

Tabelle 4.

Säurezahl der Wasserdampfdestillate von Fettpechen.

| | Fraction I | Fraction II | Fraction III |
|--------------------|------------|-------------|--------------|
| Hartes Pechgemisch | 14.6 | 13.7 | 13.4 |
| Weiches Wollpech | 34.8 | 37.8 | 7.0 |

Beiläufig sei bemerkt, dass alle von uns geprüften Fettpeche Kupferseifen, wenn auch nur in minimalen Mengen, enthielten. Das Kupfer rührt augenscheinlich von den kupfernen, zur Fettdestillation verwendeten Destillationsblasen her. Die Erdöl-Peche waren sämmtlich kupferfrei; bekanntermaassen wird Erdöl nur in schmiedeeisernen oder gusseisernen Blasen destillirt.

Bei Untersuchung der aus den Pechen abgeschiedenen Fettsäuren fanden wir stets erhebliche Mengen von petrolätherunlöslichen und alkohollöslichen, dunklen Fettsäuren, die — nach diesem Verhalten zu urtheilen — Oxysäuren sein dürften. In den durch Erhitzen über freier Flamme erhaltenen Destillaten der harten Wollpeche liessen sich, wie das Verhalten gegen Essigsäureanhydrid und die Elementaranalysen (s. Tab. 1) zeigten, unseren Erwartungen entsprechend keine höheren Alkohole mehr nachweisen.

Die vorstehenden Untersuchungen dürften auch, angesichts der festgestellten grossen Aehnlichkeit der Fett- und Erdöl-Peche und des Kohlenwasserstoffcharakters der Destillate der Fettpeche, einen weiteren kleinen Beitrag zur Theorie der Erdölbildung aus animalischen Fetten darbieten. Hierbei dürfte besonders der Umstand, dass aus den Rückständen der Fettdestillation 14—17 pCt. Hartparaffin gewonnen werden konnten, von Interesse sein. Dass zur Zeit auch die anderen Theorien der Erdölbildung, insbesondere die Mendelejeff'sche Emanationstheorie, zu welcher Moissan's Versuche neue Gesichtspunkte gegeben haben, eine beachtenswerthe Anhängerschaft besitzen, soll bei dieser Gelegenheit nicht verschwiegen werden.

521. R. Stoermer und F. Bartsch: Synthesen des Cumaranons (Ketocumarans) und seiner Homologen aus Phenoxyessigsäuren.

(Eingegangen am 15. November.)

Unter den den Indigoabkömmlingen entsprechenden, sauerstoffhaltigen, cyclischen Verbindungen nimmt neben dem Cumaron neuerdings, besonders wegen seiner Reactionsfähigkeit, das Cumaranon die Aufmerksamkeit in Anspruch, das zuerst von Friedländer und

Neudörfer¹⁾ und fast gleichzeitig von dem Einen²⁾ von uns aufgefunden wurde. Während Friedländer zuerst zu seiner Darstellung den überaus umständlichen Weg über die *o*-Nitrophenylpropionsäure benutzte, wurde in der citirten Mittheilung ganz kurz die Gewinnung aus Phenoxyessigsäure angedeutet, die sehr viel näher lag und auch ganz gute Ergebnisse geliefert hat, wenn solche auch von Friedländer³⁾ in Abrede gestellt werden. Freilich steht diese Methode der später von diesem Autor veröffentlichten³⁾, die auch wir gefunden und ausprobiert haben, nach, doch dürfte immerhin die Beschaffung kleinerer Mengen von Cumaranon aus der überaus billigen Phenoxyessigsäure bequemer (und die der kernsubstituirten Homologen und Derivate mit wenigen Ausnahmen fast allein nach dieser Methode möglich sein. Aus diesem Grunde möge sie im Nachstehenden beschrieben werden. Dass Cumaranon auch aus dem Chlorid der Phenoxyessigsäure gewinnbar ist, hat der Eine von uns soeben mit Hrn. P. Atenstädt festgestellt. Ueber die Umsetzungen dieses Chlorides wird später berichtet werden.

