

vorstehenden Ausführungen nicht berührt worden ist, weil sie noch nicht sprucbreif erscheint; wir sind im Zusammenhange mit anderen, die Oxyde des Cers betreffenden Untersuchungen, auch mit dieser Frage beschäftigt.

Berlin N. Wissenschaftl.-Chem. Laborat.

495. R. Stoermer und J. Boes: Ueber das Vorkommen homologer Cumarone im Theer.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingeg. am 16. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Pschorr.)

Dass sich homologe Cumarone im Steinkohlentheer finden würden, war vorauszusehen und ist dem Einen von uns schon vor Jahren von Hrn. Kraemer in brieflicher Mittheilung bestätigt worden, aus der zugleich hervorging, dass es an Methoden fehlte, solche Substanzen in reinem Zustande abzuscheiden.

Nachdem der Eine von uns dann im Verein mit K. v. Finckh¹⁾ im Jahre 1897 die Beobachtung gemacht hatte, dass die polymeren Cumarone²⁾ sich bei der trocknen Destillation theilweise unter Rückbildung des monomeren Körpers zersetzen, theilweise unter Abspaltung von Kohlenstoff Phenole lieferten, war der Weg gegeben, auf dem die Isolirung von Homologen des Cumarons aus dem Theer erreicht werden musste. Denn gerade die letztere Reaction, die neuerdings auch von Kraemer und Spilker im letzten Heft der Berichte³⁾ erwähnt wird und die sich durch die Gleichung



wiedergeben lässt, musste naturgemäss bei den höheren Homologen zu den Kresolen, Xylenolen etc. führen, aus deren Isomerien auf die Natur des homologen Cumarons geschlossen werden konnte, vorausgesetzt, dass die Methylgruppen sich nicht im Furankern befanden. Denn 1- und 2-Methylcumaron⁴⁾ lieferten, wie besondere Versuche ergaben, unter Abspaltung der Methylgruppe, also unter noch verwickelterer Reaction, reines Phenol.

Da die allgemeinen synthetischen Methoden zur Gewinnung von Cumaronen, sowie einige Abbaureactionen, darunter auch die obige, soeben in den Annalen⁵⁾ veröffentlicht sind, halten wir es für an

¹⁾ Diss. Rostock, April 1899.

²⁾ Ann. d. Chem. 312, 244.

³⁾ Diese Berichte 33, 2257.

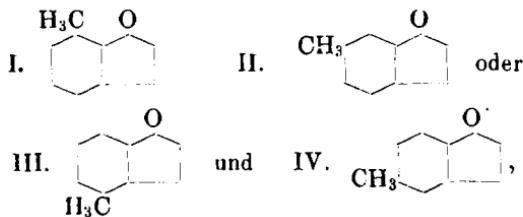
⁴⁾ Zur Nomenklatur siehe Ann. d. Chem. 312, 258.

⁵⁾ Ann. d. Chem. 312, 237 und 313, 79.

der Zeit, die Ergebnisse der Untersuchungen über die homologen Theercumarone, die bereits im Sommer 1899 abgeschlossen waren, mitzutheilen.

Die Zersetzung der polymeren Cumarone verläuft keineswegs ausschliesslich in der durch die obigen beiden Hauptrichtungen gekennzeichneten Weise, vielmehr entstehen, wie man freilich erst beim Arbeiten mit grossen Mengen bemerken kann, erhebliche Mengen von hochsiedenden Producten (über 300°) neben kleineren von niedrigerem Siedepunkte. Wir haben beide nicht genauer untersucht; in dem niedriger siedenden Anteile haben Kraemer und Spilker¹⁾ soeben das durch einen Reductionsprocess entstandene Aethylbenzol nachgewiesen, der hochsiedende enthält wahrscheinlich Condensationsproducte des Cumarons mit sich selbst, oder Reductionsproducte desselben, worauf ein etwas höherer Wasserstoffgehalt zu deuten scheint.

