

Da jedoch Unregelmässigkeiten auftreten können, zögern wir vorläufig, bis genaue Untersuchungen darüber angestellt sind, unsere beim Citronellal gemachten Befunde auf diese Verbindungen zu verallgemeinern.

Hrn. Dr. W. Haarmann, der die vorliegende Untersuchung controllirte und ergänzte, danken wir herzlichst.

**455. C. Harries: Ueber das Verhalten des Kautschuks gegen salpetrige Säure.**

[Eingegangen am 14. August 1901.]

(Vorläufige Mittheilung.)

Es ist eine dem Chemiker bekannte Erscheinung, dass Kautschuk-Stopfen und -Schläuche besonders durch unreine salpetrige Säuredämpfe stark angegriffen werden. Ueber die dabei entstehende, gelbe, amorphe Verbindung finden sich indess in der Literatur keine näheren Angaben, auch C. O. Weber erwähnt sie nicht in seiner umfangreichen Abhandlung »über die Natur des Kautschuks«<sup>1)</sup>. Ich habe nun gefunden, dass diese gelbe, durch Einwirkung von roher salpetriger Säure auf Kautschuk entstehende Masse ein stickstoffhaltiges Derivat des Kautschuks von saurer Natur ist. Um dies Präparat zu gewinnen, löste ich zunächst Kautschuk (aus Westafrika) in Ligroin und behandelte die Ligroïnlösung mit einem kräftigen Strom von salpetriger Säure, entwickelt aus Arsenik und Salpetersäure. Zuerst scheiden sich colloidale Massen aus, die nach einiger Zeit zu einem schönen, goldgelben, blättrigen Product erstarren, welches sich leicht abfiltrieren lässt. Dieser Körper hat die angenehme Eigenschaft, in Essigester leicht löslich zu sein und sich durch Aether daraus körnig fällen zu lassen. Er sintert bei 95—100° und zersetzt sich allmälich bei 135° unter starkem Schäumen. Durch verdünnte Alkalien wird er leicht aufgenommen und daraus durch Säure ausscheidend unverändert wieder abgeschieden.

Eine Reihe von Analysen, welche mit diesem Product angestellt wurden, zeigten, dass es nicht die einfache Formel  $C_{10}H_{16}N_2O_3$  eines Kautschuknitrosits besitzt, denn es wurden im Durchschnitt folgende Werthe gefunden:

C 44,5. H 5,9. N 13,3,

während sich

» 56,6. » 7,6. » 13,2

für die Nitrositformel berechnen lassen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 779 [1900].

Aus den gefundenen Werthen lässt sich ungefähr die empirische Formel  $C_{40}H_{62}N_{10}O_{24}$  aufstellen; es würde dies darauf hindeuten, dass in dem Product eher ein Polynitrosat als ein Polynitrosit vorliegt.

Molekulargewichtsbestimmungen nach der Landsberger'schen Siedepunktmethode mit Essigsäuremethylester ergaben von 1713—1143 schwankende Werthe, während sich für die Formel  $C_{40}H_{62}N_{10}O_{24}$  1066 berechnet. Ich will noch bemerken, dass ich später fand, dass es nicht nöthig ist, den Kautschuk in Lösung zu bringen, um ihn mit der salpetrigen Säure zu behandeln. Man erhält dasselbe, in Essigsäureester leicht lösliche Product, wenn man Kautschuk, den man durch 24-stündiges Stehen in Ligroin aufquellen liess, mit salpetriger Säure unter energischem Durchkneten so lange behandelt, bis eine abfiltrirte Probe sich fast ganz in Essigester und verdünnten Alkalien löst. Die Gewichtszunahme des Kautschuks bei dieser Behandlung beträgt bedeutend mehr, als einer einfachen Addition von 1 Mol.  $N_2O_3$  an  $C_{10}H_{16}$  entspricht. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass die Einwirkung der salpetrigen Säure auf den Kautschuk einen oxydativen Zerfall des Moleküls herbeiführt. Ich werde später eingehendere Mittheilungen folgen lassen, wenn ich dies Gebiet erst umfassender durchgearbeitet habe.

Hrn. Dr. Friedrich Kaiser danke ich für seine Unterstützung.

**456. Frédéric Reverdin und Pierre Crépieux:  
Einwirkung der Salpetersäure auf *o*-Nitrotoluol-*p*-sulfamid;  
Nitrirung von *p*-Toluolsulfochlorid.**

(Eingegangen am 14. August 1901.)

Das Nitrotoluolsulfamid,  $C_6H_3(CH_3)(NO_2).SO_2.NH_2$ -1.2.4, ist verschiedentlich<sup>1)</sup> durch Behandlung des entsprechenden Nitrosulfochlorids mit Ammoniak dargestellt worden. Das Chlorid seinerseits wurde aus der *o*-Nitro-*p*-toluolsulfonsäure gewonnen. Diese war entweder durch Einwirkung von Schwefelsäure auf *o*-Nitrotoluol oder von Salpetersäure auf *p*-Toluolsulfonsäure erhalten worden.

Wir selbst haben es erhalten, indem wir wässriges Ammoniak auf Nitrotoluolsulfochlorid einwirken liessen, welches durch direkte Nitrirung des *p*-Toluolsulfochlorids bereitet war.

Zu diesem Zweck haben wir 10 g *p*-Toluolsulfochlorid mit einem Gemenge von 20 g Salpetersäure (rauchend,  $D = 1.518$ ) und 30 g concentrirter Schwefelsäure vermischt, wobei eine Temperaturerhöhung

<sup>1)</sup> Otto und Grüber, Ann. d. Chem. 145, 23; Anna Wolkow, Bull. 13, 288 [1870].