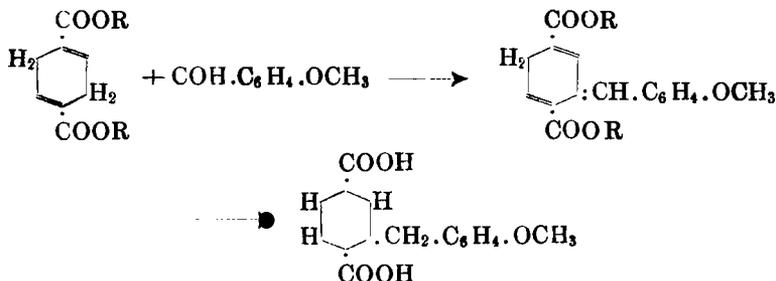


Die Entstehung der Säure ist ebenso zu erklären, wie die Bildung der Phthaliddicarbonsäure:



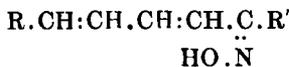
Ganz ebenso condensirt sich Benzaldehyd; es wurde Benzylterephthalsäure erhalten, welche durch Oxydation in die schon beschriebene Benzoylterephthalsäure<sup>1)</sup> übergeht. Die Einzelheiten werden an anderer Stelle veröffentlicht.

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

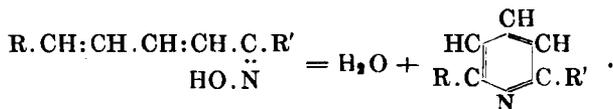
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 9. März 1903.)

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



gewonnen werden können:



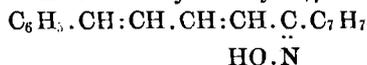
Auf diesem Wege wurden  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -Phenylpyridin und  $\alpha, \alpha'$ -Diphenylpyridin<sup>2)</sup>, ferner  $\alpha, \beta'$ -Dimethyl- $\alpha'$ -Phenylpyridin und  $\alpha, \alpha'$ -Diphenyl- $\beta$ -Methylpyridin<sup>3)</sup> dargestellt. Wir haben nun die Reaction auf einige weitere Ketoxime übertragen, und zwar gingen wir hierbei

<sup>1)</sup> Weber, Jahresber. 1878, 402.

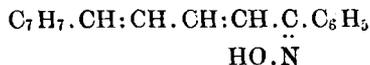
<sup>2)</sup> M. Scholtz, diese Berichte 28, 1726 [1895].

<sup>3)</sup> M. Scholtz, diese Berichte 32, 1935 [1899].

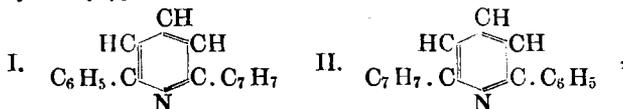
von folgenden Erwägungen aus. Während für das Benzol die Identität der Stellungen 1.2 und 1.6 mit aller Schärfe bewiesen worden ist<sup>1)</sup>, wird die Identität der  $\alpha$ - und  $\alpha'$ -Stellung des Pyridins in Analogie mit den Verhältnissen des Benzols wohl stets angenommen, ohne indessen bisher experimentell bewiesen worden zu sein. Die Entstehung von Pyridinderivaten aus den genannten Oximen führt zur Körnerschen Pyridinformel mit drei symmetrisch vertheilten Doppelbindungen, und es sollte mit Hilfe dieser Synthese gelingen,  $\alpha, \alpha'$ -substituirte Pyridine darzustellen, welche sich nur dadurch von einander unterscheiden, dass die beiden Substituenten vertauscht sind. So würde aus dem Oxim des  $\varepsilon$ -Keto- $\alpha$ -Phenyl- $\varepsilon$ -Tolyl- $\alpha, \gamma$ -Pentadiäns:



ein Phenyl-Tolylpyridin der Formel I, aus dem Oxim des  $\varepsilon$ -Keto- $\alpha$ -Tolyl- $\varepsilon$ -Phenyl- $\alpha, \gamma$ -Pentadiäns:

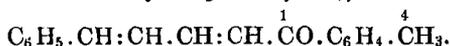


ein Phenyl-Tolylpyridin der Formel II entstehen,

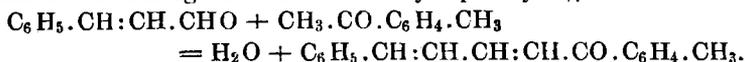


d. h. bei Identität von  $\alpha$ - und  $\alpha'$ -Stellung müsste man aus beiden Oximen dieselbe Base gewinnen. Es ist uns gelungen, die beiden Ketone darzustellen und ihre Oxime in die entsprechenden Pyridinderivate überzuführen, wobei sich die Identität der beiden Basen herausstellte.

$\varepsilon$ -Keto- $\alpha$ -Phenyl- $\varepsilon$ -*p*-Tolyl- $\alpha, \gamma$ -Pentadiän,



Dieses Keton lässt sich auf demselben Wege gewinnen, wie das Cinnamylidenacetophenon<sup>2)</sup>. Das hierzu erforderliche Methyl-*p*-tolylketon,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ , das zuerst von Michaelis<sup>3)</sup> dargestellt worden ist, gewannen wir durch die Friedel-Crafts'sche Reaction mittels der von Perrier<sup>4)</sup> angegebenen Abänderung. Das Methyl-*p*-tolylketon condensirt sich mit Zimmtaldehyd bei Gegenwart verdünnter Natronlauge zu  $\varepsilon$ -Keto- $\alpha$ -Phenyl- $\varepsilon$ -*p*-Tolyl- $\alpha, \gamma$ -Pentadiän:



<sup>1)</sup> Ladenburg, Theorie der aromatischen Verbindungen.

<sup>2)</sup> M. Scholtz, diese Berichte 28, 1730 [1895].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 15, 185 [1882].      <sup>4)</sup> Diese Berichte 33, 815 [1900].

Je 50 g der beiden Reagentien (molekulare Mengen) wurden in 150 g Alkohol gelöst und mit 20 g 10-procentiger Natronlauge versetzt. Die Mischung färbt sich dunkelroth, und im Verlaufe einiger Stunden scheidet sich ein körniger, gelber Niederschlag ab. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet das Condensationsproduct hellgelbe Blättchen, die bei 89° schmelzen. Die Verbindung giebt, gleich vielen anderen Derivaten der Zimmtsäurereihe, mit concentrirter Schwefelsäure eine tiefrothe Färbung. Sie löst sich leicht in Aether, Benzol, Chloroform und in warmem Alkohol.

$C_{18}H_{16}O$ . Ber. C 87.0, H 6.5.  
Gef. » 87.0, » 6.4.

Zur Ueberführung in das Oxim wurde das Keton in Alkohol gelöst, mit einer concentrirten Lösung von salzsaurem Hydroxylamin und Aetzkali versetzt und die Mischung einige Stunden bei 50—60° digerirt. Beim Erkalten scheidet sich das Oxim aus. Es bildet weisse, silberglänzende, in Alkohol ziemlich schwer lösliche Schuppen vom Schmp. 170°.

$C_{18}H_{17}NO$ . Ber. C 82.0, H 6.5.  
Gef. » 81.7, » 6.4.

In besserer Ausbeute erhält man das Oxim durch Kochen der alkoholischen Lösung des Ketons mit salzsaurem Hydroxylamin. Nach zweistündigem Erhitzen kann das Oxim aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt werden.

$\alpha$ -Phenyl- $\alpha'$ -*p*-Tolylpyridin,  $C_6H_5 \cdot C_7H_7 \cdot N_3$ .

Das Oxim wurde aus dem Verbrennungsrohr der Destillation unterworfen und die entweichenden Dämpfe in Salzsäure aufgefangen. Durch wiederholtes Ausschütteln, Kochen mit Thierkohle und Umkrystallisiren aus Alkohol konnte die Base aus dem Destillationsproduct in völliger Reinheit erhalten werden. Sie bildet glänzende Blättchen, die bei 89° schmelzen.

