

sammenschmelzen von Benzanilid und Schwefel und später von verschiedenen anderen Forschern auf anderen Wegen erhaltenen, nach Theerosen riechenden Benzenylamidophenylmercaptan erwies.

0.1576 g Subst.: 8.4 ccm N (16.6°, 751.5 mm).

$C_{13}H_9NS$ . Ber. N 6.63. Gef. N 6.16.

Die Reaction ist also unter Ausscheidung eines Stickstoffatoms, sonst aber in gleicher Weise wie die Hofmann'sche, verlaufen und erinnert an die von E. Fischer beobachtete Indolbildung aus Hydr-azinderivaten.

Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

### 316. Carl Otto Weber: Ueber die Natur des Kautschuks. II.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 14. Mai 1902.)

Bereits vor mehreren Jahren stellte ich eine Reihe orientirender Versuche an über die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Kautschuk. Die hierbei erhaltenen Resultate waren mit den in einer vorläufigen Mittheilung von Harries<sup>1)</sup> im vorigen Jahre angekündigten durchaus identisch, soweit der allgemeine Habitus und die Eigenschaften der erhaltenen Körper in Frage kommen. Dagegen weichen die von mir erhaltenen Analysenzahlen von denen des genannten Chemikers nicht unerheblich ab. Von einer Publication meiner Resultate nahm ich Abstand, da es mir nicht gelang, in auf einander folgenden Operationen jemals Producte von eindeutiger oder übereinstimmender Zusammensetzung zu erhalten.

Diese Arbeit nahm ich anfangs vorigen Jahres wieder auf, und es stellte sich dabei heraus, dass bei rigorosem Ausschluss aller Spuren von Feuchtigkeit, sowohl in der benzolischen Lösung des Kautschuks, als auch in dem Salpetrigsäuregas, mit grösster Leichtigkeit in einer Operation fast völlig reines Polyprennitrosit  $(C_{10}H_{16}N_2O_3)_n$  erhalten wird. In seinen Eigenschaften unterscheidet sich dieses Product übrigens ganz bedeutend von dem von Harries beschriebenen Körper<sup>2)</sup>. Ich verzichte indessen auf näheres Eingehen auf diesen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 2991 [1901].

<sup>2)</sup> Ich muss dahingestellt sein lassen, ob diese Verschiedenheit nicht zum Theil der Verschiedenheit des Ausgangsmaterials zuzuschreiben ist. Meine Versuche beziehen sich stets, wenn nicht anders bemerkt, auf Parakautschuk, während Hr. Prof. Harries Kautschuk »aus Westafrika«, aber von nicht näher bezeichneter Provenienz, anwandte. Chemische Evidenz der Isomerie der Polyprene verschiedener botanischer Abstammung steht zur Zeit noch

Gegenstand, da inzwischen Hr. Prof. Harries sich demselben zugewandt hat und ihm jedenfalls die Priorität der Publication gebührt.

Unlängst hat Ditmar<sup>1)</sup> über das Verhalten von Rohkautschuk gegen concentrirte Salpetersäure berichtet. Wie schon aus der sehr geringen Ausbeute an Reactionsproduct hervorgeht, handelt es sich hier um einen tiefgehenden oxydativen Eingriff, der vorläufig nicht interpretirbar ist, da jedenfalls secundär Additionsproducte der verschiedenen niederen Stickstoffoxyde an Kautschuk entstehen, die sodann durch die im Ueberschuss vorhandene Salpetersäure weiter oxydirt werden. Auch halte ich für sehr wohl möglich, dass bei der in dieser Reaction stattfindenden enormen Wärmeentwicklung Umlagerung des Polyprenkohlenwasserstoffes selbst unter Ringschliessung stattfindet. Die oben erwähnte Wirkung der Salpetersäure bzw. der Reductionsproducte derselben geht übrigens auch ganz klar aus der von Ditmar angeführten Analyse seines Reactionsproductes hervor, das ausserdem sicherlich nicht einheitlicher Natur ist. Was an Ditmar's Molekulargewichtsbestimmung klar zu Tage tritt, ist die tiefgreifende Aufspaltung des hochmolekularen Kautschukcolloids. Nach Allem, was wir über oxydative Eingriffe in organische Colloide wissen, war dies übrigens vorauszusehen.

Die glänzenden Resultate, zu denen die Anwendung des Nitrosylchlorids beim Studium der Terpene führte, legt den Gedanken nahe, die Einwirkung dieses Reagens auf Kautschuk näher zu untersuchen. Ebenso interessant erschien es mir, die Einwirkung von Stickstoffdioxid auf Kautschuk zu untersuchen, das vor der salpetrigen Säure jedenfalls den Vorzug bestimmterer chemischer Individualität besitzt. Diese Arbeitsgebiete möchte ich mir für einige Zeit vorbehalten.

