

Öffnen roch die Flüssigkeit stark nach Acetaldehyd; Reaktion mit Titansulfat war negativ. Nach dem Abdestillieren des Alkohols hinterblieb eine ester-artig riechende Flüssigkeit, aus der beim Stehen reine Bernsteinsäure (Schmp. 183°) auskristallisierte (Mischprobe). Das Äquivalent des Öles war 123 (statt 116 bei Lävulinsäure), es bestand wohl vorwiegend aus Lävulinsäure. Nachweisbare Mengen verseifbarer Substanz waren nicht vorhanden.

Die voranstehende Arbeit wurde mit Unterstützung der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft durchgeführt, der auch hier bestens gedankt sei.

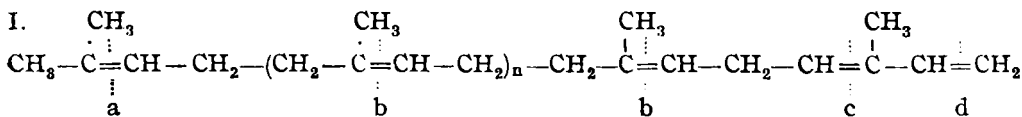
## 120. Rudolf Pummerer, Georg Ebermayer und Karl Gerlach: Über den Ozon-Abbau des Kautschuks, XIII. Mitteil. über Kautschuk<sup>1)</sup>.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen].  
(Eingegangen am 28. Januar 1931.)

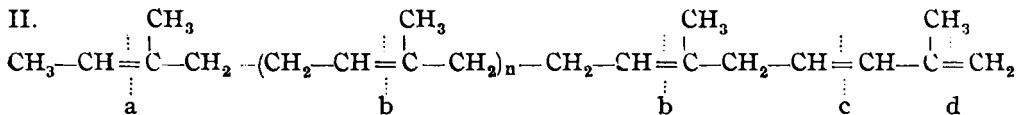
### Theoretischer Teil.

Die Arbeiten von Harries.

C. Harries und seine Schüler haben den allgemeinen Bauplan des Kautschuks dadurch aufgeklärt, daß sie als Hauptspaltungsprodukte beim Ozon-Abbau Lävulinaldehyd und Lävulinsäure festgestellt haben. Damit war die Wiederkehr von Pentadienyl-Resten = C(CH<sub>3</sub>) · CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH = oder, wie man es auch schreiben kann, von Isopenten-Resten — CH<sub>2</sub>—C(CH<sub>3</sub>) = CH—CH<sub>2</sub>— im Molekül und die Lage der Doppelbindung neben der Methylgruppe festgelegt. Da Harries außer den Lävulin-derivaten keine Spaltstücke fassen konnte, sprach er sich für die ringförmige Wiederkehr von Isopenten-Resten im Molekül und gegen die Webersche Formulierung des Kautschuks mit offener Kette aus. Eine solche müßte nämlich noch andere Spaltstücke liefern, und zwar verschiedene, je nachdem, ob die erste Methylgruppe am 2. oder 3. Kohlenstoffatom der Kette steht (nach I bzw. II):



Bei a Aceton, bei b Lävulinaldehyd, bei c Malondialdehyd, bei d Methylglyoxal und Formaldehyd.



Bei a Acetaldehyd, bei b Lävulinaldehyd, bei c Acetessigaldehyd, bei d Methylglyoxal und Formaldehyd. Statt der Aldehyde könnten jeweils die betreffenden Säuren auftreten.

<sup>1)</sup> XII. Mitteil. voranstehend.

Formaldehyd bzw. Ameisensäure wurden zwar von Harries gefunden, sind aber nicht spezifisch, da man sogar beim Ozonisieren von Hexan Formaldehyd erhalten kann. Aceton und Methyl-glyoxal sind von Harries trotz emsigen Suchens und Verarbeitung großer Kautschuk-Mengen nicht gefunden worden; ebensowenig Essigsäure, die statt Aceton nach Formel II als erstes Spaltstück (bei a) zu erwarten wäre. Die Spaltstücke etwaiger „Endglieder“ einer offenen Kette hätten durch ihre Menge einen Rückschluß auf die Kettenlänge, auf die Zahlen der Isopenten-Gruppen erlaubt, die damals keinesfalls als über 6—8 liegend angenommen wurde. Das Fehlen von Endgliedern war also bei Harries die Grundlage für die Ringformel des Kautschuks, während Staudinger später zur Erklärung der gleichen Tatsache — sowie der hohen Viscosität des Kautschuks — auf die Vorstellung einer allerdings außerordentlich langen offenen Kette von etwa 1000 Isopenten-Gruppen zurückgriff.

Die Annahme, daß keine Endglieder nachweisbar seien, ist experimentell nicht genügend begründet, wenigstens wenn man den heutigen Maßstab anlegt. Harries hat zwar aus isoliertem umgefällten Kautschuk-ozonid der Formel  $[C_5H_8O_3]_x$  eine recht gute Ausbeute an Lävulinderivaten erhalten, nämlich etwa 95%, wenn man sehr günstig rechnet. Bezogen auf Rohkautschuk waren aber seine Ausbeuten wesentlich schlechter, weil immer Harze und Verluste auftraten, so daß tatsächlich kaum 70% der Theorie erreicht worden sind. Um einen möglichst klaren Überblick zu erhalten und von der Sauerstoff-Beladung der verschiedenen Spaltstücke unabhängig zu sein, berechnen wir die Harriesschen Ausbeuten<sup>2)</sup> auf das angewandte Kohlenstoffskelett in g und erhalten folgende Übersicht:

Lävulinaldehyd, als Pyridazin gefaßt.....	1.24%
Lävulinaldehyd rein .....	10.90%
Lävulinsäure .....	44.10%
Ameisensäure .....	0.56%
Bernsteinsäure .....	0.17%
	56.97%

An Ozonisierungs-Rückstand verblieben 9.1%. Hierbei sind dann immer noch 43.03% undefinierbare Substanz. Läßt man aber Harries Rohausbeute an Lävulinaldehyd (154 g) gelten, die allerdings bei der Reinigung auf  $\frac{1}{3}$  zuzammenschmolz, so errechnet sich eine Ausbeute von 77.7%.

Da heute auch recht lange Kettenformeln in der Erörterung eine Rolle spielen, ist die Notwendigkeit, die Ausbeuten bei der Spaltung zu verbessern, offenkundig<sup>3)</sup>. Auch die chemische Molekulargewichts-Bestimmung einer sehr langen Kette mit Hilfe der Endglieder liegt durchaus im Bereich der Möglichkeit, wie denn auch bei den Eiweißkörpern die Titration endständiger Carboxyle und Aminogruppen und neuerdings bei den Kohlehydraten die Titration freier endständiger Aldehydgruppen mit Hypojodit große Bedeutung besitzen. Voraussetzung für die Gültigkeit von Rückschlüssen aus Spaltstücken auf die mittlere Kettenlänge des Kautschuks ist allerdings, daß dieser Kohlenwasserstoff keine strukturfremden Verunreinigungen enthält,

<sup>2)</sup> Untersuchungen S. 60, 62, 116.

<sup>3)</sup> vergl. hierzu auch die Äußerungen von H. Lecher, Kautschuk 5, 133 [1929] und H. Staudinger, eb. 134.

sondern grundsätzlich aus gleichartig gebauten, wenn auch in der Länge vielleicht verschiedenen Molekülen besteht. Da wir heute über recht reinen Kautschuk und auch über eine Anzahl Kautschuk-Fractionen verfügen, läßt sich schon einigermaßen abschätzen, welches Spaltstück etwa von einer strukturfremden Verunreinigung herrührt und welches nicht.

