

**12. G. Kraemer und A. Spilker:  
Ueber das Cumaron im Steinkohlentheer.**

(Vorgetragen von G. Kraemer.)

In Verfolg der von Böttcher und Kraemer begonnenen Untersuchung über den Charakter der Kohlenwasserstoffdestillate des Steinkohlentheers (des Braunkohlentheers und Erdöls) haben sich in den neutralen Destillaten desselben, neben geringen Mengen einer stickstoffhaltigen Verbindung, ansehnliche Mengen eines Körpers gefunden, dessen Anwesenheit in dem Theeröl bis jetzt noch unbekannt war. Es ist dies das Cumaron, der zuerst von R. Fittig und Ebert als Spaltungsproduct der Cumarilsäure erhaltene eigenthümliche Stoff, der später auch von Rössing synthetisch aus der Aldehydphenoxyessigsäure gewonnen wurde und den Hantzsch, welcher Forscher auf ähnlichem Wege aus dem Phenoxyacetessigäther die Methylcumarone dargestellt hat, sehr richtig der Klasse der Furfurane eingereiht hat.

Man erhält das Cumaron aus den gut fractionirten zwischen 168 und 175° siedenden Antheilen der leichten Theeröle, nachdem dieselben durch nach einander erfolgendes Ausziehen mit Aetzkalien und Mineralsäuren von ihren ständigen Begleitern, den Phenolen und Pyridinbasen, befreit sind.

In 1 Kilo des so vorbereiteten stark abgekühlten Theeröls trägt man etwa 450 g Brom langsam ein unter stetem Umschütteln, sowie Vermeiden einer Steigerung der Temperatur über 0°. Das Oel färbt sich anfangs intensiv roth, später rothbraun und scheidet unter mässiger Entwicklung von Bromwasserstoff einen gelblichweissen, krystallinischen Niederschlag aus, der sogleich durch Filtriren über Glaswolle von der Flüssigkeit abgeschieden wird. Nach 24 stündiger Ruhe bei einer Temperatur von —5 bis —10° erhält man dann noch circa 80 g grosser prismatischer Krystalle, die nach dem Umkrystallisiren aus Chloroform, in welchem sie sich leicht lösen, sogleich rein sind. Diese Krystalle (auch der erst erhaltene krystallinische Niederschlag) sind das Dibromid des Cumarons von der Formel  $C_8H_6Br_2O$ .

	Gefunden		Berechnet
Kohlenstoff	34.25	33.98	34.12
Wasserstoff	2.20	2.32	2.26
Brom	56.12	56.97	56.55

Der Schmelzpunkt desselben wurde bei 88—89° gefunden.

Die erhaltenen Zahlen lassen an Genauigkeit zu wünschen übrig, namentlich die der Brombestimmung, doch liegt dies an der Unbeständigkeit des Körpers, der stetig etwas Bromwasserstoff verliert. Aller Zweifel an der Richtigkeit der angenommenen Zusammensetzung schwindet, sobald man aus demselben durch Abspalten von 1 Mol.

Bromwasserstoffsäure das Monobromcumaron dargestellt hat. Zu diesem Ende erwärmt man das Dibromid längere Zeit mit alkoholischem Kali am Rückflusskühler und leitet dann in das Reactionsgemisch Wasserdampf; es gehen ölige Tropfen über, die nach kurzer Zeit krystallinisch erstarren. Nach dem Umkrystallisiren derselben aus verdünntem Alkohol erhält man dem Kalisalpeten ähnliche Prismen, welche bei  $39^{\circ}$  schmelzen und bei der Analyse gut stimmende Zahlen gaben.

	Gefunden		Berechnet für $C_8H_5BrO$
Kohlenstoff	48.35	48.95	48.73 pCt.
Wasserstoff	2.73	2.70	2.54 »
Brom	40.59	40.43	40.61 »

Bei zwei Moleculargewichtsbestimmungen nach Raoult erhielt man nach dem Auflösen von 1.625 g Substanz in 100 g Eisessig eine Depression von  $0.370^{\circ}$ .

Nach dem Auflösen von 0.158 g Substanz in 100 g Eisessig eine solche von  $0.448^{\circ}$ .

Hieraus berechnet sich für  $T = 39$  das Moleculargewicht zu 171 bzw. 188 gegen 197 der Theorie.

Das Monobromcumaron siedet bei  $219-220^{\circ}$  unzersetzt über und ist in Wasser und verdünnten Alkalien unlöslich, dagegen in den meisten übrigen Lösungsmitteln, wie Aether, Chloroform, Alkohol, Benzol u. a. m. leicht löslich.

Lässt man auf eine Lösung der Substanz in verdünntem Alkohol (70 pCt.) Natriumamalgam einwirken, so wird, wenn auch langsam, das Brom gegen Wasserstoff ausgetauscht. Man kocht so lange, bis eine herausgenommene Probe beim Abblasen mit Wasserdampf kein bromhaltiges Destillat mehr giebt. Das auf diese Weise gewonnene Oel siedet sogleich zwischen  $169$  und  $172^{\circ}$  und zeigt bei erneuter Destillation den richtigen Siedepunkt  $170-171^{\circ}$  bei 758 mm Barom. (uncorrigirt).

Das spec. Gewicht des Oels wurde bei  $150^{\circ}$  zu 1.090 und 1.088 gefunden. Mit concentrirter Schwefelsäure wird der Körper sogleich verharzt, wobei die Schwefelsäure sich dunkel braunroth färbt. Bei der Analyse wurden der Zusammensetzung  $C_8H_5O$  entsprechende Zahlen erhalten.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	81.42	81.36 pCt.
Wasserstoff	5.50	5.08 »

Eine Bestimmung der Dampfdichte nach V. Meyer ergab für 0.607 g Substanz  $V = 13.2$  ccm,  $t = 23^{\circ}$ ,  $B = 750$ ,  $h = 435$  mm Wasser, woraus sich das Moleculargewicht 118.4 berechnet gegen 118 der Theorie.

Die vorstehend beschriebenen Eigenschaften der beiden Bromverbindungen und des Cumarons selbst stimmen im Wesentlichen mit den darüber von Fittig gemachten Angaben überein.

	Dieser fand für	Wir beobachteten
Cumaron . . . .	Siedepkt. 168.5—169.5	170—171°
Cumarondibromid .	Schmpkt. 86°	88—89°
Monobromcumaron .	» 36°	39°

Die kleinen Abweichungen schreiben wir dem Umstand zu, dass Fittig allem Anschein nach nur wenige Gramme in Händen hatte, wir dagegen über grosse Mengen, von Cumaron z. B. über viele Kilo, verfügten, die naturgemäss sicherere Zahlen ermitteln lassen.

Ausser diesen schon bekannten Bromverbindungen haben wir noch die entsprechenden Chlorverbindungen dargestellt durch Einleiten von Chlor in eine Mischung von Cumaron und trockenem Aether, solange davon noch aufgenommen wird. Lässt man sodann den Aether abdunsten, so hinterbleibt das Cumarondichlorid als ein gelbliches Oel, das bei 245—248° unter geringer Zersetzung siedet, auch mit Wasserdämpfen zu verflüchtigen ist, dies jedoch nicht ohne Abspaltung von geringen Mengen Chlorwasserstoffsäure.

Bei Behandlung des Cumarondichlorids mit alkoholischem Kali in ähnlicher Weise, wie dies für die Bromverbindung beschrieben ist, spaltet sich unter geringer Verharzung 1 Molekül Salzsäure ab, und man erhält durch Einleiten von Wasserdampf das Monochlorcumaron zunächst als Oel, das aber bald zu festen Massen erstarrt. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet es glasglänzende Prismen, die bei 74—75° schmelzen und bei 215—217° ohne Zersetzung sieden.

Eine Chlorbestimmung ergab aus 0.1770 g Substanz 0.1705 g Chlorsilber entsprechend 23.83 pCt. Chlor gegen 23.28 pCt. der Theorie.

Mit Jod verbindet sich Cumaron bei gewöhnlicher Temperatur nicht. Beim Erhitzen damit tritt unter völliger Verharzung eine heftige Reaction ein.

Wir haben das Cumaron noch zu einer Reihe von Versuchen benutzt, die sämmtlich ohne Erfolg verlaufen sind.

So blieb dasselbe nach stundenlangem Kochen mit wässriger und alkoholischer Kalilauge ganz unangegriffen, und selbst auf schmelzendes Kali getropfelt, destillirte es bis auf ganz kleine Mengen, welche verkohlten, unverändert über.

Ebenso indifferent zeigte es sich gegen Kaliumcyanid und Salzsäure, wässriges Ammoniak und Chlorzinkammoniak bei niederen Temperaturen, sowie im Einschlussrohr bei 300°.

Nur oxydirende Substanzen, so Chlorkalk und Kaliumpermanganatlösung greifen Cumaron heftig an, letzteres unter Bildung von geringen Mengen Harz und Kohlensäure.

Aehnlich wenig reactionslustig zeigte sich das Cumarondibromid, von seiner Neigung abgesehen, 1 Molekül Bromwasserstoff abzugeben, und das Monobromcumaron, doch sind diesbezüglich noch weitere Versuche in Aussicht genommen.

Das Cumaron erweist sich hiernach als ein äusserst beständiger Körper; noch mehr spricht die Thatsache dafür, dass selbst ein Vergasungsversuch erfolglos blieb. Von 100 g, durch ein dunkelroth glühendes Rohr geleitet, konnten 94 g unverändert wieder erhalten werden. Bis auf geringe Mengen Gas und etwas Kohle waren Zersetzungsproducte nicht wahrzunehmen.

Eine schwache Seite lässt sich dem Cumaron dennoch abgewinnen. Starke Mineralsäuren, zumal concentrirte Schwefelsäure, wandeln das Cumaron unter starker Färbung in ein Harz um, das nach seiner Zusammensetzung ein polymeres Cumaron vorstellt und deshalb wohl passend Paracumaron genannt werden kann.

Aus 0.1728 g des Harzes wurden erhalten 0.516 g Kohlensäure und 0.091 Wasser.

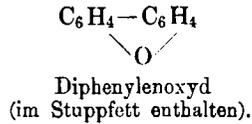
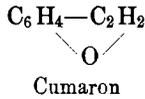
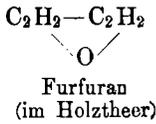
	Gefunden	Berechnet
C	81.40	81.36 pCt.
H	5.85	5.08 »

Das Paracumaron ist leicht löslich in Aether, Benzol, Chloroform etc., schwerer dagegen in Alkohol und giebt damit Auflösungen, die zum Anstrich von Holz und Metallflächen dienen können und wegen der Widerstandsfähigkeit des Ueberzuges gegen Säuren und Alkalien gewisse Vorzüge vor einer Reihe von Harzauflösungen und Lacken haben. Wie gross der technische Werth dieser Auflösungen ist, soll noch durch Versuche ermittelt werden.

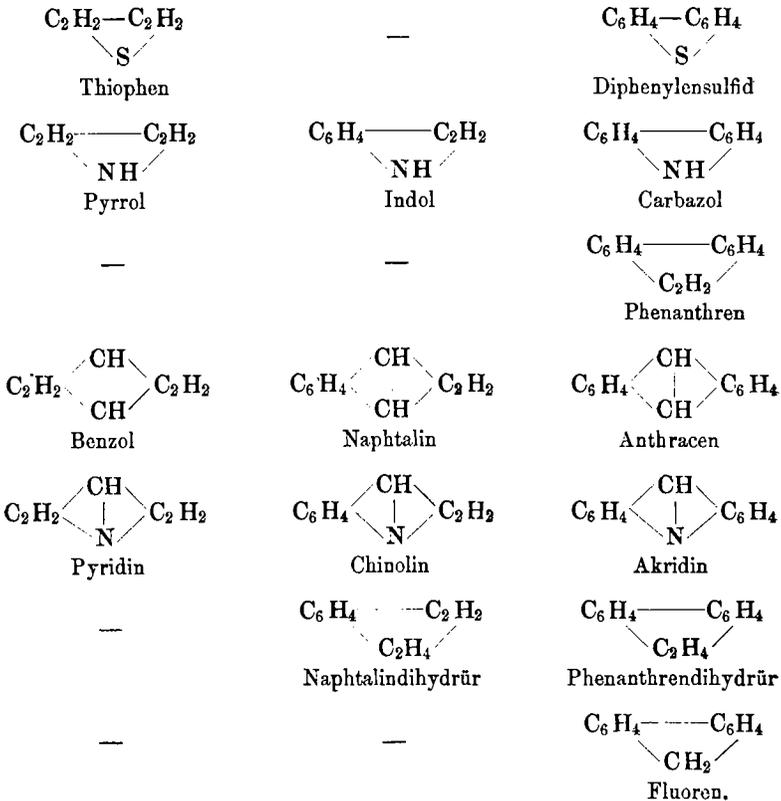
Das Cumaron scheint noch eine zweite polymere Verbindung zu bilden, die man neben der ersten besonders dann erhält, wenn grössere Mengen Schwefelsäure in Anwendung kommen. Diese ist anfangs weich und schmierig, erhärtet aber bald zu einem spröden und unsmelzbaren Körper, der in allen Lösungsmitteln unlöslich ist. Ob derselbe genau der Zusammensetzung des Cumarons entspricht, bleibt noch zu ermitteln. Erwärmt man diese unlösliche Modification, oder auch das Paracumaron direct mit concentrirter Schwefelsäure, so lösen sich die Körper auf unter ganz schwacher Entbindung von schwefliger Säure, ohne dass sie auf Zusatz von Wasser wieder ausgefällt werden, Beweis für die Bildung von Sulfonsäuren. Leider gelang es bis jetzt noch nicht, fassbare Salze daraus zu gewinnen, da sie, soweit untersucht, sich sämmtlich als unkrystallinisch erwiesen und ihre Lösungen zu seifenartigen Schmierern eintrockneten.

Mit Auffindung des Cumarons in dem Steinkohlentheer erfährt die Reihe der ringförmigen Verbindungen, wie sie durch Austausch

von Sauerstoff gegen die durch Kondensation aus gesättigteren Verbindungen entstandenen Acetylengruppen gebildet werden, eine werthvolle Ergänzung. Als derartige Producte der trockenen Destillation kennen wir jetzt:



Diesen drei Typen lassen sich nun eine grosse Anzahl ähnlich constituirter Körper unterordnen, die fast sämmtlich als Bestandtheile des Steinkohlentheers nachgewiesen sind. Hier mögen genannt sein:



Es kann nicht bezweifelt werden, dass die noch vorhandenen Lücken durch weiteres Eindringen in die Natur der Bestandtheile des Steinkohlentheers sich ganz oder theilweise ausfüllen lassen werden. Auch wird es möglich sein, noch eine grosse Zahl von intermediären

Verbindungen aufzufinden, wie sie z. B. durch das Acenaphten  $C_6H_4$ — $C_4H_2$  repräsentirt sind, sowie von noch höher molecularen



Verbindungen, die sich dem Typus des Chrysens  $C_{10}H_6$ — $C_6H_4$  an-



reihen, sobald nur gelingt, bessere Trennungsmethoden, als die der fractionirten Destillation auszuarbeiten, auf welche man bis jetzt fast ausschliesslich angewiesen ist. Rechnet man zu diesen typischen Verbindungen noch ihre Homologen hinzu, von denen ja zahlreiche Repräsentanten schon aus dem Steinkohlentheer erhalten sind, so übersieht man, welcher Arbeit es noch bedarf, um dieses verwirrende Gemisch von Körpern auseinander zu legen.

Neben dem Cumaron finden sich noch verwandte Substanzen in den niedriger und höher siedenden Fraktionen der Steinkohlentheeröle, die wir zur Zeit abzuscheiden bemüht sind. Die Aufgabe ist nicht ganz so einfach, wie sie sich schliesslich bei dem Cumaron durch Auffindung eines Reagens, das mit demselben eine schwerlösliche Verbindung eingeht, gestaltet hat. Wir haben aber schon jetzt alle Ursache, an den Erfolg zu glauben, und zumal noch einen um etwa  $10^0$  höher siedenden, dem Cumaron verwandten Körper in den Händen, über den wir der Gesellschaft nächstens berichten werden. Die Gegenwart des Cumarons und verwandter Körper ist die Ursache der eigenthümlichen Färbungen, welche man beobachtet, wenn das Schwefelbenzol, oder wie die Engländer sagen, die *Solvent Naphta* mit Schwefelsäure behandelt wird, da das Cumaron mit den meisten Bestandtheilen desselben, so z. B. Naphtalin (auch mit Phenol) auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure diese Färbung hervorruft.

Schliesslich mag noch erwähnt werden, dass der stickstoffhaltige Körper, der sich in dem von Phenolen und Basen befreiten Theeröl noch neben Cumaron gefunden hat, nichts anderes als Benzonnitril ist. Auf dessen Anwesenheit ist wohl zweifellos die Auffindung von Benzoësäure in dem Theeröl bezw. den Phenolrückständen zurückzuführen, welche K. E. Schultze vor einigen Jahren gelang. Freie Benzoësäure kommt, soweit unsere Erfahrungen reichen, in dem Steinkohlentheer nicht vor, und es ist dies auch nicht wahrscheinlich, da sie sich mit dem in den Destillationsproducten der Steinkohle stets gegenwärtigen Ammoniak bei der hohen Temperatur in Benzonnitril umsetzen müsste.

Erkner, im Januar 1890.