

die nähere Untersuchung in ihm unzweifelhaft auch das Hydrinden auffinden lassen.

Es ist nicht ausgeschlossen, dass diese Umlagerung des Indens schon während der gewöhnlichen Destillationen in gewissem Grade von Statten geht, durch welche Annahme sich der relativ hohe Gehalt von nicht an Pikrinsäure gehenden Verbindungen — ca. 5 pCt. — in unserem Handelsinden besser erklären würde als durch die Annahme, das Hydrinden habe dem Pikrate bei der Darstellung angehaftet.

Nachdem nunmehr die Ursachen erkannt sind, welche, abgesehen von der Schwierigkeit des Wegfractionirens der Cumarone, bisher der Darstellung von reinem Inden hinderlich waren, haben wir von Neuem die Hoffnung gefasst, ein wenigstens annähernd reines Präparat erhalten zu können. Man muss bei der Darstellung darauf ausgehen, thunlichst unter Luftabschluss resp. im Vacuum durch eine möglichst geringe Anzahl von Fractionirungen mit sehr gut wirkender Colonne unter Hintansetzen der Ausbeute eine möglichst eng siedende, cumaronfreie Fraction herauszuschneiden.

Alle bisher ausgeführten, ausserordentlich zahlreichen Versuche, welche dahin zielten, den üblichen Weg der fractionirten Destillation zu vermeiden, sind fehlgeschlagen. Weder fractionirtes Bromiren, noch fractionirte Pikrinsäurefällung, noch fractionirtes Verharzen mit Schwefelsäure führte zum Ziele, und auch die Spaltung des leicht rein zu erhaltenden Oxybenzylbenzylidenindens verlief ergebnisslos.

Wir behalten uns weitere Versuche über die Bildung von Truxen resp. truxenartigen Körpern vor und hoffen, auch durch die Untersuchung der alkoholunlöslichen Oxydations- und Polymerisations-Producte weitere Aufschlüsse zu erhalten.

Erkner, Laboratorium der Theerproductenfabrik, Febr. 1903.

## 122. G. Krämer: Ueber die Spaltung polymerer Verbindungen; Truxen aus dem Cumaronharz.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Die in vorstehender Abhandlung mitgetheilte Beobachtung bietet, wie mir scheint, ein grösseres Interesse als es auf den ersten Blick erkennbar ist. Wenn wir sehen, dass ein ungesättigter Körper wie das Inden die Neigung zeigt, unter Zusammenschluss mehrerer Moleküle Wasserstoff abzuspalten und diesen gleichzeitig zur Reduction anderer Inden-Moleküle zu verwenden, so liegt die Annahme nahe, dass ein solches Verhalten den ungesättigten Stoffen überhaupt zukommt und die grössere oder geringere Neigung dazu nur von dem Grade des Unge-

sättigtseins und der Natur der in das Kohlenwasserstoffmolekül etwa noch eingetretenen andersartigen Atome abhängig ist.

Dem Vorgang dürfte in der Regel eine Polymerisirung vorangehen; erst bei der durch Erhitzen unterstützten Spaltung tritt dann die intramolekulare Wasserstoffverschiebung ein. Diese scheint selbst bei dem so leicht sich bildenden und so leicht sich wieder spaltenden Dicyclopentadien nicht ganz auszubleiben. Ein längere Zeit aufbewahrtes Präparat lässt harzige Partikel erkennen, und in dem Zersetzungskolben verbleiben nach erfolgter Spaltung ca. 1 $\frac{1}{2}$  pCt. eines an Cumaronharz erinnernden Rückstandes, der beim stärkeren Erhitzen voraussichtlich in ähnlichem Sinne wie dieses zerfällt. Man würde auf diese Weise zu einem mit dem Naphtalin isomeren Truxen gelangen müssen.

