

3. Es sind Stromausbeute-Bestimmungen und Messungen der Überspannungs-Verminderung beim Glycin-anhydrid gemacht und durch Stromausbeute-Bestimmungen beim Glycin-alanin-anhydrid, Alanin-anhydrid und Sarkosin-anhydrid ergänzt.

4. Die Reaktionsmasse zeigte beim Glycin-anhydrid, Glycin-alanin-anhydrid, Alanin-anhydrid, C-Phenyl-glycin-anhydrid und Sarkosin-anhydrid die gleichen Reaktionen mit Fehlingscher Lösung und ammoniakalischem Silberoxyd.

5. Aus den Reaktionsprodukten des Glycin-anhydrids, des Alanin-anhydrids und des Sarkosin-anhydrids konnten mit Phenylhydrazin Osazone der entsprechenden  $\alpha$ -Amino-aldehyde dargestellt werden.

6. Diese Reaktionen deuten auf eine leichte Spaltbarkeit des Diketo-piperazin-Rings hin, die durch eine eigene Bindung der CO.N-Gruppen bedingt sein muß, und in einem gegebenen Schema ihren Ausdruck findet.

7. Im Verlauf der Arbeit wird ein neuer Körper, der Brompropionyl-alanin-äthylester dargestellt und beschrieben.

8. Die bekannte Synthese des Nitrils der  $\alpha$ -Amino-essigsäure wird auf die am Stickstoff substituierten Homologen des Glykokolls durch Verwendung der Amine an Stelle des Ammoniaks übertragen.

Bei den Versuchen, die ich als Associate of the Rockefeller Institute for Medical Research unternommen habe, wurde ich von meinen Assistenten Dr. K. Traumann und Dr. W. Moosbrugger unterstützt. Die Arbeit ist im wesentlichen im Elektrochemischen Institut der Techn. Hochschule zu Hannover ausgeführt. Dem Leiter desselben, Hrn. Prof. Bodenstein, möchte ich auch an dieser Stelle meinen Dank sagen.

Hannover, den 20. Dezember 1913.

## 50. G. Steimmig: Beiträge zur Kenntnis des synthetischen Kautschuks aus Isopren.

[Aus dem Laboratorium der Badischen Anilin- und Sodafabrik.]

(Eingegangen am 6. Januar 1914.)

Bekanntlich hat Harries den aus Isopren durch Erhitzen sowie durch Eisessig-Polymerisation dargestellten synthetischen Kautschuk untersucht und ihn in chemischer Beziehung mit dem Parakautschuk für identisch erklärt<sup>1)</sup>. Er begründet dies damit, daß die Derivate keine Verschiedenheiten erkennen lassen<sup>2)</sup>, daß insbesondere die Diozonide beider Kautschukarten nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung<sup>3)</sup> die Formel  $C_{10}H_{16}O_6$  besitzen, bei ihrer Zersetzung mit kochendem Wasser mit gleicher Geschwindigkeit zerfallen<sup>4)</sup> und hier-

<sup>1)</sup> Z. Ang. 25, II, 1459 [1912].      <sup>2)</sup> A. 383, 196 u. ff. [1911].

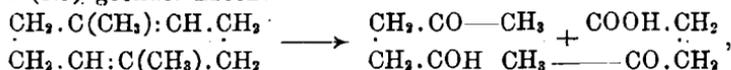
<sup>3)</sup> Z. Ang. 25, II, 1461 [1912]; A. 395, 232 [1913].

<sup>4)</sup> Z. Ang. 25, II, 1459 [1912].

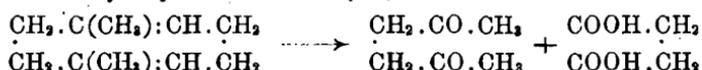
bei lediglich Lävulinaldehyd und Lävulinsäure bilden. Man mußte daher mit Harries annehmen<sup>1)</sup>, daß der synthetische Kautschuk sich wie Naturkautschuk ganz aus demselben Kohlenwasserstoff, dem 1.5-Dimethyl-cyclooctadien-(1.5), aufbaut<sup>2)</sup>.

