

zu einer Ketolactonsäure, die wir als α -Keto- β -methyl-caprolacton- γ -carbonsäure bezeichnen und als ein Homologes der kürzlich von L. Wolff¹⁾ und von A. W. K. de Jong²⁾ aus Brenztraubensäure erhaltenen α -Ketovalerolactoncarbonsäure auffassen. Die Säure ist in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich, schwerer in Benzol; sie scheidet sich aus Letzterem oder aus Chloroform-Petroläther in hübschen Krystallen vom Schmp. 128^o aus. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung.

$C_8H_{10}O_5$. Ber. C 51.61, H 5.38.

Gef. » 51.42, » 5.51.

Die α -Keto- β -methylcaprolacton- γ -carbonsäure entsteht natürlich aus dem Methyloxalessigester selbst durch Behandlung mit 70–80-procentiger Schwefelsäure, während mit 10-procentiger Schwefelsäure nach Arnold³⁾ nur Propionylameisensäure erhalten wird.

Basel, April 1902, Universitätslaboratorium.

267. R. Stoermer und B. Kahlert: Ueber die Aufspaltung des Cumarons mittels alkoholischen Kalis.

(X. Mittheilung aus dem Cumarongebiet.)

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

(Eingeg. am 17. April 1902; mitgetheilt in der Sitzg. von Hrn. H. Simonis.)

Vor ungefähr einem Jahre⁴⁾ haben wir über die verschiedenen Producte berichtet, die sich bei der Aufspaltung des Cumarons mittels alkoholischen Kalis bilden, und unter denen wir mit Sicherheit den *o*-Oxyphenyläthylalkohol und die *o*-Oxyphenylessigsäure nachweisen konnten. Die weitere Untersuchung, die unsere frühere Auffassung der Wirkung des alkoholischen Kalis bestätigte, hat uns die Aufklärung über einige der übrigen Producte der Zersetzung gebracht. Unter den natronlöslichen Verbindungen haben wir zunächst nunmehr das *o*-Aethylphenol aufgefunden und mit einiger Wahrscheinlichkeit die Bildung des *o*-Oxystyrols bzw. seines Polymerisationsproductes nachgewiesen. Unter den sodalöslichen Körpern fand sich, wie zu erwarten, Essigsäure, deren Entstehung aus Alkohol die nur in geringem Maasse vor sich gehende Bildung der *o*-Oxyphenylessigsäure erklärt, und unter den alkalionlöslichen Verbindungen das Hydrocumaron. Destillirt man die aus 45 g Cumaron nach der

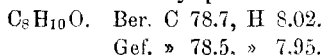
¹⁾ Ann. d. Chem. 317, 1 [1901].

²⁾ Ann. d. Chem. 317, 121 [1901].

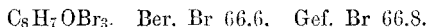
³⁾ Ann. d. Chem. 246, 332 [1888].

⁴⁾ Diese Berichte 34, 1806 [1901].

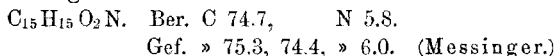
früher ¹⁾ angegebenen Methode erhaltenen 19 g Phenole bei 20—25 mm im Vacuum, so erhält man 3 Fractionen, aus deren mittelster, wie früher beschrieben, der *o*-Oxyphenyläthylalkohol leicht zu gewinnen ist. Die niedrigste Fraction giebt bei sehr häufig wiederholter Destillation bei 20 mm Druck ein schliesslich bei 92—95° siedendes Oel, wobei sich allmählich immer mehr nunmehr sehr hoch siedende Antheile absondern, die zu der dritten Fraction gehören und anscheinend durch fortgesetzte Polymerisation sich bilden. Das so gereinigte Oel siedet jetzt bei gewöhnlichem Druck glatt bei 195—197° und stellt reines *o*-Aethylphenol dar:



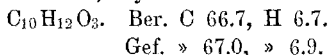
Es bleibt bei — 15° noch flüssig, giebt mit Eisenchlorid eine schöne blaue Färbung und liefert, mit Wasser angeschüttelt, mit Bromwasser einen weissen, bald krystallinisch werdenden Niederschlag, der, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bei 74° schmilzt und sich gut zur Identificirung des Körpers eignet, Tribromäthylphenol:



Das Variiren des Siedepunktes, der in der Literatur sehr verschieden angegeben wird (Alexander 202—203°, Baeyer 197—198°) ist offenbar auf sehr geringe Mengen von Wasser zurückzuführen, die hartnäckig anhaften und nur schwer zu entfernen sind. Zur vollständigen Identificirung haben wir das Phenylurethan, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_5). \text{O}.\text{CO}.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_5$, dargestellt, das zunächst, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 134° schmolz, dann aber nach sehr häufigem Umkrystallisiren aus Ligroin den von Baeyer ²⁾ angegebenen Schmelzpunkt 140° zeigte.