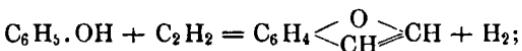
In ganz der gleichen Weise wie beim Cumaron selbst, verlief nun auch der Process bei den aus dem Theer abgeschiedenen polymeren Methylcumaronen. Das Material zu dieser Untersuchung, das eine sehr sorgfältig herausdestillirte Theerfraction vom Sdp. 185—195° darstellte, die in Erkner gewonnen war und dort schon längere Zeit der Untersuchung harrte, wurde uns im Sommer 1898 in liebenswürdigster Weise von den HHrn. Kraemer und Spilker zur Verfügung gestellt, wofür wir ihnen auch an dieser Stelle unseren Dank aussprechen. In der Fraction fand sich, ausser nicht polymerisirbaren Koblenwasserstoffen, hauptsächlich Inden vor und drei oder vier Methylcumarone von der Constitution



von denen II. und III. vorläufig hinsichtlich der Stellung der Methylgruppe nicht sicher festgelegt sind. Vielleicht sind diese beiden Isomeren, die natürlich beide Metakresol geben müssen, auch neben einander vorhanden. Nach unseren, freilich nur annähernd quantitativen Untersuchungen ist in dem Gemisch in grösster Menge das 6-Methylcumaron (I.) enthalten, während man eher das dem Metakresol entsprechende 5- oder 3-Methylcumaron in grösserer Quantität darin vermuten sollte, wenn man der Ansicht ist, dass das Cumaron und seine Homologen ein secundäres Bildungsproduct aus Phenol oder

¹⁾ Diese Berichte 33, 2259.

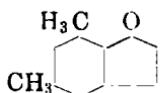
den Kresolen darstellt. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass das Cumaron durch Condensation von Phenol und Acetylen entstanden ist:



und wenn man die Thatsache in Betracht zieht, dass das 6-Methylcumaron auch synthetisch¹⁾ aus dem entsprechenden Kresoxyacetal leichter erhalten wird, als die Isomeren, so erscheint es begreiflich, dass das *o*-Kresol sich an dem pyrogenen Bildungsprocesse in etwas grösserer Menge betheiligt, als die Isomeren. Die Trennung der vorhandenen Methylcumarone war natürlich unmöglich, wir haben uns damit begnügt, die Anwesenheit der drei Kresole in den Producten der trocknen Destillation des Polymerengemisches nachzuweisen, nachdem alle Versuche, durch Abbau zu den zugehörigen Oxytolylessigsäuren²⁾ und von da aus weiter zu den Kresotin-, bezw. Oxyphthal-Säuren zu gelangen, sich als nicht durchführbar erwiesen.

Die Charakterisirung der drei Kresole durch fractionirte Krystallisation der mit Phenyleyanat erhaltenen Urethane, die sich am besten von allen Derivaten zur genauen Identificirung eines einzelnen Phenols eignen, war leider nicht vollständig ausführbar, wenn sich auch das des *o*-Kresols leicht rein abscheiden liess. Wir haben deshalb das Kresolgemisch alkylirt, die Methyläther oxydirt und die Methoxybenzoësäuren nach Abspaltung des Methyls in geeigneter Weise zerlegt, wobei alle drei Oxybenzoësäuren erhalten wurden.

In einer uns gleichfalls aus Erkner gelieferten Theerölfraction vom Sdp. 215—225° konnte in ähnlicher Weise ein Dimethylcumaron nachgewiesen werden, dessen zugehöriges Phenol das asymmetrische Metaxylenol war, wonach diesem Cumaron die Constitution



zukommt.

Verarbeitung der Fraction 185—195°³⁾.

Unter Uebergehung der zahlreichen und zeitraubenden Versuche zur Trennung der durch concentrirte Schwefelsäure entstehenden Polymeren mit Hülfe von Lösungsmitteln, soll hier gleich das Verfahren mitgetheilt werden, das schliesslich zum Ziele führte. Von der Theer-

¹⁾ Anu. d. Chem. 312, 284.

²⁾ Anu. d. Chem. 313, 79.

³⁾ Dem Leiter der chemischen Fabrik von Dr. A. Witte in Bramow bei Rostock, Hrn. Director Moschner, der uns in liebenswürdigster Weise zur Bewältigung der hier beschriebenen umständlichen Arbeiten die Hülfsmittel der Fabrik zur Verfügung stellte, sind wir zu lebhaftem Danke verpflichtet.

olfraction, die nur wenig über 195° siedende Anteile enthielt, wurden 2.4 kg in Portionen von je 50 g mit der fünffachen Menge eisgekühlter, concentrirter Schwefelsäure während 10 Minuten unter fortwährendem Umschütteln polymerisiert und das tief rotbe Gemisch dann in Wasser gegossen. Die röthlich gefärbte Mischung wurde nun mit soviel Aether versetzt, bis sich die ausgeschiedene, schleimig zähe Masse von der verdünnten Säure durch Abheben trennen liess. Der Aether wurde verjagt und die zurückbleibende, bräunliche Masse der Einwirkung überhitzten Wasserdampfes ausgesetzt, wodurch die anhaftenden Kohlenwasserstoffe entfernt wurden. Das zurückbleibende, ziemlich helle, spröde Product wurde nach dem Pulvern mit Wasser verrieben, in leinenen Spitzbeuteln gesammelt und nach dem Centrifugiren in Schichten an der Sonne getrocknet.

