

Analysen des α -Thiacetessigesters:

0.2985 g Sbst.: 0.5399 g CO₂, 0.1721 g H₂O. — 0.2802 g Sbst.: 0.5074 g CO₂, 0.1609 g H₂O. — 1.2763 g Sbst.: 0.9971 g BaSO₄. — 1.3329 g Sbst.: 1.1152 g BaSO₄.

C₁₂H₁₈SO₆. Ber. C 49.65, H 6.20, S 11.03.

Gef. » 49.32, 49.38, » 6.40, 6.38, » 10.71, 11.47.

Molekulargewichtsbestimmung des α -Thiacetessigesters (Siedemethode):

Ber. 290. In Benzollösung gefunden 325. 336.

Analyse des β -Thiacetessigesters, gewonnen durch freiwillige Ketsirung des α -Esters:

0.2082 g Sbst.: 0.3778 g CO₂, 0.1227 g H₂O.

C₁₂H₁₈SO₆. Ber. C 49.65, H 6.20.

Gef. » 49.49, » 6.54

Analyse des β -Thiacetessigesters, erhalten durch Ketsirung des α -Esters mit Soda:

0.1969 g Sbst.: 0.3568 g CO₂, 0.1154 g H₂O.

C₁₂H₁₈SO₆. Ber. C 49.65, H 6.20.

Gef. » 49.44, » 6.55.

Wir sind mit der eingehenden Untersuchung dieses Desmotropiefalles beschäftigt und bitten deshalb die Fachgenossen, uns das Studium des Thiacetessigesters für einige Zeit zu überlassen.

515. L. Knorr und A. Köhler: Ueber das symmetrische Dimethyl-hydrazin.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 13. August 1906.)

Quartäre¹⁾ Salze des Piperazins lassen sich, wie Knorr kürzlich gezeigt hat, schon durch kochende Natronlauge leicht in Acetylen, tertiäre Hydramine und tertiäre β -Diamine zerlegen²⁾.

Diese Beobachtung veranlasste Knorr, das Studium der analogen Aufspaltung der quartären Salze des Pyrazols, Glyoxalins und einiger anderer Kohlenstoff-Stickstoff-Ringe in Angriff zu nehmen.

Die Reaction führt bei den quartären Abkömmlingen des Pyrazols zu symmetrischen, secundären Hydrazinen³⁾, welche auf diesem Wege

¹⁾ Man vergleiche bezüglich der Bezeichnung »quartär« an Stelle des früher üblichen »quaternär« das Lehrbuch von V. Meyer und P. Jacobson 2. Aufl., I, I. 1, 375, Anm. 3.

²⁾ Diese Berichte 37, 3507 [1904].

³⁾ Die zunächst von Knorr (diese Berichte 37, 3519 [1904]) ausgesprochene Vermuthung, dass bei dieser Aufspaltung unsymmetrische, secundäre Hydrazine erhalten werden, hat sich nicht bestätigt.

leichter als nach den bisher bekannten Darstellungsmethoden gewonnen werden können.

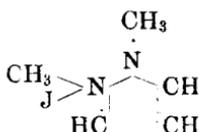
Wir sind damit beschäftigt, eine Anzahl von symm. secundären Hydrazinen nach dieser neuen Methode darzustellen, und beschränken uns darauf, im Folgenden als Beispiel die Gewinnung des *s*-Dimethylhydrazins [Methanhydrazomethans]



aus dem Pyrazol zu beschreiben.

Pyrazol kann leicht nach den von Knorr ausgearbeiteten Methoden¹⁾ aus Hydrazinsulfat und Acetylaceton oder Hydrazinsulfat und Acetonoxalsäure in beliebigen Mengen dargestellt werden.

Durch Erhitzen mit Jodmethyl und Methylalkohol im Rohr kann das Pyrazol quantitativ in 1-Methylpyrazol-jodmethylat²⁾



übergeführt werden.

Dieses quartäre Salz liefert, mit starker Kalilauge gekocht, ein alkalisch reagirendes Destillat, welches den gesammten Stickstoff des Pyrazols in Form von Hydrazinverbindungen enthält.

