Mitteilungen aus dem chemischen Institut der
Universität Kiel.

Über Kohlenwasserstoffe der Butadienreihe und über einige aus ihnen darstellbare künstliche Kautschukarten;

von *C. Harries*.

(Eingelaufen am 26. Juni 1911.)

I. Über Synthesen von Kohlenwasserstoffen der Butadienreihe.

Über Isopren oder β -Methylbutadien.

Geschichtliches.

Allgemein gilt Williams¹⁾ als der Entdecker des Isoprens. Er isolierte es aus den Produkten der trocknen Destillation des Kautschuks und wies ihm die Formel C_5H_8 zu. Möglicherweise hat aber Himly diesen Kohlenwasserstoff schon viel früher in Händen gehabt.

Bouchardat²⁾ machte zuerst die für die Folgezeit so wichtige Beobachtung, daß sich das Isopren unter gewissen Bedingungen zu Terpenen $C_{10}H_{16}$ und kautschukartigen Produkten polymerisieren lasse.

Tilden³⁾ stellte die Formel

als wahrscheinlich auf. Ferner zeigte er, daß beim Durchleiten von Terpentinöldämpfen durch rotglühende Eisenröhren ebenfalls Isopren entsteht. Auch er be-

¹⁾ Jahresber. der Chem. 1860, 494.

²⁾ Compt. rend. 80, 1446 (1875); 89, 1117 (1879). Bull. soc. chim. [2] 24, 108 (1875). Ber. d. d. chem. Ges. 8, 904 (1875). Jahresber. 1879, 577.

³⁾ Chem. News 46, 129 (1882). Chem. Soc. 45, 910 (1884). Jahresber. 1882, 906.

schäftigte sich eingehend mit der Überführung des Isoprens in künstlichen Kautschuk.

Gladziatzky¹⁾ erhielt aus dem Monochlorhydrat des Isoprens einen tertiären Alkohol

Ferner entdeckte er die Umlagerung des Isoprens zu unsymmetrischem Dimethylallen beim Erhitzen mit alkoholischer Salzsäure.

Im Jahre 1897 gelang es Ipatiew²⁾ die Konstitution aufzuklären. Gemeinsam mit Wittorf³⁾ stellte er fest, daß das Isopren aus Kautschuk Trimethyläthylen beigemischt enthält, was übrigens für das aus Terpentinöl hergestellte Produkt schon vorher Mokiewsky⁴⁾ wahrscheinlich gemacht hatte.

Ferner bewiesen Ipatiew und Wittorf, daß durch Addition von Bromwasserstoff an Isopren α -Dimethyltrimethyldibromid entsteht

welches bereits früher⁵⁾ durch Addition von Bromwasserstoff an das unsymmetrische Dimethylallylen dargestellt worden war. Bei der Behandlung mit alkoholischem Kali erhielt Ipatiew aus diesem Dibromid einen Kohlenwasserstoff, der mit unterchloriger Säure dasselbe bei 81° schmelzende Chlorhydrin lieferte, welches Mokiewsky früher aus Isopren bereitet hatte. Da nun Dimethylallen und Isopren dasselbe Dibromid mit Bromwasserstoffsäure ergeben, so blieb für die Konstitution des Isoprens nur die schon von Tilden aufgestellte Formel übrig.

¹⁾ Bull. soc. chim. [2] 47, 168 (1887). Jahresber. 1887, 700. Journ. russ. chem. Ges. 20, 1, 706 (1888). Zentralbl. 1889, 780.

²⁾ Journ. pr. Chem. [2] 55, 4 (1897).

³⁾ Journ. pr. Chem. 55, 1 (1897).

⁴⁾ Journ. russ. chem. Ges. 27, 516 (1895). Chem.-Ztg. 1895, 101.

⁵⁾ Vgl. hierzu Mokiewsky, Zentralbl. 1900, II, 331.

Noch im selben Jahre¹⁾ wie die Arbeit Ipatiew's erschien eine Notiz von W. Euler „Über eine Synthese und die Konstitution des Isoprens“, der bald eine ausführliche Abhandlung²⁾ folgte.

Die Eulersche Synthese benutzt im allgemeinen das von Ciamician und Magnaghi³⁾ schon beschriebene Verfahren, welches von Pyrrolidin aus zum Butadien (Erythren) geführt hatte. Das β -Methylpyrrolidin lieferte bei der erschöpfenden Methylierung analog Isopren. Hiermit war seine Konstitution endgültig festgestellt.

Von Isoprensynthesen in der neueren Zeit ist zunächst die von Blaise und Courtot⁴⁾ zu erwähnen. Sie erhielten aus α, α -Dimethyl- β, γ -dibrombuttersäure beim Destillieren α, α -Dimethyl- β -brom- γ -butyrolacton.

und aus diesem beim Erhitzen mit Chinolin Isopren. Dieser Weg scheint nur geringe Mengen des Kohlenwasserstoffes ergeben zu haben.

Im Jahre 1906 habe ich durch Anwendung der Grignardschen Reaktion aus Acrylester und Magnesiumjodmethyl in Propylätherlösung den schon bekannten Isoprenalkohol⁵⁾ und aus diesem durch Wasserabspaltung Isopren gewonnen. Da dasselbe aber keinen genauen Siedepunkt aufwies, wurde das Verfahren verlassen und auch bisher nicht publiziert.

Kritik der besprochenen Arbeiten.

Über die Ipatiew'sche Methode läßt sich folgendes sagen: Da hier von einer 1,3-Dibromverbindung ausgegangen wird, um einen $\Delta^{1,3}$ -doppelt ungesättigten

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 30, 1989 (1897).

²⁾ Journ. pr. Chem. 57, 131 (1898).

³⁾ Gazz. chim. 15, 485 (1895). Ber. d. d. chem. Ges. 18, 2080 (1885).

⁴⁾ Vgl. Bull. soc. chim. 35, 993 (1906).

⁵⁾ Mokiewsky, Zentralbl. 1900, II, 331.

Kohlenwasserstoff darzustellen, so muß man es als wahrscheinlich betrachten, daß die Abspaltung des Bromwasserstoffes nach zwei Seiten vor sich gehen wird, es wird nicht ausschließlich 2-Methylbutadien (1,3), sondern daneben auch 2-Methylbutadien (2,3) entstehen.

Es hat sich dies bei einer Nachprüfung der Ipatiewschen Methode tatsächlich erweisen lassen.

Die physikalischen Konstanten eines solchermaßen bereiteten Präparates zeigen nicht unerhebliche Differenzen mit den auf anderen eindeutigeren Wegen gewonnenen Kohlenwasserstoffen (siehe Tabelle).

Ganz dieselben Gesichtspunkte dürften auch für die Beurteilung der Reinheit des von Blaise und Courtot und des nach meinem Verfahren aus Acrylester nach Grignard erhaltenen Isoprens maßgebend sein, denn auch das Bromid bzw. der Alkohol

können bei der Bromwasserstoff- bzw. Wasserabspaltung neben Isopren Dimethylallen bilden.

Ein weiterer Nachteil der Ipatiewschen Methode ist der, daß sie sehr geringe Ausbeuten liefert. Wahrscheinlich hat deshalb Ipatiew selbst außer dem Siedepunkt keinerlei physikalische Konstanten bestimmt.

Das Eulersche Isopren ist jedenfalls rein gewesen, da sich die auf dem Wege der erschöpfenden Methylierung erhaltenen ungesättigten Kohlenwasserstoffe durch besondere Reinheit auszeichnen. Die Methode ist aber außerordentlich umständlich, denn schon zu dem als Ausgangsmaterial verwendeten β -Methylpyrrolidin gelangte Euler auf einem sehr langwierigen Wege. Auch erhielt er Isopren in so minimaler Ausbeute, daß keine physikalischen Konstanten bestimmt werden konnten.

Um mein Ziel zu erreichen, war es deshalb von Wichtigkeit, zunächst einmal wirklich reines Isopren in einer Menge zu gewinnen, die es ermöglichte, seine physikalischen Konstanten genau festzulegen, um ein Vergleichsobjekt für neu auszuarbeitende Methoden zu besitzen.

