

das freundliche Entgegenkommen des Hrn. Dr. Hans Fischer ist es uns möglich gewesen, das von ihm gewonnene Koprosterin zu untersuchen. Durch sehr zahlreiche Krystallisationen aus wenig Petroläther gelingt es, eine kleine Menge eines verhältnismäßig schwer löslichen und hoch schmelzenden Produktes zu isolieren, dessen Schmelzpunkt allerdings unscharf bleibt. Es sieht aus wie unreines  $\beta$ -Cholestanol. Wir haben darum den schwer löslichen Anteil des Materials, in welchem wir ein Gemisch von  $\beta$ -Cholestanol und Koprosterin vermuteten, mit Natriumamylat und Amylalkohol in der Siedehitze behandelt. Hierbei geht Koprosterin fast vollständig in das durch Digitonin nicht fällbare Pseudo-koprosterin über, während das  $\beta$ -Cholestanol größtenteils unverändert bleibt und nur ein wenig nicht fällbares  $\varepsilon$ -Cholestanol liefert. Das mit Natrium behandelte Rohkoposterin gab daher mit Digitonin nur noch eine geringe Fällung, die nach der üblichen Vorschrift mit siedendem Xylol extrahiert wurde. Aus dem Extrakt ließ sich nunmehr leicht reines  $\beta$ -Cholestanol gewinnen, das durch eine Reihe von Estern charakterisiert wurde. Das vom  $\beta$ -Cholestanol befreite Koprosterin (bzw. Pseudokoprosterin) gab bei erneuter Behandlung mit Natriumamylat kein  $\beta$ -Cholestanol mehr. Aus diesen Versuchen folgt also, daß im menschlichen Darm das Cholesterin nicht nur zu Koprosterin, sondern auch zum kleinen Teil zu  $\beta$ -Cholestanol reduziert werden kann. Übrigens ist  $\beta$ -Cholestanol bereits einmal von R. Böhm<sup>1)</sup> in einer abgeschlossenen Darmschlinge aufgefunden worden.

**99. G. Harries: Weitere Bemerkungen zu der Arbeit von G. Steimmig, »Beiträge zur Kenntnis des synthetischen Kautschuks aus Isopren«.**

[Aus dem Chem. Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 24. April 1915.)

G. Steimmig<sup>2)</sup> vertritt die Ansicht, daß nach den bisherigen Verfahren überhaupt kein künstlicher Kautschuk aus Isopren darstellbar sei, der dem natürlichen völlig gleiche, derselbe sei vielmehr stets ein Gemenge von 8:2 der Polymeren des (1.5)-Dimethyl-cyclooctadiens-(1.5) und (1.6)-Dimethyl-cyclooctadiens-(1.5)<sup>3)</sup>. — Auf meine Entgegnung<sup>4)</sup>, daß die Fassung dieser Behauptung wohl zu

<sup>1)</sup> Bio. Z. **83**, 477 [1911].

<sup>2)</sup> B. **47**, 350 [1914].    <sup>3)</sup> Alte Nomenklatur.    <sup>4)</sup> B. **47**, 573 [1914].

allgemein sei, und daß die Bildung des beigemengten Isomeren wahrscheinlich von dem Einfluß einer katalytisch wirkenden Verunreinigung in den Isoprenen verschiedener Herkunft abhängt, hielt Steimmig<sup>1)</sup> seine Behauptung in einer zweiten Mitteilung voll und ganz aufrecht, und spricht die Überzeugung aus, daß bei Innehaltung der von ihm gegebenen Methode zur Trennung der gebildeten Spaltungsprodukte sich in jedem Falle seine Angabe bestätigen lassen wird, wonach alle nach dem bisherigen Verfahren aus dem Isopren gewonnenen kautschukähnlichen Produkte im Gegensatz zum Naturkautschuk Gemische von Polymeren des (1.5)-Dimethyl-cyclooctadiens-(1.5) und (1.6)-Dimethyl-cyclooctadiens-(1.5) sind. Sein Verfahren besteht darin, daß man das Ozonid eines Kautschuks durch Kochen mit Wasser spaltet und aus dem Destillat nach Zusatz von essigsauerm Phenylhydrazin und etwas Mineralsäure das Phenyl-methyl-dihydro-pyridazin (gebildet aus Lävulinaldehyd) und das Anilopyrrol (gebildet aus Acetyl-aceton) mit Wasserdampf trennt. Aus dem eingedampften Rückstand scheidet sich die Bernsteinsäure krystallinisch ab.

Ich habe in einer zweiten Mitteilung<sup>2)</sup> »zur Kenntnis der physikalischen Konstanten des Isoprens« bereits nachgewiesen, daß das von Steimmig gebrauchte Isopren, welches mir von der Badischen Anilin- und Sodafabrik zur Verfügung gestellt wurde, beim Destillieren mit Birectificator unter Verwendung von 700 ccm ca. 30 ccm eines Rückstandes hinterließ, während bei der gleichen Menge eines synthetischen Präparates der Elberfelder Farbenfabriken, welches mindestens ebensolange aufbewahrt worden war, ein viel geringerer Rückstand bemerkt wurde. Die Isoprene beider Herkunft zeigten noch nach dieser sorgfältigen Reinigung deutlich verschiedene optische Konstanten.

Diese beiden so gereinigten Isoprene, Sdp. 33.75—34°, habe ich nun durch 6 Wochen langes Erhitzen auf ca. 70° im Einschlußrohr polymerisiert, wobei insofern ein unterschiedliches Verhalten beobachtet werden konnte, als der Kautschuk aus Isopren der Badischen Anilin- und Sodafabrik fast vollkommen von heißem Benzol aufgenommen wurde, während derjenige aus Isopren der Elberfelder Farbenfabriken bei dieser Behandlung etwa zu einem Drittel ungelöst blieb, und letzteres auch auf keine Weise in Lösung gebracht werden konnte. Dieser Anteil wurde daher getrennt und gesondert ozonisiert<sup>3)</sup>. Der

<sup>1)</sup> B. 47, 852 [1914].

<sup>2)</sup> B. 47, 1999 [1914].

<sup>3)</sup> Anm.: Die Resultate der Spaltung stimmten mit denen, welche bei der löslichen Modifikation gefunden wurden, durchaus überein. Der künstliche Kautschuk verhält sich also auch hier ganz wie der natürliche, der auch leicht, wie ich des öfteren früher erwähnt habe, in ein ganz unlösliches Produkt, sogenannter Kautschuk »b«, übergeht. Ozon: 9—10 prozentig, gewaschen.

in Lösung gegangene Kautschuk wurde mit Alkohol wieder ausgefällt, im Vakuum getrocknet und in Chloroform suspendiert ozonisiert. Die Ozonide wurden dann noch einmal aus Essigester-Petroläther umgefällt und getrocknet. Bei der Zerlegung der Ozonide wurde das Hauptgewicht auf die Isolierung des Anilopyrrols zur Bestimmung des Acetylacetons und der Bernsteinsäure gelegt<sup>1)</sup>. Hier zeigte sich nun, daß, wenn ganz genau nach dem von Steimmig angegebenen Verfahren, auch in Bezug auf die angewandte Materialmenge, gearbeitet wurde, nicht eine Spur von Anilopyrrol mit Wasserdampf übergetrieben werden konnte. Man beobachtete zwar im Kühlerrohr das Auftreten eines bräunlichen Anflugs, doch erhielt man diesen auch bei einem Vergleichspräparat von natürlichem Kautschuk in ähnlicher Weise, so daß hieraus kein Schluß auf das Vorhandensein von Anilopyrrol gezogen werden konnte. Auch Bernsteinsäure ließ sich in krystallinischem Zustand nicht abscheiden. Durch die von mir vorgenommene Reinigung des Isoprens ist also ganz augenscheinlich eine wesentliche Änderung der Zusammensetzung der synthetischen Kautschuke gegenüber denen, welche Steimmig untersucht hat, eingetreten.

Mit diesen Ergebnissen hätte ich mich eigentlich zufrieden geben können, da es mir aber nicht auf eine nur formelle Berichtigung der Steimmigschen Angaben, sondern auf eine wirkliche Feststellung der Tatsachen ankam, nahm ich die Untersuchung unter veränderten Arbeitsbedingungen wieder auf.

Ich habe in meinen letzten Publikationen<sup>2)</sup> gezeigt, daß man bei der Trennung der Spaltungsprodukte der Ozonide viel genauere Resultate erhält, wenn man die Aldehyde und Ketone von den Säuren durch Calciumcarbonat trennt und dann die Säuren aus ihren Calciumsalzen in Freiheit setzt und verestert.

Daher wurden die auf vorhin geschilderte Weise bereiteten Ozonide der Kautschukarten aus den gereinigten Isoprenen nochmals nach dieser Methode verarbeitet. Z. B. 52 g einmal umgefälltes Ozonid aus Isopren (Badische Anilin- und Sodafabrik) werden in ca. 350 ccm Wasser  $\frac{1}{2}$  Stunde im Ölbad auf 125° erhitzt, die hellgelbe Lösung wird vom

<sup>1)</sup> Die anderen Spaltungsprodukte sind ebenfalls sämtlich quantitativ festgelegt worden, da sie indessen keine bemerkenswerten Abweichungen von früher erhaltenen Resultaten aufwiesen, sollen sie hier nicht noch einmal in extenso angeführt werden. Bemerkenswert ist nur, daß sämtliche hier untersuchten künstlichen Kautschuke sehr schnell Ozon aufnahmen und bei der Säurebestimmung 6.6% Ameisensäure lieferten, sich also wie der natürliche Kautschuk verhielten.

<sup>2)</sup> A. 406, 132 [1914].

Harz (3.5 g) filtriert und mit Calciumcarbonat unter Turbinieren neutralisiert. Die Reaktionsflüssigkeit wird dann im Vakuum bei 50—60° Heizbadtemperatur völlig eingedampft und der trockne pulverisierte Rückstand solange im Soxhlet mit Äther behandelt, bis nichts mehr in Lösung geht. Das wäßrige Destillat wird mit der genügenden Menge essigsäuren Phenylhydrazins und etwas Mineralsäure versetzt und mit Wasserdampf behandelt. Hierbei ging eine sehr kleine Menge eines schon im Kühler zu Nadeln erstarrenden Körpers über, der sich als Anilopyrrol erwies. Der ätherische Extrakt, welcher den anderen Teil, das Gemisch der Ketone und Aldehyde enthält, wog 4.6 g, bestand aber fast nur aus Lävulinaldehyd, da hier bei der gleichen Behandlung mit essigsäurem Phenylhydrazin Mineralsäure und Wasserdampf kein Anilopyrrol mehr gewonnen werden konnte. Die gesamte beobachtete Menge an Anilopyrrol betrug bei diesem Versuch direkt gewogen 0.19 g, woraus sich 0.13 g Acetonylacetone berechnen. Steimmig gibt dagegen bei 50 g Ozonid 2 g Acetonylacetone als gefunden an, das ist ungefähr die 16-fache Menge<sup>1)</sup>.

Die Calciumsalze 34.3 g (15.9 Proz. Calcium) wurden mit der berechneten Menge 30-proz. Schwefelsäure umgesetzt, der abgeschiedene Gips mit Wasser ausgekocht, die gesamte wäßrige Lösung zur Sirupkonsistenz im Vakuum eingedampft, darauf mit 6 Tln. 3-proz. methylalkoholischer Salzsäure aufgenommen und durch 3-tägiges Stehenlassen verestert. Nach dieser Zeit wird der Methylalkohol im Vakuum möglichst eingedampft, der Rückstand mit Bariumcarbonat und etwas Wasser neutralisiert, filtriert und wieder im Vakuum eingedampft. Der Rückstand mit Äther oder Essigester ausgezogen und im Vakuum fraktioniert. Hierbei wird die Fraktion von 80—110° unter 10—12 mm Druck, welche den Lävulinsäure-methylester und Bernsteinsäure-dimethylester enthält, in wenig Alkohol aufgenommen und mit essigsäurem Phenylhydrazin versetzt. Das Phenylhydrazon des Lävulinsäure-methylesters fällt beinahe quantitativ aus. Durch Einengen im Vakuum kann man noch die letzten Reste desselben kristallinisch erhalten und entfernen. Der Rückstand wird zur Abtrennung des überschüssigen Phenylhydrazins mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und der sich hierbei abscheidende Bernsteinsäure-dimethylester mit Äther aufgenommen. Derselbe siedet dann bei 80—95° unter 12 mm. Die Fraktion betrug etwa 2 g. Da bei dieser geringen Menge nicht genau fraktioniert werden kann, so ist diese

<sup>1)</sup> Anm.: Hierbei will ich nicht einmal berücksichtigen, daß sich seine Angabe auf ein weniger genaues Verfahren bezieht.

Zahl für Bernsteinsäureester sehr reichlich bemessen. Steimmig erhielt durch direkte Krystallisation etwa 3—3.3 g Bernsteinsäure. Diese Säure bildet sich aber auch aus dem Naturkautschuk-ozonid, wenn auch nicht regelmäßig, kann infolgedessen nicht ganz zugunsten des 1.6-Dimethyl-cyclooctadiens-(1.5) angerechnet werden.

Bei gleicher Bearbeitung des Kautschuks aus Isopren (Elberfeld) wurden von 68.3 g Ozonid, 9.4 g Harz, 0.25 g Anilopyrrol bezw. 0.16 g Acetylaceton und ca. 1.1 g Bernsteinsäureester, Sdp. 80—95°, 12 mm erhalten, also noch ein ganz Teil weniger als im erstereu Fall, nämlich auf 50 g Ozonid umgerechnet 0.11 g Acetylaceton und 0.8 g Bernsteinsäureester, das sind kaum nachweisbare Mengen.

Zum Vergleich wurde außerdem ein Präparat von künstlichem Kautschuk, welches mir von den Elberfelder Farbenfabriken fertig zur Verfügung gestellt wurde, das zwar ebenfalls aus demselben synthetischen aber nur technisch gereinigten Isopren gewonnen war, das also noch kleine Verunreinigungen enthält, nach derselben Methode untersucht. 65.5 g Ozonid, ebenso wie vorher bereitet, lieferten hier 4.7 g Harz und wie ich es erwartete, etwas mehr, aber immerhin lange nicht soviel Anilopyrrol, wie Steimmig angibt, nämlich 0.6 g bezw. 0.4 g Acetylaceton<sup>1)</sup>. Auf 50 g Ozonid würde dies nur 0.3 g Acetylaceton oder den siebenten Teil der von Steimmig gefundenen Menge bedeuten. Die Ausbeute an Bernsteinsäure-dimethylester, Sdp. 80—95° unter 12 mm, betrug 1.5 g.

Man sieht daraus, daß ich recht hatte, als ich voraussagte, daß das Auftreten des (1.6)-Dimethyl-cyclooctadiens-(1.5) von gewissen katalytisch wirkenden Beimengungen im Isopren abhängig sei, und ich zögere auch jetzt nicht, ebensowenig wie früher, aus meinen Versuchsergebnissen den Schluß zu ziehen, daß unter Umständen — nämlich wenn man auf die Reinigung des Isoprens noch größere Sorgfalt legte — der isomere Kautschuk gar nicht gebildet wird.

Am Schluß seiner ersten Abhandlung hat Steimmig folgenden Ausspruch getan: »Es wird jetzt leicht verständlich, warum alle bisher aus dem Isopren gewonnenen synthetischen kautschukähnlichen Produkte in ihren Eigenschaften mit dem Naturkautschuk nicht völlig übereinstimmen«. Schon in meiner ersten Abhandlung<sup>2)</sup> habe ich darauf hingewiesen, daß die Natur der künstlichen Kautschuke ganz von der Art des angewandten Isoprens abhängt; hiervon hat Steimmig keine Notiz genommen. Hätte Steimmig die künstlichen Kautschuk-

<sup>1)</sup> Anm.: Aus diesem Kautschuk konnte das Anilopyrrol auch schon nach dem Steimmigschen Verfahren nachgewiesen werden.

<sup>2)</sup> A. 383, 191 ff. [1911].

sorten, welche mir vorgelegen haben und gutem Parakautschuk in ihren Eigenschaften auch in Bezug auf die daraus gewonnenen Vulkanisationsprodukte vollständig gleich kamen, gesehen, so würde er sich wohl kaum in oben erwähnter Weise geäußert haben. Allerdings wurden sie mit Hilfe eines Zusatzes gewonnen. Selbst wenn diese künstlichen Kautschuksorten auch gewisse Mengen des isomeren Kautschuks beigemischt enthalten haben sollten, würde ein solcher Umstand nach meiner Ansicht für ihre praktische Verwertung ohne jede Bedeutung sein.

Meinen Assistenten, Hrn. Dr. Evers und Hrn. Dr. Klebahn, die mich bei dieser Untersuchung bestens unterstützt haben, danke ich herzlich.

### 100. C. Harries: Über das Homo-vanillin.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 8. Mai 1915.)

Vor kurzem habe ich in Gemeinschaft mit Reinhold Haarmann<sup>1)</sup> das Homovanillin als ein dickes Öl beschrieben, welches nach den Analysenergebnissen noch nicht ganz rein erschien. Wir nahmen an, daß diese Verunreinigung durch etwas Peroxyd verursacht war. Bei weiterer Untersuchung hat sich gezeigt, daß letztere Vermutung nicht zutreffend ist, wahrscheinlich enthält es noch etwas Vanillin.

Es hat sehr viel Schwierigkeiten gemacht, den Körper im krystallisierten Zustand und analysenrein zu gewinnen, da sich die schwerlösliche Bisulfitverbindung hierzu nicht eignet. Um dies Ziel zu erreichen, wurde das früher beschriebene Öl einer mehrfachen sorgfältigen Fraktionierung im Vakuum mit kleiner Kolonne unterworfen, wobei die bei 105–106° unter 0.25 mm Druck übergehenden Anteile allmählich beim Stehen in Winterkälte zu einer harten, weißen, strahligen Krystallmasse erstarrten. Nunmehr ließen sich sämtliche Fraktionen, auch die bedeutend niedriger siedenden Vorläufe, leicht durch Impfen in krystallinischen Zustand überführen, und auch die durch Reduktion des Eugenol-ozonids neu bereiteten Präparate, welche nur zweimal im Hochvakuum destilliert waren, erstarrten jetzt beim Impfen vollkommen.

Die Krystallmasse wird zur weiteren Reinigung zunächst in Schwefelkohlenstoff unter gelindem Erwärmen gelöst, beim Erkalten

<sup>1)</sup> B. 48, 39 [1915].