

**211. C. Harries: Zur Kenntniss der Kautschukarten:
Ueber Abbau und Constitution des Parakautschuks.**

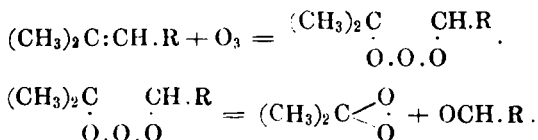
[Aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 13. März 1905.)

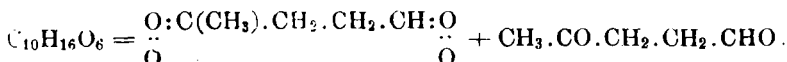
Das Resultat der von mir angekündigten¹⁾ weiteren Untersuchung über den Abbau des Parakautschuks durch Ozon ist sehr einfach. Bei derselben hat sich nämlich herausgestellt, dass durch Zerlegung des primär entstehenden Ozonides, $C_{10}H_{16}O_6$, nur Lävulinaldehyd bezw. die zugehörige Säure, die Lävulinsäure, entsteht, wie quantitativ nachgewiesen wurde. Es bildet sich weder Aceton noch ein anderer Aldehyd oder eine andere Säure.

Die von mir früher beschriebene Verbindung vom Schmp. 197^o, welche ich in kleiner Menge neben Lävulinsäure erhielt, ist keine eigentliche Säure, sondern ein Superoxyd des Lävulinaldehyds von sauren Eigenschaften, der Formel $\begin{matrix} O:C(CH_3).CH_2.CH_2.CH:O \\ \ddot{O} \qquad \qquad \qquad \ddot{O} \end{matrix}$, und ihre

Entstehung lässt sich nach einer neuen Spaltungsweise der Ozonide erklären, die man durch folgende Gleichung zum Ausdruck bringen kann²⁾:



Diese Reaction vollzieht sich bisweilen spontan, ohne dass man vorläufig genau die Bedingungen für ihr Eintreten angeben könnte. Nach derselben ist nun auch die Spaltung des Kautschukozonids zu erklären:

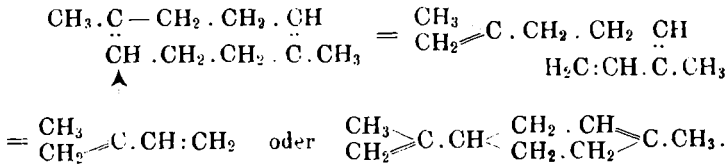


Darnach müsste aber aus einem Molekül $C_{10}H_{16}O_6$ etwa die Hälfte des Peroxyds entstehen; diese Annahme liess sich durch Versuche ungefähr bestätigen. Das Lävulinaldehydperoxyd zerfällt beim längeren Kochen mit Wasser seinerseits weiter in Lävulinaldehyd bezw. Lävulinsäure und Wasserstoffsuperoxyd.

¹⁾ Diese Berichte 37, 2708 [1904].

²⁾ Eine entsprechende Publication über diesen Gegenstand wird alsbald erfolgen.

atom wandert und neben den Sprengungsstellen eine neue Doppelbindung entsteht:



Zunächst würde sich so Diisopren bilden, das aber entweder bei der pyrogenen Reaction weiter zerfällt oder durch Condensation in Dipenten bezw. dessen Umwandelungsproducte übergeht. Die punktirten, einfachen Striche die Diisopren- bezw. Dipenten-, die punktirten Doppelstriche die Isopren-Spaltung an, und es wird nun klar, wie die verzweigten Kohlenstoffketten der Spaltungsproducte zu Stande kommen. Der Kautschuk ist allerdings ein Vielfaches der Formel C_5H_8 , aber nicht des Isoprens, eines Kohlenwasserstoffes mit verzweigter Kette, sondern eines solchen mit gerader Kette, $\text{CH}_3 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\text{H}$ (Pentadiänyl). Der Name Polypren, welcher von Isopren abgeleitet wurde, entspricht nicht dem wirklichen Zusammenhange¹⁾.