Bei dem Metastyrol ist eine Spaltung im angedeuteten Sinne um so eher anzunehmen, als sich dafür schon gewisse Anhaltspunkte nachweisen lassen. In dem Destillat desselben würde nämlich Hydrostyrol, d. i. Aethylbenzol, zu erwarten sein. Nun haben Kraemer und Spilker<sup>1)</sup> schon Aethylbenzol, wenn auch in kleinen Mengen, in dem Destillat des Cumaronharzes nachgewiesen. Da Letzteres nie ganz frei von Metastyrol ist, so ist damit die Gegenwart des Aethylbenzols in dem Harzdestillat weit besser erklärt als dies in der angezogenen Arbeit versucht worden ist<sup>2)</sup>.

Angesichts der somit etwas veränderten Anschauungsweise von dem Vorgang der Spaltung polymerer Verbindungen gelangt man nun auch zu der Ueberlegung, dass in dem Cumaronpech, also dem bei der Zersetzung des Cumaronharzes erhaltenen pechartigen Rückstand, sehr beträchtliche Mengen Truxen enthalten sein müssen. Dass das im Destillat befindliche Hydrinden den Wasserstoff zu seiner Bildung den gleichzeitig bei der Entstehung der Condensationsproducte frei werdenden Wasserstoffmengen entnimmt, war s. Zt. schon angeführt worden. In diesem aber Truxen nachzuweisen, war damals und bis vor Kurzem noch nicht versucht worden. Dies ist nunmehr geschehen. Man erhält dasselbe in der That beim weiteren Erhitzen des noch nahezu in Benzol löslichen Rückstandes. Im luftverdünnten Raum und unter Einleiten von Wasserdampf gehen schliesslich bei hochgesteigerter Temperatur harzartig erstarrende Massen über, die, in heissem Xyloil gelöst, beim Erkalten das Truxen in schon leidlich reinem Zustande auskrystallisieren lassen, das nach erneutem Lösen in verfilzten Nadelchen mit allen ihm zukommenden charakteristischen Eigenschaften anschiesst.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 2263 [1900].

<sup>2)</sup> Vergl. auch Fittig und Erdmann, Ann. d. Chem. 216, 192.

Die bisher noch mässige Ausbeute — man erhielt etwa 3 pCt. — deutet aber darauf hin, dass neben dem Truxenbildungsprocess noch andere Vorgänge Platz greifen. Auch das Cumaron und seine Homologen werden für sich allein oder mit Inden zu truxenartigen Gebilden zusammentreten, sodass man eine ganze Anzahl von nunmehr definirbaren Condensationsproducten in dem Cumaronpech anzunehmen hat, während umgekehrt in dem Destillat auch hydrirte Cumarone oder gemischte Hydroverbindungen nachzuweisen sein werden. In dieser Richtung wird somit die oben angezogene Arbeit noch zu ergänzen sein.

Es kann aber nicht bezweifelt werden, dass auch in dem Braunkohlen- und Steinkohlen-Theerpech derartige Condensationsproducte wie Truxen sich auffinden lassen werden, und dass somit endlich einmal ein Lichtstrahl in das Dunkel fällt, das bisher die Natur dieser von der chemischen Forschung noch fast unberührt gebliebenen Stoffe umgeben hat. Auch die Verharzung der Terpene lässt sich unter diesen Gesichtspunkt bringen, wenn auch dabei noch mit der Begleiterscheinung einer durch den ungehinderten Zutritt der Luft gleichzeitig verlaufenden Oxydation zu Harzsäuren gerechnet werden muss. Die verhältnissmässig glatte Spaltung des Colophoniums zu Harzöl, einem hydrirten Reten, das noch den Rest des entstandenen dimolekularen Condensationsproductes enthält, liefert einen fast sicheren Beweis dafür.