Zu diesem Zweck stellte ich mir die Aufgabe, ein 2-Methyl-1,4-dihydroxybutan bzw. 2-Methyl-1,4-dibrombutan

darzustellen und aus diesem Wasser bzw. Bromwasserstoff abzuspalten. Aus derartig konstituierten Produkten müßte sich am ehesten ein einheitliches Isopren gewinnen lassen, da hier eine Bildung von Dimethylallen in erster Phase ausgeschlossen war.

Schon Euler¹⁾ hat in seiner Arbeit „Über Synthese der β -Methylpentamethylendi- und -mono-carbonsäure“ das Pentamethylenglykol und das zugehörige Bromid beschrieben, indessen nur wenig reine Präparate in den Händen gehabt. Er ging von dem Nitril der Brenzweinsäure aus, welches er mit Natrium und Alkohol zum β -Methyltetramethylendiamin reduzierte. Aus dem Diamin erhielt er mit salpetriger Säure²⁾ in geringer Ausbeute das Glykol neben zwei ungesättigten Alkoholen und Spuren von Isopren.

Aussichtsreicher erschien es zur Verwirklichung meines Vorhabens, das Verfahren von Bouveault und

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2952 (1895).

²⁾ Gustavson, Ber. d. d. chem. Ges. 25, Ref. 912 (1892).

Blanc¹⁾ anzuwenden, welche aus dem Dicarbonsäure-ester durch Reduktion mit Natrium und Alkohol die entsprechenden Glykole erhielten. Auf diesem Wege bereitete ich aus Brenzweinsäurediäthylester das β -Methyltetramethylenglykol und durch Umsetzung mit Bromwasserstoff das Dibromid. Mit der weiteren Untersuchung dieses Teiles der Arbeit betraute ich Herrn Karl Neresheimer²⁾, der feststellte, daß man mit Chinolin aus dem Dibromid ein Isopren in geringer Ausbeute erhalten kann, welches nach den physikalischen Eigenschaften aber bereits durch Dimethylallen, wenn auch noch nicht in starkem Maße, verunreinigt ist. Viel besser läßt sich aus dem Dibromid Isopren gewinnen, wenn man dasselbe mit Trimethylamin umsetzt, das sich fast quantitativ bildende bis-quaternäre Ammoniumbromid mit Silberoxyd in die Ammoniumbase überführt und diese trocken destilliert. Hierbei wird reines Isopren in guter Ausbeute erhalten.

Für das Isopren, das als eine der einfachsten Verbindungen mit konjugierter Doppelbindung auch in optischer Beziehung besonderes Interesse beansprucht, wurden außer der Molekularrefraktion und -dispersion noch die Σ -Werte berechnet, womit nach dem Vorschlag von Auwers und Eisenlohr³⁾ der hundertfache Wert des spezifischen Brechungsvermögens bezeichnet wird. Bezüglich der Größe der Exaltationen, die durch bestimmte Konjugationen hervorgerufen werden, gelang es den genannten Forschern, eine Gesetzmäßigkeit aufzufinden, die besagt, daß ganz allgemein der Zutritt von Seitenketten an die zentralen Kohlenstoffatome eines konjugierten Systems dessen optische Wirksamkeit herabsetzt. Für Isopren, das ein einfach gestörtes System aufweist, lagen für die Berechnung der Dispersion bisher

¹⁾ Bull. soc. chim. **31**, 669, 1203 (1904); **33**, 879 (1905).

²⁾ Vgl. Inaug.-Diss., Kiel 1911.

³⁾ Journ. pr. Chem. **82**, 65 (1910). Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 806 (1910).

noch keine Angaben vor, bei unserem reinen Präparat ergab sich in voller Übereinstimmung mit Auwers für $\Sigma\gamma - \Sigma\alpha$ eine Exaltation von 41,3 Proz.

In der Tabelle S. 167 ist eine Übersicht der von den verschiedenen Autoren angegebenen physikalischen Konstanten und der von uns neu gefundenen angegeben.

Technische Verfahren zur Darstellung von Isopren.

Die bisher erörterten Verfahren sind mehr oder weniger kostspielig und deshalb technisch unausführbar. Bei der hohen Bedeutung, die das Isopren als Ausgangsmaterial für die Bereitung von künstlichem Kautschuk besitzt, kam es darauf an Methoden zu finden, welche eine technische Verwertung günstig erscheinen ließen. Wenn man sich aber mit einem solchen großen technischen Problem, wie es die künstliche Darstellung von Kautschuk ist, näher beschäftigen will, so muß man von vornherein darauf bedacht sein Ausgangsmaterialien zu wählen, die äußerst wohlfeil und in hinreichender Menge jederzeit vorhanden sind. Hier kommen eine ganze Reihe von Quellen unter den Rohstoffen in Betracht.

Den Steinkohlenteer als Ausgangsmaterial hat Dr. Fritz Hofmann (Elberfelder Farbenfabriken) zur technischen Darstellung des Isoprens benutzt. Das von ihm ausgearbeitete Verfahren ist durch die Patentliteratur¹⁾ im Jahre 1910 allmählich bekannt geworden. Er geht vom p-Kresol aus, reduziert dies nach Sabatier und oxydiert das Reduktionsprodukt zur β -Methyladipinsäure. Das Diamid derselben geht mit unterchloriger Säure in das β -Methyltetramethylendiamin und letzteres bei der erschöpfenden Methylierung in sehr reines Isopren über. Ich habe dies Verfahren nachgearbeitet und gefunden, daß es gut geht, indessen stellen sich bei der Durchführung in einem Unterrichtslaboratorium, welches nicht die Hilfsmittel der Groß-

¹⁾ D. Patentanm. 28390, IV, 39.

industrie besitzt, allerlei Schwierigkeiten entgegen. Ich erhielt durch die Güte der Elberfelder Farbenfabriken etwa 150 g von diesem Präparat und konnte es mit dem nach der Methode von Neresheimer bereiteten Produkt vergleichen; wie nicht anders zu erwarten war, besitzt es genau dieselben physikalischen Konstanten wie letzteres. Es ist sehr wichtig, für die Gewinnung von Kautschuk ein möglichst reines Isopren anzuwenden, deshalb halte ich das Elberfelder Verfahren für ausgezeichnet.

Ich ging bei meinen Versuchen für eine technische Darstellung des Isoprens von dem Wunsche aus, den Alkohol bzw. die Stärke als Ausgangsmaterial zu verwenden. Denn man muß immer das Ziel im Auge behalten, die von der Landwirtschaft produzierten Rohstoffe für die technische Erzeugung des Kautschuks zu benutzen.¹⁾

Alkohol kann man über die Essigsäure in Aceton, dieses mit Bromäthyl nach Grignard in tertiären Amylalkohol umwandeln, aus welchem Wasser abgespalten und Trimethyläthylen gewonnen wird. Es war noch eine Methode auszuarbeiten, das Trimethyläthylen in Isopren überzuführen. Nach Ipatiew²⁾ erhält man aus Trimethyläthylen dibromid mit alkoholischem Kali Trimethylallen, aus welchem bei der Behandlung mit Bromwasserstoff das Dibromid $(\text{CH}_3)_2\text{CBrCH}_2\cdot\text{CH}_2\text{Br}$ entsteht. Aus diesem kann man dann mit alkoholischem Kali Isopren in geringer Ausbeute erzeugen. Nach vielen Bemühungen gelang es, eine Methode ausfindig zu machen, welche einmal das verlustreiche Arbeiten mit alkoholischem Kali vermeidet und zweitens die eine der beiden Reaktionsphasen von Ipatiew überspringt.

Es zeigte sich, daß, wenn man Trimethyläthylen dibromid oder andere Halogenderivate des Isopentans auf Natronkalk tropfen läßt, der vorher zweckmäßig mit Kohlendioxyd abgesättigt und auf etwa 600° erhitzt

¹⁾ Vortrag, gehalten auf der Generalversammlung des Vereins deutscher Chemiker. Danzig 1907. Zeitschr. f. angew. Chem. 20, 1265 (1907).