In dem chemischen Molekül des Parakautschuks sind demnach auf die empirische Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ zwei Doppelbindungen enthalten; dies steht in Uebereinstimmung mit unserer Kenntniss über seine Additionsfähigkeit gegenüber Halogenen, bezw. Halogenwasserstoff. Die Ansicht, dass auf die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ drei Doppelbindungen entfallen, ist durch nichts gestützt.

Weiter geht aus der Formel hervor, dass der Parakautschuk optisch inactiv sein muss, da in der Formel kein asymmetrisches Kohlenstoffatom vorhanden ist. Dieses entspricht den Thatsachen, denn es konnte weder bei dem Kohlenwasserstoff selbst, noch bei seinen löslichen Derivaten eine Drehung des polarisirten Lichts beobachtet werden.

¹⁾ Der Befund, dass der Parakautschuk ein Polymeres des 1.5-Dimethyl-octadiäns-(1.5) ist, lässt es möglich erscheinen, dass unter den Destillationsproducten des Parakautschuks auch dieser Kohlenwasserstoff als directes, pyrogenes Spaltungsproduct auftritt; hierbei sei daran erinnert, dass ich selbst unter diesen Destillationsproducten zwei zweifach ungesättigte Kohlenwasserstoffe $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ isolirt habe, von denen vielleicht eines das Dimethyl-octadiän ist. Diese Verbindungen haben nunmehr erneutes Interesse erlangt. Bis jetzt ist schon sicher nachgewiesen, dass die von 160–170° siedenden Antheile, mit Ozon behandelt, dem Kautschukozonid sehr ähnliche, glasige Syrupe geben und Letztere beim Kochen mit Wasser die Reaction auf Lävulin-aldehyd zeigen. In dieser Fraction ist also sehr wahrscheinlich das Dimethyl-octadiän enthalten.

Die vorliegende Untersuchung gestattet auch einen interessanten Einblick in die pflanzenphysiologische Entstehung des Parakautschuks. Es lässt sich daraus ersehen, dass dieser Kohlenwasserstoff ein Vielfaches des Pentadiänyl-Restes C_5H_8 ist, ähnlich wie Cellulose und Stärke Multi-Anhydride des Traubenzuckers sind. Die Spaltung erfolgt allerdings in letzterem Falle nur durch einfache Hydrolyse. Mir scheint nun, dass die Annahme, nach welcher die Zuckerarten in der Pflanze die Quelle für alle anderen chemischen Producte bilden, durch meine Untersuchung eine neue Stütze erhalten hat, indem sich nämlich auch der Kautschuk hiernach als ein Umwandlungsproduct der Zuckerarten darstellt. Die Zucker, vielleicht vorwiegend die Pentosen, werden reducirt zu dem Rest C_5H_8 und dieser condensirt sich in statu nascendi zum Complex $(C_{10}H_{16})_x$. Der chemische Zusammenhang des dem Rest C_5H_8 entsprechenden Lävulinaldehyds mit den Zuckerarten ist ja bekannt. Emil Fischer und Laycock¹⁾ haben gezeigt, dass Zucker bei der trockenen Destillation in ein Gemisch von methylirten Furanen übergeht. Diese Furane lassen sich nach Paal aufspalten zu Diketonen. Ich habe selbst das α -Methylfuran²⁾ aus dem Buchenholztheer isolirt, in den es, nach der Fischer'schen Arbeit, wohl durch pyrogenen Zerfall von Cellulose-Arten hineingelangt. Das α -Methylfuran lässt sich sehr leicht aufspalten zum Lävulinaldehyd, so wurde Letzterer seiner Zeit entdeckt³⁾. Der leichte Uebergang der Zuckerarten in die Lävulinsäure ist ja allbekannt.

Ich möchte aber noch weiter gehen und die Vermuthung aussprechen, dass sämmtliche Terpenkörper in der geschilderten Weise pflanzenphysiologisch mit den Zuckerarten zusammenhängen und ihre Entstehung aus denselben als Reductionsproducte dem Pentadiänyl verdanken, wobei die Kautschukkohlenwasserstoffe vielleicht Zwischenglieder und die Terpenkörper Sprengungsstücke der Ersteren sind.