$C_{18}H_{15}N$ . Ber. C 88.1, H 6.1, N 5.7.  
Gef. » 88.1, » 5.8, » 5.7.

Die Ausbeute an reiner Base beträgt gegen 25 pCt. der Theorie. Sie besitzt nur sehr schwach basische Eigenschaften. In den üblichen organischen Lösungsmitteln ist sie leicht löslich.

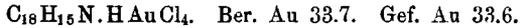
Das pikrinsaure Salz, aus ätherischen Lösungen der Base und Pikrinsäure erhalten, bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, feine Nadeln vom Schmp. 163°. Beim Kochen der Lösung zersetzt sich das Salz.

$C_{18}H_{15}N \cdot C_6H_3N_3O_7$ . Ber. N 11.8. Gef. N 11.5.

Das in Wasser schwer lösliche Platindoppelsalz bildet hellrothe Nadeln vom Schmp. 184°. Das aus Wasser umkrystallisirte Salz enthält 2 Mol. Krystallwasser.



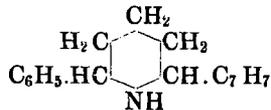
Das Golddoppelsalz, aus Alkohol umkrystallisirt, bildet gelbe Nadeln vom Schmp. 183°.



Das Quecksilbersalz fällt als weisser, käsiger Niederschlag aus, der sich beim Erwärmen mit Wasser zersetzt.

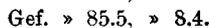
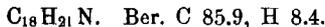
#### Stereoisomere $\alpha$ -Phenyl- $\alpha'$ -*p*-Tolylpiperidine.

Das durch Reduction des  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha'$ -Tolylpyridins entstehende Piperidinderivat

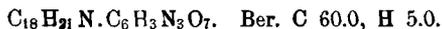


besitzt zwei asymmetrische Kohlenstoffatome und wird demnach in zwei inactiven, spaltbaren Formen auftreten können.

Bei der Reduction mit Natrium und Alkohol erhält man ein Gemisch der beiden Stereoisomeren, deren Trennung, wie bei den, von dem Einen von uns beschriebenen Diphenylpiperidinen<sup>1)</sup>, mit Hülfe der verschiedenen Löslichkeit der salzsauren Salze in Wasser gelang. Das schwerer lösliche Chlorhydrat, das aus Wasser in schönen, weissen Nadeln krystallisirt, zeigt den Schmp. 283—284°, das leichter lösliche Chlorhydrat schmilzt bei 222—223°. Die aus dem höher schmelzenden Chlorhydrat abgeschiedene wasserhelle, dickflüssige Base siedet unter einem Druck von 44 mm bei 237—239°. In Eiskühlung erstarrt sie zu einer festen Krystallmasse, die bei 41—42° schmilzt. Sie lässt sich aus Alkohol umkrystallisiren und fällt in Eiskühlung in gut ausgebildeten Nadeln aus, die bei 41.5° glatt schmelzen. In Aether, Benzol, Ligroin, Chloroform löst sie sich leicht, weniger leicht in Alkohol.

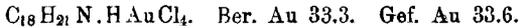


Das Pikrat, aus Alkohol umkrystallisirt, schmilzt bei 183—184°. Es ist in Alkohol leicht, in Aether und Wasser schwer löslich.



<sup>1)</sup> M. Scholtz, diese Berichte 34, 1616 [1901].

Das Goldsalz, das sich ebenfalls aus Alkohol gut umkrystallisieren lässt, zeigt den Schmp. 211—212°.



Das Platinsalz schmilzt bei 208—209°. Die rothgelbe Verbindung färbt sich bei 200° dunkel und schmilzt bei 208—209°, um sich unmittelbar darauf zu zersetzen.

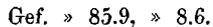
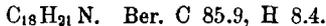


Eine Krystallwasserbestimmung ergab 2 Mol. Wasser.



