

sirt, schöne weisse Nadeln, die bei 114—115° schmolzen und folgende Zahlen lieferten:

C₁₃H₁₀O₄. Ber. C 67.82, H 4.35.
Gef. » 67.76, » 4.64.

Kiliiani und Bazlen haben für Benzoylmaltol gefunden:
C 68.00, H 4.48;

sie geben den Schmelzpunkt etwas höher, bei 115—116°, an. Beim Erwärmen mit Alkohol und Schwefelsäure tritt der Geruch nach Benzoësäureester auf¹).

Mülhausen i. E., Chemie-Schule.

**277. R. Stoermer und B. Kahlert:
Ueber die Aufspaltung des Cumarons zum *o*-Oxyphenyläthyl-alkohol und die Synthese des Hydrocumarons.**

(IX. Mittheilung aus dem Cumarongebiet.)

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 30. Mai 1901.)

Vor einigen Jahren ist es C. Harries²) gelungen, das Sylvan mittels methylalkoholischer Salzsäure zum Aldehyd der Lävulinsäure und das Furfuran zum Tetramethylacetal des Succindialdehyds³) aufzuspalten. Die für das Cumaron in Aussicht gestellten Versuche in gleicher Richtung, die zum *o*-Oxyphenylacetalddehyd führen mussten, haben offenbar nicht zum Ziele geführt, da das gegen starke Säuren sehr empfindliche Cumaron beim Erhitzen mit Salzsäure verharzt.

Nach den Untersuchungen von Kraemer und Spilker⁴) sollte das Cumaron dagegen gegen Aetzkali äusserst beständig sein, sodass es ohne Veränderung mit wässriger wie alkoholischer Lauge gekocht werden konnte und selbst von schmelzendem Kali unangegriffen blieb. Diese Angaben sind heute nur noch mit Einschränkungen aufrecht zu erhalten. Schon vor zwei Jahren hat der Eine von uns mit K. P. Grälert⁵), nachdem die Umsetzung des 1-Chlorcumarons mit alkoholischem Kali ziemlich glatt zur *o*-Oxyphenylessigsäure geführt hatte, das Cumaron selbst mit dem gleichen Mittel aufgespalten, ohue dass damals die verschiedenartigen Producte mit Sicherheit hätten gedeutet werden können. Die Versuche hatten gezeigt, dass neben alkaliunlös-

¹) Auf das Vorkommen des Maltols in anderen Coniferen soll weiter gefahndet werden.

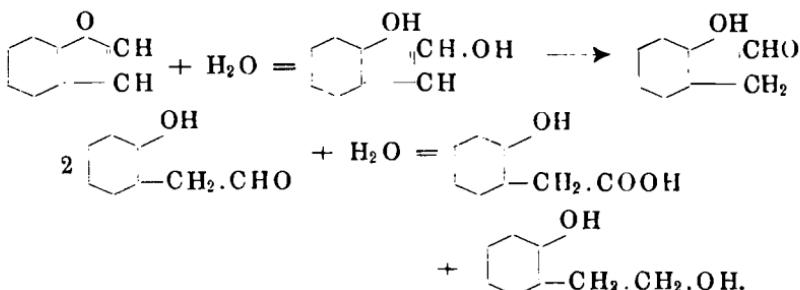
²) Diese Berichte 31, 37 [1898].

³) Diese Berichte 31, 46 [1898] und Chem.-Zeitung 1900, 857.

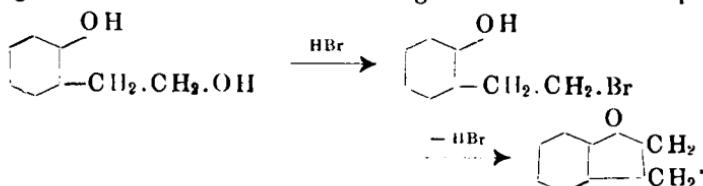
⁴) Diese Berichte 23, 78 [1890]. ⁵) Ann. d. Chem. 313, 79 [1900].

lichen hochsiedenden Producten verschiedene Phenole entstehen, deren Trennung deswegen nicht gelungen war, weil, wie jetzt gefunden wurde, das eine unter ihnen während der Destillation fortwährender Zersetzung unterliegt. Bei den neuerdings mit Erfolg wieder aufgenommenen Versuchen ergab sich nun, dass eine solche durch gleich von Anfang an im Vacuum vorgenommene Destillation annähernd vermieden werden kann, und dass andererseits die Bildung der einzelnen Körper sehr von den Druckverhältnissen im Autoclaven abhängig ist. Das bei ca. 20 mm Druck bis 280° siedende Phenol entsteht unter bestimmten Bedingungen überhaupt nicht und ist offenbar ein Condensationsproduct.

