

Zur Analyse wurde eine abgewogene Menge im zugeschmolzenen Rohre mit Salpetersäure und Silbernitrat zusammen erhitzt und das erhaltene Halogensilber abgegoocht. 0.1575 g Sbst. ergaben 0.4376 g Halogensilber, während die berechnete Menge 0.4403 g beträgt.

Addition von Brom an Tetrachlor-äthylen.

Bei den ersten Versuchen wurde das Brom direkt in dem Tetrachloräthylen aufgelöst, so daß beide Stoffe ohne Lösungsmittel aufeinander wirkten.

Anfangskonzentration in 10 ccm: 97 Millimole C_2Cl_4 , 1.92 Millimole Br_2 .			Anfangskonzentration in 10 ccm: 97 Millimole C_2Cl_4 , 2.11 Millimole Br_2 .		
t	x	Konst.	t	x	Konst.
4.0	1.04	0.084	2	0.56	0.067
5.0	1.15	0.079	5	1.24	0.077
6.5	1.27	0.072	6	1.36	0.074
7.5	1.40	0.075			

Der Zusatz eines Verdünnungsmittels, z. B. Tetrachlorkohlenstoff, erniedrigt die Konstante; doch treten dann mannigfache Störungen auf, so daß wir von unseren zahlreichen Versuchsprotokollen nur noch die beiden folgenden angeben wollen, die den Tabellen beim Dichloräthylen entsprechen und zeigen, daß hier die Konstanten um etwa eine Zehnerpotenz kleiner sind.

Anfangskonzentration in 10 ccm: 60.6 Millimole C_2Cl_4 , 1.867 » Br_2 .			Anfangskonzentration in 10 ccm: 60.6 Millimole C_2Cl_4 , 1.935 » Br_2 .		
t	x	Konst.	t	x	Konst.
5.5	0.0825	0.0036	18	0.202	0.0027
24	0.52	0.0059	41	0.817	0.0058

Breslau, d. 9. August 1913, Pharmazeutisch. Institut der Univ.

340. C. Harries: Über den Nachweis des Achtkohlenstoff-Rings in den normalen Kautschukarten.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 23. Juli 1913.)

Bisher war die Annahme, daß in den normalen Kautschukarten der Achtkohlenstoff-Ring fertig gebildet vorhanden ist, nur auf physikalisch-chemische Methoden gestützt¹⁾, nämlich auf kryoskopische und ebullioskopische Molbestimmungen der Diozonide und auf den Vergleich der Zersetzungsgeschwindigkeit der Diozonide des Butadien-Kautschuks und des (1.5)-Cyclooctadiens von Willstätter gegen Wasser.

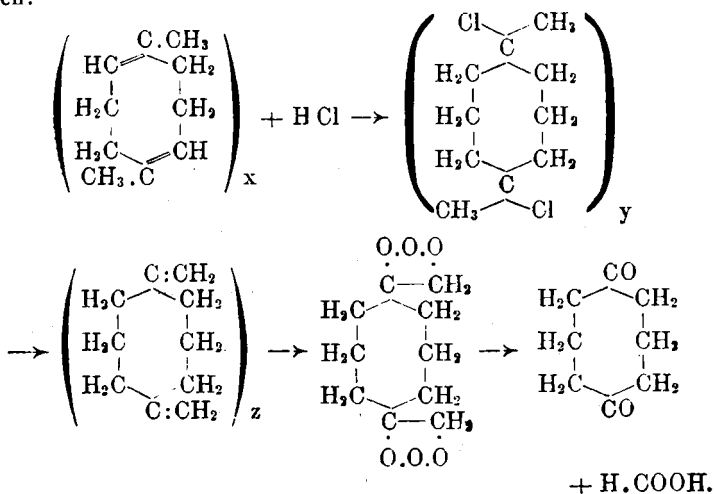
¹⁾ A. 395, 211 [1912].

Der rein chemisch-experimentelle Nachweis des Achtkohlenstoff-Rings hat sich viel umständlicher und schwieriger verwirklichen lassen, ist aber jetzt ebenfalls in einwandfreier Weise geglückt. Es ist gelungen, den Kautschuk zum Cyclooctandion-(1.5) abzubauen.

Kürzlich¹⁾ habe ich über die Resultate von Versuchen berichtet, die darauf hinzielten, aus dem Dihydrochlor-Kautschuk mittels Pyridin die Chlorwasserstoffsäure wieder abzuspalten und den Kautschuk wieder zu regenerieren. In der Tat hatte man dabei einen Kautschuk zurückerhalten, derselbe unterschied sich aber in mancherlei Beziehungen von dem Ausgangsstoffe, sowohl natürlichem wie künstlichem Kautschuk.

Dieses Regenerat ist darauf aus natürlichem Kautschuk (Para-) in größerem Maßstabe bereitet und mittels Ozon in das Diozonid übergeführt worden. Bei der Spaltung desselben wurde eine ganze Reihe von Körpern erhalten, die beweisen, daß das Regenerat ein Gemisch von mindestens drei verschiedenen Kautschukarten darstellt, welche durch Wanderung der Doppelbindungen innerhalb des Achtkohlenstoff-Rings bei der Abspaltung der Chlorwasserstoffsäure entstanden sein müssen.

Ein großer Teil Kautschuk wird in seiner ursprünglichen Form regeneriert, wie das reichliche Auftreten von Lävulinaldehyd und Lävulinsäure beweist. Dann entstehen aber noch andre Produkte, worunter neben viel Ameisensäure das Cyclooctadion-(1.5) zunächst als das wichtigste erscheint. Der Übergang des gewöhnlichen Kautschuks in dieses cyclische Diketon erklärt sich folgendermaßen:



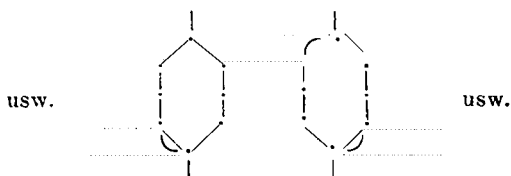
¹⁾ B. 46, 733 [1913].

Dieses Resultat ist aber nicht nur dadurch bemerkenswert, daß in ihm der sichere Nachweis des Achtkohlenstoff-Ringes enthalten ist, sondern besitzt in kolloid-chemischer Hinsicht allgemeinere Wichtigkeit. Verfolgen wir, um dies zu prüfen, noch einmal den Verlauf des Experiments.

Das Ausgangsmaterial, ein Kolloid, besitzt zweifellos hohe Molekulargröße; durch Chlorwasserstoffgas wird daraus ein Produkt erzeugt, welches ebenfalls noch kolloidale Natur und hohe Molekulargröße aufweist. Beim Regenerieren wird teilweise wieder der gewöhnliche Kautschuk, teilweise werden neue Kautschuke erzeugt von ähnlichen physikalischen Eigenschaften wie das Ausgangsmaterial. Durch die Wirkung des Ozons wird nun erst depolymerisiert und ein Gemisch von Diozoniden, $C_{10}H_{16}O_6$, gewonnen.

Ich habe schon in meiner oben zitierten Abhandlung die Tatsache als nicht vereinbar mit den Anschauungen von der Valenz des Kohlenstoffs bezeichnet, daß der Kautschuk Chlorwasserstoff zu binden vermag, ohne dabei seine Molekulargröße wesentlich zu verändern.

Nimmt man nämlich nach Thiele an, daß die Polymerisation der Cyclooctadien-Moleküle zu Kautschuk mittels der Partialvalenzen der Doppelbindungen erfolgt, so müßte hierbei ein gesättigtes, komplexes Molekül entstehen, welches eigentlich keine Halogenwasserstoffsäure, jedenfalls aber nicht für je eine Doppelbindung je ein Mol. Halogenwasserstoffsäure, binden dürfte.



Wenn das Polymerisat nun trotzdem mit Halogenwasserstoff oder Halogenen für die Formel $C_{10}H_{16}$ wie ein zweifach ungesättigter Kohlenwasserstoff weiter reagiert, ohne seine Molgröße wesentlich zu verändern, so muß das auf eine besondere Kraft des komplexen Moleküls zurückzuführen sein, dessen Eigenschaften vielleicht in entfernter Weise an diejenigen der von Werner so genau studierten komplexen anorganischen Verbindungen erinnert. Auf diese Beziehungen näher einzugehen, möchte ich mir für später vorbehalten.

Fest steht bisher, daß der gewöhnliche Kautschuk ein kondensiertes Molekül von mehreren 1.5-Dimethyl-cyclooctadien-(1.5)-Molekülen, nach meinem Dafürhalten mindestens vier, besitzt, welche ihrerseits bei chemischen Eingriffen ganz unabhängig von einander reagieren,

gerade so, als wenn einfache hydroaromatische Körper vorhanden wären. Das Vulkanisationsproblem wird sich jetzt auch unter den angegebenen Gesichtspunkten behandeln lassen.

Experimentelles.

Nach der früher¹⁾ angegebenen Methode wurde der Dihydrochlor-Kautschuk (aus natürlichem [Para-]Kautschuk) mit der 7-fachen Menge wasserfreiem Pyridin 24 Stunden auf 130–140° im Autoklaven erhitzt, das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen, die abgeschiedene, zähe Masse wiederholt mit 60-proz. Essigsäure ausgekocht, auf der Walze gewaschen und endlich im Vakuum getrocknet. Man erhält so eine feste, zähe Masse, die äußerlich wie gewöhnlicher Kautschuk aussieht. Der Chlor- und Stickstoffgehalt ist geringfügig.

Zur Überführung in das Diozonid wurde das Produkt diesmal nicht in Chloroform, sondern in Essigester mit starkem, gewaschenem Ozon behandelt. Der Vorteil besteht darin, daß bei der später folgenden Spaltung mit siedendem Wasser der aus dem Chloroform durch das Ozon sich bildende Chlorwasserstoff auf die sehr empfindlichen Ketoaldehyde und Ketonensäuren nicht polymerisierend und verharzend einwirken kann. Allerdings dauert die Ozonisierung bedeutend länger als in Chloroform, aber der Vorteil, salzsäurefreie Spaltungsflüssigkeiten zu erhalten, wiegt diesen Nachteil auf. Ferner muß man berücksichtigen, daß aus dem Essigester bei längerer Einwirkung des Ozons Essigsäure und Acetaldehyd entstehen. Ich habe diese Methode zuerst beim normalen natürlichen Kautschuk ausprobiert und sehr gute Resultate erzielt.

Das Rohozonid wird im Vakuum vom Essigester möglichst befreit und darauf in Portionen von je 100 g mit 600 ccm Wasser eine Stunde auf 125° im Ölbad erhitzt. Hierbei bleiben aus 100 g ca. 18 g ungelöst. Es entwickeln sich nicht unbedeutende Mengen von Kohlendioxyd. Das wäßrige Filtrat wird nunmehr mit gefällttem Calciumcarbonat neutralisiert, abermals filtriert und im Vakuum bis zur Sirupskonsistenz eingedampft.

Hierbei gehen nur verhältnismäßig geringe Mengen aldehydischer Substanzen mit dem Wasser über. Der dicke, hellgelbe Rückstand der Calciumsalze der Säuren enthält innig vermengt die Aldehyde und Ketone. Um diese von einander zu trennen, ist es nötig, mit absolutem Äther auszuschütteln und zwar so lange, bis die Calciumsalze nur noch geringe oder besser keine Reaktion auf Lävulinaldehyd (Pyrrolprobe) anzeigen, wozu etwa 20-malige Wiederholung nötig ist.

¹⁾ l. c.

Man erhält dann nach dem Abdunsten des Äthers ein braunes Öl (Teil I), enthaltend hauptsächlich Lävulinaldehyd. Fraktion 60—90°, 14 mm und Fraktion 100—125°, 14 mm erstarrt zum Teil. In dieser ist das Cyclooctandion enthalten. Der Rückstand hiervon siedet, ständig steigend bis über 200°, bei 14 mm.

Aus der Fraktion 180—200° scheiden sich ebenfalls Krystalle ab. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet dieser Körper glänzende Schuppen vom Schmp. 88°. Dieses Produkt besitzt keine Aldehydeigenschaften. Ich habe mich bisher noch nicht näher damit beschäftigt, da auch nur eine verhältnismäßig geringe Menge erhalten wurde.

Die Untersuchung der Calciumsalze ergab folgendes Resultat (Teil II):

Der Sirup wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Man erhielt nach dem Abdampfen des Äthers ein dunkles Öl, die Menge betrug im Verhältnis zur Aldehydfraction etwa $\frac{2}{3}$ zu $\frac{1}{3}$, welches im Vakuum in mehrere Fractionen zerlegt wurde. Zunächst gingen beträchtliche Mengen Ameisensäure über (natürlicher Kautschuk liefert gar keine Ameisensäure), sodann große Mengen Lävulinsäure, Fraktion 140—150°, 14 mm. Dann steigt das Thermometer schnell auf 160—180°, wobei eine ölige Ketonsäure, ich vermute



übersiedet. Hier wurde die Fraktion 180—190° 14—15 mm gesondert aufgefangen. Im Siedekolben bleiben pechartige Massen in geringer Menge zurück,

Als der interessanteste Teil dieser Spaltungsprodukte wurde die Fraktion 100—125° aus Teil I näher untersucht. Bei nochmaliger Fraktionierung soll dieselbe in der Hauptsache bei 107—110° und erstarrte in Eis sofort vollkommen zu großen, farblosen Krystallblättern, die bei ca. 20—24°¹⁾ zu einer hell gelbgrün gefärbten Flüssigkeit schmelzen. Dieselbe ist in Wasser vollkommen löslich und liefert mit Eisenchlorid keine Färbung. Schwierigkeiten bereitete die vollständige Entfernung des Lävulinaldehyds. Es wurde daher vorläufig darauf verzichtet, das Keton selbst zu analysieren und sofort das Semicarbazon dargestellt, welches aus heißem Wasser mehrfach umkrystallisiert, eine weiße, krystallinische Masse darstellt und bei 186.5° konstant schmilzt. Die Analyse zeigte an, daß ein Disemicarbazon eines Diketons, $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$, vorliegt.

0.1224 g Sbst. (bei 100° getrocknet, nach Dennstedt): 0.2136 g CO_2 , 0.0817 g H_2O . — 0.1060 g Sbst.: 30.6 ccm N (19°, 760 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_6$. Ber. C 47.2, H 7.1, N 33.1.

Gef. » 47.59, » 7.47, » 33.17.

Unter Berücksichtigung seiner Entstehung und seiner physikalischen Eigenschaften kann dieses Diketon nur das (1.5)-Cyclooctandion

¹⁾ Ich behalte mir vor, diesen Schmelzpunkt noch zu berichtigen.

sein. Nach der schönen Untersuchung von Wallach¹⁾ siedet das Cyclooctanon bei 195—197° unter gewöhnlichem Druck, also etwa 15—20° niedriger. Ich beschränke mich darauf, an dieser Stelle in so kurzer Form über meine Versuche zu referieren.

Ich beabsichtige, eine größere Menge dieses interessanten Diketons darzustellen, um in erster Linie die Rückumwandlung in ein dem natürlichen Kautschuk entsprechendes Produkt auf synthetischem Wege zu erzielen.

Meinem Assistenten, Hrn. Dr. Ewald Fonrobert, der mich mit großem Geschick und vieler Geduld bei dieser Untersuchung unterstützt hat, danke ich herzlich.

341. C. Harries und Reinhold Haarmann: Über Bornylen-ozonid.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 28. Juli 1913.)

Bei der Ozonisation des Apobornylens hatte Hintikka²⁾ im hiesigen Laboratorium einen Dialdehyd erhalten, der aber sehr schnell in Apocampfersäure überging. Es war von Interesse zu erfahren, wie sich das Bornylen selbst bei dieser Reaktion verhalten würde. Nach dem schönen Verfahren von Tschugaeff³⁾ ist das Bornylen verhältnismäßig leicht in reinem Zustande zu bereiten.

Bei der Behandlung des Bornylens in Hexanlösung mit gewaschenem Ozon (8 %) fällt ein festes weißes Ozonid aus, das abfiltriert werden kann. Die Ausbeute beträgt ca. 80 %. Es ist flüchtig und nicht explosiv, bei längerem Stehen wird es zunächst klebrig und zersetzt sich dann allmählich unter Braunfärbung. Beim Kochen mit Wasser wird es nur sehr wenig gespalten. Nach der Analyse liegt ein normales Ozonid vor.

0.1964 g Subst. (im Vakuum getr.): 0.4614 g CO₂, 0.1545 g H₂O.

C₁₀H₁₆O₃. Ber. C 65.20, H 8.77.

Gef. » 64.07, » 8.80.

Um die Spaltung durchzuführen, wurde das Bornylen nicht in Hexan, sondern in Eisessig ebenfalls mit gewaschenem Ozon erschöpfend ozonisiert und die Lösung darauf im Wasserbade ungefähr 30 Min. erhitzt. Nachdem die Gasentwicklung aufgehört hatte, wurde die Reaktionsflüssigkeit im Vakuum eingedampft und der Rückstand fraktioniert. Man erhielt hauptsächlich zwei Fraktionen:

¹⁾ A. 353, 327 [1907]. ²⁾ Komppa und Hintikka, A. 387, 293 [1911].

³⁾ B. 32, 3332 [1899]; A. 288, 280 [1911].