Das bromwasserstoffsäure Salz, farblose Prismen, schmilzt bei 270°, das in langen Nadeln krystallisierende jodwasserstoffsäure Salz bei 250°. Das aus heissem Wasser in kugeligen Krystallaggregaten ausfallende schwefelsäure Salz schmilzt unter Zersetzung bei 249°.

Die aus dem leichter löslichen und niedriger schmelzenden Chlorhydrat abgeschiedene Base, die wir Iso- $\alpha$  Phenyl- $\alpha'$ -Tolylpiperidin nennen wollen, siedet unter einem Druck von 20 mm bei 218—220°. In Eiskühlung erstarrt sie nicht.

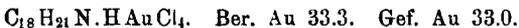


Die Salze zeigen durchweg niedrigere Schmelzpunkte als die der stereoisomeren Base.

Das pikrinsäure Salz, aus Alkohol in gelben Nadeln erhalten, schmilzt bei 175—176°.



Das Goldsalz, das aus Alkohol in goldgelben Nadeln krystallisiert, färbt sich bei 180° dunkel und schmilzt unter Zersetzung bei 199°.



Das Platinsalz, rothgelbe Krystalle, schmilzt bei 190°, beginnt aber schon bei 180°, sich dunkel zu färben. Gleich dem Platinsalz der stereoisomeren Base enthält es zwei Mol. Krystallwasser.



Das bromwasserstoffsäure Salz bildet in Wasser leicht lösliche, derbe Krystalle vom Schmp. 267°. Das in Wasser sehr leicht lösliche jodwasserstoffsäure Salz ist unbeständig. Es wurde in sich schnell gelb färbenden Krystallen erhalten, die sich bei 185° dunkel zu färben beginnen und über 200° schmelzen.

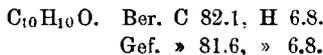
Das schwefelsäure Salz konnte nur als Oel erhalten werden.

Die Schmelzpunkte der beiden stereoisomeren Basen und ihrer Salze sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

	Base	Salze						
		Pikrin säure	Au	Pt	HCl	H Br	H J	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
$\alpha$ -Phenyl- $\alpha'$ - <i>p</i> - tolylpiperidin	41,5	183—184	212	209	283—284	270	250	248—249
iso $\alpha$ -Phenyl- $\alpha'$ - <i>p</i> -tolylpipe- ridin . . . . .	flüssig	175—176	199	190	222—223	287	(200—205)	flüssig

*p*-Methyl-Zimmtaldehyd.

Das  $\varepsilon$ -Keto- $\alpha$ -*p*-Tolyl- $\varepsilon$ -Phenyl- $\alpha, \gamma$ -Pentadien:  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  beabsichtigten wir, durch Condensation von *p*-Methylzimmtaldehyd mit Acetophenon zu gewinnen. Den bisher noch nicht bekannten *p*-Methylzimmtaldehyd stellten wir analog der Peine'schen Darstellung des Zimmtaldehyds<sup>1)</sup>, durch Condensation von *p*-Tolylaldehyd mit Acetaldehyd dar. 20 g *p*-Tolylaldehyd wurden in 160 g Alkohol gelöst, mit 800 g Wasser versetzt, 20 g Acetaldehyd und 14 g 10-procentiger Natronlauge zugegeben. Die beste Ausbeute an *p*-Methylzimmtaldehyd (25—30 pCt. der Theorie) erhielten wir, als wir dieses Gemisch unter häufigem Umschütteln 7 Tage bei Zimmer-temperatur stehen liessen und hierauf 24 Stunden lang einer Temperatur von 25—30° aussetzten. Die Mischung wird sodann mit Essigsäure angesäuert, mit Kochsalz gesättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers wurde die Destillation im luftverdünnten Raum fortgesetzt. Der unter 28 mm Druck unterhalb 125° übergehende Theil bestand aus *p*-Tolylaldehyd (dessen Siedepunkt bei diesem Druck, wie eine Destillation von reinem Aldehyd ergab, zwischen 100° und 110° liegt.) Der zwischen 148—168° übergehende Antheil erstarrte zum grössten Theil. Bei wiederholter Destillation ging unter 25 mm Druck zwischen 154—159° ein hellgelbes, in der Vorlage sofort erstarrendes Oel über. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man den *p*-Methylzimmtaldehyd in gelben, glänzenden Blättchen, die bei 41.5° schmelzen.



