

127. Carl Otto Weber: Ueber die Natur des Kautschuks.
(Eingeg. am 21. Februar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. R. Henriques.)

I.

Die grossen experimentellen Schwierigkeiten des Arbeitens mit colloidalen Substanzen sind ohne Zweifel in erster Linie für die auffallend langsame Entwicklung der Chemie desselben verantwortlich. Schon das physikalische Verhalten dieser Körper ist ausserordentlich unbestimmt, indem dieselben an Stelle der sprungweisen Zustandsänderungen, die wir bei den Krystalloïden als Schmelz- bzw. Siedepunkt, sowie als Löslichkeit bezeichnen, nur durchaus continuirliche Veränderungen erleiden. In Folge dessen ist die Charakterisirung der Colloïde und ihrer Derivate, die Isolirung und Reindarstellung derselben aus Reactionsgemischen mit fast unüberwindlichen Schwierigkeiten verbunden.

Dies gilt von keinem Colloïd in höherem Maasse, als von dem unter dem Namen Kautschuk bekannten Naturproduct, welches das wichtigste Rohmaterial einer, allerdings nur in ihren mechanischen Hilfsmitteln und Methoden, hochentwickelten Industrie bildet. Steht doch nicht einmal die Elementarzusammensetzung des Kautschuks unzweifelhaft fest, beziehungsweise gilt es noch als unentschieden, ob der Kautschuk ein Gemenge verschiedener Substanzen oder ein technisch einheitliches Product ist¹⁾. Bezüglich der Frage nach der Ursache der Verschiedenheit der zahlreichen verschiedenen Pflanzenfamilien entstammenden Kautschukvarietäten befinden wir uns noch völlig im Dunkeln.

Wird unbearbeiteter Rohkautschuk²⁾ mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff behandelt, so tritt nach und nach Lösung ein. Es wurde sehr frühzeitig beobachtet³⁾, dass bei diesem Lösungsprocess anscheinend eine Zerlegung des Kautschuks in zwei Bestandtheile, einen löslichen und einen unlöslichen von netzartigem Gefüge stattfindet. Ueber das Mengenverhältniss, in welchem diese beiden Bestandtheile im Kautschuk enthalten sind, finden sich in der Literatur höchst divergirende Angaben. Einerseits wird die Menge des unlöslichen Bestandtheils als zwischen 30 – 70 pCt. vom ursprünglichen Kautschukgewicht angegeben³⁾, während Gladstone und Hibbert⁴⁾ im Parakautschuk nur 4 pCt. desselben fanden. Ich habe daher zunächst die Frage erneuter Untersuchung unterzogen.

¹⁾ Henriques hat noch unlängst die Vermuthung ausgesprochen, dass der Kautschuk ein sauerstoffhaltiger Körper sein könnte.

²⁾ Alle folgenden Angaben beziehen sich, wo nicht ausdrücklich anders bemerkt, auf das Product von *Hevea brasiliensis* — Para-Kautschuk.

³⁾ Ladenburg, Handwörterbuch V, 479.

⁴⁾ Journ. chem. Soc. 1888, 679.

Gladstone und Hibbert¹⁾ haben darauf hingewiesen, dass der unlösliche Antheil des Kautschuks vermuthlich seine Entstehung der Einwirkung von Hitze auf denselben während der Coagulirung verdankt und also nicht ein besonderer Bestandtheil der Kautschukmilch ist. Diese Forscher beobachteten nämlich, dass der lösliche Antheil des Kautschuks durch Erhitzen um so schwer löslicher wird, je höher die Temperatur, der er ausgesetzt wird, ist und je längere Zeit er erhitzt wird.

Aus diesem Grunde benutzte ich für die Untersuchung dieses Punktes nicht gewaschenen und getrockneten Rohkautschuk, sondern entnahm den inneren Theilen eines rohen Parablocks papierdünne Kautschukblätter. Diese enthalten natürlich eine erhebliche Menge Wasser, das ich zur Vermeidung jeder Hitzewirkung einfach durch wiederholte Behandlung mit Aceton entfernte. Dabei färben sich die erst weissen Kautschukblätter ledergelb. Dieselben werden sodann in einen Soxhlet-Apparat übertragen, von allen löslichen Bestandtheilen durch Extraction mit Aceton befreit und nun ohne vorheriges Trocknen in Chloroform zur Lösung gebracht. Nach vierzehntägigem Stehen, unterbrochen von häufigem Durchschütteln, wurde eine aus zwei Schichten bestehende Lösung erhalten. Die untere Schicht war eine völlig klare Lösung des löslichen Theils des Kautschuks, die obere bestand aus kleinen, unregelmässig geformten Klümpchen des unlöslichen Theils. Letztere wurden abgeschöpft und wiederholt mehrere Tage lang mit frischem Chloroform behandelt, bis die abgezogene Flüssigkeit, mit ihrem doppelten Volum Alkohol versetzt, nur noch eine eben wahrnehmbare Trübung, aber auch bei längerem Stehen keine Ausscheidung mehr gab.

Die Menge des unlöslichen Bestandtheils betrug sehr nahe 6.5 pCt. vom Trockengewicht des in Arbeit genommenen Rohkautschuks. In Chloroform, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff schwillt der unlösliche Theil zu enormem Volumen auf, ohne sich jedoch mehr als höchstens spurenweise zu lösen. Die ausgesprochen faserige Structur des in dünnen Schichten eingetrockneten Körpers ist, wie die Untersuchung mikroskopischer Präparate zeigt, nicht organischer Natur, in der Art pflanzlicher Gewebeelemente, sondern scheint das Resultat eines eigenthümlichen Schrumpfungsprocesses während des Anstrocknens zu sein, der an verschiedenen Punkten als Centren beginnend, netzartig vertheilte Linien, Zugmaxima repräsentirend, erzeugt. Sehr ähnliche Gebilde finden sich reichlich unter den von Bütschli²⁾ so eingehend untersuchten Gerinnungsschäumen.

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Bütschli, Ueber Structuren. Leipzig 1898. Das Studium dieses hervorragenden Beitrags zur Physik der Colloide ist für den mit dem Studium der Colloide sich befassenden Chemiker ganz unentbehrlich.

Die durch Lösungsmittel geschwellte Masse ist ohne jede Klebrigkeit und besitzt, wenn trocken und in grösseren Stücken, grosse Zähigkeit, aber sehr geringe Dehnbarkeit. Die Elementaranalyse dieses Körpers gab die folgenden Zahlen:

0.1440 g Sbst.: 0.3174 g CO₂, 0.1407 g H₂O.

C₃₀H₆₄O₁₀. Ber. C 61.64, H 10.95.

Gef. » 61.13, » 10.85.

Die Analyse des löslichen Antheiles ohne weitere Reinigung ergab:

0.1151 g Sbst.: 0.3651 g CO₂, 0.1201 g H₂O.

C₁₀H₁₆. Ber. C 88.23, H 11.76.

Gef. » 86.51, » 11.59.

