

stattfindet, läßt sich durch Zurückneutralisieren mit 10 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure zeigen; man erhält zunächst eine fast farblose Lösung, die beim Erwärmen wieder tiefrotviolett wird, was Green und Perkin<sup>1)</sup> in ähnlicher Weise beim Phenolphthalein beobachtet haben. Durch erneuten Alkalizusatz kann man die Farbe wiederum zum langsamen Verschwinden bringen.

T bedeutet die Zeit in Minuten, k die spezifische Leitfähigkeit der Lösung in reziproken Ohm.

Die Temperatur war stets 25°.

k vor dem Zufügen der überschüssigen Lauge: 59.25 · 10<sup>4</sup>.

T	k · 10 <sup>4</sup>	T	k · 10 <sup>4</sup>
0.3	126.7	40	96.9
5	109.5	50	96.6
10	103.5	60	96.2
15	100.4	1 Tag	96.2
20	98.4	3 Tage	96.2
30	97.3		

Bei doppelter Verdünnung ergab sich ein entsprechendes Resultat; es wurden  $\frac{1}{4}$  Millimol Tetrabromphenolphthalein in 10 ccm  $\frac{1}{20}$ -n. NaOH gelöst und dann mit 10 ccm  $\frac{1}{30}$ -n. NaOH versetzt.

k vor dem Zufügen der überschüssigen Lauge: 33.37 · 10<sup>4</sup>.

T	k · 10 <sup>4</sup>	T	k · 10 <sup>4</sup>
0	68.5	30	55.9
5	63.3	40	55.3
10	60.6	50	54.8
15	58.4	60	54.4
20	57.1	70	54.1
25	56.6	80	54.0
		1.20	53.8
		1 Tag	53.8

#### 495. Hermann Pauly und Karl Neukam: Über den cyclischen Kohlensäureester des Vinylbrenzcatechins.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 30. Juli 1907.)

In einer kürzlich erschienenen Mitteilung<sup>2)</sup> hat der eine von uns dargetan, daß zur Isolierung und Reinigung von Brenzcatechinen deren cyclische Kohlensäureester wegen ihrer angenehmen Eigenschaften besonders geschaffen seien, und gezeigt, daß man in dem Protocatechualdehyd-carbonat einen leicht zugänglichen und für Synthesen im Brenzcatechingebiete sich eignenden Körper besitzt.

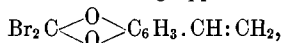
<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. **85**, 398 [1904].    <sup>2)</sup> Diese Berichte **40**, 3096 [1907].

Im folgenden berichten wir nun über den cyclischen Kohlensäure-ester des als Stammsubstanz zahlreicher natürlicher Produkte wichtigen Vinyl-brenzcatechins,  $\text{OC} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}:\text{CH}_2$ , der sich un-  
schwer über die entsprechende Benzalmalonsäure aus dem Proto-  
catechualdehyd-carbonat gewinnen läßt.

Während das Vinylbrenzcatechincarbonat das erste Säurederivat des ungesättigten Phenols darstellt<sup>1)</sup>, waren Äther desselben, wie das Hesperetol von Tiemann und Will, bereits in mehreren Beispielen bekannt; sie gehören seit Anwendung der Magnesiumreaktionen zu den leicht erreichbaren Stoffen<sup>2)</sup>. Für die Darstellung des freien Vinylbrenzcatechins kommen sie aber wegen der Festigkeit, mit der das Ätherradikal an den Phenolresten haftet, und gleichzeitig wegen der Empfindlichkeit der Vinylgruppe, nicht in Frage.

Das für die Gewinnung des Vinylbrenzcatechincarbonats dargestellte Carbonat der 3.4-Dioxybenzal-malonsäure, woraus man jenes durch trockne Destillation im Vakuum erhält, besitzt keine besonderen, bemerkenswerten Eigenschaften; es schließt sich in seinem Verhalten den übrigen Benzalmalonsäuren an, indem es z. B. kein Brom addiert.