Der *p*-Methylzimmtaldehyd besitzt einen sehr angenehmen, intensiven Geruch, der an den des Zimmtaldehyds erinnert. Er ist wenig beständig und verändert sich an der Luft schon nach kurzer Zeit. Mit Natriumbisulfidlösung geschüttelt, giebt er ein weisses, körniges, in Wasser schwer lösliches Additionsproduct.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 2117 [1884].

Versetzt man die alkoholische Lösung des Aldehyds mit der molekularen Menge Phenylhydrazin, so erstarrt die Lösung nach kurzer Zeit zu einem Krystallbrei. Das Phenylhydrazon, aus Alkohol umkrystallisirt in gelben Nadeln erhalten, zeigt den Schmp. 145°.

$C_{16}H_{16}N_2$ . Ber. C 81.3, H 6.8.

Gef. » 81.3, » 7.1.

Das Semicarbazon, durch Einwirkung von Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat auf den Aldehyd gewonnen, ist in kaltem Alkohol schwer löslich. Man erhält es hieraus in farblosen Nadeln, die bei 210° schmelzen.

$C_{11}H_{13}N_3O$ . Ber. N 20.7. Gef. N 20.9.

Zur Darstellung des Oxims wurde der Aldehyd in Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge von salzsaurem Hydroxylamin und Natriumcarbonat in concentrirter wässriger Lösung versetzt. Nach kurzer Zeit scheiden sich silberglänzende Blättchen ab, die, aus Alkohol umkrystallisirt, den Schmp. 135—136° zeigen.

$C_{10}H_{11}NO$ . Ber. C 74.5, H 6.9.

Gef. » 74.7, » 7.1.

$\varepsilon$ -Keto- $\alpha$ -*p*-Tolyl- $\varepsilon$ -Phenyl- $\alpha, \gamma$ -Pentadiën,



*p*-Methylzimmtaldehyd condensirt sich unter dem Einfluss verdünnter Natronlauge mit Acetophenon:



Löst man 12 g *p*-Methylzimmtaldehyd und 10 g Acetophenon in 80 g Alkohol und giebt 5 g zehnpcentige Natronlauge hinzu, so färbt sich die Lösung dunkelroth, und nach kurzer Zeit scheidet sich das Condensationsproduct als Krystallmasse ab. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man es in gelben, bei 100° schmelzenden Blättchen.

$C_{18}H_{18}O$ . Ber. C 87.0, H 6.5.

Gef. » 87.1, » 6.5.

Das Oxim, durch zweistündiges Erwärmen der mit der berechneten Menge von Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumcarbonat versetzten alkoholischen Lösung des Ketons erhalten, bildet weisse, bei 128—129° schmelzende Nadeln.

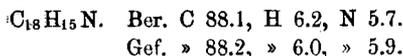
$C_{18}H_{17}NO$ . Ber. C 82.1, H 6.6.

Gef. » 82.2, » 6.7.

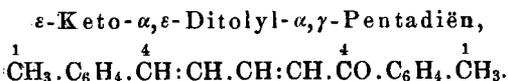
$\alpha$ -*p*-Tolyl- $\alpha'$ -Phenylpyridin,  $C_7H_7 \cdot C_5H_3N \cdot C_6H_5$ .

Das Oxim des  $\varepsilon$ -Keto- $\alpha$ -*p*-Tolyl- $\varepsilon$ -Phenyl- $\alpha, \gamma$ -Pentadiëns wurde auf demselben Wege, wie er oben für das isomere Oxim beschrieben

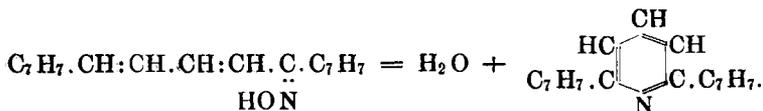
wurde, in die zugehörige Pyridinbase übergeführt. Wir erhielten hierbei eine bei 89° schmelzende, in glänzenden Blättchen krystallisierende Verbindung.



