

aus Mucochlorsäure und Aethylmagnesiumbromid, bildet ebenfalls ein die Augen- und Nasen-Schleimbäute reizendes Oel, das unter 11 mm Druck bei 109—110° als wasserklare Flüssigkeit übergeht. Unter Atmosphärendruck siedet es bei 226° und erstarrt nur in Kältegemischen. Es löst sich leicht in den üblichen Solventien, ausser Wasser und Ligroin.

0.1939 g Sbst.: 0.3082 g AgCl.

$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2\text{Cl}_2$. Ber. Cl 39.17. Gef. Cl 39.30.

Die Untersuchung dieser Verbindungen und die Einwirkung aromatischer Alkylbromide ist noch in Arbeit.

Organisches Laboratorium der Techn. Hochschule, Berlin.

694. C. Harries: Zur Kenntniss der Kautschukarten. Ueber die Beziehungen zwischen den Kohlenwasserstoffen aus Kautschuk und Guttapercha.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 24. November 1905.)

Von den wissenschaftlichen Arbeiten der jüngsten Zeit über Guttapercha sind diejenigen von W. Ramsay¹⁾ und A. Tschirch²⁾ von Interesse. Beide Forscher kommen zu dem Resultat, dass der in der Guttapercha enthaltene Kohlenwasserstoff eine weisse, krystallinische Masse von der empirischen Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ darstellt, die durch den Sauerstoff der Luft anscheinend noch leichter als der Kautschuk angegriffen wird. Ramsay hat ferner gezeigt, dass sich die Molekulargrösse nach der ebullioskopischen Methode nicht bestimmen lässt, da keinerlei Siedepunktserhöhung des Lösungsmittels beobachtet werden kann. Dies ist natürlich, da der Guttaperchakohlenwasserstoff wie derjenige des Kautschuks beim Auflösen colloïdale Lösungen bildet. Ich selbst³⁾ habe früher gefunden, dass die reine Guttapercha beim Behandeln mit salpetriger Säure ähnlich wie der Kautschuk in ein gelbes Nitrosit, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_7$, übergeführt wird, dessen Molekulargrösse zwischen C_{10} und C_{20} liegt.

Nachdem es nun gelungen ist, vermittelst der Ozonmethode die

¹⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 31, 1367 [1902].

²⁾ Ann. d. Chem. 243, II, 114 [1905].

³⁾ Diese Berichte 36, 1938 [1903].

chemische Natur des Parakautschuks aufzuklären¹⁾, war es das Nächste, auch die wichtige Guttapercha nach demselben Verfahren zu untersuchen.

Hierbei hat sich nun das eindeutige Resultat ergeben, dass der Kautschuk- und Guttapercha Kohlenwasserstoff auf dieselbe chemische Grundsubstanz, nämlich das *1.5-Dimethyl-cyclooctadien-(1.5)*, zurückgeführt werden können. Ihre Verschiedenheit ist nicht etwa durch eine andere Lagerung der Doppelbindungen verursacht.

Der Guttaperchakohlenwasserstoff liefert bei der Behandlung mit Ozon quantitativ ein Diozonid der Formel $C_{10}H_{16}O_6$ wie der Parakautschuk; dasselbe besitzt die gleiche Molekulargrösse und ergibt mit Wasserdampf die gleichen Spaltungsproducte wie dieses, nämlich Lävulin-Aldehyd bezw. -Säure und Lävulinaldehyddiperoxyd. Diese Spaltungsproducte sind wieder wie früher quantitativ bestimmt und die Abwesenheit irgend welcher anderen Stoffe constatirt worden.

Aber bei dieser quantitativen Spaltung hat sich ein nicht erwartetes, sonderbares Resultat ergeben. Nämlich das Ozonid aus Guttapercha liefert nicht dieselben Quantitäten Lävulinaldehyd und Lävulinsäure wie dasjenige aus Kautschuk, sondern das constante Mengenverhältniss von Aldehyd und Säure ist gerade umgekehrt. Statt 2.3 g Aldehyd und 1—1.5 g Säure erhält man 2.9 g Säure und 1.3 g Aldehyd. Dies ist kein Zufall, sondern durchaus exact erwiesen. Daraus geht zunächst hervor, dass die Ozonide $C_{10}H_{16}O_6$ aus Kautschuk und Guttapercha verschieden und zwar, wie mir am wahrscheinlichsten ist, stereoisomer sein müssen. Auf die weiteren Schlüsse, die man auf Grund dieser feinen Beobachtung auf die Beziehungen des Kautschuks zur Guttapercha ableiten kann, komme ich nachher zurück.

