

den unter Fachgenossen herrschenden Usus nicht gehalten hat, als er trotz der Ankündigungen von Bollina, Kostanecki und Tambor, an die Bearbeitung der Spaltungsproducte des Nitrobrasilintrimethylätherdiols wieder herantrat u. s. w.

Es ist schwer zu verstehen, was mit dieser Bemerkung eigentlich gemeint ist. Nicht nur das Trimethylbrasilon, sondern auch die oben erwähnte Nitroverbindung, sowie deren Spaltungsproducte (vergl. Hertzig, diese Berichte 36, 399 und 400 [1903]) wurden zuerst von Gilbody und mir im Jahre 1899 dargestellt.

Kostanecki wird doch wohl sicherlich den Entdeckern einer vollkommen neuen Reihe von Verbindungen, wie die oben erwähnten, nicht das Recht bestreiten wollen, ihre Untersuchungen fortzusetzen, selbst wenn dieselben 3 Jahre in Anspruch nehmen sollten.

Kostanecki wird finden, wenn er die Literatur nachliest, dass meine Untersuchungen über Brasilin und Hämatoxylin ohne Unterbrechung fortgesetzt worden sind. Seine Bemerkung »wieder herantrat« ist daher jedenfalls vollkommen unzutreffend. Fraglich aber erscheint es mir, ob Kostanecki sich an den »unter Fachgenossen herrschenden Usus« hielt, als er seine Arbeit über Trimethylbrasilon begann, ohne eine Verständigung mit mir zu suchen.

Meinerseits betrachte ich diese Sache jetzt als erledigt und werde daher keinen Antheil an einer weiteren Discussion nehmen.

Manchester. Owens College.

164. Johannes Thiele und Oscar Giese: Ueber Condensationsproducte der $\Delta^{1,4}$ -Dihydroterephthalsäure.

(Eingegangen am 9. März 1903.)

Die Condensirbarkeit des Cyclopentadiens, Indens und Fluorens¹⁾

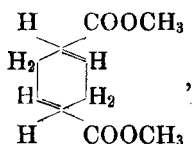
scheint durch den fünfgliedrigen Ring $\overset{\text{C}}{\text{C}}:\overset{\text{C}}{\text{C}}:\overset{\text{C}}{\text{C}}\text{H}_2:\overset{\text{C}}{\text{C}}:\overset{\text{C}}{\text{C}}$ bedingt zu sein, da sie sich bei dem Tropoliden²⁾ nicht wiederfindet. Ebenso wenig sind nach Versuchen des Hrn. Albrecht³⁾ das Dihydronaphthalin,

¹⁾ Marckwald, diese Berichte 28, 1503 [1895]. Wislicenus, diese Berichte 33, 771 [1900]. Thiele, diese Berichte 33, 666, 851, 3395 [1900].

²⁾ Ann. d. Chem. 319, 226.

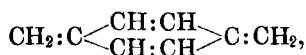
³⁾ Inauguraldissertation München 1902. Die Resultate sollen an anderer Stelle veröffentlicht werden. Zu ähnlichen Resultaten ist auch Hr. Prof. Duden gelangt (Privatmittheilung).

Diphenylmethan und ähnliche Körper merklich condensirbar. Dagegen lässt sich der Dimethylester der $\Delta^{1,4}$ -Dihydroterephthalsäure,

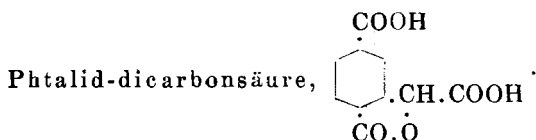


durch Aethylat leicht mit Aldehyden und Oxalester condensiren. Diese Condensirbarkeit beweist nichts dafür, dass etwa das zu Grunde liegende Dihydrobenzol auch reactionsfähig wäre, denn dieser Ester ist mit dem Glutaconsäureester¹⁾ und dem Crotonsäureester²⁾ in Parallele zu stellen, deren Reactionsfähigkeit bekannt ist.

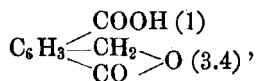
Es wäre besonders interessant gewesen, wenn der Dihydroterephthalsäureester sich mit beiden Methylengruppen condensirt hätte, da dann Derivate des lang gesuchten Dimethylenchinons,



entstanden wären, doch liess sich die Reaction nur einmal ausführen.



6 g Dihydroterephthalsäuredimethylester, in 30 ccm absolutem Alkohol durch Auflösen und rasches Auskrystallisiren fein vertheilt, werden mit 10 g Oxalester und 1.8 g Natrium in 30 g absolutem Alkohol kalt vermischt, wobei Erwärmung und Rothfärbung eintritt. Nach einer halben Stunde wird mit Kalilauge verseift. Aus der gelben, mit Wasser verdünnten Flüssigkeit fällt durch Ansäuern etwas Terephthalsäure aus, dem Filtrat wird die Lactonsäure durch Essigester entzogen. Farblose Krystallwarzen aus Wasser (gegen Permanganat gesättigt), die bei 240° Kohlensäure verlieren und in das bei 283—284° schmelzende Lacton der Methylol-terephthalsäure,



übergehen.

1) Lapworth, Proceed. Chem. Soc. 16, 132.

