

2. Extraction mit alkoholischem Natron: Das wie vorstehend mit Aceton extrahirte, im Leuchtgasstrom getrocknete Muster wog 2.009 g. Es verlor bei der Behandlung mit alkoholischem Natron 0.531 g an Gewicht, was, auf die ursprüngliche Substanzmenge berechnet, einem Verlust von 23.06 pCt. (Factis) gleichkommt.

3. Behandlung mit Stickstoffdioxyd: Das von Factis befreite Muster wurde in der angegebenen Weise mit Stickstoffdioxyd behandelt. Es wurden erhalten 0.164 g = 7.12 pCt. Sb_2S_5 und aus der Acetonlösung 2.174 g des Stickstoffdioxyd-Additionsproducte. In Letzterem wurden ermittelt 0.016 g Schwefel und 0.012 g Chlor. Die Summe dieser Beiden = 0.028 g muss also von dem Gewicht des Additionsproductes in Abzug gebracht werden. Wir erhalten so $2.174 - 0.028 = 2.146$ g reines Kautschukadditionsproduct und hieraus berechnet sich die in dem Muster enthaltene Menge von Reinkautschuk zu 1.280 g = 55.66 pCt. Die in dem Additionsproduct gefundenen Mengen von Schwefel und Chlor ergeben 0.69 bezw. 0.52 pCt. dieser Bestandtheile, auf das ursprüngliche Gewicht des Musters berechnet.

Reinkautschuk	55.66 pCt.
Vulcanisationschlor	0.52 »
Vulcanisationschwefel	0.69 »
Acetonextract	12.81 »
Factis	23.06 »
Antimonpentasulfid	7.12 »
Verlust	0.14 »

Der Vulcanisationscoëfficient dieses Musters berechnet sich zu 2.17 pCt. Für fabricatorische Zwecke ist es natürlich erforderlich, den Acetonextract weiter zu charakterisiren. In demselben enthaltener freier Schwefel entstammt dem technischen Antimonpentasulfid und ist daher auch technisch diesem anzurechnen. Ebenso ist ein erheblicher Theil der öligen Bestandtheile des Acetonextractes den Factis, als diesen entstammend, anzurechnen. Dies ist jedoch ein Punkt, dessen Discussion ausserhalb des Rahmens meiner heutigen Mittheilung liegt.

Crumpsall, Manchester, 31. Juli 1903.

535. Carl Otto Weber: Zur Chemie des Kautschuks. III.

(Eingegangen am 8. August 1903.)

Kautschuk ist ein in seinen physikalischen Eigenschaften so merkwürdiges Product, dass ich schon seit Jahren dessen Präexistenz in der Kautschukmilch stark bezweifelte. Leider ist die Verschiffung dieser Milch in unsere Breitengrade so gut wie unmöglich, da stets Gährung und Coagulation eintritt. Es kommt ja wohl ausnahmsweise einmal vor, dass eine Flasche mit noch flüssigem Inhalt anlangt, je-

doch ist die Kautschukmilch so ausserordentlich leicht veränderlich, dass man nie sicher ist, in wie weit dieselbe dann noch das normale Product darstellt. Allerdings lässt sich die Milch vieler Kautschukbäume durch Zusatz von starkem Ammoniak präserviren, aber es ist doch auch in diesem Falle kaum rathsam, die bei der Untersuchung derartiger Milch gewonnenen Resultate als für die normale Kautschukmilch geltend zu betrachten. Aus diesem Grunde dürfte es interessant sein, wenn ich im Nachstehenden über einige mit der Milch von *Castilloa elastica* an Ort und Stelle angestellte Versuche berichte.