Wie ersichtlich, enthält der den löslichen Antheil bildende Körper noch beinahe 2 pCt. Sauerstoff. Ich werde fernerhin zeigen, dass durch weitere Reinigung desselben der Sauerstoff auf ein verschwindend kleines Minimum reducirbar ist. Wohl aber möchte ich schon hier darauf hinweisen, dass das Verhältniss C:H sehr genau den Zahlen 10:16 entspricht.

Diese beiden Analysen gestatten nun bereits die durch die ganze Kautschukliteratur sich hindurchziehende, ursprünglich von Payen stammende Behauptung¹⁾ der Identität der chemischen Zusammensetzung des löslichen und des unlöslichen Theils des Kautschuks als unrichtig zu erkennen. Sie gestatten uns ferner, die übertriebenen Angaben über die Menge des unlöslichen Bestandtheils im Kautschuk auf ein sehr bescheidenes Maass zu reduciren. Ebenso zeigt sich die Unrichtigkeit der bereits erwähnten, von Gladstone und Hibbert ausgesprochenen Vermuthung, dass der unlösliche Theil des Kautschuks seine Entstehung der Einwirkung von Hitze auf denselben während des Trocknens verdanke.

Der unlösliche Bestandtheil selbst ist bemerkenswerth durch seinen hohen Wasserstoff- und seinen überraschend grossen Sauerstoff-Gehalt. In dieser Beziehung erscheint es mir besonders erwähnenswerth, dass sich aus der Analyse des von Spiller aus durch Luft oxydirtem Kautschuk erhaltenen Harzes die Formel C₃₀H₄₈O₁₀

¹⁾ Ueber diesen Punkt findet sich in Seeligmann, *Le caoutchouc et la gutta percha*, Paris 1896, auf p. 113: »Le caoutchouc est en effet formé de deux substances isomériques«, und p. 178: »Ce que nous appellons caoutchouc n'est pas un hydrocarbure fixe et déterminé, mais un mélange d'au moins deux hydrocarbures polymères à équivalents élevés derivant d'un carbure fondamental C₅H₈ et dont l'un possède au plus haut degré la nervosité, l'autre l'adhesivité«.

berechnet. Der ganze Unterschied zwischen Spiller's Harz, das, nebenbei bemerkt, wieder genau das Verhältniss C : H = 10 : 16 aufweist, und dem unlöslichen Bestandtheil des Kautschuks, besteht also in einem erheblichen Mehr von Wasserstoff in dem Letzteren. Für die Beurtheilung der Reinheit dieser beiden Körper besitzen wir allerdings weder physikalische, noch unmittelbar einleuchtende, chemische Anhaltspunkte, sodass deren Analysenzahlen und die daraus berechneten Formeln vorläufig nur als allgemein quantitativer Ausdruck der generellen Beziehungen der betreffenden Körper gelten können. Sehr beachtenswerth und in gewissem Grade für die Reinheit dieser Substanzen sprechend erscheint mir der Umstand, dass offenbar beiden dieselbe Kohlenwasserstoffeinheit C_{30} zu Grunde liegt, die uns, wie ich weiterhin zeigen werde, auch bei wohldefinierten Kautschukderivaten wiederholt aufstösst.

In mancher Beziehung beachtenswerth ist auch der Umstand, dass während Spiller's Harz offenbar ein Sauerstoffadditionsproduct des Kautschukkohlenwasserstoffs (Polypren, $n-C_{10}H_{16}$) ist, der unlösliche Bestandtheil des Kautschuks nicht in gleicher Weise aufgefasst werden kann. Ich halte es überhaupt für unwahrscheinlich, dass derselbe ein Umwandlungsproduct des Kautschuks darstellt, und bin eher geneigt, in demselben ein Bindeglied zwischen gewissen niederen Kohlehydraten und dem Polypren zu erblicken.

Ich habe mich vielfach bemüht, ähnliche unlösliche Körper in anderen Kautschuksorten aufzufinden und in dieser Beziehung die Sorten Congo Ball, Lagos, Borneo und Assam untersucht, jedoch mit durchaus negativem Resultat.

Der leicht lösliche Antheil des Kautschuks enthält noch immer gegen 2 pCt. Sauerstoff. Wird eine sehr verdünnte Lösung desselben (0.1 pCt.) tropfenweise mit Alkohol versetzt, so bildet sich eine milchige Trübung. Eine solche Emulsion filtrirt unverändert. Durch kräftiges Schütteln entsteht in derselben eine feinflockige Ausscheidung, die von der nunmehr wieder vollkommen klaren Lösung durch Filtration getrennt werden kann. Aus dem Filtrat wird nun der Kautschuk durch überschüssigen Alkohol gefällt und nach wiederholtem Waschen mit Alkohol in einer Wasserstoff- oder Kohlensäure-Atmosphäre getrocknet. Auf diese Weise wurde folgendes Product erhalten:

0.1894 g Sbst.: 0.6108 g CO_2 , 0.2024 g H_2O .

$C_{10}H_{16}$. Ber. C 88.24, H 11.76 %).

Gef. » 87.91, » 11.86.

¹⁾ Gladstone und Hibbert (loc. cit.) fanden: C 87.46, H 12.00.

Obgleich ein solches Präparat sich nicht immer und nicht aus jedem Präparat erhalten lässt, so sind doch Präparate mit höchstens 0.4 pCt. Sauerstoff bei einiger Sorgfalt, besonders in der Wahl des Rohmaterials, leicht erhältlich. Es kann daher für die Hauptmasse des Kautschuks, den löslichen Antheil desselben, dessen Kohlenwasserstoffnatur, ausgedrückt in der Polyterpenformel $n\text{-C}_{10}\text{H}_{16}$, als erwiesen angesehen werden.

Wir haben uns nun zunächst die Frage vorzulegen, ob der im löslichen Antheil des Kautschuks enthaltene Sauerstoff als ein Oxydationsproduct des Polyprens, oder in Form molekularer Fragmente des unlöslichen Theils vorhanden ist. Leider erwies sich die directe Beantwortung dieser Frage mit vorläufig unüberwindlichen Schwierigkeiten verknüpft, da der sauerstoffhaltige Körper, gerade wie das Polypren selbst, ein typisches Colloid ist, zu dessen befriedigender Trennung unsere physikalischen Trennungsmethoden unzulänglich sind. Es scheint mir aber, dass die Elementaranalyse auf diese Frage wichtiges Licht werfen kann, obgleich sie natürlich zu deren präziser Lösung nicht ausreicht. Bei der Analyse einer grossen Zahl von verschiedenen Kautschuksorten, die alle einer vorherigen sorgfältigen Reinigung durch Extraction mit Aceton unterworfen worden waren, wurden Zahlen erhalten, die sehr weit von einander, sowie vom den für Polypren berechneten abweichen. Die verschiedenen Kautschuksorten weisen in Bezug auf ihren Sauerstoffgehalt sehr erhebliche Unterschiede auf, und dasselbe gilt für verschiedene Muster gleicher Provenienz. Es stellte sich aber auch ganz unzweifelhaft heraus, dass das Verhältniss $\text{C}:\text{H} = 10:16$ von dem Sauerstoffgehalt nur in äusserst geringem Grade, wenn überhaupt beeinflusst wird. Ich lasse hier eine summarische Tabelle der Analysenzahlen einer Anzahl von verschiedenen Kautschuksorten folgen:

Kautschuksorte		C pCt.	H pCt.	O 100pCt. — (C+H)	C : H
Pará	(1)	87.87	11.51	0.61	10 : 15.7
Congo Ball	(2)	85.15	10.82	4.02	10 : 15.2
»	» (1)	86.41	11.07	2.51	10 : 15.3
Borneo	(2)	86.63	10.83	2.53	10 : 15.0
•	(1)	87.76	11.23	1.00	10 : 15.3
Ceara	(2)	83.21	11.41	5.37	10 : 16.4
•	(1)	86.20	11.56	2.23	10 : 16.0
Lagos	(2)	86.11	11.54	2.34	10 : 16.0
Sierra Leone	(2)	86.88	11.34	2.27	10 : 15.7
Assam	(2)	87.17	11.47	1.35	10 : 15.8
Mangabeira	(2)	87.08	11.39	1.52	10 : 15.7

(1) Durch Extraction mit Aceton gereinigt und einmal fractionirt gefällt.

(2) Durch Extraction mit Aceton gereinigt.

Aus diesen Zahlen erhellt zur Genüge die bemerkenswerthe Thatsache, dass alle Kautschuksorten wesentlich aus einem Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$ bestehen, ferner aber, dass der sehr wechselnde Sauerstoffgehalt dieser Kautschuksorten das Verhältniss C:H ungestört lässt. Dies ist aber nur möglich, wenn die sauerstoffhaltigen Körper lediglich Additionsproducte von $C_{10}H_{16}$ und Sauerstoff sind. Dass in der That der Kautschuk grosse Neigung hat, Sauerstoff zu addiren, geht einerseits aus der Zusammensetzung des bereits erwähnten Spiller'schen Kautschukharzes, andererseits aus der Thatsache hervor, dass ein in warmer Luft getrocknetes »Kautschukfell« einen Sauerstoffgehalt von 5.9 pCt., ein Theil desselben Fells, im Vacuum getrocknet, einen Sauerstoffgehalt von 1.7 pCt. aufwies.

Es darf also nach dem Vorstehenden als erwiesen gelten, dass die Hauptmenge des Kautschuks aus einem Kohlenwasserstoff, $n-C_{10}H_{16}$, besteht, der in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform leicht löslich ist, dass daneben, wenigstens in Pará, sich eine geringe Menge eines in den genannten Lösungsmitteln unlöslichen Körpers von erheblich höherem Wasserstoffgehalt und hohem Sauerstoffgehalt findet, sowie dass als weitere Verunreinigungen Sauerstoffadditionsproducte des Polyprens stets vorhanden sind, die diesem gegenüber keine Löslichkeitsunterschiede aufweisen.

Die im Kautschuk enthaltenen Sauerstoffadditionsproducte scheinen auf das chemische Verhalten desselben einen nicht messbaren Einfluss auszuüben. Es gilt das eben so sehr von der als chemische Reaction schlecht definirten Vulcanisation, als auch von den weiter unten zu besprechenden Polyprenverbindungen. Es scheint mir dies ebenfalls auf ein sehr bedeutendes Molekulargewicht des Kautschuks hinzuweisen. Hierüber ist allerdings gegenwärtig sehr wenig bekannt.

Dass die Colloïde, als eine Körperklasse betrachtet, sich in erster Linie durch ein ausserordentlich hohes Molekulargewicht auszeichnen, wird wohl gegenwärtig allgemein zugegeben¹⁾, es ist aber überhaupt noch eine offene Frage, ob die Colloïde Moleküle, das heisst endliche Atomcomplexe, darstellen. Versuche, die Molekulargewichte colloïdaler Substanzen zu bestimmen, wurden von Pfeiffer²⁾, Linebarger³⁾, Sabanejew und Alexandrow⁴⁾, Vaubel⁵⁾, sowie Gladstone und Hibbert⁶⁾ angestellt, wobei Werthe von 1000 bis 14000 erhalten

¹⁾ Vergl. übrigens Krafft's Arbeiten über diesen Gegenstand: Diese Berichte 28, 2573; 29, 1328.

²⁾ Osmotische Untersuchungen, Leipzig 1877.

³⁾ Sil. Journ. 1892, 218.

⁴⁾ Mem. Petersb. Acad. 35, 9.

⁵⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 60, 55.

⁶⁾ Phil. Mag. 28, 38.

wurden. Gladstone und Hibbert untersuchten den Kautschuk in dieser Beziehung und fanden für denselben die Zahl 6504. Es deuten aber mehrere Umstände darauf hin, dass die vermutheten Molekulargewichte der Colloïde die Molekulargewichte hochaggregirter Molekül-complexe sind, die durch Aenderung in der Beschaffenheit der Lösungsmittel in kleinere Complexe gespalten werden können. Experimentelle Zahlenbelege hierüber stehen mir noch nicht zu Gebote, es scheint mir aber hierauf die Thatsache hinzudeuten¹⁾, dass bei vorsichtigem Zusatz von Fällungsmitteln zu concentrirten, gallertartigen Lösungen der Colloïde unter bestimmten Bedingungen überhaupt keine Fällung, sondern totale Verflüssigung der Gallerte eintritt. Derartig verflüssigte Gallerten sind vollkommen klar und erhalten sich in dieser Form unbestimmt lange ohne Veränderung. Gallertartige Lösungen von Cellulosesulfocarbonat, Cellulosenitrat, Cellulosetetracetat und Kautschuk zeigen diese Erscheinung in überraschender Weise.

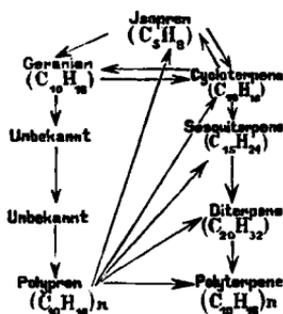
Die directe Bestimmung des Molekulargewichts des Kautschuks ist mit ausserordentlich grossen Schwierigkeiten verknüpft, indem schon sehr verdünnte Lösungen eine bedeutende Viscosität besitzen und sich auch nicht zum Sieden erhitzen lassen ohne Entstehung von Ausscheidungen an den Wänden des Siedegefässes. Letztere Schwierigkeit tritt auch ein bei dem Versuche, das Molekulargewicht des Kautschuks aus dem von Gladstone und Hibbert zuerst dargestellten Bromid $C_{10}H_{16}Br_4$ oder dem Chlorid $C_{10}H_{14}Cl_3$ abzuleiten. Es eignen sich diese Verbindungen aber ferner schlecht für diesen Zweck, da sie das an und für sich schon sehr hohe Molekulargewicht des Polyrens in Folge der Halogenanhäufung um mehr als das Dreifache vergrössern. Die nachstehenden Versuche wurden zum grossen Theil in der Hoffnung unternommen, auf ein nicht colloïdales Polyrenderivat zu stossen.