²⁾ a. a. O.

wurde, ein Kohlenwasserstoff in guter Ausbeute erzeugt wird, der, nach den physikalischen Konstanten zu urteilen, mehr Isopren als der von Ipatiew enthält. Bei niedriger Temperatur bilden sich bei diesem Verfahren vorwiegend ungesättigte Monohalogenide, die ihrerseits bei höherer Temperatur außerordentlich beständig sind.

Es scheint sich hier also ein Prozeß abzuspielen, der außer von der Temperatur auch von der porösen Beschaffenheit des gekörnten Natronkalks abhängig ist. Der letztere entzieht außerdem die entstehende Halogenwasserstoffsäure *in statu nascendi* dem Reaktionsgleichgewicht. Gute Ausbeuten an Isopren erhält man nur, wenn es gelingt, beide Bromatome gleichzeitig als Bromwasserstoff abzuspalten.

Die Methode kann auch zur Gewinnung von homologen Kohlenwasserstoffen aus Dihalogeniden, z. B. des Butadiens aus Butylendibromid, angewendet werden.

Auch mit der Überführung des Terpentins in Isopren habe ich mich eingehend beschäftigt, denn es würde, wenn eine hinreichend wohlfeile Methode für diese Umwandlung aufgefunden werden könnte, nach meiner Meinung jedenfalls für einen Teil des Bedarfs an künstlichen Kautschuk in Frage kommen.

Das vorerwähnte, von Tilden entdeckte Verfahren ist nun sehr mangelhaft und liefert nur geringe Mengen reines Isopren. Es zeigte sich, daß man die Tildensche Methode modifizieren kann, wenn man statt des glühenden Eisenrohrs eine glühende Platinspirale benutzt und den Apparat so einrichtet, daß die unangegriffenen Terpentindämpfe durch einen geeigneten Kühler kondensiert und zu der erhitzten Flüssigkeit zurückgeführt werden, während das Isopren durch den Kühler entweicht und gesondert aufgefangen wird.

Nach dieser Methode, die besonders beim Dipenten bzw. Limonen gut geht, habe ich mir, ohne daß der Apparat besonderer Aufsicht bedurfte, den größten Teil des für meine später beschriebenen Versuche benötigten

Isoprens bereitet. Das Isopren aus Limonen ist fast so rein wie das nach dem Neresheimerschen und Elberfelder Verfahren dargestellte. Durch Zufall erfuhr ich, daß einige Zeit vor mir ein auf demselben Prinzip beruhendes Verfahren durch meinen früheren Mitarbeiter Dr. Kurt Gottlob in Prag zum Patent angemeldet worden war. Wir haben uns deshalb zur Publikation vereinigt und lassen dieselbe gesondert erfolgen.¹⁾

Um die Darstellung des Isoprens aus Acetylen habe ich mich, wie früher erwähnt²⁾, ebenfalls bemüht, jedoch ohne Erfolg.

Die katalytische Oxydation der Isopentanfraktion aus Petroleum scheint von anderer Seite aufgenommen worden zu sein, wie ich aber an einem mir freundlichst zur Verfügung gestellten Präparat ersehen konnte, ist dieses Produkt technisch noch nicht verwendungsfähig.

Es sind noch eine ganze Reihe anderer Verfahren zur Darstellung von Isopren in der letzten Zeit durch die Patentliteratur bekannt geworden, doch will ich auf diese hier nicht weiter eingehen.

Von Interesse erscheint mir aber eine Beobachtung der Chemiker der Badischen Anilin- und Sodafabrik, welche gefunden haben³⁾, daß sich Isopren, bzw. seine Homologen mit schwefliger Säure zu weißen, festen Verbindungen zusammenschließen, aus denen man durch einfaches Erhitzen die Kohlenwasserstoffe regenerieren kann. Die Reaktion geht beim Isopren überraschend glatt und man könnte vielleicht darauf eine Wertbestimmung desselben gründen. Die Regenerierung des Kohlenwasserstoffs aus der festen weißen Verbindung machte mir aber Schwierigkeiten. Ich konnte das Isopren nicht quantitativ wieder erhalten. Nach den optischen Eigenschaften zu urteilen, ist es aber ganz rein.

¹⁾ Folgende Abhandlung.

²⁾ Vortrag, gehalten in Wien vor dem österr. Ingenieur- und Architekten-Verein d. 12. März 1910. Gummizeitung **24**, 25 (1910).

³⁾ D. R.-P. Nr. 59 862, Kl. IV. 12.

**Tabellarische Übersicht der Konstanten des Isoprens
nach verschiedenen Autoren.**

Isopren nach:	Siedep.	Dichte	n_D	MR_d	$MD_{\gamma-a}$	Temp. b. d. Best.
Ipatiew ¹⁾	32—33°	0,6742	1,40777	24,87	1,12	18°
Euler	33—39°					
Tilden ²⁾ aus Terpentin	34—35°	0,6766	1,4079	24,84	—	18°
Tilden ²⁾ aus Kautschuk	34—35°	0,6709	1,4041	24,84	—	18°
Blaise u. Courtot	36°	—	—	—	—	—
Harries Neresheimer Methode I	30—37°	0,678	1,41271	25,02	1,20	19°
desgl. Methode II	36—37°	0,6804	1,42267	25,45	1,33	21°
Harries Gottlob aus Terpentin u. Dipenten	35,5—36°	0,6815	1,42117	25,33	1,25	$\frac{18,5^\circ}{4^\circ}$

2. Über das β -Methyltetramethylenglykol und seine Überführung in Isopren von Karl Neresheimer.³⁾

Methyltetramethylenglykol,

In einen großen, mit langem, aufsteigendem Kühler versehenen Kolben bringt man 80—100 g blankes Natrium in groben Stücken und läßt dazu allmählich eine Auf-

¹⁾ Die Brechungsindices und die Dichte wurden von mir an einem nach Ipatiew's Vorschritt hergestellten Präparat bestimmt.

²⁾ J. H. Gladstone, Chem. Soc. **49**, 619 (1886). Auwers u. Eisenlohr, Journ. prakt. Chem. **82**, 74 (1910).

³⁾ Vgl. Inaug.-Diss. Kiel 1911.

lösung von 50 g Brenzweinsäurediäthylester in 200 g absolutem Alkohol fließen. Das Natrium schmilzt alsbald zu einer großen Kugel zusammen, die man durch kräftiges Umschütteln zerteilt. Alsbald beginnt es jedoch sich mit festen weißen Krusten zu überziehen, die den Fortgang der Reaktion erheblich stören und durch häufiges Umschütteln entfernt werden müssen. Nach G. Blanc¹⁾ bestehen diese Krusten vielleicht aus dem Natriumsalz des Orthoesters

Sobald die Reaktion träger zu werden beginnt, bringt man den Kolben in ein kochendes Salzwasserbad und setzt im Verlauf von 1—2 Stunden noch etwa $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{3}$ Liter absoluten Alkohol zu bis zur vollständigen Auflösung des Natriums. Hierauf wird die Hauptmenge des Alkohols aus einem Ölbad von 130—135° abdestilliert, bis nur mehr geringe Mengen übergehen. Dann läßt man erkalten und setzt zu dem fast trocknen Kuchen von Natriumäthylat vorsichtig Wasser, hierzu sind ungefähr 250—300 ccm erforderlich, worauf man den Kolben am besten über Nacht stehen läßt, da die Auflösung sehr langsam vor sich geht.

Hierauf bringt man die klare Lösung in ein starkwandiges Becherglas und leitet einen kräftigen Strom Kohlensäure durch, bis möglichst alles Natrium als Carbonat abgeschieden ist, was mindestens 6 Stunden in Anspruch nimmt. Nun wird das Carbonat abgesaugt und noch wiederholt mit absolutem Alkohol, dem ein wenig Äther zugesetzt wird, ausgezogen, am besten durch Verreiben in einer großen Reibschale. Das Filtrat und die Waschflüssigkeit werden im Vakuum bei 80° Badtemperatur eingedampft, wobei sich abermals beträchtliche Mengen Carbonat abscheiden. Diese werden von neuem mit absolutem Alkohol und wenig Äther wiederholt extrahiert, die vereinigten Filtrate im Vakuum eingedampft und der Rückstand aus dem Ölbad destilliert.

