

Aus beiden Versuchsreihen mit Palladium- und mit Platin-Mohr kann man entnehmen, dass das aus den auftretenden Zersetzungsproducten berechnete relative Verhältniss von Kohlenoxyd zum Wasserstoff mit dem bei den früheren Versuchen wirklich auftretenden annähernd übereinstimmt. Die absolute Menge der bei der Zersetzung auftretenden Gase bleibt freilich in den meisten Fällen hinter der aus den Zersetzungsproducten berechneten zurück, was seinen Grund vielleicht darin hat, dass die entstehenden Gase theilweise in Nebenprocessen (Entstehung von Hydrobenzoïn und Harzen) wieder aufgebraucht werden.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

482. **E. Knoevenagel und J. Fuchs: Ueber das Verhalten des Dihydrolutidindicarbonsäurediäthylesters bei höheren Temperaturen und in Gegenwart von Palladiummohr.**

(Eingegangen am 14. Juli 1903.)

Nach unseren Beobachtungen zeigt der Dihydrolutidindicarbonsäureester die Eigenschaft, beim Erhitzen auf höhere Temperaturen Wasserstoff abzuspalten. 2 g Ester lieferten beim allmählichen Erhitzen bis auf 300° in 2 Stunden 13 ccm Wasserstoff.

Dieser Dissociationsvorgang kann durch Zusatz geringer Mengen Palladiummohr ganz wesentlich beschleunigt werden. 2 g Ester lieferten nach Zusatz von 0.1 g Palladiummohr beim allmählichen Erhitzen auf 300° schon in 1 Stunde mehr als 100 ccm Wasserstoff.

Diese ersten Versuche veranlassten uns, das Verhalten des Dihydrolutidindicarbonsäureesters bei höheren Temperaturen in Gegenwart von Palladiummohr näher zu studiren.

Der Ester wurde in der Folge in einer einseitig zugeschmolzenen, etwa 50 cm langen Röhre erhitzt, die mittels eines zweifach durchbohrten Gummistopfens einerseits mit einem Kohlensäureapparat mit Waschflasche (concentrirte Schwefelsäure) und andererseits mit einem Schiff'schen Apparat (Kalilauge 1:1) in Verbindung stand. Nach dem Einfüllen des Dihydrolutidindicarbonsäureesters und des Palladiummohrs wurde der ganze Apparat mit Kohlensäure gefüllt und auf zweckentsprechende Weise auf die gewünschte Temperatur gebracht. Das entwickelte Gas wurde aus dem Schiff'schen Apparat in eine

Messröhre über Wasser geführt und bei der Messung Luftdruck und Temperatur abgelesen.

### 1. Die Abhängigkeit der Zersetzung von der Temperatur.

Die hier angeführten Versuche wurden so ausgeführt, dass das Rohr mit dem Ester (stets 2 g) und dem Palladiummohr (stets 0.1 g) in ein vorher constant angeheiztes Luftbad gebracht wurde. Die Zuleitungsröhre für die trockne Kohlensäure tauchte bei diesen Versuchen nicht, wie bei später zu beschreibenden, in den geschmolzenen oder gelösten Ester ein, sodass das Palladium hier immer am Boden lag. Der Kohlensäurestrom wurde nach Beginn des Erhitzens abgestellt und nur am Ende der Reaction wurde, zur Ueberführung der durch Kalilauge nicht absorbirbaren Gase in den Schiff'schen Apparat, Kohlensäure durchgeleitet. Diejenigen Versuche, welche bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes des Esters ausgeführt wurden, bedurften des Zusatzes eines Lösungsmittels. In den Anfangs- und End-Gliedern der Versuchsreihen wurde das entwickelte Gas quantitativ geprüft und erwies sich stets zu ca. 99 pCt. aus Wasserstoff und ca. 1 pCt. aus Luft bestehend.