Experimenteller Theil.

Zur schon publicirten Voruntersuchung⁴⁾ war sogenannter gereinigter Parakautschuk benutzt worden, für die jetzt mitgetheilten Versuche wurde auf die chemische Reinigung dieses Productes weit mehr Sorgfalt verwendet. Der Parakautschuk wurde zweimal in Benzol gelöst und mit Alkohol ausgefällt, dann 24 Stunden mit Aceton im Soxhlet behandelt, wieder in Benzol gelöst, mit Alkohol gefällt und von neuem mit Aceton im Soxhlet extrahirt. Dann wurde das Product im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz getrocknet. Eine Elementaranalyse zeigte, dass ein Kohlenwasserstoff ($C_{10}H_{16}$) von hoher Reinheit vorlag:

¹⁾ Diese Berichte 22, 101 [1889].

²⁾ Vergl. Atterberg, diese Berichte 13, 879 [1880].

³⁾ Diese Berichte 31, 37 [1898]. ⁴⁾ loc. cit.

0.1590 g Sbst.: 0.5110 g CO₂, 0.1746 g H₂O.

C₁₀H₁₆. Ber. C 88.23, H 11.76.

Gef. » 87.85, » 12.28.

Ozonid des Parakautschuks.

Der so gewonnene reine Parakautschuk wird nun in Chloroform gelöst, 10 g in 1 L Chloroform, und das Chloroform hernach im Vacuum auf ca. 120 ccm eingedampft. Man erhält hierbei eine dickliche Lösung. In dieselbe wird unter guter Kühlung ein 5.5—6 pCt. Ozon enthaltender langsamer Strom von Sauerstoff eingeleitet. Gewöhnlich beansprucht 1 g Kautschuk 1 Stunde Einleiten von Ozon. Danach wird die Chloroform-Lösung im Vacuum zur Syrupsconsistenz eingedampft, wobei die Temperatur des Wasserbades nicht über 20° steigen darf, weil sonst heftige Explosionen eintreten können; die Ausbeute an nicht umgelösten Product ist quantitativ. Der Rückstand wird dann mit ca. 2 Volumen Essigester aufgenommen und durch Petroläther (ca. 20 Volumen) gefällt. Es scheidet sich ein fast farbloses, dickes Oel ab, welches meistens im Vacuumexsiccator nach einigen Stunden glasig erstarrt (Schmp. ca. 50°). In diesem Zustande ist es explosiv; es verpufft, schnell erhitzt, unter Umständen mit Heftigkeit; seine Reactionen sind schon früher angegeben worden.

Nochmals ausgeführte Elementaranalysen ergaben recht genau auf die Formel C₁₀H₁₆O₆ stimmende Werthe, woraus hervorgeht, dass in der Formel C₁₀H₁₆ zwei Doppelbindungen vorhanden sind.

0.124 g Sbst.: 0.3070 g CO₂, 0.1112 g H₂O. — 0.1504 g Sbst.: 0.2853 g CO₂, 0.1021 g H₂O.

C₁₀H₁₆O₆. Ber. C 51.72, H 6.90.

Gef. » 51.56, 51.73, » 7.66, 7.59.

Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefriermethode im Beckmann'schen Apparat.

I. 0.2045 g Sbst., 23.9 g Eisessig: Δ 0.147. — II. 0.3037 g Sbst., 27.06 g Eisessig: Δ 0.195. — III. 0.1453 g Sbst., 28.35 g Eisessig: Δ 0.031.

C₁₀H₁₆O₆. Ber. Mol.-Gew. 232. Gef. Mol.-Gew. I. 227, II. 224.5, III. 246.8.

Die frühere Bestimmung¹⁾ war in Benzol vorgenommen und ergab abweichende Werthe.

Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode im Landsberger-Riiber'schen Apparat 0.1597 g Sbst., 22.73 g Methylacetat: 0.06 Erlöhung.

Ber. 232. Gef. 241.2.

¹⁾ Harris, loc. cit.