Die Analyse ergab im Mittel:

Ber. für Methyleumaron: C 81.81, H 6.06.

Gef. » 84.7, » 7.2,

woraus sich, wenn der zu hohe Kohlenstoffgehalt auf Rechnung von Inden zu setzen ist, eine Beimengung von etwa 25 pCt. davon ergibt.

Das erhaltene Polymere, im Gewicht von 1500 g, wurde aus einer eisernen Retorte über Holzkoblenfeuer langsam destillirt, wobei neben reichlichen Mengen von Wasser Oeltropfen und schliesslich ein dunkles, unangenehm riechendes Oel überging, das, mit starker Natronlauge ausgeschüttelt, 120 g Phenole an diese abgab. In der Retorte blieben gegen 600 g mit Kohle durchsetztes Pech; das Gewicht des neutralen Oels betrug ca. 370 g.

Untersuchung des neutralen Oels.

Dieser Anteil der Producte der Trocken-Destillation wurde mit Hülfe eines Perlenaufsatzen fractionirt und in mehreren Fractionen aufgefangen. Ein geringer Vorlauf wurde nicht genauer untersucht.

I. Fraction 176--185°. Sie enthielt vermutlich ein hydrirtes Inden¹⁾, und zwar Hydrinden selbst und nicht, wie zuerst angenommen wurde, Methylhydrinden. Nach wiederholter Destillation und nach dem Waschen mit Schwefelsäure gab der Anteil 176--180° bei der Analyse folgende Zahlen:

C₉H₁₀. Ber. C 91.53, H 8.47.

Gef. » 91.65, » 8.93.

II. Fraction 185--190°. Diese Zwischenfraction enthält Methylcumaron bereits in grösserer Menge neben Hydrinden. 91 g lieferten beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure 23 g reines Hydrinden und 62 g polymeres Harz.

¹⁾ Dass bei der trocknen Destillation von polymerem Inden nicht dies zurückgebildet wird, sondern wesentlich Hydrinden entsteht, ist dem Einen von uns gelegentlich von Hrn. Dr. Spilker mitgetheilt worden.

III. und IV. Fraction von 190—195° und 195—200°. Sie enthalten hauptsächlich die Methylcumarone und gaben nach wiederholtem Fractioniren bei der Analyse ganz gut darauf stimmende Werthe:

C_9H_8O . Ber. C 81.81, H 6.06.
Gef. » 81.76, 81.66, » 6.30, 6.16.

V. Fraction. Diese enthält die über 200° siedenden Antheile, und es sei hier darauf hingewiesen, dass ihre Menge und auch der Siedepunkt derselben schwankt, und zwar wahrscheinlich je nach der Art des Erhitzen der Polymeren. Zuweilen werden bis 350° unzersetzt siedende Fractionen erhalten, ohne dass ein einigermaassen konstanter Siedepunkt zu bemerken gewesen wäre. Bei der Analyse einer solchen hochsiedenden Fraction wurde einmal erhalten:

C 81.63. H 8.76.

Die Fractionen III und IV konnten von Hydrinden nur dadurch vollständig befreit werden, dass man sie wieder polymerisirte, das Hydrinden danach mit Wasserdampf abtrieb und die Polymeren von Neuem trocken destillirte. Natürlich schmolz die Menge der von 190—199° siedenden Methylcumarone so erheblich zusammen, da aus den Polymeren nur etwa 10—20 pCt. an Monomeren wiedererhalten wurden. Analysen bestätigten die vollständige Reinheit. Eine Trennung der drei oder vier in der Fraction vorhandenen Methylcumarone war wegen der allzu nah bei einander liegenden Siedepunkte¹⁾, wie schon erwähnt, ausgeschlossen. Auch die fractionirte Krystallisation der Pikrate²⁾ war nicht durchführbar. Das Gemisch der Isomeren bildet eine wasserhelle Flüssigkeit von Kohlenwasserstoffgeruch, das Bromwasser sofort entfärbt und alle Eigenschaften der Methylcumarone¹⁾ zeigt, insbesondere die intensiven Färbungen mit heißer, concentrirter Schwefelsäure.

Oxydation der Hydroverbindungen.