Neben diesen basischen Spaltungsproducten entsteht in nicht unbeträchtlicher Menge Ameisensäure, welche aus der im Destillirkolben zurückbleibenden Kalilauge leicht in bekannter Weise isolirt werden konnte. Wir haben die Säure in Form des Bleisalzes abgetrennt und analysirt.

0.2041 g Sbst.: 0.2075 g PbSO₄.

Pb(H.CO₂)₂. Ber. Pb 69.59. Gef. Pb 69.32.

Aus diesem Auftreten der Ameisensäure unter den Spaltungsproducten des Methylpyrazoljodmethylates erklärt sich die von uns gemachte Wahrnehmung, dass bei starkem Einengen der Lauge im Destillirkolben Wasserstoff entwickelt wird, der sich bekanntlich beim Erhitzen von Kaliumformiat mit Kaliumhydroxyd nach der Gleichung:



bildet.

¹⁾ Knorr, D. R.-P. Nr. 74619 (4. März 1894).

²⁾ Ich werde diese Verbindung später in einer grösseren Arbeit über Pyrazolabkömmlinge in den Annalen der Chemie ausführlicher beschreiben.
Knorr.

Es ist wahrscheinlich, dass die Ameisensäure secundär gebildet wird aus einem bei der Aufspaltung des Pyrazolringes primär entstehenden Aldehyd, der durch die Kalilauge in ähnlicher Weise unter Ameisensäureabspaltung zerlegt wird, wie das z. B. für das Chloral und den Propargylaldehyd¹⁾ bekannt ist.

Aus dem basischen Destillate, welches, wie oben gesagt, den gesammten Stickstoffgehalt des Pyrazols in Form von Hydrazinverbindungen enthält, lässt sich durch directe Abscheidung mit Aetzkali oder bequemer durch Eindampfen mit Salzsäure und Zerlegung des Salzkückstandes mit Alkali ein basisches Oel abscheiden, das durch fractionirte Destillation in zwei Hydrazinbasen zerlegt werden kann.

Die höher siedende Base, welche den Hauptbestandtheil der über 100° siedenden Antheile des Oeles ausmacht, konnte noch nicht in völlig reinem Zustande gewonnen werden. Diese Base, deren Analyse uns Zahlen lieferte, welche auf die Formel $C_4H_{10}N_2$ hinweisen, scheint ein ungesättigtes tertiäres Hydrazin zu sein. Sie erleidet bei der Destillation theilweise Zersetzung und gleichzeitig Polymerisation zu höher siedenden Producten, wodurch ihre Reindarstellung sehr erschwert wird. Die Untersuchung dieser Base ist deshalb noch nicht abgeschlossen. Wir werden in einer späteren Mittheilung auf diese Verbindung zurückkommen und hoffen dann, eine durchsichtige Interpretation der Spaltung geben zu können, die das Methylpyrazoljodmethylat beim Kochen mit Kalilauge erleidet.

Der unter 100° siedende Antheil der basischen Spaltungsproducte besteht im wesentlichen aus Dimethyl-hydrazin. Die Base kann nur durch längeres Kochen über Baryumoxyd wasserfrei erhalten werden. Sie siedet dann constant bei 81° und 747 mm Druck (F. g. i. D.).

Die Analyse der Base und die Dampfdichtebestimmung führen zur Formel $C_2H_8N_2$.

0.2306 g Sbst.: 0.3394 g CO_2 , 0.2745 g H_2O . — 0.0913 g Sbst.: 36.5 ccm N (13°, 747.5 mm).

$C_2H_8N_2$. Ber. C 40.00, H 13.33, N 46.66.

Gef. » 40.14, » 13.22, » 46.96.

0.0932 g Sbst.: 38.85 ccm verdrängte Luft (13°, 754 mm).

Ber. Mol.-Gew. 60.

Gef. » 57.44.

Das Volumgewicht d_4^{20} der Base wurde gleich 0.8274 und der Brechungsindex $n_D^{20} = 1.4209$ gefunden. Daraus ergibt sich für die

¹⁾ Diese Berichte 31, 1021 [1898]. Der Propargylaldehyd selbst, der durch Kalilauge in Ameisensäure und Acetylen zerlegt wird, kann als Zwischenproduct nicht in Frage kommen, da Acetylen bei der Aufspaltung des Methylpyrazoljodmethylates nicht auftritt.