#### Die Ozon-Methode.

Wir haben uns anfangs an die Harriessche Arbeitsweise, Spaltung des Kautschuk-ozonids durch Kochen mit Wasser und Übertreiben der flüchtigen Spaltstücke mit Wasserdampf, gehalten. Da aber dabei Sekundärreaktionen, wie oxydative Spaltung der Lävulinsäure, und Umlagerungen, wie die des Lävulinsäure-peroxyds, eintreten, haben wir schrittweise immer gelindere Bedingungen gewählt. Es wurde nur möglichst kurz zur Zersetzung des Ozonids Wasserdampf zugeleitet, und dann wurden die flüchtigen Spaltstücke im Vakuum mit Wasserdampf übergetrieben. Für die Prüfung auf bestimmte Spaltstücke, wie z. B. Aceton, hat die Wasserdampf-Spaltung immer noch Vorteile. Zur Vermeidung anomaler Spaltstücke ist es aber besser, jede Temperatur-Erhöhung, wie Kochen mit Wasser oder gar Eisessig, zu vermeiden. Wir haben in der Folge nach der Ozonisierung, die in Chloroform mit 3–4-proz. Ozon vorgenommen wurde<sup>4)</sup>, hauptsächlich reduktiv gespalten, entweder katalytisch, durch Einwirkung von Platinmohr und Wasserstoff (Versuch 3), wobei entsprechend den Erfahrungen Gottwalt Fischers beim Phytol nur relativ wenig Wasserstoff verbraucht wurde, oder mit naszierendem Wasserstoff. Nach dem Vertreiben des Chloroforms im Hochvakuum wurde in feuchtem Äther entweder mit Calciumspänen und Oxalsäure<sup>5)</sup> oder mit Aluminium-amalgam<sup>6)</sup> neutral gespalten. Das Kautschuk-ozonid bleibt bei der Ozonisierung zunächst in Chloroform gelöst, scheidet aber bei mehrtägigem Stehen im Kühlschrank unter Umständen reichliche Mengen an Lävulinsäure-peroxyd in krystallisierter Form ab<sup>7)</sup>, das einen sehr bequemen Wägungskörper für einen Teil der Lävulinsäure darstellt. Wenn man dann das Chloroform absaugt, hinterbleibt das Ozonid äther-löslich und wird leicht reduziert. Sofort nach der Ozonisierung isoliert, ist es in Äther schwer löslich und muß dann zur Reduktion damit intensiv verrührt werden.

Die weitere Verbesserung der Spaltungsmethodik ist bei Konstitutions-Bestimmungen in der Richtung auf raschestes, kaltes und trockenes Arbeiten anzustreben, damit Nebenreaktionen auf ein Minimum beschränkt werden.

#### Eigene Ergebnisse.

Wir haben uns in der vorliegenden Arbeit dem angestrebten Ziel einer wirklich quantitativen Ozonid-Spaltung des Kautschuks sehr stark genähert,

<sup>4)</sup> Neuerdings mit 1,5-proz. Das Chloroform wurde zur Entfernung von Alkohol mit konz. Schwefelsäure, dann mit Natronlauge geschüttelt, getrocknet, destilliert und unter Stickstoff aufbewahrt.

<sup>5)</sup> Statt Zinkstaub und Essigsäure (Harries und Haarmann, B. 48, 35 [1915], sowie B. Helferich, B. 52, 1128 [1919]) gewählt, weil Essigsäure als Spaltstück in Frage kommt.

<sup>6)</sup> Schon Harries hat einmal mit diesem Reagens gearbeitet, es aber später wider-raten, weil weitere Reduktionen auftreten, B. 39, 2850 [1906], aber B. 48, 35 [1915].

<sup>7)</sup> siehe d. voranstehende XII. Mittel.

es aber noch nicht vollständig erreicht. Die Gesamtausbeute an Spaltstücken, bezogen auf das Kohlenstoffskelett des angewandten Kautschuks, erreicht 95% bei vorsichtiger Rechnung. Dabei haben wir uns nicht darauf beschränkt, irgendeine Fraktion nach dem Siedepunkt als Lävulinaldehyd oder Lävulinsäure anzusprechen, sondern haben eine Gehaltsbestimmung der Spatlösungen durch Titration und quantitative Fällung mit Reagenzien vorgenommen. Gerade die letztere Methode machte uns auch weitgehend von unvermeidlichen präparativen Verlusten unabhängig und gestattete uns, mit relativ kleinen Kautschuk-Mengen von 5–20 g zu arbeiten.

Die Ausbeuten an Abkömmlingen der Lävulinreihe kommen nahe an 90% heran. Neu beobachtet wurde das Auftreten von Essigsäure (Minimumwert bisher 2%), von Spuren von Aceton (wahrscheinlich von einer Verunreinigung stammend) und von einer durch Trockenhefe vergärbaren Substanz (wahrscheinlich Brenztraubensäure). Kohlensäure und Ameisensäure treten mit etwa je 1–2% auf (Minimum je 0.9%); Bernsteinsäure erscheint in wechselnden Mengen (0.5–8%) wohl als Umlagerungsprodukt des Lävulinsäure-peroxyds<sup>6)</sup>. Die Tabelle auf S. 813 gibt die Ergebnisse einer Anzahl unserer quantitativen Spaltversuche wieder.

#### Die einzelnen Spaltstücke.

**Lävulinaldehyd:** Die Lävulinaldehyd-Werte unserer Tabelle beziehen sich, wo sonst nichts angegeben, immer auf gefälltes, mikrokrystallines Methyl-phenyl-dihydro-pyridazin und stimmen manchmal genau mit den Werten der Fehlingschen Kupferzahl überein. Manchmal sind allerdings auch Abweichungen vorhanden, die bei der Kupfer-Zahl + 2 bis 4% ausmachen können und vielleicht auf die Anwesenheit von Hydroperoxyd zurückzuführen sind. Die Lävulinaldehyd-Ausbeute war immer — und manchmal sehr viel — kleiner als die an Lävulinsäure: sie schwankte zwischen 5–22%. Das Wasserdampf-Destillat, das den Aldehyd und die flüchtigen Säuren enthielt, färbte fuchsin-schweflige Säure nicht, Formaldehyd war also nicht vorhanden.

**Lävulinsäure:** Für die quantitative Bestimmung der Lävulinsäure, die für uns als Hauptspaltprodukt von besonderer Wichtigkeit war, haben wir in der Reaktion mit 2.4-Dinitrophenyl-hydrazin<sup>8)</sup> eine gute Methode gefunden, die aus wässriger Lösung 98–99% der vorhandenen Lävulinsäure zu fällen gestattet. Der Vergleich der so in der ausgedampften Spatlösung, wie in den destillierten Fraktionen ermittelten Lävulinsäure mit den durch Titration gefundenen Zahlen hat dann erlaubt, die Beimengungen von Essigsäure und Bernsteinsäure zu bestimmen. Die Durcharbeitung der Lävulinsäure-Fractionen, speziell in der Richtung auf höhermolekulare Säuren, und die vergärbare Beimengung ist aber noch nicht abgeschlossen.

**Lävulinsäure-peroxyd:** Die dritte Form, in der das Lävulingerüst bei der Spaltung anfallen kann, ist das Lävulinsäure-peroxyd (früher Lävulinaldehyd-diperoxyd von Harries), das sich bei längerem Stehen der Ozonid-Lösung in 12–20% Ausbeute abscheidet und in Chloroform fast unlöslich ist. Seine Konstitution ist in der voranstehenden XII. Mitteilung behandelt und durch Reduktion zu Lävulinsäure bewiesen.

<sup>8)</sup> Dieses Reagens ist bekanntlich von C. Neuberg zum Nachweis von Methylglyoxal und Brenztraubensäure verwendet worden, s. z. B. C. Neuberg u. M. Kobel, B. 63, 1986 [1930].

Art des Kautschuks:	mit Alkali gereinigter Gel-Kautschuk		Crepe-Sol		Crepe-Sol-Kautschukfraktionen			Total-Kautschuk
	Wasserdampf 10 g	Pt + H <sub>2</sub> in Eisessig 10 g	Ca + Oxal- säure in feucht. Äther 15.8 g		mit Wasserdampf aufgespalten			Aluminium- amalgam 20 g
			1. Fraktion	2. Fraktion	3. Fraktion			
Spaltstücke:								
1. Kohlendioxyd .....	2.49%	nicht best.	nicht best.	1.68%	1.17%	1.00%	0.91%	
2. Lävulinsäure-peroxyd .....	17.19%	16.40%	12.40%	16.08%	8.16%	10.75%	17.23%	
3. Ameisensäure .....	1.62%	0.53% *)	1.74%	1.48%	2.26%	1.93%	1.28%	
4. Essigsäure .....	12.38%	nicht best.	1.98%	7.96%	7.95%	8.55%	10.05**)	
5. Aceton .....	—	—	nicht best.	Spuren	0.05%	—	—	
6. Lävulinalehyd .....	6.18%	22.50%	25.50%	12.55%	16.45%	10.68%	14.28%	
7. Lävulinsäure .....	42.18%	47.50%	28.30%	42.90%	53.62%	54.50%	49.20%	
8. Bernsteinensäure .....	0.91%	0.56%	nicht best.	7.24%	4.60%	8.10%	nicht best.	
9. Brenztraubensäure (?) .....	nicht best.	nicht best.	nicht best.	0.25%	nicht best.	nicht best.	nicht best.	
10. Harz, nach Destillation der Lävulinsäure	7.85%	1.73%	nicht best.	ungenau, blieb bei der Spaltung zurück	—	—	—	
ohne Harz .....	83.58%	89.22%	69.92%	90.14%	94.26%	95.51%	92.95%	
% an Lävulin-Resten: ...	67.09%	86.96%	66.20%	78.77%	82.83%	84.03%	80.71%	

\*) Hier konnte nur die Ameisensäure, die im Chloroform anfiel, erfaßt werden.