Endlich kommt man mit dieser Anschauung aber auch zu einer plausiblen Erklärung der Entstehung der Paraffin- und Schmier-Oele in dem Erdöl, die hiernach als ein der Indenspaltung analoger Process erscheint, da bei dem fast völligen Abschluss der Luft die Mitwirkung von atmosphärischem Sauerstoff nicht anzunehmen sein dürfte. Stellen wir uns vor, dass zwei Moleküle eines polymeren Decylens,  $(C_{10}H_{20})_2$ , in zwei Moleküle der hydrirten Verbindung  $C_{10}H_{22}$ , also Dekan, und ein Molekül des Condensationsproductes  $C_{20}H_{36}$  zerfallen, so würde das Letztere eine Zusammensetzung von 86.96 pCt. Kohlenstoff und 13.04 pCt. Wasserstoff haben müssen. Diese entspricht aber genau den Zahlen, welche Kraemer und Spilker<sup>1)</sup> vor einiger Zeit für die Zusammensetzung des Bakunins, eines wegen seiner Schmierfähigkeit besonders geschätzten, zwischen 360° und 420° siedenden Antheils des russischen Erdöls festgestellt haben, nämlich im Mittel Kohlenstoff 87.05 pCt., Wasserstoff 12.95 pCt.

Den Ritt in das Reich der Speculation noch weiter auszudehnen, möchte ich unterlassen; sicher dürften sich noch eine ganze Anzahl von Erscheinungen auf diese Weise befriedigend erklären lassen. Das

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 2268 [1900].

Kapitel über ungesättigte Kohlenwasserstoffverbindungen wird so allgemein und nachhaltig von den Fachgenossen bearbeitet, dass gewiss schon anderswo Beobachtungen gemacht worden sind, welche zur Aufklärung dieser eigenartigen Wasserstoffverschiebung bei ungesättigten Stoffen zu dienen vermögen. Es soll mich freuen, wenn das Vorstehende zur Mittheilung derselben oder zur weiteren Verfolgung dieser interessanten Vorgänge führen würde.

Berlin, im Februar 1903.

123. R. Scholl und J. Hilgers: Die Aldoximierung des Anisols durch Knallquecksilber und Aluminiumoxychlorid.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 5. Februar 1903.)

30 g Anisol werden in der für die Aldoximierung des Benzols<sup>1)</sup> und seiner Homologen<sup>2)</sup> angegebenen Weise mit 20 g anisolflecht abgesaugtem Knallquecksilber und einer unter Luftabschluss fein gepulverten Mischung von 24 g sublimirtem mit 3 g krystallwasserhaltigem Aluminiumchlorid und 3 g Aluminiumhydrat bei 40—45° zur Einwirkung gebracht. Die dunkelrothe Reaktionsmasse wird nach mindestens 3-stündigem Stehen auf 140 g zerstoßenes, mit 10 ccm concentrirter Salzsäure versetztes Eis gegossen und die entstandene ölige Schicht, enthaltend Oxime, Aldehyde und Nitrile, mit Aether aufgenommen. Der grösste Theil des Aethers wird auf dem Wasserbade abgetrieben, der Rückstand zur Entfernung des gelösten Quecksilberchlorids mit gesättigter Kochsalzlösung ausgeschüttelt, bis in dieser mit Schwefelammonium kein Niederschlag mehr entsteht, dann das Oxim von Aldehyd und Nitril durch Ausschütteln mit 25-procentiger Kalilauge getrennt.

*o-* und *p*-Anisaldoxim,  $C_6H_4(OCH_3).CH:NOH$ .

Die alkalische Oximlösung wird durch Wasserdampf von einer kleinen Menge mitgelösten Aldehyds befreit und nach dem Erkalten und event. Filtriren mit Kohlendioxyd gesättigt. Die Oxime scheiden sich in öligiger Form aus und werden durch Aether isolirt. Die Ausbeute an Rohoxim beträgt 6 g.

*p*-Anisaldoxim. *o*- und *p*-Isomeres werden auf Grund der verschiedenen Löslichkeit ihrer Natriumsalze in Aether-Alkohol — die

<sup>1)</sup> Scholl, diese Berichte 32, 3492 [1899].

<sup>2)</sup> Scholl und Kacer, diese Berichte 36, 322 [1903].