

sich wieder zwei Schichten, von denen die obere beim Abdestillieren des Äthers ein rotes Öl zurückließ. Dieses Öl wurde mit Wasserdampf destilliert, wobei 2.2 g eines bald freiwillig krystallisierenden Öls mit dem Wasser übergingen, während im Destillierkolben 10 g eines nichtflüchtigen Öls zurückblieben. Dieses Öl krystallisierte beim Erkalten ebenfalls und wurde als unverändertes Amid erkannt. Die mit dem Wasserdampf übergegangene Verbindung schmolz bei 67–69° und nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 69–70°, also bei derselben Temperatur wie die Verbindung aus Holzgeist, und denselben Schmelzpunkt zeigte auch eine Mischprobe.

0.1550 g Sbst.: 0.4646 g CO<sub>2</sub>, 0.1291 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O (176.1). Ber. C 81.76, H 9.16. Gef. C 81.75, H 9.32.

Von dem so künstlich dargestellten 5-Pseudocumyl-aceton wurde 1.0 g in 10 ccm Äther gelöst und mit 1.2 g Thio-glykolsäure und ein paar Tropfen konz. Salzsäure versetzt. Eine beim freiwilligen Eindunsten des Gemisches zurückgebliebene, grobkristallinische Masse ergab mit 5 g Soda in 50 ccm Wasser eine schwach trübe Lösung, welche beim Filtrieren klar wurde und mit Salzsäure zuerst eine Emulsion und dann 1.7 g einer weißen, kristallinischen Fällung lieferte. Die so gewonnene 5-Pseudocumyl-aceton-mercaptoplessigsäure schmolz bei 144–146° und nach dem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von 8 ccm Essigester mit 30 ccm Benzol bei 146–148° (bei langsamem Erhitzen etwas niedriger) und bestand dann aus kleinen, schrägen Täfelchen (Präp. 1). Dasselbe Aussehen usw. zeigte ein in derselben Weise aus der Holzgeist-Verbindung und Thio-glykolsäure dargestelltes Kondensationsprodukt (Präp. 2); der Schmp. eines Gemisches der beiden Präparate lag ebenfalls bei 146–148°.

0.1229 g Sbst. (Präp. 1): 0.2539 g CO<sub>2</sub>, 0.0732 g H<sub>2</sub>O. — 0.2766 g Sbst. (Präp. 2): 0.5712 g CO<sub>2</sub>, 0.1607 g H<sub>2</sub>O. — 0.2010 g Sbst. (Präp. 1): 0.2717 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.2384 g Sbst. (Präp. 2): 0.3271 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.3033 g Sbst. (Präp. 1): 14.96 ccm 0.1179-n. NaOH. C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (342.3). Ber. C 56.09, H 6.48, S 18.73, Äquiv.-Gew. 171.1. Gef., 56.34, 56.32, , 6.66, 6.50, , 18.57, 18.84, , 172.0.

Stockholm, Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule, Juli 1932.

## 266. Bror Holmberg: Kautschuk und Thio-glykolsäure.

(Eingegangen am 25. Juli 1932.)

Nach seinem Verhalten gegen Halogene, Halogenwasserstoffe, salpetrige Säure, Ozon<sup>1)</sup> und Wasserstoff<sup>2)</sup> vermag der Kautschuk eine Doppelbindung pro C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>-Komplex zu betätigen; man sollte daher erwarten, daß es möglich sei, von den betreffenden Additionsprodukten aus zu neuen und für die Konstitution des Kautschuks aufschlußreichen Verbindungen zu kommen. Mit Ausnahme des Ozonids ist dies aber nur in sehr beschränktem Maße der Fall gewesen, was u. a. auf dem fast vollständigen Mangel an für weitere

<sup>1)</sup> s. z. B. C. D. Harries, Untersuchungen über die natürlichen und künstlichen Kautschuk-Arten, Berlin 1919.

<sup>2)</sup> R. Pummerer u. P. A. Burkard, B. 55, 3458 [1922]; R. Pummerer u. A. Koch, A. 488, 294 [1924]; H. Staudinger u. J. Fritschi, Helv. chim. Acta 5, 785 [1922].

Umsetzungen geeigneten, wasser-löslichen Derivaten beruhen kann. Das Bromid des Kautschuks läßt sich zwar mit Phenolen zu alkali-löslichen Verbindungen umsetzen<sup>3)</sup>, aber in diesen scheinen nicht nur Kohlenstoff-Bindungen zwischen den Komponenten<sup>4)</sup>, sondern auch unter Ringschließung innerhalb des Kautschuks-Skelettes<sup>5)</sup> entstanden zu sein; auch bei der Umsetzung des Bromids mit Triäthylphosphin zu einem wasser-löslichen Phosphoniumsalz scheint Cyclisierung einzutreten<sup>5), 6)</sup>. Die Konstitution dieser Derivate läßt daher das weitere Arbeiten mit ihnen zu dem obigen Zweck weniger lohnend erscheinen, und es ist auch bis jetzt kaum etwas von größerem Interesse bei ihnen herausgekommen.

Seit einigen Jahren wieder mit dem Studium der Thio-glykolsäure und ihres Verhaltens verschiedenen Stoffen gegenüber beschäftigt, habe ich diese Säure auch auf Kautschuk einwirken lassen, wobei ich wenigstens als Alkalialze wasser-lösliche Additionsprodukte erwartete. Solche Verbindungen konnten auch tatsächlich erhalten werden: nachdem eine Probe von weißem Crêpe (Plantagen-Kautschuk) 16 Monate zusammen mit einer reichlichen Menge Thio-glykolsäure bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt worden war, ließ sich das Gemisch größtenteils in 1-n. Natronlauge lösen, und aus der Lösung wurde durch Fällen mit Salzsäure eine Substanz gewonnen, welche nach einiger Reinigung die Zusammensetzung  $C_5H_8 \cdot 0.953 HS \cdot CH_2 \cdot COOH = 0.053 H + 0.014 O$  zeigte und das Äquiv.-Gew. 165.5 ergab, während dem S-Gehalt das Äquiv.-Gew. 163.7 entspricht. Da die Zusammensetzung somit sehr annähernd auf die Formel  $[C_5H_8 \cdot S \cdot CH_2 \cdot COOH]_x$  stimmt, wurde zunächst geprüft, wie verschiedene Faktoren, z. B. Einwirkungsdauer, Mengenverhältnisse, Temperatur, Lösungsmittel und Vorbehandlung des Kautschuks, auf dessen Umsetzung mit der Thio-glykolsäure einwirken. Schließlich wurden auch noch einige Versuche mit Balata und Guttapercha ausgeführt. Hierbei verhielt sich die Balata im großen ganzen wie der Kautschuk, während die Guttapercha mit der Thio-glykolsäure kaum merkbar reagierte. Die Versuche wurden allerdings mit weniger gut definierten Materialien ausgeführt, sie scheinen mir jedoch bestimmt der Auffassung zu widersprechen, daß Balata und Guttapercha miteinander identisch und dem Kautschuk geometrisch isomer sind<sup>7)</sup>.

Die zu dieser Untersuchung benutzten Kautschuk- und Balata-Proben verdanke ich Hrn. Dr. S. Hagman, Hälsingborgs Gummifabriks A.-B., und die Guttapercha-Proben wurden von H. Rost & Co., Hamburg, bezogen; sämtliche Elementaranalysen wurden von meinem Assistenten, Hrn. Ingenieur R. Winbladh ausgeführt.

### Beschreibung der Versuche.

Von in zentimeterlangen und millimeterdicken Streifen zerschnittenem, weißem Crêpe wurden im Mai 1930 3 g mit 9 g Thio-glykolsäure versetzt. Das Gemisch wurde bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, wobei

<sup>3)</sup> C. O. Weber, B. 33, 779 [1900].

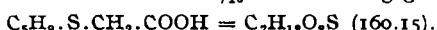
<sup>4)</sup> H. L. Fisher, H. Gray u. E. M. McColm, Journ. Amer. chem. Soc. 48, 1309 [1926]. <sup>5)</sup> s. H. Staudinger, Kautschuk, Februar 1927, S. 63.

<sup>6)</sup> H. Staudinger, B. 59, 3041 [1926].

<sup>7)</sup> s. H. Staudinger, B. 63, 927 [1930]; K. H. Meyer u. H. Mark, Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe, Leipzig 1930, S. 205.

die Flüssigkeit allmählich dickflüssig wurde und die Konturen der noch ungelösten Streifen — wohl wegen der Lichtbrechungs-Verhältnisse — derart undeutlich wurden, daß das Gemisch nach einigen Monaten fast homogen erschien. Im September 1931 wurde dann die Masse mit 1-n. Natronlauge in mehreren Portionen durchgerührt, wobei 0.65 g opake Fragmente der ursprünglichen Streifen ungelöst blieben und eine nur schwach opaleszierende Lösung erhalten wurde. Diese wurde mit Wasser verdünnt und mit Salzsäure versetzt, wobei zuerst eine Emulsion entstand und dann eine voluminöse, weiße, plastische und etwas elastische Masse ausgeschieden wurde. Die wäßrige Mutterlauge ergab bei der Extraktion mit Äther 5.5 g einer farblosen Flüssigkeit (Thio-glykolsäure), während die Fällung nach dem Abpressen und oberflächlichen Trocknen 10 g betrug. Diese mithin stark wasser-haltige Masse wurde aufs neue in sehr verdünnter Natronlauge gelöst, mit Salzsäure wieder ausgefällt, durch Kneten mit reinem Wasser gewaschen, in dünnen Scheiben ausgezogen und zuerst an der Luft, zum Schluß im Vakuum über Phosphorsäure-anhydrid getrocknet, wobei sie allmählich glasig oder harzig wurde. Die glasige Masse wurde pulverisiert und das Pulver nach fortgesetztem Trocknen bis zu konstantem Gewicht analysiert:

o.2106 g Sbst. (0.2099 g asche-frei): 0.4089 g CO<sub>2</sub>, 0.1425 g H<sub>2</sub>O. — 0.3884 g (0.3872 g asche-frei) Sbst.: 0.5521 g BaSO<sub>4</sub> (nach der Klason-Verbrennung) und 0.0012 g Asche. — o.2081 g (0.2074 g asche-frei) Sbst.: nach Auflösen in 0.1157-n. Natronlauge und Zurücktitrieren mit 1/10-n. Salzsäure gegen Phenol-phthalein 10.83 ccm der Lauge.



Ber. C 52.45, H 7.55, S 20.02, Äquiv.-Gew. 160.15.

Gef. „ 53.13, „ 7.60, „ 19.58, „ 165.5.

Wie in der Einleitung erwähnt, entsprechen die Analysen rein arithmetisch der Formel C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>S, 0.953 HS·CH<sub>2</sub>·COOH — 0.053 H + 0.014 O. Das analysierte Präparat verwandelte sich bei ca. 75—80° in eine zähe, dickflüssige Masse, in welcher bei ca. 110° Gasblaschen sichtbar wurden. Mit absol. Alkohol ging das Präparat in eine klebrige Masse über, wonach beim Erhitzen eine schwach opaleszierende Lösung entstand, die sich beim Erkalten nicht veränderte und beim freiwilligen Eindunsten einen klebrigen, gummiartigen Rest zurückließ. Gegen Aceton und Eisessig verhielt sich das Produkt ungefähr wie gegen Alkohol, während es von Kohlenstofftetrachlorid oder Benzol bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert wurde, beim Erhitzen damit zu teigigen Massen zerfloß, sich aber kaum löste. — Eine mit 0.1-n. Natronlauge bereitete, gegen Phenol-phthalein neutrale Lösung des Präparates ergab mit verd. Lösungen von Calcium-, Barium-, Zink-, Cadmium-, Aluminium-, Kupfer-, Blei-, Mercuri- und Silber-Salzen käsite oder gallertartige Fällungen, welche beim Erhitzen in amorphe Pulver übergingen. Mit Magnesiumsulfat wurde keine Fällung erhalten, und die Lösung des Natriumsalzes ging beim freiwilligen Eindunsten in eine gummi-artige, schließlich glasige Masse über, die nach dem Lösen in etwas Wasser mit Alkohol ein milchiges Gemisch ergab, aus welchem sich dann eine teigige Masse ausschied.

Im Oktober 1931 wurden 7 neue Versuche mit demselben, aber jetzt 1 1/2 Jahre älteren Crêpe angesetzt. Dabei wurden je 5 g Kautschuk-Streifen mit denselben Mengen Thio-glykolsäure versetzt und die Gemische nach den in der Tabelle I angegebenen Zeiten weiter wie in dem Versuch oben verarbeitet. Die Gewichte der dabei zurückgewonnenen, ungelösten und mehr oder weniger deformierten und angefressenen Streifen, welche nach

dem Trocknen an der Luft etwas zusammengeklebt waren, sind in der Tabelle unter Reg. angegeben, während die Ausbeuten an dem obigen Präparat ähnlichen Thio-glykolsäure-Verbindungen unter Ausb. aufgeführt sind. Die Zusammensetzungen dieser Verbindungen werden durch die entsprechenden Werte der Koeffizienten in den für sie gefundenen Formeln  $C_5H_8 \cdot t \cdot HS \cdot CH_2 \cdot COOH + h \cdot H + o \cdot O$  angegeben, und auch die durch alkalimetrische Titrierungen gefundenen und die sich aus den S-Gehalten ergebenden Äquivalent-Gewichte werden angeführt.

Tabelle 1.

Zeit in Monaten	Reg.	Ausb.				Äquiv.-Gew.	
			t	h	o	gef.	ber.
0.5	3.8	2.4	0.7745	0.222	0.232	181.0	185.1
1	3.6	2.5	0.797	—0.626	0.244	176.2	181.5
2	3.3	3.2	0.737	—0.662	0.367	184.4	191.5
3	3.1	3.6	0.7655	—0.473	0.134	183.7	183.2
4	3.1	3.6	0.7785	—0.263	—0.007	178.4	179.0
5	3.1	3.6	0.805	—0.456	0.237	178.8	180.8
6	3.1	3.75	0.808	0.116	0.161	181.7	179.8

Die Einwirkung verläuft somit anfangs ziemlich rasch, um allmählich sehr langsam weiter zu gehen, und der Gehalt an Schwefel bzw. Thio-glykolsäure in den Reaktionsprodukten wird nur unbedeutend größer. Offenbar liegt auch eine gewisse Gefahr einer Autoxydation der Produkte während des Verarbeitens vor, aber dieser Umstand wurde vorläufig außer Acht gelassen. — Bei einem Versuch mit der doppelten Menge Thio-glykolsäure ergaben 5 g desselben Crêpe wie oben nach 1 Monat 3.1 g regeneriertes Material und 3.8 g Reaktionsprodukt von der Zusammensetzung  $C_5H_8 \cdot 0.825HS \cdot CH_2 \cdot COOH + 0.064H + 0.096O$  und dem Äquiv.-Gew. 176.7, ber. 176.5.

Die Möglichkeit, eine Kautschuk-Probe durch wiederholte Behandlungen mit Thio-glykolsäure vollständig zu verbrauchen, wurde in einer besonderen Serie untersucht. Hierbei wurden die in der Tabelle 2 angegebenen, regenerierten Mengen des nach den verschiedenen Behandlungen, hier auch mit Alkohol gewaschenen Materials aufs neue je 2 Wochen mit den ebenfalls angeführten Mengen Thio-glykolsäure, Th, stehen gelassen, usw. wie gewöhnlich.

Tabelle 2.

Th	Reg.	Ausb.				Äquiv.-Gew.	
			t	h	o	gef.	ber.
5	3.8	2.4	0.7745	0.222	0.232	181.0	185.1
5	2.5	2.1	0.823	—0.131	0.147	177.4	177.5
5	1.4	1.9	0.877	—0.054	0.148	171.1	172.4
3	0.6	1.4	0.870	0.038	0.117	170.3	172.5
2	—	1.1	0.876	0.219	0.124	169.0	172.3

Die Probe konnte somit praktisch vollständig in Kautschuk-Thio-glykolsäure übergeführt werden, und eine Veränderung der Verhältnisse während der verschiedenen Behandlungen ist nicht zu konstatieren.

Bei Versuchen in der Hitze wurden u. a. 5 g Crêpe wiederholt wie oben, aber bei  $110^{\circ}$ , mit Thio-glykolsäure behandelt und dabei die in der Tabelle 3 zusammengestellten Resultate erhalten.

Tabelle 3.

Zeit in Stunden	Th. g	Reg. <sup>8)</sup> g	Ausb. g				Äquiv.-Gew.	
				t	h	o	gef.	ber.
16	5	5.4	0.5	0.563	—0.478	0.220	215.4	218.4
6	10	4.9	1.1	0.681	—0.193	0.189	192.4	196.2
12	5	3.4	2.0	0.650	—0.733	0.228	198.4	201.2
12	5	—	1.5	0.548	—0.296	0.151	217.5	220.0

Durch Arbeiten bei höherer Temperatur lässt sich also die Umsetzung zwar beschleunigen, aber gleichzeitig werden die Verhältnisse auffallend unregelmäßig, was u. a. auf dem Zusammenkleben der Kautschuk-Streifen und dem daraus folgenden Erschweren der Einwirkung der verschiedenen Reagenzien beruhen dürfte.

Bei Versuchen mit Eisessig als Lösungsmittel für die entstehende Thio-glykolsäure-Verbindung zeigte sich die Gegenwart der Essigsäure nicht vorteilhaft. Das Arbeiten mit Benzol-Lösungen kann aber angemessen sein, wenn man ein nur unvollständig mit der Thio-glykolsäure umgesetztes Produkt darstellen will; denn bei einem Versuch damit wurden z. B. aus 5 g Crêpe und 10 g Thio-glykolsäure in 100 ccm Benzol nach 2 Wochen 4.4 g eines mastiziertem Kautschuk ähnlichen Produktes erhalten, welches die Zusammensetzung  $C_6H_8$ , 0.260 HS.CH<sub>2</sub>.COOH — 0.479 H — 0.033 O und das Äquiv.-Gew. 336.0, ber. 350.0, zeigte.

Bei Versuchen mit mastizierten Proben wurden 2 Muster einer eben in der Fabrik angekommenen Crêpe-Sendung von Dr. Hagman je 10 und 25 Min. bei ca. 70° mastiziert und dann je 5 g von dem unbehandelten und von diesen beiden Proben mit den doppelten Mengen Thio-glykolsäure 1 Monat bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Die Mengen und Zusammensetzungen der dann aus den Gemischen gewonnenen Kautschuk-Thio-glykolsäuren gehen aus der Tabelle 4 hervor.

Tabelle 4.

Mast.-Zeit, Minuten	Ausb.				Äquiv.-Gew.	
	g	t	h	o	gef.	ber.
0	3.7	0.860	0.062	0.138	171.1	173.9
10	3.5	0.878	—0.206	0.089	169.1	171.1
25	3.5	0.873	—0.228	0.161	170.4	172.7

Mit Ausnahme der möglicherweise auch innerhalb der Versuchsfehler liegenden Differenzen in den H-Gehalten ist also kein Unterschied in dem Verhalten des mastizierten und des nicht vorbehandelten Kautschuks der Thio-glykolsäure gegenüber zu konstatieren. Bemerkenswert ist auch die Übereinstimmung zwischen diesen Versuchen und den im übrigen mit ihnen analogen, aber mit viel älterem Crêpe oben ausgeführten.

Bei Versuchen mit roher Balata wurden zuerst 5 g davon 1 Monat bei gewöhnlicher Temperatur mit 10 g Thio-glykolsäure behandelt. Das Gemisch wurde dann mit Natronlauge durchgeführt; die dabei erhaltene alkalische Lösung gab mit Salzsäure zuerst eine Emulsion und dann eine äußerst feinkörnige Fällung, welche erst nach 1-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade einigermaßen filtrierbar geworden war. Ihr Gewicht betrug

<sup>8)</sup> Das regenerierte Material wurde immer klebriger und schwieriger zu hantieren und sein Gewicht offenbar durch verschiedene Einschlüsse entstellt.

1.1 g; nach dem Umfallen wie gewöhnlich zeigte das Produkt die Zusammensetzung  $C_5H_8$ , 0.729 HS.CH<sub>2</sub>.COOH – 0.340 H + 0.362 O. Von dem ungelösten Material wurden 3.1 g aufs neue 1 Monat mit 8 g Thio-glykolsäure behandelt usw., wobei 2.4 g davon zurückgewonnen wurden, während 1.0 g eines Einwirkungsproduktes erhalten wurde, für welches ich die Zusammensetzung  $C_5H_8$ , 0.661 HS.CH<sub>2</sub>.COOH + 0.043 H + 0.217 O und das Äquiv.-Gew. 197.0, ber. 200.4, fand. — Bei erneuter Behandlung der noch ungelösten Streifen mit 5 g Thio-glykolsäure, aber jetzt 6 Stdn. im siedenden Wasserbade, blieben 1.4 g Balata bei der Behandlung mit Lauge ungelöst zurück, und die alkalische Lösung lieferte 1.0 g eines zum Schluß bernsteinfarbenen, nicht pulverisierbaren Stoffes, welcher die Zusammensetzung  $C_5H_8$ , 0.411 HS.CH<sub>2</sub>.COOH – 0.022 H + 0.141 O zeigte.

Mit vier als Guttapercha-Rohmasse, in Blockform und gehobelt, und Guttapercha rein, in Flocken und in Bändern, bezeichneten Proben wurden auch einige Versuche angestellt. Dabei wurden wie üblich je 5 g Guttapercha 1 Monat bei gewöhnlicher Temperatur mit 10 g Thio-glykolsäure behandelt, wonach mit Natronlauge blutrote Lösungen und ungelöste, mehr oder weniger zerfallene Ausgangsmaterialien erhalten wurden. Die ungelösten Massen wogen in luft-trockner Form einige Prozente mehr als vorher, und die Lösungen ergaben mit Salzsäure schwache Emulgierungen, in drei Fällen aber nur winzige Mengen von unfiltrierbaren Fällungen, während bei einem Versuch 0.2 g eines griess-artigen Pulvers ausgeschieden wurden.

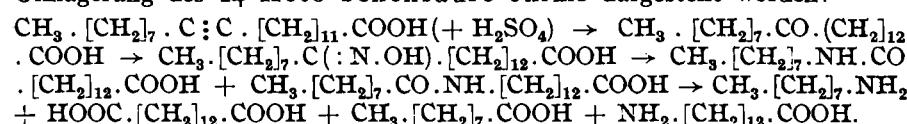
Stockholm, Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule, Juli 1932.

## 267. Adolf Müller und Paul Krauss: Über die 13-Amino-n-tridecansäure.

[Aus d. I. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 29. Juli 1932.)

Für die Konstitutions-Aufklärung von Einwirkungsprodukten des *p*-Toluol-sulfamids auf 1.13-Dibrom-n-tridecan<sup>1)</sup> benötigten wir die 13-Amino-n-tridecansäure, NH<sub>2</sub>.[CH<sub>2</sub>]<sub>12</sub>.COOH, als Vergleichspräparat. Dieselbe ist von Baruch<sup>2)</sup> aus Behenolsäure mit Hilfe der Beckmannschen Umlagerung des 14-Keto-behensäure-oxims dargestellt worden:



Durch geeignete Operationen lässt sich die Amino-säure von den Nebenprodukten (Pelargonsäure, *n*-Octylamin und *n*-Dodecan-1.12-dicarbonsäure) trennen. Andere Angaben über die 13-Amino-tridecansäure fehlen in der Literatur.

Während nach Baruch bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Behenolsäure (bzw. Stearolsäure<sup>3)</sup>) die 14-Keto-behensäure (bzw. 10-Keto-

<sup>1)</sup> A. Müller u. A. Sauerwald, Monatsh. Chem. 48, 523 [1927].

<sup>2)</sup> J. Baruch, B. 26, 1870 [1893], 27, 176 [1894].

<sup>3)</sup> J. Baruch, B. 27, 174 [1894].