

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

1010. Oppenheimer, C. Die Fermente und ihre Wirkungen. Leipzig 1900.
1011. Duparc, Louis, Emile Degrange et Alfred Monnier. Traité de chimie analytique qualitative suivi de tables systématiques pour l'analyse minérale. Genève, Paris 1900.

Der Vorsitzende:
C. Liebermann.

Der Schriftführer:
A. Pinner.

Mittheilungen.

355. G. Kraemer und A. Spilker: Ueber Inden- und Cumaron-Harz.

(Vorgetragen in der Sitzung am 9. Juli von Hrn. G. Kraemer.)

Die Erfahrung, dass in dem Verlauf der weiteren Arbeiten mit Cumaron und Inden es nicht selten misslang, das Erstere frei von Inden und das Letztere rein zu gewinnen, verbunden mit der Thatsache, dass sämmtliche von dem nach der Pikratmethode bergestellten Inden gewonnenen analytischen Daten nicht völlig mit den von der Theorie verlangten übereinstimmten, hat uns lange Zeit nach einem geeigneteren Rohmaterial, als es die über 160° siedenden Antheile des Schwerbenzols sind, für die beiden Körper suchen lassen.

Unsere Ueberlegung war zunächst die, durch glatte Spaltung ihrer Condensationsproducte zu dem gewünschten Ziele zu gelangen. Es war denkbar, dass durch geeignetes Eingreifen der Schwefelsäure schon bei der Wäsche der Schwerbenzolfraction eine Trennung der beiden Körper, wenn auch in Form ihrer Polymeren (Harze), durchgeführt werden konnte, womit denn auch die lästige und unbequeme Pikratmethode beseitigt worden wäre. Es kam somit darauf an, durch Variiren der Mengen und der Concentrationsgrade der Schwefelsäure die bezüglichen Verhältnisse aufzuklären, und wir danken es den Bemühungen unserer Mitarbeiter, der HHrn. DDr. Weissgerber, Bindewald, Wichell und Frank, welche nach einander mit den diesbezüglichen, recht zeitraubenden Versuchen betraut waren, dass diese Frage wenigstens zu einem gewissen Abschluss gelangt ist. Wie schon früher mitgetheilt wurde, erhielt man mit reinem Cumaron, das mit Benzol in geeigneter Weise verdünnt war, beim Schütteln der Cuma-

ron-Benzollösung mit Schwefelsäure, den grösseren Theil des Cumarons in Form eines in Benzol löslichen Harzes wieder, dessen Zusammensetzung genau die des Ausgangsmaterials war.

C_9H_6O . Ber. C 81.36, H 5.09.

Gef. » 81.06, » 5.32.

Den kleineren Theil gewann man aus der Abfallschwefelsäure in Form eines in Benzol unlöslichen braunen Pulvers, das nach sehr sorgfältigem Auswaschen mit Wasser, in welchem es gleichfalls unlöslich ist, ebenfalls die für Cumaron verlangten Zahlen lieferte, nämlich C 81.21 pCt., H 5.16 pCt.

Die Versuche mit den verschiedenartigsten Concentrationsgraden der Säure haben nur ergeben, dass die Polymerisirung bei einem solchen von 80 pCt. Säurehydrat beginnt. Man erhält mit solcher Säure fast ausschliesslich lösliches Harz, mit dem Anwachsen der Concentration nimmt die Bildung des unlöslichen Harzes zu, sodass mit einer 95 pCt. Säurehydrat enthaltenden Säure, in genügender Menge angewendet, das Cumaron aus einer zweiprocentigen Benzollösung als unlösliches Harz nahezu quantitativ ausgefällt werden kann. Aehnlich wirkt die Verstärkung der Säuremengen. Bei Anwendung von 50 pCt. Säure, auf das Cumaron berechnet, gehen noch 25 pCt. des Letzteren in lösliches Harz über, bei der vierfachen Menge Säure verschwindet dieses ganz.