\*\*\*) Der hohe Essigsäure-Wert ist nicht direkt gewogen, sondern als Beimengung an Lävulinsäure durch Differenz errechnet, vergl. Versuch 5c. Ein Teil davon kann Bernsteinensäure sein.

Die flüchtigen Säuren, besonders Essigsäure: Die von Harries übersehene Essigsäure tritt, wenn man nach seiner Methode mit kochendem Wasser spaltet und dann die flüchtigen Säuren und den Lävulinaldehyd übertreibt, im Destillat manchmal in großer Menge (5—16%) auf und wird durch Titration und folgende Zerstörung der Ameisensäure mit Quecksilber(II)-oxyd oder -chlorid ermittelt. Die letztere Maßnahme wird mit dem eingedampften Gemisch der Natriumsalze vorgenommen. Die Kohlensäure wird bei der Spaltung hinter der Apparatur im Natronkalkrohr absorbiert.

Die großen Schwankungen des Essigsäure-Wertes deuten schon darauf hin, daß hier eine Nebenreaktion im Spiel ist. Sie besteht in der Oxydation von Lävulinsäure — vermutlich durch Hydroperoxyd und andere Peroxyde — zu Essigsäure und Malonsäure oder Malonaldehydsäure, die aber beide bisher nicht gefaßt sind. Letztere könnte ja weitere Essigsäure durch Zerfall liefern. Die hohen Essigsäure-Zahlen bei langem Kochen der Spatlösungen gehen zurück, wenn man die flüchtigen Säuren im Vakuum abtreibt. Man erhält dann entsprechend mehr Lävulinsäure. Aber auch bei der reduktiven Spaltung treten einige Prozente Essigsäure (2—4%) auf, so daß es zweifelhaft ist, ob alle Essigsäure durch Nebenreaktionen entsteht. Weitere Versuche müssen zeigen, ob sich durch noch rascheres, vorsichtigeres Arbeiten der Essigsäure-Wert noch weiter herunterschieben läßt. Vorläufig erscheint es uns als immerhin möglich, daß die niedrige Essigsäure-Zahl von 2% von einem Endglied  $\text{CH}_3\text{.CH} <$  oder  $> \text{C}(\text{CH}_3)\text{.CH:CH}_2$  durch Zersetzung von Methylglyoxal-peroxyd stammen könnte, das ja leicht in Ameisensäure und Essigsäure zerfällt<sup>9)</sup>. Stöchiometrische Beziehungen zwischen den Mengen der gefundenen Essigsäure und Ameisensäure oder zwischen der Fraktionszahl des Sol-Kautschuks und der Essigsäure-Menge haben sich bisher nicht ergeben.

Fahndung auf Methyl-glyoxal oder Brenztraubensäure: Harries gibt an, beim Abbau von Kautschuk nie auf Methyl-glyoxal gestoßen zu sein, obwohl er besonders danach gesucht habe, und obwohl diese Substanz als Osazon leicht nachweisbar sei und bei Ozonisierungen entstehe. Auch wir haben noch kein Methyl-glyoxal fassen können, wenn auch das Wasserdampf-Destillat charakteristisch brenzlich genau wie Methyl-glyoxal riecht<sup>10)</sup>. Aber auch beim Ozon-Abbau von Carotin, wo es in großen Mengen anfallen müßte, konnten wir bisher kein Methyl-glyoxal isolieren. Wir schließen daraus, daß es sich dem Nachweis doch leichter entziehen kann, als man gemeinhin annimmt. Bei der großen Bedeutung, die dem Nachweis eines Methyl-glyoxal liefernden Endgliedes  $> \text{C}(\text{CH}_3)\text{.CH:CH}_2$  zukäme, haben wir vor allem auch auf dessen mutmaßliches Oxydationsprodukt, die Brenztraubensäure, gefahndet. Denn wie Lävulinaldehyd zum größeren Teil bei den Spaltungs-Bedingungen in die Säure verwandelt wird, könnte dies auch beim Methyl-glyoxal der Fall sein.

Ein Anzeichen für das Vorhandensein von Brenztraubensäure in der ausgedampften Lävulinsäure-Lösung wie — in geringerem Maße — auch

<sup>9)</sup> C. Harries u. H. O. Türk, A. 374, 338 [1910].

<sup>10)</sup> Auch die ersten Anteile des Destillats geben bereits die blaue Farbenreaktion mit Nitroprussidnatrium nach Anm. <sup>11)</sup>, was auf Methyl-glyoxal oder, wie wir fanden, Brenztraubensäure hindeutet.

im wäßrigen Destillat wie in manchen Fraktionen der destillierten Lävulinsäure besteht darin, daß aus diesen Flüssigkeiten mit Trockenhefe nach C. Neuberg Kohlendioxyd entbunden wird. Wir danken auch hier Hrn. Neuberg für die freundliche Überlassung einer geeigneten Trockenhefe. Aus 2 ccm der Lävulinsäure-Lösung wurden mit Acetat-Puffer bei  $p_H \sim 5$  einige Zehntel Kubikzentimeter  $CO_2$  entbunden, so daß auf 12,5 g Kautschuk 6 ccm kommen. Bei den geringen Mengen bleibt aber ein Vielfaches der gebildeten Kohlensäure in der Puffer-Flüssigkeit gelöst, wie uns Parallelversuche zeigten, so daß eine annähernd quantitative Bestimmung der Kohlensäure nicht möglich ist. Wollte man nur die wirklich gasanalytisch gemessene Kohlensäure als von Brenztraubensäure herrührend deuten, so wären 0,088% des C-Skeletts davon entstanden. Die unter Berücksichtigung der Löslichkeit der Kohlensäure korrigierten Werte lägen wesentlich höher ( $> 1\%$ ). Lävulinsäure gibt mit Hefe keine Spur Kohlendioxyd<sup>11)</sup>. Der chemische Nachweis der Brenztraubensäure neben der Hauptmenge der Lävulinsäure durch Phenyl-hydrazin oder vielleicht noch besser mit *o*-Phenylendiamin als Chinoxalin (Schmp. 245,5°, Hinsberg<sup>12)</sup>) konnte noch nicht klar erbracht werden. Wir erhielten zwar mit beiden Reagenzien Trübungen, mit *o*-Phenylendiamin auch einmal eine Rohfällung vom unscharfen Schmp. 220°, eine Reinigung war aber wegen der geringen verfügbaren Substanzmenge noch nicht möglich. Bei Blindversuchen mit Mischungen aus viel Lävulinsäure und sehr wenig Brenztraubensäure gelangen diese Fällungen auch weniger gut.

Aceton: Harries hat auch erfolglos auf Aceton gefahndet, indem er diese Substanz selbst aus dem Destillat der Spaltung durch Kolonnen-Rektifikation zu isolieren versuchte. Wir sind ähnlich vorgegangen, haben aber die ersten 5 ccm, die bei der Rektifikation übergingen, qualitativ auf Aceton geprüft. Sowohl die Indigo-Probe mit *o*-Nitro-benzaldehyd, wie die Bildung von Dibenzal-aceton verliefen deutlich positiv. Die letztere Reaktion eignet sich zur Erfassung der in Frage kommenden geringen Mengen (wenige Milligramm) besser und liefert ca. 80% d. Th. an Ausbeute, während man bei der Indigo-Bildung in solcher Verdünnung manchmal nur 5–20% d. Th. erhält.

Die Aceton-Ausbeute betrug im Maximum 4,5<sup>0</sup>/<sub>100</sub>, Aceton-peroxyd konnte allerdings dem Nachweis entgehen. Als wir den rektifizierten Vorlauf einmal mit Schwefelsäure längere Zeit im Einschmelzrohr auf 120° erhitzen, war die Aceton-Ausbeute deutlich größer, in anderen Fällen nicht. Wichtig erscheint uns, daß eine 1. und 2. Fraktion eines Sol-Kautschuk aus rohem Crepe Aceton lieferte, die 3. Fraktion dagegen nicht. Auch Gel-Kautschuk, die am meisten mit Äther extrahierte Kautschuk-Fraktion, lieferte kein Aceton. Deshalb vermuten wir, daß das Aceton einer äther-löslichen Verunreinigung des Kautschuks entstammt.

