

Über eine Aufspaltung des Kautschukkolloidmoleküls und Umwandlung in einen zyklischen Kohlenwasserstoff

(I. Mitteilung)

von

Dr. Rudolf Ditmar.

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Februar 1904.)

In einer vorläufigen Mitteilung¹ besprach ich ein amorphes gelbes Produkt, welches bei der Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure auf Rohparakautschuk entsteht. Meine Angaben wurden seither von C. Harries² gelegentlich seiner Kautschuknitrositarbeiten bestätigt und dahin erweitert, daß er auch nach den übrigen bei der Reaktion entstehenden Zersetzungsprodukten des Polyprenkohlenwasserstoffs forschte und auf diese Weise aus den Mutterlaugen und Waschwässern noch Oxalsäure und ein dünnflüssiges Öl isolierte. Weder C. Harries noch ich — so bemerkte ich nach meiner vorläufigen Mitteilung³ — beobachteten die Einwirkung konzentrierter Mineralsäuren auf Kautschuk als die Ersten. Schon Berniard⁴ konstatierte, daß konzentrierte Schwefelsäure und salpetrige Säure auf Kautschuk in der Kälte langsam, beim Erhitzen rasch zerstörend einwirken, Hare⁵, daß sich geschmolzenes Kautschuk, mit konzentrierter Salpetersäure übergossen, entzündet; auch

¹ Berl. Ber., 35, 1401 (1902).

² Berl. Ber., 35, 3265 (1902).

³ loc. cit.

⁴ Journ. of Science and the Arts. Vol. 21, 19.

⁵ American Journ. (Silliman) XXIV. 247.

Trommsdorff¹ schreibt über die Einwirkung der Salpetersäure auf den Kautschuk. Allein die Zersetzungsprodukte wurden nicht, wenigstens nicht eingehend studiert. Erst Schwanert², so berichtet C. O. Weber in seinem 1902 erschienenen Werke: »The Chemistry of India Rubber«, p. 39, glaubte aus einer Lösung des Kautschuks in Salpetersäure einen gelben Körper gefunden zu haben, der aus Stickstoff, Kohlensäure, Oxalsäure und Camphresinsäure besteht. Von dieser letzten Säure, von welcher Kachler³ gezeigt hat, daß sie hauptsächlich aus einem Gemisch von Kampfersäure und Camphoronsäure besteht, stellte Schwanert auch das angebliche Bleisalz $C_{10}H_{11}Pb_2O_4$ dar. Ich versuchte meine Oxydationen des Polyprens wiederholt mit verschiedenen konzentrierter Salpetersäure und mit den verschiedensten Sorten, wie z. B. Paramaribo-Kautschuk (Guayana), Pullopinang-Kautschuk, Vahea-Kautschuk (Madagaskar) und erhielt niemals einen dem Schwanert'schen ähnlichen Reaktionsverlauf, der mich auf eine stickstofffreie zwei- oder dreibasische Säure nach Art der Kampfer- oder Camphoronsäure geführt hätte. Ich erhalte aus allen mir zur Verfügung gestandenen Kautschuksortenlösungen in Salpetersäure durch Fällen mit Wasser eine je nach der Sorte mehr oder weniger verunreinigte einwertige, einbasische, stickstoffhaltige Säure, welche annähernd nach den Molekulargewichtsbestimmungen und Analysen der Formel $C_{10}H_{12}N_2O_6$ entspricht. Obwohl ich Identität der Reaktionen bei der Einwirkung von verschiedenen konzentrierter Salpetersäure (99·8⁰/₀, 68⁰/₀, rote, rauchende Salpetersäure) auf die verschiedensten Sorten, sowohl aus Benzollösung gereinigten Kautschuks wie direkt Rohkautschuks nachweisen konnte, nehme ich den Vorschlag C. O. Webers⁴, stets die Kautschuksorte zu bezeichnen und sich bei den Untersuchungen nur der bezeichneten Sorte zu bedienen, an. Dies wurde allerdings in Schwanerts wie in den meisten älteren Arbeiten unterlassen, obwohl bis heute noch nicht feststeht, ob

¹ Crell's chem. Ann., 1792, Tl. I, 17.

² Ann., 128, p. 123.

³ Kaiserl. Akad. d. Wissensch. Wien, 12. Juli 1877.

⁴ C. O. Weber: B. 35, 1947 (1902).