Die Säure übt dabei keinerlei oxydirende Wirkung aus, keine Spur von schwefliger Säure entsteht. Nur bei einem grossen Ueberschuss der Säure wird ein Theil des Harzes sulfonirt. Auch eine Verbindung des Cumarons mit dem Benzol, wie sie nach den Erfahrungen mit Styrol zu erwarten war, tritt nicht ein; selbst mit Pseudocumol konnte keinerlei Zusammengehen des Cumarons bemerkt werden.

Wichtig ist es, dass die Polymerisation des Cumarons mit geringer Temperaturerhöhung vor sich geht, wohingegen die des Indens unter beträchtlicher Wärmeentbindung eintritt.

In concentrirter Lösung findet die Harzbildung immer nur partiell statt. Beispielsweise gaben 350 g reines Cumaron, in 3500 g thiophenfreiem Benzol gelöst und nach einander zwei Mal mit je 35 g und ein Mal mit 70 g concentrirter Schwefelsäure mit der Vorsicht gewaschen, dass die Abfallsäure vor Verwendung der weiteren Mengen Waschsäure jedes Mal entfernt wurde, zunächst nur 150 g trocknes, durch nochmaliges Lösen in Benzol gereinigtes Harz, d. h. 41 pCt.

Zersetzung des reinen Cumaronharzes.

Ueber das von uns zur Zersetzung angewandte Cumaronharz mag Folgendes zu seiner Charakterisirung gesagt sein. Sein Schmelzpunkt liegt bei 107—103°, sein spec. Gewicht ist 1.25 bei 19°, nach der

Schwimmethode bestimmt, sein Mol.-Gewicht wurde nach der Raoult'schen Methode zu 473 (Theorie 472) als 4-molekular gefunden.

100 g dieses Paracumarons im Rundkolben von 250 g Inhalt mit aufgesetztem Kugelaufsatz, sodass das Destillat etwa 20 cm Steighöhe überwinden musste, wurden langsam erwärmt. Unter geringem Schäumen beginnt die Zersetzung bei etwa 300° und erreicht bei etwa 350° ihr Ende. Die Ausbeute betrug:

- 66.5 g, wenige Tropfen Wasser enthaltendes Destillat vom spec. Gewicht 1.045 (15°),
- 1.2 » beim Erkalten zurückgetropftes Oel,
- 33.0 » glänzend schwarzes, rasch erstarrendes, sprödes Pech.

Die Destillation war somit ohne Verlust bewirkt worden.

In dem Destillat konnten 17 pCt. Phenole nachgewiesen werden. Das davon befreite Oel zeigte folgenden Siedepunkt. Es gingen über:

| | |
|----------|----------|
| bis 140° | 5.5 pCt. |
| » 160° | 13.2 » |
| » 180° | 71.3 » |
| » 200° | 85.7 » |
| » 250° | 90.0 » |

Hieraus liessen sich mittels Kugelcolonne reichlich 50 pCt. in Form einer, zwischen 165 und 175° siedenden Flüssigkeit abfractioniren, die zum grösseren Theil aus zurückgebildetem Cumaron besteht, ebenso enthielten auch die übrigen Fractionen Cumaron. Durch Verharzung wurden insgesamt 52 pCt. Cumaron im Destillat nachgewiesen.

Die neutralen Oele enthalten ausserdem als Spaltungsproduct des Polycumarons Aethylbenzol, das durch das schön krystallisirende Pentabromid vom Schmp. 136° charakterisirt wurde. Benzol und Toluol liessen sich ebenso wenig nachweisen, wie Hydrocumaron, dessen Anwesenheit man noch am ersten hätte vermuthen können. Die sauren Oele erwiesen sich nach dem Trocknen als zu 79 pCt. aus Phenol bestehend, der höher siedende Rest ist ohne Zweifel *o*-Aethylphenol. Das Phenol wurde durch seinen Siedepunkt 180—181° und das bei 68° scharf schmelzende Benzoat charakterisirt. Das Aethylphenol konnte der geringen Menge wegen nicht mit voller Schärfe charakterisirt werden, doch gelang dies später bei der Destillation grosser Mengen des rohen Harzes durch Darstellung des schönen Phenylcarbaminsäureesters. Kresole waren auf keine Weise in den sauren Oelen aufzufinden.