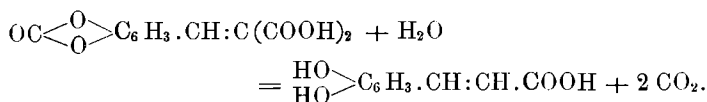
<sup>1)</sup> Frederick M. Perkin beschreibt (Journ. Chem. Soc. **59**, 161) einen dibromierten Methylenäther des Vinylbrenzcatechins, in welchem er willkürlich die beiden Bromatome in der Äthergruppe annimmt,



so daß die Verbindung als ein dem Dichlorpiperonal analog konstituierter Ester des Halbbromids der Orthokohlensäure erscheint. Diese Formel muß auf Grund der Bildungsweise der Substanz — er hat sie gewonnen durch Behandeln der unter der Einwirkung von Bromdämpfen aus der Piperonylacrylsäure hervorgehenden Tetrabrompiperonylpropionsäure mit alkoholischem Kali — verworfen werden, weil erstens freies Brom die Methylenäthergruppe nicht angreift — dies geschieht nur durch an S oder P gebundenes Halogen — und zweitens die Gruppe  $\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} \text{C}:\text{Hlg}_2$ , wie soeben R. Delange an zahlreichen Beispielen eingehend dargelegt hat (Compt. rend. **144**, 1279) in allen Fällen als sehr veränderlich sich erweist, wie das nicht anders zu erwarten ist. Das Perkinsche Styrol enthält also unbedingt eine unangegriffene Methylenäthergruppe, und die Formeln dieser Körperklasse, die auch in Beilsteins Handbuch übergegangen sind, sind zu berichtigen. Eine Nachprüfung der Perkinschen Körper hat uns die Unrichtigkeit der Formeln bestätigt.

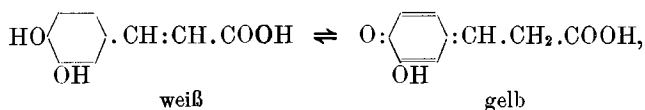
<sup>2)</sup> Vergl. z. B. diese Berichte **36**, 3595 [1903] und Journ. Chem. Soc. **87**, 967 [1905].

Mit wäßrigem Pyridin gibt es sehr leicht unter Verseifung der Estergruppe und Spaltung des Malonsäurerestes Kohlensäure ab und geht ziemlich glatt in Kaffeesäure über:

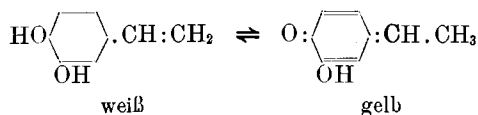


Letztere ist bekanntlich gelb gefärbt, während das Dioxybenzalmalonsäurecarbonat ebenso, wie auch alle Phenoläther und -ester der Kaffeesäure farblos sind.

Die Ursache dieser Färbung, die sowohl ihren Lösungen, wie auch der festen Substanz zukommt, war bisher unaufgeklärt; aus der üblichen Formel geht der chromogene Charakter nicht genügend hervor, zumal andere Oxyzimtsäuren, wie *m*- und *p*-Cumarsäure, Ferula- und Isoferulasäure (*m*- und *p*-Methyläther-kaffeesäure) ungefärbt sind. Da aber auch solche Brenzcatechinderivate, die an Stelle der Äthylen-Gruppe ein kräftigeres Chromophor enthalten, wie z. B. den C:O-Rest (Protocatechualdehyd und *p*-Acetbrenzcatechin), ebenfalls ungefärbt sind, so läßt sich für die Färbung keine andere genügende Erklärung finden, als daß die Kaffeesäure mindestens teilweise zum Chinomethantypus<sup>1)</sup> isomerisiert ist unter dem Einflusse der *m*-ständigen Hydroxylgruppe:



daß also in der Kaffeesäure im Sinne der Auffassung von Hantzsch<sup>2)</sup> eine »*mero-chromo*«-Verbindung vorliegt, ein partielles Pseudophenol. Ist dies der Fall, dann ist aber auch für das freie Vinyl-brenzcatechin die Möglichkeit vorhanden, daß es, wenngleich sein Carbonat und seine Äther farblos sind, in freiem Zustande dem Phasenschema



entspricht, was seine Neigung zur Bildung von Farbstoffen und Polymerisationsprodukten, die man stets beobachtet in Fällen, wo es entstehen sollte, wohl verständlich machen würde.

<sup>1)</sup> Bistrzycki und Herbst, diese Berichte **36**, 2336 [1903].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **39**, 3087 [1906].