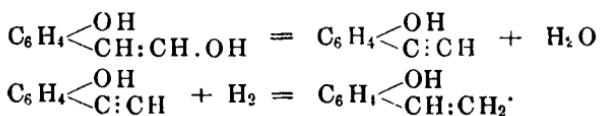
Die Umsetzung mit alkoholischem Kali verläuft nun — wenigstens was die bisher sicher erkannten Körper angeht — so, dass der Furanring zwischen dem Sauerstoff und dem 1-Kohlenstoffatom unter Aulagerung von Wasser gesprengt und der entstehende *o*-Oxyphenylacetaldehyd gleichzeitig unter dem Einfluss des Kalis oxydiert und reducirt wird:



Allerdings entspricht die Menge der leicht krystallisirenden *o*-Oxyphenylessigsäure niemals der des *o*-Oxyphenyläthylalkohols, vielleicht, weil der Sauerstoff von anderen Verbindungen eher in Anspruch genommen wird. Der Phenolalkohol bildet etwa 50 pCt. der insgesamt gebildeten Phenole, der Rest entfällt auf höher und niedriger siedende Anteile. Die Anwesenheit zweier Hydroxyle wurde durch die Bildung eines Doppelurethans mit Phenylcyanat dargethan und die Constitution durch Ueberführung in das bisher synthetisch nicht dargestellte Hydrocumaron sichergestellt. Diese verläuft glatt und leicht, wenn man den Phenolalkohol mit Bromwasserstoff behandelt und aus dem gebildeten Bromid durch Natronlauge Bromwasserstoff abspaltet:



Die Eigenschaften des durch Hydrierung aus Cumaron erhältlichen Hydrocumarons¹⁾ wurden alle bestätigt. Der niedriger siedende Anteil der Phenole ist unter gewöhnlichem Drucke nicht unzersetzt destillirbar, sondern liefert fortwährend hochsiedende Produkte, was auf ungesättigte Verbindungen schliessen lässt. Bisher ist es uns aber nicht gelungen, mit Sicherheit die Anwesenheit des vermuteten *o*-Oxystyrols oder *o*-Oxyphenylacetylen darzuthun, deren Bildung aus dem obigen Oxyphenylacetraldehyd denkbar wäre:



Auch *o*-Aethylphenol haben wir noch nicht auffinden können, doch werden die Untersuchungen darüber fortgesetzt, ebenso wie die über den hochsiedenden Anteil.

Was die alkaliunlöslichen Produkte anlangt, so verhält sich der eine einigermaßen constant siedende Anteil vom Sdp. 125—128° (bei 20 mm) gegen Permanganat wie eine ungesättigte Verbindung, indem dessen Lösung augenblicklich entfärbt wird. Der andere Bestandtheil ist ein Phenoläther, denn beim Erhitzen mit starker Salzsäure wird Chloräthyl gebildet, wie an der Grünfärbung des brennenden, unter starkem Druck entweichenden Gases erkannt wurde. Trotzdem haben die Analysen die hiernach vorauszusehenden Formeln bisher nicht bestätigt. Die Bildung eines Phenoläthers bei Gegenwart von Alkohol und Aetzkali ist ein weiterer Beweis dafür, dass unter gewissen Umständen auch Alkylierungen ohne Halogenalkyl vor sich gehen können. Die erste Thatsache in dieser Richtung hat der Eine von uns mit K. P. Grälert durch die Beobachtung erbracht, dass das 1-Chlorcumaron mit alkoholischem Kali unter Umständen die Aethyl-*o*-Oxyphenylessigsäure, $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{array}{l} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$, bildet²⁾.

Experimenteller Theil.

In einem kupfernen Autoclaven von 150 ccm Inhalt wurden jedesmal 5 g Cumaron mit 10 g Kali und 20 g Alkohol 24 Stdn. auf ca. 200° erhitzt. Die Produkte mehrerer Versuche werden immer gemeinsam verarbeitet. Der trübe Autoclaveninhalt, der grüne Fluorescenz besass und stets einen eigenthümlichen intensiven Geruch zeigte — denselben wie bei der Aufspaltung des Chlor- oder Brom-Cumarons mit Kali —, wurde mit viel Wasser versetzt, wobei starke Trübung auftrat, und danu wiederholt (7—8 Mal) ausgeäthert. (Aetherrückstand = A). Die alkalische Flüssigkeit wurde mit starker Salzsäure

¹⁾ Diese Berichte 25, 2409 [1892].