Molekularrefraction = 18.38, während sich für Dimethylhydrazin 18.30 berechnet.

Die Substanz ist eine wasserhelle, leicht bewegliche, sehr hygroskopische und deshalb an der Luft rauchende Flüssigkeit. Sie mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältniss. Beim Auflösen in Wasser fällt die starke Wärmeentwicklung auf. Die Base besitzt den für aliphatische Hydrazine charakterischen Geruch; sie greift Kork, Kautschuk und die Epidermis stark an. Ihre Dämpfe brennen mit schwach leuchtender Flamme und explodiren, mit Luft gemischt, beim Entzünden oder Erhitzen unter starker Russabscheidung. Aus diesem Grunde musste die Verbrennung der Base im Stickstoffstrom vorgenommen werden.

Fehling'sche Lösung und andere leicht reducirbare Metallsalzlösungen werden durch die Base bei gelindem Erwärmen kräftig reducirt. In Berührung mit Luft färbt sie sich mit der Zeit gelblich.

Salpetrige Säure verwandelt die Base in ein gelbes Oel vom Charakter der Nitrosamine, dessen Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist.

Das ganze Verhalten, die Zusammensetzung, Molekulargrösse und Bildungsweise der Substanz lassen keinen Zweifel, dass sie als Dimethylhydrazin aufgefasst werden muss.

Die beiden isomeren Dimethylhydrazine, welche als asymmetrisches und symmetrisches Dimethylhydrazin unterschieden werden, sind bekannt.

Das *as. Dimethylhydrazin*



ist nach E. Fischer's Methode durch Reduction des Nitrosodimethylamins von Renouf¹⁾ dargestellt worden. Der Siedepunkt dieses Hydrazins ist von ihm zu 62.5° bestimmt worden.

Das isomere *s-Dimethylhydrazin*



ist von Harries und Klamt²⁾ beschrieben worden. Sie erhielten die Base nach einer von Harries ausgearbeiteten Methode³⁾ aus dem Bleisalz des Diformylhydrazins durch Methylierung und Spaltung des Methylierungsproductes durch kochendes Alkali. Harries und Klamt fanden, dass das *s*-Dimethylhydrazin zwischen 50 und 60° siedet.

¹⁾ Diese Berichte 13, 2170 [1880]; Ann. d. Chem. 199, 308 [1879].

²⁾ Diese Berichte 28, 504 [1895]; man vergleiche auch Klamt, Dissert., Berlin 1895.

³⁾ Diese Berichte 27, 2276 [1894].

Da unser Hydrazin bei 81° siedet, so war eine directe Identificirung mit einer der beschriebenen Basen auf Grund der vorliegenden Angaben nicht möglich. Wir waren deshalb gezwungen, die beiden Dimethylhydrazine nach den Angaben der genannten Forscher zum Vergleich darzustellen.

Die Angaben von Renouf über das *as*-Dimethylhydrazin können wir durchweg bestätigen. Das Hydrazin aus Nitrosodimethylamin siedet bei 62.5° und ist also sicher von unserer bei 81° siedenden Base verschieden.

Die Reinheit unseres Vergleichspräparates wird durch die folgende Analyse bestätigt:

0.0883 g Sbst.: 35 ccm N (18° , 758 mm).

$C_2H_8N_2$. Ber. N 46.66. Gef. N 46.37.

Bei der Darstellung des isomeren *s*-Dimethylhydrazins sind wir dagegen zu Resultaten gelangt, welche mit den Angaben von Harries und Klamt nicht übereinstimmen¹⁾. Wir erhielten aus dem Diformylhydrazin, zu dessen Bereitung wir uns der guten Methode von Guido Pellizzari²⁾ bedienen, in sehr wenig befriedigender Ausbeute eine Base, welche zwischen 76° und 85° vollständig überging³⁾.

Der von 80 — 81° siedende Antheil dieser Base lieferte uns bei der Stickstoffbestimmung den auf die Formel $C_2H_8N_2$ stimmenden Werth, ist also zweifellos mit unserem Dimethylhydrazin aus Methylpyrazoljodmethylat identisch.

0.0992 g Sbst.: 40.4 ccm N (22° , 748 mm).

$C_2H_8N_2$. Ber. N 46.66. Gef. N 46.38.