Chlorderivate. Gladstone und Hibbert²⁾ stellten durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von Kautschuk in Chloroform den Körper $C_{10}H_{14}Cl_3$ dar. Die Zusammensetzung dieses Productes ist in völliger Uebereinstimmung mit dem von den Genannten bei der optischen Untersuchung des Kautschuks gewonnenen Resultat, dass Letzterer im Molekül $C_{10}H_{16}$ drei Doppelbindungen enthält. Es folgt hieraus die in Bezug auf die Constitution des Polyprens wichtige Annahme, dass dasselbe keine ringförmigen, sondern nur offene (olefinische) Kohlenstoffketten enthält. Demgemäss wäre also der Kautschuk in der Reihe der olefinischen Terpene, den Polyterpenen in der Reihe der Cycloterpene analog, und es wäre das Isopren ge-

¹⁾ Dieselbe findet wichtige technische Anwendung.

²⁾ Journ. Chem. Soc. 1888, 682.

wissermaassen als die Muttersubstanz beider Reihen zu betrachten¹⁾, etwa in folgender Weise:



wobei die bisher bekannten Uebergänge von Gliedern der einen in solche der anderen Reihe durch Pfeile angedeutet sind.

Bromderivate. Gladstone und Hibbert beschreiben die Bromderivate $C_{10}H_{16}Br_4$ und $C_{10}H_{15}Br_5$. Von diesen ist das erste offenbar ein directes Additionsproduct, während das zweite seine Entstehung höchst wahrscheinlich dem Vorgang



verdankt.

Die Isolirung des Hexabromids selbst gelang bisher nicht.

Von den beiden existirenden Bromiden ist das Tetrabromid das Interessantere. Es entsteht leicht durch Addition von Brom an Kautschuk in einer Lösung von Chloroform. Aus dieser Lösung erhielten Gladstone und Hibbert das Tetrabromid entweder durch Verdampfung des Chloroforms oder durch Fällung mit Aether, fanden dasselbe aber stets sehr unbeständig und schon beim Trocknen Bromwasserstoff verlierend. Ich kann diese Angabe nur in dem Sinne bestätigen, dass beim Verdampfen der Chloroformlösung dieses Productes auf dem Wasserbad eine partielle Zersetzung desselben unvermeidlich ist; wird jedoch das Bromid mittels Alkohols gefällt, so wird ein Product erhalten, das sich ohne jede Spur von Zersetzung bei 40—50° trocknen lässt und das sich, wie ich weiterhin zeigen werde, gerade durch seine hervorragende Beständigkeit auszeichnet.

Lässt man die concentrirte (6-proc.) Chloroformlösung in möglichst dünnem Strahle in Alkohol einfließen, so scheidet sich das Bromid in Form eines continuirlichen Fadens ab. Verdünnte Lösungen (0.5—1-proc.) erleiden jedoch keine Fällung, sondern es entsteht eine vollkommen milchige Emulsion. Durch Zusatz einer geringen Menge einer alkoholischen Lösung von Ammoniumrhodanat scheidet sich

¹⁾ Wenigstens in chemischer Beziehung. Dass im pflanzlichen Metabolismus Isopren zunächst erzeugt wird und aus diesem sodann durch Polymerisation die verschiedenen Terpene entstehen, ist höchst unwahrscheinlich.

jedoch das Tetrabromid sofort in Form schneeweisser Flocken ab. Der gewonnene Körper gab folgende Analysenzahlen:

0.1786 g Sbst.: 0.2937 g AgBr.

$C_{10}H_{16}Br_4$. Ber. Br 70.17. Gef. Br 69.93.

In vereinzeltten Fällen wurde die Beobachtung gemacht, dass die Chloroformlösung des Tetrabromids sofort nach dessen Darstellung sich in eine Gallerte von rasch zunehmender Festigkeit verwandelte, die auf keine Weise wieder in Lösung gebracht werden konnte. Das aus dieser Gallerte dargestellte Bromid unterschied sich in seiner Zusammensetzung in keiner Weise von dem normalen Präparat, ist aber in allen Lösungsmitteln absolut unlöslich. In der Folge stellte sich heraus, dass eine gelatinirende Lösung stets erhalten wird, wenn zur Lösung des für die Darstellung dienenden Kautschuks Chloroform verwendet wurde, das aus den Rückständen früherer Operationen zurückgewonnen worden war. Andererseits wurde in einem einzigen Falle ein Product erhalten, das sich in Benzol noch leichter als in Chloroform löste. Es ist übrigens kaum zweifelhaft, dass diese beiden, so verschiedenen Präparate die Endglieder einer anscheinend continuirlichen Serie von Präparaten von identischer Zusammensetzung, aber, in Bezug auf ihre Löslichkeit wenigstens, von wechselnder physikalischer Beschaffenheit sind. Dies ist wenigstens gegenwärtig der einzige Schluss, der aus den obigen Thatsachen, sowie aus dem Umstande zu ziehen ist, dass selbst diejenigen Präparate von Tetrabromid, die sich in Bezug auf ihre Löslichkeit normal verhalten, bei näherer Untersuchung doch ganz erhebliche Unterschiede aufweisen betreffs der Leichtigkeit, mit der sie sich in Chloroform lösen. Die Vermuthung, dass die Temperatur, bei der die Darstellung des Tetrabromids unternommen wird, in dieser Beziehung von Einfluss sein könnte, liegt nahe, erwies sich aber als ganz einflusslos innerhalb der Grenzen von -5 bis $+20^{\circ}$. Ich bin geneigt anzunehmen, dass wir uns hier gegenüber einer speciellen Phase des Colloidproblems befinden, die zu erklären uns unsere totale Unkenntniss der Bedingung des colloidalen Zustandes nicht gestattet. Sicher ist nur, dass diese physikalischen Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung der verschiedenen Bromide nicht zum Ausdruck kommen.

Die Lösungen des Polyprentetrabromids in Chloroform sind unzweifelhaft colloïdale Lösungen, und meine vielfachen Versuche, dieselben zur Bestimmung des Molekulargewichtes zu verwenden, scheiterten. In Kohlenwasserstoffen, Aether, Eisessig, Acetanhydrid und Schwefelkohlenstoff ist das Tetrabromid ganz unlöslich. In Anilin, Pyridin und Chinolin löst es sich bei gelindem Erwärmen, in Piperidin schon in der Kälte, aber die Lösung scheint in jedem Falle von partieller Zersetzung begleitet zu sein.

Beim Erhitzen des Tetrabromids auf 50—60° färbt sich dasselbe, unter Entwicklung von Bromwasserstoff, langsam röthlich-gelb. Bei höherer Temperatur geht diese Veränderung sehr rasch vor sich, und es bleibt schliesslich ein dunkelbraunes Pulver zurück, das aber selbst bei langem Erhitzen auf 130° noch erhebliche Mengen Brom enthält.