¹⁾ Bull. soc. chim. 33, 882 (1905).

Das Glykol geht bei 13 mm Druck von 120—134° über; bei nochmaligem Fraktionieren zeigt die Hauptfraktion den Siedep. 124—125°. Die Ausbeute ist wechselnd, beträgt aber im Durchschnitt 10 g. Es ist eine farblose Flüssigkeit von glycerinartiger Konsistenz und charakteristischem Geruch. Mit Wasser und Alkohol ist es leicht mischbar, in Äther schwer löslich.

0,1532 g gaben 0,3243 CO₂ und 0,1599 H₂O.

	Ber. für C ₅ H ₁₂ O ₂	Gef.
C	57,64	57,73
H	11,62	11,67

Molekular-Refraktion und -Dispersion.

$$d_{18^{\circ}}^{18^{\circ}} = 0,9954.^1)$$

$$n_D 18^{\circ} = 1,45173; \quad n_a 18^{\circ} = 1,44925; \quad n_{\gamma} 18^{\circ} = 1,46107.$$

	Ber.	Gef.
Molrefraktion: M _D	28,16	28,20
Moldispersion: M _γ - M _α	0,665	0,656

Diacetat.

2 g Glykol werden mit 8 g frisch destilliertem Essigsäureanhydrid 4 Stunden am Rückflußkühler gekocht und das Reaktionsprodukt hierauf unter vermindertem Druck fraktioniert. Das Diacetat geht unter 17 mm Druck bei 116—117° über und stellt eine wasserklare, leicht bewegliche, angenehm senfähnlich riechende Flüssigkeit dar. Die Ausbeute beträgt etwa 3 g.

0,1377 g gaben 0,2896 CO₂ und 0,1060 H₂O.

	Ber. für C ₉ H ₁₆ O ₄	Gef.
C	57,42	57,36
H	8,57	8,61

Molekular-Refraktion und -Dispersion.

$$d_{20^{\circ}}^{20^{\circ}} = 1,0434.$$

$$n_D 20^{\circ} = 1,42717; \quad n_a 20^{\circ} = 1,42509; \quad n_{\gamma} 20^{\circ} = 1,43658.$$

	Ber.	Gef.
Molrefraktion: M _D	47,3	46,3
Moldispersion: M _γ - M _α	1,12	1,08

¹⁾ Vgl. Ipatiew, Journ. pr. Chem. (2) 55, 4 (1897).

β-Methyltetramethylenoxyd,

Zur Darstellung des Oxyds werden 10 g Glykol mit 30 g 60 prozentiger Schwefelsäure eine Stunde im Einschmelzrohr auf 100° erhitzt, der Röhreninhalt mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und nun etwa $\frac{1}{10}$ dieser Masse abdestilliert. Das Destillat, das sich in zwei Schichten teilt, wird mit Kaliumcarbonat gesättigt, wobei sich das Oxyd vollständig als leichtes Öl an der Oberfläche abscheidet. Es wird abgehoben, getrocknet und über Natrium fraktioniert. Die Ausbeute beträgt 4—5 g. Der Siedepunkt bei gewöhnlichem Druck liegt bei 86—87°. Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehm, stark ätherischem Geruch, die mit Alkohol und Äther mischbar und in Wasser reichlich löslich ist.

0,1679 g gaben 0,4278 CO₂ und 0,1766 H₂O.

	Ber. für C ₅ H ₁₀ O	Gef.
C	69,77	69,49
H	11,71	11,77

Molekular-Refraktion und -Dispersion.

$$d_{20}^{20} = 0,8643.$$

$$n_D 20^\circ = 1,41122; \quad n_\alpha 20^\circ = 1,40905; \quad n_\gamma 20^\circ = 1,41979.$$

	Ber.	Gef.
Molrefraktion: M _D	24,70	24,74
Moldispersion: M _γ — M _α	0,567	0,577

Sym. Diphenyldiurethan des β-Methyltetramethylenglykols,

0,5 g reines Glykol wurden mit einer absolut ätherischen Lösung von 1,2 g Phenylisocyanat versetzt und gut verschlossen in der Kälte stehen gelassen. Zunächst scheidet sich ein wenig Diphenylharnstoff in schön ausgebildeten Krystallen ab, wovon man nach etwa 24 Stunden vorsichtig abgießt. Die auf die Hälfte eingegangte

Lösung wird noch einige Tage sich selbst überlassen; dabei krystallisiert das Diphenyldiurethan in körnigen, farblosen Gebilden aus. Die Ausbeute beträgt 0,6 g.

Der Körper läßt sich bequem aus höher siedendem Ligroin (Siedep. 70—100°) umkrystallisieren, wobei er in schönen, glänzenden Blättchen erhalten wird, die bei 97° schmelzen. Er ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, schwer in kaltem Ligroin, unlöslich in Wasser.

I. 0,1301 g gaben 0,3185 CO₂ und 0,0765 H₂O.

II. 0,1577 g „ 12,0 ccm Stickgas bei 19° u. 751 mm Druck.

	Ber. für	Gef.	
	C ₁₉ H ₂₂ O ₄ N ₂	I	II
C	66,63	66,77	—
H	6,48	6,57	—
N	8,19	—	8,64

Tetraphenyldiurethan des β-Methyltetramethylglykols,

0,5 g Glykol werden mit 2,3 g Diphenylharnstoffchlorid¹⁾ und 2,1 g Pyridin 2¹/₂ Stunden im siedenden Wasserbad erwärmt. Die Masse färbt sich alsbald dunkel rotbraun und erstarrt beim Erkalten. Hierauf werden die flüchtigen Bestandteile mit Wasserdampf abgeblasen, der Rückstand mit kaltem Wasser gewaschen und aus wenig Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute betrug 0,9 g. Aus Ligroin vom Siedep. 70—100° krystallisiert der Körper in farblosen, verwachsenen Prismen vom Schmelzp. 102°. Er ist in Alkohol und Benzol leicht, in Äther und Petroläther schwer, in Wasser nicht löslich.

I. 0,1243 g gaben 0,3452 CO₂ und 0,0716 H₂O.

II. 0,1218 g „ 6,6 ccm Stickgas bei 18° und 755 mm Druck.

	Ber. für	Gef.	
	C ₃₁ H ₃₀ O ₄ N ₂	I	II
C	75,27	75,76	—
H	6,12	6,44	—
N	5,67	—	6,21

¹⁾ Nach H. Erdmann, Journ. prakt. Chem. 56, 8 (1897).

β-Methyltetramethylenbromid,

Je 10 g Glykol werden mit dem dreifachen Volumen rauchender (60 prozentiger) Bromwasserstoffsäure 3 Stunden lang im Einschlußrohr auf 100° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres findet man die dunkelgefärbte Flüssigkeit schon in zwei Schichten getrennt. Man übersättigt hierauf mit Pottaschelösung und äthert wiederholt aus. Nachdem der größte Teil des Äthers abgedampft ist, wird kurze Zeit mit geglühtem Kaliumcarbonat getrocknet und im Vakuum fraktioniert. Das Dibromid geht bei 12 mm Druck zwischen 85 und 90° über. Nach nochmaligem Trocknen wird der Siedepunkt bei 84—86° unter 11 mm Druck gefunden. Das Dibromid ist eine schwere, farblose Flüssigkeit von süßlichem, nicht unangenehmem Geruch, doch zersetzt es sich, besonders am Licht, langsam unter Entwicklung von Bromwasserstoff. Die Ausbeute beträgt 19 g.