Polyprene verschiedenen botanischen Ursprungs chemisch isomer sind, wofür meine Beobachtungen allerdings aufs neue sprechen. Der einzige Unterschied im Reaktionsverlauf, den ich feststellen konnte, lag in der Zeitdauer der Reaktion, indem konzentriertere Salpetersäure die Umwandlung des Kohlenwasserstoffs in die Säure rascher vollzog, als weniger konzentrierte. Um also jeder Zweideutigkeit in der Forschung zu entgehen, bediente ich mich bei den nachfolgenden Untersuchungen stets desselben Rohparakautschuks aus der österreichisch-amerikanischen Gummifabrik, welcher höchstens zwei bis drei Jahre alt war. Das Alter des Produktes wäre bei allen wissenschaftlichen Arbeiten ebenfalls hinzuzufügen, weil es bekannt ist, daß der Polyprenkohlenwasserstoff bei längerem Liegen Sauerstoff¹ aufnimmt und gänzliche Veränderungen seinen Lösungsmitteln gegenüber annimmt.

Die Vorpräparation des Rohpara geschah ursprünglich nach C. Harries² durch wiederholtes Lösen in Benzol und Fällen mit Alkohol. Nachdem es sich aber später herausgestellt hatte, daß es für die Reinheit des Oxydationsproduktes gleichgültig bleibt, ob man sich dieser oder einer von mir im nachfolgenden beschriebenen Reinigungsmethode bedient, weil man aus nach beiden Methoden gereinigtem Kautschuk bei der Einwirkung mit Salpetersäure die gleiche stickstoffhaltige Säure erhält, so wurde aus Zeitersparungsrücksichten folgender Weg zur Reinigung des Rohpara eingeschlagen. Zirka 50 g sehr fein geschnittener Rohpara wurde in einen Literkolben mit aufgesetztem Rückflußkühler gebracht und zur Entfernung der Harze, Fette und Öle mit einem halben Liter Aceton einen Tag lang gekocht, wobei Gelbfärbung des Acetons eintrat. Nach erfolgter Extraktion wurde der Kautschuk von der Acetonlösung durch Filtration getrennt und aufs neue mit einem halben Liter Aceton einen Tag lang extrahiert. Diese Operation wurde solange fortgesetzt, bis das Aceton farblos war und beim Abddestillieren keinen Rückstand mehr hinterließ. Der so von den

¹ J. Spiller: Jahresb. über d. Fortschr. d. Chem. 1865. p. 575 und W. A. Miller: Chem. Soc. J. (2) III, 273.

² Berl. Ber., 35, 3261 (1902).

acetonlöslichen Bestandteilen gereinigte Kautschuk wurde in gleicher Weise noch einigemal mit verdünnter Kalilauge (4·4%) extrahiert und schließlich mit destilliertem Wasser so lange extraktiv gekocht, bis auch das Wasser beim Abdestillieren keinen Rückstand mehr gab. Nun wurde der Kautschuk über Schwefelsäure im Vakuumexsikkator durch zirka 1 bis 1½ Monate getrocknet, bis er Gewichtskonstanz zeigte und die charakteristische Braunfärbung und Durchsichtigkeit des vollkommen trockenen Kautschuks angenommen hatte, wie sie Payen¹ und andere Kolloidforscher beschrieben.

Der so erhaltene Kautschuk ist außer in den bekannten Lösungsmitteln², wie Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Terpentinöl, geschmolzenem Naphthalin, diversen ätherischen und fetten Ölen und den trockenen Destillationsölen des Kautschuks noch leicht löslich in geschmolzenem Paraffin, in heißem Benzaldehyd und Chinolin. Die letzten zwei neuen Lösungsmittel gelten auch für den Rohpara. Filtriert man die Paraffinschmelze über dicht gedrückte Glaswolle im Warmwassertrichter, so erhält man ein bräunliches Filtrat, aus dem man nach dem Erstarren durch Lösen der Schmelze in Aceton, Abfiltrieren im sehr fein gelöcherten, warmen Goochtiigel und einigemaliger Wiederholung des Verfahrens den Kautschuk als fein verteilte weißliche Masse recht rein erhalten kann. Aus der Benzaldehydlösung fällt der Kautschuk mit Alkohol rein weiß aus; aus der warmen Chinolinlösung scheidet er sich beim Erkalten in elastischen strukturfreien Häutchen ab, welche sich zusammenkneten lassen und längere Zeit plastisch bleiben. Die gleiche Abscheidung erfolgt durch Äther. Vielleicht ließe sich diese Erscheinung in der Kautschukindustrie verwerten.