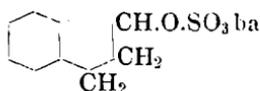
Zersetzung des Indenharzes.

Das Indenharz stand uns zu Parallelversuchen nicht in gleich reiner Form zur Verfügung. Ein nach der Benzylidenmethode ca. 90 pCt. Inden enthaltendes Product diente als Ausgangsmaterial.

Neben anderen Körpern enthält dasselbe namentlich Methylcumaron, wie solches nach der Pikratmethode aus der entsprechenden Schwerbenzolfraction mit nicht allzugrosser Mühe erhalten werden kann. Die Verharzung des Indens beginnt schon bei einem Concentrationsgrad von 75 pCt. Säurehydrat. Die ersten Harzfällungen erwiesen sich noch als mit Fremdkörpern verunreinigtes Parainden, insofern der ermittelte Kohlenstoffgehalt noch weit hinter dem des Indens zurückblieb; erst die späteren Fällungen zeigten eine diesem nahekommende Zusammensetzung. Beispielsweise gaben 20 pCt. Inden, mit 80 pCt. Benzol vermischt, 14 g in Benzol lösliches und 3.7 pCt. in Benzol unlösliches Harz, welches Letztere noch grössere Mengen (2.3 pCt.) Asche enthielt und bei der Verbrennung für Cumaron sprechende Zahlen gab. Das lösliche Harz zeigte dagegen nahezu die Zusammensetzung des Indens.

C₉H₈. Ber. C 93.10, H 6.90.
Gef. » 93.39, » 6.28.

Unter geeigneten Vorsichtsmaassregeln gelingt es, eine Verbindung des Indens mit Schwefelsäure zu isoliren und Salze daraus zu gewinnen, die aber leider keine rechte Neigung zum Krystallisiren haben. Eine im luftverdünnten Raum, bei Vermeidung jeder Erwärmung, eingeeengte Lösung des Baryumsalzes hinterliess gelbliche, undeutlich krystallinische Blättchen mit 24.17 bzw. 23.7 pCt. Baryumgehalt. Wir glauben annehmen zu dürfen, dass hier eine Esterschwefelsäure des Indens vorliegt, die den Esterschwefelsäuren der Olefine entspricht. Für indenestersaures Baryum von der Formel



berechnet sich ein Gehalt von 24.37 pCt. Baryum.

Die freie Säure, deren Existenz nur als bedingt sicher gelten kann, scheint beim Erwärmen sofort in Parainden und Schwefelsäure zu zerfallen.

Das Harz selbst wurde in verschiedenen Modificationen mit wechselndem Schmelzpunkt und Molekulargewicht erhalten. Der Schmelzpunkt des durch Polymerisation mit Schwefelsäure erhaltenen weissen Harzes liegt bei 210°. Hier mag noch erwähnt sein, dass die Polymerisation mit gleichem Erfolge durch Aluminiumchlorid sowohl beim Cumaron als beim Inden erzielt wird.

Charakteristisch ist für die Polymerisation des Indens die lebhafteste Temperatursteigerung unter Rothfärbung der Lösung.

Zur Zersetzung dieses Indenharzes wurde wie beim Cumaronharz verfahren. Die Temperatur des Harzes stieg bei der Zersetzung von 290 auf 340°. Erhalten wurden aus 100 g Harz:

- 2 ccm Wasser mit Spuren schwefliger Säure,
- 65 » Oel vom spec. Gewicht 1.02,
- 27 » Pech mit 26 pCt. Coke.

Aus dem Oel wurden 3 ccm Phenol isolirt. Diese siedeten von 187—191°. Das Cyanurat dieser Phenolfraction schmolz nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol und Aether bei 150°¹⁾, es liegt somit *o*-Kresol vor, welches, da es auch aus dem mit Aluminiumchlorid polymerisirten Harz erhalten wurde, aus dem Methylcumaron gebildet sein muss, mit welchem das Inden verunreinigt war. Die neutralen Oele wurden durch eine Kugelcolonne zerlegt und gaben dabei:

a) 79—100° = 4 ccm (hiernach stieg die Temperatur rapid und stellte sich erst wieder bei 175° ein).

b) 175—190° = 41 ccm. Der Rest destillirte nach Wegnahme der Colonne der Hauptmenge nach bei 300—350° als viscoses, blau fluorescirendes Oel über.