<sup>11)</sup> Die Lävulinsäure aus Kautschuk reduziert immer etwas Fehlingsche Lösung und gibt mit *o*-Nitro-benzaldehyd etwas Indigo, was durch eine Beimengung von Brenztraubensäure auch erklärt würde. Die Lösungen geben auch wie diese und wie Methylglyoxal mit Nitroprussidnatrium und Piperidin, dann Essigsäure Blaufärbung, vergl. Neuberg, Biochem. Ztschr. 71, 155 [1916].

<sup>12)</sup> A. 292, 249 [1896]; vergl. auch C. Neuberg u. M. Scheuer, B. 63, 3068 [1930], Nachweis von Methylglyoxal mittels 1,2-Naphthylendiamins als Naphthochinoxalin. Wir haben dasselbe Reagens auch zum Nachweis der Brenztraubensäure verwendet.

### Schlußbetrachtung.

Die allgemein angenommene Harriessche Auffassung, daß der Kautschuk durch Aneinanderreihung von Isopenten-Gruppen  $\leftarrow \text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH} - \text{CH}_2 \rightarrow$  aufgebaut sei, hat durch möglichst quantitative Aufarbeitung der Spaltprodukte eine starke Bestätigung erfahren, da jetzt bis gegen 90% (gegenüber früher 70%) des Kohlenstoffskeletts in Form von Derivaten der Lävulinreihe (Aldehyd, Säure, Lävulinsäure-peroxyd) erfaßt werden konnten.

Harries' Angabe, daß keinerlei Spaltprodukte mit weniger als fünf Kohlenstoffatomen zu fassen wären, die etwa auf Endglieder einer offenen Kette hindeuten könnten, ist in dieser Schärfe nicht aufrecht zu erhalten. Denn wir konnten auch bei vorheriger Abtrennung des Lävulinsäure-peroxyds und reduktiver Aufarbeitung des Ozonids mindestens 2% des Kohlenstoffskeletts in Form von Essigsäure nachweisen. Unter solchen Bedingungen ist die sekundäre Bildung von Essigsäure aus Lävulinsäure weit weniger wahrscheinlich als bei der üblichen Methode der Aufarbeitung mit Wasserdampf, wobei viel mehr Essigsäure entsteht. Außer der Essigsäure wurde noch ein anderes, bisher nicht beobachtetes Spaltstück nachgewiesen, das als Verunreinigung in der Lävulinsäure enthalten ist, durch Hefe vergoren wird und möglicherweise Brenztraubensäure sein könnte. Die Herkunft und Natur dieses Spaltstücks bleibt wie die Herkunft der Essigsäure noch zu ermitteln. Man kann beide heute noch keinen bestimmten „Endgliedern“ zuordnen, man kann aber auch nicht behaupten, daß keinerlei Endglieder nachweisbar sind, sondern die Frage ist noch offen. Ihre Lösung erscheint bei weiterer Verfeinerung der jetzt ausgebildeten Methodik durchaus möglich<sup>13)</sup>.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sagen wir unseren aufrichtigen Dank für die Unterstützung, die sie uns bei der Durchführung dieser Arbeit gewährt hat.

### Beschreibung der Versuche.

#### 1. Ozonisierung von Crepe-Sol-Kautschuk Fraktion 1, 2 und 3 und Spaltung mit Wasserdampf.

Der für die drei, hier zusammengefaßten Versuche verwendete Sol-Kautschuk aus Crepe wurde folgendermaßen gewonnen: 50 g roher Crepe-Kautschuk, der zur Entfernung der Harze in diesem Falle nicht mit Aceton extrahiert wurde, wurden sogleich mit 5 l reinem Äther zur Stand-Extraktion angesetzt. Nach 24-stdg. Stehen wurde die erste Fraktion abgenommen, von welcher 9 g anfielen, die jedoch ziemlich gelb gefärbt waren. Nach Auffüllung neuen Äthers und weiteren 48 Stdn. wurde die zweite Fraktion abgetrennt; diese war ziemlich rein weiß und lieferte 6.5 g Kautschuk. Die dritte Fraktion wurde nach 8-wöchigem Stehen abgenommen. Dabei fielen 6.7 g an.

Die einzelnen Fraktionen wurden, jede für sich, in normaler Weise ozonisiert. Von der 1. Fraktion wurden 9 g in 200 g Chloroform mit

<sup>13)</sup> Nachschrift bei der Korrektur: Inzwischen gelang es, bei einem Spaltungs-Versuch mit 20 g Sol-Kautschuk (2. Frakt.) 0.67% des Kohlenstoffskeletts in Form von Acetaldehyd in hinten nachgeschalteter *p*-Nitrophenyl-hydrazin-Lösung zu fassen (Stickstoffstrom).



3.7-proz. Ozon behandelt. Von der 2. Fraktion kamen 6 g in 150 g Chloroform zur Verwendung, und von der 3. Fraktion wurden 6.7 g in 150 g Chloroform angesetzt. Nach dem Ozonisieren und Abdampfen des Chloroforms hinterblieben bei 1) 16.5 g Ozonid, bei 2) 15.0 g und bei 3) 11.9 g. Vor dem Abdampfen des Chloroforms waren 1.8454 g Lävulinsäure-peroxyd (16.08% des C-Skeletts vom angewandten Kautschuk) bzw. 0.9507 g (8.16% des C-Skeletts) bzw. 1.3833 g (10.75% des C-Skeletts) bei 0° ausgefallen und abfiltriert worden. Die Aufarbeitung bei diesen 3 Versuchen erfolgte durch Spaltung mit Wasserdampf im langsamen Stickstoffstrom. Die Mengen-Verhältnisse der erhaltenen Spaltstücke sind in der Tabelle zusammengefaßt.

Für die Aufarbeitung wird als Beispiel im folgenden die der Fraktion 3 genauer beschrieben. Das Ozonid (11.9 g) wurde mit 50 ccm Wasser übergossen und dann Wasserdampf und Stickstoff eingeleitet. Die bei der Spaltung auftretende Kohlensäure wurde durch letzteren in ein hinten angeschaltetes, gewogenes Natronkalk-Rohr übergetrieben. Die Spaltung wurde nicht zu rasch durchgeführt, damit die Kohlensäure gut getrocknet und vollständig absorbiert wurde. Die Anordnung der Apparatur war die folgende<sup>14)</sup>: Das Spaltungsgefäß bestand aus einem Schließkolben mit Gaseinleitungsrohr und oben aufgesetztem Tropfenfänger. Von diesem gelangten die Dämpfe in einen absteigenden Schlangenkühler und in die eisgekühlte Vorlage. Aus dieser konnte durch Hebevorrichtung jeweils die übergegangene Flüssigkeit entfernt werden. An diese Vorlage schloß sich weiter eine in Kältemischung tauchende Kühlspirale, die unten sackförmig erweitert war. Von da gelangte die abziehende Kohlensäure in das Chlorcalcium-Rohr und dann in das Natronkalk-Rohr, das nach außen nochmals durch ein Rohr mit Chlorcalcium und Natronkalk abgeschlossen war. Der zur Spaltung dienende Kolben befand sich in einem Ölbad, das anfangs auf 105° und, allmählich steigend, gegen Ende der Spaltung bis auf 130° erhitzt wurde.

Die ersten 65 ccm, die übergingen, wurden durch nochmalige Rektifizierung mit einer kleinen Kolonne auf Aceton geprüft. Die ersten 5 dabei übergehenden ccm enthielten bei der dritten Fraktion aber kein Aceton, während dies bei der 1. und 2. Fraktion nachzuweisen war.

Weiter wurden aus der Spaltungslösung noch 315 ccm Destillat übergetrieben, das die flüchtigen Säuren enthielt. Im Rückstand waren dann noch 50 ccm Lävulinsäure-Lösung verblieben. Im Natronkalk-Rohr wurden 0.2123 g Kohlendioxyd absorbiert (1% des C-Skeletts).

Bestimmung der flüchtigen Aldehyde und Ketone: Die Bestimmung von Aceton wurde sowohl mit *o*-Nitro-benzaldehyd durchgeführt, wobei Indigo als Wägungskörper anfällt, wie auch mit Benzaldehyd, wobei man auch bei sehr geringen Konzentrationen etwa 80% Ausbeute an Dibenzal-aceton erhalten kann. Die erstere Methode mit *o*-Nitro-benzaldehyd liefert bei sehr geringen Mengen unter Umständen sehr schlechte Ausbeuten.