In Anbetracht der Veränderlichkeit des Bromids bei sehr mässiger Temperaturerhöhung ist seine Beständigkeit kochender alkoholischer Natronlauge gegenüber sehr bedeutend, indem auch nach langem Kochen nur ganz geringe Mengen von Bromwasserstoff abgespalten werden. Natriumäthylat wirkt wesentlich energischer, besonders bei Erhitzen unter Druck:

0.6240 g $C_{10}H_{16}Br_4$ wurden im geschlossenen Rohr 6 Stunden auf 100° erhitzt: Gewicht des unlöslichen weissen Rückstandes: 0.3623 g = 58.06 pCt.¹⁾. Br im Rückstand: 0.1134 g = 18.28 pCt. Br in Lösung: 0.3210 g = 51.44 pCt.

0.6154 g $C_{10}H_{16}Br_4$ wurden im geschlossenen Rohr 10 Stunden auf 120° erhitzt: Gewicht des unlöslichen weissen Rückstandes: 0.3438 g = 55.87 pCt. Br im Rückstand: 0.0823 g = 11.38 pCt. Br in Lösung: 0.3478 g = 56.51 pCt.

Der unlösliche weisse Körper wurde nicht näher untersucht. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass die Summe des Gewichtes desselben und des Gewichtes des in Lösung gegangenen Broms das Gewicht des angewandten Tetrabromids um 9.50 bzw. 12.38 pCt. überschreitet. Dies ist nur unter der Annahme verständlich, dass die Reaction wenigstens theilweise im Sinne der Gleichung:



verläuft.

Gegen starke Mineralsäuren verhält sich das Tetrabromid auffallend indifferent, selbst rauchende Salpetersäure wirkt in der Kälte kaum merkbar ein. Kochende Lösungen von Chromsäure oder Chromsäuregemische sind ohne Wirkung. Polypren-tetrabromid ist also durchaus nicht der höchst unbeständige Körper, als den Gladstone und Hibbert es beschrieben haben, sondern es ist eine bei gewöhnlicher Temperatur beständige, gegen chemische Reagentien im Allgemeinen sehr indifferente Substanz.

Jodderivate: Durch die ganze, auf Kautschuk bezügliche Literatur zieht sich die Angabe, dass Jod auf denselben ohne Einwirkung ist. Diese Angabe wird auch von Gladstone und Hibbert bestätigt. Es zeigte sich jedoch, dass beim Vermischen einer dreiprocentigen Lösung von Polypren in Schwefelkohlenstoff mit einem Ueberschuss einer concentrirten Lösung von Jod in demselben Lösungsmittel die ganze Masse nach 12-stündigem Stehen in eine gallertartige Masse verwandelt ist. Dieselbe wurde durch Seidengaze ge-

¹⁾ Die Procentzahlen sind alle auf das Gewicht des angewandten Tetrabromids bezogen.

presst und der so erhaltene dünne Brei in Alkohol eingetragen, filtrirt und der Filtrerrückstand bis zum Verschwinden der Jodreaction mit Alkohol gewaschen. Das so erhaltene, bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur getrocknete Product bildet ein eigelbes Pulver, das in allen versuchten Lösungsmitteln als unlöslich sich erwies. Unter partieller Zersetzung löst es sich in warmem Anilin und Piperidin. Dem directen Sonnenlicht ausgesetzt, färbt sich die Substanz unter sehr geringer Jodabgabe dunkelbraun, dieselbe Veränderung geht auch langsam im diffusen Tageslicht vor sich und kann in gleicher Weise durch Erhitzen auf 80—100° bewirkt werden. Die Analyse dieses Körpers gab die folgenden Zahlen:

0.5470 g Sbst.: 0.7273 g AgJ. — 0.2008 g Sbst.: 0.1689 g CO₂, 0.0560 g H₂O.

C₂₀H₃₂J₆. Ber. C 23.21, H 3.09, J 73.69.

Gef. » 22.93, » 3.08, » 72.03.

In Anbetracht des Umstandes, dass der zur Darstellung dieses Präparats verwendete Kautschuk 1.94 pCt. Sauerstoff enthielt, befanden sich die gefundenen Zahlen mit den für C₂₀H₃₂J₆ berechneten in befriedigender Uebereinstimmung. Allerdings fehlen mir physikalische Beweise für Reinheit bezw. Einheitlichkeit des analysirten Körpers, aber die Existenz eines Polyprenjodids mit über 72 pCt. Jod ist jedenfalls eine interessante Thatsache.

Halogenwasserstoffsäuren: Die zerstörende Wirkung, besonders der gasförmigen Halogenwasserstoffsäuren auf Kautschukschläuche und Stopfen ist eine tägliche Laboratoriumserfahrung. Es scheinen aber keine Versuche angestellt worden zu sein, die Natur dieser Einwirkung festzustellen.

Das Resultat der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Polypren hängt, wie zu erwarten, wesentlich davon ab, ob dieses Gas im trocknen oder feuchten Zustande angewandt wird. Es gelang mir im ersteren Falle nicht, Producte von constanter Zusammensetzung zu erhalten. Die erhaltenen Reactionsproducte wiesen einen zwischen 11 und 18 pCt. schwankenden Chlorgehalt auf, während ein Polyprenchlorhydrat, C₁₀H₁₇Cl, einen Chlorgehalt von 20.22 pCt. zeigen sollte.

Behandelt man dagegen eine Lösung von Polypren in Chloroform mit feuchtem Chlorwasserstoffgas, so findet zunächst sehr energische Absorption statt. Dieselbe verlangsamt sich nach und nach und hört nach Verlauf von 10—12 Stunden ganz auf. Das Ende der Reaction lässt sich auch sehr gut daran erkennen, dass die behandelte Lösung im Verlauf eines kurzen Zeitintervalls ganz wesentlich dunkler und deutlich dünnflüssiger wird. Durch Eingiessen dieser Lösung in Alkohol wird ein in fadenförmigen, bei schnellerem Eingiessen klumpigen Massen sich ausscheidender, schneeweisser, sich zunächst noch zäh-

elastisch anführender Körper gewonnen. Nach kurzem Stehen unter Alkohol wird dieser Körper spröde und bei Berührung mit einem Glasstabe, häufig auch spontan, zerfällt er sodann in ein sich sandig anführendes Pulver. Dieses Product wird nach erfolgtem Waschen mit Alkohol im Exsiccator getrocknet und so als eine schneeweisse, leicht zerreibliche Masse erhalten, die in Chloroform ziemlich leicht, in allen anderen Lösungsmitteln unlöslich ist. Bei dem Versuche, dieses Product in warmem Anilin, Pyridin oder Piperidin zu lösen, findet unter Salzsäureabspaltung Lösung statt. Die Analyse dieses Körpers lieferte nachstehende Resultate:

0.3837 g Sbst.: 0.5223 g AgCl. — 0.2188 g Sbst.: 0.4588 g CO₂, 0.1615 g H₂O.

