

weisse Pulver abfiltrirt und aus Xylol umkrystallisirt. Die Ausbeute betrug ca. 15 pCt. Es war in seinen Löslichkeitsverhältnissen, seinem Schmelzpunkt und seiner Krystallform dem Kohlenwasserstoff aus dem Pinakon so ähnlich, dass ich die Identität der beiden Producte für sehr wahrscheinlich halte. Auch die Analyse lieferte dieselben Zahlen:

0.0926 g Sbst.: 0.3010 g CO₂, 0.0982 g H₂O. — 0.1624 g Sbst.: 0.5234 g CO₂, 0.1766 g H₂O.

Gef. C 88.69, 87.90, H 11.86, 12.16.

Bei der Reduction mit Zinkstaub und alkoholischer Salzsäure dürfte wohl zunächst das Pinakon gebildet werden, das unter diesen Bedingungen leicht Wasser abspaltet. Auch bei der Darstellung des Cholestenons durch Reduction des Dibromcholestenons entsteht in sehr geringem Grade derselbe dimolekulare Kohlenwasserstoff. Er ist in dem in Alkohol unlöslichen Rückstand enthalten, der, wie oben erwähnt, beim Umkrystallisiren des Cholestenons gewonnen wird.

81. Edgar Herbst: Ueber die Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs auf den Parakautschuk.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 31. Januar 1906.)

In der Absicht, durch einen möglichst schonenden Eingriff einen Abbau des Kautschukmoleküls herbeizuführen, ohne dabei eine Veränderung der inneren Structur desselben befürchten zu müssen, studirte Harries die Einwirkung des Permanganats auf den Parakautschuk¹⁾, wobei sich letzterer »merkwürdig beständig« erwies. Die wenig befriedigenden Resultate, welche Harries erzielte, sind wohl dadurch zu erklären, dass sich die wässrige Permanganatlösung mit der Benzollösung des Kautschuks nicht innig genug mischen liess, sodass der Elektrolyt auf die colloidale Quellung nicht wirken konnte.

Wenn man den älteren Angaben über die leichte Oxydationsfähigkeit des Kautschuks trauen durfte, dann musste der Sauerstoff der Luft noch ein viel milderes Mittel zur Aufspaltung des Kautschukmoleküls sein als das Permanganat oder gar das von Harries benutzte Ozon.

So fand z. B. J. Spiller²⁾, dass aus einem mit einer Kautschuklösung überzogenen Baumwollfülze nach 6 Jahre langem Aufbewahren

¹⁾ Diese Berichte 37, 2708 [1904].

²⁾ Journ. chem. Soc. [2] 3, 44; Journ. f. prakt. Chem. [1] 94, 502.

durch Benzol ein Oxydationsproduct ausgezogen werden konnte, welches bei der Analyse die folgende Zusammensetzung zeigte:

C 64.00, H 8.64, O 27.54.

C. O. Weber¹⁾ fand ferner, dass schon beim Trocknen von gewaschenen Parafellen an der Luft eine Sauerstoffaufnahme bis zu 5.9 pCt. stattfindet, während dasselbe Fell, im Vacuum getrocknet, nur 1.7 pCt. Sauerstoff zeigte.

Es schien mir nach diesen Angaben interessant, das Verhalten von Kautschuk in Lösung gegen den Luftsauerstoff zu untersuchen, und ich war überrascht davon, mit welcher Leichtigkeit der Letztere den Kautschuk angreift.

Eine Lösung von 6.001 g Parakautschuk, welcher nach den Angaben von Harries²⁾ gereinigt war, in 600 ccm Benzol (Sdp. 80—85°) wurde durch 140 Stunden am Rückflusskühler erhitzt und mit einem Luftstrom behandelt, der durch ein Baumwollfilter von Staub gereinigt und durch Chlorcalcium von Feuchtigkeit befreit war. Das verdunstete Benzol wurde jeweils nachgefüllt, wozu sechs Liter erforderlich waren. Während der Behandlung mit Luft nahm die ursprünglich farblose Lösung allmählich eine an Intensität stetig zunehmende Gelbfärbung an, die am Ende des Versuches in weingelb übergegangen war. Am Boden des Kolbens und an den Luftzuleitungsrohren hatte sich eine geringe Menge eines gelbgrauen, harzigen Stoffes festgesetzt, welcher weder in Benzol noch in Alkohol, Petroläther, Eisessig oder Schwefelkohlenstoff merkbar löslich war. Die Menge desselben war zu gering, um weiter untersucht werden zu können.