Zur Untersuchung diente eine prima Guttapercha, die genau nach demselben Verfahren, welches beim Parakautschuk²⁾ beschrieben wurde, gereinigt war. Man erhielt so einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$, der die von Tschirsch³⁾ angegebenen Eigenschaften und dieselbe Zusammensetzung nach den Analysenwerthen aufwies.

Darstellung des Diozonids aus dem Guttaperchakohlenwasserstoff.

Hierzu werden 10 g reiner Kohlenwasserstoff in 200 ccm Chloroform gelöst und ca. 9—10 Stunden unter Kühlung mit Ozon beladen. Nach dieser Zeit wird unter den früher angegebenen Cautelen im Vacuum eingedampft und ein dicker, fast farbloser Syrup erhalten, der nach dem Umlösen aus Essigester und Petroläther beim Stehen

¹⁾ Diese Berichte 37, 2708 [1904]; 38, 1195 [1905].

²⁾ Diese Berichte 38, 1195 [1905]. ³⁾ loc. cit.

im Vacuumexsiccator glasig erstarrt. Seine Eigenschaften gleichen dem aus Parakautschuk gewonnenen Producte, auch besitzt er nach mehrfachen übereinstimmenden Analysen dieselbe Zusammensetzung.

Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedepunktmethode im Landsberger-Riiber'schen Apparat.

0.2480 g Subst., 19.14 g Methylacetat: 0.124⁰ Erhöhung.

Ber. Mol. 232. Gef. Mol. 215.

Das Diozonid $C_{10}H_{16}O_6$ zeigt eine deutliche und constante Siedepunktserhöhung und kann deshalb kein Colloïd mehr sein.

Spaltung des Ozonids und quantitative Bestimmung der Spaltungsproducte.

Je 5 g Ozonid werden, wie früher angegeben, so lange mit Wasserdampf behandelt, bis das Destillat Fehling'sche Lösung nicht mehr reducirt. Die Destillate wurden zur Bestimmung des Lävulin-aldehyds in drei Fällen (I—III) mit Phenylhydrazin und verdünnter Salzsäure, in einem vierten Falle (IV) mit Natriumbicarbonat und Hydroxylaminchlorhydrat versetzt. Man erhält so den Lävulin-aldehyd als Phenylmethyldihydropyridazin bezw. als Dioxim. Der mit Wasserdampf behandelte Rückstand hinterlässt nach dem Filtriren von dem unzersetzten Ozonid beim Eindampfen im Vacuum die Lävulinsäure mit einer geringen Menge nicht zerlegten Lävulin-aldehyddiperoxyds. Das Letztere kann man dadurch isoliren, dass man die Flüssigkeit bis auf 25 cm einengt, dann erkalten lässt und den ausgeschiedenen Krystallbrei abfiltrirt. So wurden gefunden:

	I	II	III	IV
Aldehyd	1.3 g	1.3 g	0.96 g	1.05 g
Säure	2.9 »	—	3.13 »	2.7 »
Diperoxyd	0.2 •	—	0.3 »	0.1 »
unzersetzter Rückstand	0.2 »	—	0.1 »	0.1 »
Summa	4.6 g	—	4.49 g	4.05 g ¹⁾ .

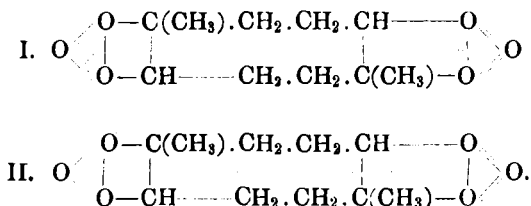
Die Theorie für I würde ca. 4.8 g betragen.

Man sieht aus diesen Bestimmungen, dass zwar dieselben Spaltungsproducte wie beim Kautschuk entstehen, dass aber die Ausbeuten an den einzelnen Stoffen ganz verschieden sind. Beim Parakautschuk ist die Hauptsache der Lävulin-aldehyd, und in ca. 25 Analysen wurden niemals mehr als 25 pCt. Lävulinsäure gefunden, bei der Guttapercha dagegen ist das Hauptproduct die Lävulinsäure, während der Aldehyd entsprechend zurücktritt.

¹⁾ Lävulin-aldehyd als Dioxim bestimmt. Das Dioxim ist viel leichter löslich als das Phenylmethyldihydropyridazin, daher die Differenz.

Zu bemerken ist ferner, dass, wenn man das Diozonid aus Gutta-percha, wie früher beschrieben, gerade zur Lösung mit Wasserdampf behandelt, um auf Lävulinaldehyddiperoxyd zu verarbeiten, nur wenig von diesem Peroxyd erhalten wird, welches allerdings in jeder Beziehung mit demjenigen aus dem Parakautschuk identisch ist.