Wie bekannt ist die von den verschiedenen Kautschukpflanzen gelieferte Milch von sehr verschiedener Consistenz. Die der *Castilloa elastica* ist zumeist fast rahmartig. Beim Verdünnen mit Wasser ist auch nach anhaltendem, kräftigem Schütteln eine homogene, milchartige Emulsion nicht erhältlich, sondern es bleibt stets eine grosse Zahl kleiner, knötchenartiger Aggregate, etwa von der Grösse eines Stecknadelknopfes, bestehen. Wie sich bei der mikroskopischen Untersuchung einer derartig verdünnten Milch zeigt, scheint der Grund der genannten Erscheinung in dem Umstand zu liegen, dass die in der Milch suspendirten Kautschukkügelchen fast nie getrennt vorkommen, sondern stets in Gruppen zusammenhängen oder kettenartige Gebilde nach Art der Streptococcen bilden. Ganz auffallend ist nun die Thatsache, dass beim Erhitzen der mit Wasser verdünnten Milch eine vollkommen homogene, durchaus knötchenfreie und von thierischer Milch nicht zu unterscheidende Flüssigkeit gewonnen wird. Das Merkwürdige dieser Thatsache liegt in dem Umstande, dass Erhitzen zum Sieden ein fast für alle Arten von Kautschukmilch anwendbares, obgleich nicht empfehlenswerthes Coagulationsverfahren ist, was sich natürlich aus dem Umstand erklärt, dass die Kautschukmilch fast aller Kautschukbäume nicht unbedeutende Mengen von Eiweisskörpern enthält. Dies ist thatsächlich auch für die Milch der *Castilloa* gültig, in der es mir gelang etwa 7 pCt. derselben nachzuweisen. Trotzdem tritt beim Kochen der frischen, von Kautschuk durch Centrifugiren befreiten wässrigen Flüssigkeit der Milch erst nach längerer Zeit eine immer nur sehr theilweise Ausfällung der Eiweisskörper ein. Durch Zusatz einiger Tropfen Essigsäure entsteht jedoch dann sofort ein voluminöser Niederschlag in grosser Menge. Bemerkenswerth ist, dass beim Stehen der wässrigen Flüssigkeit, natürlich auch der gesammten Kautschukmilch, dieselbe sich rasch gelbbraun färbt und schon nach einigen Stunden schwarzbraun und völlig undurchsichtig wird. Die hierbei vor sich gehende Veränderung ist nun aber auch an dem Verhalten der Milch bezw. der wässrigen Flüssigkeit zu bemerken, indem sich aus beiden nunmehr beim Erhitzen zum Sieden das ganze Eiweiss (bei der Kautschukmilch unter gleichzeitiger Coagulation des Kaut-

schuks) vollständig abscheidet. Ich vermuthete, dass diese Verfärbung durch eine in der Milch enthaltene Oxydase bewirkt wird, da die frische Milch auf Jod-Stärkepapier eine höchst intensive Bläuung hervorruft. Diese Verfärbung verwandelt die unverdünnte Milch rasch in eine fast theerartig aussehende, schwarze Masse und ist fast ausschliesslich für die scheussliche Farbe des Castilloakautschuks des Handels verantwortlich.

Ganz allgemein findet sich in der Kautschukliteratur die Angabe, dass die Kautschukmilch Tannin enthält, es ist mir aber nicht gelungen, festzustellen, von wem diese Angabe zuerst gemacht wurde. Dieselbe kann unmöglich richtig sein, in Anbetracht der Thatsache, dass die Milch aller mir bekannten Kautschuksorten mehr oder minder erhebliche Mengen von Eiweisskörpern enthält, die alle durch Tannin gefällt werden. Ein Versuch zeigte denn auch sofort, dass auf Zusatz verdünnter Tanninlösung zu der Castilloamilch momentan vollständige Coagulation eintritt. Die erwähnte Angabe scheint auf einer oberflächlichen Beobachtung zu beruhen, indem die Kautschukmilch auf Zusatz von Eisensalzen sich intensiv dunkelgrün färbt, wie etwa die eisen-grünenden Gerbstoffe. Wird diese Reaction in der kautschukfreien, wässrigen Flüssigkeit ausgeführt, so entsteht eine voluminöse, grünschwarze Fällung. Die Idee, dass hier ein Glykosid vorliegt, war sehr naheliegend. Das Glykosid in krystallisirter Form zu isoliren, gelang mir nicht, dasselbe wurde stets als eine hellgelbe, spröde und amorphe Masse erhalten, welche in ausgesprochenstem Maasse die erwähnte Eisenreaction giebt und bei der Säurespaltung eine reichliche Menge eines in hexagonalen Prismen krystallisirenden Körpers und einer in feinen Nadeln krystallisirenden, in Wasser unlöslichen Substanz liefert. Der erste Körper erwies sich bei genauerer Untersuchung als mit Dambonit (Dimethyl-*i*-Inosit) identisch. Er schmilzt scharf bei 195.5° uncorr. und sublimirt bei etwas über 200°. Die Identität des zweiten, in feinen Nadeln krystallisirenden Körpers konnte ich noch nicht mit Sicherheit feststellen, derselbe ist höchst wahrscheinlich ein dem Aesculetin nahe verwandtes Cumaronderivat.

