

Körper sich in Alkohol zu leicht löst. Gut kommt man aber nach folgender Methode zum Ziele, welche die Schwerlöslichkeit der Verbindung in Aether und Ligroin zur Grundlage hat. Man giesst das Wasser möglichst vollständig ab, erschöpft das Oel so lange mit warmem Aether, bis fast alles in Lösung gegangen ist, concentrirt den ätherischen, rothbraun gefärbten Auszug und setzt Ligroin unter Kühlung zu; dabei scheidet sich das gechlorte Amid als festes, schwach roth gefärbtes Pulver in bereits nahezu reiner Form und einer Ausbeute von etwa 40—50 pCt. der Theorie ab. Zur vollständigen Reinigung löst man in möglichst wenig Alkohol, setzt einen Ueberschuss an Petroläther zu, saugt ab und trocknet auf Thon.

Man erhält so das α - γ -Chlorpropyl-naphtanilid, $C_{10}H_7 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Cl$, als fein krystallinisches, in der Regel schwach röthlich gefärbtes Pulver vom Schmp. 133° , welches leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Aether, unlöslich in Ligroin ist.

0.1768 g Sbst.: 7 ccm N 20° , 747 mm). — 0.1737 g Sbst.: 0.0787 g AgCl.
 $C_{20}H_{18}ONCl$. Ber. N 4.33, Cl 10.95.
 Gef. » 4.45, » 11.20.

Es wird demnach ein mit dem Naphtalinrest verbundener stickstoffhaltiger Kern genau so wie ein an einen Benzolrest gebundener durch Halogenphosphor aufgespalten.

30. Paul Alexander: Die Nitrosite des Kautschuks und deren Verwendung für die Analyse von Roh-Kautschuken und Kautschukproducten. I.

(Eingegangen am 15. December 1904.)

C. Harries hat aus Kautschuk leicht darstellbare und leicht zu reinigende Nitrosite verschiedener Zusammensetzung¹⁾ gewonnen und auch vorgeschlagen, das Nitrosit »c« zur Bestimmung der eigentlichen Kautschuksubstanz, d. h. des Trägers der typischen Kautschukeigenschaften²⁾, zu verwerthen³⁾. Dieser Vorschlag ist von H. Dietrich eingehender geprüft und empfohlen worden⁴⁾.

¹⁾ Diese Berichte 34, 2991 [1901]; 35, 3266, 4429 [1902].

²⁾ Es steht noch nicht zweifellos fest, ob in allen der nach Hunderten zählenden Roh-Kautschuksorten ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ dieser Träger der typischen Kautschuk-Eigenschaften ist. Wahrscheinlich ist das allerdings, und gleichfalls ist wahrscheinlich, dass die in der Natur vorkommenden Kautschuk-Kohlenwasserstoffe eine grosse Anzahl isomerer Verbindungen umfassen. Diese Fragen bedürfen noch sehr der Klärung.

³⁾ Diese Berichte 36, 1937 [1903]. ⁴⁾ Chemiker-Zeitung 28, 974.

Bald nach den ersten Mittheilungen von Harries hat C. O. Weber angegeben¹⁾, dass beim Einleiten der gasförmigen Dissociationsproducte des Bleinitrats, d. h. des Gemisches von Stickstoffdioxyd und Sauerstoff, in Kautschuklösungen ein äusserlich den Harries'schen Nitrositen ähnliches, aber abweichend zusammengesetztes Product entstehe. Auf der Darstellung dieses Derivates, von dem eine einzige auf die Formel $C_{10}H_{16}N_2O_4$ gut stimmende Analyse mitgetheilt wird, beruht eine analytische Methode, die Weber in diesen Berichten²⁾, eingehender an anderer Stelle³⁾ veröffentlicht hat. Ich habe die Weber'sche Methode, welche im Gegensatz zur Harries'schen Nitrositmethode gewöhnlich »Dinitromethode« genannt wird, speciell auf vulcanisirte Kautschukproducte mit befriedigendem Erfolge angewandt⁴⁾. G. Fendler⁵⁾, der bei Rohkautschuksorten vergleichende Untersuchungen unter Anwendung der Methoden von Harries und Weber ausgeführt hat, verwirft beide, besonders die Weber'sche, weil sie zuweilen zu hohe Resultate geben. Ich hatte inzwischen Gelegenheit genommen, Dinitroproducte aus einigen Rohkautschuksorten der Elementaranalyse zu unterwerfen und dabei von der Formel $C_{10}H_{16}N_2O_4$ abweichende Werthe erhalten, durch welche die (in ihren Ursachen nicht erforschten) Resultate Fendler's Bestätigung zu finden schienen⁶⁾. Ich hielt es deshalb bei der Wichtigkeit, die eine bequeme und zuverlässige Methode zur Bestimmung der Kautschuksubstanz besitzt, für erforderlich, an einem grösseren Versuchsmaterial die Fragen zu prüfen, ob