Zur Bestimmung des Acetons wurden die ersten 5 ccm, die oben bei der Rektifizierung des Vorlaufs übergegangen waren, mit 5 ccm einer 10-proz. Benzaldehyd-Lösung in Alkohol versetzt und einige Tropfen einer 30-proz. Lösung von Kaliumhydroxyd zugegeben. Im Fall der dritten Fraktion trat kein Dibenzal-aceton auf, bei der zweiten schied sich dagegen nach einigem Stehen diese Verbindung in gelben Kristallen aus. Etwas harzige Verunreinigung konnte durch Waschen mit kaltem Äther entfernt werden. Es wurden 0.016 g Dibenzal-aceton vom Schmp. 111° erhalten, entspr. 3.9 mg Aceton oder 0.045% des Kohlenstoffskeletts vom angewandten Kautschuk.

<sup>14)</sup> Zeichnung s. Dissertat. K. Gerlach, Erlangen (1929).

Der Lävulinaldehyd wurde, nachdem das gesamte Destillat auf 500 ccm im Meßkolben aufgefüllt war, in einem aliquoten Teil (50 ccm) mit etwa 10 ccm einer 10-proz. Lösung von Phenyl-hydrazin in 50-proz. Essigsäure gefällt. Das Methyl-phenyl-dihydro-pyridazin schied sich sehr rasch in gelben Flocken aus. Nach Umrechnung auf die Gesamtmenge wurden 1.81 g Pyridazin, entspr. 1.05 g Lävulinaldehyd, entspr. 10.68% vom Kohlenstoffskelett des Kautschuks erhalten. Bei einer Parallelbestimmung des Lävulinaldehyds mit Fehlingscher Lösung wurden 1.41 g Aldehyd erhalten, entspr. 14.45% des Kohlenstoffskeletts. Wir halten diesen Wert für weniger zuverlässig, da auch Hydroperoxyd mit Fehlingscher Lösung reagiert und im Destillat meistens nachweisbar ist. Auf die Anwesenheit von Formaldehyd wurde im Destillat mit fuchsin-schweflicher Säure geprüft. Es trat keine Färbung auf. Es ist wichtig, die Pyridazin-Fällung mit frisch destilliertem Phenyl-hydrazin sofort nach der Wasserdampf-Spaltung vorzunehmen. Dann fällt das Pyridazin sofort fest und sauber an, Schmp. 188°, umkrystallisiert aus Alkohol 196° (unkorr.), während nach längerem Stehen des Destillates häufig nur ölige Fällungen erhalten werden konnten.

Bestimmung der flüchtigen Säuren: Die im abdestillierten Chloroform enthaltene Säure wurde mit Wasser ausgeschüttelt und die wäßrige Lösung titriert. Sie verbrauchte 0.0264 g NaOH, entspr. 0.0304 g Ameisensäure. Das Wasserdampf-Destillat verbrauchte zur Neutralisation 0.6757 g NaOH. Die darin enthaltenen flüchtigen Säuren wurden nach der Quecksilberoxyd-Methode in Essigsäure und Ameisensäure aufgeteilt. Nach der Zerstörung der Ameisensäure wurde die Essigsäure übergetrieben und verbrauchte 0.324 g NaOH, entspr. 0.486 g Essigsäure = 3.3%. Auf die Ameisensäure treffen somit 0.352 g NaOH, entspr. 0.405 g Ameisensäure, also mit der Ameisensäure aus Chloroform 0.4354 g (1.99% des C-Skeletts).

#### Bestimmung der nicht flüchtigen Säuren.

Zur Gesamttitration des Kolben-Inhalts wurden 2.65 g NaOH verbraucht. Die in der Lösung enthaltene Lävulinsäure wurde als 2,4-Dinitrophenyl-hydrazon bestimmt. Auch hier wurde die Rückstand-Lösung im Meßkolben zu einem bestimmten Volumen aufgefüllt und ein aliquoter Teil mit einer Lösung von Dinitrophenyl-hydrazin in 50-proz. Essigsäure gefällt, nachdem auch die Rückstands-Lösung durch Zugabe von Eisessig auf 50-proz. Essigsäure eingestellt worden war. Ein Überschuß von etwa 20% Dinitrophenyl-hydrazin ist zweckmäßig. Dabei fällt mit dem Dinitrophenyl-hydrazon der Lävulinsäure auch immer freies Dinitrophenyl-hydrazin oder dessen Acetylverbindung mit aus. Deswegen wird die Rohfällung mit 20-proz. Sodalösung, soweit möglich, in Lösung gebracht, filtriert und mit verd. Schwefelsäure wieder angesäuert, wobei das Dinitrophenyl-hydrazon der Lävulinsäure ziemlich rein in orangegelben Flocken ausfällt. Dieses Produkt wird abgesaugt, im Vakuum getrocknet und zur Wägung gebracht. Schmp. 198°, nach Umkrystallisieren aus 60-proz. Alkohol 203°. Bei der dritten Fraktion des Crepe-Sol-Kautschuks fielen 15.75 g Hydrazon an, entspr. 6.2 g Lävulinsäure, entspr. 54.50% des Kohlenstoffskeletts. Von den oben bei der Gesamttitration verbrauchten 2.65 g NaOH entfallen demnach 2.14 g NaOH auf Lävulinsäure, so daß 0.51 g NaOH für die geringen Verluste bei der Lävulinsäure-Fällung, für Bernsteinsäure oder für Essigsäure übrig

bleiben. Als Bernsteinsäure berechnet, würden sich 0.75 g ergeben, als Essigsäure 0.765 g (= 5.25 % des C-Skeletts). Daß nach der vorausgehenden Wasserdampf-Destillation noch annähernd soviel Essigsäure im Rückstand vorhanden ist, ist äußerst unwahrscheinlich. Allerdings ist ein völliges Übertreiben der Essigsäure mit Zusatz etwa von Phosphorsäure bisher nicht durchgeführt worden, damit die Titration der nicht flüchtigen Säure genauer durchgeführt werden konnte. Die Bernsteinsäure-Bestimmung als Bariumsalz wird z. Zt. noch ausgearbeitet. Jedenfalls ist noch nicht völlig geklärt, welche Säuren zur Neutralisierung der 0.51 g NaOH gedient haben. Auch geringe Mengen Brenztraubensäure können hier in Frage kommen, doch fällt diese Säure ebenfalls mit Dinitrophenyl-hydrazin aus, wäre also bei der Lävulinsäure mitgerechnet.

Die Harzbildung bei der Spaltung des Ozonids ist im allgemeinen unbedeutend. Bei der Aufspaltung des Ozonids der Kautschuk-Fraktion I fielen aber 3.076 g Harz an, aus welchen durch Auskochen 0.982 g Lävulinsäure-peroxyd erhalten werden konnten. In einem anderen Falle haben wir uns überzeugt, daß das anfallende Harz sich durch Weiterbehandlung mit Ozon in warmem Wasser zum großen Teil auflöste. Auch hier trat beim Erkalten dann in großer Menge Lävulinsäure-peroxyd von großer Reinheit auf. Die Harzbildung kann also unter Umständen die Folge einer nicht durchgreifenden Ozonisierung oder Spaltung sein. Wir haben jede Ozonisierung so weit getrieben, bis eine entnommene Probe der Chloroform-Lösung 2 Min. gegen Brom beständig war.

## 2. Ozonisierung von Gel-Kautschuk und Spaltung mit Wasserdampf.

Um festzustellen, ob der Gel-Kautschuk dieselben Spaltstücke in gleicher Menge wie Sol-Kautschuk liefert, wurden 10 g alkali-gereinigter Gel-Kautschuk in 500 g gereinigtem Chloroform, durch 8-tägiges Stehen gelöst und mit 3.75-proz. Ozon 72 Stdn. bis zur Brom-Beständigkeit ozonisiert. Gegen Ende der Reaktion hatten sich ziemliche Mengen Lävulinsäure-peroxyd abgeschieden (3.33 g = 17.19 % des C-Skeletts). Nach dem Abdampfen des Chloroforms im Vakuum hinterblieben 18.98 g Ozonid, im abdestillierten Chloroform war wieder flüchtige Säure vorhanden. Es wurden 0.291 g (= 0.86 % des C-Skeletts) Ameisensäure durch Verbrauch von 0.2534 g NaOH festgestellt, nachdem die Säure mit Wasser ausgeschüttelt war. Manchmal tritt hier auch etwas Salzsäure auf, in solchen Fällen wurde durch eine Chlor-Bestimmung der Ameisensäure-Wert korrigiert.

