

## 345. C. Harries: Zur Kenntniss der Kautschukarten. III.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 8. Juni 1903.)

In meiner letzten Mittheilung zur Chemie des Parakautschuks habe ich gezeigt, wie man aus gereinigtem Parakautschuk mittels salpetriger Säure einen gelben Körper erhalten kann, welcher die Zusammensetzung  $2(C_{10}H_{15}N_3O_7)$  hat. In der vorliegenden Abhandlung soll nun bewiesen werden, dass man dasselbe Product leicht auch aus anderen Kautschukarten gewinnt.

Mozambique-Kautschuk (*Mohorro*). Das Rohproduct (rothbraune Kugeln) wurde mit Benzol extrahirt und in der früher beim Parakautschuk angegebenen Weise gereinigt<sup>1)</sup>. Die gereinigte Kautschuksubstanz gleicht derjenigen aus Parakautschuk, nur färbt sie sich schneller beim Trocknen braun. Die Nitrosirung in Benzol, dann in Essigester verläuft genau wie früher beim Parakautschuk angegeben wurde<sup>2)</sup>, man erhält denselben Körper vom Zersetzungspunkt 160—161° in der gleichen Ausbeute. Die Analyse der dreimal aus Essigester und absolutem Aether oder Aceton und absolutem Alkohol umgelösten Substanz ergab identische Werthe.

0.2071 g Stbst. (im Vacuum getrocknet): 0.3119 g CO<sub>2</sub>, 0.1010 g H<sub>2</sub>O. —  
0.179 g Stbst.: 22.5 ccm N (21°, 764 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>N<sub>3</sub>O<sub>14</sub>. Ber. C 41.52, H 5.19, N 14.53.

Gef. » 41.07, » 5.42, » 14.39.

Guayrule-Kautschuk (mexikanischer). Als ich diese guten Resultate mit dem Mozambique-Kautschuk, welcher viel weniger rein als der Parakautschuk ist, gewonnen hatte, versuchte ich einen Kautschuk zu erhalten, der so unrein wie möglich war. Ein solches Product hat mir Hr. Dr. Fritz Frank<sup>3)</sup> verschafft. Der Guayrule-Kautschuk, welchen ich empfing, war ein schwarzes, schmieriges Product. Zur Untersuchung wurde er erst im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure möglichst getrocknet, darauf mit Toluol heiss extrahirt, filtrirt und durch Eingiessen in Alkohol ausgefällt. Es wurde so ein bräunliches, klebriges, halbfestes Präparat erhalten, das zunächst im Vacuumexsiccator wieder getrocknet wurde. Zur Nitrosirung wurden ca. 6 g davon in 300 ccm wasserfreiem Benzol gelöst — es wird in dieser Form sehr leicht von Benzol aufgenommen — und mit wohlgetrocknetem Salpetrigsäure-Gas behandelt. Hierbei wurden ca. 13 g festes, gelbes Nitrosit erhalten. Dasselbe wurde darauf in der

1) Diese Berichte 35, 3261 [1902].    2) Diese Berichte 35, 4430 [1902].

3) Mitinhaber des Laboratoriums von Dr. Henriques Nachfolger, Berlin.

üblichen Weise in Essigester gelöst und weiter mit Salpetrigsäure-Gas oxydirt. Aus dem Essigester wurde dann in der angegebenen Weise das »Nitrosit c« isolirt, welches bereits nach zweimaligem Umlösen aus Aceton und Alkohol den Zersetzungspunkt  $160^{\circ}$  wie dasjenige des Parakautschuks anzeigte. Bei der Analyse wurden genau die gleichen Werthe wie bei ungereinigtem Parakautschuk gefunden.

$C_{20}H_{30}N_6O_{14}$ . Ber. C 41.52, H 5.19, N 14.53.

Gef. » 42.76, » 5.49, » 14.08.

Man sieht hieraus, dass man auch in ganz harzigen Kautschukarten mittels der Salpetrigsäuremethode den Kautschukkohlenwasserstoff nachweisen kann.

Weiter habe ich mich mit der Frage beschäftigt, ob bereits die Kautschukmilch, Latex, wie sie aus den Bäumen quillt, einen Kohlenwasserstoff enthält, der das »Nitrosit c« liefert. Durch die Freundlichkeit des Hrn. Dr. Frerichs in Braunschweig erhielt ich einen Latex von *Landolphia Hendelotii*, Westafrika, welcher durch Zusatz einiger Tropfen Ammoniak vor dem Coaguliren bewahrt war. Zum Versuch wurden 20 ccm davon mit 200 ccm absolutem Alkohol versetzt, wodurch 1 g eines ganz guten, zähen Kautschuk-Kohlenwasserstoffs abgetrennt wurde. Derselbe ergab bei der Nitrosirung das gelbe »Nitrosit c«. Es bleibt noch übrig, einen Latex an Ort und Stelle seiner Gewinnung zu untersuchen, da nach C. O. Weber der direct aus den Bäumen quellende Saft durch den Zusatz des Ammoniaks bereits verändert wird.