Durch Phosphorpentachlorid geht das Cumaranon in das Chlorid

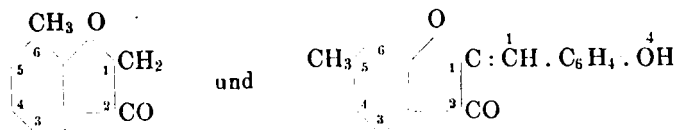
$$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CCl}_2 \end{array}$$

über, neben dem wahrscheinlich noch das gechlorte

Keton $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CHCl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{array}$ in geringer Menge sich bildet, das sich durch

seinen zu Thränen reizenden Geruch verräth. Dass Ersteres unter gewissen Verhältnissen 2-Chlorcumaron liefern kann, ist vor Kurzen bereits an anderer Stelle⁴⁾ veröffentlicht worden. Die für diese Versuche nothwendigen, nicht unerheblichen Mengen Cumaranon wurden nur aus Phenoxyessigsäure bereitet.

Für die Derivate und Substitutionsproducte des Cumaranons haben wir dieselbe Bezifferungsweise in Anwendung gebracht, die für das Cumaron vorgeschlagen wurde⁵⁾ und auch hier bequem anwendbar ist. Danach würden zu bezeichnen sein:



als 6-Methylcumaranon und als 1-*p*-Oxybenzal-5-Methylcumaranon.

1) Diese Berichte 30, 1077.

2) Diese Berichte 30, 1712.

3) Diese Berichte 32, 1867.

4) Ann. d. Chem. 313, 87.

5) Ann. d. Chem. 312, 258.

Darstellung des Cumaranon^s aus Phenoxycessigsäure¹⁾.

Als wirksamstes wasserentziehendes Mittel eignet sich, wie zahlreiche Versuche ergaben, das Phosphorpentoxyd, das man am besten auf die in Benzol gelöste, absolut wasserfreie Säure wirken lässt. Andere Lösungsmittel sind nicht mit demselben Erfolge zu verwenden.

Je 5 g der vollkommen trocknen und gepulverten Säure werden mit 15 g wasserfreiem Benzol übergossen und dann schnell mit 8 g Phosphorsäureanhydrid versetzt. Die Mischung wird gut durchgeschüttelt und vorsichtig am Rückflusskühler 10 Minuten gekocht, bis die anfangs rosa gefärbte Masse dunkelroth geworden ist. Es ist nicht rathsam, grössere Mengen als höchstens die doppelten der hier angegebenen zu verarbeiten, da die Masse dann zu sehr zusammenbackt und die Ausbeute beträchtlich leidet. Nach dem Erkalten wird rasch mit Wasser versetzt und die Benzolschicht abgehoben. Die gesammelten wässrigen Schichten werden mit Aether erschöpft, der Aetherrückstand mit dem Abdampfrückstand der Benzollösungen vereinigt und sodann der Wasserdampfdestillation unterworfen. Die Verarbeitung von 500 g Säure erfordert bei geschicktem Arbeiten 2½ Tage, wenn sie in Portionen zu je 5 g verwendet wird. Die Behandlung der Cumaranonlösungen mit Wasserdämpfen wird so lange fortgesetzt, bis die Reaction des Ketons gegen Fehling'sche Lösung ausbleibt oder sehr schwach wird. Da das Cumaranon nur sehr langsam flüchtig ist und in der viel Phenoxycessigsäure haltenden Lösung lange zurückgehalten wird, so erfordert das Verfahren auch noch gegen 1½ Tage, selbst wenn man gespannten Dampf anwendet. Aus den wässrigen Destillaten scheidet sich anfangs das Keton schneeweiss und krystallinisch ab, später bleibt es im Wasser gelöst und wird dann zweckmässig ausgesalzen und ausgeäthert. Die Krystalle der ersten Destillate sind meist sofort rein und zeigen dann den Schmp. 101—102° (Friedländer 97°), sie zeigen im ganz reinen Zustande einen sehr angenehmen Hyacinthengeruch und halten sich in diesem Zustande monatelang unverändert, während sie, wenn nicht ganz rein, nach einiger Zeit sich röthen und bräunen. In den Gefässen sublimirt dabei das Keton ähnlich dem Jodecyan in langen, haarfeinen Nadeln.

