

diesem Chemiker dargestelltes Tumenolsulfon auf 1 Atom Schwefel 4 Atome Sauerstoff enthält.

Noch eine andere in methodischer Hinsicht werthvolle Consequenz hat sich aus den eingangs mitgetheilten Versuchen ziehen lassen. Ich habe oben gezeigt, dass das dekylschwefelsaure Anilin beim Kochen mit Anilin in Dekylen und Anilinsulfat zerlegt wird. Es hat sich nun herausgestellt, dass Sulfonsäuren von siedendem Anilin nicht zerlegt werden. Da nun bei der Schwefelsäurewäsche von Theer und Erdölen vielfach Gemenge von Alkylschwefelsäuren und Sulfonsäuren gebildet werden, so bietet die Einwirkung des Anilins ein Mittel, um derartige Gemische in ihre Componenten zu zerlegen.

Man verfährt zweckmässig in folgender Weise. Das zu untersuchende Sulfurirungsproduct (Abfallschwefelsäure) wird mit Eiswasser verdünnt, mit Kalkmilch oder Barythydrat neutralisirt und filtrirt. Das Filtrat wird mit Soda umgesetzt und die Lösung der Natronsalze zur Trockne gedampft, wobei es zu vermeiden ist, dass die Lösung zum Sieden kommt. Die auf dem Wasserbad thunlichst entwässerten Natronsalze werden mit Anilin im Paraffinbad 4 Stunden auf 170° erhitzt, wobei die alkylschwefelsauren Salze unter Regenerirung der Aethylenkohlenwasserstoffe zerlegt werden. Nach Beendigung dieser Reaction treibt man das Anilin und die gebildeten Kohlenwasserstoffe mit Wasserdampf über. Aus der rückständigen sulfonsauren Natronlösung kann man nach bekannten Methoden die Kohlenwasserstoffe regeneriren.

Die vorstehende Arbeit wurde im Laboratorium der Theerproductenfabrik zu Erkner ausgeführt.

Bonn, im März 1895.

#### 107. C. D. Harries und George J. Busse: Dihydromethylcumaran.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 15. März.)

Vor mehreren Jahren hat Harries <sup>1)</sup> Salicylaldehyd mit Aceton zum Methylcumarketon,  $\text{OHC}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{CHCOCH}_3$ , condensirt. Durch <sup>(1)</sup>Reduction desselben mit Natriumamalgam gelangte er zu einem Product, welches nach den Analysen für den secundären Methylcumaralkohol angesprochen wurde.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 3180.

Die Versuche, aus demselben das Anhydrid von der Formel

$$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{CH}=\text{CH} \\ \text{O} \quad \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \end{cases}$$

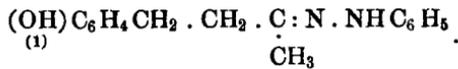
zu erhalten, schlugen damals fehl. Bei erneuter

Aufnahme der Untersuchung zeigte es sich, dass durch die Reduction kein Alkohol von der Formel  $(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_3$ , sondern durch

Aufhebung der doppelten Bindung ein mit demselben isomeres, hydrirtes Keton der Formel  $(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  entstanden ist.

Die Substanz liefert nämlich glatt ein Phenylhydrazon, Schmelzpunkt  $123-124^\circ$ , welches sich von dem seiner Zeit beschriebenen Phenylhydrazon des Methylcumaron, Schmelzpunkt  $159-160^\circ$ , unterscheidet.

Phenylhydrazon des Methylidihydrocumaron,



Dasselbe wird erhalten durch Zusammenbringen äquimolecularer Mengen des Ketons und essigsäuren Phenylhydrazins in alkoholischer Lösung. Gelblich krystallinische Masse vom Schmelzpunkt  $123-124^\circ$ , in Alkohol, Aether, Benzol leicht, in Wasser nicht löslich, welche sich allmählich braun färbt.

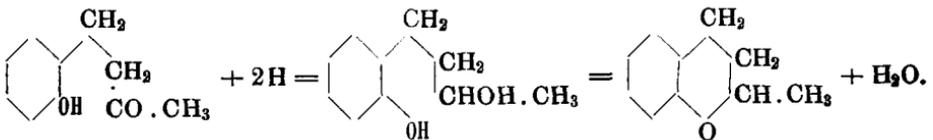
Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz.

Berechnet für  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$ .

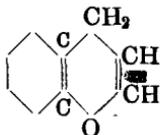
Procente: N 11.02.  
Gef. » » 10.95.



Die Ketongruppe des Methylidihydrocumaron ist gegen alkalische Reductionsmittel wie Natriumamalgam beständig. Durch Zink und alkoholische Salzsäure wird aber nicht der zugehörige secundäre Alkohol, sondern gleich dessen Anhydrid erzeugt.



Die Stammsubstanz dieses Körpers ist folgende Verbindung,



welche wir wegen ihrer Beziehungen zum Cumarin als

Cumaran bezeichnen; unsere Verbindung heisst demnach Dihydro-methylcumaran.

50 g Methyl-dihydrocumaron werden in 500 ccm Alkohol gelöst, dazu 150 g Zinkstaub und 200 ccm rauchende Salzsäure gegeben und das Ganze 24 Stunden am Rückflusskühler im Sieden erhalten.

Die Reductionsmasse wird vom unangegriffenen Zink abgossen, alkalisch gemacht und das in Alkali unlösliche Oel mit Wasserdampf abgetrieben. In der alkalischen Flüssigkeit bleibt unverändertes Ausgangsmaterial zurück, welches durch Ansäuern, Ausäthern und weitere Behandlung mit Zinkstaub und Salzsäure vollends in Cumaran übergeführt wird. Die mit Wasserdampf übertriebene Flüssigkeit wird ausgeäthert und nach dem Verdunsten des Aethers fractionirt. Sdp. 223—226° bei 762 mm Barom. Ausbeute gut.

Der Körper ist ein wasserhelles, stark lichtbrechendes Liquidum, von angenehmem cumarinartigen Geruch, in allen Lösungsmitteln leicht, auch in heissem Wasser löslich, und liefert mit conc. Schwefelsäure eine schön rothe Färbung. Analyse des zwei und dreimal destillirten Oeles, Fractionen 224—225°.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{12}O$ .

Procente: C 81.08, H 8.10.

Gef. » » 80.29, 80.90, » 8.73, 8.65.

Nebenher wurde noch eine in Alkali unlösliche, aber viel schwerer mit Wasserdampf flüchtige, krystallinische Substanz in geringer Menge beobachtet.

Wir beabsichtigen die Untersuchung fortzusetzen und auch auf das Condensationsproduct von Salicylaldehyd mit Acetaldehyd, welches Tiemann und Kees<sup>1)</sup> schon beschrieben haben, weiterhin Benzophenon u. a. m. auszudehnen.

#### 108. C. D. Harries und E. Klamt: Methanhydrazomethan.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 15. März.)

Der Eine von uns hat vor einiger Zeit über das Aethanhydrazo-äthan<sup>2)</sup> berichtet. Zur Darstellung des Methanhydrazomethan diente uns als Ausgangsmaterial wieder das Bleidiformylhydrazin, diesmal verwendeten wir aber zur Fällung des Dinatriumdiformylhydrazins nicht basische, sondern neutrale Bleiacetatlösung, da es sich herausstellte, dass die mit den beiden Fällungsmitteln gewonnenen Salze die

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 1964.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 2276.