

in wässriger Lösung nur wenig dissociirt, und deshalb relativ beständig sind.

Nach den vorangegangenen Berichtigungen glaube ich mit der Bemerkung schliessen zu dürfen, dass ein Physikochemiker, der einen Stoff in einer ersten Arbeit mit Unrecht für eine abnorme Säure und nach Widerlegung dieses Irrthums in einer zweiten Arbeit ebenfalls mit Unrecht für eine wirkliche Base erwiesen zu haben glaubt, seine Kritik wohl zu allerletzt gegen andere bezw. gegen denjenigen richten sollte, der den physikochemischen Nachweis des völlig normalen Verhaltens dieses Stoffes erbracht hat, besonders wenn diese Kritik hier ebenfalls nicht zu Recht besteht.

407. C. Harries: Ueber den Abbau des Parakautschuks vermittelt Ozon.

[Aus dem I. chemischen Universitätslaboratorium Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Einen regelrechten Abbau der Kautschuk-Kohlenwasserstoffe mit den bisherigen chemischen Methoden auszuführen erschien zur Zeit fast unmöglich.

Dem sonst üblichen Permanganat gegenüber, welches in der Terpenchemie zur Aufklärung der Constitution ungesättigter Verbindungen mit so vielem Erfolge angewendet wurde, erweist sich der Parakautschuk merkwürdig beständig¹⁾. Die Nitrosite²⁾, welche ich durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Kautschukarten erhalten habe, setzten ihrem weiteren Abbau grosse Schwierigkeiten entgegen, auch war nicht ausgeschlossen, dass bei der Einwirkung der salpetrigen Säure tiefergehende Umlagerungen im Molekül eintreten könnten.

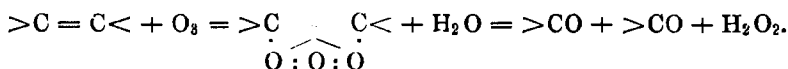
¹⁾ Anm. Zur Oxydation des Parakautschuks mit Permanganat wurde eine Benzollösung desselben (2 g in 200 ccm) mit einer wässrigen Lösung von Permanganat (3.1 g KMnO_4 in 150 g Wasser) 30 Stunden geschüttelt. Als dann war alles Permanganat verbraucht. Die abgehobene Benzollösung hinterliess beim Verdunsten einen farblosen, dicken Syrup, der die Löslichkeitsverhältnisse des Kautschuks nicht mehr besitzt. Die Analyse weist aber noch auf die unveränderte Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ hin. Aus der alkalischen Mutterlauge wurde durch Ansäuern und Ausäthern eine geringe Menge einer Fettsäure erhalten. Anscheinend hat der Kautschuk durch Behandlung mit Permanganat seine Molekulargrösse geändert, ist also depolymerisirt worden. Ich behalte mir vor, diese Verhältnisse näher zu untersuchen.

²⁾ Diese Berichte 37, 3256, 4429 [1902]; 36, 1937 [1903].

Daher waren die Oxydationsproducte dieser Körper immerhin mit Reserve zu behandeln.

Ich suchte deshalb nach einer neuen Methode, einen einwandsfreien Abbau des Kautschukmoleküls zu bewirken und fand diese in der Oxydationswirkung des Ozons.

Ich habe in einer Anzahl von Untersuchungen gezeigt¹⁾, dass ungesättigte Verbindungen, für sich oder in wasserfreier Lösung mit Ozon behandelt, auf jede Doppelbindung das Molekül des Ozons anzulagern vermögen. Die dabei entstehenden explosiblen Ozonide zerfallen beim Erwärmen mit Wasser in Aldehyd bzw. Ketone und Wasserstoffsuperoxyd



Diese Beobachtung legte ich meinen weiteren Untersuchungen des Kautschuks zu Grunde.

Reiner Parakautschuk wird nun für sich viel weniger als der vulcanisirte von Ozon angegriffen. Wenn man aber den Kautschuk in Chloroform löst und nachher diese Lösung mit Ozon behandelt, so bleibt beim Verdunsten des Chloroforms im Vacuum ein farbloser Syrup zurück, der beim Trocknen im Vacuum glasig erstarrt. Dieser Körper zeigt alle kürzlich für die Ozonide angegebenen Eigenschaften, verpufft auf Platinblech, giebt, mit Wasser gekocht, starke Wasserstoffsuperoxydreaction, und alle Löslichkeitsverhältnisse des Kautschuks sind total verändert. Er ist in Alkohol, Essigester, Eisessig, Benzol leicht, in Petroläther nicht löslich. Man kann das Ozonid reinigen, indem man es in Essigester aufnimmt und mit Petroläther fällt. Diese Operation wurde 4 Mal wiederholt und dann das im Vacuum getrocknete Product analysirt. Hierbei stellte sich heraus, dass es eine regelmässige Zusammensetzung besitzt, die auf die Formel $C_{10}H_{16}O_8$ hindeutet, also Anlagerung von 2 Ozongruppen an die Gruppe $C_{10}H_{16}$.

$C_{10}H_{16}O_8$. Ber. C 65.17, H 8.75. Gef. C 48.84, H 6.90.

$C_{10}H_{16}O_8$. » » 51.72, » 6.9. » » 49.06, » 6.95.

$C_{10}H_{16}O_8$. » » 42.84, » 5.76. » » 47.76, » 6.71.

» » 51.67, » 6.79.

» » 52.39, » 7.0.

Die Molekulargrösse wurde auf ca. 526 ermittelt, woraus hervorgeht, dass bei der Einwirkung des Ozons, ähnlich wie bei der Behandlung des Kautschuks mit der salpetrigen Säure, ein Zerfall des hohen Moleküls erfolgt. Das doppelte Molekül für $C_{10}H_{16}O_8$ beträgt 464, es ist somit noch nicht scharf entschieden, ob das Parakautschuk-

¹⁾ Diese Berichte 37, 839, 842, 845 [1904].

ozonid die Formel $(C_{10}H_{16}O_6)_2$ oder $(C_{10}H_{16}O_6)_3$ besitzt. Zu bemerken ist noch, dass das auf die angegebene Art bereitete Ozonid stets eine geringe Menge Chlor enthält, da das Chloroform nicht ganz entfernt werden kann.

Es wurde nun die Zerlegung des Ozonids mit Wasser verfolgt. Kocht man dasselbe kurze Zeit mit Wasser auf, so erhält man mit der farblosen, wässrigen Lösung folgende sehr charakteristische Reactionen:

1. starke Reduction von Fehling'scher oder ammoniakalischer Silber-Lösung.

2. Braunfärbung und Verharzung mit concentrirten Alkalien.

3. Mit Ammoniak und Essigsäure intensive Pyrrolreaction.

4. Stechender Geruch der fortgehenden Wasserdämpfe.

5. Auftreten von Wasserstoffsuperoxyd.

Diese Reactionen (1—4) sind typisch für die von mir selbst früher entdeckten Keto-¹⁾ und Di-Aldehyde²⁾, den Lävulinaldehyd und Succinaldehyd.

Es tritt also, genau wie früher bei den einfachen Kohlenwasserstoffen beobachtet wurde, auch beim complicirten Kautschukmolekül die Aldehydspaltung ein. Zunächst wurde versucht, diese Aldehyde zu isoliren und zu trennen; indessen wurde dies aufgegeben, weil sich alabald ein einfacherer Weg für die Aufklärung der Abspaltungsproducte zeigte.

Kocht man das Ozonid nämlich längere Zeit mit Wasser unter Rückfluss, so tritt allmählich vollständige Lösung ein und die Wasserstoffsuperoxydreaction verschwindet, d. h. das Wasserstoffsuperoxyd oxydirt die primär gebildeten Aldehyde zu Säuren. Wenn man dann die nicht oxydirten, flüchtigen Bestandtheile (Lävulinaldehyd³⁾, Aceton) mit Wasserdampf abbläst und den Destillationsrückstand eindampft, so erhält man einen hellgelben Syrup, welcher ein Gemenge von den Aldehyden entsprechenden Säuren darstellt. Aus diesem Rückstand scheiden sich Krystalle einer bei 195° schmelzenden Säure ab, welche man leicht trennen kann. Bei der Destillation des Syrups im Vacuum geht der grösste Antheil unter 10 mm Druck bei ca. 140—150° über, er besteht aus reiner Lävulinsäure. Ausbente etwa 70 pCt. der Theorie. Die genaue Identificirung geschah durch Analyse des schön krystallisirenden Phenylhydrazons (Schmp. 108°).

0.1409 g Sbst.: 0.3285 g CO₂, 0.0937 g H₂O. — 0.1370 g Sbst.: 16.2 ccm N (21°, 760 mm).

C₁₁H₁₄N₂O₂. Ber. C 64.02, H 6.84, N 13.62.

Gef. » 63.59, » 7.44, » 13.53.

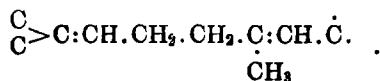
¹⁾ Diese Berichte 31, 37 [1898].

²⁾ Diese Berichte 35, 1183 [1902].

³⁾ Der Lävulinaldehyd lässt sich im Destillat durch die Phenylhydrazinverbindung vom Schmp. 197° leicht nachweisen.

Ein kleiner Theil siedet unter Zersetzung bei 170–190°, er liefert dieselbe Säure, welche direct herauskrystallisirt und welche aus Wasser gereinigt bei 195° schmilzt. Diese Säure hat sich als eine Bernsteinsäure erwiesen (Zinkstaubdestillation des Ammoniaksalzes giebt Pyrrolreaction), indessen ist sie mit den bekannten Bernsteinsäuren nicht zu identificiren. Ihre Constitution konnte bisher nicht ermittelt werden, und ich will die analytischen Belege darüber noch nicht mittheilen.

Was nun das Hauptproduct der Oxydation, die Lävulinsäure, angeht, so rührt sie zweifellos von zunächst bei der Spaltung entstandem Lävulinaldehyd her, und man kann aus ihrer Bildung mit Sicherheit auf die Lage zweier Doppelbindungen im einfachen Molekül $C_{10}H_{16}$ schliessen, nämlich;



Dieser Complex wird im Ozonid-Molekül zwei oder drei Mal nebeneinander bestehen und durch den Rest, aus welchem sich die krystallinische Säure bildet, verkettet werden.

Darauf hinzuweisen ist, dass keine Spur von Oxalsäure auftritt, während bei anderen Oxydationen des Kautschuks oder seiner Derivate grosse Mengen davon gefunden werden. Man sieht daraus, dass die Oxalsäure kein directes Spaltungsproduct ist.

Ich halte durch die angegebene Methode das Problem des Abbaues des Kautschuks im Princip gelöst. Denn sie ist denkbar einfach, verläuft ohne jede Bräunung oder Verharzung, und kein Spaltungsproduct kann entschlüpfen. Ich werde in kurzem die noch bestehenden Lücken in einer ausführlichen Mittheilung ergänzen.

Meinen Assistenten, Hrn. Dr. F. Reuter und Dr. G. Hans Müller, danke ich für ihre Hülfe bestens.

Nachschrift. Wie ich gemeinschaftlich mit Hrn. K. Langheld gefunden habe, besitzen die Ozonide die Fähigkeit, Strahlen auszusenden, deren Wirkung auf die photographische Platte viel stärker als vom Ozon¹⁾ selbst zu sein scheint. Im hohen Grade zeigt dies auch das vorher beschriebene Kautschukozonid.

¹⁾ Vergl. Richarz, L. Graetz.