Lävulinaldehyd aus Parakautschuk.

Giesst man das Kautschukozonid auf etwas Wasser und behandelt mit Wasserdampf, so geht dasselbe allmählich in Lösung, und der Lävulinaldehyd destillirt mit dem Wasserdampf vollständig über. Das Destillat, welches stark Fehling'sche Flüssigkeit reducirt und die Pyrrolprobe intensiv anzeigt, wird zum Nachweis des Pentanonals mit essigsauerm Phenylhydrazin versetzt. Hierbei scheidet sich zuerst ein Syrup ab, der bei Berührung mit verdünnter Mineralsäure fest wird. Aus Alkohol umkrystallisirt, schmelzen die schönen, fast weissen Nadelchen bei 197°, sind also identisch mit dem früher beschriebenen Phenyl-methyl-dihydropyridazin¹⁾, welches man aus reinem Lävulinaldehyd erhalten kann.

0.1158 g Sbst.: 0.3266 g CO₂, 0.0766 g H₂O. — 0.1571 g Sbst.: 21.9 ccm N (19°, 761 mm).

C₁₁H₁₂N₂. Ber. C 76.74, H 6.99, N 16.27.

Gef. » 76.92, » 7.40, » 16.10.

Behandelt man das wässrige Destillat mit Hydroxylamin-chlorhydrat und Natriumbicarbonat, dampft nachher im Vacuum zur Trockne ein und nimmt den Rückstand mit Aether auf, so erhält man beim Eindunsten des Aethers das schön krystallisirende Dioxim¹⁾ des Lävulinaldehyds vom Schmp. 67—68°, das sich aus Benzol schwierig umkrystallisiren lässt und hernach bei ca. 70° schmilzt.

0.1495 g Sbst.: 28.3 ccm N (19°, 766.8 mm).

C₅H₁₀N₂O₂. Ber. N 21.53. Gef. N 21.95.

Schliesslich habe ich auch noch den freien Lävulinaldehyd isolirt und seinen Siedepunkt bestätigt gefunden. Hierzu darf man aber das Kautschukozonid nicht mit Wasserdampf behandeln, sondern muss es mit möglichst wenig Wasser unter Rückfluss kochen, weil der Aldehyd sich nur aus concentrirter Lösung durch Kaliumcarbonat aussalzen und in Aether aufnehmen lässt.

D^{21.5} = 1.016; n_D^{21.5} = 1.42695.

2C:O. Mol.-Refr.: Ber. 25.305 (Brühl). Gef. 26.032.

Zu bemerken ist, dass die Wasserdampf-Destillate auch immer etwas Wasserstoffsperoxyd, von der Spaltung des Ozonides herrührend, enthalten.

Verarbeitung des Rückstands von der Wasserdampfdestillation.

Lävulinsäure. Wenn die Behandlung des Ozonids mit Wasserdampf so weit getrieben wird, dass das übergelassene Destillat keine Pyrrolprobe mehr giebt, so enthält der Rückstand der Wasserdampf-

¹⁾ Harris, loc. cit.

²⁾ loc. cit.

destillation fast nur Lävulinsäure. Zu deren Gewinnung braucht man nur, wie früher angegeben, den Rückstand im Vacuum einzudampfen und den zurückbleibenden Syrup zu destilliren. Bei ca. 140—145° unter 10 mm Druck siedet die Lävulinsäure über. Die Analyse des Phenylhydrazons wurde bereits publicirt. Irrthümlich ist daselbst angegeben, dass die Ausbeute an Lävulinsäure ca. 70 pCt. vom Ozonid beträgt, es wurde bei vielen Versuchen durchschnittlich nur ca. 25 pCt. beobachtet.