Folgende Versuche, die natürlich nicht den Anspruch eines Beweises erheben können, scheinen nun in der Tat darauf hin zu deuten, daß das Vinylbrenzcatechin in freiem Zustande zwischen beiden Endstadien in beliebiger Zwischenlage sich befinden kann.

Wenn man nämlich das Vinylbrenzcatechincarbonat sehr vorsichtig verseift, wozu sich wäßriges 50-proz. Pyridin vorzüglich eignet, weil es den Prozeß bei gewöhnlicher Temperatur in wenigen Minuten zu Ende führt und außerdem, wie Klages<sup>1)</sup> festgestellt hat, indifferent gegen Styrole ist, so daß es vorteilhaft bei deren Darstellung aus Chlorkörpern verwandt wird, und dann das Pyridin bei niederer Temperatur im Vakuumexsiccator verdunstet, so fallen nach etwa zehn Minuten aus dem zurückbleibenden Wasser farb- und geruchlose Öltropfen aus. Dieselben müssen ihrem Verhalten nach (kräftige Brenzcatechinreaktionen) das freie Diphenol darstellen. In dem Maße nun, wie das letzte Wasser und Pyridin verschwinden, was bei kleineren Mengen schon nach ca. zwanzig Minuten der Fall ist, färbt sich das Öl allmählich gelb, ähnlich dem Diacetyl.

Daß die Färbung der Substanz eigen ist und nicht etwa durch Verunreinigungen (z. B. an der Luft entstandene Oxydationsprodukte) hervorgerufen wird, darf man daraus schließen, daß sie auf Zusatz von wäßrigem Pyridin sofort fast ganz wieder verschwindet. Bei völliger Abwesenheit von Wasser wird aber durch reines, über Bariumoxyd getrocknetes Pyridin keine Entfärbung verursacht.

Ähnliche Erscheinungen beobachtet man an der Kaffeesäure. Man erhält eine safrangelbe Färbung, wenn man sie in wasserfreiem Pyridin löst; fügt man aber die gleiche Menge Wasser hinzu, so wird die Lösung fast farblos.

Beide Verbindungen, Kaffeesäure wie Vinylbrenzcatechin, lösen sich mit tief-goldgelber Farbe in Alkalien, auch werden ihre durch Pyridin entfärbten Lösungen durch Zusatz von Alkalien sofort stark gefärbt. Somit scheint der Gleichgewichtszustand durch wäßriges Pyridin nach der Phenol-, durch Alkalien aber nach der Pseudophenolform hinverschoben zu werden.

Das auf besagte Weise gewonnene, anfangs farblose Öl hat die Konsistenz etwa von Guajacol, es ist ziemlich schwer löslich in Petroläther und Wasser, leicht in den meisten übrigen Lösungsmitteln. Als es bis zum folgenden Tage im Exsiccator verblieben war, war es bereits stark verändert. Es war zähflüssig geworden und intensiv gelb gefärbt, wurde aber durch Pyridin plus Wasser wieder fast ganz entfärbt. Es hatte auch seine Löslichkeitsverhältnisse geändert; durch Äther fiel eine schwefelgelbe, unlösliche, pulvrige Substanz aus, die jetzt in kräftigerer Weise, wie das Öl am Tage vorher, mit kon-

<sup>1)</sup> Diese Berichte **35**, 2245 [1902].

zentrierter Schwefelsäure eine Farbenreaktion zeigte. Während nämlich zu Anfang das Öl sich nur mit matt-orangeroter Farbe hierin gelöst hatte, war jetzt die Lösung der festen, gelben Substanz fuchsinrot; Zusatz von Wasser fällte im ersteren Falle ein rosenrotes, in letzterem ein dunkel-scharlachrotes, in der Hitze lösliches Pulver, so daß es den Anschein hat, als wenn die Farbstoffbildung durch Schwefelsäure dem Chinomethantypus, der durch die intensivere Gelbfärbung angezeigt wird, zu verdanken ist.