I. 0,2639 g gaben 0,2586 CO₂ und 0,1040 H₂O.

II. 0,1766 g „ 0,2897 AgBr.

	Ber. für C ₅ H ₁₀ Br ₂	Gef.	
		I	II
C	26,09	26,72	—
H	4,38	4,41	—
Br	69,53	—	69,81

Molekular-Refraktion und -Dispersion.

$$d_{17^0}^{17^0} = 1,6986.$$

$$n_D 17^0 = 1,51217; \quad n_a 17^0 = 1,50918; \quad n_\gamma 17^0 = 1,52722.$$

	Ber.	Gef.
Molrefraktion: M _D	40,87	40,64
Moldispersion: M _γ - M _a	1,25	1,19

Darstellung des Isoprens.*I. Methode.*

40 g Bromid und 150 g Chinolin werden zusammen erhitzt, wobei etwa 2 ccm einer leicht beweglichen Flüssigkeit überdestillieren, die stark nach Zersetzungs-

produkten des Chinolins riechen. Da das Destillat außerdem noch halogenhaltig ist, so wird nochmals über wenig Chinolin destilliert, hierauf zur Entfernung der basischen Bestandteile mit verdünnter Schwefelsäure ausgeschüttelt und endlich über Chlorcalcium fraktioniert. Das Isopren geht zwischen 30° und 37° über und zeigt nun den typischen Geruch.

Molekular-Refraktion und -Dispersion.

$$d_{19^0}^{19^0} = 0,678.$$

$$n_D 19^0 = 1,41271; n_a 19^0 = 1,40855; n_\gamma 19^0 = 1,43127.$$

	Ber.	Gef.
Molrefraktion: M_D	24,33	25,02
Moldispersion: $M_\gamma - M_a$	0,94	1,20
$\Sigma_D^1)$	35,74	36,82

$$E \Sigma_D = +1,08$$

	Ber.	Gef.
$\Sigma_\gamma - a$	1,39	1,77

$$E \Sigma_\gamma - a = +0,38 (= 27,4 \text{ Proz.})$$

II. Methode.

Je 15 g Methyltetramethylen dibromid werden mit 25 g einer 33 prozentigen absolut alkoholischen Lösung von Trimethylamin 3 Stunden im Einschlußrohr auf 100° erhitzt. Nach dem vorsichtigen Eindampfen im Vakuum hinterbleibt das bis-quaternäre Bromid als gelbliche, schwere, äußerst zähflüssige Masse. Es ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Methylalkohol, unlöslich in Äther, Ligroin und Benzol. Da es auf keine Weise zur Krystallisation zu bringen war, so wurde auf seine weitere Reinigung sowie auf eine Analyse verzichtet.

Die ganze Masse wird nun in Wasser gelöst und mit der doppelten berechneten Menge feuchten Silberoxyds versetzt. Die momentan eintretende Umsetzung kann

¹⁾ Erklärung siehe Einleitung; die Σ -Werte sind bezogen auf die Dichte $d_{19^0}^{19^0} = 0,677$.

durch häufiges, kräftiges Umschütteln vervollständigt werden. Hierauf wird vom gebildeten Bromsilber und überschüssigen Silberoxyd abfiltriert, die stark alkalisch reagierende Flüssigkeit im Vakuum eingedampft, wobei die bis-quaternäre Base als dickflüssiger Sirup zurückbleibt, der mitunter durch äußerst fein verteiltes Silberoxyd oder Bromsilber bläulich grau gefärbt ist. Das Eindampfen wird unterbrochen, sobald sich die ersten Anzeichen einer Zersetzung bemerkbar machen, und jetzt nach Anbringung geeigneter Vorlagen unter Atmosphärendruck weiter erhitzt. Die Masse destilliert unter starkem Schäumen bei etwa 100° bis auf einen ganz geringen Rest über.¹⁾

Die Dämpfe werden zunächst durch einen kurzen, über das Ansatzrohr des Fraktionierkolbens gezogenen Kühler größtenteils kondensiert und gelangen von hier aus in einen zweiten, nicht gekühlten Fraktionierkolben, der das Wasser und darin gelöst die Hauptmenge des Trimethylamins aufnimmt, während das flüchtige, in Wasser unlösliche Isopren erst in der nächsten, mit Kältemischung gekühlten Vorlage verdichtet wird.

Nach Beendigung der Destillation erwärmt man die erste Vorlage durch ein untergestelltes Wasserbad noch kurze Zeit auf 50° , um etwa schon hier zurückgehaltenes Isopren in die zweite Vorlage überzutreiben, und schüttelt hierauf deren Inhalt zur Entfernung des Trimethylamins mit stark gekühlter, verdünnter Schwefelsäure durch. Das Isopren wird hierauf wiederholt sorgfältig aus dem Wasserbad über Natrium rektifiziert, wobei der Hauptteil bei $36\text{--}37^{\circ}$ übergeht, der Rückstand siedet bei 40° . Die Ausbeute beträgt über 50 Proz.

Die unmittelbar anschließend vorgenommene optische Untersuchung ergibt folgende Werte:

$$\begin{array}{ll} i_D 21^{\circ} = 51^{\circ} 10'; & n_D 21^{\circ} = 1,42267; \\ i_{\alpha} 21^{\circ} = 51^{\circ}; & n_{\alpha} 21^{\circ} = 1,41807; \end{array}$$

¹⁾ Vgl. Elberfelder Farbenfabriken D. R. P. 231806 Kl. XII

$$i_{\gamma} 21^{\circ} = 52^{\circ} 5'; \quad n_{\gamma} 21^{\circ} = 1,44340;$$

$$d \frac{21^{\circ}}{21^{\circ}} = 0,6804; \quad d \frac{21^{\circ}}{4^{\circ}} = 0,6793$$

	Ber.	Gef.
M_D	24,33	25,45
$M_{\gamma} - M_a$	0,94	1,33
Σ_D	35,74	37,46

$$E \Sigma_D = + 1,72 (= 4,8 \text{ Proz.}).$$

	Ber.	Gef.
$\Sigma_{\gamma} - a$	1,386	1,958

$$E \Sigma_{\gamma} - a = + 0,572 (= 41,3 \text{ Proz.}).$$

3. Über die Überführung der Isopentandihalogenide in Isopren.

Das für diese Versuche notwendige Trimethyläthylen wurde nach der Grignardschen Methode aus Aceton und Bromäthyl bereitet. Man erhält etwa 80 Proz. Ausbeute an Carbinol, hierbei ist nur zu beachten, daß das letztere mit Ätherdämpfen flüchtig ist, man benutzt infolgedessen zweckmäßig zur Trennung eine Kolonne. Das Carbinol geht leicht beim Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure ($1/2$ Mol.) oder Schwefelsäure in Amylen über, vom Siedep. 35° unter Atmosphärendruck. Die Ausbeute beträgt über 70 Proz.

Zur Bromierung werden 200 g Amylen im gleichen Volum Eisessig mit 450 g Brom in derselben Menge Eisessig langsam unter Kühlung versetzt, das Bromid läßt sich darauf durch Wasser abscheiden und abheben. Nach dem Trocknen siedet es konstant bei 70° unter 30 mm Druck. Man erhält etwa 430 g reines Präparat aus 620 g Rohprodukt. Für die technische Darstellung könnte man sofort das Rohprodukt zur weiteren Verarbeitung verwenden, ich zog es vor, das Bromid vorher zu destillieren, weil man nachher ein reineres Isopren erhält.

Nachdem sich durch eine zufällige Beobachtung ergeben hatte, daß durch hoch erhitzten Natronkalk unter

Umständen aus Isopentandihalogeniden sich Isopren zu bilden vermag, wurde vermittelst eines elektrisch geheizten Röhrenofens genau ermittelt, daß die günstigste Temperatur hierfür bei 600° liegt. Später wurde dann gefunden, daß man dem Dihalogenid etwas wasserfreie Oxalsäure zusetzen muß, um die Ausbeuten an Isopren zu verbessern. Die Weiterentwicklung dieser Beobachtung führte schließlich dazu, den Natronkalk mit Kohlendioxyd abzusättigen. Man kann natürlich auch Calciumcarbonat oder ähnliche Stoffe benutzen, doch hat sich gerade in der eigentümlichen porösen Beschaffenheit des Natronkalkes eine besonders günstige Wirkung ergeben. Ein Übelstand beruht darin, daß sich beim Zusammentreffen der Halogenkörper mit dem Natronkalk allmählich große Mengen von Halogencalcium bilden, wodurch Verstopfungen des Apparates eintreten. Durch die Einrichtung des abgebildeten Apparates (Fig. 1) haben wir demselben abgeholfen.

