Durch Oxydation mit Bleisuperoxyd in Eisessiglösung wird Letztere orangegelb gefärbt, wobei dieses Xanthen zum entsprechenden Xanthdrol oxydirt wird. Nach Salzsäurezusatz wird die Färbung viel intensiver. Dabei bildet sich wahrscheinlich das betreffende Salz. Auf tannirte Baumwolle zieht dieses Oxydationsproduct mit orangerother Farbe.

Benzaldehyd und Orthokresolmethyläther

vereinigen sich zu einer Substanz, deren Formel aller Wahrscheinlichkeit nach durch das Schema:

vernünftigt werden kann. Sie stellt weisse Blättchen vom Schmp. 101—102° dar, die in Alkohol schwer löslich sind.

$C_{23}H_{24}O_2$. Ber. C 83.13, H 7.22.

Gef. » 83.21, » 7.17.

Mit concentrirter Schwefelsäure erhält man eine orangegelbe Lösung.

Mülhausen i./E. Chemieschule.

546. C. Harries: »Zur Chemie des Parakautschuks«.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 15. August 1902.)

Soviel man bisher weiss, ist der Parakautschuk ein Kohlenwasserstoff $(C_{10}H_{16})_x$ von sehr hoher, unbekannter Molekulargrösse. Nach den Untersuchungen von C. O. Weber¹⁾ scheint er auf ein Molekül $C_{10}H_{16}$ mindestens zwei doppelte Bindungen zu enthalten, da es diesem Forscher gelungen ist, Tetrahalogenide, z. B. ein Tetra-bromid $(C_{10}H_{16}Br_4)_x$, zu gewinnen. Ferner ist bekannt, dass der Parakautschuk bei der trocknen Destillation²⁾ in Isopren, Trimethyläthylen³⁾, Dipenten und höher siedende Producte zerfällt. Isopren wird durch Erhitzen unter Druck auf 300° in Dipenten übergeführt³⁾, ausserdem soll es sich beim längerem Stehen von selbst zu Kautschuk polymerisiren.

¹⁾ Diese Berichte 33, 779 [1900].

²⁾ G. Bouchardat, Bull. soc. chim. [2] 24, 112 [1875]; Tilden, Journ. chem. Soc. 45, 410 [1884]; Wallach, Ann. d. Chem. 227, 295 [1885].

³⁾ Ipatiew, Journ. für prakt. Chem. [2], 55, 4 [1897].

Auf Grund des Studiums der Halogenadditionsproducte hat Weber¹⁾ die Ansicht vertreten, dass der Kautschuk ein Abkömmling der sogenannten aliphatischen Terpene — ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit offener Kette — sei.

Andererseits hat Tilden²⁾ gezeigt, dass Terpentinöl beim Durchleiten durch glühende Röhren ebenfalls Isopren liefert. Aus pflanzenphysiologischen Gründen erschien es nicht unmöglich, dass der Kautschuk zum Terpentinöl in verwandtschaftlichen Beziehungen stände und vielleicht ein Pinenabkömmling sei, da die Bromirung auch unter Aufhebung einer leicht lösbaren Kernbindung erfolgt sein kann — um so mehr, als unter den trocknen Destillationsproducten des Kautschuks eine viel grössere Menge Dipenten als Isopren (wenigstens nach den bisherigen Angaben) entsteht, Dipenten aber als einfaches Umwandlungsproduct des Pinens bekannt ist. — Wie ich gleich bemerken will, scheint mir letztere Annahme ausgeschlossen, denn ich glaube es auf experimentellem Wege wahrscheinlich gemacht zu haben, dass der Parakautschuk ein Abkömmling der aliphatischen Terpenkörper ist. Es findet somit die Ansicht von Weber Bestätigung.

Will man die chemische Structur eines complicirten Naturproductes ergründen, so pflegt man sich der Methode des Abbaues durch Oxydation, z. B. mit Permanganat oder Salpetersäure, zu bedienen. Der Parakautschuk ist nun aber ein sehr merkwürdiges Ding: von Permanganat wird er fast garnicht angegriffen, durch Salpetersäure dagegen gleich weitgehend zerstört und wahrscheinlich zu aromatischen Derivaten oxydirt³⁾. Als ich nun beobachtete, dass der Kautschuk durch rohe, gasförmige, salpetrige Säure in ein verhältnissmässig schönes, stickstoffhaltiges, leicht lösliches Product umgewandelt wurde⁴⁾, erkannte ich die Möglichkeit, auf diese Weise seinen Abbau auszuführen.

Nach den bisherigen Ergebnissen meiner Untersuchung stellt sich der Abbau durch die Oxyde des Stickstoffs folgendermaassen dar. Das erste Einwirkungsproduct, bei peinlichem Ausschluss von Feuchtigkeit, ist ein Nitrosit, $(C_{10}H_{16}N_2O_3)_x$, das in allen Lösungsmitteln, auch in Alkalien, unlöslich ist, und dessen Molekulargrösse daher vorläufig nicht zu bestimmen war. Diese Eigenschaften sind an sich nicht auffallend, da bekannte Nitrosite, wie z. B. Terpinennitrosit, schwer löslich sind und von Alkalien nicht aufgenommen werden. Vielleicht ist dieses Nitrosit mit dem Polyprennitrosit, welches Weber in seiner letzten Mittheilung⁵⁾ erwähnt, identisch.

¹⁾ Diese Berichte 33, 779 [1900].

²⁾ Tilden, Journ. chem. Soc. 45, 411 [1884]; vergl. auch Schulz, diese Berichte 10, 114 [1877].

³⁾ Ditmar, diese Berichte 35, 1401 [1902].

⁴⁾ Harries, diese Berichte 34, 2991 [1901].

⁵⁾ Weber, diese Berichte 35, 1947 [1902].

Das unlösliche Nitrosit ($C_{10}H_{16}N_2O_3$)_x verhält sich sehr eigenthümlich, wenn es in wasserfreiem Benzol suspendirt während 2–3 Tagen mit einem grossen Ueberschuss an gasförmiger, salpetriger Säure behandelt wird¹⁾. Man beobachtet Gasentwicklung und allmähliche Veränderung seines physikalischen Charakters. Die Substanz verliert ihre Unlöslichkeit, verändert die Farbe; ausserdem vermehrt sich ihr Gewicht erheblich. Das neue Product zeigt jetzt alle die von mir früher für das Kautschukpolynitrosit angegebenen Eigenschaften, und ich glaube, dass zur Bildung dieses Körpers die Gegenwart von Wasser nicht nothwendig ist. Die nähere Untersuchung hat nun für dasselbe die Elementarformel $C_{10}H_{15}N_3O_8$ und die Molekulargrösse $C_{20}H_{30}N_6O_{16}$ ergeben; ich nenne es »Nitrosit b«. Durch die erschöpfende Behandlung des Kautschuks mit salpetriger Säure ist also ein Abbau seines hohen Moleküls von C_x zu C_2 erfolgt.

Bei Gegenwart von Feuchtigkeit erhält man auch aus Kautschuk ganz regelmässig einen Körper der elementaren Zusammensetzung $C_{10}H_{15}N_3O_7$ und der Molekulargrösse $C_{20}H_{30}N_6O_{14}$, »Nitrosit c«. Diese letzten beiden Körper stehen jedenfalls in nahem Zusammenhang, und man sollte annehmen, dass ihr Kohlenstoffgerüst keine erhebliche Structurveränderung gegenüber dem des Kautschuks selbst durch ein so mildes Oxydationsmittel wie die salpetrige Säure erlitten hat. Bis jetzt ist wenigstens meines Wissens bei Kohlenwasserstoffen kein Fall von Ringsprengung durch salpetrige Säure oder Untersalpetersäure bekannt geworden. Das »Nitrosit b« habe ich weiter abgebaut und zwar durch Salpetersäure und Permanganat. Die Einwirkung der Salpetersäure ergab keine klaren Resultate. Es wurden neben Oxalsäure ein fester, wasserunlöslicher Körper $C_{20}H_{31}N_5O_{14}$ und eine wasserlösliche, stickstoffhaltige, ölige Säure beobachtet, deren Zusammensetzung vorläufig nicht festgestellt werden konnte. Interessant ist, dass der feste Körper ganz verschieden ist von demjenigen, welchen man bei der directen Oxydation des Kautschuks durch Salpetersäure gewinnt und der die Zusammensetzung und Molekulargrösse $C_{10}H_{12}N_2O_6$ hat.

Mit Permanganat gelingt es dagegen leicht, das »Nitrosit b« zu einem Gemenge fester Säuren zu zerlegen, in denen Bernsteinsäure und Oxalsäure vorwiegen, unter denen aber keine aromatische Säure nachweisbar ist. Dieses Resultat macht es sehr wahrscheinlich, dass das »Nitrosit b« keine cyclische Gruppierung der Kohlenstoffkette C_{20} enthält; denn ein Kohlenwasserstoff mit offener Kette,

¹⁾ Uebrigens habe ich gesehen, dass auch andere Nitrosite, z. B. Terpinennitrosit, durch überschüssige salpetrige Säure verändert werden; ich beabsichtige, diese Reaction allgemein zu untersuchen.

das Myrcen ¹⁾, $C_{10}H_{16}$, liefert, mit Permanganat ebenfalls Oxalsäure und Bernsteinsäure. Durch diese Beobachtung angeregt, untersuchte ich das Verhalten des Myrcens bei der Polymerisation. Diese ist sehr leicht zu bewirken, sei es durch längeres Stehen dieses Kohlenwasserstoffs für sich, oder durch mehrstündiges Erhitzen im Rohr auf 300° .

Unter diesen Polymerisationsproducten kann man zweierlei Arten unterscheiden: Destillirbare und Nichtdestillirbare. Erstere sieden von $160-200^{\circ}$ bei 12–16 mm Druck, enthalten also nach dem Siedepunkt die Molekulargrösse $C_{20}H_{32}$; ich nenne sie »Dimyrcen«. Die nichtdestillirbaren Antheile gewinnt man durch das Absieden des Dimyrcens als Rückstand; ich nenne sie »Polymyrcen«. Diese Letzteren besitzen kautschukähnliche Eigenschaften, haben aber noch nicht die physikalische Structur des Kautschuks. Behandelt man beide Antheile mit salpetriger Säure bei Gegenwart von Feuchtigkeit, so erhält man im ersten Fall aus dem Dimyrcen bei kurzer Einwirkungsdauer ein schönes Nitrosit, welches zu meiner Ueberraschung in allen Eigenschaften, seiner Elementarzusammensetzung und Molekulargrösse $C_{20}H_{30}N_6O_{14}$ dem beschriebenen Nitrosit c des Parakautschuks gleicht und welches sich, wie ich glaube, schliesslich noch als mit diesem identisch erweisen wird.

Das Polymyrcen liefert ebenfalls ein Nitrosit, aber von wesentlich verschiedener Elementarzusammensetzung und Molekulargrösse. Das Polymyrcennitrosit besitzt die Formel $C_{40}H_{56}N_6O_{18}$ und krystallisirt sogar schön; in seinen Eigenschaften ähnelt es sehr dem Dimyrcennitrosit.

Nun wurden gleichzeitig Untersuchungen über die Polymerisirbarkeit der cyclischen und bicyclischen Kohlenwasserstoffe und die Natur der dabei entstehenden Producte angestellt. Limonen und Dipenten blieben beim Erhitzen auf 300° im Rohr grösstentheils unverändert, Pinen lieferte ein Colophonium; keines von den Polymerisationsproducten dieser Verbindungen bildet aber beim Behandeln mit Salpetrigsäure-Gas in Benzol ein Nitrosit wie die Di- und Poly-Myrcene. Dagegen liessen sich leicht Nitrosite ähnlicher Zusammensetzung und Molekulargrösse wie das Polymyrcennitrosit aus den Rückständen der Destillationsproducte des Parakautschuks, welche im Vacuum bei 0.5 mm Druck um ca. 300° nicht unzersetzt sieden, sowie aus den hochsiedenden Producten, welche man durch Erhitzen des Isoprens auf 300° im Rohr erhält, isoliren. Durch diese Versuche ist zweifellos die nahe Verwandtschaft des Myrcens zum Isopren und Kautschuk festgestellt; ob Letzterer einen einheitlichen Kohlenwasserstoff oder ein Gemenge von hochmolekularen Isomeren darstellt, ist vorläufig

¹⁾ Power und Kleber, Pharm. Rundschau (N. F.) 13, 60 [1895]; Semmler, diese Berichte 34, 3122 [1901].

gleichgültig. Durch die Isolirung des Dimyrcen- und Polymyrcen-Nitrosits, welche sich durch sehr verschiedene Elementarzusammensetzung und Molekulargrösse von einander unterscheiden, ist aber auch klar geworden, warum ich zuerst bei den Einwirkungsproducten der Salpetrigsäure auf Parakautschuk stets Körper von wechselnder Zusammensetzung und Molekulargrösse erhielt. Denn wie ich Grund habe anzunehmen, bildet sich beim Abbau des Parakautschuks durch die Oxyde des Stickstoffs bei Gegenwart von Feuchtigkeit zuerst das Nitrosit $C_{40}H_{56}N_6O_{18}$, welches bei erschöpfender Behandlung mit salpetriger Säure unter Wasseraufnahme in 2 Moleküle $C_{20}H_{30}N_3O_{14}$ zerfällt. Die Polynitrosite der Formel $C_{20}H_{30}N_6O_{14}$ scheinen charakteristisch für die aliphatischen Diterpene zu sein und repräsentiren eine neue Klasse von Verbindungen.

Es bleibt nun noch die Frage zu discutiren, welchem Umstand das Dipenten bei der trocknen Destillation des Parakautschuks seine Entstehung verdankt. Ich glaube, dass seine Bildung secundärer Natur ist und von Isopren oder Diisopren herrührt, welche bei diesem pyrogenen Zerfall primär auftreten. Um diesen Punkt aufzuklären, untersuchte ich die sogenannte »Dipentenfraction der Kautschuköle«, welche nach G. Bouchardat aus 5 kg Parakautschuk 2000 g beträgt. Hierbei fand ich, dass dieselbe höchstens ein Drittel Dipenten enthält — es ist also wahrscheinlich, dass Dipenten zum Kautschuk nicht in directen Beziehungen steht —; Hauptproducte bilden Gemenge anderer Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{16}$, von denen ich zwei isolirte. Möglicherweise ist in ihnen das längst gesuchte Diisopren,

enthalten, welches identisch oder doch nahe verwandt mit dem Myrcen sein sollte, und von dem der Kautschuk sich ableitet durch Zusammentritt einer grösseren Anzahl Moleküle unter Aufhebung je einer Doppelbindung. Die Molekulargrösse ist bis zu einem bestimmten Grade von der Temperatur abhängig¹⁾.

Da reines, bei 31° siedendes Isopren sich beim Erhitzen auf 300° im Rohr auch nur zum kleineren Theil zu Dipenten polymerisirt und als Hauptproduct, neben den vorhin erwähnten hochsiedenden Oelen, ein anderer Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ entsteht, so rührt das Dipenten der Kautschukdestillate jedenfalls von intermediär gebildetem Diisopren her.

¹⁾ Vergl. Harries, diese Berichte 35, 1185 [1902].

Experimenteller Theil.

Zur Untersuchung ist nur prima Parakautschuk verwendet worden, welcher auf folgendem Wege gereinigt war. 300 g wurden in kleine Stückchen zerschnitten, mit 15 L Benzol in einer Kohlensäure-Atmosphäre eine Woche lang stehen gelassen, dann von den aufgequollenen Bestandtheilen durch ein Porcellanfilter ohne Filtrirpapier getrennt. Die trübe Lösung wurde zum Sieden erhitzt und heiss durch eine Nutsche mit Filter klar filtrirt. Das Filtrat, ca. 12 L, wurde nun mit dem halben Volumen 96-proc. Alkohols versetzt und kräftig durchgeschüttelt, wobei sich der grösste Theil des gefällten Kautschuks zusammenballte und mechanisch getrennt werden konnte. Diese Operation, Lösen in Benzol und Fällen durch Alkohol, wurde mit dem gefällten Product noch zweimal wiederholt. Es ergab sich, dass ungefähr 70 pCt. des Rohkautschuks in Lösung gebracht werden konnten. Das dreimal gereinigte Product wurde zum Schluss über concentrirter Schwefelsäure im Vacuum-exsiccator getrocknet. Zu den Versuchen wurde dieses Präparat in wasserfreiem Benzol — 11.5 g auf 1 L — durch mehrtägiges Digeriren gelöst.

Abbau des Parakautschuks durch Oxyde des Stickstoffs.

Nitrosit des Parakautschuks, $(C_{10}H_{16}N_2O_3)_x$.

Leitete man in eine auf die beschriebene Art bereitete Lösung einen Strom von gasförmiger salpetriger Säure, welche durch ein System von mit Chlorcalcium und Phosphorpentoxyd beschickten Röhren peinlichst getrocknet wurde, so erhielt man alsbald einen hellgrünen, colloidalen Niederschlag, der, nachdem er sich nicht mehr vermehrte, nach ein bis zwei Stunden, abfiltrirt und mit Benzol gewaschen wurde. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Vacuum-exsiccator nimmt diese Substanz eine schwach grünliche Farbe an und wird ein leicht zerreibliches, zartes Pulver. Der Zersetzungspunkt ist ungenau und liegt bei ca 80—100°. Das Pulver ist ganz unlöslich in Essigester, Aceton, Alkohol, Aether und wird von Alkalien nicht aufgenommen. Indessen fand ich in Pyridin und Anilin Lösungsmittel; allerdings scheint die Lösung durch diese Substanzen nicht ohne Zersetzung stattzufinden, da man das Nitrosit nicht unverändert daraus wiedergewinnen kann. Die Analyse ergab annähernd auf das normale Nitrosit stimmende Werthe:

$C_{10}H_{16}N_2O_3$.	Ber. C 56.60,	H 7.55,	N 13.21.
	Gef. » 54.12, 55.37,	» 7.39, 7.18,	» 12.01.

Durchgreifende Behandlung des Kautschuknitrosits mit salpetriger Säure.

»Nitrosit b«. Wenn man das eben beschriebene, unlösliche Nitrosit, nachdem es durch Einleiten salpetriger Säure aus der Benzollösung abgeschieden ist, nicht abfiltrirt, sondern zwei bis drei Tage weiter mit salpetriger Säure in der Kälte behandelt, so erhält man ein Product, welches in Essigester und Aceton leicht löslich ist und durch verdünnte Alkalien mit braunrother Farbe aufgenommen wird; beim

Erwärmen reducirt es stark Fehling'sche Flüssigkeit. Zur Reinigung wird die Substanz dreimal in Essigester gelöst und durch absoluten Aether daraus gefällt. Der Zersetzungspunkt des schönen gelben Pulvers liegt gegen 130° . Die Analyse verschiedener Präparate ergab

C 39.71, 40.53, H 5.10, 5.75, N 13.77, 13.07

während sich für $C_{10}H_{15}N_3O_8$

C 39.34, H 4.92, N 13.77

berechnet. Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode mit Aceton im Landsberger-Riiber'schen Apparat ergab die Zahl 568.2, während für $C_{20}H_{30}N_6O_{16}$ sich 600 berechnet.

Für diese sowohl, wie die folgenden Molekularbestimmungen sei bemerkt, dass die Lösungsmittel, reines Aceton aus der Bisulfitverbindung und Methylacetat, vorher sehr sorgfältig mit Magnesiumsulfat getrocknet und darauf mit der 15-kugeligen Le Bel'schen Colonne auf $1/20^{\circ}$ genau fractionirt wurden. Nur so ist es möglich, bei den hohen Molekulargewichten einigermaßen brauchbare Werthe zu erhalten.

Oxydation des *Nitrosits b* mit Salpetersäure.

15 g *Nitrosit b* werden in kleinen Portionen allmählich in 150 g erwärmte Salpetersäure, spec. Gew. 1.4, eingetragen. Die Substanz löst sich unter Aufschäumen; ist alles eingetragen, so wird noch so lange erwärmt, bis die Entwicklung brauner Dämpfe geringer wird. Dann wird die klare Reactionsflüssigkeit in 4 Theile Wasser gegossen. Die hierdurch abgeschiedenen, gelben Flocken werden abfiltrirt, getrocknet (Ausbeute 4.2 g) und dann aus Essigester, Aether wiederholt umgelöst. Es wird so ein zartes dunkelgelbes Pulver erhalten, welches in seinen Eigenschaften dem *Nitrosit b* sehr ähnlich ist.

Analyse. Mittel von mehreren Bestimmungen

$C_{20}H_{31}N_5O_{14}$. Ber. C 42.48, H 5.48, N 12.39.

Gef. » 42.69, » 5.97, » 12.45.

Mol.-Gew. Ber. 565, gef. in Aceton 591.5.

Die Entstehung dieses Körpers aus dem *Nitrosit b* erklärt sich vielleicht folgendermassen

Das saure Filtrat wird im Vacuum bei 40° Heiztemperatur zur Syrupconsistenz eingedampft, der Rückstand mit Essigester aufgenommen, wodurch sich die Oxalsäure fast quantitativ abscheiden lässt. Nach dem Verdunsten des Essigesters hinterbleibt ein hellgelbes Oel welches in Wasser leicht löslich ist, durch Alkalien stark braun gefärbt wird und, mit Ammoniak neutralisirt, ein gelbes, schwerlösliches Silbersalz liefert.

Dieses Oel scheint eine aliphatische Nitrosäure als Hauptproduct zu enthalten.

Oxydation des *Nitrosits b* durch Permanganat.

7 g *Nitrosit b* werden in verdünnter Kalilauge aufgenommen und mit 1350 ccm einer 2-procentigen Permanganatlösung zuerst in der Kälte, später bei einer Temperatur von 60–80° oxydirt.

Aus der vom Braunstein abgepressten Lauge kann nach dem Eindampfen ein Gemenge von fetten Säuren isolirt werden, die der Hauptsache nach als Bernsteinsäure und Oxalsäure (Buttersäure?) erkannt sind. Diese Oxydation soll eingehender studirt werden, da sie möglicherweise noch Aufschluss über die Bindungsart der einzelnen Moleküle $C_{10}H_{16}$ unter einander ergeben wird.

Nitrosit c. Wenn man Parakautschuklösung mittelst wasserhaltigem Benzol bereitet und in dieselbe einen kräftigen Strom von nicht getrockneter, roher, salpetriger Säure (bereitet aus Arsenik und Salpetersäure, spec. Gew. 1.3) einleitet, so beobachtet man ebenfalls zuerst die Bildung eines Products von unlöslichen Eigenschaften, welches sich aber bald unter Wärmeentwicklung verändert und bei dreitägiger Behandlung mit diesem Gase die unlöslichen Eigenschaften völlig verliert, vorübergehend ein dickes Oel wird, um schliesslich als dicke, blättrige, goldgelbe Masse zu erstarren. In diesem Zustande wird die Substanz abfiltrirt, mit Benzol gewaschen (Ausbeute ca. 11 g aus 5 g Kautschuk) und zwei- bis drei-mal durch Lösen in Essigester und Fällen mit absolutem Aether gereinigt. Der Zersetzungspunkt dieses schönen, gelben Pulvers ist wechselnd und liegt meistens bei 130°, wurde bisweilen jedoch bei 160° gefunden. Dieses Präparat ist sehr oft dargestellt worden, und es hat sich durch sehr eingehende analytische Controlle gezeigt, dass man bei genauer Einhaltung der Versuchsbedingungen stets die gleichen, auf die Formel $C_{10}H_{15}N_3O_7$ stimmenden Werthe erhält.

Ber. C 41.52, H 5.23, N 14.53.

Gef. » 42.87, 42.74, 42.78, » 4.78, 5.47, 5.31, » 14.32, 14.20.

Mol. in Aceton 651. Ber. 578 für $C_{20}H_{30}N_6O_{14}$.

Die Substanz löst sich nicht unzersetzt in Alkalien; es wird daraus anscheinend salpetrige Säure abgespalten, ebenso beim Erhitzen mit Amylalkohol, hierbei entsteht ein gelber Körper $C_{20}H_{28}N_4O_{12}$. Das *Nitrosit c* reducirt beim Erwärmen stark Fehling'sche Flüssigkeit. Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert es ähnliche Producte wie das *Nitrosit b*.

Ich würde es nicht unternehmen, diese Substanz als einheitliches Individuum anzusprechen, wenn nicht die Versuche über Myrcen merkwürdige Stützpunkte dafür geliefert hätten.

Synthetische Versuche: Polymerisirung des Myrcens.

Das Myrcen wurde nach den Angaben von Power und Kleber¹⁾ aus Bayöl dargestellt, wobei alle Angaben dieser Forscher sich bestätigt fanden; es siedet bei ca. 60–62° unter 13 mm Druck.

Myrcen lässt sich durch 4-stündiges Erhitzen im Rohr auf 300° leicht zu einem dicken, grünlich-gelben Oel polymerisiren. Dasselbe wurde im Vacuum fractionirt; von 50–100° unter 13 mm Druck geht hauptsächlich unverändertes Myrcen oder Cyclomyrcen über, dann steigt das Thermometer schnell, und es siedet etwa ein Drittel der Gesamtmenge bei 160–200°. Dann steigt das Thermometer wieder schnell, und man kann nicht mehr destilliren, da starke Zersetzung eintritt. Der Rückstand, das Polymyrcen, wird beim Abkühlen zähfest, schmilzt aber beim Erwärmen und ist löslich in Benzol.

Die Fraction 160–200°, das Dimyrcen, ist ein farbloses Oel mit angenehmem, an Myrcen erinnerndem Geruch. Bisher wurde nur sein Verhalten gegen nicht getrocknete salpetrige Säure untersucht. Beim Einleiten dieses Gases in eine benzolische Lösung des Dimyrcens entsteht sogleich ein dickes, rothes Oel, welches entweder beim Reiben allmählich erstarrt, oder durch Lösen in Essigester und Fällen mit Aether leicht in feste Form überführbar ist. Aus Essigester und Aether gereinigt, bildet das *Dimyrcennitrosit* eine schöne, gelbe Masse von undeutlich krystallinischem Gefüge; der Zersetzungspunkt liegt genau bei 163°. Ich habe bisher keine Eigenschaft finden können, welche es von dem vorher beschriebenen *Nitrosit c* des Parakautschuks unterscheidet, auch die Ergebnisse der Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung stimmen überein. Das Product aus Dimyrcen ist reiner, was aber nicht verwunderlich erscheint.

(C₁₀H₁₅N₃O₇)₂. Ber. C 41.52, H 5.23, N 14.53.

Gef. » 42.10, » 5.25, » 14.35.

Mol. ber. 578, gef. in Aceton 516.

Aus dem Polymyrcen des Rückstandes wurde nach derselben Methode das *Polymyrcennitrosit* erhalten; sowohl äusserlich wie in seinen Eigenschaften gleicht es sehr dem Dimyrcennitrosit, nur krystallisirt es besser, besonders beim langsamen Verdunsten seiner Essigesterlösung in schrägen Tafeln vom Zersetzungspunkt 163°. Die Elementarzusammensetzung und Molekulargrösse ist aber sehr verschieden.

C₄₀H₅₆N₆O₁₈. Ber. C 52.86, H 6.16, N 9.25.

Gef. » 52.83, » 6.16, » 9.59, 9.42.

Mol. ber. 908, gef. in Aceton 896.

¹⁾ l. c.

Es bleibt noch festzustellen, ob dieses Product bei längerem Behandeln mit gasförmiger salpetriger Säure in das Dimyrcennitrosit gespalten wird, etwa nach dem Vorgang:

Bei der Untersuchung der Polymerisirung des Isoprens, welche ich gemeinschaftlich mit Hrn. Dr. M. Weiss ausgeführt habe, hat sich herausgestellt, dass, wenn ganz reines Isopren (Sdp. 31°) auf 300° erhitzt wird, nur wenig Dipenten entsteht, dagegen ein anderer Kohlenwasserstoff $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ (Sdp. $64-66^\circ$, 12 mm Druck) und höher siedende Bestandtheile ganz ähnlicher Natur wie die Di- und Polymyrcene gewonnen werden können, welche schöne Nitrosite wie diese, sogar von demselben Zersetzungspunkt 163° , liefern. Die Einzelheiten dieser Theile der Untersuchung, die schon ziemlich abgeschlossen sind, werden später publicirt werden.

Directe Oxydation des Kautschuks mit Salpetersäure. Bereits vor der Veröffentlichung Ditmar's habe ich diese Reaction untersucht, seine Angaben kann ich bestätigen; sowohl Elementar-Zusammensetzung wie Molekulargröße des wasserunlöslichen Products deuten auf die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6$ hin. Es ist möglich, dass darin ein Stickstoffderivat einer Dihydro- oder Tetrahydro-Cuminsäure enthalten ist, der niedrige Gehalt an Wasserstoff weist auf das Vorliegen einer cyclischen Verbindung hin. Dieser Körper bildet aber nur den kleineren Theil der bei der Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Kautschuk entstehenden Substanzen. Dampft man die Mutterlaugen und Waschwässer vom Körper $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6$ vorsichtig im Vacuum ein, so erhält man als Rückstand das Hauptproduct, ein hellgelbes Oel, aus welchem Oxalsäure herauskrystallisirt. Letztere kann man durch Essigester (vergl. vorher) von dem Oel quantitativ trennen. Die Menge der Oxalsäure beträgt etwa soviel, wie zwei oxydirten Kohlenstoffatomen auf das Molekül $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ entspricht. Das Oel ist dünnflüssig, löst sich mit brauner Farbe in Alkalien und ist, wenn die Salpetersäure möglichst entfernt wurde, in kaltem Wasser schwer löslich. Dieses Product lieferte, mit Ammoniak vorsichtig neutralisirt und durch Silbernitrat fractionirt gefällt, schöne, schwer lösliche, gelbe Silbersalze. Die einzelnen Fractionen zeigen aber nicht wesentlich verschiedene Zusammensetzung.