C₁₀H₁₃Cl₂. Ber. C 57.41, H 3.62, Cl 33.97.

Gef. » 57.12, » 8.13, » 33.67.

Diese Zahlen befinden sich in guter Uebereinstimmung mit der Zusammensetzung eines Polyrendihydrochlorids. Das zur Darstellung dieses Präparats verwendete Polypren enthielt 2.10 pCt. Sauerstoff. Um diesen Körper zu erhalten, ist es rathsam, während der Darstellung desselben die Temperatur der Lösung unter 10° zu halten, sowie behufs Verhütung der Abspaltung von Chlorwasserstoff das gefällte Product mit kaltem Alkohol zu waschen.

Schon beim Erhitzen auf 40° spaltet dieser Körper Chlorwasserstoff ab. Dieser Vorgang erreicht jedoch ein Ende, sobald die Menge des rückständigen Chlors auf etwa 18 pCt. gesunken ist und selbst eine Erhöhung der Temperatur auf 130° scheint diesen Körper nicht weiter zu beeinflussen. Es darf hieraus wohl geschlossen werden, dass das Polyprenmonochlorhydrat ein verhältnissmässig beständiger Körper ist.

Alle Versuche, entsprechende Hydrobromide und Hydrojodide darzustellen, schlugen fehl.

So interessant die vorstehend beschriebenen Verbindungen auch sind, sowohl vom rein chemischen, als auch vom technischen Gesichtspunkte, so sind dieselben doch nicht geeignet, uns einen Einblick in das Molekulargewicht des Polyprens, sowie im Weiteren in die Natur des Colloïdmoleküls zu verschaffen. Es ist ferner einleuchtend, dass, wenn das Molekulargewicht der Colloïde thatsächlich so hoch ist, wie allgemein angenommen wird, es aussichtslos ist, das gewünschte Ziel durch Darstellung von Additionsproducten des Polyprens zu erreichen. Weit geeigneter für obigen Zweck erscheint eine Gruppe von Körpern, die auf einem eigenthümlichen Wege aus Polyrentetrabromid erhalten wurden und die sich kurz als Sauerstoffabkömmlinge des Polyprens bezeichnen lassen. Sie entstehen zunächst durch Einwirkung von Phenol auf das Tetrabromid bei Temperaturen von 80—160° und lassen sich aus der auffallende Farben aufweisenden Schmelze leicht isoliren.

Die Operation wird auf dem Wasserbade, unter Bedingungen, die den Zutritt von Wasserdämpfen zu der Schmelze ausschliessen, ausgeführt. Es wurden zunächst 100 g Phenol auf dem Wasserbade geschmolzen, sodann 10 g Polypren-tetrabromid hinzugefügt und die Masse nun während 40 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt. Sofort beim Eintragen des Tetrabromids in das Phenol färbt sich Ersteres blassgrün, wird rasch schiefergrau, dunkelblau, unter Erweichung und vollständiger Lösung rothviolett. Im letzten Stadium tritt massenhafte Entwicklung von Bromwasserstoff auf. Die Reaction wird schliesslich durch Erhitzen während 10 Minuten auf 150° beendet. Zur Entfernung etwa der Reaction entgangener Antheile wird entweder die warme Schmelze durch ein dichtes Baumwollgewebe filtrirt, oder sie wird mit ihrem doppelten Volumen Aether versetzt, durch ein Faltenfilter filtrirt und der Aether abdestillirt. Die auf die eine oder andere Art gereinigte Schmelze wird in 1000 ccm einer 5-procentigen Lösung von Aetznatron eingerührt, die blass-braunviolette Lösung zum angehenden Sieden erhitzt und filtrirt. Wurde die Operation richtig geleitet, so bleiben nur unwägbarbare Spuren einer unlöslichen Substanz auf dem Filter. Zu dem Filtrat setzt man nun langsam unter kräftigem Rühren 40—50 ccm Essigsäure (50-proc.), bis ein dunkelbläulich-grauer, bleibender Niederschlag entstanden ist. Die ganze Masse wird nun erhitzt, bis der Niederschlag deutlich flockig geworden ist. Es wird filtrirt, der noch stark alkalische Filtrirrückstand ohne auszuwaschen in etwa 750 ccm Wasser suspendirt und mit Essigsäure im Ueberschuss versetzt. Hierbei schlägt die graue Farbe desselben in ein lebhaftes Rothbraun um. Dieser Niederschlag wird wieder erhitzt, bis er flockig geworden ist, filtrirt und neutral gewaschen. Das erhaltene Product bildet nach dem Trocknen eine lebhaft drabfarbene, amorphe Substanz, die sich leicht zu einem sammtweichen Pulver zerdrücken lässt. Dieselbe ist leicht mit brauner Farbe in wässriger und alkoholischer Natronlauge, ebenso in Alkohol, Aceton, Aether, Aethylacetat löslich, unlöslich in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Petroleumäther. Die Analyse lieferte nachstehende Zahlen:

I. 0.1622 g Sbst.: 0.4785 g CO₂, 0.1184 g H₂O.

C₃₄H₃₆O₄. Ber. C 80.16, H 7.14.

Gef. » 80.15, » 7.42.

Diese Zahlen stimmen sehr befriedigend auf Tetroxyphenylpolypren, C₁₀H₁₆(O . C₆H₅)₄, dessen Bildung also durch die merkwürdige Reaction:

C₁₀H₁₆Br₄ + 4 C₆H₅ . OH = C₁₀H₁₆(O . C₆H₅)₄ + 4 HBr,
ausgedrückt wird.

In einer sehr grossen Zahl von Operationen, in denen die Ausbeute bestimmt wurde, ergab sich dieselbe höchst gleichmässig zu 60—60.5 pCt. vom Gewicht des angewandten Tetrabromids. Legen wir der Reaction obige Gleichung zu Grunde, so giebt diese Ausbeute über das Schicksal von fast genau 50 pCt. des angewandten Tetrabromids Auskunft. Was mit den anderen 50 pCt. geschieht, ist noch nicht gelungen, festzustellen. Man fühlt sich versucht, an eine Spaltung des complicirten Moleküls $(C_{10}H_{16})_n$ in $(C_{10}H_{16})_{\frac{n}{2}}$ zu denken, eine solche Spaltung ist aber doch sehr unwahrscheinlich in Anbetracht des Umstandes, dass Gladstone und Hibbert ¹⁾ nachgewiesen haben, dass eine Lösung von Kautschuk in Toluol selbst bei längerem Erhitzen auf 200° keine Veränderung erleidet. Offenbar ist die obige Reaction nicht so einfach, als vorstehende Gleichung sie darstellt. Es geht dies unter Anderem auch aus dem Umstande hervor, dass bei Abänderung der Versuchsbedingungen wesentlich andere Reactionproducte erhalten werden.