Von dem früher genau beschriebenen *o*-Oxyphenyläthylalkohol ist noch nachzutragen, dass er, mit Eisessig und Salzsäure behandelt, einen bei 30 mm Druck zwischen 170° und 180° siedenden, in der Vorlage alsbald erstarrendes Acetat liefert, das, aus Ligroin umkrystallisirt, bei 64.5° schmilzt und weisse, derbe, geruchlose Krystalle bildet. Diese Verbindung liefert, weder für sich erhitzt noch mit Alkalien behandelt, Hydrocumaron.



Der höchst siedende Antheil der Phenole zeigt keinen constanten Siedepunkt, vielmehr destillirt er bei 18 mm Druck von 200—280° und bildet eine zähe, kaum fließende, klare, gelbe Masse, die in

¹⁾ Diese Berichte 34, 1808 [1901].

²⁾ Diese Berichte 34, 53 [1901].

Wasser kaum löslich ist. Dieses Phenol reagirt, mit Wasser angeschüttelt, mit Eisenchlorid; es ist völlig indifferent gegen Fehling's Lösung, ammoniakalische Silberlösung und auch beim Kochen gegen 20-procentige Schwefelsäure. Wir haben die Verbindung, da sie hartnäckig kleine Mengen niedriger siedender Antheile zurückhält, schliesslich mittels der Vacuumölpumpe wiederholt bei 3 mm Druck destillirt und den Sdp. 180—195° dabei beobachtet. Die Verbindung, in der wir ein polymeres *o*-Oxystyrol vermuthen, gab nun annähernd darauf stimmende Zahlen.

(C₈H₈O)_n. Ber. C 80.0, H 6.7.
Gef. » 78.1, 77.8, » 6.9, 7.3.

Mit Phenylecyanat war nur eine glasharte, nicht zur Krystallisation zu bringende Masse zu erhalten, ähnlich mit Benzoylchlorid.

Die alkalilunlöslichen Bestandtheile bilden ein untrennbares Gemisch verschiedener Verbindungen, deren Reindarstellung mit um so grösseren Schwierigkeiten verknüpft ist, als sich naturgemäss hier die das Cumaron verunreinigenden Kohlenwasserstoffe anreichern. Die um 180—200° siedende Fraction haben wir zwecks Zerstörung der ungesättigten Verbindungen mit conc. Schwefelsäure behandelt und beim Abtreiben des Productes mit Wasserdämpfen geringe Mengen eines Oeles erhalten, das mit Eisenchlorid und conc. Schwefelsäure die für das Hydrocumaron sehr charakteristische, dunkelorange¹⁾ bzw. violette Färbung²⁾ zeigt. Zur Analyse reichte die Menge nicht aus.

In den höher siedenden Antheilen (über 200°, bei 20 mm Druck zwischen 120—130°) findet sich ein wahrscheinlich hydrirter Kohlenwasserstoff, der noch mit sehr geringen Mengen sauerstoffhaltiger Verbindungen verunreinigt ist und dessen Analysen im Durchschnitt 88.9 pCt. C und 9.2 pCt. H ergeben. Möglicherweise liegt Tetrahydronaphtalin vor (aus dem Naphtalin des Cumarons stammend), das 90.9 pCt. C und 9.1 pCt. H verlangt. Indessen ist die Verbindung erheblich beständiger, als man nach den Angaben über das Tetrahydronaphtalin erwarten sollte. Die höher siedenden sauerstoffhaltigen Oele gelang es nicht, im analysenreinen Zustande zu erhalten.

Rostock, April 1902.

¹⁾ Diese Berichte 34, 1811 [1901]. ²⁾ Diese Berichte 25, 2409 [1892].