Lag in diesen ein Methylhydrinden neben Hydrinden vor, so mussten bei der Oxydation zwei Methylphthalsäuren oder schliesslich Hemimellithsäure, bzw. α -Trimellithsäure entstehen, von denen Erstere sich durch ihre Zersetzung beim Erhitzen, Letztere sich durch ihre Löslichkeit von der Phthalsäure unterscheidet. Die Oxydation der Hydrindenfractionen verläuft ziemlich glatt und zwar, wenn man mit concentrirter Salpetersäure, die mit drei Theilen Wasser verdünnt ist, so lange am Rückflusskühler kocht, bis das Oel fast vollständig verschwunden ist.

¹⁾ Ann. d. Chem. 312, 279, 281, 284.

²⁾ Es wurden die Schmelzpunkte 102°, 103°, 109°, 81° beobachtet.

32.5 g der Hydroverbindung brauchten bei Anwendung von 125 g concentrirter Salpetersäure und 375 g Wasser etwa $1\frac{1}{2}$ Tage. Ein Theil des eingedampften, gummiartigen Rückstandes wurde der Sublimation unterworfen, doch war aus dem Sublimat durch Chloroform keine Benzoësäure zu entziehen; es lag nur das schön sublimirte Phtalsäure-anhydrid vom Schmp. 128° vor, das die Fluorescenzreaction gab. In dem Rückstande war durch Fractionirung Trimellithsäure gleichfalls nicht nachweisbar. Ueberdies ergab sich die Einheitlichkeit der Hydroverbindung daraus, dass bei der Sulfonirung lediglich das eine, schon bekannte Hydrindensulfonamid vom Schmp. 135° erhalten werden konnte.

Untersuchung der alkalilöslichen Bestandtheile.

Die Phenole wurden mit Hülfe eines Linnemann'schen Aufsatzes fractionirt und so in mehrere Fractionen zerlegt.

I. Fraction 190—192°. Enthält hauptsächlich *o*-Kresol; der daraus dargestellte Phenylcarbaminsäureester schmolz zuerst bei 135—142°, nach mehrmaligem Umkristallisiren aus Alkohol bei 143° (statt 145°).

$C_{14}H_{13}O_2N$. Ber. C 74.0, H 5.7, N 6.2.
Gef. » 74.1, » 5.8, » 6.4.

II. Fraction 192—200°. Enthält ein Gemisch von *o*- und *m*-Kresol. Das Phenyleyanatproduct schmolz schliesslich bei 132—134° ($m = 125—126^\circ$, $o = 145^\circ$).

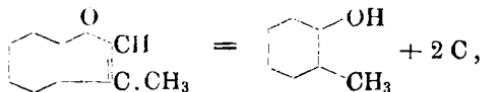
III. Fraction 200—205°. Ist ein Gemisch aus *m*- und *p*-Kresol. Beim Fractioniren der Urethane wurde ein bei 118—124° schmelzender Anteil erhalten ($p = 114^\circ$), der bei der Analyse folgende Zahlen gab:

$C_{14}H_{13}O_2N$. Ber. C 74.0, H 5.7, N 6.2.
Gef. » 73.9, » 5.9, » 6.5.

IV. Fraction über 205°. Wurde nicht näher untersucht.

Phenol konnte nicht aufgefunden werden, es war höchstens in Spuren gegenwärtig. Von den Kresolen fand sich in grösster Menge das *o*-Kresol, dessen Urethan auch am leichtesten rein erhalten werden konnte.

Da die Vermuthung nahe lag, das *o*-Kresol könne auch ein Abbauproduct eines im Furankern methylirten Cumarons sein:



so haben wir das nach den Angaben¹⁾ des Einen von uns erhältliche 2-Methylcumaron in dieser Hinsicht untersucht. Sowohl das

¹⁾ Diese Berichte 28, 1253; Ann. d. Chem. 312, 274.

Polymere, das sich bei der Condensation aus Phenacetol bildet, wie das aus reinem 2-Methylcumaron durch Polymerisationsmittel erhaltene, gab bei der trocknen Destillation ein und dasselbe alkalilösliche Product in einer Ausbeute von 12—15 pCt., und zwar reines Phenol, kein Kresol. Der Benzoylester schmolz bei 68—69°, während der des *o*-Kresols flüssig ist. Der daraus erhaltene Carbaminsäure-ester schmolz bei 126° (statt 126°); der Schmelzpunkt des *o*-Kresol-esters liegt bei 145°.

$C_{13}H_{11}O_2N$. Ber. C 73.2, H 5.2.
Gef. » 73.4, » 5.3.