Schliesslich habe ich noch die kautschukähnlichen Kohlenwasserstoffe aus der Guttapercha und Balata nach meinem Verfahren untersucht. Dieselben geben natürlich ebenfalls die Nitrosite, indessen sind die Resultate der Analyse nicht so zufriedenstellend wie diejenigen der wahren Kautschukarten. Möglicherweise liegt dieses daran, dass der reine Guttapercha- bzw. Balata-Kohlenwasserstoff schneller Sauerstoff aus der Luft absorbiert, wie auch Ramsay<sup>1)</sup> hervorgehoben hat (dieser Sauerstoff muss selbstverständlich die Analysenresultate beeinträchtigen); oder aber die Guttapercha hat ein kleineres Molekül als der Kautschuk und wird gleich weiter zu  $C_{10}$  oder  $C_{15}$  durch die Salpetrigsäure abgebaut. Hierauf deuten die Molekulargewichtsbestimmungen hin.

Die Guttapercha (roh) wurde mit Chloroform extrahirt, die Lösung abgesehen, erwärmt und filtrirt. Aus dem klaren Filtrat schied absoluter Alkohol eine rein weisse, beinahe krystallinisch erstarrende Masse ab. Nach dem Trocknen im Vacuumexsiccator wurden 12 g davon in 1 Liter heissem Benzol gelöst und nochmals mit Alkohol

<sup>1)</sup> Chem. Centralblatt 1903, I 83.

oder Aceton gefällt. Dieses Product wurde dann wieder in Benzol aufgenommen und mit  $N_2O_3$  in der üblichen Weise behandelt. Zuerst scheidet sich ein gummiartiger Körper ab, der dann beim längeren Einleiten fest und in Essigester löslich wird.

Zur Gewinnung eines einheitlichen Präparats wurde dasselbe in Essigester weiter nitrosirt. Der Zersetzungspunkt liegt wieder bei  $160-161^\circ$ , die Eigenschaften sind genau die gleichen wie diejenigen des »Nitrosits«. Eine Analyse ergab zwar noch auf die Formel  $C_{10}H_{15}N_3O_7$  stimmende Werthe, jedoch sind sie nicht so zufriedenstellend wie die der Kautschukpräparate, wenigstens in Anbetracht der Reinheit der angewandten Substanz.

$(C_{10}H_{15}N_3O_7)_2$ . Ber. C 41.52, H 5.19, N 14.53.  
Gef. » 41.13, » 5.43, » 13.97.

Die Molekulargewichtsbestimmung in Aceton nach Landsberger-Riiber ergab die Zahl 375, während  $C_{10}H_{15}N_3O_7$  289, das zweifache Molekül aber 578 beträgt. Es ist dies die erste Unregelmässigkeit, die bisher beobachtet wurde. Es sei noch bemerkt, dass sehr sorgfältig nach Ramsay mit Aceton im Soxhlet-Apparat ausgekochte Guttaperchapräparate keine besseren Resultate lieferten. Allerdings erhielt ich bei Anwendung von 6 g einer solchen Guttapercha 13 g »Nitrosit«, d. i. die theoretische Ausbeute.

Die Balata verhält sich der Guttapercha sehr ähnlich, die Reinigung der rohen Substanz wurde genau wie bei dieser ausgeführt. Die gereinigte Balata gleicht der Guttapercha äusserlich zum Verwechseln, nach den Erfahrungen aber, welche bei ihrer Behandlung mit salpetriger Säure gemacht sind, würde sich ergeben, dass sie viel weniger rein als die Guttapercha ist. Ich erhielt aus 6 g Balata 10.2 g Nitrosit (roh); dasselbe zeigte nach dreimaligem Umlösen aus Essigester und Aether den Zersetzungspunkt von  $155^\circ$ , derselbe wurde kaum durch wiederholtes Umlösen aus Aceton und Alkohol geändert. Die chemischen Eigenschaften sind sonst die gleichen wie bei dem »Nitrosit«.

$(C_{10}H_{15}N_3O_7)_2$ . Ber. C 41.52, H 5.19, N 14.53.  
Gef. » 43.27, » 5.74, » 12.34, 13.67.

Man wird hiernach vielleicht die Guttapercha von der Balata unterscheiden können.

Versuch, die »Nitrositmethode« zur quantitativen Bestimmung von Kautschukpräparaten zu verwerthen.

Die Erfahrung, dass die Kautschukarten mit Salpetrigsäure-Gas meistens quantitativ den Körper  $(C_{10}H_{15}N_3O_7)_2$  liefern, liess in mir den Gedanken aufkommen, dieses Präparat zur quantitativen Bestim-

mung von technischen Kautschukwaaren zu verwenden<sup>1)</sup>. Wie ich gleich voranschicken will, liegt es nicht in meiner Absicht, die Bestimmungsmethode selbst praktisch durchzuarbeiten und zahlreiche Controllanalysen, die nothwendig ausgeführt werden müssen, anzustellen; ich will hier nur die wissenschaftliche Grundlage liefern. Um das Verfahren zu erproben, verschaffte ich mir durch die Güte des Hrn. Dr. Fritz Frank eine technische Kautschukmischung, welche mit Schwefel zur Vulcanisirung, Zinnober und Zinksulfid versetzt, aber noch nicht vulcanisirt war. Dieses Product soll sich nach den bisherigen Methoden ausserordentlich schwierig analysiren lassen. Wie man sehen wird, bereitet dies nach der neuen Methode keine grosse Mühe.