Wir haben auch die Pikrate beider Basen verglichen. Sie krystallisiren aus Alkohol in gelben, concentrisch gruppirten Prismen und schmelzen beide gleichzeitig bei 147° unter Zersetzung.

Das von uns aus dem 1-Methylpyrazoljodmethylat erhaltene Hydrazin vom Sdp. 81° ist nach diesem Ergebniss zweifellos das *s*-Dimethylhydrazin:

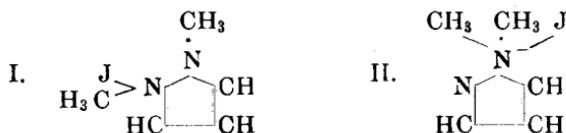


¹⁾ Hr. Professor Harries, dem ich von dem Inhalt dieser Mittheilung brieflich Kenntniss gab, theilte mir mit, »dass er selbst beabsichtigte, die Angaben jener vorläufigen Publication einer genaueren Revision zu unterziehen«

²⁾ Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 8, I, 327—332.

³⁾ Zwischen 50° und 60° , dem von Harries und Klamt angegebenen Siedintervall, destillirte bei unserem Versuche überhaupt nichts über.

Dadurch wird bewiesen, dass dem Jodmethylat des 1-Methylpyrazols die Formel I und nicht II zukommt.



Die Darstellung der Base aus dem Pyrazol ist nach unseren Erfahrungen dem Verfahren von Harries trotz des höheren Preises der Ausgangsmaterialien bei weitem vorzuziehen. Wir sind damit beschäftigt, eine Reihe der bisher so schwer zugänglichen symmetrischen, aliphatischen Hydrazine, insbesondere auch solche mit verschiedenen Alkylresten nach der neuen Methode darzustellen.

In dieser Mittheilung wollen wir uns darauf beschränken, das Methanhydrazomethan als einfachsten Vertreter der secundären, symmetrischen Hydrazine durch einige von uns dargestellte Salze und Derivate näher zu charakterisiren.

Salze des *s*-Dimethyl-hydrazins.

Das *s*-Dimethylhydrazin bildet, wie alle aliphatischen Hydrazine, neutral reagirende Salze mit 1 Aequivalent Säure und sauer reagirende Salze mit 2 Aequivalenten Säure.

Die sauren Salze krystallisiren besser als die neutralen. Es wurden deshalb einige Vertreter der ersteren Klasse dargestellt und analysirt.

Saures s-Dimethylhydrazin-Chlorhydrat, $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl}$. Durch Eindampfen der Lösung der Base in überschüssiger Salzsäure erhielten wir dieses Salz als körnige Krystallmasse. Es wurde aus wenig Alkohol umkrystallisirt und stellt weisse, zerfliessliche Blättchen dar, die sich bei längerem Aufbewahren allmählich gelb färben.

0.1824 g vacuumtrockne Stbst.: 24.1 ccm N (20°, 759 mm). — 0.1468 g vacuumtrockne Stbst.: 0.3152 g AgCl.

$\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Cl}_2$. Ber. Cl 53.38, N 21.06.

Gef. » 53.12, » 21.18.

Saures s-Dimethylhydrazin-Sulfat, $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$. Durch Eindampfen der Base mit 2 Aequivalenten Schwefelsäure als Krystallmasse erhalten; krystallisirt aus Alkohol in weissen, zerfliesslichen Tafeln. Das Salz schmilzt bei 120°, beginnt aber von 100° ab bereits zu sintern. Harries und Klamt fanden den Schmelzpunkt bei ungefähr 90°.

0.1806 g vacuumtrockene Stbst.: 0.2693 g BaSO_4 .

$\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$. Ber. S 20.25. Gef. S 20.43.

Saures s-Dimethylhydrazin-Oxalat, $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Durch Vereinigung der Componenten in ätherischer Lösung wurde das Salz als feinkrystalli-

nischer Niederschlag erhalten. Es krystallisirt aus absolutem Alkohol in weissen, glänzenden, sternförmig gruppirten Nadeln, die bei ca. 118° nach vorhergehendem Sintern schmelzen.

0.1816 g vacuumtrockne Stbst.: 0.2154 g CO₂, 0.1123 g H₂O. — 0.1890 g vacuumtrockne Stbst.: 29.6 ccm N (14°, 755 mm).