Nach mannigfachen Oxydationsversuchen mit verschieden konzentrierter Salpetersäure erwies sich die Oxydation mit roter rauchender Salpetersäure als die am wenigsten stürmisch vor sich gehende, Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure ist entschieden zu vermeiden. 5 g nach oben vorpräparierter, braungetrockneter, sehr fein geschnittener Parakautschuk wurde mit

¹ Compt. rend., XXXIV, 453.

² Bretthauer: Dingl. Journ. B. 88. 173.

37 cm^3 roter rauchender Salpetersäure successive übergossen und im Momente der Einwirkung in sehr kaltem Wasser gekühlt. Die Reaktion verläuft unter mächtiger Entwicklung roter Stickstoffdioxyddämpfe bei derartiger Kühlung langsam regressiv, bis sie zum Stillstand gelangt. Ist noch nicht vollständige klare Lösung eingetreten, so hilft man durch vorsichtiges Aufsetzen auf ein Wasserbad nach. Nun filtriert man von eventuellen Verunreinigungen über einen fein gelöcherten Goochtiiegel, dessen Boden noch mit dichter Glaswolle bedeckt ist, direkt in zirka 2 l destilliertes Wasser, wobei sich schöne hellgelbe Flocken ausscheiden. Man läßt zirka zwei Stunden absitzen, dekantiert einigemale mit destilliertem Wasser und filtriert auf einem Nutschfilter durch Absaugen. Man wäscht mit kaltem Wasser nach, bis sich im Filtrat keine Salpetersäure mehr nachweisen läßt. Das goldgelbe Reaktionsprodukt wird im Vakuumexsikator über Schwefelsäure getrocknet.

Außer in den seinerzeit angegebenen Lösungsmitteln ist der Körper noch in Eisessig, Aceton und Chinolin löslich, woraus er mit Äther ausfällt. Wiederholt man das Lösen und Fällen öfters, so nimmt die Löslichkeit ab; schließlich bleibt eine rotbraune Substanz zurück, welche in Essigester vollkommen unlöslich ist. Dieselbe Erscheinung zeigt das Oxydationsprodukt nach langem Liegen — es dürften Polymerisationen eintreten. Solche Fälle von Löslichkeitsveränderungen sind bei Kolloiden nicht selten und wurden von C. O. Weber gerade bei Kautschukpräparaten¹ häufig beobachtet.

Alle Krystallisationsversuche sowohl der Säure selbst wie ihrer Salze und ihrer Derivate blieben auch nach sorgfältigster Reinigung erfolglos; die erhaltenen Präparate sind wie alle bisher aufgefundenen Umsetzungsprodukte des Kautschuks amorph und dienen daher ausschließlich der Konstitutionsaufklärung des Kolloids, als selbständige Individua losgelöst aus ihrem Zusammenhange mit dem Kautschuk besitzen sie wohl ihrer Unreinheit wegen wenig Bedeutung. Analogien begegnen wir ja häufig bei den Orientierungsarbeiten über hochmolekulare Körper, z. B. bei der Zellulose. Die Alkalisalze sind

¹ Berl. Ber. 33, 779 (1900).

im trockenen Zustande granatrot, dasselbe gilt vom Strychninsalz — sie entsprechen der Formel $C_{10}H_{11}N_2O_6R$. Die Alkalisalze sind in Wasser, nicht aber in Aceton, Alkohol und Essigäther löslich, weshalb sie damit gefällt und für die Analyse gereinigt wurden.

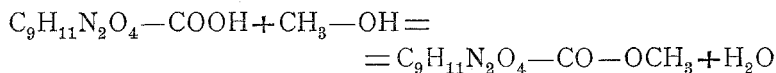
Reduktionsversuche über das Salpetersäurereaktionsprodukt.

Meine Bemühungen, eine Reduktion in saurer Lösung mit Eisen, Zink oder Zinn durchzuführen, scheiterten und führten mich stets wieder zur Ausgangssäure zurück. Bloß die Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure im Einschlußrohr zur Bestimmung der Nitrogruppen nach Limpricht gelang. Doch will ich darüber erst in einem späteren Abschnitt sprechen.