Wird beispielsweise bei der Darstellung des oben beschriebenen Körpers (I) die Temperatur der Phenolschmelze auf 90—95° gehalten und das Reactionproduct, wie angegeben, isolirt, so wird eine in ihrem Aeusseren, sowie im Verhalten gegen Lösungsmittel, dem ersterwähnten Körper täuschend ähnliche Substanz erhalten, deren Analyse nachstehende Zahlen lieferte:

II. 0.1395 g Sbst.: 0.3860 g CO₂, 0.0846 g H₂O.
 $C_{34}H_{38}O_6$. Ber. C 75.55, H 6.66.
 Gef. » 75.41, » 6.73.

Dieser Körper wäre also wohl als ein Tetroxyphenyl-dioxypropen — $C_{10}H_{16}O_3(O \cdot C_6H_5)_4$ — zu bezeichnen. Die Bildung dieses Körpers erscheint ganz unverständlich. Dies gilt in noch höherem Grade von den Substanzen, die durch Fällung der Phenolschmelzen mit Benzol erhalten werden.

Wird die bei hoher Temperatur dargestellte Phenolschmelze (I) in 4000 ccm Benzol unter kräftigem Umschütteln eingetragen, so entsteht ein feinflockiger, purpurvioletter Niederschlag, der nach erfolgter Filtration, Waschen mit Benzol und Trocknen bei 40—50° ein weiches, röthlich-violettes Pulver bildet, das sich gegen Lösungsmittel genau wie das oben beschriebene Product (I) verhält, mit dem einzigen Unterschiede, dass es an Chloroform Spuren einer löslichen Substanz abgiebt. Nachstehend die Analyse dieses Products:

0.1662 g Sbst.: 0.4785 g CO₂, 0.1184 g H₂O.
 $C_{34}H_{36}O_4$. Ber. C 80.16, H 7.14.
 Gef. » 80.45, » 7.42.

¹⁾ Journ. chem. Soc. 1888, 686.

Es ist zu vermuthen, dass dieser Körper eine geringe Menge von Verunreinigungen enthält, im Uebrigen aber mit dem Product (I) identisch ist. Er lässt sich durchaus nicht immer von derselben Farbe erhalten und je heller seine Farbe, desto näher kommt er in seiner Zusammensetzung dem Product (I) ¹⁾.

Wird die Phenolschmelze bei niedriger Temperatur ausgeführt und die Fällung in Benzol wie vorstehend vorgenommen, so wird ein amorphes, prächtig indigofarbenes Pulver erhalten. Dasselbe löst sich mit rothvioletter Farbe in Alkohol, Aceton, Aethylacetat, Eisessig und Acetanhydrid. Es erscheint sehr wenig löslich in Chloroform und ist unlöslich in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Die rothviolette Farbe dieser Lösungen verblasst rasch und verschwindet nach einigem Stehen gänzlich; sie hält sich am längsten in Eisessig. Die Analyse dieses Körpers gab nachstehende Zahlen, aus drei verschiedenen Präparaten erhalten:

III. $C_{40}H_{41}O_{10}$. Ber. C 70.48, H 6.02.
Gef. » 70.07, 70.09, 70.58, » 7.00, 6.78, 6.47.

Es ist kaum zweifelhaft, dass hier ein Körper $C_{10}H_{16}O_5(O \cdot C_6H_5)_3$ vorliegt.

Allen diesen Körpern ist die Eigenschaft gemein, sich bei wiederholtem Lösen mehr oder weniger hydrolytisch zu verändern. Dieser Vorgang findet schon beim wiederholten Lösen in Aceton oder Alkohol und Wiederausfällung durch Eingiessen in Wasser statt. Ebenso beim längeren Erhitzen zum Sieden von Lösungen in den genannten Mitteln. Wie zu erwarten, tritt diese Wirkung in besonders hohem Grade hervor durch Lösung obiger Körper in alkoholischer und wässriger Natronlauge, Erhitzen zum Sieden und Fällung durch Eingiessen in viel sehr verdünnte Essigsäure. Es wurde auf diese Weise eine ganze Reihe von Körpern erhalten, die, soweit ich bis jetzt feststellen konnte, mehr oder weniger frei von Phenol sind. Auffallend regelmässig wird hierbei ein Product erhalten, dessen Analyse genau auf die Formel $C_{30}H_{32}O_4$ stimmende Zahlen liefert; verhältnissmässig selten entsteht ein Körper von der Zusammensetzung $C_{30}H_{32}O_5$. In ihren allgemeinen Eigenschaften unterscheiden sich diese beiden Körper in nichts von einander und sehr wenig von den vorbeschriebenen Verbindungen. Aus verschiedenen Umständen geht es als wahrscheinlich hervor, dass diese Substanzen Gemenge von Tetroxyphenylpolypren, sowie des nachstehend beschriebenen Körpers (IV) sind.

¹⁾ Längere Zeit dem Lichte und der Luft ausgesetzt, verschwindet die violette Farbe dieses Körpers, der nunmehr auch in diesem Punkte genau dem mit (I) bezeichneten Product entspricht.

Sämmtliche obige Verbindungen gehen schliesslich unter dem Einfluss der genannten hydrolysirenden Agentien in einen Körper über, dessen Analyse nachstehende Zahlen lieferte:

IV. 0.2000 g Sbst.: 0.4481 g CO₂, 0.1218 g H₂O.

C₃₀H₃₈O₁₂. Ber. C 61.22, H 6.12.

Gef. » 61.11, » 6.76.

Dieser Körper bildet ein amorphes, hell ockerfarbiges Pulver, das auch in seinem Verhalten gegen Lösungsmittel durchaus den vorbeschriebenen Körpern gleicht. Durch wiederholtes Lösen dieses Körpers in alkoholischer Natronlauge, Eingiessen in Wasser und Ausfällen mit Essigsäure wird ein Product erhalten, das ein rauhes, dunkelbraunes Pulver bildet, dessen Löslichkeit in den Lösungsmitteln dieser Körperklasse bedeutend vermindert ist. Seine Analyse ergab folgende Zahlen:

V. 0.1661 g Sbst.: 0.2501 g CO₂, 0.1030 g H₂O.

C₃₀H₄₀O₃₀. Ber. C 40.00, H 6.66.

Gef. » 41.06, » 6.88.

Dieser Körper, falls ihm die berechnete Zusammensetzung C₃₀H₄₀O₃₀ wirklich zukommen sollte, ist offenbar nicht ganz rein. Dies ist der Art seiner Entstehung nach auch kaum zu erwarten, und die Verunreinigung dürfte höchst wahrscheinlich aus niedrigeren Hydrationsproducten bestehen.

Durch Wiederholung der vorbeschriebenen hydratisirenden Behandlungsweise entstehen immer dunklere Producte, die bei der Fällung als gallertartige (colloïdale) Niederschläge erhalten werden, die in Farbe und Verhalten gallertigen Fällungen von Eisenoxydhydrat täuschend ähnlich sehen, sich wie dieses nur äusserst schwierig auswaschen lassen und unter enormem Volumverlust zu tief dunkelbraunen, harten Massen trocknen. Ich verzichte vorläufig auf die Wiedergabe von Analysen dieser Producte und bemerke nur, dass die beobachteten Zahlen darauf hinweisen, dass diese colloïdalen Körper beim Trocknen bei 100° weitgehende Wasserabspaltung erfahren.