Eine Probe der abfiltrirten Benzollösung ergab auf Zusatz von Alkohol keine Ausfällung von Kautschuk mehr.

Das Benzol wurde verjagt, und es hinterblieben 6.735 g einer syrupösen, durchsichtigen Masse von rothbrauner Farbe, welche mit flockigen Ausscheidungen durchsetzt war.

Der Syrup wurde mit Petroläther (Sdp. 60—70°) behandelt, wobei der grösste Theil in Lösung ging, während der kleinere Theil als graugelbe, zähe Schmiere zurückblieb.

Die Petrolätherlösung hinterliess nach dem Eindampfen einen vollkommen klaren Syrup von schön hellbraunrother Farbe und eigenthümlich aromatischem Geruch.

Die Ausbeute betrug 5.818 g. Die Elementaranalyse ergab auf die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$ hindeutende Zahlen:

¹⁾ Diese Berichte 33, 783—784 [1900].

²⁾ Diese Berichte 38, 1198 [1905].

0.3603 g Sbst.: 1.0660 g CO₂, 0.3447 g H₂O. - 0.3246 g Sbst.: 0.9549 g CO₂, 0.3105 g H₂O. - 0.3843 g Sbst.: 1.1160 g CO₂, 0.3763 g H₂O.

C₁₀H₁₆O. Ber. C 78.95, H 10.53.

Gef. » 80.68, 80.45, 79.28, • 10.63, 10.63, 10.88.

Die in Petroläther unlösliche, harzige Substanz wurde vier Mal aus Benzollösung durch das gleiche Volum Petroläther umgefällt und ergab alsdann eine amorphe, blassgelbe, zerreibliche Masse von schwach aromatischem Geruch. Die bei der Elementaranalyse gefundenen Zahlen lassen auf die Zusammensetzung C₁₀H₁₆O₃ schliessen. Die Ausbeute an diesem Stoffe betrug nur 0.115 g, weshalb bisher nur eine einzige Analyse ausgeführt werden konnte.

0.1126 g Sbst.: 0.2705 g CO₂, 0.0801 g H₂O.

C₁₀H₁₆O₃. Ber. C 65.22, H 8.69.

Gef. » 65.54, » 7.90.

Die Flüssigkeiten, aus welchen die sauerstoffreichere Verbindung umgefällt war, wurden gesammelt und eingedampft. Es hinterblieb nach wiederholtem Umfällen aus Benzollösung mit einem grossen Ueberschusse von Petroläther eine schmutzige, eigelbe Schmiere, welche im Vacuum zu einer harten, spröden, glasglänzenden, Schellack-ähnlichen Masse erstarrte. Die Ausbeute betrug 0.15 g.

0.1083 g Sbst.: 0.0830 g H₂O, 0.2674 g CO₂.

C₁₀H₁₆O₃. Ber. C 65.22, H 8.69.

Gef. » 67.33, » 8.51.

Es hatte sich also in dem Benzol-Petroläther-Gemisch ein Theil der sauerstoffreicheren Verbindung gelöst erhalten, der erst auf Zusatz eines grossen Ueberschusses von Petroläther, allerdings mit wesentlich modificirten physikalischen Eigenschaften, ausgefällt wurde.

Eine Oxydationsstufe C₁₀H₁₆O₂ konnte bisher nicht aufgefunden werden.

Zu bemerken ist die Aehnlichkeit in der Zusammensetzung des sauerstoffreicheren Stoffes mit der von Spiller beschriebenen Verbindung.

Anzeichen dafür, dass auch das Benzol bei dieser Oxydation in Mitleidenschaft gezogen sei, waren nicht vorhanden.

Ueber die Natur dieser aus Kautschuk und Kautschuklösungen durch Oxydation mit Sauerstoff zu erhaltenden Spaltungsproducte des Kautschuks hoffe ich bald weitere Mittheilungen machen zu können.

Hr. Eugen Seidl leistete mir bei Ausführung dieser Versuche sehr werthvolle Hülfe, wofür ich ihm bestens danke.

Laboratorium der Oesterr.-Amerik. Gummifabrik A.-G., Wien.