

0.1517 g Sbst.: 0.4852 g CO_2 , 0.0967 g H_2O .

$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}$. Ber. C 87.50, H 6.94.

Gef. » 87.23, » 7.08.

Um das Carbinol zum Kohlenwasserstoff zu reduciren, habe ich es mit Eisessig und etwa 1 Theil Zinkstaub so lange erhitzt, bis die anfänglich verfärbte Lösung wieder farblos geworden war. Nach dem Filtriren wurde die Lösung mit Wasser ausgefällt, der ausgeschiedene Kohlenwasserstoff in Aether aufgenommen und nach dem Waschen, Trocknen und Verdampfen des Aethers im Vacuum destillirt. Das Destillat krystallisirte beim Impfen mit den aus Benzaldehyd und Toluol gewonnenen Krystallen. Die Identität beider Kohlenwasserstoffe wurde nach der weiteren Reinigung durch eine Mischprobe nachgewiesen.

9. C. Harries: Zur Kenntniss der Kautschukarten. Ueber den Weber'schen Dinitro-kautschuk.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 14. December 1904.)

Vor zwei Jahren hat C. O. Weber in diesen Berichten¹⁾ über ein Product, welches aus Kautschukarten bei der Behandlung mit wohltrocknetem Untersalpetersäure-Gas entsteht, Mittheilung gemacht. Er schildert es als ein gelbes, in Essigester und Aceton spielend lösliches, zerreibliches Pulver, welches nach der Analyse genau die Zusammensetzung $\text{C}_{10}\text{H}_{16}(\text{NO}_2)_2$ zeigt, also durch Anlagerung der Elemente der Untersalpetersäure an das Theilmolekül $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ des Kautschuks entstanden ist. Später hat Weber²⁾ dann die Verwendung dieses Nitrosats zur quantitativen Bestimmung des Kautschuks selbst empfohlen. Da die Methode von manchen Chemikern angenommen zu sein scheint, ist es an der Zeit, darauf aufmerksam zu machen, dass ich bei der Nachprüfung der Weber'schen Angaben zu Resultaten gelangt bin, die nicht unerheblich von den seinigen abweichen. Bei meinen ziemlich umfangreichen Untersuchungen über die Einwirkung der Untersalpetersäure auf Parakautschuk hat sich niemals ein Dinitroproduct oder Nitrosat desselben von der von Weber angenommenen Zusammensetzung auffinden lassen. Die Zusammensetzung des nach Weber dargestellten Productes nähert sich vielmehr derjenigen des

¹⁾ Diese Berichte 35, 1947 [1902].

²⁾ Diese Berichte 36, 3108 [1903], vergl. auch Gummizeitung 1903.

von mir entdeckten, löslichen Nitrosits¹⁾ ($C_{10}H_{15}N_3O_7$)₂, mit dessen Eigenschaften es auch übereinstimmt. Hierauf hat schon Fendler²⁾ aufmerksam gemacht, der auf ganz anderem Wege zu dieser Erkenntniss gelangt ist. Daraus folgt, dass die von Weber gezogenen Schlussfolgerungen für die Verwerthbarkeit des sogenannten Dinitroproductes zur Analyse des Kautschuks, wenigstens mit dem von ihm gegebenen Schlüssel zur Berechnung, mit Vorsicht aufzunehmen sind.

Experimentelles.

Zuerst wurde bei der Darstellung des Stickstoffdioxydderivates des Parakautschuk mit peinlichster Sorgfalt nach der Vorschrift von Weber verfahren. Das entstandene Product zeigte genau die Eigenschaften, Löslichkeiten, Zersetzungspunkt, wie angegeben. Bei der Analyse ergaben sich aber folgende Zahlen, die von den Weber'schen stark differiren, z. B.

$C_{10}H_{16}N_2O_4$.	Ber. C 52.6,	H 7.0,	N 12.71.
	Gef. » 45.48, 44.00,	» 5.65, 5.77,	» 12.89, 14.39,
	40.21,	5.68,	14.47.