Wir haben nun diese von Harries herrührende Prüfungsmethode auch auf solche kautschuk-ähnlichen Polymerisationsprodukte des Isoprens angewandt, wie sie aus Isopren nach anderen, von der Badischen Anilin- und Sodafabrik aufgefundenen Verfahren entstehen. Es sind dies einerseits die durch Erhitzen von Isopren in Gegenwart von Ozoniden oder Peroxyden<sup>3)</sup>, andererseits die durch Einwirkung von Natrium in Gegenwart von Kohlensäure auf Isopren erzeugten Produkte<sup>4)</sup>, welche sich beide von dem durch Erhitzen erzeugten Kautschuk, sowie untereinander chemisch und physikalisch, u. a. auch in der Zerfallsgeschwindigkeit der Ozonide, unterscheiden.

Auch diese Produkte liefern Ozonide; bei deren Spaltung aber hat sich ergeben, daß neben den von Harries gefundenen Spaltkörpern — Lävulinaldehyd und Lävulinsäure — regelmäßig auch Bernsteinsäure und Acetonyl-aceton<sup>5)</sup> entstehen. Während Lävulinaldehyd und Lävulinsäure sich aus dem 1.5-Dimethyl-cyclooctadien-(1.5) gebildet haben:



können Bernsteinsäure und Acetonyl-aceton nur aus dem isomeren 1.6-Dimethyl-cyclooctadien-(1.5) entstanden sein:



Es liegt also in diesen, aus Isopren künstlich hergestellten Kautschuken ein Gemisch vor, welches sich vom 1.5-Dimethyl-cyclooctadien-(1.5) und 1.6-Dimethyl-cyclooctadien-(1.5) ableitet. Die Bil-

<sup>1)</sup> Hofmann, Z. Ang. 25, II, 1465 [1912].

<sup>2)</sup> Harries, B. 38, 1196 [1905].

<sup>3)</sup> Badische Anilin- und Sodafabrik, Engl. Pat. 22454 [1911].

<sup>4)</sup> Badische Anilin- und Sodafabrik, Engl. Pat. 26550 [1912]. Dieses Produkt unterscheidet sich von dem durch Natrium allein erzeugten, das nach Harries (A. 395, 221, 241 [1913]) überhaupt kein dem Naturkautschuk vergleichbarer Körper ist, ganz wesentlich.

<sup>5)</sup> Harries hat bereits früher (A. 383, 187 u. f.) die Vermutung ausgesprochen, daß unter Umständen dem Isoprenkautschuk auch noch ein anderer Kautschuk beigemengt sein könne; auch hat er in seinem späteren »Freiburger Vortrag« (Z. Ang. 1912, S. 1460 u. f.) zwar die Möglichkeit eines asymmetrischen Zusammentretens zweier Isoprenmoleküle zum 1.6-Dimethyl-cyclooctadien-(1.5) diskutiert, diese theoretische Annahme aber auf Grund des experimentellen Materials fallen lassen.

dung dieser beiden isomeren Dimethyl-cyclooctadien-Ringe ist offenbar veranlaßt durch den unsymmetrischen Bau des Isoprens. Bei dem symmetrischen Zusammentritt<sup>1)</sup> zweier Isopren-Moleküle entsteht der Achtring des 1.5-Dimethyl-cyclooctadiens-(1.5):



Bei asymmetrischem Zusammentritt dagegen bildet sich das 1.6-Dimethyl-cyclooctadien-(1.5):



Im allgemeinen ist der Gehalt an 1.6-Dimethyl-cyclooctadien-(1.5)-Derivat auf etwa 20% zu schätzen.

Unter diesen Umständen wurde auch die Spaltung des durch Wärme-Polymerisation aus Isopren erhaltenen synthetischen Kautschuks einer erneuten Prüfung unterzogen. Dabei ergab sich, daß auch dieses Produkt außer den von Harries beschriebenen Spaltprodukten stets noch Bernsteinsäure und Acetonyl-aceton liefert, und zwar ungefähr im gleichen Verhältnis, wie für die anderen synthetischen Produkte gefunden wurde.

Hingegen liefert der Naturkautschuk in scharfem Gegensatz zu allen synthetischen Kautschuken kein Derivat des 1.6-Dimethyl-cyclooctadiens-(1.5); er ist also insoweit ein einheitliches Produkt und enthält nur den 1.5-Dimethyl-cyclooctadien-(1.5)-Ring.

Es wird jetzt leicht verständlich, warum alle bisher aus dem Isopren gewonnenen synthetischen, kautschuk-ähnlichen Produkte in ihren Eigenschaften mit dem Naturkautschuk nicht völlig übereinstimmen. Ob es gelingen wird, die ausschließliche Bildung des 1.5-Dimethyl-cyclooctadien-(1.5)-Ringes zu bewirken und damit die Darstellung eines mit dem Naturkautschuk identischen Produktes zu ermöglichen, erscheint nunmehr zweifelhaft.

#### Experimentelles.

Zur Untersuchung kamen von synthetischen Kautschuken die nach dem D. R.-P. 250690 und nach den englischen Patenten 22454 (1911) und 26550 (1912) erhaltenen, von Naturkautschuken Para und Kickxia. Der Nachweis des 1.6-Dimethyl-cyclooctadiens-(1.5) bzw. von dessen Spaltstücken — Bernsteinsäure und Acetonyl-aceton — gestaltet sich wie folgt:

<sup>1)</sup> Harries, Z. Ang. **25**, II, 1461 [1912].

Die synthetischen Kautschuksorten wurden, sofern sie nicht, wie der Natrium-Kohlensäure-Kautschuk, von vornherein in reiner Form erhalten werden, durch mehrfaches Umlösen aus Benzol-Aceton gereinigt, alsdann mit verdünntem Ozon in Chloroform ozonisiert. Die Verkochung der nach Harries gereinigten Diozonide geschah mit der zehnfachen Menge Wasser. Die erhaltene Lösung wurde im Vakuum bis zum beginnenden Sieden der Lävulinsäure eingedampft. Beim Erkalten des Rückstandes krystallisiert die Bernsteinsäure aus der Lävulinsäure aus und kann von ihr durch Absaugen und Aufstreichen auf Tonteller befreit werden.

Die Bernsteinsäure wurde u. a. identifiziert durch Schmelzpunkt, Mischprobe und Analyse.

0.3199 g Sbst.: 0.4799 g CO<sub>2</sub>, 0.1418 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 40.7, H 5.1.

Gef. » 40.92, » 5.0.

Das wäßrige Destillat wird mit überschüssigem, essigsäuren Phenylhydrazin versetzt. Die Di-phenylhydrazone des Lävulinaldehyds und des Acetyl-acetons fallen ölig aus. Nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure wird erwärmt und Wasserdampf eingeblasen. Die beiden Phenylhydrazone erleiden hierdurch eine ganz verschiedene Umwandlung, die ihre Trennung außerordentlich erleichtert. Beide spalten je ein Molekül Phenylhydrazin ab. Aus dem Lävulinaldehyd entsteht das bekannte Phenyl-methyl-dihydropyridazin, ein bei 197° schmelzender, nicht wasserdampf-flüchtiger Körper<sup>1)</sup>. Aus dem Acetylaceton-bis-phenylhydrazon bildet sich dagegen das 1-Phenyl-amino-2.5-dimethyl-pyrrol<sup>2)</sup>, das bei 90—92° schmilzt und dampf-flüchtig ist. Letzteres wird somit durch Wasserdampf leicht von dem Pyridazin, welches unverändert zurückbleibt, getrennt und erstarrt größtenteils schon im Kühler krystallinisch. Es wurde u. a. durch Schmelzpunkt, Mischprobe und Analyse identifiziert.

0.51 g Sbst.: 66.8 ccm N (19°, 766 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 15.0. Gef. N 15.1.

Die quantitative Genauigkeit der Untersuchungsmethode leidet darunter, daß die Verkochung der Ozonide — was Harries wiederholt erwähnt — mit größeren Verlusten verknüpft ist. Es geben daher die erhaltenen Zahlen nur die Minimalmengen an. Aus 50 g reinem Diozonid wurden z. B. 2 g Acetylaceton und 3—3.5 g Bernsteinsäure erhalten, was einem Gehalt von 8—14% an 1.6-Dimethyl-cyclooctadien-(1.5) entspricht. Da aber auf etwa 4 Tle. der rein erhaltenen Spaltungsprodukte des 1.5-Dimethyl-cyclooctadiens, 1 Tl.

<sup>1)</sup> Harries, B. 31, 45 [1898].

<sup>2)</sup> Knorr, B. 18, 1568 [1885].