#### 1. Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Polypren.

5 g (1 Mol.) gewaschener und mit Aceton extrahirter Parakautschuk wurden in 100 g Benzol gelöst und diese Lösung mit 4.5 g (1 Mol.) Isoamylnitrit und 3 g Acetylchlorid versetzt. Bereits nach drei Minuten wurde die Lösung deutlich gelatinös, und nach zehn Minuten hatte sich eine Gallerte von erheblicher Festigkeit gebildet. Nach

völlig aus. Die Thatsache, dass die verschiedenen Kautschuksorten im technisch reinen Zustande doch nicht im Entferntesten technisch äquivalent sind, fällt ja hierbei nur wenig in's Gewicht. Die hohe Wahrscheinlichkeit einer solchen Isomerie darf aber doch nicht übersehen werden, folglich auch nicht der Umstand, dass gerade die afrikanischen Kautschuksorten in zahlreichen Fällen gemischten botanischen Ursprungs sind. Es erscheint mir deshalb stets genaueste Charakterisirung der verwendeten Sorte wünschenswerth.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 1401 [1902].

sehr kurzer Zeit schon wird diese glasklare Gallerte trübe in Folge Bildung einer Masse feiner Bläschen, die rasch an Grösse zunehmen und schliesslich die ganze Masse auftreiben. Bei längerem Stehen fällt diese blasige Masse unter völliger Verflüssigung in sich selbst zusammen, und es resultirt eine undurchsichtige Lösung von erheblich dunklerer Färbung als die ursprüngliche Kautschuklösung. Diese Lösung lässt sich ziemlich befriedigend durch eine sorgfältig gewählte Qualität von Filterpapier filtriren und wird dadurch völlig geklärt. Auf dem Filter verbleibt eine sehr geringe Menge eines feinen Schlammes, der, wie ich vermuthe, lediglich aus Verunreinigungen des Kautschuks, hauptsächlich Eiweissstoffen, besteht. Beim Versetzen der filtrirten Lösung mit absolutem Alkohol scheidet sich eine feste colloïdale Masse ab, die alle Eigenschaften unveränderten Kautschuks besitzt, jedoch, wie zu erwarten, eine geringe Menge Chlor, dagegen nur Spuren von Stickstoff enthält.

Es ist mir nie gelungen, die Zersetzung dieser Gallerte zu verhindern. Durch Eintragen derselben in eisgekühlten Alkohol, sofort nach ihrer Bildung, scheidet sich eine hochelastische colloïdale Masse ab, die ausserordentlich schwierig zu behandeln ist, und deren gleichfalls rasche Zersetzung ich bislang nicht zu verhindern vermochte. Trotzdem beabsichtige ich, diese Versuche weiterzuführen, da verschiedene Umstände darauf hindeuten, dass der aus der Nitrosylchloridgallerte regenerirte Kautschuk sich von dem ursprünglichen Parakautschuk in mehreren Punkten unterscheidet.

## 2. Einwirkung von Stickstoffdioxyd.

Ueber die Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf die ungesättigten Kohlenwasserstoffe besitzen wir eine Reihe von Beobachtungen<sup>1)</sup>, aus denen hervorgeht, dass die Constitution der hierbei entstehenden Additionsproducte von der Stellung der Aethylenbindungen im Molekül in erheblichem Grade beeinflusst wird. Es erschien daher die Untersuchung der Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf das Polypren in mehrfacher Hinsicht von Interesse.

Zu diesem Zwecke wurde in eine einprocentige Lösung von gereinigtem Parakautschuk in Benzol Stickstoffdioxyd eingeleitet, das durch Erhitzen von Bleinitrat dargestellt wurde. Hierbei tritt bald Ausscheidung eines amorphen Körpers in zusammenhängenden, sehr zerbrechlichen Krusten ein, die sich schon durch kräftiges Schütteln des Flascheninhalts in ein grobkörniges Pulver verwandeln. Die so erhaltene Masse wurde abfiltrirt und mit Benzol gewaschen. Das so

<sup>1)</sup> Gabriel, diese Berichte 18, 1251, 1436, 2438 [1885]; 19, 873 [1886]. Wallach, Ann. d. Chem. 241, 288. Schmidt, diese Berichte 34, 619, 3536 [1901].

erhaltene Product hält übrigens hartnäckig Stickstoffdioxyd (wahrscheinlich occludirt) zurück und verpufft, wenn es in diesem Zustande im Wasserbade getrocknet wird. Die Trocknung wird daher durch Liegen an der Luft bewirkt.

Das so erhaltene Product stellt eine sehr zerreibliche, völlig amorphe Masse von stumpf bräunlichgelber Farbe dar, die sich ausserordentlich leicht, schon in der Kälte, in Aceton zu einer tiefbraunen, etwas trüben Lösung auflöst. Diese Lösung wurde filtrirt und das krystallklare Filtrat in Wasser eingegossen, wobei sich das Reactionsproduct als äusserst feinflockige, gelbe Masse abschied. Der sehr geringe Filterrückstand bildet einen zarten, grauen Schlamm, der wohl nur aus den in durch Coagulation dargestellten Kautschuksorten nie fehlenden Eiweisskörpern, sowie aus dem von mir früher beschriebenen <sup>1)</sup> unlöslichen Bestandtheil des Parakautschuks besteht.