Die allgemeinen Reactionen der Milch von *Castilloa elastica* sind wie folgt:

Aethyl- und Methyl-Alkohol: sofortige vollständige Coagulation.

Aceton: ziemlich rasche Coagulation.

Formaldehyd: keine Fällung, auch nicht beim Erhitzen zum Sieden.

Ameisensäure: im Ueberschuss keine Coagulation, sofortige Coagulation bei Zusatz minimaler Menge.

Essigsäure: wie bei Ameisensäure, wirkt aber energischer.

Mineralsäure: wie Essigsäure.

Ammoniak: in geringer Menge bewirkt intensiv gelbgrüne Färbung und Coagulation, bei Ueberschuss bleibt Letztere aus.

Aetznatron: wie Ammoniak, noch intensivere Färbung.

Eisenchlorid: tief dunkelgrüne Färbung und Coagulation.

Tannin: sofortige Coagulation, farblos.

Ferrocyanwasserstoffsäure: sofortige Coagulation.

In genau derselben Weise wie die beiden letztgenannten Agentien wirken ausnahmslos alle die bekannten Eiweiss- bzw. Alkaloid-Fällungsmittel, und es besteht daher nicht der geringste Zweifel, dass die sogenannte Coagulation des Kautschuks lediglich in der Coagulation des in der Milch vorhandenen Eiweisses besteht, worauf sodann das sich ausscheidende Eiweiss die in der Milch suspendirten Kautschuk-Kügelchen mechanisch mit niederreisst. Durch Centrifugiren von der wässrigen Eiweisslösung getrennter Kautschuk bildet eine dicke, rahmartige Masse, die coalescirbar, aber nicht coagulirbar ist.

Bei Untersuchung der Kautschukmilch unter dem Mikroskop zeigte sich nun die interessante Thatsache, dass die in derselben schwebenden Kügelchen von einer äusserst dünnen Eiweisshülle umgeben sind, dass diese Hülle aber nicht Kautschuk, wie wir denselben kennen, sondern eine öltartige, flüssige Substanz einschliesst, eine Erscheinung, auf die schon Axel Preyer hingewiesen hat. Von vorn herein hielt ich es unwahrscheinlich, dass Kautschuk als solcher unter den in der Kautschukmilch vorhandenen, physikalischen und chemischen Bedingungen in den tropfbar flüssigen Zustand sollte übergehen können. Daher erschien es mir von hohem wissenschaftlichem und mindestens eben so grossem technischem Interesse, diesen Punkt experimentell zu entscheiden.

Als am ehesten ausführbar erschien mir die Ausschüttelung der Milch mit Aether. Entgegen den vielfachen Angaben über die Löslichkeit des Kautschuks sei hier ausdrücklich constatirt, dass Aether keine Spur von Kautschuk zu lösen vermag; sind daher die in der Kautschukmilch schwebenden Kügelchen Kautschuk, so sollte die Ausschüttelung derselben mit Aether resultatlos verlaufen. Bestand jedoch der flüssige Inhalt dieser Kügelchen aus einer Substanz, die, etwa durch Polymerisation, Kautschuk bildet und die daher in ihrer Natur dann den olefinischen Terpenen nahe stehen musste, so war zu erwarten, dass dieselbe in Aether leicht löslich ist und sich daher aus der Milch ausschüttele lässt. Zur Ausführung des Versuches wurde ein Liter der Milch in einem grossen Scheidetrichter mit Aether ausgeschüttelt, eine Arbeit, die bei einer Lufttemperatur von 34^o allerdings ihre unangenehme Seite hat. Zu meiner freudigen Ueberraschung zeigte sich, dass die Ausschüttelung in wenigen Secunden absolut vollständig war. Der Aether schied sich rasch und vollständig über

