2O , 0.0526 g Ag.
 $C_7H_5O_2Ag$. Ber. C 36.68, H 2.18, Ag 47.16.
Gef. » 37.32, » 2.18, » (42.76).

Glyoxylsäure und Oxalsäure waren nicht nachweisbar.

»Labiler« (*trans*)- α -Benzyl- β -methyl-glutaconsäure-äthylester: 5 g Ester, in 50 ccm Essigester gelöst, wurden mit »Stark-ozon« 5 Stdn. bei 0° behandelt und das Produkt mit 50 ccm Wasser $\frac{1}{2}$ Stde. geschüttelt. Die abgetrennte Essigester-Schicht gab einen Rückstand, der in Äther gelöst und mittels Bicarbonats von sauren Anteilen (Essigsäure) befreit wurde. Der Äther hinterließ ein neutrals Ölgemisch, das durch wiederholte Vakuum-Fraktionierung in mehrere Anteile zerlegt wurde.

Eine bei 45° (10 mm) übergehende Fraktion mit roter Eisenchlorid-Reaktion war reiner Acetessigester.

0.1717 g Sbst.: 0.3507 g CO_2 , 0.1150 g H_2O .
 $C_6H_{10}O_3$. Ber. C 55.38, H 7.63.
Gef. » 55.72, » 7.51.

Das hieraus mit Kupfer-ammonium-sulfat bereitete, benzollösliche, bei 193° schmelzende, grüne Kupfersalz des Esters ergab:

0.1070 g Sbst.: 0.1742 g CO_2 , 0.0536 g H_2O , 0.0264 g CuO .
 $C_{12}H_{18}O_6Cu$. Ber. C 44.72, H 5.56, Cu 19.88.
Gef. » 44.42, » 5.61, » 19.71.

Eine bei 93° (10 mm) destillierende Fraktion mit nicht charakteristischer, braunvioletter Eisenchlorid-Reaktion gab auf Phenyl-brenztraubensäure-ester stimmende Zahlen:

0.1666 g Sbst.: 0.4171 g CO₂, 0.1039 g H₂O. — 0.1606 g Sbst.: 0.4026 g CO₂, 0.0999 g H₂O,
 $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3$. Ber. C 68.75, H 6.25,
 Gef. » 68.3, 68.39, » 6.98, 6.96,

doch konnten krystallisierte Derivate mittels Hydroxylamin- bzw. *p*-Nitrophenyl-hydrazin-Salz nicht gut gewonnen werden. Der reine Ester siedet wesentlich höher bei 117—121° (2.8 mm) und färbt Eisenchlorid violett.

0.1237 g Sbst.: 0.3108 g CO₂, 0.0722 g H₂O.
 Gef. C 68.52, H 6.51.

Aus solch höher siedenden Fraktionen von verschiedenen Darstellungen konnten wir auch gut krystallisierte Derivate des Esters herstellen:

Das *N,N*-Diphenyl-hydrazon, (C₆H₅)₂N.N:C(C₇H₇).COOC₂H₅, wurde aus einer Fraktion 121—129° (10 mm) mit ätherischer Diphenyl-hydrazin-Base in gelben Kryställchen, Schmp. 105°, gewonnen.

0.0800 g Sbst.: 5.6 ccm N (19°, 772 mm).
 $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. N 7.82. Gef. N 8.17.

Das *p*-Nitrophenyl-hydrazon, NO₂.C₆H₄.NH.N:C(C₇H₇).COOC₂H₅, aus Fraktion 95—110° (1—3 mm) mit salzsaurer Base bereitet, krystallisiert aus Essigester in hellgelben Kryställchen vom Schmp. 181°.

0.1707 g Sbst.: 0.3914 g CO₂, 0.0790 g H₂O. — 0.0767 g Sbst.: 8.8 ccm N (20°, 758.5 mm).
 $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}_3$. Ber. C 62.36, H 5.2, N 12.84.
 Gef. » 62.55, » 5.2, » 13.13.

In der wäßrigen Schicht von der Zersetzung des Ozonids fanden sich nur Benzoesäure und Essigsäure.

Kiel, Chem. Inst. d. Universität.