Bemerkt sei übrigens, daß nach dem zum Vergleich geprüften Verhalten des Vinylbrenzcatechincarbonats gegen konzentrierte Schwefelsäure, welches dadurch in weiße, hochschmelzende, amorphe, beim Kochen mit Wasser aber noch Kohlensäure entwickelnde Flocken übergeführt und somit anscheinend, wie auch andere Styrole, durch die Schwefelsäure lediglich polymerisiert wird, die Farbenreaktion einem polymeren, und nicht dem monomolekularen Produkte zukommen dürfte. Wir betonen dies im Hinblick auf eine Arbeit von H. Kunz-Krause<sup>1)</sup>, der das Vinylbrenzcatechin zuerst unter den Händen gehabt haben will. Wenn auch zugegeben werden muß, daß das von ihm durch Erhitzen von Kaffeesäure auf 200° erhaltene Produkt (»braune, amorphe Masse«) die oben beschriebenen Reaktionen mit konzentrierter Schwefelsäure, die denen des Hesperetols<sup>2)</sup> analog sind, gibt, so stimmen doch die übrigen Eigenschaften seines Körpers so wenig mit denen des von uns durch vorsichtigste Verseifung aus einem bestimmt monomolekularen Ester erhaltenen überein, daß höchstens anerkannt werden kann, daß Kunz-Krause polymerisiertes Produkt untersucht hat.

Übrigens gab unser Körper die von Kunz-Krause beschriebene Purpurfärbung mit Bromwasser und Ammoniak nicht. Es fiel durch Bromwasser ein gelbliches Pulver aus, das durch Ammoniak fast momentan schwarzbraun wurde.

Die überaus leichte Veränderlichkeit, die somit das Vinylbrenzcatechin zeigt, läßt leider wohl jede Hoffnung, diesen Körper näher kennen zu lernen, schwinden; immerhin aber kann man an ihm den vom farbchemischen Standpunkte aus interessanten Einfluß der orthoständigen Hydroxylgruppe erkennen, die hier — wenn auch nur als schwaches »Auxochrom«<sup>3)</sup> — die Verschiebung der Olefiuphenol- zur

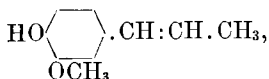
<sup>1)</sup> Diese Berichte **30**, 1617 [1897].

<sup>2)</sup> Tiemann, Will, diese Berichte **14**, 968 [1881].

<sup>3)</sup> Ich bin mir bewußt, daß dieser Ausdruck, so wie er hier gebraucht wird, sich nicht genau mit dem üblichen Begriffe deckt, weil es sich nicht um einen eigentlichen Farbstoff dreht; ich glaube ihn aber dennoch verwenden zu dürfen, weil er mir das Wesen der Sache am richtigsten wiederzugeben scheint.

Pauly.

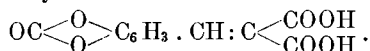
Chinomethanform z. B. im Gegensatz zu dem in der gleichen Stellung befindlichen  $\text{OCH}_3$  des ähnlich konstituierten, aber ungefärbten Isoeugenols,



begünstigt.

Das Vinylbrenzcatechin wäre somit eine der ersten und einfachsten Formen, die von den ungefärbten Verbindungen zu den echten Chinomethanfarbstoffen hinüber leiten; eines wirklichen Farbstoffcharakters ermangelt es jedoch noch gänzlich; dazu bedürfte es einer stärkeren Fixierung seiner »Pseudophenol«-Natur durch Einführung anderer oder weiterer »Auxochrome«, ähnlich, wie die Mononitrophenole erst nach Eintritt weiterer Nitrogruppen zu brauchbaren Farbstoffen werden.

#### 3,4-Dioxybenzal-malonsäure-Carbonat,



Für die Kondensation hat sich wasserfreie Ameisensäure als weit vorteilhafter erwiesen, wie der für gewöhnlich benutzte Eisessig. Man erhitzt gleiche Gewichtsmengen Protocatechualdehyd-carbonat, scharf getrocknete Malonsäure und wasserfreie Ameisensäure auf dem Wasserbade unter Ausschluß von Feuchtigkeit 9—10 Stunden lang auf ca.  $65^\circ$ . Ein Überschreiten von  $70^\circ$  verschlechtert die Ausbeute, während unterhalb von  $60^\circ$  die Kondensation sehr langsam vor sich geht. Nach 5—6 Stunden beginnt gewöhnlich die entstandene Säure auszukristallisieren. Zum Schluß wird dieselbe abgesaugt, mit wenig Äther gewaschen und vorsichtig — ohne langes Kochen — aus Eisessig umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt wenigstens 60 % der Theorie. Zur Analyse mußte die Säure aus einem Gemisch von Aceton und Äther umgelöst werden, weil sich herausstellte, daß dem aus Eisessig gereinigten Körper kleine Mengen eines schwerer löslichen Nebenproduktes anhaften.