#### I. 2 g Ester mit 0.1 g Palladiummohr 1 Stunde erhitzt.

No.	Verdünnungsmittel	Temperatur	Wasserstoffmenge			
			in ccm	bei Druck	bei Temp.	in ccm bei 0° und 760 mm
1	—	305—310°	157	752	14°	145
2	—	282—287°	138	755	15°	128
3	—	247—252°	120	748	13°	111
4	—	210—215°	114	756	16°	105
5	—	180—185°	110	759	17°	101
6	1 g Dihydro- lutidindicarbon- säureester	140—145°	95	762	23°	85
7	4 g Toluol	115—120°	21	764	18°	19

Selbst bei 85—90° fand noch eine messbare Wasserstoffabspaltung statt, jedoch so langsam, dass der Versuch nicht mehr genau verfolgt wurde.

Die bei vollständiger Dissociation von 2 g Dihydrolutidindicarbonsäureester zu erwartende Wasserstoffmenge beträgt 175.4 ccm bei 0° und 760 mm, während im günstigsten Falle nur 145 ccm erhalten wurden.

Da es möglich schien, dass die angewandte Menge Palladiummohr einen Theil des abgespaltenen Wasserstoffs zurückhielt, wurden

die Versuche mit 0.02 g Palladium wiederholt, während alle übrigen Factoren so gut es ging gleich gelassen wurden.

II. 2 g Ester mit 0.02 g Palladiummohr 1 Stunde erhitzt.

No.	Verdünnungs- mittel	Temperatur	Wasserstoffmenge			
			in ccm	bei Druck	bei Temp.	in ccm bei 0 und 760 mm
8	—	305—310°	172	754	16°	158
9	—	282—287°	170	750	14°	157
10	—	231—236°	162	761	10°	154
11	—	223—228°	159	767	13°	151
12	—	199—204°	149	763	12°	141
13	—	175—180°	143	762	17°	132
14	1 g Lutidin- dicarbonsäure- ester	153—158°	121	762	18°	112
15	4 g Toluol	115—120°	20	756	18°	18

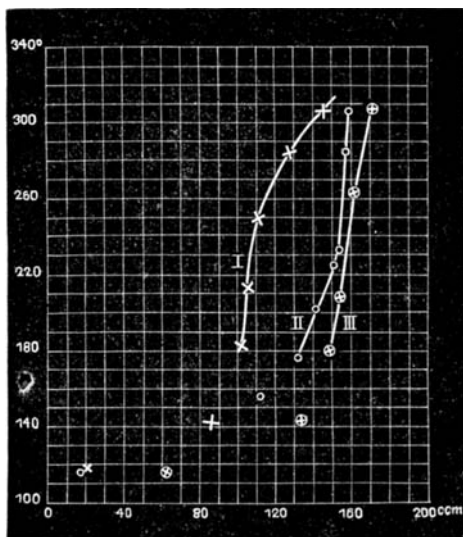
Bei dieser II. Versuchsreihe wurde zwar durchschnittlich etwas mehr Wasserstoff erhalten, als bei den Versuchen I, aber die theoretische Menge Wasserstoff wurde auch hier in keinem Falle erreicht. Es wurde daher noch eine III. Versuchsreihe angestellt, bei welcher bis zum Aufhören der Wasserstoffentwicklung erhitzt wurde. Der Eintritt des Stillstandes in der Reaction wurde angenommen, wenn die Pause zwischen zwei im Schiff'schen Apparat auftretenden Gasblasen mehr als 5 Minuten betrug.

III. 2 g Ester mit 0.02 g Palladiummohr erhitzt.

No.	Verdünnungs- mittel	Temperatur	Wasserstoffmenge				beendigt nach Stunden
			in ccm	bei Druck	bei Temp.	in ccm bei 0° und 760 mm	
16	—	305—310°	190	767	25°	171	8
17	—	260—265°	181	759	23°	162	6
18	—	205—210°	172	764	24°	154	5
19	—	178—183°	166	765	24°	149	4.5
20	1 g Lutidin- dicarbonsäure- ester	140—145°	150	768	26°	134	4.5
21	4 g Toluol	115—120°	70	756	25°	62	8

Die Resultate der vorstehenden Versuchsreihen I—III sind in der folgenden Zeichnung in der Abhängigkeit der entwickelten Wasserstoffmengen von der Temperatur graphisch wiedergegeben. Die bei den beiden niedrigsten Temperaturen erhaltenen Werthe sind auch mit eingezeichnet, gehören aber nicht der gleichen Curve an, da sie untern anderen Versuchsbedingungen (in Lösung) erhalten wurden.