Der Antheil b) obiger Fractionirung gab wiederholt destillirt ein Product, welches von 170—181° siedete und nach der Benzylindemethode²⁾ bestimmt rund 50 pCt. Inden enthält, ebenso wurde in den anderen Destillationsantheilen noch Inden nachgewiesen. Da selbst beim Schütteln mit viel Schwefelsäure kein unlösliches Harz entstand, so darf man annehmen, dass kein Cumaron vorhanden war.

Das mit Schwefelsäure gewaschene und abgeblasene Oel bestand aus Hydrinden. Es siedete der Hauptmenge nach zwischen 174—176° und gab das charakteristische Sulfamid vom Schmp. 134.5°. Ausserdem konnte in dem neutralen Oel nur noch Benzol durch den Siedepunkt nachgewiesen werden. Aethylbenzol war nicht entstanden!

Zerlegung des rohen Harzes.

Wir gingen nun zu der Zerlegung des bei der Verarbeitung von rohem Schwerbenzol erhaltlichen Harzes über.

Dasselbe wird erhalten aus der Wäsche des von sauren Oelen und Basen befreiten Schwerbenzols, welches von etwa 155—185° siedet. Dieses Oel wird mit Schwefelsäure durchgerührt, wobei sich die ungesättigten Verbindungen Cumaron und Inden u. s. w. unter lebhafter Erwärmung polymerisiren. Diese Polymeren bleiben beim Abtreiben des Schwerbenzols mit Wasserdampf in den Destillationsgefäßen zurück und finden verschiedenartige Verwendung.

¹⁾ Otto, diese Berichte 20, 2236.

²⁾ Marckwald, diese Berichte 28, 1501.

Anfangs nahmen wir die Zersetzung im luftverdünnten Raum vor, doch zeigte sich bald, dass die Spaltung dann sehr unvollkommen war und das Destillat erhebliche Mengen sehr hochsiedender und offenbar noch unvollkommen zersetzter Stoffe, darunter solche phenolartigen Charakters, enthielt. Dieselben Oele fanden wir bei der Zersetzung des Harzes bei gewöhnlichem oder geringem Ueberdruck wieder. Arbeitete man in Metallgefässen mit starkem Ueberdruck, so trat das Umgekehrte ein, das Destillat enthielt verhältnissmässig wenig hochsiedende Körper; auch zeigte sich der Rückstand dann stark cokehaltig.

Die Spaltung des Harzgemisches vollzieht sich am vollkommensten, wenn dasselbe in einem geräumigen Metall- oder Glas-Gefäss mit kleiner Flamme langsam auf 300° erhitzt wird. Das Destillat geht dann ruhig und ohne nennenswerthe Gasentwicklung über, auch ist der Rückstand noch fast völlig in Benzol löslich.

In dieser Weise gaben z. B. 6000 g Harz rund 3000 g Destillat, das mit Natronlauge geschüttelt 315 g an diese abgab. Die aus der Natronlauge abgeschiedenen sauren Oele siedeten zwischen 183—195° zu 90 pCt. Sie wurden zur Krystallisation gebracht, von zunächst 67 g Mutterlauge getrennt und dann zur weiteren Reinigung fractionirt. Hierbei wurden 119 g erhalten, welche nach wiederholtem Krystallisiren 40 g reines *o*-Kresol vom Erstarrungspunkt 30° und dem Sdp. 186—188° lieferten. Eine etwa gleich grosse Menge *o*-Kresol wird in den Mutterlauen verblieben sein.