Derselbe besteht aus einer Destillierblase von etwa 1 Liter Inhalt, aus Eisen oder Messing gefertigt, und ist mit einer gut schließenden, verschraubbaren Haube versehen. Von oben wird durch das Absiederrohr *C* vermittelst eines geeigneten Pfropfens *e* ein weites Metallrohr *b* bis einige Zentimeter von dem Boden der Blase eingeführt und in dieses wieder ebenso ein enges gläsernes Rohr *d* gesteckt. Durch dieses läßt man mittelst eines Tropftrichters *f* das Halogenid eintropfen. In die Blase selbst wird der Natronkalk, nachdem er durch längeres Erhitzen wohl getrocknet und durch gleichzeitiges Einleiten von Kohlensäure möglichst vollständig damit abgesättigt ist, in einer Schicht auf den Boden gefüllt, darüber kommt ein rundgeschnittenes grobes Eisendrahtnetz *a* und auf dieses werden senkrecht zwei rundgebogene ebensolche Eisendrahtnetze *a*₁ und *a*₂ in einer Entfernung von etwa 6—7 mm voneinander gestellt. Die Anordnung erhellt aus der Abbildung in Fig. 2, in welcher man sie auf den Boden des Gefäßes projiziert sieht.

Um diese Drahtnetze herum wird der Natronkalk weiter eingefüllt, so daß zwischen den Drahtnetzen α_1 und α_2 eine Gasse bleibt. Sodann wird die Blase geschlossen, gut gedichtet und mit einem Zehnbrenner, welcher etwa 600° ergibt, erhitzt. Darauf läßt man das Amylendibromid nicht zu schnell eintropfen, die ab-

Fig. 1.

Fig. 2.

ziehenden weißen Dämpfe werden erst durch einen Schlangenkühler geleitet und in einer mit Kältemischung gekühlten Vorlage kondensiert. Man kann diesen Versuch natürlich in viel größeren Dimensionen ausführen, muß dann aber dafür sorgen, daß die Temperatur im Innern der Blase 600° beträgt. Man erhielt bei Anwendung von 200 g Amylenbromid und 300 g Natronkalk 36—40 g Isopren-haltigen Kohlenwasserstoff vom Siede-

punkt 32—37°, d. h. etwa 60—75 Proz. Ausbeute. Der Brechungswinkel beträgt bei 19° 52' 40—50', Isopren Ipatiew hat bei 28° 53' 40', natürliches Isopren aus Kautschuk bei 18,5° 53' 45', reines Isopren bei 18,5° 51' 5'. Der Geruch ist sehr ähnlich wie derjenige des reinen Kohlenwasserstoffes, angenehm süßlich.

Leitet man Trimethyläthylenbromid über Natronkalk, der nicht mit Kohlendioxyd abgesättigt wurde, beläßt sonst aber die gleichen Bedingungen, so erhält man ein nicht so reines Isopren, welches wahrscheinlich Trimethyläthylen, von einem Reduktionsprozeß herrührend, enthält. Wie früher¹⁾ schon nachgewiesen werden konnte, neigen Kohlenwasserstoffe mit konjugierter Doppelbindung leicht dazu, sich zu reduzieren.

Es ist dies aber nicht allgemein der Fall, denn wie Hr. Dr. Franck zeigen konnte, geht die Abspaltung von Halogenwasserstoff mit nicht neutralisiertem Natronkalk unter Umständen sogar besser als mit neutralisiertem. Er konnte aus dem ungesättigten Monochlorid

welches aus dem Carbinol²⁾

durch vorsichtige Behandlung mit Oxalsäure leicht gewonnen wird, beim Auftropfenlassen auf erhitzten gewöhnlichen Natronkalk ein Isopren in etwa 40 prozentiger Ausbeute gewinnen, welches ganz gute Eigenschaften besaß, so daß eine wesentliche Reduktionswirkung nicht zu beobachten war. Dieser Fall ist auch noch insofern interessant, als hier zur Bildung des Isoprens notwendig eine Umlagerung der Doppelbindung eintreten muß.

¹⁾ Harries, v. Splawa-Neyman, Ber. d. d. chem. Ges. 42, 695 (1909).

²⁾ Tiffeneau, Compt. rend. 1902, I, 775.

Wenn man 200 g Dibromamylen mit Chinolin in Portionen von je 50 g erhitzt, so entsteht in einer Ausbeute von 37 g ein Kohlenwasserstoff, der allenartig riecht, ganz anders als Isopren, und konstant bei 39 bis 40° siedet. Wahrscheinlich enthält dieses Produkt viel Dimethylallen $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$.

Die optische Bestimmung ergab:

$i_D 17^\circ = 54^\circ 40'$	$n_D 17^\circ = 1,40188.$
$i_a 17^\circ = 54^\circ 15'$	$n_a 17^\circ = 1,39864.$
$i_\gamma 17^\circ = 56^\circ 45'$	$n_\gamma 17^\circ = 1,41649.$

$$d \frac{17^\circ}{4^\circ} = 0,6719.$$

	Ber.	Gef.
Molrefraktion: M_D	24,327	24,58
Moldispersion: $M_\gamma - M_a$	0,943	0,959

Läßt man das Amylendibromid $(\text{CH}_3)_2\text{CBr}-\text{CHBr}\cdot\text{CH}_3$ auf zum Schmelzen erhitztes Kaliumhydroxyd tropfen, so erhält man neben wenig Kohlenwasserstoff ein ungesättigtes Monobromid. Aus diesem ist nur schwer das zweite Molekül Bromwasserstoff abzuspalten. Wahrscheinlich besteht es aus der Verbindung $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CBrCH}_3$.

4. Über Erythren oder Butadien.

Das Butadien ist bisher viel weniger als das Isopren untersucht worden, da es sich nur in kleinen Mengen nach präparativ nicht einfachen Methoden gewinnen ließ. Man ahnte auch nicht, welche Bedeutung für die technische Verwertung diesem Stoffe innewohnt.

Es entsteht aus dem Erythrit¹⁾ durch Erhitzen mit Ameisensäure, woher es auch den Namen „Erythren“ empfing. Am reinsten erhält man es nach dem schon erwähnten Verfahren der erschöpfenden Methylierung des N-Methylpyrrolidins von Ciamician und Magnaghi²⁾.

¹⁾ Henninger, Ann. chim. (6) 7, 216 (1886). Charon, Ann. chim. (7) 17, 234 (1899).

²⁾ a. a. O.

Interessant ist auch die Willstättersche¹⁾ Methode der erschöpfenden Methylierung von Aminocyclobutan.

Erwähnt sei noch, daß nach Berthelot²⁾ ein Gemisch von Acetylen und Äthylen, durch glühende Röhren geleitet, Butadien liefern soll.

Ich versuchte die von Caventou³⁾ entdeckte und von Thiele⁴⁾ ausgearbeitete Methode zu verbessern, die darin besteht, daß Amylalkoholdämpfe durch glühende Röhren geleitet werden, erhielt aber auch nur die von Thiele angegebenen geringen Ausbeuten an Tetrabromid, so daß ich mich nach einem anderen Verfahren umsah.

Zuerst diente mir zur Bereitung des für meine Versuche notwendigen Butadiens der ausgezeichnete, von den Chemikern der Elberfelder Farbenfabriken gefundene und zum Patent angemeldete Weg, der vom Phenol ausgeht, dasselbe nach Sabatier reduziert, durch Oxydation aus dem reduzierten Produkt Adipinsäure herstellt, dieselbe in das Amid überführt, das Amid mit unterchloriger Säure ins Amin verwandelt und das letztere erschöpfend methyliert. Da alle Operationen sehr glatt gehen, ist es auch ohne besondere Vorschrift leicht, hiernach zu arbeiten. Ich stellte so etwa 30 g des reinen Kohlenwasserstoffes dar und erhielt außerdem noch ein Präparat von den Elberfelder Farbenfabriken.

Die zweite Methode lehnt sich eng an das von mir ausgearbeitete pyrogene Verfahren an, welches ich beim Isopren genau beschrieben habe.

Ausgangsmaterial ist der sekundäre Butylalkohol, welcher leicht auf zweierlei Weise erhalten werden kann.

Erstens durch Reduktion von Methyläthylketon oder zweitens durch Einwirkung von Acetaldehyd auf Magnesiumbromäthyl nach Grignard.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 1992 (1905).

²⁾ Ann. chim. (4) **9**, 466 (1867). Norton Noyes, Am. S. 362 (1886).

³⁾ Diese Annalen **127**, 93 (1862).

⁴⁾ Diese Annalen **308**, 339 (1899).

Das Arbeiten nach der bisherigen Vorschrift¹⁾ zur Reduktion des Methyläthylketons erfordert sehr lange Zeit. Man gelangt schneller zum Ziele, wenn man folgendermaßen verfährt.

500 g techn. Methyläthylketon werden im gleichen Volum Äther gelöst und über das doppelte Volum Wasser geschichtet. Hierzu werden 500 g Natrium unter stetem Umschütteln in Portionen von 5 g bei guter Kühlung eingetragen. Die Operation dauert 6 Stunden. Darauf wird die obere Schicht abgehoben und mit Kolonne fraktioniert, da der sekundäre Butylalkohol mit Ätherdämpfen flüchtig ist. Die Fraktion von 90—105° enthält den Alkohol und beträgt 366 g, also 73 Proz.

Die Wasserabspaltung aus dem sekundären Butylalkohol kann man durch Erhitzen mit Schwefelsäure, Oxalsäure oder Phosphorpentoxyd bewirken. Wir benutzten letzteres, weil es gleich sehr reines Butylen ergibt. Man erhält aus 350 g Carbinol und 300 g Phosphorpentoxyd etwa 166 g Butylen. Das Butylen wird zunächst in einer durch starke Kältemischung gekühlten Vorlage aufgefangen, dann mit stark gekühltem Chloroform (1—2 Volumen) verdünnt und mit einer Lösung von Brom in wenig Chloroform so lange versetzt, bis die Farbe des Broms nicht mehr verschwindet. Hierauf wird sofort das Chloroform im Vakuum abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. Das Butylenbromid siedet bei 62° unter 12 mm Druck. Die Ausbeute beträgt etwa 200 g.

Zur Überführung des Butylendibromids in Butadien benutzt man das Natronkalkverfahren in der vorher beschriebenen Form. Bei der Flüchtigkeit dieses Kohlenwasserstoffes ist es aber nötig, die Vorlage mit Kohlen säure-Äther zu kühlen. Das Destillationsprodukt enthält nicht unerhebliche Mengen Butylen, weiter Butylenmonobromid neben anderen, nicht näher ermittelten

¹⁾ J. F. Norris und E. H. Green, Zentralbl. 1901, II, 1113.

Stoffen. Vom ungesättigten Bromid kann man schon bei der Operation selbst leicht trennen, wenn man zwei Vorlagen hintereinander schaltet, die erste nur mit Eiswasser, die zweite mit Kohlensäure-Äther kühlt. In der ersten verbleibt dann das Monobromid. Es empfiehlt sich nicht, Rohbutadien direkt zur Überführung in den Kautschuk zu verwenden. Zweckmäßig stellt man erst das zur Reinigung von Thiele¹⁾ empfohlene Butadien-tetrabromid dar. Es wurde gefunden, daß man die günstigsten Ausbeuten an Tetrabromid erhält, wenn man das Rohbutadien in 2 Volumen stark gekühlten Chloroforms aufnimmt und hierzu unter starker Kühlung mit Eis-Kochsalz Brom, in wenig Chloroform gelöst, zutropfen läßt, bis auch nach längerer Zeit die rote Farbe des Broms stehen bleibt. Bei zu starker Kühlung bildet sich viel Butadiendibromid, wie Thiele schon hervorhob. Man gewinnt so aus 200 g Butylendibromid bis 38 g oder 22 Proz. reines Tetrabromid, dasselbe kann dann nach Thiele bequem reduziert werden. Beim Abdunsten des Chloroforms hinterbleibt ein Öl, welches zum größten Teil aus Butylendibromid besteht. Das beschriebene Verfahren kommt wohl technisch kaum in Betracht, im Laboratorium gestattet es aber leicht das Butadien in größeren Quantitäten zu bereiten und ist hier der technisch ungleich wertvolleren Darstellungsmethode der Elberfelder Farbenfabriken vorzuziehen.

5. Über β,γ -Dimethylbutadien,

Das Dimethylbutadien ist schon von mehreren Forschern untersucht worden. Es wurde von Couturier²⁾

¹⁾ Armstrong Miller, Soc. 49, 80 (1886); diese Annalen 308, 339 (1899).

²⁾ Bull. soc. chim. (3) 33, 454 (1880); Ann. chim. (6) 26, 485 (1892). Mariuza, Journ. russ. chem. Ges. 21, 435 (1889).

durch Erhitzen von Pinakon mit verdünnter Schwefelsäure und von Kondakow¹⁾ aus dem Dichlorid des Pinakons durch Erhitzen mit alkoholischem Kali im Einschlußrohr auf 150° erhalten. Hierbei beobachtete letzterer schon, daß sich ein kautschukartiges Nebenprodukt, wahrscheinlich durch Polymerisation des Dimethylbutadiens, bildet. Das Dichlorid gewann er durch Einleiten von Chlorwasserstoffsäure in stark gekühltes Pinakon.

Ich benutzte als Ausgangsmaterial ebenfalls das Pinakon, welches man jetzt nach der schönen. von Holleman²⁾ ausgearbeiteten Methode sehr leicht in jeder Quantität aus Aceton und Magnesium-Amalgam erhalten kann.

Schwieriger gestaltet sich die Abspaltung des Wassers aus dem Pinakon, da sich dieses so außerordentlich leicht in Pinakolin umlagert. Auch die Methode von Kondakow ergab nur unbefriedigende Ausbeuten an Dimethylbutadien.

Schließlich wurde gefunden, daß, wenn man in eine Auflösung von wasserfreiem Pinakon in der doppelten Menge Chloroform unter starker Kühlung scharf getrocknetes Salzsäuregas bis zur Sättigung einleitet, sich nach einstündigem Stehen eine weiße Krystallmasse fast quantitativ ausscheidet. Diese muß dann schnell abgesaugt, mit Äther gut gewaschen und sofort in den Exsiccator gebracht werden, da sie an der Luft zerfließt oder sich auch verflüchtigt. Sie zersetzt sich gegen 55°. Schon beim Trocknen gibt der Körper Chlorwasserstoff ab und es bleibt schließlich Pinakon zurück. Es liegt anscheinend ein Monohydrochlorid des Pinakons der Formel $(\text{CH}_3)_2\text{COH}.\text{COH}(\text{CH}_3)_2\text{HCl}$ vor, worauf die Analysen annähernd stimmen.

Wenn man dieses Chlorhydrat in dem beim Isopren in Kapitel 4 beschriebenen Apparat über mit Kohlensäure

¹⁾ Journ. prakt. Chemie **62**, 169 (1900).

²⁾ Rec. des Pays-Bas **25**, 206 (1906); Zentralbl. **1906**, II, 748.

gesättigten Natronkalk destilliert, so erhält man hinreichende Mengen von Dimethylbutadien. Pinakon allein über Natronkalk geleitet zeigte keine Veränderung. Der Siedepunkt des über Natrium destillierten Präparates liegt bei 71°.

Kondakow gab folgende Konstanten an:

$$n_D = 1,43751; \quad d \frac{20^\circ}{20^\circ} = 0,7272.$$

	Ber.	Gef.
Molrefraktion	28,93	29,65

Ich habe gefunden¹⁾:

$$d \frac{16,5^\circ}{4^\circ} = 0,7304.$$

$$n_D 16,5^\circ = 1,44321; \quad n_\alpha 16,5^\circ = 1,43870; \quad n_\gamma 16,5^\circ = 1,46303.$$

	Ber.	Gef.
Molrefraktion: M_D	28,93	29,80
Moldispersion: $M_\gamma - M_\alpha$	1,054	1,41

Ich habe diese Untersuchung nicht fortgesetzt, da ich größere Quantitäten des Dimethylbutadiens durch die Liberalität der Elberfelder Farbenfabriken erhielt, die nach einem von Dr. Meisenburg und Dr. Delbrück patentierten Verfahren — Überleiten des Pinakons über erhitztes Kaliumbisulfat — das Dimethylbutadien²⁾ äußerst wohlfeil herzustellen in der Lage sind und die Aufgabe sowohl in technischer wie in wissenschaftlicher Beziehung vollkommen gelöst haben.