So oft auch die Darstellung wiederholt worden ist, immer ergaben sich insofern ähnliche Resultate, als die Analysenbefunde sich weit von den für die Formel $C_{10}H_{16}N_2O_4$ berechneten Werthen entfernten.

Dadurch wurde ich veranlasst, das Verhalten des Stickstoffdioxyds gegen gereinigten Parakautschuk systematisch zu untersuchen und besonders zu prüfen, welche Wirkungen die Zeit ausübe, während der das Stickstoffdioxyd mit dem aus der Kautschuklösung abgeschiedenen Körper in Berührung war. Hierbei hat sich gezeigt, dass letzterer Punkt von grösster Wichtigkeit ist. Wenn man nämlich den Niederschlag, welcher sich beim Einleiten von Stickstoffdioxyd in Kautschuklösung bildet, sofort abfiltrirt, so bemerkt man, dass derselbe ganz andere Eigenschaften besitzt, als von Weber angegeben wurden. Das Product ist nach dem Trocknen ebenfalls ein goldgelbes, sandiges Pulver, welches sich schon bei 90° zu zersetzen beginnt. Dasselbe ist aber dadurch charakterisirt, dass es fast ganz unlöslich in Essigester, Aceton, Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol ist; indessen wird es von Nitrobenzol, Anilin, Pyridin und Chinolin beim schwachen Erwärmen aufgenommen. Nach dem Waschen mit Essigester, wobei nur Spuren in Lösung gehen, und dem Trocknen im Vacuum-exsiccator wurden schwankende Werthe erhalten; dieselben deuten darauf hin, dass in diesem Product noch am ehesten ein normaler

¹⁾ Diese Berichte 34, 2991 [1901]; 35, 3256, 4229 [1902]; 36, 1937 [1903].

²⁾ Berichte d. Deutsch. pharm. Gesellschaft 15, 31 [1904].

Dinitrrokörper oder ein Nitrosat vorliege. Die beste Analyse sei angegeben.

0.1353 g Sbst.: 0.2547 g CO₂, 0.0760 g H₂O. — 0.1528 g Sbst.: 15.2 ccm N (11°, 759.50 mm).

C₁₀H₁₆(NO₂)₂. Ber. C 52.6, H 7.0, N 12.71.
Gef. » 49.5, » 6.3, » 11.84.

Lässt man nach dem Einleiten des Stickstoffdioxyds die Reaktionsmasse nur eine halbe Stunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so bemerkt man, dass das ausgefallene, gelbe Product bereits zur Hälfte in Essigester leicht löslich ist. Nach einstündigem Stehen wird es vollständig von Essigester und Aceton, wenigstens nach schwachem Erwärmen, aufgenommen, und besitzt dann alle von Weber angegebenen Eigenschaften, nur die Zusammensetzung nicht.

Dieses Verhalten des Parakautschuks gegen Stickstoffdioxyd steht vollständig in Analogie mit dem der salpetrigen Säure, welches ich früher beschrieben habe. Hier entsteht ebenfalls zuerst ein gänzlich unlösliches Product, welches beim längeren Stehen in Berührung mit salpetriger Säure in die lösliche Form [Nitrosit c der Formel (C₁₀H₁₅N₃O₇)₂] übergeht.

Ich bin dann weiter gegangen und habe geprüft, ob es möglich wäre, durch andauernde Behandlung mit Stickstoffdioxyd den Kautschuk in ein Product von constanter Zusammensetzung überzuführen, wie es bei der salpetrigen Säure gelungen ist.