²⁾ Ann. d. Chem. 313, 82 [1900].

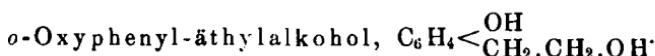
angesäuert und wieder ausgeäthert. Dieser Aetherrückstand gab an Bicarbonat eine Säure ab, die sich später als *o*-Oxyphenylessigsäure vom Schmp. 145° erwies und alle Reactionen dieser zeigte. Das nicht in Soda oder Bicarbonat Lösliche — aus 30 g Cumaron 19.2 g — besass phenolähnlichen Geruch und reagirte mit Eisenchlorid unter Blaufärbung. Bei der Destillation im Vacuum bei 25 mm Druck wurden folgende Fractionen erhalten:

$$\begin{aligned} \text{I. } 100-160^\circ &= 1.8 \text{ g} \\ \text{II. } 185-200^\circ &= 6.4 \text{ g} \\ \text{III. } 200-280^\circ &= 4.6 \text{ g.} \end{aligned}$$

Oberhalb 280° trat Zersetzung ein, und im Kolben hinterblieb ein braungefärster Rückstand. Als die erste Fraction unter gewöhnlichem Drucke destillirt wurde, zeigte sich, dass nur wenige Tropfen bei 175—200° übergingen und der Rückstand — ein dickes, fast unbewegliches, hellgelbes Oel — im Vacuum erst wieder oberhalb 230° siedete. Die später nur im Vacuum destillirte und dann meist schon von 92—95° siedende, gereinigte, erste Fraction lieferte mit Phenylcyanat ein Urethan vom Schmp. 134°.

Die Fraction II ergab nach wiederholtem Destilliren einen constanten Siedepunkt von 168—169° bei 12 mm Druck.

Fraction III bildet ein hell- bis dunkel-braunes, nur in der Hitze bewegliches Oel von schwachem Geruch, das bei wiederholtem Destilliren keinen constanten Siedepunkt ergab, beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure sich nicht veränderte und keine Reductionswirkung auf Silberlösung zeigte.



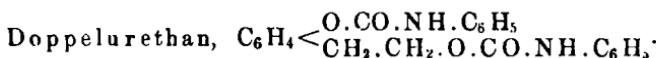
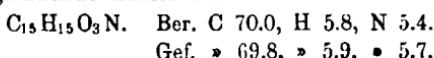
Die Fraction II, die bei 18 mm Druck den constanten Siedepunkt von 177—178°, bei 12 mm den von 168—169° zeigte, gab bei der Analyse folgende Zahlen:

$$\begin{aligned} \text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2. \quad \text{Ber. C } 69.5, \text{ H } 7.2. \\ \text{Gef. } » 69.2, » 7.1. \end{aligned}$$

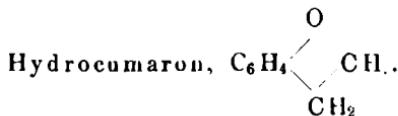
Da anfangs das Acetal des Oxyphenylacetaldehyds vermutet wurde, so wurde eine Probe des Oels mit verdünnter Schwefelsäure einige Zeit gekocht und dann mit Fehling's Lösung und ammoniakalicher Silberlösung geprüft. Erstere zeigte keine Veränderung, Letztere lieferte sofort eine Abscheidung von metallischem Silber und nach längerem Stehen eine intensive Blaufärbung, eine Reaction, die, wie sich aber gleich herausstellte, nur der Bildung eines Indophenols zuschreiben ist, denn die Substanz gab, direct mit Chlorkalk und Ammoniak erhitzt, dieselbe Blaufärbung, die auf Zusatz von Säuren in Roth überging. Mit Eisenchlorid entsteht noch in starker Verdünnung eine schöne Blaufärbung.

Der Phenolalkohol bildet ein dickes, fast farbloses Oel ohne ausgesprochenen Geruch: sein spec. Gewicht ist = 1.1531 bei 18°, der Brechungsindex ist = 1.5575 bei 18°, die Molekularrefraction = 38.5 (Ber. 38.47), Sdp. = 168 — 169° bei 12 mm, 177 — 178° bei 18 mm Druck. In kaltem Wasser ist der Körper kaum löslich, merklich in heissem. Besonders auffallend ist, dass das Natriumsalz in Natronlauge sehr schwer und in Wasser ziemlich schwer löslich ist.