Die Ausbeuten sind wechselnd und hängen ganz von der Sorgsamkeit des Arbeitenden ab. Es wurden erhalten aus 500 g Säure: 130 g Säure zurück und 24.2 g Cumaranon = 8 pCt., ferner aus 570 g Säure 24.7 g des Ketons = 9 pCt., in anderen Fällen sogar 11.4 pCt. der theoretischen Ausbeute.

¹⁾ Die hier angegebene Darstellungsweise ist die von dem Einen von uns mit Hrn. Grälert etwas umgestaltete und verbesserte Methode.

$C_8H_6O_2$. Ber. C 71.64, H 4.48.
Gef. » 71.32, » 4.35.

Den von Friedländer angegebenen Eigenschaften ist nichts weiter hinzuzufügen, höchstens dass das Keton mit Eisenchlorid nicht reagirt. Auch die Gewinnung des Cumaranon aus Salicyloxyessigsäure können wir in allen Punkten bestätigen.

Das Semicarbazon, am besten aus Alkohol umkrystallisirt, ist gelblich-weiss, krystallinisch, schmilzt bei 231° , und ist in Wasser und kaltem, verdünntem Alkohol fast unlöslich.

$C_9H_9O_2N_3$. Ber. N 21.99. Gef. N 21.83.

Das Oxim, aus heissem, verdünntem Alkohol umkrystallisirt, schmolz bei 159° ; löslich in heissem Alkohol und in Aether.

$C_8H_7O_2N$. Ber. N 9.4. Gef. N 9.5.

Bekanntlich condensirt sich Cumaranon äusserst leicht mit Aldehyden, deren Oxysubstitutionsproducte beizenfärbende Farbstoffe sind. Als bestes Condensationsmittel haben auch wir alkoholische Salzsäure gefunden. Die Eigenschaften des Benzalcumaranon sind ganz die von Friedländer¹⁾ für das Flavon angegebenen; auch wir haben nicht völlig farblose, etwas gelblich gefärbte Krystalle vom Schmp. 108° erhalten. Ein Oxim des Benzalcumaranon herzustellen, ist uns nicht gelungen.

1-*o*-Oxybenzalcumaranon entsteht leicht beim Erhitzen molekularer Mengen von Salicylaldehyd und Cumaranon in alkoholischer Lösung mit concentrirter Salzsäure. Die durch Wasser nach einiger Zeit abgeschiedene Substanz wurde aus heissem, verdünntem Alkohol mehrmals umkrystallisirt und so als fein krystallisirter, schwach gelb gefärbter Körper erhalten, der bei 208° unter Zersetzung schmolz.

$C_{15}H_{10}O_3$. Ber. C 75.6, H 4.2.
Gef. » 75.4, » 3.9.

Die Verbindung löst sich in Alkalien mit intensiv rother Farbe und wird durch Säuren wieder unverändert gelb ausgefällt. Löslich in Aether und heissem Alkohol.

Die Condensation des Cumaranon mit *m*-Oxybenzaldehyd, den wir der Liebenswürdigkeit der Höchster Farbwerke verdanken, ergab kein fassbares Product, vielmehr wurde bei allen Versuchen nur eine braune, zähe, nicht krystallinische Masse erhalten.

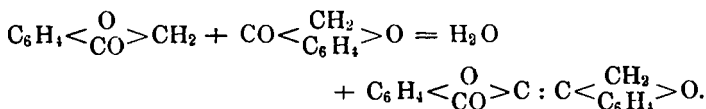
Leicht dagegen war nach der angegebenen Methode das 1-*p*-Oxybenzalcumaranon zu erhalten, das einen grünlich-gelben, krystallinischen Körper darstellt und bei 242° unter Zersetzung schmilzt

$C_{15}H_{10}O_3$. Ber. C 75.6, H 4.2.
Gef. » 75.4, » 4.2.