Die Säure bildet feine, farblose Nadelchen, die bei  $194^\circ$  (unkorr.), bzw.  $197^\circ$  (korr.) unter Zersetzung schmelzen. Sie ist schwer löslich in kaltem Wasser — die durch Schütteln bereiteten Lösungen fluorescieren violett —, Benzol, Äther; etwas leichter löslich in Essigäther, kaltem Eisessig, leicht löslich in Aceton und Alkoholen. Ihre Lösungen werden durch Eisenchlorid nicht grün gefärbt, sondern bräunlich-gelb; kocht man aber die wäßrigen Lösungen vorher auf, so erhält man eine schwarzgrüne Reaktion. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Säure mit citronengelber Farbe.

0.2256 g Sbst.: 0.4382 g  $\text{CO}_2$ , 0.0500 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1791 g Sbst.: 0.3465 g  $\text{CO}_2$ , 0.0398 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_6\text{O}_7$ . Ber. C 52.80, H 2.40.  
Gef. » 52.97, 52.77, » 2.46, 2.47.

Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, dem gegenüber die  $\text{CO}_3$ -Gruppe eine auffallende Beständigkeit zeigt, entwickelt die Benzalmalonsäure stürmisch Kohlensäure und liefert einen bei ca.  $245^\circ$  schmelzenden, schwer löslichen Körper, der, wenn die Reaktion analog dem Verhalten anderer Benzalmalonsäuren verlaufen ist<sup>1)</sup>, vielleicht das Anhydrid des Kaffeesäurecarbonats ist.

Die nähere Charakterisierung der Säure durch Salze und andere Derivate verbietet sich wegen der Empfindlichkeit der  $\text{CO}_3$ -Gruppe, die bei diesem Körper fast noch größer ist, wie bei dem Protocatechualdehydester.

Beim Behandeln mit wäßrigem Pyridin bildet sich, wie schon bemerkt, Kaffeesäure, die nach dem Ansäuern der aufgekochten Lösung mit Schwefelsäure zum Teil sich ausschied, zum Teil ausgeäthert wurde, und aus Äther-Aceton in feinen, gelben Nadelchen krystallisierte. Dieselben zeigten den von M. Bamberger<sup>2)</sup> gefundenen Schmp.  $195^\circ$  (unkorr.), bezw.  $198^\circ$  (korr.), nachdem sie vorher bei  $203^\circ$  (unkorr.) geschmolzen waren<sup>3)</sup>. Zur Analyse wurde die Substanz im Toluolbade getrocknet. Die Säure besaß die von E. v. Lippmann<sup>3)</sup> angegebenen Löslichkeitsverhältnisse.

0.1306 g Subst.: 0.2888 g  $\text{CO}_2$ , 0.0514 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$ . Ber. C 60.00, H 4.44.

Gef. » 60.20, » 4.37.

Vinylbrenzcatechin-carbonat,  $\text{OC} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$ .

Die Hilfsmittel der Methode der trocknen Vakuumdestillation standen bisher, was Vollkommenheit anbetrifft, noch weit hinter denen der Methode der Destillation flüssiger Körper zurück, weil vor allem die Frage der erforderlichen, guten Wärmeleitung eine praktisch nicht leicht zu lösende ist, wenn man zugleich auf ein gutes Vakuum Wert legt. Man hat sich meistens mit Glasgefäßen beholfen, weil diese leicht dicht zu halten sind, und eventuell durch Zusatz gut leitender Stoffe, z. B. Metallpulver, die mangelnde Wärmeleitung auszugleichen