Zur Ausführung der Analyse wurden 4.15 g Substanz mit 150 ccm über Natrium getrocknetem Benzol 3 Tage bei gewöhnlicher Temperatur im geschlossenen Gefäss stehen gelassen, darauf in die aufgequollene Masse  $N_2O_3$  (über  $P_2O_5$  getrocknet) bis zur Sättigung eingeleitet und diese Operation während 2 Tagen etwa 3 Mal wiederholt. Darauf ist die Kautschukmasse zu einer hellrothen, pulvrigen Substanz zerfallen, der Schwefel bleibt vollständig im Benzol gelöst<sup>2)</sup>. Die Menge der ungelösten Substanz wurde so bestimmt, dass sie auf ein gewogenes Filter gebracht und mit Benzol ausgewaschen wurde. Kleine Partikelchen, welche an den Wandungen des Gefässes haften blieben, wurden durch Zurückwägen des Gefässes bestimmt, sind aber so unbedeutend, dass man sie in praxi wohl vernachlässigen kann. Das Filter sammt Niederschlag wurde im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur bis zur Gewichtsconstanz getrocknet; hierbei ergab sich seine Menge zu 6.25 g. Von diesen wurden 6.16 g mit Aceton auf einem gewogenen Filter extrahirt und der Rückstand wieder getrocknet; das Gewicht betrug 3.74 g, also bezogen auf 6.25 g = 3.79 g. Die Differenz 6.25—3.79 beträgt 2.46 g, welche Menge als Nitrosit anwesend war, dies ergibt bei Annahme der Formel  $C_{10}H_{15}N_3O_7$  1.158 g  $C_{10}H_{16}$ , also sind demnach 27.90 pCt. Kautschuk zugegen.

Zu bemerken ist, dass bei dieser Methode das Zinnober unverändert bleibt, das Zinksulfid zu Zinksulfat oxydirt wird. Bei der weiteren Analyse fanden sich 41.60 ZnS und 24.23 HgS.

Zum Vergleich stelle ich die Analysenzahlen, welche nach meiner Methode und nach den bisherigen gewonnen wurden, gegenüber; Hr. Dr. Fritz Frank hatte die Güte, mir dieselben mitzutheilen.

<sup>1)</sup> Vergl. C. O. Weber, Gummizeitung, Jahrg. 1903.

<sup>2)</sup> Nimmt man nur 50 ccm Benzol, so findet sich nachher viel Schwefel beim Kautschuknitrosit.

Meine Analyse:	Analyse von Dr. Fritz Frank:
Kautschuk 27.90 pCt.	28.57 pCt.
ZnS 41.61 »	40.07 »
HgS 24.23 »	23.70 »
S	7.33 »
Wasser } Differenz	Wasser 0.33 »
	100.00 pCt.

Diese Analysen zeigen eine für technische Zwecke genügende Uebereinstimmung. Die Differenzen erklären sich wahrscheinlich aus der ungleichartigen technischen Mischung.

Zu bemerken ist noch, dass man das Nitrosit, welches mit Aceton gelöst ist, durch absoluten Aether ausfällen kann; jedoch ist diese Fällung nicht quantitativ, und man darf aus der Menge des wiedergewonnenen Nitrosits nicht auf die ursprünglich vorhandene Kautschukmenge Rückschlüsse ziehen.

Vielleicht kann die angegebene Methode in der geschickten Hand eines technischen Analytikers zu einem wirklich brauchbaren Verfahren der Analyse von Kautschukwaren ausgearbeitet werden.

Hrn. Dr. Arthur Bibergeil danke ich herzlichst für seine geschickte Unterstützung.

### 346. Carl Bülow und Herm. Wagner: Ueber die 2-Phenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol]-4-carbonsäure und das aus ihr entstehende $\alpha$ -Lacton.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 11. Juni 1903.)

Während bei den früheren Versuchen zur Darstellung von Benzopyranolen aus geeigneten Phenolen und 1.3-Diketonen von Letzteren nur solche zur Anwendung gelangten, in denen die den Ketogruppen benachbarten, endständigen Glieder der Kette Methyl, Phenyl oder Benzyl waren, berichten wir heute über die entsprechende Condensation der 1.3-Diketo-4-carbonsäuren und ihrer Ester. Diese Untersuchung hat, wie wir vorausschicken wollen, zu einigen besonders interessanten Ergebnissen geführt, betreffend die Chinonnatur der neuen Benzopyranolcarbonsäureabkömmlinge und die Ueberführung dieser in  $\alpha$ -Lactone.

Durch die schönen Claisen'schen Arbeiten sind die Benzoylbrenztraubensäure,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot COOH$ , und ihr Aethyl-ester leicht zugängliche Körper geworden. Legt man sie unter dem