

weiße, flockige Fällung erhalten werden, die sich leicht in Methylalkohol, Essigsäure und Benzol löste. Aus der Lösung in Benzol fällt Benzin eine weiße, wachsartige Masse, die allmählich zu einem Pulver zerfiel. Das Pulver wurde beim Reiben stark elektrisch und schmolz unscharf bei 75—85°. (Abgabe von Krystallbenzol?) Daselbe Pulver wurde erhalten, wenn das beim Behandeln des salzauren Salzes mit Sodalösung entstehende Harz direkt in Benzol gelöst und mit Benzin gefällt wurde. Das so gereinigte Produkt zerfiel bei stärkerem Erhitzen unter Braunsfärbung in Indol.

Aus dem beim Erhitzen des weißen Pulvers im Wasserbad entstehenden Harz konnte durch Umlösen aus Alkohol das den salzauren Salz vermutlich zugrundeliegende Diindol nicht erhalten werden.

90. C. Harries: Über die Hydrohalogenide der künstlichen und natürlichen Kautschukarten und die daraus regenerierbaren kautschukähnlichen Stoffe.

[Aus dem Chem. Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 18. Februar 1913.)

Bisher ist dies, wie ich zeigen werde, für die Bearbeitung sehr dankbare Gebiet recht wenig untersucht worden. Es ist nur bekannt, daß der natürliche Kautschuk in einer benzolischen Lösung mit feuchtem Chlorwasserstoff behandelt, in eine zunächst weiße, zähe, später bröcklig werdende Masse übergeht, die nach den Angaben von C. O. Weber¹⁾ bei der Analyse die Formel $C_{10}H_{18}Cl_2$ aufweist und beim Erhitzen mit organischen Basen unter Salzsäureabspaltung in Lösung geht. Weber zeigt dann noch, daß sich beim Erhitzen des Körpers allein viel Chlorwasserstoff entwickelt, aber kein halogenfreies Produkt gewinnen läßt. Als merkwürdige Erscheinung wird hervorgehoben, daß der Kautschuk in analoger Weise mit Bromwasserstoff und Jodwasserstoff behandelt, keine Additionsprodukte liefert.

Schon vor einer Reihe von Jahren fand ich mit meinem damaligen Assistenten Dr. Heinrich Neresheimer, daß zwar die erste Angabe von Weber richtig¹⁾ ist, die letzte sich aber nicht bestätigen ließ. Der natürliche Kautschuk bildet wie $C_{10}H_{18}Cl_2$ auch entsprechend $C_{10}H_{18}Br_2$ und $C_{10}H_{18}J_2$. Ganz analog verhalten sich die Guttapercha und auch die künstlichen Kautschukarten, wie normaler

¹⁾ B. 33, 779 [1900].

Isopren-kautschuk, [Dimethyl-butadien]-kautschuk und Natrium-isopren-kautschuk. Ein einziger Unterschied wurde zwischen natürlichem und künstlichem normalen Isopren-kautschuk beobachtet, der allerdings nicht unerheblich erscheint. Während nämlich, wie berichtet, der natürliche Kautschuk genau 2 Moleküle Jodwasserstoff fixiert und auch nach dem Umfallen beibehält, verliert das Dihydrojodid des künstlichen schon beim einmaligen Umfällen 1 Molekül Jodwasserstoff und liefert einen im übrigen sehr ähnlichen Körper der Formel $C_{10}H_{17}J$.

Erhitzt man die Hydrohalogenide der Kautschukarten mit organischen Basen, so kann man einen großen Teil des Halogenwasserstoffs abspalten, man erhält aber nur schwierig halogenfreie Verbindungen. Man gelangt dagegen zum Ziel, wenn die Hydrohalogenide im Rohr mit Pyridin, Piperidin oder ähnlichen Substanzen eingeschlossen und auf ca. 125—145° erhitzt werden.

Man kann auch, um nicht zu viel Base anwenden zu müssen, ein Lösungsmittel wie Benzol hinzusetzen. Die Isolierung des Reaktionsproduktes, eines festen weißen bis hellbraunen kautschukartigen Stoffes ist sehr einfach, aber dieser ist nicht mehr identisch mit dem natürlichen Kautschuk; er besitzt vielmehr große Ähnlichkeit mit dem Natrium-kautschuk, den man bekanntlich durch die katalytische Einwirkung von metallischem Natrium auf Isopren gewonnen hat¹⁾. Wie dieser lässt er sich sehr schwer ozonisieren. Das Ozonid wird gleich fest und bei der Spaltung desselben mit Wasser treten allerdings gewisse Mengen Lävulinaldehyd bzw. Lävulinsäure, beim Regenerat aus künstlichem Isopren-kautschuk aber kein Lävulinaldehyd auf. Die Spaltungskurve ist ähnlich wie diejenige des Natrium-isopren-kautschuks. Ich erkläre die betreffenden Verbindungen aber nicht als identisch, da sich die Spaltungsprodukte des regenerierten Kautschuks wahrscheinlich bald identifizieren lassen werden, während diejenigen des Natrium-isopren-kautschuks bisher ihrer Isolierung allerlei Schwierigkeiten entgegengesetzt haben. Außerdem haben sich Unterschiede beim Vergleich der Halogenwasserstoff-Additionsprodukte aus Natrium-isopren-kautschuk und dem Pyridin-Regenerat ergeben.

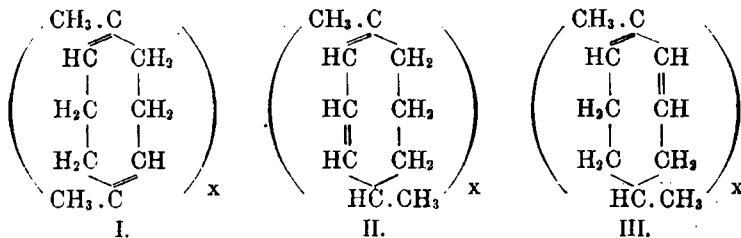
Zersetzt man den Hydrohalogen-Kautschuk statt mit organischen Basen mit Alkalihydrat oder Natriumamid, indem man das Produkt in eine Schmelze davon, unter Umrühren, einträgt, so erhält man ebenfalls einen halogenfreien Kautschuk, der aber infolge seiner Schwerlöslichkeit und mit Hilfe des Ozonids —, dasselbe liefert

¹⁾ A. 383, 213 [1911].

eine andere Spaltungskurve wie diejenige des natürlichen und des Natrium-isopren-kautschuks —, bisher als verschieden von dem ersteren angesprochen worden ist.

Zersetzt man die Hydrohalogen-Guttapercha in analoger Weise, so erhält man nicht Guttapercha-ähnliche Stoffe zurück, sondern es bildet sich eine Verbindung von kautschukähnlichen Eigenschaften, womit die Möglichkeit einer Überführung der Guttapercha in Kautschuk festgestellt ist, die nach meiner Formel ja auch vorauszusehen war.

Die Annahme liegt nahe, daß durch die Abspaltung des Halogenwasserstoffes eine Verschiebung der Doppelbindung, wie wir sie von den einfachen Terpenen her kennen, verursacht wird. Für die schwer ozonisierbaren Kautschuk-Arten könnte man das Vorhandensein von konjugierten Doppelbindungen in Betracht ziehen. Es sind hier zunächst 2 Möglichkeiten gegeben, wenn man die Cyclooctadien-Formel zu Grunde legt:



Dann steht die Formel des natürlichen Kautschuks zu den neuen im Verhältnis wie I zu II zu III. Ich stelle diese Formeln natürlich mit allem Vorbehalt auf.

Warum vermag nun der Kautschuk Halogenwasserstoff zu addieren, wodurch die Vorstellung erweckt wird, als läge ein Gebilde vor, welches auf das Molekül $C_{10}H_{16}$ zwei Doppelbindungen enthielte, während er andererseits, wie ich früher schon erwähnt habe¹⁾, der Aufnahme von Wasserstoff energischen Widerstand entgegengesetzt und sich damit außer Analogie mit den einfachen Terpenkörpern stellt?

Alle diese Beobachtungen weisen auf besondere, dem colloidalen Kautschuk innewohnende Kräfte hin, denen wir bei den Krystalloiden nicht begegnen, ich möchte sie »Colloid-Nebenvalenzen« nennen. Sie haben vielleicht ihre Ursache in der Anhäufung der vielen Doppelbindungen innerhalb des großen Moleküls.

¹⁾ Vortrag Wien, Gummizeitung 24, Nr. 25 [1910], vgl. auch Hinrichsen, B. 45 [1912].

Meinen Assistenten Hrn. Dr. Carl Neresheimer, Hrn. Dr. Fritz Evers und Dr. Max Hagedorn danke ich bestens für ihre Mitwirkung bei dieser Untersuchung.

Experimenteller Teil.

(Mitbearbeitet von Ewald Fonrobert.)

A. Über die Hydrohalogenide der natürlichen und künstlichen Kautschukarten.

1. Natürliche Kautschuk-dihydrochlorid¹⁾). Der natürliche Kautschuk absorbiert in Chloroformlösung stark Chlorwasserstoffgas. Leitet man dasselbe bis zur Sättigung ein, lässt 12 Stunden stehen und fällt darauf mit absolutem Alkohol, so scheidet sich zuerst ein elastisches weißes Produkt ab, welches bei einigem Stehen fest und bröcklig wird. Dasselbe wird in Chloroform und Benzol beim Erwärmen, nicht aber in Äther und Alkohol, aufgenommen. Erhitzt zeigt es keinen bestimmten Schmelzpunkt, sondern fängt langsam gegen 145° an Chlorwasserstoff abzugeben und zersetzt sich völlig oberhalb 185°. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ (95-prozent). Analysiert man es direkt nach dem Ausfällen, Waschen mit Äther und Trocknen im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure, so erhält man genau auf die Formel $C_{10}H_{16}2HCl$ stimmende Werte, einmaliges Umfällen aus Chloroform und Alkohol ruft noch keine wesentliche Veränderung der Zusammensetzung hervor, wiederholt man diese Operation aber mehrfach, so sinkt der Prozentgehalt an Chlor.

0.1058 g Sbst. (nach Dennstedt): 0.2242 g CO_2 , 0.0844 g H_2O , 0.0354 g Cl. — 0.1834 g Sbst. (3 mal umgefällt) nach Carius: 0.2300 g $AgCl$.

$C_{10}H_{16}Cl_2$ Ber. Cl 33.92, C 57.40, H 8.68.

Gef. » 33.46, 31.01, » 57.79, » 8.93.

Natürliche Kautschuk-dihydrobromid entsteht genau nach derselben Methode und bildet eine weißgraue später bräunliche zähe Masse. Ausbeute 94—95 %. Löslich in Chloroform, unlöslich in Alkohol, in Benzol aufquellend. Beim Erhitzen spaltet sich Bromwasserstoff langsam oberhalb 135° ab, während völlige Zersetzung bei 160° eintritt.

0.1257 g Sbst. (nach Dennstedt): 0.1813 g CO_2 , 0.0806 g H_2O , 0.0678 g Br.

$C_{10}H_{16}Br_2$. Ber. C 40.27, H 6.09, Br 53.64.

Gef. » 39.34, » 7.17, » 53.94.

¹⁾ Hierzu wurden roher Parakautschuk verschiedener Provenienz in Benzol kalt gelöst, mit Alkohol gefällt und wieder in Chloroform aufgenommen. Die afrikanischen Sorten sind noch nicht untersucht worden.

Natürliche Kautschuk-dihydrojodid bildet eine zunächst rein weiße allmählich braun bis schwarz werdende zähe Masse. Ausbeute ca. 76—77%. Löslich in Chloroform und Benzol, nicht in Alkohol. Zersetzt sich bei 125—135° völlig, während schon gegen 100° eine deutliche Abspaltung von Jod zu beobachten ist.

0.122 g Sbst. (nach Dennstedt): 0.1397 g CO₂, 0.0552 g H₂O, 0.0778 g J.
 $C_{10}H_{18}J_2$. Ber. C 30.61, H 4.63, J 64.76.
 Gef. » 31.23, » 5.06, » 63.77.

II. Künstliches¹⁾ normales Kautschuk-dihydrochlorid.

Weißgraue zähe Masse, die sich kaum von der des natürlichen Kautschuk-dihydrochlorids unterscheidet. Ausbeute wie dort, dieselben Löslichkeitsverhältnisse. Der Zersetzungspunkt liegt etwas höher, etwa bei 200°, während bei 180° die Abspaltung von Chlorwasserstoff beginnt. Verhält sich beim Umlösen genau wie das natürliche Kautschuk-dihydrochlorid.

0.1153 g Sbst.: 0.2430 g CO₂, 0.0876 g H₂O. — 0.2011 g Sbst. (nicht umgefällt) nach Carius: 0.2781 g AgCl. — 0.200 g Sbst. (dreimal umgefällt) nach Carius: 0.2300 g AgCl.

$C_{10}H_{18}Cl_2$. Ber. Cl 33.97, C 57.40, H 8.68.
 Gef. » 34.19, 32.97, » 57.48, » 8.50.

Künstliches normales Kautschuk-dihydrobromid bildet eine weißgraue zähe, bald sich bräunende Masse. Löslich in Chloroform, unlöslich in Alkohol. Ausbeute ca. 93%. Spaltet beim Erhitzen bei ca. 155° Bromwasserstoff ab und zersetzt sich völlig oberhalb 200°.

0.1143 g Sbst. (nach Dennstedt): 0.1708 g CO₂, 0.0658 g H₂O, 0.0598 g Br.

$C_{10}H_{18}Br_2$. Ber. C 40.27, H 6.09, Br 53.64.
 Gef. » 40.75, » 6.44, » 53.32.

Künstliches normales Kautschuk-hydrojodid²⁾), einmal umgefällt, bildet eine grauweiße, sehr schnell schwarz werdende zähe Masse; Ausbeute etwa 84—85%. Wird von Chloroform aufgenommen, quillt in Benzol auf und ist in Alkohol unlöslich. Beim Erhitzen spaltet sich bei 125—135° Jod und Jodwasserstoff ab, nachdem er sich schon gegen 100° deutlich zu zersetzen anfängt.

¹⁾ Wärmopolymerisat.

²⁾ Nicht umgefällt, erhält man Werte, die für ein Dihydrojodid sprechen.
 0.1154 g Sbst. (nach Dennstedt): 0.1313 g CO₂, 0.0581 g H₂O, 0.0735 g J.

$C_{10}H_{18}J_2$. Ber. C 30.61, H 4.63, J 64.76.
 Gef. » 31.03, » 5.63, » 63.69.

0.1044 g Sbst. (nach Dennstedt): 0.1754 g CO₂, 0.0648 g H₂O, 0.0494 g J. — 0.1274 g Sbst. (nach Dennstedt): 0.2131 g CO₂, 0.0793 g H₂O, 0.0579 g J.

C₁₀H₁₇J. Ber. C 45.44, H 6.49, J 48.00.
Gef. » 45.82, 45.62, » 6.95, 6.97, » 47.32, 45.45.

Es liegt also ein Monohydrojodid vor, da der Jodgehalt des Dijodhydrins bedeutend höher liegt.

III. Anormales (Natrium-)Isopren-kautschuk-dihydrochlorid.

Rein weiße, zähe, später grauweiße, bröcklige Masse, löslich in Chloroform, unlöslich in Alkohol. Spaltet bei 145° Halogenwasserstoff ab, zersetzt sich oberhalb 200°.

0.1358 g Sbst. (nach Dennstedt): 0.2843 g CO₂, 0.1084 g H₂O, 0.0465 g Cl.

C₁₀H₁₈Cl₂. Ber. C 57.40, H 8.68, Cl 33.92.
Gef. » 57.10, » 8.93, » 34.24.

Anormales (Natrium-)Isopren-kautschuk-hydrobromid¹⁾.

Grau weiße, zähe, später harte Masse, löslich in Chloroform, unlöslich in Alkohol. Schmp. 175°, Beginn der Bromwasserstoffentwicklung bei ca. 125°.

0.1058 g Sbst. (nach Dennstedt): 0.2104 g CO₂, 0.0764 g H₂O, 0.0378 g Br.

C₁₀H₁₈Br₂. Ber. C 40.27, H 6.09, Br 53.64.
C₁₀H₁₇Br. Ber. » 55.28, » 7.90, » 36.82.
Gef. » 54.24, » 8.08, » 35.73.

Nach den Resultaten der Analyse liegt also ein Monohydrobromid vor. Ebenso verhält sich dieser Kautschuk auch gegen Jodwasserstoff, während das durch Pyridin aus natürlichem und künstlichem Kautschuk regenerierte Produkt mit allen drei Halogenwasserstoffsäuren Diadditionsprodukte liefert.

Anormales (Natrium-)Isopren-kautschuk-hydrojodid.

Zunächst rein weiße, langsam aber gelb werdende, harte, beständige Masse. Löslich in Chloroform und Benzol, unlöslich in Alkohol. Zersetzungspunkt gegen 100°.

0.1152 g Sbst. (nach Dennstedt): 0.1894 g CO₂, 0.0692 g H₂O, 0.0546 g J.

C₁₀H₁₈J₂. Ber. C 30.61, H 4.63, J 64.76.

C₁₀H₁₇J. » » 45.44, » 6.49, » 48.00.
Gef. » 44.84, » 6.72, » 47.40.

¹⁾ Dieses wie das folgende Produkt sind zur Analyse nur mit Alkohol gewaschen, aber nicht umgefällt worden.

IV. [Dimethyl-butadien]-kautschuk-dihydrochlorid bildet eine erst feste bräunliche, später schmierig werdende Masse. Ausbeute ca. 97 %. Es ist löslich in Benzol, Chloroform; nicht in Alkohol-Äther. Die Abspaltung von Chlorwasserstoff beginnt bei 108°, während völlige Zersetzung erst oberhalb 170° eintritt.

0.1046 g Sbst. (nach Dennstedt): 0.2355 g CO₂, 0.0911 g H₂O, 0.0305 g Cl.
 $C_{12}H_{22}Cl_2$. Ber. C 60.73, H 9.36, Cl 29.91.
 Gef. » 61.40, » 9.75, • 29.16.

[Dimethyl-butadien]-kautschuk-dihydrobromid bildet eine braune, später braunschwarze, zähe Masse. Ausbeute 98 %. In Chloroform, Benzol und Alkohol nicht löslich. Spaltet bei 145° Bromwasserstoff ab und zersetzt sich völlig oberhalb 200°.

0.0997 g Sbst. (nach Dennstedt): 0.1589 g CO₂, 0.0605 g H₂O, 0.0481 g Br.
 $C_{12}H_{22}Br_2$. Ber. C 44.17, H 6.80, Br 49.03.
 Gef. » 43.60, » 6.81, » 48.39.

[Dimethyl-butadien]-kautschuk-dihydrojodid bildet zunächst eine rein weiße, später gelbe bis braune, bröcklige Masse. Ausbeute ca. 90—91 %. Löslich in Chloroform, nicht in Alkohol. Zersetzt sich völlig bereits bei 100°.

0.1020 g Sbst. (nach Dennstedt): 0.1302 g CO₂, 0.053 g H₂O, 0.0612 g J.
 $C_{12}H_{22}J_2$. Ber. C 34.28, H 5.28, J 60.44.
 Gef. » 34.81, » 5.82, » 60.00.

Dieser künstliche Kautschuk liefert trotz Umfällens also ein Dihydrojodid.

V. Gutta-percha. Von der Gutta-percha ist es bisher nicht bekannt, daß sie mit Halogenwasserstoffsäure feste Additionsprodukte liefert. Dieselben werden aber nach dem vorher beschriebenen Verfahren genau ebenso leicht erhalten; sie unterscheiden sich kaum von den entsprechenden Kautschukpräparaten.

Gutta-percha-dihydrochlorid. Grauweiße, zähe, später bröcklig werdende Masse. Ausbeute 96 %. Löslich in Chloroform, nicht in Alkohol. Spaltet gegen 170° Chlorwasserstoff ab und zersetzt sich völlig oberhalb 200°.

0.1052 g Sbst. (nach Dennstedt): 0.2216 g CO₂, 0.0855 g H₂O, 0.0362 g Cl.
 $C_{10}H_{18}Cl_2$. Ber. C 57.40, H 8.68, Cl 33.92.
 Gef. » 57.45, » 9.10, » 34.41.

Gutta-percha-dihydrobromid bildet eine weißgraue, später braune, zähe Masse. Ausbeute ca. 82 %. Löslich in Chloroform, nicht in Alkohol. Spaltet gegen 144° Bromwasserstoff ab und zersetzt sich oberhalb 200°.

0.1121 g Sbst. (nach Dennstedt): 0.1633 g CO₂, 0.0646 g H₂O, 0.0601 g Br.
 $C_{10}H_{18}Br_2$. Ber. C 40.27, H 6.09, Br 53.64.
 Gef. » 39.73, • 6.45, » 58.61.

Guttapercha-dihydrojodid ist eine zunächst rein weiße, sehr schnell braun werdende Masse. Ausbeute 92 %. Löslich in Chloroform, nicht in Alkohol. Zersetzt sich schon gegen 100°, spaltet Jod und Jodwasserstoff bei 125—135° ab.

0.1225 g Sbst. (nach Dennstedt): 0.1354 g CO₂, 0.0612 g H₂O, 0.0782 g J.
 $C_{10}H_{18}J_2$. Ber. C 30.61, H 4.63, J 64.76.
 Gef. » 30.14, » 5.59, » 63.84.

Zu bemerken ist, daß alle die angeführten Kautschukarten mit Fluorwasserstoff in gleicher Weise behandelt, keine Hydrofluoride bilden, dabei aber andere eigenartige Veränderungen erleiden, über die später noch berichtet werden soll.

B. Über die Umwandlung der Hydrohalogen-kautschuke in halogenfreie Verbindungen.

Wenn man die Lösung des Dihydrochlor-kautschuks in Pyridin ca. 20 Stunden im Ölbad auf 125—130° erhitzt und das Reaktionsprodukt nachher in Wasser gießt, so scheidet sich eine zähe, hellgelbe bis braune Masse aus, die in ihren Eigenschaften an den gewöhnlichen Kautschuk erinnert. Ebenso verhalten sich die anderen vorhin beschriebenen Hydrohalogenide. Eine ausgedehnte Untersuchung ergab, daß alle diese regenerierten Stoffe noch Halogen enthielten und zwar wechselnde Mengen von 3—20 % Halogen (nur das aus Guttapercha-dihydrochlorid erhaltene Produkt enthielt etwa 1.6 % Cl); trotzdem hatten sie die Eigenschaften der Hydrohalogenide, z. B. das Bröckligwerden, vollständig abgelegt.

Praktisch halogenfreie Regenerate wurden erhalten, als die Hydrohalogen-kautschuke mit Pyridin oder Piperidin im Rohr auf 125—135° erhitzt wurden. Der Halogengehalt des auf der Walze gewaschenen Produkts bewegte sich zwischen 0.1 und 0.3 %.

I. Kautschuck-Regenerat aus natürlichem Kautschuk-dihydrochlorid regeneriert, einmal aus Benzol mit Alkohol umgefällt, zeigte folgende Zusammensetzung:

0.1258 g Sbst. (nach Dennstedt): 0.4062 g CO₂, 0.1270 g H₂O, 0.0004 g Cl.
 $C_{10}H_{16}$. Ber. C 88.15, H 11.85, Cl —
 Gef. » 88.06, » 11.30, » 0.32.

Die Ausbeute ist sehr gut, mindestens 75 %. Häufig ist das Produkt nach dem Umfällen, namentlich wenn man beim Erhitzen mit den Basen zu hoch gegangen war, ölig und klebrig; es verliert diese Eigenschaften aber beim längeren Trocknen. Der Kautschuk ist zwar elastisch, aber nicht sehr zähe; er gleicht dem Natriumisopren-kautschuk, mit dem er in der Löslichkeit und seinem sonstigen chemischen Verhalten große Ähnlichkeit besitzt. Wie dieser wird er nur

sehr langsam von Ozon erschöpfend ozonisiert, mit Halogenwasserstoff bildet er wieder feste, weiße Hydrohalogenide, die viel beständiger als die des Kautschuks sind, sogar das Dihydrojodid bleibt beim Aufbewahren lange Zeit weiß und zeigt keine Zersetzungsscheinung.

Diozonid wird erhalten, wenn zweimal gewaschenes 18-prozentiges Ozon (enthält noch 8–10 %) in eine Chloroformlösung des regenerierten Kautschuks eingeleitet wird. 10 g beanspruchen bis zur Sättigung mindestens 30 Stunden.

Nach dem Abdampfen des Chloroforms im Vakuum hinterbleibt ein dickes Öl, welches nach dreimaligem Umfällen aus Essigester Petroläther beim Trocknen zu einer weißen, festen Masse erstarrt. Das Produkt zeigt ganz die Eigenschaften des schon beschriebenen Diozonids des Natrium-isopren-kautschuks, die früher¹⁾ mitgeteilt worden sind.

0.1364 g Sbst.: 0.2584 g CO₂, 0.0897 g H₂O.

C₁₀H₁₆O₆. Ber. C 51.70, H 6.95.

Gef. » 51.67, » 7.36.

Zu bemerken ist, daß wenn man die Chloroformlösung des Kautschuk-Regenerats mit ungewaschenem 18-prozentigem Ozon behandelt, eine vollständige Absättigung kaum zu erreichen ist. Es ist dies wahrscheinlich so zu erklären, daß sich zuerst eine Monoxozonid-Verbindung bildet, welche, obwohl sie sich nicht ausscheidet, bei der Weiterbehandlung mit Ozon nicht abzusättigen ist. Ganz ebenso verhält sich der Natrium-isopren-kautschuk. Die Spaltungskurven fallen beinahe zusammen. Die Zersetzungspunkte liefern aber noch die Pyrrolprobe.

Das Dihydrojodid des regenerierten Kautschuks bildet eine feste, weiße, beständige Masse, die sich pulvern läßt. Zersetzungspunkt gegen 100°. Ausbeute 90 %.

Zur Analyse wurde der Körper einmal aus Chloroform mit Alkohol umgefällt.

0.1266 g Sbst. (nach Dennstedt): 0.1439 g CO₂, 0.0557 g H₂O, 0.0798 g J.

C₁₀H₁₆J₂. Ber. C 30.61, H 4.63, J 64.76.

Gef. » 31.00, » 4.92, » 63.03.

Ebenso gibt der regenerierte Kautschuk auch mit Chlor- und Bromwasserstoffsäure feste, haltbare Dihalogenide, der Natrium-isopren-kautschuk liefert aber ein Monohydratbromid und Monohydrojodid.

¹⁾ C. Harries, A. 385, 159 [1911].

II. Regenerat aus künstlichem normalem Isopren-kautschuk-dihydrochlorid.

Ebenso bereitet, verhält es sich genau so wie das aus natürlichem.

0.1595 g Sbst. (nach Dennstedt): 0.5148 g CO₂, 0.1642 g H₂O, 0.0003 g Cl.
 $C_{10}H_{16}$. Ber. C 88.15, H 11.85, Cl —
 Gef. » 88.03, » 11.52, » 0.19.

Diozonid. Genau wie beim Regenerat aus natürlichem Kautschuk.

0.1559 g Sbst.: 0.2974 g CO₂, 0.1045 g H₂O.
 $C_{10}H_{16}O_6$. Ber. C 51.70, H 6.95.
 Gef. » 52.03, » 7.50.

Die Zersetzungsprodukte liefern nicht mehr die Pyrrolprobe.

III. Regenerat aus anormalem (Natrium-)Isopren-kautschuk-dihydrochlorid.

Hellbraune, ziemlich dehbare, kautschukähnliche Masse, in Chloroform, Benzol löslich, in Alkohol unlöslich.

0.0758 g Sbst.: 0.2458 g CO₂, 0.0821 g H₂O.
 $C_{10}H_{16}$. Ber. C 88.15, H 11.85.
 Gef. » 88.44, » 12.12.

Enthält nur Spuren von Chlor. Interessant ist es zu erfahren, ob dieser Kautschuk mit dem Ausgangsmaterial identisch ist. Dahin gehende Versuche sind im Gange.

IV: Regenerat aus Guttapercha-dihydrochlorid.

Das Regenerat aus Guttapercha besitzt vollkommen die Eigenschaften eines Kautschuks; ist von bräunlicher Farbe, sehr elastisch, wird von Benzol beim Erwärmen glatt aufgenommen, bisweilen bleibt indessen ein unlöslicher aufgequollener Rückstand.

Die Analyse des einmal umgefallten Rohprodukts ergab folgende Werte.
 0.1126 g Sbst. (nach Dennstedt): 0.3643 g CO₂, 0.1219 g H₂O, 0.0003 g Cl.
 $C_{10}H_{16}$. Ber. C 88.15, H 11.85, Cl —
 Gef. » 88.24, » 12.11, » 0.27.

Diozonid. Zur Darstellung dieses Präparats mußte das Regenerat in Chloroform gelöst und wie vorher sehr lange mit Ozon behandelt werden. Das Ozonid gleicht den früher beschriebenen.

0.1692 g Sbst.: 0.3242 g CO₂, 0.1124 g H₂O.
 $C_{10}H_{16}O_6$. Ber. C 51.70, H 6.95.
 Gef. » 52.26, » 7.43.

Bei der Spaltung dieses Ozonids ergab sich, daß noch etwas normaler Kautschuk darin enthalten ist, denn es wurden aus 5.8 g Diozonid 0.3 g Lävulinaldehyd als Pyridazin isoliert und ca. 1 g

unreine Lävulinsäure erhalten. Indessen ist die Menge an normalem Kautschuk oder regenerierter Guttapercha höchstens 16—20 %.

IV. Regenerat aus [Dimethyl-butadien]-kautschuk-dihydrochlorid.

Dieses Regenerat besitzt kautschukähnliche Eigenschaften, ist löslich in Benzol und Chloroform. Zur Analyse wurde es nur mit Benzol ausgekocht, mit Alkohol gewaschen und getrocknet.

0.1308 g Sbst. (nach Dennstedt): 0.4117 g CO₂, 0.1388 g H₂O, 0.0026 g Cl.

C₁₂H₂₀. Ber. C 87.72, H 12.28, Cl —

Gef. » 85.84, » 11.87, » 1.99.

Diozonid aus dem Dihydrobromid. Zur Darstellung wurde der Kautschuk in Chloroform suspendiert; dreimal umgefällt aus Essigester, Petroläther, bildet es eine feste, gelbliche, lackartige Masse.

0.1584 g Sbst.: 0.3198 g CO₂, 0.1129 g H₂O.

C₁₂H₂₀O₆. Ber. C 55.35, H 7.75.

Gef. » 55.06, » 7.98.

Die Untersuchung wird nach verschiedenen Richtungen fortgesetzt.

91. V. Falcke: Die Reaktionen zwischen Eisenoxydul und Kohle und zwischen Kohlenoxyd und Eisen.

(Eingegangen am 11. Februar 1913.)

Eine Frage, die noch nicht geklärt ist, ist die, ob zwischen den verschiedenen Arten reiner Kohle prinzipielle Unterschiede bestehen, d. h. ob z. B. Zuckerkohle und Lampenruß die gleiche Modifikation der Kohle darstellen, und die Unterschiede im spezifischen Gewicht verschiedener amorpher Kohlen nur auf teilweisem Übergang in Graphit beruhen, oder ob wir verschiedene Modifikationen des Kohlenstoffs zu unterscheiden haben, die bisher unter dem Sammelnamen »Amorphe Kohle« zusammengefaßt wurden.

Beim Graphit konnte in den letzten Jahren durch Le Chatelier und Wologdine¹⁾ nachgewiesen werden, daß alle Sorten nach sorgfältiger Reinigung und starkem Pressen dasselbe spezifische Gewicht zeigen, also dieselbe Modifikation darstellen.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit war festzustellen, ob in dem System mit den festen Phasen FeO, Fe und C und der Gasphase CO, CO₂, dessen Gleichgewicht von Boudouard²⁾, ferner von Baur

¹⁾ C. r. 146, 48.

²⁾ A. ch. 24, 5—85.