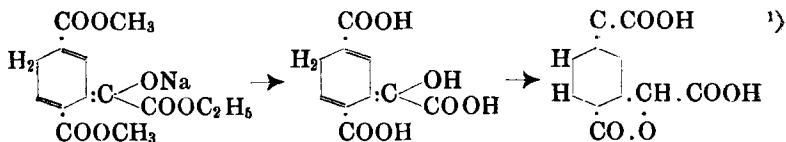
2) Henrich, diese Berichte 31, 2103 [1898] und spätere Abhandlungen.

0.1852 g Sbst.: 0.3677 g CO₂, 0.0467 g H₂O.

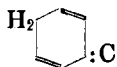
C₁₀H₆O₆. Ber. C 54.05, H 2.70.

Gef. » 54.15, » 2.82.

Die Bildung der Phtaliddicarbonsäure ist durch eine Umlagerung des zuerst entstehenden Condensationsproductes zu erklären, welches, offenbar infolge der eigenthümlichen Anordnung der Doppelbindungen, roth gefärbt ist:

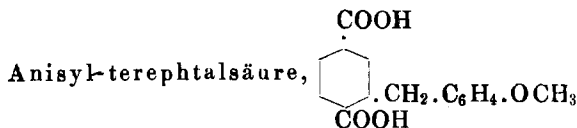


Die Unbeständigkeit der Combination



kann nach manchen ähnlichen Erfahrungen nicht überraschen, andererseits lässt sich die Phtaliddicarbonsäure wieder in sehr veränderliche Abkömmlinge dieser unbeständigen Form überführen.

Ueber diese Reactionen und eine Reihe anderer Abkömmlinge unserer Säure soll an anderer Stelle demnächst ausführlich berichtet werden.



5 g Dihydroterephthalsäureester, suspendirt in 25 g absolutem Methylalkohol, werden in der Kälte mit 7 g Anisaldehyd und 1.5 g Natrium, in Methylalkohol gelöst, versetzt. Man lässt die roth gewordene Flüssigkeit einige Zeit stehen, verseift unter Zusatz von Wasser mit Kali, verdünnt, äthert unveränderten Anisaldehyd aus und fällt nach Verjagen des gelösten Aethers mit Salzsäure. Die ausgefallene Säure krystallisirt aus Eisessig in farblosen Nadeln, die gegen Permanganat gesättigt sind. Schmp. 265—266°.

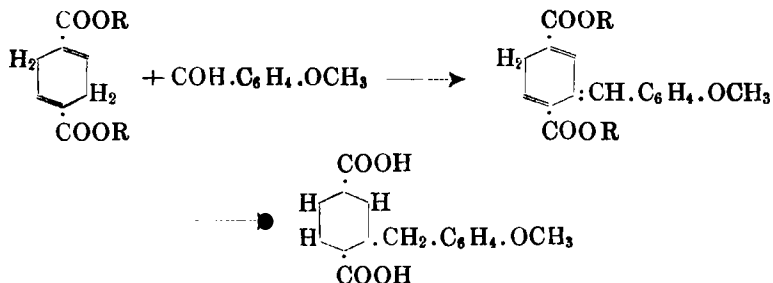
0.1872 g Sbst.: 0.4600 g CO₂, 0.0830 g H₂O.

C₁₈H₁₄O₅. Ber. C 67.13, H 4.89.

Gef. » 67.02, » 4.96.

¹⁾ Die Formeln sollen nicht ausschliessen, dass die Umlagerung vielleicht schon bei dem ursprünglichen Ester eintritt.

Die Entstehung der Säure ist ebenso zu erklären, wie die Bildung der Phthaliddicarbonsäure:



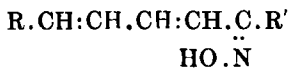
Ganz ebenso condensirt sich Benzaldehyd; es wurde Benzylterephthalsäure erhalten, welche durch Oxydation in die schon beschriebene Benzoylterephthalsäure¹⁾ übergeht. Die Einzelheiten werden an anderer Stelle veröffentlicht.

165. M. Scholtz und A. Wiedemann: Synthese α, α' -substituierter Pyridine. Zur Constitution des Pyridins.

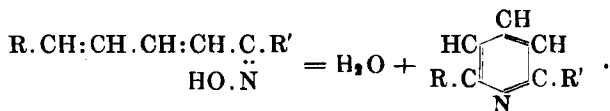
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 9. März 1903.)

Durch frühere Versuche ist der Nachweis geführt worden, dass α, α' -substituierte Pyridine durch Wasserabspaltung aus Ketoximen mit der Atomverkettung



gewonnen werden können:



Auf diesem Wege wurden α -Methyl- α' -Phenylpyridin und α, α' -Diphenylpyridin²⁾, ferner α, β' -Dimethyl- α' -Phenylpyridin und α, α' -Diphenyl- β -Methylpyridin³⁾ dargestellt. Wir haben nun die Reaction auf einige weitere Ketoxime übertragen, und zwar gingen wir hierbei

¹⁾ Weber, Jahresber. 1878, 402.

²⁾ M. Scholtz, diese Berichte 28, 1726 [1895].

³⁾ M. Scholtz, diese Berichte 32, 1935 [1899].