Urethan. Erhitzt man 1.4 g des Phenolalkohols mit 1.2 g Phenylcyanat im zugeschmolzenen Rohre 5 Stunden lang auf 100°, so erhält man eine glasige Masse, die aus verdünntem heissem Eisessig krystallisiert. Nach mehrmaligem Umkristallisiren aus verdünntem Alkohol zeigen die Krystalle den constanten Schmp. 116 — 117° und bilden weisse glänzende Blättchen.

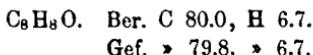


Erhitzt man 1 g des Phenolalkohols mit 1.7 g Phenylcyanat, wie oben, so giebt die erhaltene glasige Masse nach mehrmaligem Umkristallisiren aus verdünntem Eisessig und verdünntem Alkohol filzige, glänzende, weisse Nadeln vom constanten Schmp. 130°, bei deren Analyse nur die Stickstoffbestimmung ausschlaggebend sein konnte.



Löst man 2 g des Phenolalkohols in 8 g absolutem Alkohol, dem 2 g Chlorzink zugesetzt sind, und leitet den aus 25 g Benzol und 12 — 15 ccm Brom entwickelten und sorgfältig getrockneten Bromwasserstoff ohne Erwärmern ein, so geht der Alkohol bald in das Bromid, $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{Br} \end{array}$, über. Die gelbliche Flüssigkeit wurde verschlossen 48 Stunden sich selbst überlassen, dann auf dem Wasserbade von Alkohol und Bromwasserstoff befreit und schliesslich mit Wasser geschüttelt, um die letzten Spuren des Bromwasserstoffs und das Chlorzink zu entfernen. Das Bromid lässt sich im Vacuum nicht ohne Zersetzung destilliren. Schüttelt man es mit Wasser an und setzt Natronlauge hinzu, so tritt im ersten Augenblick Lösung und dann sofort Abscheidung eines Oeles ein, das einen charakteristischen, von den vorherigen Verbindungen gänzlich verschiedenen Geruch aufweist. Zur Beendigung der Reaction wird gelinde erwärmt und dann das ausgeätherte, getrocknete Oel der Destillation unterworfen: Die

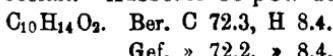
bromfreie, bei $189 - 190^{\circ}$ siedende Verbindung wird durch concentrirte Schwefelsäure nicht verharzt, ihre Lösung darin wird durch eine Spur Eisenchlorid intensiv dunkelorange Roth gefärbt, während die von Alexander¹⁾ beobachtete Violettfärbung sehr schön auftritt, wenn man eine Spur des Oels mit Wasser anschüttelt, dem etwas Eisenchlorid zugesetzt wird, und dann concentrirte Schwefelsäure hinzufügt.



Es liegt also Hydrocumaron vor.

Aethoxyphenyl-äthylalkohol.

Die Verbindung wurde dargestellt, um über das Bromid zum o-Aethoxystyrol zu gelangen, doch wurde das Ziel noch nicht erreicht, weil die Bromirung sich vorläufig nicht vollständig durchführen liess. Man löst 1 g Natrium in 60 g absolutem Alkohol, setzt 6 g Phenol-alkohol und 8 g Jodäthyl hinzu, und kocht am Rückflusskübler 4 Stunden, bis zur neutralen Reaction. Es werden erhalten 6.1 g Oel, das unter 14 mm Druck bei $136 - 137^{\circ}$ siedet und einen lauchartigen, schwachen Geruch besitzt. Ausbeute 86 pCt. der Theorie.



Das zugehörige Urethan, $\text{C}_6\text{H}_5 < \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, wird aus verdünntem Eisessig und dann aus verdünntem Methylalkohol in weissen, glänzenden Schuppen vom Schmp. 66° erhalten.



Oxydirt man mit Permanganat in alkalischer Lösung, so entsteht in kleiner Menge Aethoxysalicylsäure, die mit concentrirter Salzsäure entäthylirt wurde und dann an ihren Reactionen als Salicylsäure erkannt wurde.

Der anfangs genannte Aetherrückstand A enthält die alkaliunlöslichen Bestandtheile, vorwiegend unverändertes Cumaron, neben einem eigenartig stark riechenden Körper und in geringer Menge einen bei 20 mm Druck von $125 - 128^{\circ}$ siedenden, sowie und einen noch höher übergehenden Anteil, der Permanganatlösung momentan entfärbt, dessen Analysen aber auf einen Kohlenwasserstoff hindeuten. Sowie genügend Material vorliegt, soll die Untersuchung dieser Körper in Angriff genommen werden.

Rostock, Mai 1901.

¹⁾ Diese Berichte 25, 2409 [1892].