C₂H₈N₂.C₂H₂O₄. Ber. C 32.00, H 6.67, N 18.67.

Gef. » 32.34, » 6.85, » 18.51.

Neutrales s-Dimethylhydrazin-Pikrat, C₂H₈N₂.C₆H₃N₃O₇. Wir erhielten dieses Salz beim Vermischen äquivalenter Mengen der Componenten in absoluter, alkoholischer Lösung als feinkrystallinischen Niederschlag. Aus absolutem Alkohol kommt es bei langsamer Krystallisation in gelben, radial gelagerten Prismen, welche sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol und kaum in Aether lösen und bei 147° unter Zersetzung nach vorhergehender Schwärzung schmelzen.

0.1253 g Stbst.: 27 ccm N (22°, 748 mm).

C₂H₈N₂.C₆H₃N₃O₇. Ber. N 24.22. Gef. N 24.50.

Neutrales s-Dimethylhydrazin-Pikrolonat, C₂H₈N₂.C₁₀H₈N₄O₅. Das Salz wurde in gleicher Weise wie das Pikrat bereitet. Es krystallisirt aus Alkohol in braunen, sternförmig angeordneten Prismen, die in Wasser und Alkohol schwer, in Aether unlöslich sind. sich beim Erhitzen über 200° allmählich dunkel färben und bei ca. 248° stürmisch zersetzen.

0.1267 g Stbst.: 29 ccm N (21°, 750 mm).

C₂H₈N₂.C₁₀H₈N₄O₅. Ber. N 25.92. Gef. N 26.22.

Derivate des s-Dimethylhydrazins.

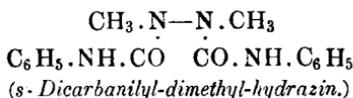
Dimethyl-semicarbazid, NH₂.CO.N(CH₃).NH.CH₃. Die Base wurde in 1 Aequivalent Salzsäure gelöst, 1 Mol.-Gew. Kaliumcyanat zugefügt und die Lösung zur Trockne gebracht. Dem Rückstande wurde das Dimethylsemicarbazid durch Auskochen mit Benzol entzogen. Die Verbindung krystallisirt aus diesem Lösungsmittel in seideglänzenden Prismen, die bei 116° nach vorhergehendem Sintern schmelzen.

0.1114 g vacuumtrockne Stbst.: 40.1 ccm N (23°, 749 mm).

C₃H₉N₃O. Ber. N 40.77. Gef. N 40.91.

In Wasser und Alkohol ist das Dimethylsemicarbazid leicht löslich, in Benzol schwer, in Aether unlöslich.

Die *Einwirkung von Phenylisocyanat auf s-Dimethylhydrazin* führt zu dem Harnstoff der Formel



Phenylisocyanat und s-Dimethylhydrazin reagiren sehr heftig miteinander. Deshalb wurden die Componenten in ätherischer Lösung

vermischt. Es treten stets zwei Moleküle des Phenylisocyanates mit dem *s*-Dimethylhydrazin in Reaction, auch wenn nur 1 Mol.-Gew. des Isocyanates zu 1 Mol.-Gew. der Base zugefügt wird. Der Harnstoff hinterbleibt nach dem Abdunsten des Aethers als erstarrendes Oel. Er krystallisirt aus Alkohol, in welchem er schwer löslich ist, in verfilzten Nadeln, die erst bei ca. 288° unter Zersetzung schmelzen.

0.0707 g Sbst.: 0.1664 g CO₂, 0.0395 g H₂O. — 0.0625 g Sbst.: 10.1 ccm N (15°, 757 mm).

C₁₆H₁₈N₄O₂. Ber. C 64.43, H 6.04, N 18.79.
Gef. » 64.19, » 6.20, » 19.08.

Dimethyl-phenyl-sulfosemicarbazid, C₆H₅.NH.CS.N(CH₃).NH.CH₃.

Phenylsenföl wirkt ebenfalls heftig auf das *s*-Dimethylhydrazin ein. Das resultirende Dimethylphenylsulfosemicarbazid wurde, aus Alkohol umkrystallisirt, als ein Conglomerat hexagonaler, flächenreicher Prismen erhalten, die bei 115° schmelzen. Die Verbindung ist in Wasser und Aether unlöslich, leicht löslich in heissem Alkohol.

