

Ueber das Diphenyl-chinomethan, insbesondere seine Acetylierung behalten wir uns weitere Mittheilungen vor. Zum Schlusse sei bemerkt, dass der Eine von uns (B.) gemeinsam mit Hrn. Zurbriggen auch ein im Chinonkern methylieres Diphenyl-chinomethan bereits dargestellt hat und zwar durch directe Wasserabspaltung aus *o*-Kresyl-diphenylcarbinol, $(C_6H_5)_2C(OH).C_6H_3 < \begin{matrix} CH_3 \\ OH \end{matrix}$. Auch hierüber wird später berichtet werden.

Freiburg (Schweiz), I. chem. Laboratorium der Universität.

404. D. Vorländer: Anlagerung von Malonester an $\alpha\beta$ -ungesättigte Ketone und Säureester.

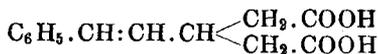
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Halle a. S.]

(Eingegangen am 30. Juni 1903.)

Vor längerer Zeit habe ich aus Cinnamylidenaceton und Malonester verschiedene Hydroresorcinderivate dargestellt und dem Cinnamylhydroresorcin¹⁾ unter der Voraussetzung, dass der Malonester an die $\alpha\beta$ -Doppelbindung des Ketons tritt, die folgende Formel gegeben:



Bei neueren Untersuchungen, welche ich gemeinsam mit den HHrn. P. Groebel²⁾ und H. Staudinger²⁾ ausführte, wurde gefunden, dass jene Auffassung zutreffend ist. Cinnamylhydroresorcin geht bei der Oxydation mit Chlorkalk in Cinnamylglutarsäure über:



(Schmp. 135°; Dimethylester Schmp. 70°; Anhydrid Schmp. 138°; Anilsäure Schmp. gegen 142°). Die Glutar-säure wird bei der Oxydation mit Permanganat in Tricarballysäure und Benzoësäure gespalten, womit die Constitution des Cinnamylhydroresorcins bewiesen ist.

Nicht nur bei der Bildung von Hydroresorcinderivaten, sondern auch bei der Addition ohne Ringschliessung erfolgt die Addition des Malonesters an der $\alpha\beta$ -Stelle der ungesättigten Verbindung: Aus Cinnamylacrylsäureester und Malonester entsteht die gleiche Cin-

¹⁾ Ann. d. Chem. 294, 298 und 312 [1897].

²⁾ Dissertationen, Halle, 1902 und 1903.

namenylglutarsäure wie aus dem Hydroresorcin. Ferner erhält man aus Cinnamylidenacetophenon und Malonester die Ketonsäure



welche bei der Oxydation mit Permanganat in Phenacylbernsteinsäure und Benzoësäure zerfällt.

Der Malonester verbindet sich demnach bei diesen Additionsreactionen mit den mittleren $\alpha\beta$ -Kohlenstoffen der Combination



Bei Anwendung von überschüssigem Natriummalonester wird ein zweites Molekül Malonester an der $\gamma\delta$ -Doppelbindung unter den gleichen Reactionsbedingungen nicht aufgenommen.

405. E. Erlenmeyer jun.: Ueber eine neue Isomerie bei Aethylenderivaten.

(Eingegangen am 29. Juni 1903.)

van't Hoff gebrauchte an einer Stelle seiner Broschüre¹⁾ für die Maleïnsäure resp. Fumarsäure die folgenden Symbole:



Wenn nun auch angenommen werden muss, dass in den Aethylen-derivaten eine freie Drehung der beiden doppelt gebundenen Kohlenstoffatome um eine gemeinsame Axe, so wie bei einfach gebundenen Kohlenstoffverbindungen, im Allgemeinen nicht möglich ist, so hat doch die Erfahrung gelehrt, dass die isomeren Aethylenderivate unter bestimmten Bedingungen in einander überführbar sind, und man hat anzunehmen, dass unter den betreffenden Bedingungen eine Drehung stattfindet. So gehen die von Liebermann²⁾ und Erlenmeyer sen.³⁾ entdeckten Isozimmtsäuren sowie die Allozimmtsäure sehr leicht in Zimmtsäure über.

¹⁾ 1. Auflage, Seite 40.

²⁾ Diese Berichte 23, 141, 2510 [1890]; 24, 1101 [1891]; 27, 2037 [1894].

³⁾ Diese Berichte 23, 3131 [1890]; Ann. d. Chem. 287, 1 [1895].