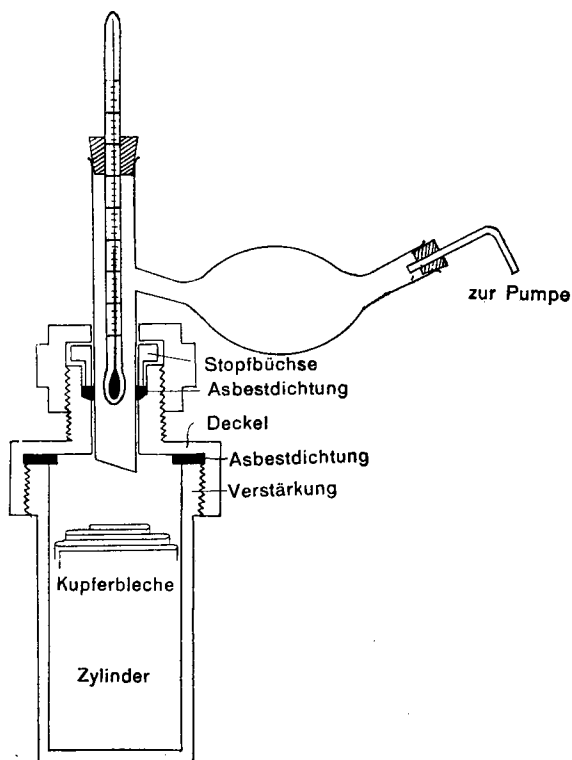
<sup>1)</sup> C. Liebermann, diese Berichte **27**, 284 [1894].

<sup>2)</sup> Monatsh. für Chem. **12**, 444.

<sup>3)</sup> Der Schmelzpunkt der Kaffeesäure wird, wie auch E. v. Lippmann (diese Berichte **31**, 676 [1898]) hervorhebt, sehr verschieden von den einzelnen Autoren angegeben, er variiert zwischen  $195^\circ$  und  $213^\circ$ . Ob daran, wie v. Lippmann annimmt, der Krystallwassergehalt schuld ist, scheint uns weniger annehmbar, als daß es sich um isomere Formen handelt, da unsere Säure nach dem Trocknen aus einem wasserfreien Mittel umgelöst, einen niedrigeren Schmelzpunkt zeigte, wie vordem.

gesucht. Dies mag ja auch häufig genügen, allein bei schwerer zersetzlichen und eine lange Überhitzung nicht vertragenden Substanzen ist die Destillation aus Metallgefäßen unumgänglich, wenn man größere Substanzverluste vermeiden will.

Es wird deshalb von allgemeinerem Interesse sein, wenn wir hier in Kürze einen Apparat beschreiben, der uns bei der Darstellung des Styrols schon seit einiger Zeit gute Dienste leistet.



Ein Kupferzylinder von 9 cm Höhe, 4 cm lichter Weite, 2 mm Wandstärke (siehe Figur) mit hart eingelötetem Boden trägt am oberen, äußeren Rande eine 1.5 cm breite Verstärkung, so daß die obere Randfläche gut 5 mm breit wird. Letztere ist genau rechtwinklig zur Zylinderrichtung abgedreht und fein poliert. Mit Hilfe eines Gewindes, das die Verstärkung trägt, läßt sich ein außen kantiger Deckel aus Rotguß fest aufschrauben. Die innere Fläche desselben ist ebenfalls genau rechtwinklig zur Gewinderichtung abgedreht und poliert, so daß die Randfläche beim Zudrehen präzise an dieselbe sich anlegt, was für luftdichten Schluß des Apparates wichtig ist. Der Deckel trägt einen zylindrischen Ansatz mit Stopfbüchse, wie sie zum Einsetzen von Wasserstandsgläsern üblich ist, mittels deren man in die 11–12 mm weite



Bohrung ein knapp schließendes, kräftiges Glasrohr mit angeschmolzener Vorlage luftdicht einsetzen kann<sup>1)</sup>.