der nunmehr ganz wasserhellen, wässrigen Flüssigkeit ab. Letztere wurde abfliessen gelassen, die völlig klare ätherische Lösung über Natriumsulfat 24 Stunden im Dunkeln behufs Trocknung stehen gelassen und endlich durch ein trocknes Faltenfilter filtrirt. Auf diese Weise wurde eine wasserhelle, ätherische Lösung erhalten, die sehr dünnflüssig war und beim Verdunsten 28 pCt. eines dicken, öligen Rückstandes hinterliess, der, besonders unter dem Einfluss des Lichtes, sehr rasch zäher und schon nach kaum zwei Stunden vollkommen fest wurde. Nunmehr zeigte er alle Eigenschaften des Kautschuks und erwies sich in dieser Form in Aether als absolut unlöslich; dagegen konnte er gerade wie Kautschuk mit Benzol in Lösung gebracht werden. In Anbetracht dieser Beobachtungen und in Berücksichtigung der Thatsache, dass schon 20-procentige Kautschuklösungen halb feste Gallerten sind, kann kein Zweifel herrschen, dass die wie oben angegeben erhaltene, ätherische Lösung keinen Kautschuk enthält. Es gelang mir in folgenden Versuchen bis zu 43-procentige Lösungen dieser Art zu erhalten, die vollkommen dünnflüssig und leicht filtrirbar waren.

Im Dunkeln an einem möglichst kühlen Ort aufbewahrt, halten sich diese Lösungen anscheinend völlig unverändert während mehrerer Wochen, doch scheint die Haltbarkeit derselben sehr von der Abwesenheit von Feuchtigkeit in dem Aether abzuhängen. Im längsten Falle halten sich die Lösungen während ungefähr 5 Wochen. Sobald dieselben erst anfangen, dickflüssig zu werden, schreitet diese Veränderung sehr schnell weiter, und schon nach 2 Tagen ist der Inhalt der Flasche dann in eine fast wasserklare Gallerte von ausserordentlicher Festigkeit und Zähigkeit verwandelt. Setzt man nach dem Sprengen der Flasche diese Gallerte an einem kühlen¹⁾ Orte der Luft aus, so verdunstet der Aether allmählich, und nach einigen Tagen erhält man so eine glasige, fast durchsichtige Masse, die in hervorragendem Grade alle Eigenschaften eines guten Kautschuks besitzt.

Durch Erhitzen der ätherischen Lösung zum Sieden am Rückflusskühler scheint es nicht möglich zu sein, die Polymerisation, denn um eine solche handelt es sich hier offenbar, des in dem Aether gelösten Oeles zu Kautschuk zu bewirken. Es mag dies wohl mit dem sehr niedrigen Siedepunkt des Aethers im Zusammenhang stehen, und andererseits konnte ich diese Operation nur während ungefähr 6 Stunden fortsetzen, da das zur Verfügung stehende Kühlwasser nie unter 23° zu erhalten war und daher die grossen Verluste an Aether, trotz häufigen Nachfüllens, der Operation bald ein Ziel setzten.

¹⁾ Die Temperatur des kühlssten, mir zur Verfügung stehenden Ortes betrug 19°.

Wird einer frischen ätherischen Lösung eine Spur von Salzsäure haltendem Aether oder Ameisensäure zugesetzt, so tritt schon nach wenigen Secunden lebhaftes Sieden des Aethers ein, das rasch in ein explosionsartiges Aufkochen übergeht, wobei die ganze Masse zu einem mächtig aufgetriebenen, schwammartigen Gebilde erstarrt, das im Moment des Erstarrens eine Temperatur von 61° aufweist. Da die Hohlräume dieses Schwammes mit Aetherdampf gefüllt sind, so fällt derselbe beim Abkühlen natürlich rasch zu einer mehr oder weniger gleichförmigen Masse zusammen, die nach dem vollständigen Verschwinden des Aethers völlig identisch mit dem durch allmähliche Polymerisation entstandenen Product befunden wurde und die ebenfalls einen sehr hochklassigen Kautschuk darstellt.