Das ganz gleiche Verhalten wurde auch für das 1-Methylcumaron im biesigen Institut von Hrn. Kissel festgestellt, womit die Abwesenheit dieser beiden Methylcumarone im Theer erwiesen ist.

Um nun die Anwesenheit von *m*- und *p*-Kresol in dem Gemenge der alkalilöslichen Bestandtheile mit Sicherheit darzuthun, haben wir 25 g des Kresolgemisches mit Alkali und methylschwefelsaurem Kalium alkylirt und von den erhaltenen Methyläthern 16 g durch Permanaganat (41 g) zu den Methyläthersäuren oxydiert, von welchen 9.6 g erhalten wurden. Diese wurden mit der doppelten Menge rauchender Salzsäure im Rohr bei 120—130° entmethylirt und das erhaltene Gemenge von Oxsäuren (8.5 g) durch Behandeln mit überhitztem Wasserdampf von der grössten Menge der Salicylsäure (ca. 5 g) befreit, die den Schmp. 156° und die Eisenchloridreaction zeigte. Eine Trennung der zurückbleibenden *m*- und *p*-Oxybenzoësäure, die von Spuren Salicylsäure durch Chloroform befreit wurden, liess sich annähernd durch die verschiedene Löslichkeit der Säuren in Wasser von 0° erreichen. Nach wiederholtem, fractionirtem Krystallisiren schmolz der eine Theil bei 202° (statt 200°), der andere bei 210° (statt 210°). Dieser Letztere gab keine Färbung mit Eisenchlorid, sondern einen gelben, amorphen Niederschlag damit. Die Analyse bestätigte die Zusammensetzung der Säuren.

m-Säure (Schmp. 202°). $C_7H_6O_3$. Ber. C 60.8, H 4.3.

Gef. » 60.6, » 4.5.

p-Säure (Schmp. 210°). » 60.7, » 4.2.

Aus den Mengen der erhaltenen Oxsäuren lässt sich schliessen, dass *o*-, *m*- und *p*-Kresol im Verhältniss von ungefähr 5:2:1 vorhanden waren, woraus auch mit einiger Sicherheit auf die Mengen der zugehörigen Methylcumarone geschlossen werden kann.

Theerdimethylcumaron.

Aus einer gleichfalls aus Erkner stammenden Theerfraction vom Sdp. 215—225° haben wir genau in derselben Weise, wie beschrieben, ein Dimethylcumaron isolirt, und zwar indem wir auch hier das aus

dem zuerst erhaltenen Polymeren gewonnene Product von Neuem polymerisirten und so von Hydroverbindungen und nach Schwefelwasserstoff riechenden Substanzen befreiten. Der Siedepunkt der erhaltenen kleinen Menge lag bei 220—222°, das spec. Gewicht war = 1.0403 bei 16°.

$C_{10}H_{10}O$. Ber. C 82.2, H 6.8.
Gef. » 82.1, » 6.9.

Mit concentrirter Schwefelsäure entstand eine methylviolette Färbung, die auf Zusatz von Wasser ohne Farbenänderung verschwand. Die Eigenschaften stimmen im Wesentlichen mit denen des 4,6-Dimethylcumarons¹⁾ überein, doch lag der Schmelzpunkt des Pikrats bei 72—73°, statt bei 78—79°.

$C_{16}H_{13}O_8N_3$. Ber. N 11.2. Gef. N 11.6.

Das im alkalischen Auszug sich findende zugehörige Phenol sott bei 207—219°.

$C_8H_{10}O$. Ber. C 78.7, H 8.2
Gef. » 78.4, » 8.3.

Das Xylenol wurde in wässriger Lösung durch Eisenchlorid geblaut und gab in alkoholischer eine grüne Färbung; Eigenschaften, die dem asymmetrischen *m*-Xylenol zukommen. Benzoyl- und Acetyl-Verbindung waren nicht in krystallinischem Zustande zu erhalten, sehr leicht krystallisierte dagegen das Phenylcyanatproduct, das beim Umkrystallisiren aus Alkohol in zwei Fractionen zerlegt werden konnte, von denen die grössere bei 102° schmolz, dem Schmelzpunkt des Phenylurethans des *u-m*-Xylenols.

$C_{15}H_{15}O_2N$. Ber. C 74.7, H 6.2, N 5.8.
Gef. » 74.3, » 6.4, » 5.8.

In der niederen Fraction lag vielleicht das Urethan eines anderen Xylenols vor, doch konnte dies der geringen Menge wegen nicht festgestellt werden.

Rostock, October 1900.

¹⁾ Ann. d. Chem. 312, 291.