¹⁾ Diese Berichte 30, 1082.

Die Monoxybenzalcumaranone sind beizenfärbende Farbstoffe von sehr wenig ausgeprägtem Charakter, die sich, wie Versuche in den Höchster Farbwerken ergaben, nicht zur Verwendung eignen. Die Färbungen sind, je nach der Art der Beize, erbsengelb bis grünlich oder bräunlich, und zwar wird die *p*-Verbindung von Beizen auffallenderweise mit intensiverer Farbe fixirt als die *o*-Verbindung.

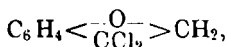
Bei der Darstellung des Cumaranons entsteht als Nebenproduct in recht erheblicher Menge ein rothbrauner Farbstoff, der von der zurückgewonnenen Phenoxyessigsäure durch Behandeln mit heissem Wasser, worin diese löslich ist, getrennt werden kann. Er verdankt seine Entstehung vermuthlich einer intermolekularen Condensation zweier Moleküle Cumaranon, obwohl die Analysen dies noch nicht mit Sicherheit ergeben haben, weil wahrscheinlich in demselben noch eine Verunreinigung vorhanden war. Möglicherweise liegt seiner Bildung ein ähnlicher Vorgang zu Grunde, wie der des Indigroths aus Indoxyl und Isatin:



Die Verbindung, die sehr hartnäckig Feuchtigkeit zurückhält, ist löslich in Alkalien mit dunkelrother Farbe wie der Sauerstoffindigo Friedländer's¹⁾, doch von anderer Farbschattirung als dieser. Die Analyse²⁾ ergab Folgendes:

$$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_3. \quad \text{Ber. C } 76.8, \text{ H } 4.0. \\ \text{Gef. } \gg 75.5, \gg 5.1.$$

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Cumaranon lieferte das bei 30 mm Druck bei 115—120° siedende Chlorid



das bereits vor Kurzem³⁾ von dem Einen von uns beschrieben wurde und dessen Analyse hier nachgetragen sei:

$$\text{C}_8\text{H}_6\text{OCl}_2. \quad \text{Ber. Cl } 37.6. \quad \text{Gef. Cl } 37.3.$$

Phosphoroxychlorid wirkt lediglich verharzend.



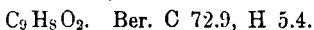
Dies Keton wurde in derselben Weise, wie beschrieben, aus der *o*-Kresoxylessigsäure gewonnen und bildet gelblich-weiße Krystalle vom Schmp. 102°, die mit Wasserdämpfen, wie Cumaranon, flüchtig

¹⁾ Diese Berichte 30, 1082.

²⁾ Analyse des Hrn. Gräler.

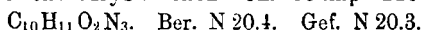
³⁾ Ann. d. Chem. 313, 87.

sind und sich leicht in den gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln lösen, auch in heissem Wasser. Mit Fehling'scher Lösung entsteht ein eben solcher, rother Farbstoff wie aus Cumaranon.

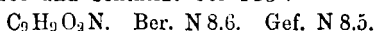


Gef. » 72.6, » 5.0.

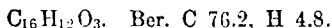
Das Semicarbazon bildet, aus heissem, verdünntem Alkohol krystallisirt, gelbliche Kryställchen vom Schmp. 229°.



Das Oxim ist gleichfalls gelblich gefärbt; es löst sich in Aether, Benzol und Alkohol und schmilzt bei 148°.

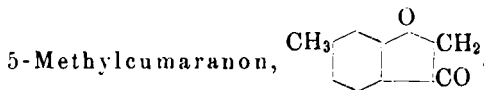
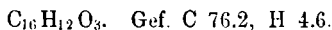


Das 1-*o*-Oxybenzal-6-Methylcumaranon krystallisirt aus heissem Alkohol in gelben Nadeln, die sich bei 196° zersetzen und zu verflüchtigen beginnen. In Alkalien mit intensiv roter Farbe löslich.

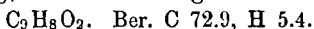


Gef. » 76.0, » 4.7.

1-*p*-Oxybenzal-6-Methylcumaranon bildet gelbe Blättchen, die sich zwischen 210° und 215° zersetzen.

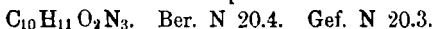


Dies Keton, in derselben Weise gewonnen, wie die vorher beschriebenen Verbindungen, ist im Gegensatz zu diesen nur als Oel erhalten worden, das in der Kältemischung dickflüssig wird, ohne zu erstarren. Der Siedepunkt konnte wegen der kleinen, zur Verfügung stehenden Mengen nicht genau ermittelt werden, er liegt bei 15 mm Druck zwischen 106—112°. In den Löslichkeitsverhältnissen gleicht die Verbindung den Isomeren; an der Luft oxydirt sie sich leicht zu einem braunrothen Farbstoff; mit Fehling'scher Lösung sind die Erscheinungen die gleichen wie beim Cumaranon. Mit Wasserdämpfen ist das Keton flüchtig; von Natronlauge wird es bald zersetzt.



Gef. » 72.8, » 5.3.

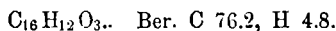
Das Semicarbazon ist gelblich-weiss, leicht löslich in heissem Alkohol, weniger in Aether. Schmp. 208°.



Das Oxim schmilzt bei 151° und ist gelb.

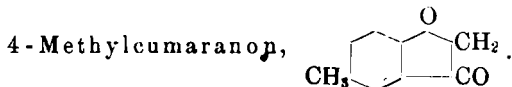
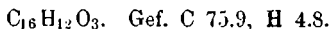


Die in Alkalien mit rother Farbe lösliche *o*-Oxybenzalverbindung ist gelbbraun und zersetzt sich unter theilweisem Schmelzen bei 192°.

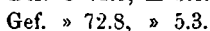


Gef. » 75.9, » 4.6.

Das 1-*p*-Oxybenzal-5-Methylcumaranon ist gleichfalls gelblich-braun und zersetzt und verflüchtigt sich bei 212°, fast ohne zu schmelzen. In Alkalien intensiv roth löslich.



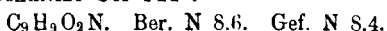
Auch dieses Keton ist eine hellgelbe Flüssigkeit, die im Vacuum unzersetzt siedet und in der Kältemischung nicht erstarrt. In seinen Eigenschaften ist es dem 5-Methylcumaranon äusserst ähnlich.



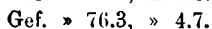
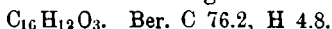
Das Semicarbazon bildet kleine, gelbliche Krystalle vom Schmp 181°.



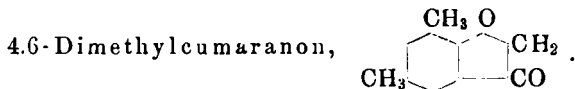
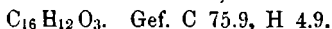
Das Oxim schmilzt bei 144°.



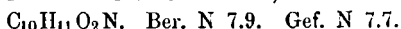
Die *o*-Oxybenzalverbindung bildet gelbbraune Nadeln, die bei 210° sich zersetzen und verflüchtigen.



Das 1-*p*-Oxybenzal-4-Methylcumaranon ist gelbbraun und krystallisiert; zersetzt sich bei 163°, ohne zu schmelzen.



Aus der bei 142° schmelzenden *as*-*m*-Xylenoxyessigsäure wird in analoger Weise, wie beschrieben, ein öliges Dimethylcumaranon gewonnen, das den niederen Homologen in allen Stücken gleich, insbesondere im Verhalten gegen Fehling'sche Lösung. Charakterisirt wurde es in Form seines Oxims, das bei 148° schmilzt.



Die Synthesen von Cumaranonem aus substituirten Phenoxyessigsäuren, Phenoxypropionsäuren u. s. w. sollen fortgesetzt werden.

Rostock, im November 1900.