Die erwähnte feinflockige Masse wird abfiltrirt, mit warmem Wasser neutral gewaschen, gepresst und getrocknet. Sie wird so in Form einer blassegelben Masse erhalten, die sich schon zwischen den Fingern zu einem sammetweichen Pulver zerdrücken lässt. Der Körper löst sich in Aceton mit ausserordentlicher Leichtigkeit, er löst sich ebenfalls leicht in Eisessig, Essigsäureanhydrid, Essigester, Ameisensäureester, Epichlorhydrin, Nitrobenzol und Anilin. Er ist sehr wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Methylalkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Eine Schmelzpunktbestimmung liess sich nicht ausführen, da der Körper bei 112° anfängt, unter Dunkel-färbung zu erweichen, um sodann zu verpuffen unter Hinterlassung eines voluminösen kohligen Rückstandes.

Die Analyse dieses Körpers ergab nachstehende Zahlen:

0.1182 g Sbst.: 0.2256 g CO<sub>2</sub>, 0.0768 g H<sub>2</sub>O. — 0.1561 g Sbst.: 17.0 ccm N (15°, 760 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 52.6, H 7.0, N 12.71.

Gef. » 52.5, » 7.1, » 12.75.

Wie ersichtlich, stimmen die erhaltenen Zahlen vorzüglich auf die berechnete Formel C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, die jedoch bestimmt nicht die Molekulargrösse desselben ausdrückt, worüber in der Folge ausführlicher berichtet werden wird.

Obige Versuche wurden mit zwei weiteren, der Kautschukgruppe angehörigen, aber von Kautschuk im engeren Sinne wie auch unter sich wesentlich verschiedenen Substanzen, Balata und Guttapercha, angestellt. Wegen ihrer im allgemeinen schlechten Löslichkeit in Benzol wurden diese Substanzen in Chloroform, in der Folge auch in Schwefelkohlenstoff gelöst zur Anwendung gebracht. Hierbei

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 781 [1901].

wurden dem soeben beschriebenen ganz ähnliche Producte erhalten, deren Analyse zu Zahlen führte, die mit den vorstehenden absolut identisch sind. Das Rohproduct aus Guttapercha wurde genau wie das aus Parakautschuk gereinigt. Das Rohproduct aus Balata ist jedoch in Aceton so schlecht löslich, dass eine andere Reinigungsmethode in Anwendung gebracht werden musste, über die ich später berichten werde.

Ob in diesen Verbindungen Nitrosate, Nitrosonitrite oder Dinitroverbindungen vorliegen, bin ich vorläufig nicht in der Lage zu entscheiden. Die erhaltenen Körper sind in Ammoniak schon in der Kälte, in verdünnter Natronlauge bei mässigem Erwärmen löslich und werden aus diesen Lösungen durch Säuren anscheinend unverändert gefällt. Ausserordentlich leicht lösen sich diese Substanzen in mässig concentrirten, methylalkoholischen Lösungen von Natriummethylat. Durch Zusatz von absolutem Alkohol wird aus Letzterem ein Natriumsalz in Form dunkelbrauner Flocken gefällt, das sich durch Filtriren und Waschen mit absolutem Alkohol leicht rein erhalten lässt. Dasselbe ist sehr leicht löslich in Wasser und besitzt die Zusammensetzung  $C_{10}H_{15}N_2O_4Na$ . Durch Fällung des in Wasser gelösten Natriumsalzes mit Silbernitrat entsteht das entsprechende Silbersalz  $C_{10}H_{15}N_2O_4Ag$  als brauner, gallertiger Niederschlag. In ähnlicher Weise lässt sich eine ganze Reihe verschiedener Salze dieses Körpers darstellen, deren Zusammensetzung in jedem Falle sich der des Natriumsalzes anzuschliessen scheint.

Crumpsall, Manchester, 5. Mai 1902.

### 317. R. Ditmar: Ueber Abkömmlinge des Milchzuckers.

[Aus dem chemischen Institut der Grazer Universität.]

(Eingegangen am 15. Mai 1902.)

Schon vor längerer Zeit hat A. Bodart <sup>1)</sup> im hiesigen Institut die Beobachtung gemacht, dass nicht nur Monosen in Acetochlorverbindungen überführbar sind, sondern auch Biosen, was er am Milchzucker nachweisen konnte. Der Gegenstand ist später von den HHrn. E. Fischer und E. Frankland Armstrong <sup>2)</sup>, sowie im hiesigen Institute von R. Foerg <sup>3)</sup> bei der Maltose weiter verfolgt worden, und in neuester Zeit haben Fischer und Armstrong <sup>4)</sup> gleichfalls den Milchzucker zu untersuchen begonnen. Da ich die

<sup>1)</sup> Monatsh. f. Chem. 23, 1 [1902].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 34, 2895 [1901].

<sup>3)</sup> Monatsh. f. Chem. 23, 44 [1902].    <sup>4)</sup> Diese Berichte 35, 841 [1902].