Bei der Extraction des auf diese Weise gewonnenen Kautschuks mit Aceton wurden etwa 3 pCt. einer harzartigen Masse erhalten, die sich vor dem aus dem Castilloa-Kautschuk des Handels erhältlichen Harz nur durch ihre fast vollständige Farblosigkeit auszeichnete, die also zweifelsohne einfach zusammen mit der öligen Muttersubstanz des Kautschuks aus der Kautschukmilch ausgeschüttelt worden war und schwerlich als ein Nebenproduct der Polymerisation dieser Substanz zu Kautschuk betrachtet werden kann. Die Analyse des mit Aceton extrahirten Kautschuks ergab C 87.89. H 11.80¹⁾. Es unterliegt also keinem Zweifel, dass die auf die angegebene Art erhaltenen Producte einen ausserordentlich reinen Kautschuk darstellen. Damit erscheint mir erwiesen, dass Kautschuk als solcher nicht in der Kautschukmilch präexistirt, sondern aus einer in Letzterer emulgirten Substanz von der Consistenz eines dünnen Oeles durch Polymerisation entsteht.

Auf welche Weise die verschiedenen, von den Eingeborenen bei der Kautschukgewinnung angewandten Verfahren der »Coagulation« zur Polymerisation des Kautschuks führen, ist hiermit noch nicht erklärt. Beim Räuchern des Parakautschuks dürfte die Polymerisation wahrscheinlich durch die in dem Rauch enthaltene Essigsäure und pbenolartigen Körper bewirkt werden, und dieselbe Erklärung wird auch wohl für alle die Coagulationsverfahren anzunehmen sein, bei denen die Anwendung saurer Pflanzensäfte (wie Bossanga) eine Rolle spielt. Ich habe jedoch bereits oben erwähnt, dass die mikroskopische Untersuchung der Kautschukmilch zeigt, dass jedes der in ihr suspendirten Oelkügelchen von einer dünnen Eiweisschülle umgeben ist.

¹⁾ Zur Analyse, die hier ausgeführt wurde, diente ein Substanzmuster, das sofort nach der Polymerisation mit Aceton extrahirt, im Wasserstoffstrom getrocknet und darauf, in ein Glasrohr eingeschmolzen, nach Europa gebracht wurde.

Wird dieselbe durch einseitigen Druck auf das Deckglas gesprengt, so tritt die Flüssigkeit aus und erleidet sodann rasch Coagulation, das heisst in diesem Falle Polymerisation. Es möchte also hiernach scheinen, dass die fragliche Polymerisation schon durch Druck oder Reibung eintritt. Es deutet darauf auch der Umstand hin, dass durch 24-stündiges Stehenlassen der mit etwa dem 5-fachen Volumen Wasser verdünnten Castilloamilch die in derselben enthaltenden Oelkügelchen sich als ein dicker Rahm auf der Oberfläche abscheiden, sodass die darunter stehende wässrige Flüssigkeit leicht und vollständig abgezogen werden kann. Die hinterbleibende Masse ist zähflüssig und wird schon durch kurzes Kneten oder Rühren fest genug, um auf einem der in der Kautschukindustrie als Waschmaschinen bekannten Walzenpaare in einem Strom Wasser weiter bearbeitet zu werden. Zunächst passirt die wie vorstehend beschrieben erhaltene Kautschukmasse durch die Walzen, etwa wie gewöhnlicher Brotteig dies thun würde, das heisst, ohne den quetschenden und reissenden Walzen den geringsten Widerstand zu bieten. Das ausgewalzte Blatt ist ohne jede Festigkeit und muss mit der flachen Hand von den Walzen abgenommen werden, da es bei Unterstützung mit nur einem Finger schon unter seinem eigenen Gewicht durchreiss. Wird mit dieser Walzoperation jedoch kurze Zeit fortgefahren, so tritt plötzlich ein Punkt ein, bei dem die Walzen mit einem hörbaren Knack ihre Lager gegen die Stellschrauben der Maschine drücken und im selben Moment fängt das durch die Walzen gehende Kautschukblatt an, das für durch die Waschmaschine gehenden Kautschuk so sehr charakteristische, zischende und knirschende Geräusch hören zu lassen. Es zeigt sich gleichzeitig, dass der nunmehr aus den Walzen kommende Kautschuk sich erheblich erwärmt hat und ferner auch die denselben auszeichnende Festigkeit und Zähigkeit gewonnen hat. Es ist also ganz offenbar, dass bei dieser Behandlung die Polymerisation auf den Waschwalzen, also unter dem Einfluss rein mechanischer Behandlung, erfolgte.