Es wurde gefunden: Fraction II. Ag 42.72, C 23.67, H 2.60, N 4.6.

» III. » 43.15, » 24.05, » 2.27, » 4.99.

Aus den Silbersalzen lassen sich beim Neutralisiren mit Salzsäure die entsprechenden Oele wiedergewinnen. Ich beabsichtige, diese Silbersalze, die ungefähr die Formel $\text{C}_6\text{H}_8\text{NO}_5\text{Ag}$ besitzen, weiter zu untersuchen.

Untersuchung der Kautschuköle.

Es wurde zunächst die Fraction $150-200^\circ$, »Dipentenfraction«, welche beim Destilliren von Parakautschuk unter gewöhnlichem Druck gewonnen wird, untersucht. Durch sorgfältiges Depblegmiren im Vacuum bei $15-16$ mm Druck konnten daraus 4 Fractionen erhalten

werden. I. Fraction 50—60°, II. 60—65°, III. 65—70°, IV. 70—80°. II. und III. bildeten die Hauptmenge und wurden mehrfach weiter dephlegmirt; so werden schliesslich drei Fractionen erhalten. Die beiden ersten enthalten kein Dipenten, die Letztere besteht zum grossen Theil daraus:

Fraction I siedet, über Natrium getrocknet, bei 147—150° unter 761 mm Druck, ist farblos, Geruch angenehm, $D^{20.5}_D = 0.8286$, $n^{20.5}_D = 1.4962$; Molekularrefraction 45.24.

Ber. für $C_{10}H_{16}$ (2 $\overline{\text{—}}$) 44.92.

» » $C_{10}H_{16}$ (3 $\overline{\text{—}}$) 46.94.

$C_{10}H_{16}$. Ber. C 88.23, H 11.77.

Gef. » 87.15, » 12.11.

Es scheint, dass in dieser Fraction ein Kohlenwasserstoff mit offener Kette enthalten ist. Myrcen besitzt $n_D = 1.4673$, $D^{15}_D = 0.8023$.

Fraction II siedet, über Natrium getrocknet, bei 168—169°, ist farblos, Geruch dipentenartig, giebt kein Dipententetrabromid, kein Terpinennitrosit, färbt sich mit Brom tiefviolet (charakteristisch), $D^{20}_D = 0.8309$, $n^{20}_D = 1.46856$. Molekularrefraction 45.54.

Ber. für $C_{10}H_{16}$ (2 $\overline{\text{—}}$) 45.24.

$C_{10}H_{16}$. Ber. C 88.23, H 11.77.

Gef. » 87.58, » 12.06.

In diesem Kohlenwasserstoff scheint ein neues Terpen vorzuliegen.

Bei den beschriebenen Versuchen habe ich mich der geschickten Unterstützung mehrerer Mitarbeiter zu erfreuen gehabt, der HHrn. Dr. Heinrich Wieland, Dr. Wilhelm Haarmann und besonders Dr. Arthur Bibergeil, denen ich für die bewiesene Geduld herzlichen Dank schulde.

547. M. Dittrich und C. Hassel: Ueber quantitative Trennungen durch Persulfate in saurer Lösung.

[I. Mittheilung.]

(Eingegangen am 12. August 1902).

Bei längerem Erhitzen einer sauren Lösung eines Mangansalzes mit Ammoniumpersulfat wird, wie Marshall¹⁾ zeigte, das Mangan als Superoxyd ausgeschieden, ohne dass sich dabei wesentliche Mengen von Permanganat bilden. Diese Reaction geht ebenfalls bei Gegenwart von Schwefelsäure oder Salpetersäure vor sich und verläuft, wenn keine Halogenwasserstoffsäuren zugegen sind, bei Innehaltung gewisser Versuchsbedingungen quantitativ. Sie lässt sich aber auch

¹⁾ Chem. News 83, 76.