Die Spaltung erfolgt also hier nicht wie beim Diozonid aus Kautschuk im Sinne der Formulierung nach I, sondern, wie es scheint, hauptsächlich nach II:



Denn das Lävulinaldehyddiperoxyd verwandelt sich, wie früher angegeben, beim Behandeln mit Wasserdampf grösstentheils in Lävulinalehyd um, und daher erhält man bei I vorwiegend Aldehyd.

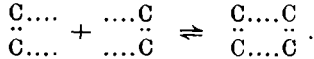
Dieses verschiedene Verhalten der beiden Diozonide scheint nach meiner Meinung am besten durch die Annahme, dass eine Stereoisomerie vorliege, erklärt zu werden. Denn bei der oben angenommenen Constitution der Diozonide sind ja Stereoisomere möglich, je nachdem nämlich die Ozonid- oder Aethyl-Gruppen *cis* oder *trans* zur Ringebe stehen.

Da nun aber bei dem durchaus symmetrischen *1.5-Dimethylcyclooctadien-(1.5)* selbst nach der Theorie keine stereoisomeren Formen vorauszusehen sind, so muss die Veranlassung zur Bildung von stereoisomeren Diozoniden schon in den Ausgangsmaterialien — den beiden Kohlenwasserstoffen Parakautschuk und Gutta-percha — vor der Behandlung mit Ozon gegeben sein; d. h. diese beiden Substanzen müssen sich nicht nur durch eine verschieden hohe Stufe der Polymerisation von *1.5-Dimethylcyclooctadien-(1.5)*-Molekülen, wie ich anfänglich anzunehmen geneigt war, sondern durch eine andere Art des Zutritts der Moleküle von einander unterscheiden.

Die Frage, wie nun derartige, vermittelst Ozon so leicht lösbare, hochmolekulare Verbindungen aus den Cyclooctadienen durch Polymerisation entstehen können, scheint mir bereits am geeignetsten J. Thiele¹⁾ in seiner Theorie der ungesättigten Verbindungen behandelt zu haben. Er schreibt:

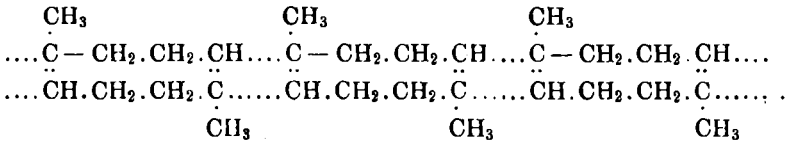
¹⁾ Ann. d. Chem. 306, 92 [1899].

»Es könnten vielleicht auch Verbindungen existiren, in welchen der Zusammenhang der Atome nur durch die Partialvalenzen ungesättigter Complexe aufrecht erhalten wird. Solche Verbindungen müssten sich verhalten wie gesättigte, müssten aber leicht wieder in ungesättigte Moleküle zerfallen. Schematisch:



Vielleicht liegen derartige Verbindungen im Metastyrol und ähnlichen Polymerisationsproducten gesättigten Charakters vor, entstanden durch Zusammentritt sehr vieler Moleküle nach obigem Schema.«

Man würde dann für die Kohlenwasserstoffe der Kautschukgruppe zu folgender Structurformel gelangen:



Sollten sich nun, wie es wahrscheinlich ist, diese verschiedenen Dimethylcyclooctadienmoleküle, damit alle Partialvalenzen abgesättigt werden, zu einem grossen Ringe zusammenschliessen, dann sind bei gleicher Molekulargrösse zahlreiche Stereoisomerien vor auszusehen¹⁾.

Durch die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung ist das praktische Bedürfniss nach einer brauchbaren Methode zur Ermittlung der Molekulargrösse colloïdaler Stoffe wohl wie bisher noch in keinem Falle klar zu Tage getreten. Sache der physikalischen Chemie dürfte es sein, uns eine solche zu beschaffen.

Hrn. Dr. Richard Weil, der mich in bekannter Weise unterstützte, danke ich herzlichst.

695. O. Anselmino: Isomere Schiff'sche Basen.

(Eingegangen am 24. November 1905.)

Trotz zahlreicher Forschungen²⁾ ist es bis jetzt nicht gelungen, auch eine einfach zusammengesetzte Schiff'sche Base, ein Anil, entstanden aus Condensation einer Anilinbase mit einem Aldehyd, in zwei wohlcharakterisirten isomeren Formen aufzufinden, wie es die Hantzsch-Werner'sche Theorie der räumlich isomeren Kohlenstoff-

¹⁾ Auf dieses Problem näher einzugehen, hat bei dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntnisse der Molekulargrösse dieser Verbindungen noch keinen Werth.

²⁾ Vergl. die Zusammenstellung bei Hantzsch und Schwab, diese Berichte 34, 822 [1901].