Das neutrale Destillat liess sich in einem mit Perlicolonne versehenen Apparat in folgende Fractionen zerlegen.

| | | |
|-----------|-----------|----------------------------|
| Vorlauf | bis 168° | 371 g |
| | 168—172° | 968 » spec. Gewicht 0.999, |
| | 172—200° | 116 » |
| Rückstand | über 200° | 523 » . |

Die Fraction von 168—172° bestand aus Cumaron und Hydrinden. Zu deren Trennung genügt es, Pikrinsäure bis zur Sättigung darin aufzulösen und das nunmehr gebildete Cumaronpikrat auskrystallisiren zu lassen. Dasselbe, gut abgeschleudert und mit Benzin, Alkohol oder Aether nachgewaschen, ist nahezu rein und giebt bei der Zersetzung mit Wasserdampf technisch reines Cumaron. Im weiteren Verfolg der Arbeit hat sich in der That herausgestellt, dass auf diese Weise das Cumaron bequemer zu gewinnen ist, als direct aus dem Schwerbenzol. Auch für die Gewinnung des Hydrindens bildet die Fraction ein vortreffliches Rohmaterial. Man braucht jetzt nur aus der Pikratmutterlauge den Kohlenwasserstoff mit Wasserdampf abzublasen und diesen durch Waschen mit etwas concentrirter Schwefelsäure von dem Rückhalt an verharzenden Substanzen zu befreien, um sofort ein an Hydr-

inden sehr reichhaltiges Rohmaterial zu erhalten, aus dem auf bekannte Weise durch Ueberführung in das gut krystallisirende sulfonsaure Natriumsalz und Abspaltung mittels Schwefelsäure das Hydrinden in völliger Reinheit gewonnen werden kann.

Hierbei mag erwähnt werden, dass das Hydrinden nach längerem Aufbewahren eine Art Selbstpolymerisirung erfährt; wenigstens zeigte ein Präparat, das, frisch dargestellt, mit Schwefelsäure geschüttelt fast farblos blieb, nach einem halben Jahre ziemlich starke Verharzung mit derselben. Ob diese Eigenschaft dem Hydrinden eigenthümlich ist, oder ob nicht vielmehr Spuren von schwefliger Säure den Anstoss dazu geben, wie sie leicht in allen aus Sulfonsäuren rückgebildeten Benzolkohlenwasserstoffen verbleiben können, soll noch weiter untersucht werden. Uebrigens findet sich ein ähnliches Verhalten auch vom Tetrahydronaphtalin erwähnt, das ja als Homologes des Hydrindens anzusehen ist. Vergl. Gräbe, diese Berichte 16, 3030.

Die Bemühungen, aus dem höher siedenden Antheil des neutralen Harzdestillats reines Inden zu gewinnen, blieben erfolglos. Mittels der Pikratverbindung lässt sich aus demselben wohl indenhaltiges Material abscheiden, aus welchem durch die Behandlung mit Benzaldehyd das Benzylinden in reichlicher Menge erhalten wurde. Auf keine Weise war aber das Inden aus diesem Material leichter rein zu erhalten, als aus dem Handelsschwerbenzol, welches demnach noch immer das empfehlenswerthere Rohmaterial für dessen Gewinnung bildet.

Auch der Vorlauf erwies sich noch vorwiegend aus Hydrinden und Cumaron bestehend, daneben konnte stets etwas Aethylbenzol erhalten werden, das ein constantes Spaltungsproduct des Harzgemisches auszumachen scheint, da es in keinem der zahlreich erhaltenen Destillate fehlte.

Die Erklärung für das Auftreten der aus dem rohen Harz, bezw. den Polymeren von Inden und Cumaron erhaltenen Spaltungsproducte ist leicht gegeben. Im Wesentlichen besteht dasselbe aus Polymeren des Cumarons, Methylcumarons und Indens. Beim Erhitzen des Paracumarons spaltete sich dasselbe zum grössten Theil zuerst in Cumaron, in guter Uebereinstimmung mit der von uns beobachteten geringen Bildungswärme.

Ein nicht unbeträchtlicher Theil spaltet Kohlenstoff ab, bezw. geht in kohlenstoffreichere, hochmolekulare Verbindungen über, unter Bildung von Phenol,