Auch in der Versuchsreihe III wurde nur bei den höchsten Temperaturen annähernd die theoretisch zu erwartende Menge Wasserstoff (bei 305—310° 171 ccm, anstatt 175.4 bei 0° und 760 mm) erhalten. In allen anderen Fällen wurde, wie in den früheren Reihen, der theoretische Werth nicht erreicht.



Zur Aufklärung des Verbleibs des Wasserstoffrestes mussten daher die Zersetzungsrückstände näher geprüft werden.

#### Untersuchung der in den Versuchsreihen I—III erhaltenen Zersetzungsrückstände.

Da die theoretische Menge Wasserstoff trotz der verhältnissmässig rasch verlaufenden Zersetzung in keinem Falle erreicht wurde und auch die verwandten geringen Mengen Palladium so viel Wasserstoff nicht zurückhalten konnten (0.01 g Palladium absorbiert bei 120° ca. 5.6 ccm und bei 180° 0.6 ccm Wasserstoff), so wurde nach anderen Gründen für den Ausfall des Wasserstoffs gesucht.

Die nicht flüchtigen Zersetzungsproducte, welche bei den oben angeführten Versuchsreihen erhalten wurden, waren je nach der Erhitzungstemperatur mehr oder weniger gelb gefärbt. Die auf die höheren Temperaturen erhitzten Ester enthielten geringe Mengen bei Zimmertemperatur nicht erstarrender Producte und die bei den höchsten Temperaturen erhaltenen Rückstände besaßen Pyridingeruch. Im oberen Theile der Erhitzungsröhre fand sich stets eine geringe Menge eines Sublimates von weissen Krystallen vom Schmp. 73° (Schmelzpunkt des Lutidindicarbonsäureesters 73°).

Die Vermuthung, dass ein Theil des Dihydrolutidindicarbonsäureesters sich insbesondere bei den niedrigeren Temperaturen der Zersetzung entzöge, erwies sich als nicht zutreffend, denn sämtliche Rückstände, sowohl die ohne Zusatz von Palladium erhaltenen, als auch die bei Gegenwart von Palladium in dem Versuche I, 1—5 gewonnenen, waren in kaltem Alkohol löslich und lösten sich auch in verdünnter Salzsäure bis auf geringe Mengen leicht auf, während der Dihydrolutidindicarbonsäureester in kaltem Alkohol schwer und in kalter, verdünnter Salzsäure nahezu unlöslich ist.

Nach diesem Ergebniss lag die Annahme nahe, dass der fehlende Wasserstoff unter Bildung eines Reductionsproductes verbraucht worden sei, das nicht gleich dem Ausgangskörper Wasserstoff abspalten konnte. Zu Gunsten dieser Annahme sprechen denn auch die später erhaltenen Versuchsergebnisse. Freilich wollte es nicht gelingen, durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol ein Reductionsproduct in reinem Zustande zu gewinnen, wenn auch die letzten dabei erhaltenen Fractionen auf eine vom Lutidinester verschiedene Substanz hinwiesen. Erst durch Nacharbeiten der von R. Schiff und Pro시오<sup>1)</sup> angestellten Untersuchung über die Einwirkung kalter, concentrirter Salzsäure auf den Dihydrolutidindicarbonsäureester gelang es, über dieses Product Aufklärung zu erhalten. Das Ergebniss dieser Untersuchung, welches wir vor kurzem mittheilten<sup>2)</sup>, gipfelt darin, dass der Dihydrolutidindicarbonsäureester durch concentrirte Salzsäure, nicht wie Schiff und Pro시오 annehmen, isomerisirt wird, sondern dass ein Gemenge von Lutidindicarbonsäureester und Hexahydrolutidindicarbonsäureester entsteht<sup>3)</sup>. Genau dieselbe Veränderung, die der Dihydrolutidindicarbonsäureester durch concentrirte Salzsäure erfährt, geht theilweise auch beim Erhitzen desselben, insbesondere bei den niedrigeren Temperaturen und, wie es scheint, ganz besonders beim Fehlen von Palladiummohr vor sich.