Eine besondere Aufmerksamkeit muß man den Dichtungen zuwenden, für die sich Asbest empfiehlt. In der leicht dicht zu bekommenden Stopfbüchse verwendet man dicke Asbestschnur; Zylinder und Deckel werden durch einen ca. 1 cm breiten, flachen und exakt angepaßten, aus einer Platte geschnittenen Asbestring gedichtet, der folgendermaßen präpariert wird. Man schleift ihn, nachdem er als genau passend befunden, mit feinstem Schmirgelpapier beiderseits und an den Rändern gut ab, bis er keine Unebenheiten mehr zeigt, feuchtet ihn stark mit Wasser an, legt ihn in den Deckel und dreht wiederholt den Zylinder fest mit der Hand ein, indem man den Asbestring mehrmals auf die andere Seite legt, bis er auf beiden Seiten feine, polierte Eindrücke zeigt, dann läßt man ihn — ohne zu erwärmen, damit er weich bleibt — trocknen. Vor dem Gebrauche wird der Ring (ebenso wie auch die Stopfbüchsenschnur) mit hoch erhitztem, zähflüssigem, auch bei hoher Hitze kaum flüchtigem, sondern nur verkohlendem Öle, wie es neuerdings für maschinelle Zwecke in den Handel kommt (keine Steinöle), gründlich, aber möglichst sparsam eingerieben. Man erzielt mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe in diesem Apparate ohne Schwierigkeit ein auch bei höherer Temperatur konstant bleibendes Vakuum von wenigstens 20—25 mm. Den inneren Raum des Zylinders füllt man mit 6 cm breiten, hin und her gebogenen, aufrecht stehenden, dünnen Kupferblechen (von Kahlbaum bezogen, »Kupferblech elektrolytisch« 0.1 mm) dicht an, so daß schmale Luftschichten von 1—2 mm Dicke entstehen. Zwischen diese wird die mit der  $1\frac{1}{2}$ —2-fachen Menge Kupferpulver innig vermengte Substanz fest eingefüllt. Die Erhitzung geschieht mit Öl-, bezw. Metallbädern. Der Apparat nutzt sich kaum ab, selbst bei höheren Temperaturen bleiben die Schiffe glatt und dicht und die inneren Wandflächen oxydieren sich fast gar nicht.

Bei der trocknen Destillation des Dioxybenzalmalonsäurecarbonates erwies sich ein kleiner Zusatz von Calciumcarbonat als vorteilhaft und besser, wie z. B. Kalk, Baryt, Magnesia, Barium- und Magnesiumcarbonat. Während bei Anwendung von Glasgefäßen die Ausbeuten bei Verarbeitung von mehr als 3 g bereits schlechter wurden, kann man mit Hilfe des oben beschriebenen Apparates ohne weiteres 20—30 g verarbeiten, zudem darf man auch unbedenklich die Dauer des Erhitzens, die bei Glasgefäßen eine große Rolle spielt, abkürzen. Die Ausbeute erreicht selbst bei raschem Arbeiten mindestens 33 % der Theorie, so daß 10 g Säure ca. 2 g Styrol ergeben. Die Zersetzungstemperatur liegt zwischen 170° und 230°. Das Styrol geht vollkommen farblos über und erstarrt in der Vorlage krystallinisch, zum Teil sublimiert es auch in feinen Spießen, ähnlich wie Oxalsäure. Durch Lösen in Äther wird es von geringen Mengen schwer

---

<sup>1)</sup> Der Apparat ist in der hiesigen Kupferwerkstatt von J. Ostler angefertigt worden.

löslicher, mitübergegangener Substanzen getrennt. Die nach dem freiwilligen Verdunsten des Äthers zurückbleibenden Krystalle befreit man auf Ton von etwas anhaftendem Öle und löst sie dann aus einem Gemisch von zwei Teilen Petroläther und einem Teil Äther um.

Vinylbrenzcatechin-carbonat bildet weiße, zentimeterlange, feine, glasglänzende Prismen, die zwischen 65° und 66° zu einer wasserhellen Flüssigkeit schmelzen. Es ist leicht löslich in allen üblichen Lösungsmitteln außer Petroläther, Ligroin und Wasser. Es verflüchtigt sich leicht mit Wasserdämpfen und läßt sich mit denselben im Vakuum bei 50° fast ohne Zersetzung übertreiben. Das Carbonat besitzt einen sehr intensiven Geruch nach Guajacol und Styrol, der aber auch einer feinen Nuance nach Vanillin nicht ermangelt. Es gleicht also darin völlig dem Hesperetol von Tiemann und Will<sup>1)</sup>. Im Hinblick auf die interessanten Studien von Hans Rupe und K. v. Majewski<sup>2)</sup> über »osmophore Gruppen« ist hier zu konstatieren, daß in geruchschemischer Hinsicht am Benzolkern die Verkettung (I)



äquivalent ist der Gruppierung (II), denn während das Vinylbrenzcatechincarbonat dem Hesperetol gleicht, besitzt das Protocatechualdehydcarbonat den Geruch des Vanillins, wie bereits mitgeteilt wurde<sup>3)</sup>.

0.2872 g Sbst.: 0.6985 g CO<sub>2</sub>, 0.1017 g H<sub>2</sub>O. — 0.1221 g Sbst.: 0.2988 g CO<sub>2</sub>, 0.0424 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 66.67, H 3.70.