Lävulin-aldehyd peroxyd. Lässt man auf das Kautschukozonid den Wasserdampf nur kurze Zeit einwirken und die entstandene Lösung erkalten, so scheiden sich reichliche Krystalle ab, die, abgepresst und aus Wasser umkrystallisirt, bei 197° unter Zersetzung schmelzen. Aus ca. 6 g Ozonid werden 2.5 g Peroxyd erhalten. Unter dem Mikroskop bieten sich lange, breite Blättchen dar. Das Peroxyd lässt sich aus den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer, am besten noch aus Wasser umkrystallisiren. Zu dem Zweck suspendirt man es in Wasser und leitet so lange Wasserdampf ein, bis alles gelöst ist; beim Erkalten scheidet es sich dann in langen Nadeln ab. Leitet man länger Wasserdampf ein, so tritt vollständige Spaltung zu Lävulin-Aldehyd bezw. -Säure ein.

0.1130 g Sbst.: 0.1897 g CO₂, 0.0638 g H₂O. — 0.1289 g Sbst.: 0.2142 g CO₂, 0.0764 g H₂O.

C₅H₈O₄. Ber. C 45.45, H 6.06.
Gef. » 45.42, 45.32, » 6.26, 6.63.

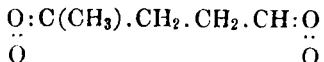
Der Körper besitzt die Eigenschaften eines Peroxyds, indem er aus Jodkalium Jod frei macht, verdünnte Kaliumpermanganat- und Indigo-Lösung entfärbt, ammoniakalische Silberlösung schwach reducirt, beim schnellen Erhitzen verpufft, die Fehling'sche und die Pyrrol-Probe zwar nicht direct, wohl aber nach längerem Erhitzen mit Wasser, liefert, weil nämlich hierbei freier Lävulin-aldehyd gebildet wird. Von Chloroform, Benzol, Petroläther, Aether wird er nicht, von Alkohol, Essigester und Wasser beim Erwärmen aufgenommen. Der Körper besitzt die Eigenschaften einer Säure, er löst sich leicht in Natronlauge und liefert ein schwerlösliches Silbersalz. Nach der Titration mit 1/10-n. Natronlauge besitzt er ein saures Wasserstoffatom.

Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefriermethode:

0.2910 g Sbst., 21.8 g Eisessig: Δ 0.4247 g.

Mol. Ber. C₅H₈O₄ 132. Gef. C₅H₈O₄ 123.8.

Nach diesen Resultaten ist es sehr wahrscheinlich, dass ein normales Peroxyd des Lävulin-aldehyds vorliegt der Formel



Beide Carbonyle müssen gegenseitig gebunden sein, da es nicht möglich war, ein Phenylhydrazon zu erhalten. Die sauren Eigenschaften besitzt wohl das Wasserstoffatom an dem Aldehydcarbonyl, welches durch die Peroxydgruppe acidificirt wird. Aus Lävulinaldehyd und Wasserstoffsperoxyd entsteht das Peroxyd nicht.

Das Superoxyd scheidet sich auch bisweilen aus der ozonisirten wasserfreien Chloroformlösung ab, und zwar erhält man so aus 10 g Parakautschuk ca. 1 g davon; es verdankt seine Entstehung einer directen Spaltung des Ozonids ohne Wasser, wie schon auseinandergesetzt wurde, und in dem Roh-Ozonid ist dann freier Lävulinaldehyd enthalten.

Nachweis, dass keine anderen flüchtigen Aldehyde oder Ketone bei der Spaltung des Ozonids entstehen. Zu diesem Zwecke wurden 20 g Kautschukozonid in 500 g Wasser so lange am Rückflusskühler gekocht, bis alles in Lösung gegangen war. Darnach wurde die Lösung in eine Kupferblase gegeben und mit einer 15-kugligen Le Bel-Colonne destillirt. Wäre Aceton oder ein niedrig siedender Aldehyd zugegen gewesen, so hätte man in den ersten übergehenden Tropfen diese Körper beobachten müssen bezw. durch Semicarbazid isoliren können. Indessen zeigte es sich, dass die Temperatur der übersiedenden Antheile sofort über 100° stieg, und dass die ersten Tropfen eine reine, wässrige Lösung von Lävulinaldehyd darstellten. Mithin konnte auf diesem Wege die vollständige Abwesenheit anderer Stoffe, neben den schon beschriebenen, festgestellt werden.