Der mit concentrirter Salzsäure aus dem Dihydrolutidindicarbonsäureester dargestellte Hexahydrolutidindicarbonsäureester schmilzt in reinem Zustande bei 92—94° und ist charakterisirt durch sein Nitroso-derivat, das bei 54° schmilzt. Beim Lösen der Zersetzungsrückstände der Versuchsreihe II in verdünnter Salzsäure und Versetzen dieser Lösung mit Natriumnitrit entstanden Producte, welche sich identisch erwiesen mit dem Nitroso-product des Hexahydrolutidindicarbonsäure-

<sup>1)</sup> Gaz. chim. 25, II 65.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 35, 1788 [1902].

<sup>3)</sup> Eine ähnliche Beobachtung einer gleichzeitigen Hydrirung und Dehydrirung bei einem Dihydropyridinderivat machten schon viel früher Paal und Strasser (diese Berichte 20, 2756 [1887]); vergl. auch Paal und Dencks (diese Berichte 36, 493 [1903]).

esters. Sie schmolzen nach dem Umkrystallisiren bei 54—55°. Aber je nach der Temperatur, bei welcher die Zersetzung des Esters vorgenommen wurde, war die Menge und auch die Reinheit des direct ausgefällten Productes verschieden.

Die Rückstände der Versuche II, 8—14 lösten sich bis auf eine geringe Menge unveränderten Dihydroesters klar in verdünnter Salzsäure. Der Rückstand von Versuch 8 gab mit Natriumnitrit einen geringen Niederschlag von Nitrosoprodukt, das braun und harzig ausfiel. Versuch 9 verhielt sich noch ebenso. Bei Versuch 10 wurden 0.09 g Nitrosoprodukt direct in fester Form gefällt. Bei Versuch 11 ebenso 0.09 g Niederschlag, bei Versuch 12 0.1 g, bei Versuch 13 0.12 g und bei Versuch 14 0.16 g.

Bei Versuch II, 15 krystallisirte der grösste Theil beim Erkalten aus dem Toluol aus und schmolz bei 175—180°, bestand also aus unverändertem Dihydrolutidindicarbonsäureester. Die Nitrosoreaction wurde hier nur qualitativ nachgewiesen.

Ueber die Geschwindigkeit der Zersetzung des Dihydrolutidindicarbonsäureesters in der Hitze bei Gegenwart von Palladiummohr.

Die vorigen Versuchsreihen hatten ergeben, dass der Process der Dissociation des Dihydrolutidindicarbonsäureesters in Wasserstoff und Lutidindicarbonsäureester unter Einfluss von Palladiummohr nicht ohne Nebenreaction verläuft. Da aber bei höheren Temperaturen diese Nebenreaction zurücktritt, so hielten wir es für möglich, dass sie nach der für die Constante  $k$  bei monomolekularen Reactionen gültigen Gleichung verlaufen würde:

$$k = \frac{1}{t} \cdot 2.3026 \cdot l \cdot \frac{a}{a-x},$$

worin  $t$  die Zeit vom Beginn der Reaction bis zum Augenblick der Messung,  $a$  die gesammte theoretisch zu erwartende Wasserstoffmenge und  $x$  der in der Zeit  $t$  abgespaltene Wasserstoff ist.

Diese Erwartung trifft nach den folgenden Versuchen für Zersetzungstemperaturen, die um 260° liegen, in der That zu. Die besprochene Nebenreaction ist dann offenbar sehr gering und spielt sich, wie auch die sonstigen Unregelmässigkeiten, in den allerersten Versuchstadien ab. Bei niedrigeren Temperaturen dagegen wurden keine Constanten erhalten.