Gef. » 66.33, 66.73, » 3.96, 3.85.

Molekulargewicht, bestimmt nach der Siedemethode in Äther (0.4161 g Sbst., 12.07 g Äther: 0.375° Erhöhung):

Ber. 162. Gef. 192.

(Der Wert ist etwas zu hoch ausgefallen, weil, wie festgestellt werden konnte, während der Bestimmung ein kleiner Teil des Styrols sich polymerisiert hat.)

Vinylbrenzcatechincarbonat entfärbt Brom in Schwefelkohlenstoff fast momentan, doch konnte bisher kein Dibromid gefaßt werden, weil sehr leicht der Addition eine Bromwasserstoff-Abspaltung nachfolgt.

<sup>1)</sup> Die Genannten (loc. cit.) bemerken, daß E. Hoffmann (diese Berichte **9**, 686 [1876]) einen vanilleartigen Geruch bei der Zersetzung von Hesperetinsäure konstatiert hätte, der von Hesperetol herrühre, können aber selbst den Geruch nicht eigentlich vanilleartig finden. Auch der Vanillegeruch des Styrolcarbonates entgeht einem leicht; es bedarf offenbar einer besonderen Disposition der Geruchsnerven, um ihn von dem stark vorherrschenden Guajacolaroma unterscheiden zu können.

<sup>2)</sup> Diese Berichte **33**, 3401 [1900]. <sup>3)</sup> loc. cit.

Vinylbrenzcatechincarbonat zeigt folgende Reaktionen: Mit Eisenchlorid bräunlichgelbe Färbung, wie Dioxybenzalmalonsäurecarbonat, die durch Soda violettbraun wird; in konzentrierter Schwefelsäure löst es sich rötlichorange, mit Wasser entsteht eine bläulich-weiße, amorphe Fällung; Silberlösung wird schon ohne Ammoniak allmählich schwarz, mit Ammoniak spontan. Mit Alkalien geht es mit tiefgelber, rasch dunkelnder Farbe in Lösung. Bromwasser erzeugt eine harzige Fällung.

Bei der trocknen Destillation entstehen noch andere, nicht näher untersuchte Substanzen in geringer Menge.

#### 496. L. Tschugaeff: Über Kobalti-dioximine. II.

[XI. Mitteilung über Komplexverbindungen aus dem Chem. Laboratorium der Kais. Technischen Hochschule zu Moskau.]

(Eingegangen am 27. Juli 1907.)

Von den bereits in sehr großer Anzahl bekannten Metallammoniakaten verdienen in mancher Hinsicht besonderes Interesse diejenigen Verbindungen, welche die sämtlichen Komponenten des komplexen Moleküls in nicht-ionisiertem Zustande (in der ersten Sphäre nach A. Werner) enthalten, und zwar sind sie beim Studium der Komplexverbindungen von ähnlicher Bedeutung geworden wie z. B. die Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe auf dem Gebiete der organischen Chemie.

Für die planmäßige Erforschung der Metallammoniakate ist es deshalb von großer Wichtigkeit, allgemeine Methoden zur Darstellung derartiger nicht-ionisierter Anlagerungsverbindungen kennen zu lernen, und da solche Methoden namentlich in der Kobaltiakreihe kaum bekannt sind, so schien es mir von einigem Interesse, über zwei ziemlich allgemeine Reaktionen in aller Kürze zu berichten, welche die Darstellung einer Reihe nichtleitender Komplexverbindungen ermöglicht haben.

Vor kurzem habe ich bereits zwei derartige Verbindungen beschrieben<sup>1)</sup>, die zur Klasse der von mir zuerst aufgefundenen Dioximine angehören. Es sind dies die beiden Kobaltverbindungen<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Diese Berichte 39, 2692 [1906]. Untersuchungen über Komplexverbindungen (Moskau 1906), S. 89 u. ff.

<sup>2)</sup> In dieser Mitteilung werden wir wie früher für das Dioximolekül  $R_1.C(N.OH).C(N.OH).R_2$  das Symbol  $DH_2$  gebrauchen. Die mutmaßliche Konstitution des Atomkomplexes  $D_2H_2Co$  kann folgendermaßen ausgedrückt werden:

