

ist. Dabei muß auch noch die Bedeutung kleiner Mengen von Fremdkörpern für den Gelbildungs-Vorgang studiert werden. Denn die vorliegende Arbeit zeigt, daß gerade jene Sol-Fraktionen, in denen Gel-Bildung stattfindet, im Stickstoff etwas höher (0.2—0.5%) liegen. Andererseits läßt sich aber auch Gelkautschuk von nur 0.15% Stickstoff-Gehalt (wie typischer Solkautschuk) gewinnen. Vielleicht fehlen jenen ersten Sol-Fraktionen, die keine Gel-Bildung zeigen, nur die Keime oder die Katalysatoren für die Gel-Bildung. Unter dieser Voraussetzung wäre es möglich, den gesamten Solkautschuk in das Gel-Gleichgewicht einzubeziehen, wie Bary und Hauser es tun, und dadurch eine einfachere Vorstellung gewinnen.

Hier sei auch noch vermerkt, daß es nach einem Verfahren von R. Pummerer, H. Kroepelin und H. Miedel gelingt, Gelkautschuk (und gelkautschuk-haltigen Rohkautschuk) relativ rasch und leicht in organische Lösung zu bringen, also zu „peptisieren“, wenn man den Lösungsmitteln geringe Mengen von Basen (Ammoniak<sup>10</sup>), aliphatische Amine, Piperidin) oder Säuren (Essigsäure, Brom-benzoensäure u. a.) zusetzt<sup>11</sup>).

### 238. Rudolf Pummerer und Wolfgang Gündel: Über Darstellung und Molekulargröße des Isokautschuk-nitrons (8. Mitteilung).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]  
(Eingegangen am 12. Juni 1928.)

Unter Wiederaufnahme älterer Versuche von Angeli, Alessandri und Pegna<sup>1)</sup>, sowie Alessandri<sup>2)</sup> und Bruni<sup>3)</sup> haben neuerdings G. Bruni und E. Geiger<sup>4)</sup> die Einwirkung aromatischer Nitrosoverbindungen auf Kautschuk mit bemerkenswertem Erfolg untersucht. Die früheren Arbeiten waren mit Nitroso-benzol nur zu einem Körper  $C_{68}H_{61}N_5O_9$  gekommen. Neuerdings wurde festgestellt, daß auf eine Isoprengruppe ein Molekül der Nitrosoverbindung in den Kautschuk eintritt. Es reagieren aber mit  $C_5H_8$ , wie schon die früheren Autoren gefunden hatten, tatsächlich drei Moleküle der Nitrosoverbindung, wenn man Kautschuk in Benzol-Lösung 15 Min. damit am Wasserbade erwärmt. Von grün wird die Lösung durch schmutziggriin schließlich braunrot. Nach dem Erkalten wird in Petroläther gegossen, worauf sich gelbe Flocken der Zusammensetzung  $[C_{11}H_{11}ON]_x$ , Zers.-Pkt. 135—140°, abscheiden. Ausbeute 94—98% d. Th. Es ist also ein Nitroso-benzol mit  $C_5H_8$  unter Abspaltung von zwei Atomen Wasserstoff zusammengetreten. Diese reduzieren ein zweites Molekül Nitroso-benzol zu Phenyl-hydroxylamin, das mit einem dritten Azoxybenzol liefert. Dieses wurde aus der Mutterlauge isoliert. Das entstandene Kautschuk-Derivat wird als Nitron eines Isokautschuks aufgefaßt:

<sup>10)</sup> Beobachtung Andriessen.

<sup>11)</sup> vergl. Kautschuk 1927, 1170. Das Verfahren ist zum Patent angemeldet.

<sup>1)</sup> Atti R. Accad. Lincei (Roma), Rend. [5], 19, I 650 [1910].

<sup>2)</sup> ebenda [5], 24, I 62 [1915]; C. 1915, I 1210.

<sup>3)</sup> ebenda [5], 30, I [1921]; C. 1922, II 1259; C. 1910, II 302; s. a. Kautschuk 1927,

<sup>4)</sup> Atti R. Accad. Lincei (Roma), Rend. [5], V, 823 [1927].



äußerte Ansicht über die Größe des Kautschuk-Stammoleküls aufs beste. Die Übereinstimmung mit den niedrigsten, von uns in Menthol gefundenen Werten, die auch auf 8 Isoprene hindeuten, ist vortrefflich<sup>5)</sup>. Die Zahl von 8 Isoprengruppen im Kautschuk-Molekül stimmt auch überein mit dem nach den letzten röntgenographischen Messungen anzunehmenden Elementarkörper des stärkst gedehnten Kautschuks<sup>6)</sup>.

### Beschreibung der Versuche.

Bei unseren Versuchen zur Gewinnung des Nitrons arbeiteten wir zuerst in der Wärme, auf dem siedenden Wasserbade. Eine ähnliche Vorschrift geben auch Bruni und E. Geiger allgemein für die Darstellung der Kautschuk-nitronen. Da wir immer zu wenig Stickstoff fanden, variierten wir die Konzentration und kamen bei einer 5-proz. Kautschuk-Lösung schließlich auf 7.3% N (ber. 8.09%). Erst als wir Luft ausschlossen, etwas über 3 Mol. Nitroso-benzol anwandten und kalt in konzentrierter Lösung der Reaktion länger Zeit ließen, wurde der Stickstoffgehalt immer richtig, der Kautschuk reagiert dann wirklich durch. Der Kohlenstoff stimmte manchmal, aber auch nicht immer, da auch so häufig etwas Oxydation nebenher geht. Ob Bruni und Geiger, in der Wärme arbeitend, ein analysenreines Produkt erhalten haben, erscheint uns zweifelhaft. Wir können es nicht beurteilen, da sie bis jetzt noch von keinem Nitron Analysen-Ergebnisse mitgeteilt haben. Da die genaue Reproduzierbarkeit der meisten Kautschuk-Reaktionen große Schwierigkeiten zu machen pflegt, geben wir im Folgenden eine genaue Anleitung für ein bestimmtes Kautschuk-Material. Alle Faktoren, die den Verlauf von Kautschuk-Reaktionen beeinflussen können, wie Vorgeschichte, Quellungsdauer usw., sind damit auch noch nicht ausgeschaltet.

#### Darstellung des Isokautschuk-nitrons.

1.50 g Kautschuk werden fein zerschnitten und in 60 g Benzol gelöst; dazu ist je nach der Art des Kautschuks eine mehr oder minder lange Zeit notwendig. Bei Solkautschuk ist eine homogene Lösung schon nach 1 Tag erreicht, während Gelkautschuk in der Regel hierzu 3–4 Tage benötigt. Diese Lösung wird in der Kälte mit einer Lösung von 8.1 g Nitroso-benzol in 15 ccm Benzol versetzt. Das Reaktionsgemisch ist nach der Zugabe in Bezug auf Kautschuk 2-prozentig. Die Luft in dem Reaktionskölbchen wird durch Stickstoff (oder auch Kohlensäure) verdrängt, der Kolben dann verschlossen und gut durchgeschüttelt. Die blaugrüne Farbe der Nitroso-benzol-Benzol-Lösung geht bei der Zugabe zu der Kautschuk-Lösung sofort in tiefgrün über. Innerhalb von 15–20 Min., bei Gelkautschuk 20–30 Min., hat das Reaktionsgemisch seine erhebliche Viscosität verloren; nach einigen Stunden beginnt sich das Gemisch zu trüben infolge einer Ausscheidung, die sich später zu Boden setzt. Nach 16–22-stdg. Stehen ist bei Zimmer-Temperatur die Reaktion beendet, das Gemisch rotbraun. Ist dieses Stadium eingetreten, dann filtriert man von dem am Boden sitzenden klebrigen Niederschlag ab, indem man dabei das Filter mit einem kräftigen

<sup>5)</sup> Pummerer, Nielsen und Gündel, B. **60**, 2167 [1927]. Über die Molekulargewichts-Bestimmungen in Campher vergl. den unten folgenden Anhang.

<sup>6)</sup> Bary und Hauser, Kautschuk **1928**, 97.

Stickstoffstrom bespült, und fällt das Produkt durch Eingießen in viel destillierten, trocknen Petroläther (Sdp.  $< 40^{\circ}$ ). Bei dieser Fällung muß die Benzol-Lösung in dünnem Strahl unter gutem Umrühren eingegossen werden. Man erhält dann das Nitron in schönen, hellgelben Flocken, die sich rasch zu Boden setzen. Es wird zunächst durch Dekantieren und Erneuern des Petroläthers mehrfach ausgewaschen (3–4-mal), dann auf einem nicht-fasernden Filter abfiltriert, wobei man ebenfalls durch Besspülen mit Stickstoff Sorge trägt, daß keine Luft-Oxydation eintreten kann. Nach öfterem Nachwaschen mit Petroläther bringt man das Produkt mit einem Metallspatel in eine kleine Glasschale und diese sofort in einen mit Kohlensäure oder Stickstoff gefüllten, kleinen Exsiccator, der Paraffin-Schnitzel und Chlorcalcium enthält. Man evakuiert zunächst nur schwach, bis der restliche Petroläther verflüchtigt ist. Dann bringt man den Exsiccator an die Hochvakuum-Pumpe, an der man ihn zur Entfernung der letzten Spuren flüchtiger Lösungsmittel 6 Stdn. beläßt.

Für die Molekulargewichts-Bestimmungen wurden die Produkte durch nochmaliges Lösen in warmem Benzol und Wiederabscheidung durch Petroläther bei gleicher Aufarbeitung der Fällung einer weiteren Reinigung unterzogen. Nach diesem Verfahren entstehen Produkte, deren Analysendaten nicht mehr mangelhaftes Durchreagieren erkennen lassen. Meistens sind die Proben ebenfalls etwas anoxydiert.

Nach dieser Vorschrift wurde aus „Smoked-sheet“ (Sol-, sowie Gelkautschuk) und aus „Crêpe“ (Sol-, sowie Gelkautschuk) das Isokautschuk-nitron dargestellt. Die Analysen der dabei erhaltenen Produkte sind die folgenden:

$[C_5H_8(C_6H_5.NO)]_x$ :	Ber.:	C 76.26 %	H 6.41 %	N 8.09 %	
Smoked-Sol-K.:	Gef.:	76.04 %	6.90 %	8.05 %	..... (I)
(dasselbe ungefällt):	Gef.:	75.95 %	6.92 %	8.13 %	..... (Ia)
2. Darst.:	Gef.:	74.52 %	6.82 %	8.17 %	..... (II)
3. Darst.:	Gef.:	75.10 %	7.02 %	8.17 %	..... (III)
Smoked-Gel-K.:	Gef.:	74.24 %	6.67 %	8.16 %	..... (IV)
Crêpe-Sol-K.:	Gef.:	74.67 %	6.67 %	8.20 %	..... (V)
Crêpe-Gel-K.:	Gef.:	75.12 %	6.74 %	8.23 %	..... (VI)

Bei der Darstellung aus Crêpe-Gelkautschuk, der in Benzol nur eine gallertartige Quellung gibt, war die viscositätsvernichtende Wirkung des Nitroso-benzols in der ersten halben Stunde besonders auffällig. Gelkautschuk reagiert im allgemeinen etwas rascher durch als Solkautschuk.

### Beschreibung des Nitrons.

Wenn das Nitron analysenrein ist, löst es sich ziemlich leicht und vollständig in kaltem Benzol. Anzeichen von krystalliner Natur konnten wir ebensowenig wie Bruni und Geiger finden. Es ist bemerkenswert, daß auch das Nitron beim Lagern allmählich seine Löslichkeit verringert, wieder Kautschuk selbst, was wir als ein Zeichen von Aggregation auffassen. Chloroform und die Chlor-äthylene lösen das Nitron jederzeit leicht, etwas schwerer löst Nitro-benzol; Petroläther, Ligroin, Äther lösen kaum. Läßt man das Nitron einige Tage an der Luft stehen oder leitet Sauerstoff durch die warme Benzol-Lösung, so wird dieser allmählich aufgenommen. Bei 6-stdg. Durchleiten von trockenem Sauerstoff durch eine Lösung, die 3 g

enthielt und auf 55° angewärmt war, wurde ein Produkt erhalten, welches 1.25% Sauerstoff mehr enthielt als das für den Versuch benutzte. Viel höhere Sauerstoff-Aufnahmen haben wir auch bei längerem Lagern nicht beobachtet.

#### Molekulargewichts-Bestimmungen.

Produkt I (Sol-Kautsch. aus „Smoked“): 0.1467 g Sbst. in 13.20 g Benzol (K = 5.1):  $\Delta\tau$  (nach 1 Stde.) 0.0425°; M = 1330. —  $\Delta\tau$  (nach 13 Stdn.) 0.040°; M = 1420.

Produkt Ia: 0.1455 g Sbst. in 18.06 g Nitro-benzol (K = 7.07)<sup>7)</sup>:  $\Delta\tau$  (nach 5 Stdn.) 0.043°; M = 1320.

Produkt II: 1. 0.1449 g Sbst. in 18.06 g Nitro-benzol:  $\Delta\tau$  (nach 4 Stdn.) 0.051°; M = 1120; 2. 0.1363 g Sbst. in 18.06 g Nitro-benzol:  $\Delta\tau$  (nach 5 Stdn.) 0.042°; M = 1260.

Produkt III: 0.1424 g Sbst. in 18.06 g Nitro-benzol:  $\Delta\tau$  (nach 1 Stde.) 0.043°; M = 1300.

Produkt IV (Gelkautsch. aus „Smoked“): 0.1510 g Sbst. in 18.06 g Nitro-benzol:  $\Delta\tau$  (nach 2 Stdn.) 0.041°; M = 1440.

Produkt V (Solkautsch. aus „Crêpe“): 1. 0.1443 g Sbst. in 18.06 g Nitro-benzol:  $\Delta\tau$  (nach 8 Stdn.) 0.045°; M = 1260. —  $\Delta\tau$  (nach 18 Stdn.) 0.044°; M = 1285. — 2. 0.1375 g Sbst. in 18.06 g Nitro-benzol:  $\Delta\tau$  (nach 10 Stdn.) 0.040°; M = 1350.

Produkt VI: 1. 0.1398 g Sbst. in 18.06 g Nitro-benzol:  $\Delta\tau$  (nach 24 Stdn.) 0.042°; M = 1310. —  $\Delta\tau$  (nach 33 Stdn.) 0.042°; M = 1310. — 2. Kontrolle bei anderer Konzentration: 0.1092 g Sbst. in 18.06 g Nitro-benzol:  $\Delta\tau$  (nach 5½ Stdn.) 0.034°; M = 1260. —  $\Delta\tau$  (nach 24 Stdn.) 0.0335°; M = 1280. — 3. nach nochmaliger Umfällung: 0.1460 g Sbst. in 18.06 g Nitro-benzol:  $\Delta\tau$  (nach 5 Stdn.) 0.045°; M = 1270.

#### Anhang.

Bei den kürzlich mitgeteilten Molekulargewichts-Bestimmungen in Campher ist in der Spalte der Molekulargewichte ein störender Druckfehler zu berichtigen<sup>8)</sup>: Äther-Sol-Kautschuk (8 Tage fest auf 100° erwärmt) gab den Wert 1580, nicht 580, also praktisch denselben Wert wie ohne Erwärmung.

Auf der diesjährigen Tagung Südwestdeutscher Chemiker in Darmstadt versuchte H. Staudinger, unsere Molekulargewichts-Bestimmungen von Kautschuk und Guttapercha<sup>9)</sup>, die er objektiv bestätigte, in anderer Weise zu erklären. Zwar stellte auch er fest, daß die Kohlenwasserstoffe intakt bleiben (vgl. unseren Versuch a. a. O. S. 2168). Er nimmt aber an, daß sie den Campher „katalytisch“ zersetzen, obgleich dies Hexakontan oder Carotin<sup>10)</sup> nicht tun, und obgleich unsere Messung nur 5 Min. dauert. Dieser Erklärungsversuch scheidet an unserer Feststellung, daß die Konzentration der Campher-Lösungen innerhalb ziemlicher Grenzen (1:4 bis 1:20) ohne Einfluß auf das gefundene mittlere Molekulargewicht ist (S. 2169). Dies haben inzwischen neuerlich Versuche von A. Andriessen beim Kautschuk und von H. Brunswig bei der Guttapercha bestätigt. Die erhaltenen Werte schwankten bei Guttapercha zwischen 1130—1250.

Wenn man denselben Schmelzpunkt einigemal hintereinander nimmt, so ändert er sich kaum, was ebenfalls gegen die Hypothese der Katalyse spricht. Nur wenn man ihn öfter hintereinander nimmt, wird die Depression immer größer, weil immer mehr Campher sublimiert. Für diesen subli-

<sup>7)</sup> Diese beiden Bestimmungen wurden noch nicht wie alle folgenden unter Stickstoff ausgeführt.

<sup>8)</sup> Pummerer, Nielsen und Gündel, B. **60**, 2172 [1927].

<sup>9)</sup> H. Miedel, Kautschuk **197**, 232.

<sup>10)</sup> Zechmeister und v. Chohnoky, A. **455**, 78 [1927].

mierten Campher muß man daher bei Dauerversuchen eine Korrektur anbringen. Dann ist die Konstanz der Werte eine durchaus befriedigende. Staudinger gab auch an, daß bei Bestimmungen von Cyclokautschuk in Campher der hochsublimierte Campher eine Verunreinigung enthielt (etwas Wasser oder Terpen oder beides), und daß man daraus die Zersetzung des Camphers ersehen könne. Bei der Wichtigkeit des Einwandes für die Frage der hochmolekularen Kohlenwasserstoffe haben wir sofort mit reinstem umkrystallisierten Campher (Schmp. 177.6°, korr.), den wir der Freundlichkeit der Fa. Schimmel & Co., Miltitz, verdanken und für dessen Anfertigung und Überlassung wir Hrn. Prof. Dr. Wienhaus auch hier unseren aufrichtigsten Dank sagen, Versuche angestellt und bemühen uns schon hier, alle erreichbaren Fehlerquellen anzugeben und auszuschließen. Reinsten Solkautschuk und reinste Guttapercha, beide völlig sauerstoff-frei, gaben mit diesem Campher die gewöhnlichen, von uns beobachteten mittleren Molekulargewichte, ohne daß eine irgendwie beachtenswerte Menge Verunreinigung mit dem Campher hochsublimierte. Die wenigen Kryställchen des im Röhrchen sublimierten Camphers hatten z. B. bei Guttapercha (Brunswig) sofort den richtigen Schmp. 177.6°. Als 5 g Campher mit 1 g Kautschuk auf 183°  $\frac{1}{4}$  Stde. erhitzt wurden, sublimierten einige Milligramm Campher, deren Schmelzpunkt um 0.8° gedrückt war (Andriessen). Wasser war in einem gewogenen vorgelegten CaCl<sub>2</sub>-Rohr nicht nachweisbar. Bei weiterem Erhitzen sublimierte auch hier völlig reiner Campher. Die Spuren von Verunreinigung, die hier etwa hochgehen, sind in der vielfachen Masse der Hauptschmelze überhaupt nicht als Depression meßbar, während unsere Depressionen 2.5—12° betragen.

---

### 239. H. Fischer: Bemerkung zu meinem vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft gehaltenen Vortrag<sup>1)</sup>.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 5. Juni 1928.)

Zu den Auslassungen Hrn. O. Schumms in den Berichten<sup>2)</sup> zu meinem zusammenfassenden Vortrag „Über Porphyrine und ihre Synthesen“ sehe ich mich zu einer Entgegnung nicht veranlaßt. Seit 1926<sup>3)</sup> bin ich zu der Überzeugung der Zwecklosigkeit einer Polemik mit Hrn. Schumm gekommen und finde in dem neuerlichen Angriff keinen sachlichen Anhaltspunkt, der mich von meiner Auffassung abbringen könnte.

---

<sup>1)</sup> B. 60, 2611 [1927].

<sup>2)</sup> B. 61, 784 [1928].

<sup>3)</sup> Ztschr. physiol. Chem. 155, 96.