Anders verlief die Reduktion in alkalischer Lösung. 3 g vollkommen trockener Oxydationskörper wurde in eine Lösung von 2 g Natrium in 20 g Methylalkohol eingetragen und $1\frac{1}{2}$ Stunden am Wasserbade mit aufgesetztem Rückflußkühler erhitzt, wobei Braunfärbung des Produktes eintritt. Man erwärme ja nicht über eine schöne Hellbraunfärbung, da sonst Schwarzbraunfärbung eintritt und andere Endprodukte und Zersetzungskörper entstehen. Nun destilliert man ein Drittel des Methylalkohols ab, fügt solange destilliertes Wasser zu, bis das braune Reaktionsprodukt prachtvoll dunkelrot gelöst ist (sehr leicht in Wasser löslich) und neutralisiert vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure unter Kühlung. Zur Abscheidung des gebildeten Natriumsulfates dampft man mittels Vakuumdestillation vorsichtig die ganze Lösung am Wasserbade zur Trockene, nimmt den Rückstand in heißem Methylalkohol auf und filtriert vom ausgeschiedenen Natriumsulfat. Nachdem man hierauf das Filtrat stark eingedampft hat, fällt man mit viel Äther den Reaktionskörper, welcher sich als braune Schmiere ausscheidet. Man bringt diese auf ein Nutschfilter, saugt gut ab, löst aufs neue in Methylalkohol und fällt wieder mit Äther. Dies wiederholt man einigemale zur Reinigung des Körpers und trocknet ihn dann über Schwefelsäure im Vakuum. Das schöne granatrote Pulver ist in Methylalkohol und Wasser löslich; die Ausbeute beträgt 60% vom Oxydationskörper. Nach Art des Rhodanquecksilbers (Pharaoschlangen) bläht es sich beim

Erhitzen am Platinblech auf und verbrennt ohne Rückstand. Bei 270° schmilzt das Pulver noch nicht. Bei der qualitativen Prüfung auf Stickstoff nach Lassaigne gibt der Körper erst nach langem Stehen die Blaufärbung.

Die durch diese Behandlung ursprünglich beabsichtigte Reduktion des Oxydationsproduktes fand nach den Analysen nicht statt. Es trat vielmehr eine alkalische Esterifikation der Säure ein, indem das Säuremolekül $[C_9H_{11}N_2O_4]-COOH$ den Körper $[C_9H_{11}N_2O_4]-CO-CH_3O$ nach der Gleichung:



bildete.

Wegen der stets im Kautschuk in geringer Menge vorhandenen Eiweißkörper ist das Salpetersäurereaktionsprodukt wie auch der hier entstandene Säuremethylester gewiß nicht völlig rein, woraus sich die Differenz aus den nachstehenden beiden Analysen erklärt, welche sich aus zwei verschieden oft gereinigten Partien ergaben.

0·182 g Substanz: 0·0935 g H₂O, 0·3183 g CO₂; 0·193 g Substanz: 14·2 cm³ N (19°, 758·5 mm).

0·1998 g Substanz: 0·0997 g H₂O, 0·357 g CO₂; 0·2032 g Substanz: 18·6 cm³ N (19·5°, 758·5 mm).

	Berechnet auf	Gefunden	
	$[C_9H_{11}N_2O_4]-CO-CH_3O$	I	II
C.....	48·88	47·69	48·72
H.....	5·18	5·758	5·54
N.....	10·3	8·439	10·49

Mit wässriger Natronlauge tritt beim Kochen Verseifung ein; bei weiterem Zusatz einer konzentrierten Mineralsäure fällt die ursprüngliche stickstoffhaltige Säure in gelben Flocken aus.

Acetylierung des Salpetersäurereaktionsproduktes.

3 g der gelben stickstoffhaltigen Säure wurden in 25 cm³ Essigsäureanhydrid gelöst und 3 Minuten lang am Rückfluß-

kühler erhitzt, bis schöne dunkelrote Färbung eintrat. Es ist darauf zu achten, die Flamme noch vor eintretender Braunfärbung zu entfernen. Man gießt hierauf die Lösung in ein Becherglas mit kaltem destillierten Wasser, welches man eventuell durch Eis kühlt. Nach längerem Stehen setzt sich das ursprünglich als Öl ausgeschiedene Acetylprodukt in Form eines Pflasters am Boden ab. Man dekantiert einigemal mit Eiswasser, gießt dieses endlich ab und trocknet im Vakuum über Schwefelsäure. Der so erhaltene Körper besteht aus einem orangeroten Pulver, das in Alkohol und Aceton löslich und daraus mit Äther fällbar ist. Diese Eigenschaft benützt man zu seiner Reinigung; der Schmelzpunkt des gereinigten Produktes liegt bei 72°.