Damit bei diesen Versuchen Temperaturschwankungen während der Dauer des Versuches verhütet werden, wurde die Röhre mit der Substanz nicht mehr im Luftbade, sondern in den Dämpfen constant siedender Substanzen erhitzt. Während des Versuches wurde die Reactionsmasse

dadurch gerührt, dass ein constant eingestellter Kohlensäurestrom von 2 Blasen in der Secunde hindurchgeleitet wurde. Das nach bestimmten Zeiten entwickelte Gas wurde gemessen. Die Anfangs- und End-Portionen des entwickelten Gases wurden analysirt.

Die Berechnung der Constante  $k$  geschah jedesmal auch nach Ausschaltung einiger erster Werthe, um die im Anfang der Reaction unvermeidlichen Versuchsfehler in der Bestimmung der Geschwindigkeitsconstante zu beseitigen; so wurden die Werthe  $k'$  und  $k''$  erhalten.

Die ersten Versuche, die mit 1 g Dihydrolutidindicarbonsäureester unter Zusatz von 0.01 g Palladiummohr beim Siedepunkte des Nitrobenzols ( $208^{\circ}$ ) ausgeführt wurden, gaben selbst nach dem Verdünnen mit 4 g oder mit 19 g Lutidindicarbonsäureester, nach der Gleichung für monomolekulare Reactionen berechnet, keine Constanten<sup>1)</sup>.

Dagegen liess der folgende Versuch den monomolekularen Charakter der Reaction für eine Temperatur von  $263^{\circ}$  erkennen.

1 g Dihydrolutidindicarbonsäureester, 9 g Lutidindicarbonsäureester und 0.01 g Palladiummohr wurden im Dampf von Amylbenzoat (Sdp.  $263^{\circ}$ ) erhitzt. Die entwickelten Gasmengen  $x$  wurden gemessen bei  $25^{\circ}$  und 755 mm Druck;  $a = 97.5$  ccm.

t Minuten	x ccm	a-x ccm	k	k'	k''
6	34.0	63.5	0.071		
9	43.5	54.0	0.066	0.054	
12	47.6	49.9	0.056	0.040	
19	53.9	43.6	0.042	0.029	0.019
24	57.1	40.4	0.037	0.025	0.018
29	61.0	36.5	0.034	0.024	0.018
34	63.8	33.7	0.031	0.023	0.018
46	69.4	28.1	0.027	0.020	0.017
56	75.4	22.1	0.026	0.021	0.018
66	79.2	18.3	0.025	0.021	0.019
76	82.1	15.4	0.024	0.020	0.018
86	84.7	12.8	0.024	0.020	0.018
96	86.4	11.1	0.023	0.019	0.018

Gasanalyse: 99.9 pCt., 99.7 pCt. Wasserstoff.

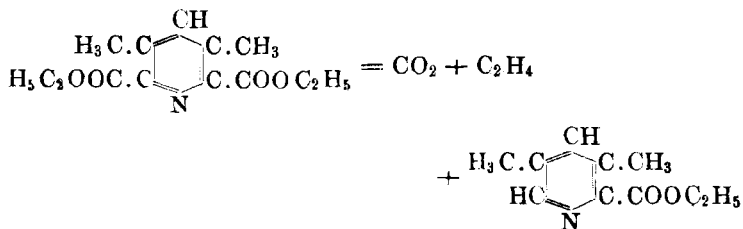
Diese Versuchsreihe gab freilich erst nach Ausschaltung der ersten drei Werthe eine Constante, sodass das Reactionsgebiet stark verkleinert ist.

Immerhin zeigt sich aber, dass die störenden Einflüsse geringer werden.