1. aus Kautschuksorten verschiedener Herkunft nach den Angaben Weber's in allen Fällen der Formel $C_{10}H_{16}N_2O_4$ entsprechend zusammengesetzte Producte erhalten werden,

2. aus den gleichen Kautschuksorten glatt und quantitativ das Harries'sche Nitrosit »c« erhalten werden kann und

3. bei vulcanisirten Producten der Vulcanisationsschwefel quantitativ in das Dinitroproduct (oder das Harries'sche Nitrosit »c«) übergeht⁷⁾.

1) Diese Berichte 35, 1947 [1902]. 2) Diese Berichte 36, 3103 [1903].

3) Gummi-Zeitung 17, 207; 18, 339, 521. 4) Gummi-Zeitung 18, 789.

5) Berichte der Deutschen pharm. Ges. 5, 31 u. Gummi-Zeitung 19, 41.

6) Gummi-Zeitung 18, 867.

7) Bei meinen früheren Versuchen mit der Weber'schen Methode (vergl. Gummi-Zeitung 18, 789) habe ich bei verschiedenen Darstellungen aus der gleichen Probe im Dinitroproduct immer die gleiche Menge Schwefel gefunden, und die daraus berechneten Vulcanisationscoëfficienten entsprachen durchaus dem allgemeinen Charakter der Probe.

Es liegen vorläufig die Resultate der Untersuchungen vor, die zur Beantwortung der ersten Frage ausgeführt wurden. Ich gedenke, dieselben eingehender an anderer Stelle ¹⁾ zu veröffentlichen. Hier sei nur das Folgende erwähnt.

Das Untersuchungsmaterial bestand aus 9 südamerikanischen, 15 afrikanischen, 2 asiatischen Kautschuksorten. Ausserdem wurden untersucht der mexikanische Compositen-Kautschuk (Guayrule) und Gutta aus dem Harze des Karite-Baumes (*Bassia Parkii*)²⁾. Diese Proben entstammen hauptsächlich einer von Robert Henriques angelegten Sammlung, die sich gegenwärtig im Besitze der HHrn. Dr. Frank und Dr. Marckwald³⁾ befindet. Ich möchte nicht unterlassen, diesen Herren bestens für die gütige Ueberlassung des Materials zu danken.

Die Proben wurden, wie in der Technik, durch Waschen auf Waschwalzen gereinigt und dann genau nach den Angaben Weber's⁴⁾ in die sogenannten Dinitroproducte übergeführt. Von diesen Dinitroproducten wurden im Ganzen 55 Kohlenstoff-Wasserstoff- und 54 Stickstoff-Bestimmungen ausgeführt und zwar von jeder Probe Duplicatanalysen, die in der Regel gut übereinstimmende Werthe lieferten. Es wurden gefunden:

Südamerikanische Kautschuksorten				Afrikanische Kautschuksorten			
	C	H	N		C	H	N
Maximum . . .	50.05	5.86	12.97	Maximum . . .	49.54	8.12	14.44
Minimum . . .	42.25	4.80	10.10	Minimum . . .	41.02	4.78	10.10
Mittel aus je 18 Bestimmungen . .	45.98	5.45	11.63	Mittel aus 30 bezw. 29 Bestimmungen	44.33	5.77	12.06
Asiatische Kautschuksorten				Guayrule			
	C	H	N		C	H	N
Maximum . . .	45.24	6.03	12.16	Mittel aus je 2 Bestimmungen . .	48.59	5.58	13.47
Minimum . . .	42.86	4.86	11.64	Gutta aus Karite-Harz . .	42.29	4.63	14.72
Mittel aus je 4 Bestimmungen . .	44.13	5.46	11.95				
Der Rechnung nach enthalten:							
		C	H	N			
Weber'sches Dinitroproduct, $C_{10}H_{16}N_2O_4$		52.63	7.02	12.28			
Harries'sches Nitrosit »b«		39.34	4.92	13.77			
Harries'sches Nitrosit »c«		41.52	5.23	14.53			

Aus meinen Resultaten geht mit Sicherheit hervor, dass nach den Angaben Weber's keine constant zusammengesetzten Producte er-

¹⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. ²⁾ Vergl. Gummi-Zeitung 19, 167.
³⁾ Laboratorium für Handel und Industrie, Berlin. ⁴⁾ loc. cit.

halten werden. In keinem Falle entsprachen die gefundenen Werthe auch nur annähernd einer Verbindung $C_{10}H_{16}N_2O_4$. Die Weber'sche Methode entbehrt deshalb der angemessenen Grundlage. Im allgemeinen zeigen die ermittelten Werthe eine weit grössere Annäherung an die Zahlen des Harries'schen Nitrosites »c«, doch wurde durchschnittlich mehr Kohlenstoff und weniger Stickstoff gefunden. Einem höheren Kohlenstoffgehalte entspricht in der Regel ein niedrigerer Stickstoffgehalt. Ich nehme vorläufig an, dass die nach den Angaben Weber's erhaltenen Producte hauptsächlich Harries'sches Nitrosit »c« sind, das in wechselnden Mengen durch acetonlösliche, während der Einwirkung des Gasgemisches entstandene Oxydationsproducte¹⁾ des Kautschuks verunreinigt ist. Da die gasförmigen Dissociationsproducte des Bleinitrats Sauerstoff enthalten, wäre die Bildung von (nicht mehr oder in vermindertem Grade nitrosirbaren) Sauerstoffadditionsproducten leicht möglich.

Untersuchungen zur Beantwortung der anderen Fragen sind im Gange.

Spandau. Laboratorium der chemischen Fabrik Max Fränkel & Runge.

31. Wilhelm Biltz: Herrn P. D. Zacharias zur Entgegnung.

(Eingegangen am 9. December 1904.)

In Heft 16 des letzten Jahrganges dieser Berichte²⁾ erhebt Hr. Zacharias Prioritätsansprüche betreffs meiner Gedanken und Schlussfolgerungen über die Theorie des Färbevorganges und wirft mir unzweideutig vor, ich hätte mala fide seine Arbeiten unberücksichtigt gelassen, um die meinen³⁾ um so besser zum Ausdrucke zu bringen. Der von mir auf seine Arbeiten in einer »kleinen Fussnote« gegebene Hinweis erscheint Hrn. Zacharias ungenügend.

Die von Hrn. Zacharias seit 1900 publicirten Arbeiten⁴⁾ umfassen vornehmlich drei Punkte: Die Aufstellung einer Diffusions-

¹⁾ In der ursprünglichen Probe enthaltene, acetonlösliche Verbindungen werden bei der Weber'schen Methode vor der Darstellung des sogenannten Dinitroproductes durch erschöpfende Extraction mit Aceton entfernt.

²⁾ Diese Berichte 37, 4387 [1904]. ³⁾ Diese Berichte 37, 1766 [1904].

⁴⁾ Färberzeitung 1901, 149, 165; Zeitschr. für phys. Chem. 39, 468 [1902]; Zeitschr. für Farben- und Textil-Chemie 2, 233 [1903]; *Αί Θεωρίας τῆς βαφικῆς*. Athen 1900.