Das Ozonid wurde wie bei 1) mit Wasserdampf im Stickstoffstrom gespalten, wobei 0.803 g CO<sub>2</sub> (2.49 % des C-Skeletts) entwickelt wurden. Die ersten 50 ccm des Destillats wurden wie bei 1) abgetrennt, nochmals rektifiziert und mit negativem Ergebnis auf Aceton geprüft. Weiter wurden noch 1000 ccm Wasser überdestilliert, die Lävulinaldehyd und flüchtige Säure enthielten. Weitere 500 ccm wurden bei der Ölbad-Temperatur von 130° übergetrieben. Der Rückstand wurde im Vakuum destilliert, wobei folgende Fraktionen anfielen (12 mm Druck):

Fraktion:	Innen- temperat.	Heiztemp.	Gewicht	Bemerkung
I. farblos .....	70—100°	125°	25 ccm	} hauptsächlich Wasser und Essigsäure
II. gelbbraun .....	100—120°	143°	0.30 g	
III. gelblich .....	138—140°	175°	4.75 g	} Lävulinsäure
IV. bräunlich .....	125—128°	180—200°	1.95 g	
V. brauner Rückstand .....	100°	200°	1.70 g	

Aus dem Rückstand konnte mit Wasser noch Säure ausgekocht werden. Es verblieben dann noch 1.132 g (= 7.85% des C-Skeletts) restliches Harz. Das ist mehr als bei analogen Versuchen mit Sol-Kautschuk anfiel.

Die flüchtigen Säuren: Zur Neutralisation der mit Wasserdampf übergegangenen Säuren wurden 1.486 g NaOH verbraucht. Die Lösung zeigte aber in dem Fall starkes Nachtitrieren, da bis zur endgültigen Neutralität noch weitere 0.354 g NaOH nötig waren. Dieses Nachtitrieren dürfte auf das Vorhandensein von  $\alpha$ -Angelicalacton zurückzuführen sein, das sich beim langsamen Destillieren von Lävulinsäure-Lösungen bilden kann. Deshalb wurde dieser Teil als Lävulinsäure (1.025 g) gerechnet, da ja das Lacton auch wieder zur Lävulinsäure aufgespalten wird. Die Gesamtausbeute an Lävulinsäure berechnet sich sonach zu 7.32 g, entspr. 42.81% des Kohlenstoffskeletts des Kautschuks.

Die Trennung der Essigsäure und Ameisensäure wurde hier so durchgeführt, daß außer der Summe des Natronlauge-Verbrauchs nur die Ameisensäure bestimmt wurde. Die Essigsäure ergab sich aus der Differenz. Zur Bestimmung wurde ein aliquoter Teil des neutralisierten Destillates mit reinstem Äther wiederholt ausgeschüttelt zur Entfernung des Lävulinaldehyds, dann eingedampft und das Natriumsalz zur Bestimmung der Ameisensäure verwendet. Es wurde die Sublimat-Methode<sup>15)</sup> angewendet, da sich die Kohlenoxyd-Methode<sup>16)</sup> bei einer Reihe von Blindversuchen als nicht sehr zuverlässig erwies. 500 ccm des sauren Destillats wurden nach der Neutralisation und dem Ausäthern eingedampft, das Natriumsalz mit 40 ccm 5-proz. Sublimat-Lösung, 5 g Natriumacetat und 40 ccm Wasser versetzt und 3 Stdn. unter Rückfluß am lebhaft siedenden Wasserbade erhitzt. Das ausgeschiedene Kalomel betrug 0.132 g, entspr. 0.1285 g Ameisensäure für die 500 ccm und 0.257 g Ameisensäure (= 0.76% des C-Skeletts) für das Gesamt-Destillat (1050 ccm), entspr. 0.223 g NaOH. Für Essigsäure verbleiben sonach im Gesamtdestillat 1.263 g NaOH, entspr. 1.890 g Essigsäure. Die bei 130° abdestillierten 500 ccm enthielten nur Essigsäure, die zur Neutralisation 0.407 g NaOH verbrauchte, entspr. 0.612 g Essigsäure. Durch das lange Destillieren und hohe Erhitzen ist hier also viel Essigsäure entstanden.

Die nicht flüchtigen Säuren: Die oben bei der Vakuum-Destillation angefallene erste Fraktion war ziemlich wasserhaltig und enthielt Halogenwasserstoff. Nach Abzug der vorhandenen Salzsäure verbleiben für organische Säure noch 0.140 g NaOH. Die vorliegende Säure war Essigsäure, wovon 0.21 g anfielen, so daß die gesamte Essigsäure auf 1.890 + 0.612 + 0.210 = 2.712 g kommt, entspr. 12.38% vom C-Skelett.

Die zweite Fraktion verbrauchte 0.045 g NaOH und ergab, auf Lävulinsäure umgerechnet, 0.132 g. Fraktion III verbrauchte 1.408 g NaOH, entspr. 4.10 g Lävulinsäure. Von Fraktion IV wurden zur Neutralisation

<sup>15)</sup> H. Franzen u. G. Greve, Journ. prakt. Chem. [2] 80, 386 [1909].

<sup>16)</sup> M. Wegner, Ztschr. analyt. Chem. 42, 427 [1903].

0.58 g NaOH benötigt, entspr. 1.695 g Lävulinsäure. Da aus dieser Fraktion 0.20 g Bernsteinsäure auskrystallisierten (0.91% vom C-Skelett), so verbleiben für Lävulinsäure 1.495 g, die natürlich noch etwas Bernsteinsäure gelöst enthalten. Aus dem harzigen Destillations-Rückstand wurde noch eine 0.195 g NaOH entsprechende Menge Lävulinsäure extrahiert, also 0.568 g Lävulinsäure. Gesamt-Lävulinsäure 7.32 g, entspr. 42.81% vom C-Skelett. Das ungelöste Harz (1.132 g) war braun, gut pulverisierbar und enthielt 61% C und 5.6% H, das sind ähnliche Werte, wie sie dem Lävulin-aldehyd zukommen. Das angefallene Harz macht 7.85% vom C-Skelett aus, eine Menge, die bei Sol-Kautschuk nicht vorgekommen ist. Dort hinterbleiben bei gleicher Aufarbeitungsart gewöhnlich nur 2–3% des C-Skeletts an Harz.

### 3. Ozonisierung von Gel-Kautschuk und Spaltung mit Platin und Wasserstoff in Eisessig.

10 g alkali-gereinigter Gel-Kautschuk wurden in 500 g Chloroform gelöst und unter Eiskühlung mit einem 0.2-proz. Ozon-Strom bis zur Brom-Beständigkeit (264 Stdn.) behandelt. Die Lösung blieb 72 Stdn. im Eisschrank stehen, wobei sich wieder reichliche Mengen Lävulinsäure-peroxyd (3.194 g, entspr. 16.4% vom C-Skelett) abschieden. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms im Vakuum hinterblieben 14.25 g ziemlich weißes, zähflüssiges Ozonid.

Das im Hochvakuum noch von den letzten Chloroform-Resten befreite Ozonid wurde in 50 g Eisessig gelöst, 0.5 g aktivierter Platinmohr zugegeben und in der Schüttelbirne hydriert. Nach 6 Stdn. waren erst 180 ccm Wasserstoff, nach 24 Stdn. 300 ccm verbraucht worden, worauf keine weitere Absorption eintrat. Die Reaktion mit Titan-Schwefelsäure war jetzt negativ, nach dem Filtrieren des Katalysators lag eine klare, braune Lösung vor, die im Vakuum bei 12 mm destilliert wurde.

	Temperatur:	Gewicht
1. Fraktion . . . . .	—70°	40 g
2. Fraktion . . . . .	70—80°	5.4 g
3. Fraktion . . . . .	80—160°	5.8 g
Rückstand . . . . .	160°	1.1 g

In Fraktion I und II war natürlich Eisessig vorhanden, weshalb bei diesem Versuch auf die Bestimmung der flüchtigen Säuren (mit Ausnahme der Ameisensäure des Chloroforms, 0.179 g = 0.53% des C-Skeletts) verzichtet wurde. Fraktion I wurde auf 100 ccm verdünnt und lieferte mit Phenylhydrazin 1.90 g Pyridazin, was 1.105 g Lävulin-aldehyd entspricht. Dieser Wert ist mit der halben Menge der verdünnten Fraktion (50 ccm) erhalten und auf das Ganze umgerechnet worden. Die anderen 50 ccm wurden zu einem Bestimmungs-Versuch mit *p*-Nitrophenyl-hydrazin verwendet, der aber nur 0.150 g orangerote Krystalle eines *p*-Nitrophenyl-hydrazons lieferte. Dieses löst sich in methylalkohol. Kalilauge mit tiefblauer Farbe. Offenbar ist sehr viel des Hydrazons in der verd. Essigsäure gelöst geblieben.