Versuche, die nun ausgeführt wurden, um diese Störung durch weitere Erhöhung der Temperatur noch vollkommener zu beseitigen,

<sup>1)</sup> Vergl. J. Fuchs, Dissertation, Heidelberg 1902.

ergaben unerwartete neue Störungen, die dadurch hervorgerufen wurden, dass auch der gebildete Lutidindicarbonsäureester eine Zersetzung erlitt. Unter Aethylenentwicklung wurde eine Carboxäthylgruppe ausgestossen, und es entstand, wie besondere hierauf gerichtete Versuche zeigten, Lutidinmonocarbonsäureester:



Dass eine solche Zersetzung des Lutidindicarbonsäureesters in den früheren, bei hoher Temperatur zum Zwecke der Abspaltung von Wasserstoff aus dem Dihydroester durchgeführten Versuchen nicht beobachtet wurde, hat jedenfalls darin seinen Grund, dass bei den früheren Versuchen der entstehende Lutidindicarbonsäureester stark verdünnt erhalten wurde und zwar im Anfange der Reaction durch den Dihydroester und gegen Schluss der Reaction durch den entstehenden Hexahydroester und event. andere Producte, wodurch die bei 300° ohnehin nicht sehr grosse Abspaltungsgeschwindigkeit der Carboxäthylgruppe weiter herabgesetzt wurde.

1 g Dihydrolutidindicarbonsäureester, 19 g Lutidindicarbonsäureester und 0.01 g Palladiummohr wurden im Dampf von Diphenylamin (Sdp. 302°) erhitzt. Die entwickelten Gasmengen wurden gemessen bei 23° und 761 mm Druck.

No.	1	2	3	4	5	6	7
Minuten	18	78	128	224	339	394	439
Gas in ccm	19.0	92.1	153.8	270.0	410.3	488.2	544.8

Bei der dritten Messung wurde die theoretisch aus 1 g Dihydroester zu erwartende Menge Wasserstoff 96.2 ccm bereits überschritten. Das erhaltene Gas wurde daher analysirt.

#### Analyse zu 3:

61.7 ccm Gas enthielten: 56.6 ccm durch Brom absorbirbares Gas, 0.3 ccm Sauerstoff, 0.3 ccm Kohlenoxyd.

Der Rest des Gases konnte mit der auf Wasserstoff berechneten Menge Luft nicht zur Explosion gebracht werden.

#### Analyse zu 6:

77.9 ccm Gas enthielten: 63.1 ccm durch Brom absorbirbares Gas, 0.0 ccm Sauerstoff, 0.0 ccm Kohlenoxyd.

Der Rest des Gases konnte wiederum mit der auf Wasserstoff berechneten Menge Luft nicht zur Explosion gebracht werden.



Die Zahlen der Messung lassen erkennen, dass die Gasentwicklung während der mehr als siebenstündigen Dauer des Versuches nahezu constant war; in jeder Minute wurden 1.1—1.3 ccm Gas erhalten.

Die andauernd lebhafte Entwicklung der grossen Menge Gas, sowie die Natur des Gases legten die Vermuthung nahe, dass der als Verdünnungsmittel zugesetzte Lutidindicarbonsäureester unter Aethylenentwicklung an der Zersetzung theilhaftig sei.

Die folgenden Versuche dienten zur Prüfung dieser Vermuthung.

Zersetzung des Lutidindicarbonsäurediäthylesters beim Erhitzen mit Palladiummohr.

4 g Lutidindicarbonsäureester wurden mit 0.04 g Palladiummohr im Dampf von Phenanthren (Sdp. 340°) erhitzt. Das entwickelte Gas wurde gemessen bei 23° und 749 mm Druck.

No.	1	2
Minuten	180	420
Gas in ccm	92.0	159.2

Auffällig und noch nicht näher aufgeklärt ist, dass die Gasentwicklung hier mit sehr viel geringerer Geschwindigkeit erfolgt, als bei dem vorhergehenden Versuche, bei welchem weniger Palladiummohr, dafür aber etwas Dihydrolutidindicarbonsäureester zugegen war.