Bei der qualitativen Prüfung auf Stickstoff nach Lassaigne kommt die Stickstoffreaktion erst nach langem Stehen zum Vorschein, genau so, wie beim Säuremethylester. Nach den quantitativen Analysen dieses ebenfalls nicht vollkommen rein zu erhaltenden Körpers ist die stattgehabte Reaktion als eine Monoacetylierung der stickstoffhaltigen Carbonsäure anzusprechen; das Hydroxyl der Carboxylgruppe wurde gegen den Essigsäurerest ausgewechselt.

Von den angestellten Analysen führe ich wieder die mit der Berechnung am schlechtesten und am besten übereinstimmende an; sie wurden aus den aus Aceton gereinigten Proben erhalten:

0·201 g Substanz: 0·3737 g CO₂, 0·1042 g H₂O; 0·1998 g Substanz: 15·3 cm³ N (20·5°, 763·0 mm).

0·1977 g Substanz: 0·3503 g CO₂, 0·0902 g H₂O; 0·1975 g Substanz: 16·0 cm³ N (23°, 759·5 mm).

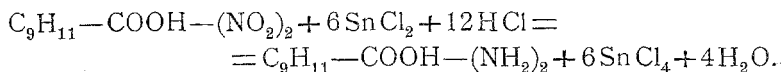
	Berechnet auf	Gefunden	
	$[C_9H_{11}N_2O_4]CO-(CH_3-COO)$		
		I.	II.
C	48·32	50·70	48·32
H	4·69	5·76	5·06
N	9·39	8·80	9·13

Bei der Verseifung erhält man wieder den Ausgangskörper in gelben Flocken.

Bestimmung der Nitrogruppen im Salpetersäurereaktionsprodukt.

Von der Ansicht ausgehend, daß der Stickstoff in der bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Kautschuk entstandenen Verbindung in Form von Nitrogruppen vorhanden ist, unternahm ich eine Bestimmung der Nitrogruppen nach der Methode von H. Limpricht¹ mittels Zinnchlorür und Salzsäure und Rücktitration mit einer $\frac{1}{10}$ -Normaljodlösung. Bei einer einhalbstündigen Reduktion der Säure im offenen Gefäß am Wasserbade erhielt ich keine befriedigenden Resultate; die Substanz wurde rotbraun, die Reduktion war jedoch keine vollständige. 0·2644 g stickstoffhaltige Säure ergab 0·0292 g NO₂, während man dafür 0·0950 g NO₂ berechnet.

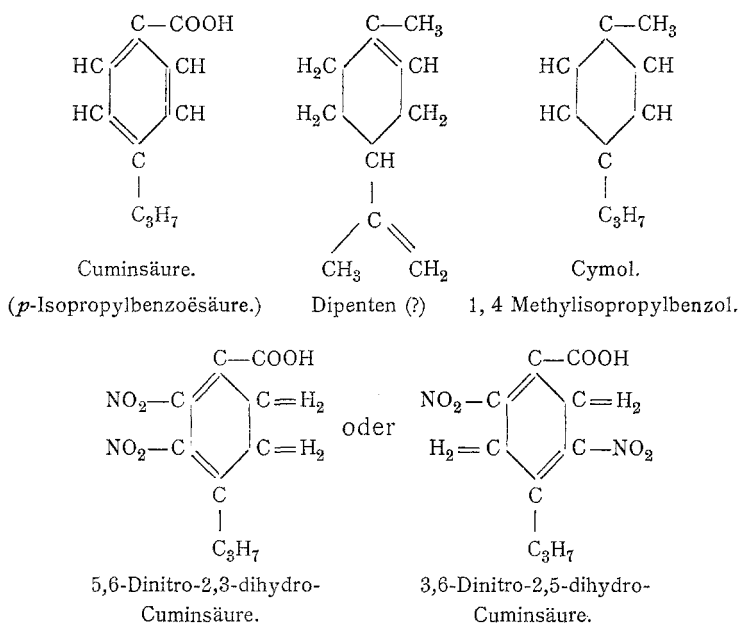
Zur vollkommenen Reduktion der beiden im Salpetersäurereaktionsprodukt enthaltenen Nitrogruppen zu Amidogruppen und richtigen Resultaten gelangte ich erst, als ich die Substanz mit der Zinnchlorürlösung in ein Einschmelzrohr einschloß und durch 6 bis 8 Stunden in einer Wasserbadkanone einer Temperatur von 100° aussetzte. 0·2673 g Substanz ergab 0·0857 g NO₂, während man für diese Substanzmenge 0·096 g NO₂ berechnet. Das entstandene Amidoprodukt besteht aus einem dunkelbraunen Pulver. Mehrere Titrations ergaben das gleiche Resultat. Daraus geht deutlich hervor, daß der Stickstoff im Körper C₁₀H₁₂N₂O₆ in Form zweier Nitrogruppen gebunden ist. In einer Reaktionsgleichung läßt sich der Vorgang in folgender Weise ausdrücken:



Aus dem Zusammenhange zwischen Kautschuk und Isopren, Isopren und Terpentinöl, Terpentinöl und Cuminsäure bin ich geneigt, die durch die Einwirkung von Salpetersäure auf Kautschuk erhaltene stickstoffhaltige Säure als ein Derivat der Cuminsäure anzusehen, aus welcher sie sich ganz ungezwungen als eine Dinitrodihydro-Cuminsäure ableiten läßt. Ich möchte hier auch auf den genetischen Zusammenhang zwischen

¹ Berl. Ber. 11, 35 u. Journ. pr. Ch. 78, 193.

dem Dipenten und unserer stickstoffhaltigen Säure hinweisen. Dipenten entsteht durch trockene Destillation des Kautschuks bei höherer Temperatur, unsere Säure auch bei der Einwirkung von Salpetersäure bei 96°. Vielleicht wird sich ein Zusammenhang zwischen der Dinitrosäure und dem Dipenten ergeben, wenn man letzteres mit Salpetersäure behandelt. Weitere Untersuchungen speziell darüber behalte ich mir vor. Außerdem ist es bereits bekannt, daß Dipenten mit konzentrierter Schwefelsäure oder Phosphorpentasulfid zu Cymol oxydiert wird.



Über die Stellung der beiden Nitrogruppen läßt sich vorläufig noch nichts Bestimmtes behaupten. Nach Viktor Meyer¹ ist Stellung 2,6 unmöglich, in unserem Falle übrigens auch wegen der Vierwertigkeit des Kohlenstoffes, das Gleiche gilt von Stellung 3,5. Möglich ist daher bloß die Gruppierung 5,6 und 3,6, wie aus dem gegebenen Formelbild ersichtlich ist. Weiter bestimmend für die Annahme einer Dinitrodihydro-cuminsäure dürften sein:

¹ Lehrb. v. Meyer-Jacobson, p. 543, Anm.

1. Die Molekulargewichtsbestimmungen 250 bis 261.¹
2. Das Vorhandensein einer cyclischen Verbindung.
 - α) Wegen des niederen Gehaltes an Wasserstoff.²
 - β) Wegen der großen Wärmeentwicklung bei der Reaktion.³
3. Das Vorhandensein einer Carboxylgruppe.
 - α) Aus der Titration und Salzbildung.⁴
 - β) Aus dem Dinitrodihydrocuminsäuremethylester.
 - γ) Aus dem Monoacetylprodukt.
4. Das sichere Fehlen einer weiteren Hydroxylgruppe.
 - α) Aus dem Monoacetylprodukt.

Ist die gegenwärtige Ansicht, daß der Kautschuk $C_{10}H_{16}$ ein aliphatisches Terpen ist, richtig, dann bedeutet die Behandlung des Kautschuks mit Salpetersäure eine Aufspaltung des hochmolekularen Kolloidmoleküls und Überführung des aliphatischen Terpens in ein aromatisches. Ich gedenke meine Untersuchungen in jeder Richtung fortzusetzen.

¹ R. Ditmar: Berl. Ber. 35, 1401 (1902).

² C. Harries: Berl. Ber. 35, 3265 (1902).

³ O. Weber: Berl. Ber. 35, 1948 (1902).

⁴ R. Ditmar: loc. cit.