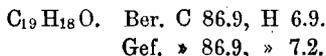
Nicht nur die Base selbst, sondern auch alle von uns untersuchten Salze stimmen in Bezug auf die Schmelzpunkte, Aussehen und Löslichkeitsverhältnisse mit dem oben schon beschriebenen  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha'$ - $p$ -Tolylpyridin bzw. seinen Salzen überein. Auch trat beim Vermischen der beiden auf verschiedenen Wegen gewonnenen Basen keine Aenderung des Schmelzpunktes ein. Die beiden Verbindungen sind demnach als identisch zu bezeichnen.



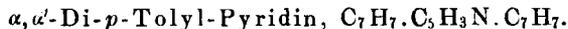
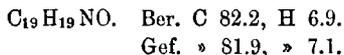
Den  $p$ -Methylzimtaldehyd benutzten wir zu einer weiteren Condensation mit Methyl- $p$ -Tolylketon, um das Oxim des hierbei entstehenden Ketons in  $\alpha,\alpha'$ -Ditolylpyridin überzuführen:



Die Condensation des  $p$ -Methylzimtaldehyds mit Methyl- $p$ -Tolylketon erfolgt unter denselben Bedingungen, wie sie oben für die homologen Verbindungen angegeben wurden. Das entstehende Keto-Ditolyl-Pentadien bildet gelbe Nadeln, die bei 123—124° schmelzen.



Das Oxim dieses Ketons, aus Alkohol umkrystallisirt, bildet farblose, glänzende Blättchen vom Schmp. 178°.



Die Wasserabspaltung aus dem Oxim unter Bildung der Pyridinbase erfolgt mit grösserer Heftigkeit als wir das bei den anderen Oximen beobachtet haben. Die Ausbeute an reiner Base erreichte nicht 20 pCt. der Theorie. Die Verbindung besitzt nur sehr schwach basische Eigenschaften. Sie löst sich nur in concentrirter Salzsäure; verdünnt man die Lösung mit Wasser, so scheidet sich die freie Base wieder ab. Man erhält sie aus Alkohol in silberglänzenden Blätt-

chen, die bei  $162^{\circ}$  schmelzen. In Aether und in warmem Alkohol ist sie sehr leicht löslich.

$C_{19}H_{17}N$ . Ber. N 5.4. Gef. N 5.6.

Das pikrinsaure Salz, gelbe Nadeln vom Schmp.  $174^{\circ}$ , wurde aus ätherischer Lösung gewonnen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

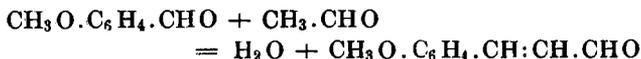
$C_{19}H_{17}N \cdot C_6H_3N_3O_7$ . Ber. N 11.5. Gef. N 11.7.

Das Golddoppelsalz fällt aus der stark salzsauren Lösung der Base auf Zusatz von Goldchlorid aus und lässt sich aus alkoholischer Salzsäure umkrystallisiren. Es bildet gelbe Blättchen, die bei  $211 - 212^{\circ}$  schmelzen.

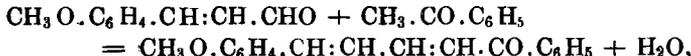
$C_{19}H_{17}N \cdot H AuCl_4$ . Ber. Au 32.9. Gef. Au 32.9.

*p*-Methoxy-Zimmtaldehyd,  $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CHO$ .

Den Versuch, vom Anisaldehyd ausgehend, durch Condensation mit Acetaldehyd zum *p*-Methoxyzimmtaldehyd:



und von diesem durch Condensation mit Acetophenon zum  $\varepsilon$ -Keto- $\alpha$ -Methoxyphenyl- $\varepsilon$ -Phenyl- $\alpha, \gamma$ -Pentadiën zu gelangen:



dessen Oxim durch Wasserabspaltung ein  $\alpha$ -Methoxyphenyl- $\alpha'$ -Phenylpyridin zu liefern versprach, führten wir wegen der mangelhaften Ausbeute, welche die Darstellung des *p*-Methoxyzimmtaldehyds lieferte, nur bis zu dem genannten Keton durch.

Den noch nicht bekannten *p*-Methoxyzimmtaldehyd gewannen wir, wie den oben beschriebenen *p*-Methylzimmtaldehyd. Das aus dem Reactionsproduct isolirte Oel wurde im luftverdünnten Raume destillirt, wobei unter 25 mm Druck bis  $150^{\circ}$  eine beträchtliche Menge unveränderter Anisaldehyd überging. (Anisaldehyd siedet unter diesem Druck, wie uns ein Versuch zeigte, zwischen  $132^{\circ}$  und  $136^{\circ}$ .) Aus dem höher siedenden Destillat wurde durch mehrfache Rectification eine unter 14 mm Druck bei  $173 - 176^{\circ}$  übergende Flüssigkeit erhalten, die beim Abkühlen sofort erstarrte. Die Verbindung löst sich sehr leicht in Alkohol und wird durch vorsichtigen Wasserzusatz in gelben Nadeln vom Schmp.  $58^{\circ}$  gefällt. Der *p*-Methoxyzimmtaldehyd besitzt einen schwachen, an Zimmtaldehyd erinnernden Geruch.

$C_{10}H_{10}O_2$ . Ber. C 74.0, H 6.2.

Gef. » 73.7, » 6.3.

Beim Schütteln mit concentrirter Natriumbisulfidlösung giebt der Aldehyd ein schwer lösliches Additionsproduct. Das Phenylhydra-

zon fällt beim Vermischen der alkoholischen Lösungen der beiden Reagentien nach kurzer Zeit aus und zeigt, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, den Schmp. 136—137°.

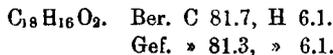


Das Semicarbazon, aus *p*-Methoxyzimmtaldehyd, Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat erhalten und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bildet farblose Nadeln vom Schmp. 199°.



$\varepsilon$ -Keto- $\alpha$ -*p*-Methoxyphenyl- $\varepsilon$ -Phenyl- $\alpha, \gamma$ -Pentadiën,  
 $CH_3O.C_6H_4.CH:CH.CH:CH.CO.C_6H_5,$

fällt aus der alkoholischen Lösung von *p*-Methoxyzimmtaldehyd und Acetophenon, wenn man sie mit etwas verdünnter Natronlauge versetzt, im Verlaufe einiger Stunden in gelben Krystallen aus, die, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 118° schmelzen.



## 166. H. Thoms: Studien über die Phenoläther.

[I. Mittheilung.]

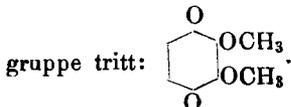
[Aus dem Pharmaceutischen Institut der Universität Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung am 23. Februar 1903 vom Verfasser.)

### 1. Ueber die Einwirkung der Salpetersäure auf das Dihydroasaron und Dihydro-methyleugenol.

Die Einwirkung der Salpetersäure auf Phenoläther ist wiederholt Gegenstand der Untersuchung gewesen. Von besonderem Interesse sind die von verschiedenen Forschern hierbei beobachteten Chinonbildungen.

Nach A. W. von Hofmann<sup>1)</sup> wird (1)-Propyl-(2.3)-Dimethoxy-(4)-Oxybenzol beim Kochen mit Salpetersäure derart zersetzt, dass an Stelle der Propylgruppe und der freien Hydroxylgruppe die Chinon-



Eine Chinonbildung in der Gruppe der Phenoläther bei der Einwirkung von Salpetersäure ist dann später von W. Will<sup>2)</sup> festgestellt worden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 8, 67 [1875].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 21, 602 [1888]