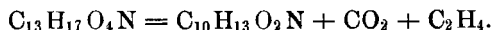
Analyse zu 1:

92.0 ccm Gas enthielten: 83.4 ccm durch Brom absorbirbares Gas, 0.2 ccm Sauerstoff, 0.0 ccm Kohlenoxyd, 7.0 ccm Butan (aus der Contraction bei der Explosion mit Luft und der nachfolgenden Absorption durch Kalilauge berechnet).

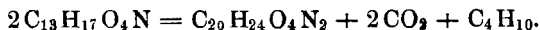
Analyse zu 2:

67.2 ccm Gas enthielten: 62.0 ccm durch Brom absorbirbares Gas, 0.1 ccm Sauerstoff, 0.0 ccm Kohlenoxyd, 4.8 ccm Butan.

Die erhaltenen gasförmigen Producte deuten auf die Ausstossung von 1 oder 2 Carboxäthylgruppen aus dem Lutidindicarbonsäureester:



Die geringen Mengen Butan sind auf eine nicht näher untersuchte Reaction zurückzuführen, die vielleicht nach dem Schema erfolgt:



Zum Schluss wurde noch ein Versuch angestellt, welcher bezweckte, den bei dieser Spaltung muthmasslich entstehenden Lutidinmonocarbonsäureester sicher nachzuweisen.

40 g Lutidindicarbonsäureester, Schmp. 73°, wurden mit 0.2 g Palladiummohr in einen doppelhalsigen Kolben von geeigneter Grösse

gebracht. In dem verhältnissmässig langen, mit Asbest umwickelten Ansatz befand sich eine 4 cm hohe Glasperlenschicht und darüber ein Thermometer. Die Substanz wurde im Luftbade zum Sieden erhitzt, während ein gleichmässiger, lebhafter Kohlensäurestrom mit Hilfe einer durch den Kolbenhals geführten Röhre über die Flüssigkeit geleitet wurde. Der Kohlensäurestrom wird von der Stärke gewählt, dass das Destillat im Abflussrohr keine darin erstarrenden Producte (Lutidindicarbonsäureester), sondern nur flüssige Producte (Lutidinmonocarbonsäureester) enthält.

Nach 13-stündigem Erhitzen wurde der Versuch unterbrochen, da der Rückstand sich dunkel zu färben begann und ein brenzlicher Geruch auftrat.

Das während der 13 Stunden erhaltene Destillat war nahezu farblos und blieb flüssig. Durch mehrfaches Fractioniren im Vacuum konnten daraus 16 g eines Productes vom Sdp. 140—142° unter 30 mm Druck erhalten werden, welches bei der Analyse die Zusammensetzung des Lutidinmonocarbonsäureesters zeigte.

0.2104 g Sbst.: 0.5149 g CO<sub>2</sub>, 0.1320 g H<sub>2</sub>O. — 0.1763 g Sbst.: 0.4310 g CO<sub>2</sub>, 0.1118 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 66.96, H 7.32.  
Gef. » 66.75, 66.69, » 7.02, 7.10.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

483. E. Knoevenagel und B. Bergdolt: Ueber das Verhalten des *A*<sub>2,5</sub>-Dihydroterephthalsäuredimethylesters bei höheren Temperaturen und in Gegenwart von Palladiummohr.

(Eingegangen am 14. Juli 1903.)

Der *A*<sub>2,5</sub>-Dihydroterephthalsäureester zeigt in Bezug auf die Lage der beiden Doppelbindungen im Ringe Uebereinstimmung mit dem Dihydrolutidindicarbonsäureester. Danach war zu erwarten, dass sich beide Körper beim Erhitzen auf höhere Temperaturen, insbesondere bei Gegenwart von Palladiummohr, nach den auf S. 2803 ff. entwickelten Anschauungen von Knoevenagel über die Natur der Kohlenstoffdoppelbindung analog verhalten würden; und das ist in der That der Fall. Nur ist die Erscheinung bei dem Dihydrolutidindicarbonsäureester etwas mannigfaltiger als hier beim Dihydroterephthalsäureester: