

231. R. Ditmar: Ueber das Verhalten des Rohkautschuks gegen concentrirte Salpetersäure.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 3. April 1902.)

C. Harries gab in diesen Berichten 34, 2991 [1901] eine vorläufige Mittheilung über ein Product, welches durch die Einwirkung von salpetriger Säure auf Kautschuk entsteht. Ich habe die Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Kautschuk studirt und gelangte zu einem Körper, der von dem von Harries gefundenen eine bedeutende Differenz im Molekulargewichte aufwies. Nachdem ich Harries Mittheilung davon gemacht und Rücksprache über die Veröffentlichung meines Productes genommen habe, theile ich meine Resultate mit, wobei ich bemerke, dass auch Harries auf diesem Gebiete beschäftigt ist.

14 g fein geschnittener Rohkautschuk wurden in einem $\frac{1}{2}$ Liter-Kolben mit 20 ccm concentrirter Salpetersäure übergossen; es trat so lebhaft Reaction ein, dass hier und da Flammen bei der Einwirkung zu sehen waren, so lange sich noch Luft im Kolben befand. Ein in die Salpetersäure hinabgesenktes Thermometer stieg nach begonnener Reaction auf 96° und hielt sich so lange auf dieser Temperatur, als die Einwirkung währte. Nach dem Erkalten war der Kautschuk bis auf Verunreinigungen und Kohlenstofftheilchen, welche im Rohkautschuk des Handels durch das Drehen im Feuer vorhanden waren, vollständig verschwunden. Die Lösung wurde von dieser Verunreinigung über Glaswolle filtrirt. Das klare, gelbbraune Filtrat wurde mit der 3-fachen Menge Wasser übergossen; dabei schied sich ein körniger, gelbrother Körper aus, welcher abfiltrirt wurde. Dieser Körper, in Essigester gelöst, fällt mit Aether aus. Nachdem er durch wiederholtes Lösen und Fälln gereinigt und gleichmässig gefärbt erschien, wurde er im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Ausbeute an reinem Product betrug 22 pCt.

Dieser gelbe, amorphe Körper sintert bei $142\text{--}143^{\circ}$ und zersetzt sich bald bei höherer Temperatur. In einem Schmelzpunkt-Bestimmungsröhrchen über eine Flamme gebracht, zersetzt er sich plötzlich unter lebhafter Verpuffung. Der Körper ist in Essigester, Benzaldehyd und Nitrobenzol leicht löslich und fällt aus diesen Lösungen mit Aether aus. In Wasser, Chloroform, Petroläther, Alkohol und Benzol ist er unlöslich. In Alkalien löst er sich blutroth auf und fällt aus diesen Lösungen durch Säuren wieder rein gelb aus. Dieser Umstand deutet auf ein säureartiges Product hin. Um die Basicität des Körpers zu bestimmen, nahm ich eine Titration vor. Als Indicator eignet sich

vorzüglich Phenolphthalein. 0.1776 g Substanz wurden in 18.36 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-Natronlauge gelöst und mit 9.74 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-Salzsäure zurücktitrirt. Der Verbrauch an Lauge für die Säure beträgt demnach 8.62 ccm. Für den Körper ergibt sich aus den nachfolgenden Analysen die Formel $C_{10}H_{12}N_2O_6$. Nach diesem dürfte der Körper einbasisch sein, da sich 6.75 ccm Lauge für den einbasischen Körper von der Formel $C_{10}H_{12}N_2O_6$ berechnen.

In Folge starker Explosionsfähigkeit des Productes bieten die Analysen einige Schwierigkeit. Sie gaben folgende Zahlen im Durchschnitt:

$C_{10}H_{12}N_2O_6$.		
Ber. C 46.87,	H 4.68,	N 10.93.
Gef. » 47.22, 46.03, 45.57,	» 5.19, 5.03, 4.45,	» 11.02, 11.85, 11.7.

Die Molekulargewichts-Bestimmungen wurden nach der Beckmann'schen Siedepunktmethode ausgeführt und ergaben Werthe von 250—261, während sich die Formel $C_{10}H_{12}N_2O_6$ auf 256 berechnet. Als Lösungsmittel wurde Essigsäureäthylester verwendet.

Ob das Product in einem Zusammenhange mit einer Dinitroverbindung des Carvacrols oder einem Dinitroproduct der Cuminsäure steht, das werden weitere Untersuchungen lehren, die ich anzustellen gedenke.

Berichtigungen.

- Jahrg. 35, S. 1070, 165 mm v. o. ¹⁾ lies: »Gef. 84.57« statt »Gef. 86.57«.
 » 35, » 1070, 175 » v. o. lies: »(CH₂O₂)« statt »CH₂O₂)«.
 » 35, » 1070, 180 » v. o. lies: »CH:CH.CO.« statt »CH:CO.«.
 » 35, » 1231, 65 und 155 mm v. o. lies: »Dinitrobenzaldehyd« statt »Dinitrobenzylaldehyd«.

¹⁾ Anm. Die Angabe in mm bezeichnet den senkrechten Abstand der zu berichtigenen Zeile von dem Strich unter der Seitenzahl; Näheres vgl. diese Berichte 34, 4817 [1901].