0.1149 g vacuumtrockne Sbst.: 0.1396 g BaSO₄.

C₉H₁₃N₃S. Ber. S 16.41. Gef. S 16.68.

s-Dibenzoyl-dimethyl-hydrazin,



Nach der Methode von Schotten-Baumann erhielten wir diese Verbindung als erstarrendes Oel, das aus Alkohol in tafelförmigen Prismen vom unscharfen Schmp. 85° krystallisirte. Die Verbindung ist unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether.

0.1716 g Sbst.: 16 ccm N (23°, 749 mm).

C₁₆H₁₆N₂O₂. Ber. N 10.44. Gef. N 10.59.

Dimethyl-pikrazid, (CH₃)HN.N(CH₃).C₆H₂(NO₂)₃.] Wir erhielten die Verbindung in Form kleiner, gelbrother Blättchen bei der Einwirkung von Pikrylchlorid auf *s*-Dimethylhydrazin in alkoholischer Lösung. Sie wurde aus wenig Chloroform umkrystallisirt und zeigte dann den Schmp. 141°. Ueber den Schmelzpunkt erhitzt, verpuffte sie unter Feuererscheinung. Die Verbindung ist schwer löslich in Wasser und Alkohol, leichter löslich in Chloroform und Aether.

0.1157 g Sbst.: 0.1513 g CO₂, 0.0374 g H₂O. — 0.1542 g Sbst.: 34.1 ccm N (19°, 756 mm).

C₈H₉N₅O₆. Ber. C 35.42, H 3.32, N 25.83.
Gef. » 35.66, » 3.68, » 25.72.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Ueber das Verhalten des *s*-Dimethylhydrazins gegen salpetrige Säure und gegen Oxydationsmittel hoffe ich, in einer zweiten Mittheilung bald berichten zu können.

Knorr.

516. Ludwig Knorr: Ueber die Darstellung der symmetrischen secundären Hydrazine¹⁾ aus Antipyrinen.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Jena.]

(Eingegangen am 13. August 1906.)

Vor längerer Zeit habe ich gelegentlich die kurze Angabe²⁾ gemacht, dass Antipyrin durch alkoholisches Kali unter Abspaltung von *s*-Methylphenylhydrazin zerlegt wird und dass sich diese Reaction zur Darstellung der secundären Hydrazine eigne.

Von befreundeter Seite aufgefordert, die näheren Bedingungen dieser Reaction bekannt zu geben, werde ich im Folgenden die Methode durch drei Beispiele illustriren³⁾.

Darstellung von symmetrischem Methyl-phenyl-hydrazin aus Antipyrin.

Beim Kochen des Antipyrins mit alkoholischem Kali wird zwar Methylphenylhydrazin abgespalten, die Zersetzung verläuft aber so langsam, dass nach 48-stündigem Kochen erst etwa $\frac{1}{3}$ der Base zerlegt worden ist.

Es empfiehlt sich deshalb die Spaltung bei höherer Temperatur im geschlossenen Rohre auszuführen.

18.8 g Antipyrin wurden mit 28 g Aetzkali in 90 ccm absolutem Alkohol 5 Stunden auf 130° erhitzt. Aus dem angesäuerten Rohrinhalt wurde der Alkohol mit Dampf abgeblasen, dann die Base durch Natronlauge abgeschieden, mit Aether aufgenommen und durch Zusatz von ätherischer Oxalsäurelösung als Oxalat ausgefällt. Ausbeute 85 pCt. der Theorie.

¹⁾ E. Fischer u. Ehrhard, Ann. d. Chem. 199, 325 [1879]; J. Tafel, diese Berichte 18, 1741 [1885]; Th. Curtius, Journ. für prakt. Chem. [2] 39, 47 [1889]; C. D. Harries, diese Berichte 27, 2276 [1894]; Harries u. Klamt, diese Berichte 28, 503 [1895]. Man vergleiche auch die vorhergehende Mittheilung von Knorr u. Köhler.

²⁾ Diese Berichte 25, 771 Fussnote 1 [1892].

³⁾ Hr. stud. Waentig ist z. Z. damit beschäftigt, eine grössere Anzahl noch unbekannter Hydrazine nach dieser Methode darzustellen.