

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

Organ des Vereins deutscher Chemiker.

II. Jahrgang.

Heft 30.

26. Juli 1907.

Alleinige Annahme von Inseraten bei August Scherl, G. m. b. H., Berlin SW 68, Zinnumerstr. 37/41 und Daube & Co., G. m. b. H., Berlin SW 19, Jerusalemerstr. 53/54

sowie in deren Filialen: **Bremen**, Obernstr. 16. **Breslau**, Schweidnitzerstr. 11. **Chemnitz Sa.**, Marktgräfen 3. **Dresden**, Seestr. 1. **Elberfeld**, Herzogstr. 88. **Frankfurt a. M.**, Kaiserstr. 10. **Halle a. S.**, Große Steinstr. 11. **Hamburg**, Alter Wall 76. **Hannover**, Georgstr. 39. **Kassel**, Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.**, Hohestr. 145. **Leipzig**, Petersstr. 19. **Magdeburg**, Breiteweg 184. **München**, Kaufingerstr. 25 (Domfreiheit). **Nürnberg**, Kaiserstr. Ecke Fleischbrücke. **Straßburg** 1. **E.**, Gießhausgasse 18/22. **Stuttgart**, Königstr. 11. **Wien** 1, Graben 28. **Würzburg**, Franziskanergasse 5<sup>1/2</sup>. **Zürich**, Bahnhofstr. 39.

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (3 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagsseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 10,50 M für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

## INHALT:

C. Harries: Über Kautschuk 1265.

E. Abel: Fortschritte der theoretischen Elektrochemie im Jahre 1906 1271.

A. Frank: Über das Vorkommen des Jods in den Kaliumsalzlagern 1279.

H. Leiser: Neuerungen in Laboratoriumsapparaten 1279.

D. M. R. Zimmerman: Ein Celluloseperoxyd? 1280.

E. Schwarz: Zur Kenntnis des Chlorkaliks 1280.

A. Binz: Das chemische Institut der Handelshochschule Berlin 1280.

## Referate:

Chemische Technologie: Apparate, Maschinen und Verfahren allgemeiner Verwendbarkeit 1283.

## Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau: Amerika; — Flachsbau in Indien 1287; — Englands anorganische Großindustrie im Jahre 1906 1288; — Englischer Stahlverband; — England; — London 1289; — Liverpool; — Kristiania; — Petersburg; — Bukarest; — Spanien; — Italien; — Mailand; — Lille; — Das ausländische Apothekenwesen i. J. 1906; — Gerbmaterialien in den deutschen Kolonien 1290; — Dortmund; — Düsseldorf; — Kassel; — Mülhausen; — Ulm; — Handelsnotizen 1291; — Aus anderen Vereinen und Versammlungen: 79. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte in Dresden; — Hauptversammlung des Vereins zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands; — Das Deutsche Komitee für den III. Internationalen Petroleumkongress in Bukarest; — Personal- und Hochschulnachrichten 1292; — Eingelaufene Bücher; — Bücherbesprechungen; — Patentlisten 1293.

## Über Kautschuk.\*)

Von C. HARRIES.

(Eingeg. d. 31.5. 1907.)

Im Sommer 1900 benutzte ich das ölige Mesityloxydioxim zu folgendem Versuche. Ich erwärmte dieses Öl mit Salpetersäure, kühlte dann schnell ab und beobachtete, daß unter Entwicklung von roten Dämpfen sich ein prächtiger, goldgelber Körper gebildet hatte. Es war das Nitritmesitylhyperoxyd, wie ich später feststellte, eine äußerst reaktionsfähige Verbindung. Wie ich dieses goldgelbe Produkt näher betrachtete, fiel mir eine merkwürdige Ähnlichkeit mit einer Substanz auf, deren Entstehen ich sehr oft beim Durchleiten von salpetriger Säure durch Gummischläuche beobachtet hatte. Sofort wurde diese untersucht, eine Kautschuklösung aus Gummischläuchen hergestellt, nitrose Gase eingeleitet, und bald schied sich ein stickstoffhaltiger, gelber fester Körper ab, der in seinen Eigenschaften dem Nitritmesitylhyperoxyd wirklich merkwürdig ähnlich war.

Nun war das Bestreben darauf gerichtet, diesen Körper aus Kautschuk rein darzustellen, aber da zeigte es sich, daß man erst die Eigenschaften des

Kautschuks kennen lernen mußte. Es bereitete große Schwierigkeiten, diesen Stoff zu lösen und zu reinigen, aber alles ging schließlich nach Wunsch.

### Verhalten des Salpetrigsäure-anhydrids und des Stickstoffdioxyds gegen Kautschuk.

Beim Studium der Einwirkung des  $N_2O_3$  auf reine Lösungen von Kautschuk wurde gefunden, daß diese in zwei Phasen vor sich geht, zunächst entsteht eine ganz unlösliche Gallerte, die beim Trocknen in ein gelbes Pulver zerfällt, welches der Zusammensetzung  $C_{10}H_{16}N_2O_3$  nahe kommt und wahrscheinlich noch eine hohe Molekulargröße besitzt. Dieses geht beim Stehen mit überschüssigem  $N_2O_3$  oder  $NO_2$  in ein in Essigester leicht lösliches Produkt über, welches dann die konstante Zusammensetzung ( $C_{10}H_{15}N_3O_7$ ), den Zersetzungspunkt  $157-160^\circ$  und nach den Resultaten der Siedepunktsbestimmungsmethode die Molekulargröße  $C_{20}H_{30}N_6O_{14}$  besitzt. Hieraus konnte geschlossen werden, daß die  $N_2O_3$  das hohe Molekül des Kautschuks ( $C_{10}H_{16}$ )X zertrümmert und mindestens zu Derivaten von  $(C_{10}H_{16})_2$  abgebaut hatte, denn die Lösungen des Nitrosits besitzen keine kolloidalen Eigenschaften mehr. Ich war damals in der Ansicht befangen, daß der Kautschuk ein Abkömmling der sogen. aliphatischen Terpene, Kohlenwasserstoffe mit offener Kette, sei und wurde darin bestärkt, als ich aus einem Polymerisationsprodukt des

\*) Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker zu Danzig am 24. Mai 1907.

Myrcens  $C_{10}H_{16}$ , dem sogen. Dimyrcen, mit salpeteriger Säure ein ganz ähnliches Nitrosit wie aus Kautschuk erhielt. Es hat sich aber später gezeigt, daß die Nitrosite aus Kautschuk und Dimyrcen zwar ähnlich, aber nicht identisch sind. Mein Wunsch, das Kautschuknitrosit weiter abzubauen, ging nicht in Erfüllung. Ja, es ist bisher nicht einmal der exakte Nachweis gelungen, daß das sogen. „Nitrosit“ ein einheitlicher Körper ist. Trotzdem kiloweise Nitrosit verarbeitet wurde, konnten z. B. bei der Oxydation mit Permanganat keine anderen Stoffe als Bernsteinsäure und Oxalsäure erhalten werden. Ein großer Teil dieser Untersuchungen ist weiter gar nicht veröffentlicht worden. Schließlich gab ich die Untersuchung auf, nachdem ich vorher noch kurz darauf hingewiesen hatte, daß es vielleicht möglich sei, auf Grund der Bildung des Kautschuknitrosits eine quantitative Methode zur Bestimmung des Kautschuks in Kautschukwaren zu begründen, denn es war mir bekannt, daß die bisherigen Methoden sehr zu wünschen übrig ließen. Dieser Vorschlag hat in der Folge eine lebhafte Diskussion unter den sogen. Kautschukchemikern hervorgerufen. Nach einigen Untersuchungen, die teilweise leider jede experimentelle Erfahrung und Durcharbeitung vermissen ließen, wurde mein Vorschlag als nicht akzeptabel bezeichnet. Ich glaube aber, daß das Kautschuknitrosit noch einmal als sehr bequemes quantitatives Bestimmungsmittel für den Kautschuk allgemeiner eingeführt werden wird; bestärkt bin ich in dieser Auffassung worden durch eine kürzlich erschienene Arbeit von Alexander, die den Verf. zu ähnlichen Ansichten geführt hat, allerdings enthält sie einige Unklarheiten.

Nicht unerwähnt will ich lassen, daß C. O. Webers, nachdem ich meine erste Mitteilung über die Nitrosite des Kautschuks veröffentlicht hatte, mit einer Publikation über das Einwirkungsprodukt des Stickstoffdioxyds  $N_2O_4$  auf Kautschuk hervortrat. Weber gab an, einen Dinitrokautschuk durch Anlagerung der Elemente der Untersalpetersäure an das Molekül  $C_{10}H_{16}$  erhalten zu haben, von der empirischen Formel  $C_{10}H_{16}N_2O_4$ . Untersuchungen, die sowohl von mir mit vielem Aufwand an Zeit wie auch von Alexander ausgeführt wurden, ergaben, daß dieser Dinitrokautschuk überhaupt nicht existiert, und daß bei der Einwirkung von  $N_2O_4$  ganz ähnliche Produkte wie bei der Einwirkung von  $N_2O_3$  auf Kautschuk entstehen. Ich habe die Angaben C. O. Webers überhaupt bisher wenig bestätigen können.

#### Über die Präexistenz des Kautschuks im Latex.

Besonderes Aufsehen hat wohl seinerzeit eine Mitteilung von Weber über die Präexistenz des Kautschuks im Latex von *Castilloa elastica* gemacht. Er behauptete, daß der Kautschuk nicht als solcher fertig gebildet im Latex vorkomme, sondern als ein Öl, vielleicht ein Diterpen, das sich sehr leicht polymerisiere, besonders durch Einfluß von Säuren. Man könnte es dem Latex durch Äther entziehen, worauf es nach dem Abdampfen des Äthers von neuem als Öl hinterbliebe. Auch die mikroskopische Untersuchung des Latex spreche dafür, daß der Kautschuk nicht als solcher, sondern als Öl vorhanden sei, da man deutlich in demselben herum-

schwimmende Öltropfen erkennen könne. Schon ehe mir die Untersuchungen Webers über diesen Gegenstand zur Kenntnis gekommen waren, hatte ich den Gedanken gefaßt, die Frage nach der Präexistenz im Latex zu untersuchen. Veranlassung dazu war eine persönliche Bemerkung des Herrn N. O. Witt gewesen der der Ansicht war, daß der ursprünglich in der Pflanze enthaltene Stoff ganz andere Eigenschaften haben müsse, als das nachher durch Räuchern gewonnene Präparat, welches als Kautschuk Verarbeitung findet. Nach vielen ergebnislosen Bemühungen, in Deutschland frischen Latex zu erhalten, wandte ich mich nach Palermo, wo mir mein Freund, Prof. Angelici, gastfreie Unterkunft in seinem Laboratorium gewährte. In Palermo gelang es mir, frischen Latex direkt vom Baume zu gewinnen und auch sofort unmittelbar zu verarbeiten. *Ficus Mongoloides* Borzi und *Ficus elastica* wurden angezapft. Bei der Untersuchung befolgte ich die Methode von Weber. Ich schüttelte den Latex mit Äther aus und fand dabei, daß der Inhalt des Latex aus *F. Mongol.* leicht, derjenige von *F. elastica* sehr schwer aufgenommen wurde. Wie sich nachher herausstellte, hatte dies seinen Grund darin, daß im Latex von *F. Mongol.* sehr wenig eines spröden schlechten Kautschuks enthalten war, und der Hauptteil aus einer in Äther leicht löslichen Substanz (einem Alban) bestand. Der Latex von *Ficus elastica* enthielt dagegen mehr von einem sehr guten Kautschuk, das Alban trat in der Quantität zurück, wodurch die Eigenschaften des Kautschuks nicht so verdeckt wurden. Für die Beurteilung der Frage nach der Präexistenz des Kautschuks im Latex kann also nur derjenige von *Ficus elastica* herangezogen werden. Bei diesem Latex erhält man nur sehr schwer eine Lösung in Äther, man muß verhältnismäßig viel von diesem Lösungsmittel anwenden. Die Flüssigkeit filtriert sehr schwer, ist opalisierend und zeigt ganz die Eigenschaften einer kolloidalen Lösung. Hierauf habe ich in meiner diesbezüglichen Publikation nicht deutlich genug hingewiesen. Wenn man sie eindunstet, so bleibt ein hellgelber, klebriger Sirup zurück, in dem man beim Reiben mit dem Glasstab die kautschukähnliche Konsistenz feststellen kann. Die klebrigen, sirupösen Eigenschaften röhren von dem beigemengten albanartigen Körper her. Durch Alkohol oder Ameisensäure kann man den Kautschuk aus dem Latex zusammenballen oder koagulieren. Preßt man ihn ab, so wird er nachher immer noch vollständig von Äther aufgenommen, er ist also durch die Abscheidungsmittel noch nicht wesentlich verändert worden. Erst beim Trocknen im Vakuumexsiccator verliert das Produkt allmählich seine Löslichkeit und verhält sich dann vollständig wie der technische, geräucherte Kautschuk. Man kann auch mit  $N_2O_3$  leicht daraus die Nitrosite erhalten. Ich habe hieraus gefolgt, daß der Kautschuk zwar in einer Form im Latex vorkommt, welche sich etwas vom technischen Kautschuk unterscheidet, daß aber dieser Unterschied ein ganz anderer ist, als er von Weber angenommen wurde. In der Folge ist meine Arbeit nicht ohne Widerspruch geblieben. Die Haupteinwände betrafen folgende Punkte: Ich hätte gänzlich die mikroskopische Untersuchung außer acht gelassen, nämlich die Angabe Webers: unter dem Mikroskop könne man deutlich Öltropfen im

Latex wahrnehmen. Auf eine derartige mikroskopische Untersuchung gebe ich nun wenig, wenn sie nicht durch chemisch-physikalische Methoden gestützt wird. Die Herren, die hier nur mit Hilfe des Mikroskops auf die Molekulargröße schließen wollen, stehen auf wenig wissenschaftlichem Standpunkt. Außerdem kennen sie die Eigenschaften des gewöhnlichen Parakautschuks nicht. Versucht man nämlich, aus einer benzolischen Lösung, welche längere Zeit bei Sommertemperatur gestanden hat, den Kautschuk durch Alkohol zu fällen, so wird er nicht in der Form abgeschieden, in der er sich leicht zu einem zähen Produkt zusammenballt, sondern als dickes Öl, welches man durch Schütteln in kleine auch unter dem Mikroskop als solche wahrnehmbare Ölträpfchen zerteilen kann. Und doch ist dieser Kautschuk nach seinen Löslichkeitsverhältnissen nichts anderes als gewöhnlicher Kautschuk. Dekantiert man ihn und trocknet im Vakuum, so wird er nach kurzer Zeit wieder zähe und dehnbar. Es wäre demnach nicht unwahrscheinlich, daß der Kautschuk im Latex der mittelamerikanischen Arten bei der dort herrschenden warmen Temperatur in einer ähnlichen Form vorhanden ist. Ein zweiter Einwand war folgender (Ditmara): Man könne nicht Latexarten von Sizilien mit denen aus den Tropen stammenden vergleichen. Die Bäume produzierten nach Bodenverhältnissen und Klima ganz verschiedene Stoffe. Meine botanischen Gewährsmänner sind anderer Ansicht, sie sagen, daß sich wohl die quantitative Zusammensetzung des Latex nicht aber die qualitative Beschaffenheit der einzelnen Bestandteile ändern könne. Mit anderen Worten, der Kautschuk komme im Latex von *Ficus elastica* in Sizilien genau in derselben Form vor wie in den Tropen. Übrigens haben De J onk und Tromp de Haas auf Java, also in den Tropen, bei *Castilla elastica* Beobachtungen gemacht, die im wesentlichen mit den meinigen übereinstimmen. Sie bestreiten ausdrücklich die Möglichkeit, daß der Kautschuk ursprünglich in einer anderen Form auftrete. Später sind andere Beobachtungen in Afrika ange stellt worden, die ebenfalls meine Ansicht stützen.

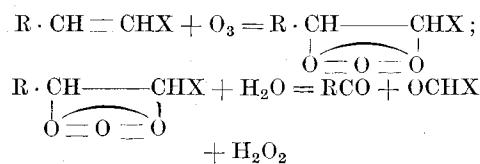
Ich weise ferner auf die chemisch-physikalischen Untersuchungen von Victor Henry (Paris) hin, die mich in der Ansicht bestärkt haben, daß der Kautschuk in den meisten Latexarten bereits fertig vorgebildet enthalten ist und eine höhere Molekulargröße als diejenige eines Diterpens besitzt. Der Unterschied zwischen Kautschuk im Latex und technischem Kautschuk ist wahrscheinlich nicht chemischer, sondern physikalischer Natur. Man könnte die verschiedenen Zustände des Kautschuks mit denen des Schwefels in Parallele stellen. Von letzterem wissen wir, daß er in einer ganzen Reihe Modifikationen existiert, z. B. geht der rhombische Schwefel oberhalb  $95,5^\circ$  in den monoklinen über und umgekehrt verwandelt sich der monokline unterhalb  $95,5^\circ$  in den rhombischen Schwefel. Alle diese Modifikationen besitzen indessen dieselbe Molekulargröße  $S_8$ .

#### Abbau des Parakautschuks und der Guttapercha durch Ozon.

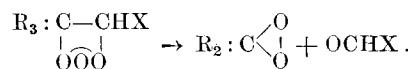
Die Hoffnung, die molekulare Struktur des Kautschuks mit Hilfe der salpetrigen Säure aufzuhellen, war also gescheitert. Da erinnerte ich mich

von früher her der Beobachtung, daß Kautschuk von Ozon heftig angegriffen wird und dabei in ein Produkt von ganz anderen Eigenschaften übergeht. Diese alte Beobachtung, die ich noch als Hoffmannscher und Emil Fischer'scher Vorlesungsassistent bei den Vorlesungen über Ozon, damals zu meinem Schmerze, gemacht hatte, gab Veranlassung, die Einwirkung des Ozons auf Kautschuk genauer zu untersuchen. Da ich aber mit dem aus Kautschuk mittels Ozon entstehenden Sirup zunächst nichts anzufangen wußte, war ich genötigt, die Einwirkung des Ozons erst auf einfachere ungesättigte Verbindungen systematisch durchzuführen. Bekannt war mir von einem französischen Patent von Otto und Verley her, daß Ozon doppelte Bindungen unter Bildung von Aldehyden zersprengen und so z. B. aus Isoeugenol Vanillin bilden könne, daß aber ein vom deutschen Patentamt mit der Nachprüfung beauftragter namhafter Chemiker die Angaben von Otto und Verley nicht hatte bestätigen können, obwohl ihm sehr bedeutende Ozonquellen zur Verfügung standen. Ich fand nun, daß die Oxydation von ungesättigten Verbindungen allerdings vor sich geht, wenn nur Wasser zugegen ist, in wasserfreier Lösung entstanden durch Addition des Ozons dicke Sirupe von explosiven Eigenschaften. Und zwar lagert sich für jede doppelte Bindung ein Molekül Ozon an. Ich nannte diese neuen Körper „Ozonide“.

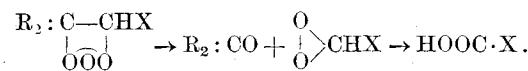
Mit Wasser zersetzen sich diese Ozonide in charakteristischer Weise, indem an der Stelle, wo sich vorher die doppelte Bindung befand, die Kohlenstoffbindung gelöst wird. Hierbei treten Aldehyde bzw. Säuren oder Ketone als Spaltungsstücke auf, je nachdem die doppelte Bindung zwischen sekundären oder tertiären Kohlenstoffatomen gelagert ist. Das bei der Zersetzung verbrauchte Molekül Wasser wird zu Wasserstoffsperoxyd oxydiert. Allgemeiner läßt sich dieser Vorgang folgendermaßen formulieren:



Bisweilen verläuft die Spaltung durch Wasser aber auch in der Weise, daß eine Umlagerung bei der Spaltung in ein Peroxyd eintritt, dies geschieht besonders da, wo tertiäre Bindungen vorliegen:



Bei sekundären Kohlenstoffbindungen kann diese Peroxydspaltung auch vor sich gehen, nur sind die zunächst sich bildenden Peroxyde der Aldehyde sehr labil und lagern sich leicht in die isomeren zugehörigen Säuren um:



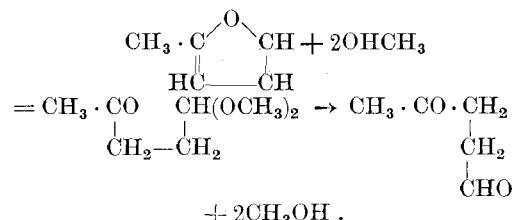
Nach dieser letzten Reaktion wird man wohl meistens das Auftreten der den Aldehyden entsprechenden Säuren zu erklären haben. Dies sind die Reak-

tionen, mit deren Hilfe es gelungen ist, die Natur der Kohlenwasserstoffe des Parakautschuks und der Guttapercha mit ziemlicher Sicherheit aufzuklären. Für beide Kohlenwasserstoffe ist früher schon festgestellt worden, daß sie die empirische Formel  $C_{10}H_{16}$  besitzen, wegen ihrer Kolloidnatur konnte die Molekulargröße bisher nicht ermittelt werden, wenigstens verliefen die in dieser Richtung angestellten Versuche von W. R a m s a y bei der Guttapercha ergebnislos. Um den Kautschuk bzw. die Guttapercha mit Ozon zu behandeln, ist es nötig, diese Kolloide in Lösung zu bringen, da reiner Kautschuk schwerer als verarbeiteter davon angegriffen wird. Eine vollständige Lösung ist aber nicht erforderlich, es wird jetzt meistens mit Chloroform übergossen, darin aufquellen gelassen und dann mit Ozon behandelt. Das Ozon wird begierig absorbiert, und am Ende entsteht eine Flüssigkeit, die nicht mehr die kolloidale Eigenschaft von Kautschuklösungen besitzt. Dampft man nachher ein, so erhält man einen beim Trocknen glasig werdenden Sirup der empirischen Formel  $C_{10}H_{16}O_6$ , der alle Eigenschaften der Ozonide aufweist. Hierdurch wurde zunächst festgelegt, daß Kautschuk und die Guttapercha auf das Molekül  $C_{10}H_{16}$  2 Doppelbindungen enthält, was aus dem Verhalten dieser Kohlenwasserstoffe gegen Brom, nach Gladstone und Hibbert und Weber, bisher nicht klar hervorging. Sehr wichtig war es dann, sich über die Molekulargröße dieser Verbindung zu orientieren, da hierdurch ein Einblick in die Wirkungsweise des Ozons auf den Kautschuk bzw. die Guttapercha gewonnen werden konnte. Da die Diozonide  $C_{10}H_{16}O_6$  von Benzol, Eisessig und Essigester leicht aufgenommen werden, und die Lösungen keinen kolloidalen Charakter besitzen, so war es nicht ausgeschlossen, die Molekulargrößen nach der kryoskopischen Methode bestimmen zu können und zwar sowohl nach der Gefrierpunkt- wie nach der Siedepunktmethode. Hierbei wurden sowohl beim Kautschuk wie bei der Guttapercha in Eisessig und Essigester Zahlen erhalten, die eindeutig auf die Molekulargröße  $C_{10}H_{16}O_6$  hinweisen, bei Benzol erhielt man abweichende Werte. Sind die ersten einwandsfrei, d. h. ist es zulässig, die kryoskopische Methode auf sirupöse, nicht krystallisierende Körper anzuwenden, so läßt sich daraus folgern, daß bei dem Eingriff des Ozons auf diese Kohlenwasserstoffe ( $C_{10}H_{16}$ )<sub>x</sub> das zweifellos hohe Molekül derselben in x gleichwertige Moleküle  $C_{10}H_{16}$ , die zweifach ungesättigt sind, zertrümmert wird. Man kann diesen Zerfall vergleichen mit demjenigen des Parastyrols ( $C_6H_5CH=CH_2$ )<sub>x</sub> in Styrol  $C_6H_5CH=CH_2$ , was allerdings schon bei der Destillation erfolgt. Daß sich der Kautschuk bei der Destillation, wie zuerst von Boucharadat untersucht wurde, ganz anders verhält, ist jetzt daraus zu erklären, daß der zunächst beim Zerfall entstehende Komplex  $C_{10}H_{16}$  durch die hohe Temperatur sich leicht weiter zersetzt. Nach W. R a m s a y verhält sich hierbei die Guttapercha ähnlich wie der Kautschuk. Gleichzeitig mit dem durch das Ozon herbeigeführten Zerfall des Kautschukmoleküls in die einzelnen Moleküle  $C_{10}H_{16}$  werden die doppelten Bindungen reaktionsfähig und addieren sofort 2 Mol. Ozon unter Bildung der löslichen Diozonide. Also

$(C_{10}H_{16})_x + 2O_3 \rightarrow xC_{10}H_{16}O_6$ .

Nach dieser Auffassung müßte der Kautschuk und

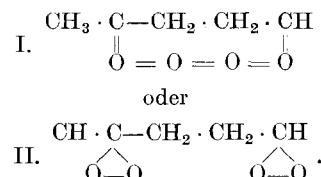
die Guttapercha selbst durch Polymerisation des Kohlenwasserstoffs  $C_{10}H_{16}$  entstehen. Es war nun zunächst die Konstitution des Kohlenwasserstoffs  $C_{10}H_{16}$ , aus dem der Kautschuk sich aufbaut, zu ermitteln. Hierzu wurde die Spaltung des Diozonids  $C_{10}H_{16}O_6$  mit Wasser untersucht. Leitet man diese Reaktion so, daß man das Diozonid in wenig Wasser suspendiert und dann gerade bis zur Lösung Wasserdampf einleitet, so krystallisieren beim Erkalten feine weiße Nadeln heraus, die man trennen kann, und deren Zusammensetzung und Molekulargröße zu  $C_5H_8O_4$  bestimmt wurde. Die Ausbeute daran kann an Gewicht nahezu die Hälfte des zur Zerlegung mit Wasser angewendeten Diozonids betragen. In der Mutterlauge befindet sich ein mit Wasserdampf flüchtiger Aldehyd und eine Säure. Der Aldehyd läßt sich leicht identifizieren, es ist das Pentanonal oder der Lävulinaldehyd  $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CHO$ , den ich selbst früher genau kennen gelernt habe. Den Lävulinaldehyd entdeckte ich, als das aus dem Vorlauf des Buchenholzteeröls isolierte Methylfuran mit Methylalkohol und wenig Salzsäure behandelt wurde. Hierbei entsteht zunächst ein Acetal, welches durch Verseifen den reinen Lävulinaldehyd liefert:



Die Säure ist Lävulinsäure



Auch die Konstitution des krystallisierenden Körpers  $C_5H_8O_4$  läßt sich leicht aufklären; es konnte nämlich nachgewiesen werden, daß er zu dem Lävulinaldehyd in nahen Beziehungen steht; er ist ein Diperoxyd desselben, wie daraus hervorgeht, daß er beim Behandeln mit Wasserdampf vollständig in Lävulinaldehyd bzw. Lävulinsäure und Wasserstoffperoxyd zerfällt, und in Anbetracht dieses Verhaltens kommt ihm eine der beiden Formeln zu:



Ich habe die Formel I. wegen der relativen Beständigkeit der Substanz der Formel II. vorgezogen. Leitet man in die Lösung des Diozonids in Wasser so lange Wasserdampf, bis eine Probe des übergehenden Destillates keine Reaktion auf Lävulinaldehyd mehr ergibt, so enthält das Destillat sämtlichen bei der Spaltung entstehenden Lävulinaldehyd.

So erhielt man bei der Zerlegung von 5 g Di-ozonid

2,3 g Lävulinaldehyd

1,0 g Lävulinsäure

0,7 g Diperoxyd

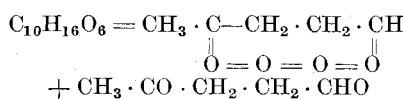
0,5 g unverändertes Diozonid

4,5 g

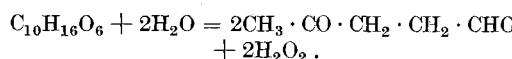
Man sieht, daß die Analyse ausreichende Werte liefert, um zu zeigen, daß bei der Spaltung des Diozonids des Kautschuks nur Lävulinaldehyd bzw. Lävulinsäure auftreten, und kein anderes Produkt übersehen werden konnte. Durch besondere Versuche ist dies außerdem noch genau bestätigt worden<sup>1)</sup>.

Es hätte nämlich die Frage sein können, ob nicht Aceton bei der Spaltung entsteht, doch ließ sich solches nicht nachweisen. Daß dies aber wohl gelingt, wenn es sich bildet, zeigt der Fall des Citrals, welches ich kürzlich mit Alfred Himmelman untersucht habe. Das Citral bildet außer einem Monozonid auch ein Diozonid  $C_{10}H_{16}O_7$ , dieses zerfällt fast quantitativ in Aceton, Lävulinaldehyd bzw. Säure und Glyoxal. Interessant ist, daß beim Citral zwar Acetonsuperoxyd, aber nicht Lävulinaldehyddperoxyd entsteht.

In erster Phase spaltet sich also das Diozonid aus Kautschuk folgendermaßen:

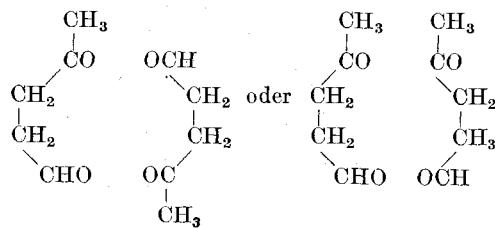


in zweiter Phase:

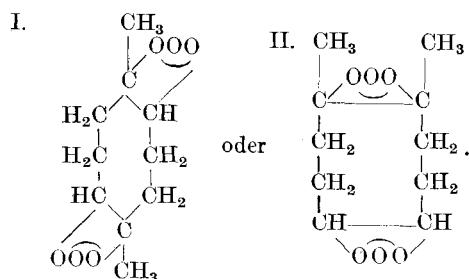


Aus diesem Ergebnis läßt sich nun ein sicherer Rückschluß auf die Konstitution des Kohlenwasserstoffs  $C_{10}H_{16}$  durch dessen Polymerisation der Kautschuk selbst entsteht, ziehen.

Der Kohlenwasserstoff muß einen ringförmigen Atomkomplex enthalten: die Spaltungsstücke

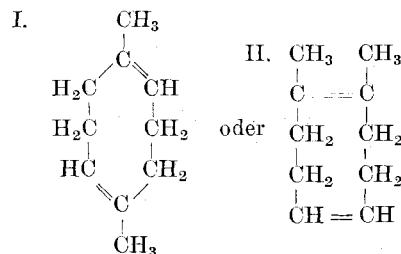


sind bei Zugrundedelegung der Molekulargröße  $C_{10}H_{16}O_6$  entstanden aus dem Diozonid



Der Kohlenwasserstoff selbst muß dann die Formel

<sup>1)</sup> Erst kürzlich hat Herr Dr. Weill in Hannover 100 g Diozonid mit Wasser zerlegt, aus der Flüssigkeit ließ sich nicht die Spur von Aceton oder einem ähnlichen flüchtigen Körper mittels Kolonne herausfraktionieren.



besitzen.

Wäre die Molekulargröße nicht  $C_{10}H_{16}O_6$ , sondern doppelt so groß, so müßte man dann nicht einen 8 Kohlenstoffring, sondern einen 16 Kohlenstoffring durch Zusammentritt von 4 Resten

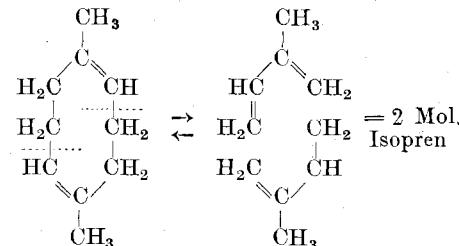


konstruieren.

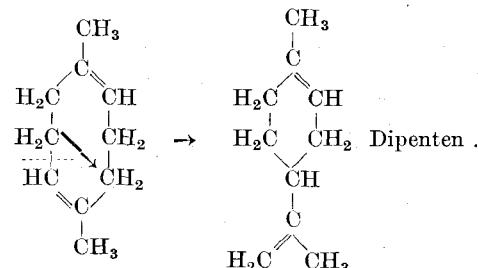
Zwischen Formel 1 und 2 kann man auf Grund des Verhaltens des Kautschuks bei der Destillation eine weitere Entscheidung treffen. Man weiß, daß bei derselben Isopren, dessen Konstitution durch die Synthese von W. Euler und Ipatiev festgelegt wurde, und Dipenten, wie O. Wallach nachgewiesen hat, neben höher siedenden Produkten entstehen.

Die Bildung dieser beiden Körper läßt sich einfach nur mit der in Formel 1 wiedergegebenen Konstitution in Einklang bringen, nämlich:

Totale Spaltung:



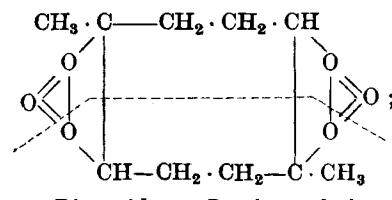
oder durch einfache Spaltung und Umlagerung:



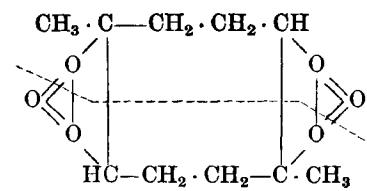
Daß sich der Siebenring leicht in den Sechsring umlagern läßt, ist ja durch die Untersuchungen von E. Buchner, Einhorn und Willsätter bekannt. Man sollte a priori annehmen, daß der noch weniger beständige Achttring ebenfalls zu solchen Übergängen befähigt ist. Auch die Rückverwandlung des Isoprens in Kautschuk, die W. A. Tilden 1882 durch Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure bewirkt haben will, ließ sich hiernach in einfacher Weise erklären. 2 Mol. Isopren vereinigen sich zum Dimethylcyclooctadien, welches weiter zu Kautschuk polymerisiert wird. Allerdings hat die sogen. Synthese des Kautschuks aus Isopren von Tilden keine allgemeine Anerkennung ge-

funden, weil nämlich die Versuchsbedingungen die Bildung eines reinen Kautschuks ausschließen, aber unmöglich erscheint es mir nicht, daß doch noch das Isopren in Kautschuk umgewandelt werden wird. Der Stammkohlenwasserstoff des Kautschuks enthält also nach dieser Untersuchung einen 8-Kohlenstoffring, das 1,5-Dimethylcyclooctadien (1,5). Dies ist auf den ersten Blick ein überraschendes Resultat, haben doch W. H. Perkin jr. und Dickmann in umfassenden Untersuchungen über die hydrierten Kohlenstoffringe gezeigt, daß sich der synthetischen Bildung dieses Ringsystems außerordentliche Schwierigkeiten entgegenstellen, und mit Sicherheit ist bisher nur ein Derivat des Cyclooctans erhalten worden, das synthetische Keton Azelaon  $C_8H_{14}O$  von Joh. Wislicenus und Markownikoff. Hier sind aber die Untersuchungen von R. Willstätter von Wert, der aus dem von Ciamiciana aufgefundenen Granatolin nach seiner Methode der erschöpfenden Methylierung einen zweifach ungesättigten Kohlenwasserstoff abgebaut hat, dessen Konstitution als diejenige eines Cyclooctadiens bewiesen wurde. Also auch in anderen Naturprodukten kommt der Kohlenwasserstoffring vor, und die von Willstätter für das Cyclooctadien gefundenen Eigenarten, besonders seine leichte Polymerisierbarkeit, sein Verhalten beim Erhitzen geben eine wesentliche Stütze für meine Annahme, daß der Stammkohlenwasserstoff des Kautschuks ein Cyclooctadienderivat ist. Ich hätte gern das Cyclooctadien einer eingehenden Prüfung unterzogen, allein seit der Publikation von Willstätter ist alles Granatolin oder Pseudopelletrin aus dem Handel verschwunden. Wahrscheinlich ist es von anderer Seite aufgekauft, so daß weder Willstätter, noch ich darüber arbeiten können. Ich muß das im Interesse der Wissenschaft auf das lebhafteste bedauern. Nach derselben Methode wurde nun auch das aus dem Kohlenwasserstoff der Guttapercha erhaltene Diozonid  $C_{10}H_{16}O_6$  untersucht. Hier ergab sich das unerwartete Resultat, daß dasselbe zwar mit Wasserdampf dieselben Spaltungsprodukte liefert, Lävulinaldehyd bzw. -säure und Lävulinaldehydperoxyd, daß aber nicht dieselben Quantitäten dieser Verbindungen wie beim Parakautschuk entstehen. Das konstante Mengenverhältnis von Aldehyd und Säure ist gerade umgekehrt, während beim Kautschuk aus 5 g Diozonid ca. 2,3 g Aldehyd und 1—1,5 g Säure gewonnen werden, liefert das Diozonid aus Guttapercha ca. 1 g Aldehyd und 3 g Säure. Hieraus ergibt sich zunächst, daß die Diozonide trotz gleicher Molekulargröße nicht identisch, sondern stereoisomer sind, denn nach den Resultaten der Spaltung muß auch dem Guttaperchakohlenwasserstoff dasselbe 1,5-Dimethylcyclooctadien (1,5) als Stammsubstanz zugrunde liegen. Bei der durchaus symmetrischen Formel des Dimethylcyclooctadiens selbst ist nun keine Stereoisomerie vorauszusehen. Werden aber durch den Eintritt der beiden Ozonidgruppen die doppelten Bindungen gelöst, so können nunmehr an dem Ringsystem cis-trans-isomere Formen auftreten, je nachdem die Ozonidgruppen und die Methyle auf derselben oder verschiedenen Seiten sich befinden. Hierin könnte dann auch die Erklärung für das verschiedene Verhalten der beiden Ozonide bei der Spaltung mit Wasser gesucht werden.

den, indem beim Diozonid aus Parakautschuk die Lagerung der Moleküle mehr für die Aldehydspaltung, beim Diozonid aus Guttapercha mehr für die Säurespaltung bevorzugt ist, wie ich in den beiden Formeln zum Ausdruck bringen kann:



Diozonid aus Parakautschuk



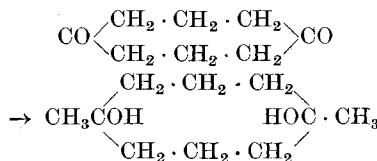
Diozonid aus Guttapercha.

#### Versuche zur Regenerierung des Kohlenwasserstoffs aus dem Diozonid.

Meine weiteren Untersuchungen richteten sich nach zwei Seiten. Einmal gingen sie aus auf die Regenerierung des zugehörigen Kohlenwasserstoffes  $C_{10}H_{16}$  aus dem Ozonid  $C_{10}H_{16}O_6$ . Wäre dies gelungen, so hätte man ohne Zweifel den endgültigen Beweis für die Konstitution des Kautschuks liefern können. Denn wahrscheinlich ließe sich der Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{16}$  wieder durch Polymerisationsmittel in Kautschuk umwandeln. Allein diese Versuche sind bisher trotz der verschiedenartigsten Variationen negativ verlaufen. Wie man es auch anstellt, immer treten Spaltungen auf, und als Endprodukt dieser Spaltungen sind nur Lävulinaldehyd oder Lävulinsäure bzw. ihre Substitutionsprodukte zu fassen. Einiges will ich kurz erwähnen. Läßt man auf das Diozonid in Äther Aluminiumamalgam einwirken, so erhält man je nach den Bedingungen Lävulinaldehyd, Acetylpropionalkohol und 1,4-Pentandiol, andere Reduktionsmittel wirken ähnlich. Mit Zinkstaub in methylalkoholischer Lösung dagegen wurde neben sehr wenig Lävulinaldehyd das Zinksalz der Lävulinsäure gewonnen, ein sehr merkwürdiges Reduktionsergebnis. Zinkmethyl in ätherischer Lösung addiert sich unter heftiger Reaktion zu einem weißen Körper, welcher sich mit Wasser unter Gasentwicklung zum Zinksalz der Lävulinsäure zersetzt. Grignard's Reagens wirkt ähnlich. Versetzt man eine Lösung des Diozonids in Eisessig mit Brom, so erhält man bei starker Kühlung als Hauptprodukt der Reaktion ein hellgelbes Öl, welches seiner Eigenschaft und Zusammensetzung nach als Tribromlävulinaldehyd anzusehen ist. Bei gewöhnlicher Temperatur entsteht eine schön krystallisierende Säure, die von Wolff und Ciamiciana und Angeli früher auf anderem Wege gewonnene Dibromlävulinsäure vom Kp. 114° neben höher bromierten Säuren.

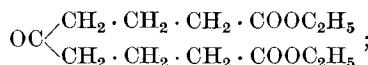
## Versuche zur Synthese des Acht-ringes.

Das zweite Ziel, welches ich gleichzeitig verfolgte, betraf die Synthese von Kohlenstofffachtringen, speziell des 1,5-Dimethylcyclooctadiens (1,5). Dies Ziel erscheint mir jetzt aussichtsreicher, obwohl ich es anfänglich für viel komplizierter als das erste gehalten habe. Meine Versuche gehen darau hinaus, ein Cyclooktadien, sei es nun das 1,5 oder ein isomeres, synthetisch zu gewinnen. Dieses würde sich wahrscheinlich mit Grignards Reagens umsetzen zu

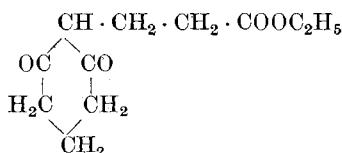


und daraus leicht 2 Mol. Wasser abspalten.

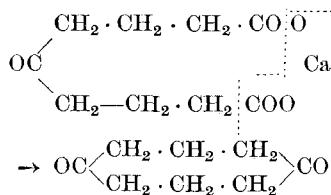
So ließ ich Trimethylenbromid auf das von Perkin jun. bereitete Dinatriumsalz des Trimethylendimalonesters einwirken, man hätte auf diese Weise zu der Cyclooctandiecarbonsäure gelangen können; der Weg, wie man cyclische Carbonsäuren in Ketone umwandeln kann, ist ja bekannt. Trimethylenbromid schließt indessen nicht den Achtring, sondern verkettet 2 Mol. Trimethylendimalonester. Weiter wurde aus 2 Mol. Jodpropionsäureester und Dinatriumacetondicarbonsäureester der Homohydrochelidonsäureester dargestellt.



Dieser Ester kondensiert sich unter Alkoholaustritt bei der Einwirkung von Natriumäthylat zu einem Ring. Dieser Ring hätte der Achtring sein können, allein man mußte in Rücksicht ziehen, daß hier auch die Möglichkeit für die Bildung des Sechsringes vorlag. Die Entscheidung war leicht zu treffen. Im zweiten Fall mußte ein Dihydroresorcin-derivat.



entstehen, dieses konnte man aus Natriumdihydroresorcin und Jodpropionsäureester synthetisch erhalten. Bei der Realisation zeigte sich, daß die beiden Körper aus Homohydrochelidonsäure und Dihydroresorcin identisch waren. Die trockene Destillation des Calcium- oder Bleisalzes der Homohydrochelidonsäure



ergab so geringe Ausbeuten an teerigem Öl, daß die Versuche über die Homohydrochelidonsäure da-

mit aufgegeben werden müssten. Diese Beispiele, die ich einer größeren Anzahl von unbefriedigend verlaufenen Versuchen entnommen habe, zeigen zur Genüge, mit wie großen Schwierigkeiten die Synthese von Achtringen verknüpft ist.

Über neuere Resultate will ich noch nicht referieren.

Ich möchte zum Schluß auf ein Ziel hinweisen, welches dem Kautschukchemiker bei seinen Experimenten vorschweben muß. Ich habe gezeigt, daß aus dem Kautschuk und der Guttapercha ohne große Schwierigkeit die Lävulinsäure entsteht, andererseits ist bekannt, daß dieselbe Säure aus Kohlehydraten bzw. Stärke gewonnen werden kann. Diese pflanzenphysiologischen Beziehungen sind für die Technik von weittragendster Bedeutung; gelänge es nämlich, die Lävulinsäure durch geeignete Reduktion in Kautschuk zurückzuverwandeln, so wäre die Möglichkeit gegeben, aus Stärke Kautschuk zu bereiten, und die Landwirtschaft könnte ihre stärkeführenden Produkte in lukrativerer Weise als bisher verwenden. Die ungeheuren Schwierigkeiten, die der Realisierung des Problems entgegenstehen, sind mir wohl bewußt, die bisherigen herrlichen Erfolge der deutschen Chemie und Technik lassen mich aber in dieser Richtung voll Vertrauen in die Zukunft blicken.

# Fortschritte der theoretischen Elektrochemie im Jahre 1906.

Von EMIL ABEL

(Eingeg. den 12.4. 1907.)

Wir folgen dem Einteilungsprinzip unserer Berichte über die Vorjahre und beginnen mit der Übersicht über die Arbeiten aus dem Gebiete der Elektrochemie nicht wässriger Lösungen. Hierbei soll, wie auch stets im folgenden, nicht sowohl möglichste Vollständigkeit, als vielmehr tunlichst bündige Hervorhebung der wichtigsten gewonnenen theoretischen Ergebnisse den leitenden Gesichtspunkt bilden.

P. Walden, wohl der tätigste und erfolgreichste Forscher auf genanntem Gebiete, hat in einer Reihe groß angelegter Untersuchungen, die sich über einen langen Zeitraum erstreckten, großenteils aber im Berichtsjahre zur Publikation gelangten, das elektrochemische Verhalten von Lösungen in organischen Solvenzien einer systematischen Bearbeitung unterzogen und nicht nur ein überaus großes und wertvolles Zahlenmaterial erbracht, sondern auch eine beträchtliche Anzahl überraschender Regelmäßigkeiten und Gesetzmäßigkeiten aufzeigen können. Die doppelt große Mannigfaltigkeit in der Wahl von Lösungsmittel und Gelöstem umging Walden dadurch, daß er „der Vielheit und Variabilität der Lösungsmittel eine Einartigkeit des aufzulösenden Elektrolyten entgegenstellte“; er wählte Tetraäthylammoniumjodid als „Normalelektrolyten“, und an der Hand dieses durch das Verhalten verschiedener Medien gleichsam willkürlich gezogenen „Querschnittes“ unter-