

dem Umfällen aus Essigester-Ligroin besaß sie noch denselben Schmelzpunkt, ergab aber bei der Analyse (VI) einen etwas höheren Stickstoffgehalt. Nach diesen Ergebnissen scheint hier in der Tat ein Produkt von konstanter Zusammensetzung vorzuliegen, die Formel $C_8H_{12}N_2O_6$ habe ich aber nur unter allem Vorbehalt aufgestellt.

Bei der Ausführung dieser Untersuchung genoß ich die Unterstützung des Hrn. Dr. F. Evers, dem ich hierfür besten Dank ausspreche.

Vergleichende Untersuchungen über die Wärmepolymerisationsprodukte und die Auto- polymerisate des β,γ -Dimethylbutadiens;

von C. Harries.

(Nachtrag zur zweiten Abhandlung.)

(Eingelaufen am 10. Januar 1913.)

In der vorstehenden Abhandlung habe ich die Methode beschrieben, welche ich benutzte, um die verschiedenen Kautschukarten zu vergleichen und auf ihre Identität zu prüfen. Dieselbe besteht darin, daß man die Zersetzungsgeschwindigkeit der Diozonide und Dioxozonide gegen Wasser maß und die Spaltungsprodukte quantitativ bestimmte.

In der erwähnten Abhandlung waren die Polymerisationsprodukte des Dimethylbutadiens noch nicht einbezogen worden. Bei den kautschukartigen Polymerisationsprodukten des Dimethylbutadiens kommen zur vergleichenden Untersuchung zunächst nur dreierlei Stoffe in Betracht.

Nämlich *erstens* der *normale Dimethylbutadienkautschuk*, welcher durch längeres Erwärmen im geschlossenen Gefäß nach dem Elberfelder Verfahren erhalten wird.

Zweitens das Produkt, welches sich bei *längerem Aufbewahren* von Dimethylbutadien als weiße, feste, praktisch in allen Solvenzien unlösliche Masse bildet. Diese ist zuerst von Kondakow¹⁾ beschrieben worden.

Drittens der *harzartige*, in organischen Solvenzien leicht lösliche Stoff, der beim Stehen des Kondakowschen Körpers an der Luft entsteht. Die Natriumkautschuke dieser Reihe sind noch nicht einbezogen worden. In physikalischer Beziehung sind alle drei wesentlich voneinander verschieden. Es erschien daher nicht unmöglich, daß auch in chemischer Hinsicht sich unter ihnen Differenzen ergeben würden. Dies ist auch in der Tat der Fall. Allerdings ist bei allen drei Stoffen nur ein Spaltungsprodukt isoliert worden, nämlich Acetonylacetone, indessen ist die Ausbeute daran eine sehr verschiedene. Während der normale Dimethylbutadienkautschuk fast quantitativ Acetonylacetone liefert, geben das Kondakowsche und das daraus an der Luft entstehende Harz nur höchstens 40—50 Proz. davon, neben anderen nicht definierbaren Substanzen. Auffallend ist, daß man bei letzteren beiden immer das Auftreten eines, in den gleichen Intervallen wie Acetonylacetone siedenden Aldehyds beobachtet, der sich indessen der Isolierung entzog. Die Spaltungskurve des normalen Dimethylbutadienkautschukdiozonids und diejenige des Diozonids des Kondakowschen Körpers zeigen große Abweichungen voneinander. Augenscheinlich sind also das Wärme- und das Kältepolymerisat verschieden. Letzteres ist gar kein richtiger Kautschuk. Die Feststellung dieser Tatsache erscheint mir von großer Wichtigkeit, indem sich nämlich daraus folgern läßt, daß auch das Isopren, wie die Butadiene überhaupt, in der Kälte einen anderen

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 64, 109 (1901).

Stoff als in der Wärme liefern werden. Hiermit ist der von Pickles¹⁾ neulich geführte Nachweis, daß Isopren in der Kälte in Kautschuk übergehen soll, wieder unsicher geworden, denn die Kältepolymerisate liefern ebenfalls Bromide und Nitrosite, die von denjenigen der Wärmepolymerisate schwer zu unterscheiden sind.

Um diese Verhältnisse näher zu prüfen, habe ich die alte Angabe von Wallach²⁾ über das Verhalten des Isoprens gegen ultraviolette Strahlen nachgeprüft und bin zu dem Resultat gekommen, daß Isopren in ein weißes, festes, schwer lösliches Produkt umgewandelt wird, welches mit dem Kondakowschen Kältepolymerisat aus Dimethylbutadien große Ähnlichkeit besitzt. Ich habe dazu Reinisopren in einem zugeschmolzenen Gefäß aus Quarzglas mit der Quecksilberlampe von Heraeus etwa 20 Tage und Nächte beleuchtet, wobei Sorge getragen wurde, daß sich das Isopren möglichst wenig erwärmt. Nach dieser Zeit hatte sich die Wandung des Quarzgefäßes mit einer dünnen Schicht einer weißen, zähen, später bröcklich werdenden Masse überzogen, die ganz unlöslich war; daneben hatte sich eine kleine Menge einer kautschukartigen Substanz gebildet, die meines Erachtens von der nicht zu vermeidenden Erwärmung bei der Bestrahlung herrührt. Leider waren die Quantitäten der Körper zu gering, um eine nähere Untersuchung zu gestatten.

Auf eine Eigentümlichkeit im Verhalten der drei Polymerisate des Dimethylbutadiens gegenüber Ozon sei noch hingewiesen. Alle drei werden auffallend schnell von Ozon angegriffen und zwar werden sie, wenn man nicht mit sehr verdünntem Ozon arbeitet, sofort in die Dioxozonide $C_{12}H_{20}O_8$ übergeführt.

Hrn. Dr. Fritz Evers danke ich bestens für ergänzende und kontrollierende Versuche.

¹⁾ Trans. chem. Soc. **97**, 1085 (1910).

²⁾ Diese Annalen **239**, 48 ff (1887).

Experimenteller Teil.(Bearbeitet von *Max Hagedorn*.)**I. Normaler Dimethylbutadienkautschuk.**

(Wärmepolymerisat.)

Diozonid, $C_{12}H_{20}O_6$, schon früher beschrieben. Läßt sich nur schwer frei von Dioxozonid beim Einleiten von gewaschenem, schwachem Ozon in die chloroformische Lösung gewinnen; man muß den Sättigungspunkt mit der Bromentfärbungsmethode sehr genau kontrollieren. Zur Analyse dreimal aus Essigester-Petroläther umgefällt, bildet es einen farblosen zähen Sirup.

0,1696 g gaben 0,3352 CO_2 und 0,1101 H_2O .

	Ber. für $C_{12}H_{20}O_6$	Gef.
C	55,38	53,96
H	7,69	7,26

*Zersetzungsgeschwindigkeit.*5,8 g Ozonid in 44,6 ccm H_2O :

in 15' sind zersetzt 4,7 g,
 in 30' sind zersetzt 5,1 g,
 in 45' sind zersetzt 5,4 g,
 in 60' sind zersetzt 5,5 g, Rückstand 0,3 g.

Umgerechnet auf 13 g und 100 g H_2O :

nach 15' sind zersetzt 10,5 g,
 nach 30' sind zersetzt 11,4 g,
 nach 45' sind zersetzt 12,1 g,
 nach 60' sind zersetzt 12,3 g.
 Spaltungskurve siehe Fig. 1.

Quantitative Bestimmung des Acetonylaceton.

5,5 g gaben 4,2 g Acetonylaceton, während theoretisch 5,1 g erhalten werden müßten. Hiervon wurden 2,9 g durch Fraktionierung rein aus der wäßrigen Lösung gewonnen, während 1,3 g in Form des schön kristallisierenden Diphenylhydrazons aus den wäßrigen Vorläufen isoliert werden konnte.

Dioxozonid, $C_{12}H_{20}O_8$. Dasselbe erhält man sehr leicht beim Ozonisieren einer chloroformischen Lösung des

Kautschuks bis zur Sättigung. Es bildet ein farbloses dickflüssiges Öl, welches wie die anderen Dioxozonide der Kautschukarten etwas leichter löslich in Petroläther als das Diozonid ist. Es wurde dreimal aus Essigester-Petroläther umgefällt.

0,1403 g gaben 0,2538 CO₂ und 0,0820 H₂O.

	Ber. für C ₁₂ H ₂₀ O ₈	Gef.
C	49,32	49,34
H	6,85	6,54

Zersetzungsgeschwindigkeit.

4,0 g Ozonid in 27,4 ccm H₂O:

in 15' sind zersetzt 3,2 g,
 in 30' sind zersetzt 3,4 g,
 in 45' sind zersetzt 3,5 g,
 in 60' sind zersetzt 3,6 g, *Rückstand* 0,4 g.

Umgerechnet auf 14,6 g Ozonid und 100 ccm H₂O:

in 15' sind zersetzt 11,7 g,
 in 30' sind zersetzt 12,4 g,
 in 45' sind zersetzt 12,8 g,
 in 60' sind zersetzt 13,1 g, *Rückstand* 1,3.

Spaltungskurve siehe Fig. 1.

Quantitative Bestimmung des Acetonylacetons.

3,6 g Ozonid gaben 2,5 g Acetonylacetone, während theoretisch 3,1 g verlangt werden. Davon wurden direkt 2,0 g rein erhalten, während 0,5 g als Diphenylhydrazon sich abscheiden ließen.

II. Weißes unlösliches Kältepolymerisat.

(Kondakow.)

Diozonid, C₁₂H₂₀O₆. Zur Bereitung dieses Körpers wird das weiße Produkt in Chloroform suspendiert und gewaschenes schwach prozentiges Ozon so lange eingeleitet, bis alles in Lösung gegangen ist, wozu verhältnismäßig kurze Zeit erforderlich ist. Zur Isolierung des Ozonids wird wie früher verfahren. Auch dieses Produkt ist schwer frei von Dioxozonid zu erhalten; dreimal umgefällt, dicker Sirup wie in I.

0,1306 g geben 0,2538 CO₂ und 0,0947 H₂O.

	Ber. für C ₁₁ H ₂₀ O ₈	Gef.
C	55,4	53,0
H	7,7	8,1

Zersetzungsgeschwindigkeit.

13 g in 100 ccm Wasser:

in 15' werden zersetzt 7,5 g,
 in 30' werden zersetzt 8,6 g,
 in 45' werden zersetzt 8,9 g,
 in 60' werden zersetzt 9,1 g, Rückstand 4,9 g.

Quantitative Bestimmung des Acetonylaceton.

Aus 13 g Ozonid wurden 0,9 g reines Acetonylaceton und 1,48 g als Diphenylhydrazon, insgesamt 2,38 g Acetonylaceton oder 20 Proz. Ausbeute erhalten. Die Rückstände von der Spaltung und der Destillation betrugen zusammen 7,78 g. Im Destillationsrückstand konnte eine leicht lösliche Säure, wahrscheinlich eine Ketosäure, nachgewiesen werden.

Diozonid, C₁₂H₂₀O₈. Wird ebenso, aber mit starkem Ozon bereitet; dreimal umgefällt, dickes Öl, wenig explosiv.

0,1455 g gaben 0,2596 CO₂ und 0,0865 H₂O.

	Ber. für C ₁₁ H ₂₀ O ₈	Gef.
C	49,3	48,7
H	6,9	6,7

Zersetzungsgeschwindigkeit.

14,6 g Oxozonid in 100 ccm H₂O:

in 15' werden zersetzt 10,9 g,
 in 30' werden zersetzt 12,5 g,
 in 45' werden zersetzt 12,9 g,
 in 60' werden zersetzt 13,3 g.
 Spaltungskurve siehe Fig. 1.

Quantitative Bestimmung des Acetonylaceton:

Aus 14,6 g Oxozonid wurden insgesamt 6 g statt theoretisch 11,4 g Acetonylaceton erhalten. Davon

wurden 5 g rein destilliert und 1 g als Diphenylhydrazon isoliert. Der Rückstand betrug 3,5 g.

III. Gelbes lösliches Harz aus dem weißen Kältepolymerisat.

Dioazonid, $C_{12}H_{20}O_8$. Läßt man das weiße Kältepolymerisat des Dimethylbutadiens nur einige Stunden an der Luft stehen, so sintert es zusammen und geht in eine gelbliche, nunmehr in den gewöhnlichen Solvenzien leicht lösliche, harzartige Masse über. Diese wurde zunächst mit starkem, ungewaschenem Ozon in Chloroformlösung bis zur Sättigung behandelt. Man erhielt nach dem Abdampfen des Chloroforms ein dickes Öl, welches dreimal aus Essigester-Petroläther umgefällt wurde. Die Eigenschaften waren die gleichen wie die in II. Man erhält aber nicht so genau auf $C_{12}H_{20}O_8$ stimmende Analysenwerte, woraus wir entnehmen, daß bei der Umwandlung der beiden Stoffe eine Autoxydation vor sich geht.

0,1244 g gaben 0,2352 CO_2 und 0,0800 H_2O .

	Ber. für $C_{12}H_{20}O_8$	Gef.
C	49,3	51,56
H	6,9	7,19

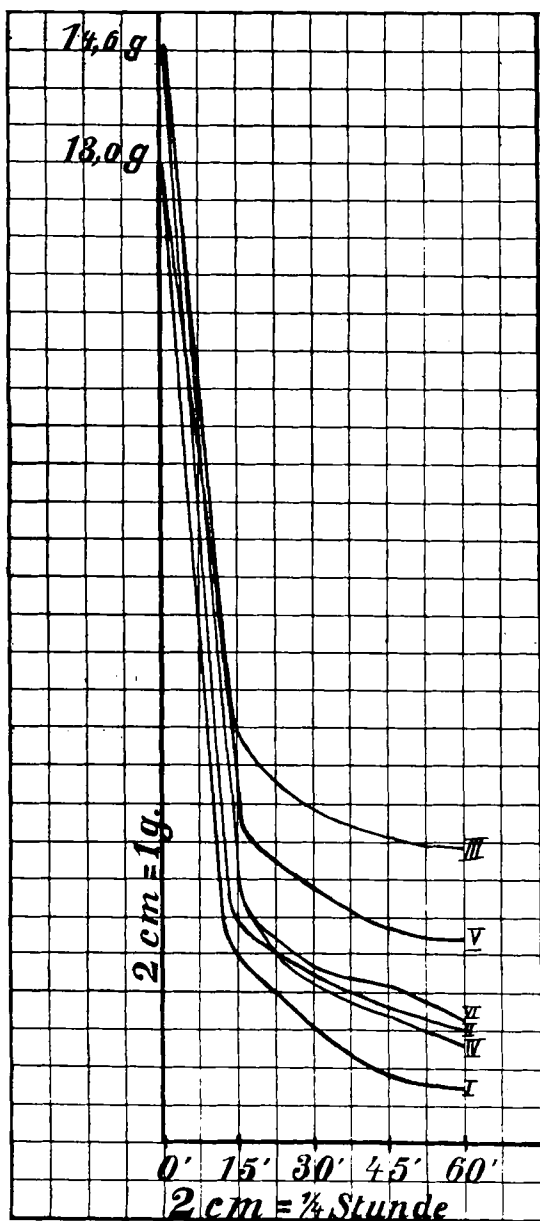
Zersetzungsgeschwindigkeit.

14,6 g Dioazonid in 100 ccm Wasser:

in 15'	werden zersetzt 11,1 g,
in 30'	werden zersetzt 12,3 g,
in 45'	werden zersetzt 12,5 g,
in 60'	werden zersetzt 12,9 g.

Quantitative Bestimmung des Acetonylaceton.

Aus 14,6 g wurden 4,05 g Acetonylaceton oder 35 Proz. Ausbeute erhalten. Und zwar wurden 3 g rein destilliert und 1,05 g als Diphenylhydrazon isoliert. Rückstand 5,85 g.



- I. O₃-Ozonid des wärmepolymerisierten Dimethylbutadienkautschuks.
- II. O₃-Ozonid des wärmepolymerisierten Dimethylbutadienkautschuks.
- III. O₃-Ozonid des weißen kaltpolymerisierten Dimethylbutadienkautschuks.
- IV. O₃-Ozonid des weißen kaltpolymerisierten Dimethylbutadienkautschuks.
- V. O₃-Ozonid des gelben kaltpolymerisierten Dimethylbutadienkautschuks.
- VI. O₃-Ozonid des gelben kaltpolymerisierten Dimethylbutadienkautschuks.

Fig. 1.

*Diozonid*¹⁾, $C_{12}H_{20}O_8$. Wie in II bereitet, dreimal aus Essigester-Petroläther umgefällt, dicker Sirup.

0,1662 g gaben 0,3375 CO_2 und 0,1285 H_2O .

	Ber. für $C_{12}H_{20}O_8$	Gef.
C	55,35	55,38
H	7,75	8,65

Zersetzungsgeschwindigkeit.

13 g Diozonid in 100 ccm Wasser:

in 15' wurden zersetzt 8,78 g,
in 30' wurden zersetzt 9,55 g,
in 45' wurden zersetzt 10,25 g,
in 60' wurden zersetzt 10,3 g.

Spaltungskurve siehe Fig. 1.

Quantitative Bestimmung des Acetonylaceton.

Von 13 g Diozonid wurden direkt 2,60 g Acetonylaceton rein destilliert, durch Phenylhydrazin wurden gefällt 1,67, also insgesamt 4,27 Acetonylaceton oder etwa 36 Proz. gefunden. Der Destillationsrückstand betrug 3,95 g und der Zersetzungsrückstand 2,70 g.

¹⁾ Der nachstehende Teil ist von Ewald Fonrobert bearbeitet.