Der ausserordentlich interessanten Frage nach der Natur der in der Kautschukmilch enthaltenen, öligen Muttersubstanz des Kautschuks konnte ich mit den mir an Ort und Stelle zu Gebote stehenden Hilfsmitteln und den an sich schon sehr bedeutenden Schwierigkeiten des chemischen Arbeitens in tropischen Klimaten, ohne dass Eis zugänglich war, leider nicht näher treten. Seitdem auf meine Veranlassung angestellte Versuche haben jedoch ergeben, dass sich die mit Wasser verdünnte Milch der Castilloa pasteurisiren lässt, sodass ich hoffe, in kurzer Zeit im Besitz des für den genannten Zweck erforderlichen Rohmaterials zu kommen. Aller Wahrscheinlichkeit liegt hier ein Kohlenwasserstoff und zwar vermuthlich eines der möglichen olefinischen Diterpene $C_{20}H_{32}$ vor, doch bezweifle ich sehr stark, dass das-

selbe sich, wie Harries¹⁾ vermuthet, mit dem von ihm aus Myrcen erhaltenen Dimyrcen identisch erweisen wird, da die Tendenz des Letzteren, durch Polymerisation in einen festen Kohlenwasserstoff von der Natur des Kautschuks überzugehen, offenbar sehr gering ist.

Crumpsall, Manchester, den 31. Juli 1903.

536. Otto Stillich: Ueber die Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure auf Nitro-amido-benzyl-*p*-Nitranilin.

[Aus dem I. chemischen Universitätslaboratorium zu Berlin.]

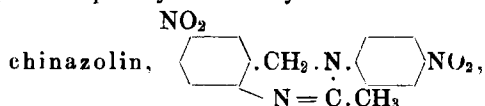
(Eingegangen am 15. August 1903.)

In einer früheren Arbeit²⁾ wurde in Gemeinschaft mit J. Meyer die Einwirkung von Formaldehyd auf *p*-Nitranilin in saurer Lösung beschrieben. Wir hatten damals gefunden, dass sich im wesentlichen das 5-Nitro-2-amidobenzyl-*p*-Nitranilin resp. Derivate desselben bilden.

Einen experimentellen Beweis, dass wirklich die Methylengruppe in die *o*-Stellung zur Amidogruppe getreten war, konnten wir damals nicht erbringen.

Ich habe mich inzwischen mit dem Nitro-amido-benzyl-*p*-Nitranilin beschäftigt, und es ist mir gelungen, dasselbe nach einer neuen, höchst bequemen Methode in ein

3-(*N*)-*p*-Nitrophenyl-2-methyl-6-nitro-3.4-dihydro-



überzuführen.

Bringt man das Nitro-amido-benzyl-*p*-Nitranilin mit Essigsäureanhydrid und sehr wenig concentrirter Schwefelsäure zusammen, so bildet sich beim Aufkochen eine salzartige Verbindung, welche bei 214° unter Zersetzung schmilzt.

Nimmt man concentrirte Schwefelsäure in bedeutend grösserer Quantität, so erhält man einen Körper, welcher sich bei ca. 268° zersetzt.

Beide Verbindungen haben genau die gleiche Zusammensetzung, ferner geht die niedriger schmelzende sehr leicht beim Kochen mit Eisessig oder Essigsäureanhydrid in die höher schmelzende über; sie documentiren sich als Salze ein und derselben Base, nämlich des be-

¹⁾ Diese Berichte 35, 3259 [1902].

²⁾ Diese Berichte 35, 739 [1902].