Quantitative Bestimmung der bei der Spaltung des Ozonids entstehenden Producte. Zur Spaltung des Ozonids mit Wasser wurden 5 g desselben abgewogen und mit Wasserdampf behandelt. Der aus dem Destillat mit essigsauerm Phenylhydrazin entstehende Niederschlag an Pyridazin wog fast 4 g, was 2.3 g Lävulinaldehyd entspricht. Der Rückstand von der Wasserdampfdestillation wurde im Vacuum zur Syrupconsistenz eingedampft und dann destillirt; hierbei ging 1 g Lävulinsäure über; der nicht destillirbare, z. Th. zersetzte Rückstand wog 0.7 g und bestand z. Th. aus Superoxyd und z. Th. aus Verharzungsproducten. Unverändertes Ozonid blieb im Kolben 0.5 g zurück. Ein anderer Versuch II bestätigte die zuerst gewonnenen Resultate. Also je 5 g Ozonid gaben:

bei I) 2.3 g Aldehyd.	bei II) 2.0 g Aldehyd.
1.0 g Säure.	1.5 g Säure.
0.7 g Superoxyd und Harz.	0.2 g Superoxyd.
<u>0.5 g unverändertes Ozonid.</u>	<u>0.5 g unverändertes Ozonid.</u>
Summa: 4.5 g.	Summa: 4.2 g.

5 g Ozonid müssen bei der Zerlegung mit Wasser theoretisch 4.3 g Aldehyd und 0.7 g Wasserstoffsperoxyd geben oder 5 g Lävulinensäure. Da der Lävulinialdehyd mit Hilfe des Phenylhydrazins nachgewiesen wurde und diese Methode auf ca. 80—90 pCt. genau ist, so sieht man, dass diese Zahlen recht befriedigend stimmen.

Nach dieser Methode wird es leicht sein, alle Kautschukarten hinsichtlich ihrer Constitution und Zusammengehörigkeit durchzuprüfen. Zunächst ist die Guttapercha herangezogen worden. Andererseits aber kann man jetzt auch daran denken, zu synthetischen Versuchen überzugehen, und ich bin zur Zeit mit solchen beschäftigt.

Hrn. Dr. Richard Weil, der mich bei diesen Arbeiten mit grosser Ausdauer und feinem Verständniss unterstützte, danke ich herzlich.

212. E. P. Kohler: Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf Cinnamyliden-acetophenon.

(Eingegangen am 13. März 1905.)

In einer vorläufigen Notiz, die er in einem der letzten Hefte dieser Berichte veröffentlichte, theilte H. Bauer¹⁾ mit, dass die Reaction zwischen Cinnamyliden-acetophenon, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_5$, und Alkylmagnesiumsalzen zur Bildung von tertiären Alkoholen, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot R$, führt. Bauer hat hierbei zweifellos eine Abhandlung über die Einwirkung der Grignard'schen Verbindungen auf ungesättigte Verbindungen übersehen, die ich bereits vor einiger Zeit publicirt habe²⁾. Ich habe dort nachgewiesen, dass bei den α, β -ungesättigten Ketonen der Reactionsverlauf von der Natur des betreffenden Ketons abhängig ist. Enthält dasselbe in Verbindung mit dem Carbonyl eine Methylgruppe, so reagirt es wie ein gesättigtes Keton, und das Endproduct ist ein tertiärer Alkohol; steht aber in dem Keton nahe dem Carbonyl eine Phenylgruppe, so erfolgt eine Addition des Alkylmagnesiumsalzes in der 1.4-Stellung, und das Endproduct ist in diesem Falle ein Keton.

Bei der Zusammenstellung der Resultate³⁾ gab ich an, dass Cinnamyliden-acetophenon sich wie die anderen ungesättigten Ketone verhält, theilte aber die experimentellen Grundlagen für diese Be-

¹⁾ Diese Berichte 38, 688 [1905].

²⁾ Amer. chem. Journ. 31, 642 [1904]; Chem. Centralblatt 1904, II, 444.

³⁾ l. c., S. 648.