Mit dem Tetroxyphenylpolypren, C₁₀H₁₆(O · C₆H₅)₄, wurden Versuche zur Bestimmung des Molekulargewichts nach der Siedemethode ausgeführt. Hierbei stellte sich indessen heraus, dass eine langsame, vermuthlich hydrolytische Spaltung des in Lösung befindlichen Körpers stattfindet. Die in einer Bestimmung successiv ermittelten Werthe fallen stetig von 3907 auf 1560.

Die Untersuchung dieser merkwürdigen Körperklasse wird fortgesetzt. Schon hier sei jedoch bemerkt, dass die auffallende Reaction, der dieselben ihre Entstehung verdanken, nicht auf Phenol beschränkt

ist. Die Kresole, Butylphenol, Carvacrol, Thymol, reagiren in durchaus analoger Weise, wenn auch die Reaction erheblich langsamer verläuft. Dasselbe gilt auch von den Naphtolen. Von den mehrwerthigen Phenolen wirkt Resorcin mit geradezu stürmischer Heftigkeit unter Bildung einer eosinrothen Schmelze. Brenzcatechin und Hydrochinon reagiren sehr träge. Von substituirtten Phenolen habe ich die drei Chlor-, sowie die Nitro-Phenole auf ihr Verhalten geprüft. Erstere reagiren alle sehr langsam unter Bildung von Producten mit hohem Chlorgehalt, dagegen gelang es mir nicht, die Reaction mit den Nitrophenolen in auch nur einigermaassen befriedigender Weise auszuführen. Höchst bemerkenswerth ist das Verhalten des Thiophenols¹⁾, das bei Wasserbadtemperatur das Tetrabromid leicht und vollständig löst, ohne dass selbst bei stundenlangem Erhitzen irgend welche Einwirkung bemerkbar wäre. Bei Erhitzen auf den Siedepunkt des Thiophenols findet langsame Abspaltung von Bromwasserstoff aus dem Tetrabromid statt. Das in Lösung befindliche Bromid nähert sich auf diese Weise immer mehr einem Körper von der empirischen Zusammensetzung $C_{10}H_{12}$, doch ist es mir noch nicht gelungen, diesen Endzustand zu realisiren.

Phenoläther wirken auf das Tetrabromid nicht ein, selbst nicht beim Erhitzen auf ihren Siedepunkt. Hieraus, und wohl in gleicher Weise aus dem Verhalten des Thiophenols, geht hervor, dass es der Hydroxylwasserstoff der Phenole ist, der mit dem Brom des Tetrabromids in Reaction tritt, und dem entsprechend formulirte ich obige Verbindungen nach dem Typus der Phenoläther. Mit der Annahme dieser Constitution scheint allerdings die Löslichkeit dieser Körper in Natronlauge im Widerspruch zu stehen, indessen ist dieser Umstand wohl kaum genügend, um das erwähnte Reactionsverhalten in seiner Bedeutung zu entkräften.

Wie ich mich durch quantitative Versuche überzeigte, reagiren die Tetrabromide der Terpene mit den Phenolen anscheinend ganz analog wie das Polyprentetabromid. Ich habe in dieser Beziehung die Tetrabromide des Dipentens und des Cadiuens auf ihr Verhalten geprüft. Die hierbei auftretenden Farbenerscheinungen sind den bei Anwendung von Polyprentetabromid beobachteten durchaus ähnlich. Die eingehendere Untersuchung der aus letzterem Körper resultirenden Producte behalte ich mir vor, die Anwendung dieser Reaction dagegen auf die Terpene im Allgemeinen gedenke ich nicht zu verfolgen.

¹⁾ Ich möchte an dieser Stelle allen Collegen beim Arbeiten mit Thiophenol grösste Vorsicht empfehlen. Durch zufällige Benetzung der Hände mit verdünnter alkoholischer Thiophenollösung zog ich mir eine schwere, äusserst schmerzhaftige Hautaffection zu, deren Heilung Wochen in Anspruch nahm.

An dieser Stelle möchte ich meinem Assistenten, Hrn. Dr. F. Betteridge, meinen Dank für seine eifrige Unterstützung in den vielfach wiederholten Darstellungen der erwähnten Präparate, sowie in den vielen Dutzenden von Analysen derselben, auszusprechen.

Manchester, Februar 1900. Greengate India Robber and Cable Works.

128. C. Ris: Ueber schwefelhaltige Verbindungen aus *p*-Amidophenol und Oxyazobenzol.

(Eingegangen am 26. Februar.)

Im Folgenden sollen einige Versuche beschrieben werden, welche zu neuen, schwefelhaltigen Körpern geführt haben, die sich als Zwischenverbindungen bei der Bildung von schwarzen Farbstoffen (vom Typus des sogenannter Vidalschwarz)¹⁾ charakterisiren.

Schmilzt man unter geeigneten Bedingungen ein Gemenge von *p*-Amidophenol, Oxyazobenzol und Schwefel, so gelangt man in ziemlich glatter Reaction zu einem farblosen, hochgeschwefelten Körper, dessen Bildung unter lebhafter Ammoniakentwicklung und Abspaltung von Anilin vor sich geht, während sich nur Spuren von Schwefelwasserstoff entwickeln.

Die beste Ausbeute lässt sich erhalten, wenn auf 4 Moleküle *p*-Amidophenol 2 Moleküle Oxyazobenzol und ca. 7 Atome Schwefel verwendet werden; die Einhaltung folgender Vorschrift giebt ein gutes Resultat²⁾.

In einem im Oelbade befindlichen Gefäss, welches ein gutes Rühren gestattet, z. B. einem Porzellanbecher von etwa 700 ccm Inhalt, schmilzt man 44 g *p*-Amidophenol, 40 g Oxyazobenzol und 21 g Schwefel zusammen und erhitzt unter gutem Rühren auf ca. 180–190°. Bei dieser Temperatur tritt eine sehr lebhaft und rasch verlaufende Reaction ein, die sich durch stromweise Ammoniakentwicklung und Auftreten von Anilindämpfen charakterisirt; Schwefelwasserstoff ist dagegen kaum nachweisbar; die Reaction ist innerhalb weniger Stunden beendet.

Die Schmelze wird nun mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, alsdann vom unlöslichen Rückstand abfiltrirt und aus dem Filtrat der neue Körper durch Zusatz von essigsauerm Natrium ausgefällt; der erhaltene, dicke, grünlich-weiße Niederschlag wird abfiltrirt und ausgewaschen. Beim Trocknen färbte er sich dunkel, selbst wenn dieses bei niedriger Temperatur und bei Luftabschluss vorgenommen wird.

¹⁾ Vergl. Deutsches Reichspatent No. 85330.

²⁾ Das Verfahren wurde von J. R. Geigy & Co. zum Patent angemeldet.