Bei Fraktion II ist die Pyridazin-Bestimmung verunglückt, doch wurde auch hier eine Parallel-Bestimmung mit *p*-Nitrophenyl-hydrazin ausgeführt, die 0.6 g Nitrophenyl-hydrazon lieferte. Nach der Analyse scheint kein einheitlicher Körper vorzu-

liegen. Unter Berücksichtigung des Ergebnisses bei Fraktion I müßte man auf das Vorhandensein von 2.21 g Lävulinaldehyd schließen.

Die Gesamtausbeute an Lävulinaldehyd beläuft sich auf 3.315 g = 22.5% vom C-Skelett.

Die dritte Fraktion lieferte nach mehrtägigem Stehen eine Krystallisation von 0.123 g (= 0.56% vom C-Skelett) Bernsteinsäure vom Schmp. 183°. Das Filtrat wurde in 100 ccm Äther aufgenommen und nach dessen Verdunsten nochmals rektifiziert. Dabei wurden 2 Fraktionen, die erste bis 70°/12 mm übergehend, 0.9 g, Äquivalentgewicht 122.5 erhalten. Die zweite sott bei 124°/10 mm, 4.7 g, Äquivalent 97.24. Der Kolbenrückstand von 0.85 g zeigte das Äquivalent 137. Bei Fraktion II ist offenbar das Äquivalentgewicht durch Bernsteinsäure erniedrigt. Da aber eine genaue Bernsteinsäure-Bestimmung noch nicht zur Hand war, wurden beide Fraktionen als Lävulinsäure nach dem NaOH-Verbrauch berechnet, was 0.853 bzw. 5.6 g Lävulinsäure ergab. Die Rückstände beider Destillationen wurden mit Wasser ausgezogen und lieferten 0.816 g (1. Destillation) bzw. 0.812 g (2. Destillation) Lävulinsäure. Unlöslich blieben 0.25 g (= 1.73% vom C-Skelett) Harz, also wesentlich weniger als bei der Spaltung mit Wasserdampf. Die gesamte Lävulinsäure berechnet sich zu 8.08 g, entspr. 4.19 g Kohlenstoff oder 47.5% vom C-Skelett.

#### 4. Ozonisierung von Crepe-Sol-Kautschuk und Spaltung mit Calcium und Oxalsäure in Äther-Lösung.

15.8 g von kalt mit Aceton extrahiertem Crepe-Sol-Kautschuk wurden nach 14-tägigem Lösen in 400 g Chloroform mit 6.8-proz. Ozon behandelt. Nach 72 Stdn. war Brom-Beständigkeit erreicht, nach weiteren 96 Stdn. Stehens im Eisschrank wurden 3.8078 g Lävulinsäure-peroxyd (= 12.4% vom C-Skelett) abfiltriert. Nach dem Abdampfen des Chloroforms hinterblieben 27.95 g schwach gelbliches, zähflüssiges Ozonid. Dieses wurde in 150 ccm feuchten Äthers aufgeschlämmt, da es schwer in Lösung ging, und zu der Emulsion eine Lösung von 27 g wasser-freier Oxalsäure in 150 ccm feuchten Äthers gegeben. Die Lösung wurde in einem Kolben mit Rückflußkühler und Rührvorrichtung mit 12 g Calciumspänen versetzt. Als bald trat eine lebhafte Reaktion ein, die 6 Stdn. anhielt. Zum Schluß wurde noch einige Zeit auf 40° erwärmt. Da dann noch positive Titan-Reaktion vorhanden war, wurden noch 5 g Calcium und 3 g Oxalsäure zugegeben. Nach weiteren 6 Stdn. war jetzt die Titan-Reaktion negativ, doch traten gegen Schluß infolge eines kleinen Überschusses an Calcium alkalische Reaktion und starke Bräunung des Calciumschlammes auf, was leider auf eine Verharzung von Lävulinaldehyd hindeutete. Bei Wiederholungen muß unbedingt die Oxalsäure im Überschuß gehalten werden. Der Versuch ist trotz der Verharzung wegen der großen Ausbeute an Lävulinaldehyd und wegen der geringen Menge der auftretenden Essigsäure bemerkenswert.

Bestimmung des Lävulinaldehyds: Vom Calciumschlamm wurde abfiltriert und die schwach gelbliche Äther-Lösung im Vakuum eingedampft. Es hinterblieben 0.699 g sirup-artiger Rückstand, der die Reaktionen des Lävulinaldehyds zeigte. Der Calciumschlamm wurde zur Entfernung von anhaftendem Lävulinaldehyd mit Alkohol ausgezogen. Dieser hinterließ beim Abdampfen 5.25 g sirupöse gelbe Substanz, die wie die obige als (roher)

Lävulinaldehyd gerechnet wurde. Die Gesamtbestimmung des Aldehyds nach Fehling lieferte 8,5 g  $\text{Cu}_2\text{O}$ , entspr. 5,949 g Aldehyd oder 25,5% des angewandten Kohlenstoffskeletts.

Bestimmung der flüchtigen Säure: Die mit Alkohol gewaschenen Calciumsalze wurden mit Wasser ausgekocht, um die erhaltenen Säuren von ausgefallenem Calciumoxalat zu trennen. Die wäßrige Lösung wurde dann mit 20-proz. Schwefelsäure versetzt, bis kein Niederschlag mehr auftrat, vom Calciumsulfat abfiltriert und der Wasserdampf-Destillation unterworfen. Die flüchtigen Säuren verbrauchten 1,269 g NaOH, beim Eindampfen hinterblieben 2,5 g Natriumsalze, die nach der Quecksilberoxyd-Methode als aus 0,933 g (= 1,74% vom C-Skelett) Ameisensäure und 0,69 g (= 1,98% vom C-Skelett) Essigsäure bestehend erkannt wurden.

Bestimmung der Lävulinsäure: Zur Erfassung der Lävulinsäure wurde von der bei der Wasserdampf-Destillation zurückgebliebenen, Schwefelsäure enthaltenden Flüssigkeit (insges. 750 ccm) ein aliquoter Teil titriert, um die gesamte Säure festzustellen. Zur Neutralisation derselben sind 102,6 g Natriumhydroxyd erforderlich. Nun wurde mit einem abgemessenen Teil eine Schwefelsäure-Bestimmung durchgeführt. In der Gesamtmenge waren 122,23 g Schwefelsäure enthalten, zu deren Neutralisation 99,98 g NaOH erforderlich waren, so daß für Lävulinsäure 2,62 g NaOH übrigblieben, entspr. 7,6 g (= 28,30% vom C-Skelett) Lävulinsäure.

#### 5. Ozonisierung von alkali-gereinigtem Totalkautschuk und Spaltung mit Aluminium-amalgam in feuchtem Äther.

20 g Totalkautschuk wurden in 500 g Chloroform gelöst und bis zur Brom-Beständigkeit mit 2,14-proz. Ozon behandelt. Man ließ 21 Tage im Eisschrank unter Abschluß von Luft und Feuchtigkeit stehen und filtrierte von 6,675 g (= 17,23% vom C-Skelett) Lävulinsäure-peroxyd ab. Nach dem Abdampfen des Chloroforms, das 0,189 g Ameisensäure enthielt, im Vakuum hinterblieben 37,3 g Ozonid. Bei diesem Versuch wurde zur Erfassung der auftretenden Kohlensäure im langsamen Stickstoffstrom gespalten. Das lange Stehenlassen des Ozonids hat den Vorteil, daß es dann in Äther löslich ist. Die Titan-Reaktion ist aber auch dann noch positiv. Das Ozonid wurde in 200 g Äther gelöst, 40 ccm Wasser und 20 g Aluminium-amalgam zugegeben. Die Reaktion setzte mäßig ein, steigerte sich aber allmählich und war nach etwa 3 Stdn. beendet. An absorbiertem Kohlensäure wurden im Natronkalk-Rohr 0,5844 g (= 0,9% vom C-Skelett) festgestellt. Nach Beendigung der Reaktion wurde der Äther von den Aluminiumsalzen filtriert, eingedampft und der Rückstand rektifiziert. Bis 62° gingen 0,1524 g über, die keine Reaktion auf Aceton gaben. Von 68–72° gingen 1,7056 g saurer Flüssigkeit über, von 145–150° 3,3197 g fast reine Lävulinsäure. Nach der Titration zeigte sie allerdings das Äquivalentgewicht 127 (ber. 116). Nach dem Verbrauch von 1,0732 g NaOH wurden 3,117 g Lävulinsäure als vorhanden angenommen. Die zweite Fraktion bestand aus Ameisensäure (0,123 g), Essigsäure (0,472 g) und Lävulinsäure (0,555 g).

Die vom Äther abgetrennten Aluminiumsalze wurden durch Erhitzen mit Wasser auf 60° in Lösung gebracht, vom gebildeten Aluminiumhydroxyd abfiltriert und das Filtrat im Meßkolben auf 500 ccm aufgefüllt. Zur Neutralisation der Gesamtmenge wurden 7,696 g NaOH verbraucht. Im Aluminium-

hydroxyd konnten keine organischen Bestandteile festgestellt werden. Eine Aluminium-Bestimmung der in Lösung befindlichen Aluminiumsalze ergab daß 1.575 g Aluminium an organische Säuren gebunden waren.

Merkwürdigerweise haftete auch der Lävulinaldehyd im feuchten Aluminiumschlamm bzw. der daraus gewonnenen Lösung der Aluminiumsalze. Aliquote Teile der Lösung wurden auf Lävulinaldehyd sowohl mit Phenylhydrazin, als nach Fehling verarbeitet. Das erhaltene Phenylmethyl-dihydro-pyridazin (7.208 g) war mikro-krySTALLIN und entsprach 4.189 g Lävulinaldehyd (= 14.28% vom C-Skelett). Die Kupferzahl-Bestimmung ergab 5.98 g  $\text{Cu}_2\text{O}$ , entspr. 4.175 g Aldehyd, was recht gut mit der anderen Bestimmung übereinstimmt.

a) Trennung der Säuren durch Wasserdampf-Destillation im Vakuum: 25 ccm der wäßrigen Lösung wurden mit 5 ccm 4.38-n. Schwefelsäure versetzt und im Vakuum destilliert. Die bei  $40^\circ/12$  mm übergegangene flüchtige Säure verbrauchte, auf die Gesamtmenge bezogen, 1.636 g NaOH. Nach der Isolierung des Natriumsalzes wurden Essigsäure (2.16 g) und Ameisensäure (0.23 g) nach der Quecksilberoxyd-Methode bestimmt<sup>17)</sup>. Der Rückstand der Vakuum-Destillation wurde mit Äther mehrmals ausgeschüttelt, wobei mit Ammoniumsulfat ausgesalzen wurde. Nach dem Abdampfen des Äthers kristallisierten, auf die Gesamtmenge gerechnet, 0.2184 g (= 0.50% vom C-Skelett) Bernsteinsäure aus. Die Menge der Lävulinsäure betrug nach der Titration 16.87 g.

Ein Parallelversuch der Vakuum-Destillation ohne vorheriges Ansäuern mit Schwefelsäure lieferte annähernd die gleiche Menge flüchtiger Säuren und Lävulinsäure.

b) Trennung der Säuren durch gewöhnliche Wasserdampf-Destillation: Zu 25 ccm der wäßrigen Aluminiumsalz-Lösung wurden wieder 10 ccm 4.38-n. Schwefelsäure zugegeben und wie üblich mit Wasserdampf destilliert. Die flüchtigen Säuren verbrauchten, auf die Gesamtmenge gerechnet, 2.47 g NaOH, die sich auf 0.552 g Ameisensäure und 2.99 g Essigsäure verteilen. Der Destillations-Rückstand verbraucht, nach Abzug der Alkalimenge für die Schwefelsäure, für organische Säuren 5.22 g NaOH, was 15.15 g Lävulinsäure entspricht.

c) Bestimmung der Lävulinsäure als 2.4-Dinitrophenylhydrazon: Es wurden wieder 25 ccm der Aluminiumsalz-Lösung verwendet, die zur Entfernung des Lävulinaldehyds zunächst mit Wasserdampf behandelt wurden. Der Rückstand wurde in 50-proz. Essigsäure mit Dinitrophenylhydrazin versetzt, wobei 1.6636 g des Dinitrophenylhydrazons der Lävulinsäure ausfielen, entspr. 0.653 g Lävulinsäure. Rechnet man auf die Gesamtmenge (500 ccm) der Aluminiumsalz-Lösung um, so ergeben sich 13.06 g Lävulinsäure. Die ursprünglichen 25 ccm verbrauchten zur Neutralisation 0.3848 g NaOH, die isolierte Lävulinsäure entspricht einem Verbrauch von 0.225 g NaOH. Die flüchtigen Säuren verbrauchten 0.1275 g NaOH, so daß für die nicht flüchtigen Säuren, die etwa außer Lävulinsäure noch vorhanden sind, 0.2573—0.225 g NaOH verbleiben. Diese Differenz von 0.0323 g NaOH kann entweder auf nicht übertriebene Essigsäure oder auf Bernsteinsäure gerechnet werden. Im ersten Fall würden sich 0.97 g, im letzteren 0.95 g für die Gesamtmenge der 500 ccm ergeben.

<sup>17)</sup> Weitere 0.264 g Ameisensäure wurden hinter der ersten Vorlage in einer Kühltischlange durch Kältemischung verdichtet.



## Übersicht der Ergebnisse von Versuch 5.

Es kamen 20 g Totalkautschuk zum Ansatz, die, auf das Kohlenstoff-  
skelett umgerechnet, 17.65 g = 100% ergeben.

	Ausäthern der Lävulin- säure nach Wasserdampf- Destillation im Vakuum			Dasselbe nach Wasser- dampf-Destillation unter gewöhnl. Druck			Fällung der Lävulinsäure nach vorheriger Wasser- dampf-Destillat unter gewöhnl. Druck		
	Menge g	C-Wert g	% C	Menge g	C-Wert g	% C	Menge g	C-Wert g	% C
Peroxyd . . .	6.675	3.040	17.23	6.675	3.040	17.23	6.675	3.040	17.23
Ameisensäure	0.806	0.211	1.19	0.864	0.225	1.28	0.864	0.225	1.28
Kohlensäure	0.584	0.160	0.91	0.584	0.160	0.91	0.584	0.160	0.91
Lävulin- aldehyd ..	4.189	2.520	14.28	4.189	2.520	14.28	4.189	2.520	14.28
Essigsäure ..	2.632	1.052	5.96	3.462	1.385	7.85	4.43	1.775	10.05
Lävulinsäure	20.542	10.630	60.23*)	18.822	9.736	55.34*)	16.732	8.650	49.20
Bernstein- säure . . . .	0.218	0.087	0.50	nicht bestimmt			nicht bestimmt		

\*) Die Lävulinsäure wurde hier nur durch Titration bestimmt, die Fällungs-Methode kam erst später zur Ausarbeitung.

## 121. Rudolf Pummerer und Hermann Stärk: Über das Ver- halten des Kautschuks gegen Chlorjod und gegen Dirhodan (XIV. Mitteil. über Kautschuk).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]  
(Eingegangen am 4. Februar 1931.)

### I. Die Jodzahl-Bestimmung des Kautschuks.

Die Untersuchung der Carotinoide hat uns gezeigt, daß ein großer Überschuß von Chlorjod verwendet werden muß, wenn man konjugierte Systeme von Doppelbindungen voll erfassen will<sup>1)</sup>. Wenn man bei Isopren z. B. 150% der berechneten Menge Chlorjod anwendet, so bleibt die Reaktion nach 1 Tag, wie auch nach einer Woche, bei 1.77 bzw. 1.80 Doppelbindungen stehen. Man muß 200% Chlorjod anwenden, um die richtige Zahl von 2 Doppelbindungen zu erhalten. Ein noch größerer Überschuß an Chlorjod ändert dann das Ergebnis nicht weiter. Solche Isopren-Systeme, die an jedem Kohlenstoffatom der Kette bereits durch Addition ein Halogenatom aufgenommen haben, sind dann offenbar gegen Substitution durch Chlorjod beständig.

Die oft erörterte Frage, ob im Kautschuk als endständige Gruppe ein Paar konjugierter Doppelbindungen, also ein richtiges Isopren-System, vorhanden ist, ist von R. Pummerer und F. Mann<sup>2)</sup> auch mittels Chlorjods geprüft worden. Damals lagen aber die Resultate am Isopren noch nicht

<sup>1)</sup> R. Pummerer, L. Rebmann u. W. Reindel, B. 62, 1411 [1929].

<sup>2)</sup> B. 62, 2636 [1929]. Die Methode ist zuerst von Fisher u. Gray, Ind. engin. Chem. 18, 414 [1926], auf Kautschuk angewendet worden.