Daher wurde die Fällung in Benzol mit einem Ueberschuss von Stickstoffdioxyd 20 Stunden sich selbst überlassen. Das nach dieser Zeit erhaltene Product unterschied sich äusserlich kaum von dem Weber'schen Nitrosat. Es zeigte dieselben Löslichkeitsverhältnisse, nur der Zersetzungspunkt war wesentlich in die Höhe gerückt. Nach dem Umlösen in Aceton und Fällern mit Benzol gelang es, denselben sogar in einem Falle bis auf 157—160° hinaufzutreiben; das ist derselbe Zersetzungspunkt, den ich für das »Nitrosit c« angegeben habe. Die Eigenschaften und die Zusammensetzung sind sehr ähnlich.

I. 0.1463 g Sbst.: 0.2270 g CO₂, 0.0882 g H₂O. — 0.1391 g Sbst.: 16.8 ccm N (10°, 752.9 mm).

II. 0.1532 g Sbst.: 0.2394 g CO₂, 0.0795 g H₂O. — 0.1549 g Sbst.: 19.7 ccm N (20°, 758.5 mm).

C₁₀H₁₅N₃O₇. Ber. C 41.52, H 5.19, N 14.53.
I. Gef. » 42.32, » 6.74, » 14.32.
II. » » 42.61, » 5.80, » 14.51.

Es ist daher wahrscheinlich, dass bei längerer Behandlung des Kautschuks mit Stickstoffdioxyd dieselben Producte, wie bei derjenigen

mit der sogenannten rohen salpetrigen Säure, entstehen; es ist jedoch darauf hinzuweisen, dass es bisher viel schwieriger erscheint, constant zusammengesetzte Producte mit Stickstoffdioxid, als mit der salpetrigen Säure, zu erhalten.

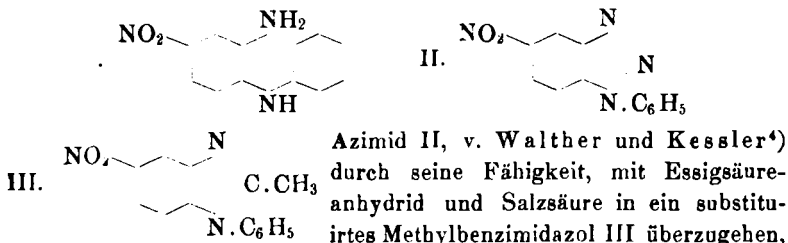
Den HHrn. Dr. phil. Reuter und Dr. phil. Weil, welche mich bei dieser Untersuchung unterstützten, danke ich herzlich.

10. Arnold Reissert und G. Goll: Ueber einige aus 2-Amido-4-nitro-diphenylamin erhaltliche Chinoxalin- und Benzimidazol-Verbindungen¹⁾.

[Aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium zu Marburg.]

(Eingegangen am 12. December 1904.)

Die partielle Reduction des im Jahre 1870 von Clemm²⁾ durch Condensation von 2,4-Dinitrobrombenzol mit Anilin hergestellten 2,4-Dinitrodiphenylamins wurde zuerst im Jahre 1895 von Nietzki und Almenräder³⁾ ausgeführt. Das auf diese Weise erhaltene Amido-nitro-diphenylamin besitzt die Constitution I, wie Nietzki und Almenräder durch die Ueberführung des Nitroamidokörpers in das entsprechende



bewiesen.

Wir wählten dieses Amido-nitro-diphenylamin als Ausgangsmaterial zur Darstellung einer Reihe von neuen Verbindungen der Chinoxalinreihe und erhielten dabei auch einige Vertreter der Benzimidazolgruppe, welche bisher nicht dargestellt wurden.

¹⁾ Auszug aus der Dissertation von Georg Goll, Marburg 1904.

²⁾ Clemm, Journ. für prakt. Chem. [2] 1, 175; diese Berichte 3, 123 [1870].

³⁾ Nietzki und Almenräder, diese Berichte 28, 2971 [1895] — Vergl. auch Petermann, Inaug.-Dissert., Marburg 1896; Zincke und Petermann, Ann. d. Chem. 313, 261 [1900].

⁴⁾ v. Walther und Kessler, Journ. für prakt. Chem. [2] 69, 40 [1904].