II. Über einige künstliche Kautschukarten.

Geschichtliches.

Es war ein kühner Gedanke von Bouchardat³⁾, das Isopren, welches bei der trocknen Destillation des Kautschuks nur in ganz kleinen Mengen entsteht, mit diesem trotzdem in direkte Beziehungen zu bringen.

¹⁾ Vgl. Auwers und Eisenlohr, a. a. O.

²⁾ Vgl. auch das D. R. P. der Badischen Anilin- u. Sodafabrik 57466, IV, 12.

³⁾ a. a. O.

Auch die Tatsache, daß er die Masse, welche sich bei der Polymerisation des Isoprens bildet, als Kautschuk bezeichnete, obgleich ihm noch fast alle Mittel fehlten, dies experimentell zu beweisen, halte ich für beachtenswert. Seine Versuche, wie diejenigen von Tilden, sind aber äußerst unvollkommen geblieben. Tilden¹⁾ macht in einem an „The India Rubber Journal“ gerichteten Schreiben 1908 einige Mitteilungen, die den damaligen Stand der Angelegenheit so genau charakterisieren, daß es sich lohnt sie hier wiederzugeben, damit auch der Fortschritt in den jetzigen Untersuchungen klar gekennzeichnet werde.

Tilden schreibt: „Die Umwandlung des Isoprens in Kautschuk kann meinen Beobachtungen zufolge sich unter zwei Bedingungen vollziehen:

1. Wenn Isopren mit starker wäßriger Chlorwasserstoffsäure oder feuchtem Salzsäuregas in Berührung kommt, und 2. durch freiwillige Polymerisation.

Im ersten Falle bildet sich nur wenig Kautschuk, da dieser als Nebenprodukt bei der Bildung von Isoprenhydrochloriden (Flüssigkeiten) auftritt. Im zweiten Falle dauert die Umsetzung mehrere Jahre. Ich habe eine große Anzahl Versuche angestellt, um den Prozeß zu beschleunigen, fand aber, daß die Einwirkung von starken Agenzien (usw.) oder auch anderen weniger starken Stoffen nur zur Gewinnung eines klebrigen „Colophen“ führte — so daß ich nach mehr als 2 Jahre lang dauernden Versuchen den Gegenstand als aussichtslos allerdings widerwillig verlassen mußte.“ Nach einigen Bemerkungen über die technische Ausführbarkeit des Terpentinölverfahrens zur Darstellung von Isopren äußerte er sich zum Schluß: „Könnte Isopren billig aus anderen Ausgangsstoffen hergestellt werden, so dürfte die Ausnutzung des Salzsäureverfahrens sich vielleicht ermöglichen lassen, obgleich ich auch darin Zweifel setze.“

¹⁾ Vgl. Gummizeitung **23**, 151 (1908—1909).

Ich habe in dem zitierten Vortrag über Versuche berichtet, die die Polymerisation des Isoprens aus Kautschuk mit Chlorwasserstoffsäure zum Ziele hatten, bei denen es aber nicht gelang, die von Bouchardat und Tilden zufällig ermittelten Bedingungen wieder zu erhalten. Da auch von anderen dieselben Erfahrungen wie von mir gemacht worden sind, so kann nicht behauptet werden, daß hier eine fertige Methode zur Darstellung von künstlichem Kautschuk vorliegt. Selbst die Autopolymerisation konnte bei sorgfältig destillierten Isoprenfraktionen auch nach langem Stehen nicht realisiert werden.

Im vorigen Jahre (1910) hat dann Pickles¹⁾ mit meinen Methoden nachgewiesen, daß sich bei einem Präparat von Isopren, welches 3 Jahre aufbewahrt worden war, wirklich kleine Mengen von Kautschuk durch spontane Polymerisation gebildet hatten.

Im Sommer 1909 haben die Elberfelder Farbenfabriken das von ihrem Chemiker Dr. Fritz Hofmann erfundene Verfahren zum Patent angemeldet, welches darauf beruht, daß Isopren oder seine Homologen im geschlossenen Gefäß längere oder kürzere Zeit, je nach der Temperatur, erhitzt werden. Diese einfache Lösung des Problems, die an das bekannte „Ei des Columbus“ erinnert, ist wirklich überraschend.

Daß das aus Isopren gebildete Produkt in chemischer Beziehung dem natürlichen Kautschuk sehr ähnlich ist, stellte ich im Herbst desselben Jahres fest, und da die Elberfelder Chemiker ihr Verfahren zur Überführung von Isopren in Kautschuk damals durch die Patentliteratur noch nicht bekannt gemacht hatten, setzte ich meine Arbeiten auf demselben Gebiete fort und fand um Weihnachten ein Verfahren, um regelmäßig Kautschuk zu gewinnen, indem ich Isopren bei etwa 100° im Einschlußrohr mit Eisessig längere Zeit erhitzte. Ich publizierte dann im März 1910 durch meinen Vortrag in Wien *die erste Me-*

¹⁾ Trans. Soc. 97, 1085 (1910).

thode zur Bereitung von künstlichem Kautschuk. Damals war mir aber bereits bekannt, daß man auch ohne irgend einen Zusatz die Kohlenwasserstoffe der Butadienreihe in Kautschukarten überführen kann, ich habe indessen diese Eigenschaft aus Rücksicht auf die Elberfelder Farbenfabriken nicht mit angegeben. Die Ergebnisse einer Untersuchung, die sich mit demselben Gegenstand beschäftigt, hat Lebedew¹⁾ Ende Sommer 1910 publiziert. Er hat sich besonders auch mit der Konstitution der hierbei entstehenden Nebenprodukte befaßt.

Die Elberfelder Farbenfabriken haben in ihren Patentanmeldungen gezeigt, daß sich Isopren und seine Homologen auch in Lösungsmitteln durch die Wärme polymerisieren lassen. Hiernach läge es nahe anzunehmen, daß bei meinem Verfahren der Eisessig nicht die Rolle des Koagulators, die ich ihm früher zuschrieb²⁾, sondern nur diejenige eines Lösungsmittels spielt.

Es hat sich ergeben, daß bei dem Autopolymerisationsverfahren eine kleine Menge eines anderen Kautschuks nebenbei entsteht, denn man beobachtet noch andere Spaltungsprodukte bei der Zerlegung des Ozonids, als sie beim natürlichen sich bilden. Unter diesen wurde ein Produkt festgestellt, welches ich für Methylglyoxal ansprechen möchte. Wenn diese Beobachtung richtig ist, müßte man sie auf das Vorhandensein eines Isomeren zurückführen, der die Doppelbindungen in einer anderen Stellung als der normalen besitzt.

¹⁾ Journ. russ. phys. chem. Ges. 42, 949 (1910).

²⁾ Siehe Wiener Vortrag a. a. O.

Beim Dimethylbutadien ist diese Bildung von Isomeren deutlicher nachzuweisen. Man erhält zwei Ozonide und bei der Spaltung derselben neben Acetylaceton andere stark reduzierende Produkte, folglich dürfte außer dem normalen Kautschuk noch ein anderer beigemengt sein, für den man verschiedene Formeln aufstellen könnte.

Daß bei der Polymerisierung der Butadiene leicht eine Erscheinung auftritt, die man im Sinne der Isomerisierung — vorausgesetzt natürlich, daß die Molekulargröße dieselbe ist — deuten kann, geht aus einer Beobachtung hervor, welche ich Ende des Jahres 1910 gemacht habe. Sie besteht darin, daß diese Kohlenwasserstoffe polymerisiert werden, wenn man sie mit Natriumdraht im geschlossenen Gefäß behandelt. Das Butadien geht schon bei Zimmertemperatur nach mehreren Stunden, das Isopren je nach Reinheit bei etwa 60° nach 50 bis 100 Stunden fast quantitativ ohne wesentliche Bildung von dimeren Terpenen in kautschukartige Stoffe über, das Natrium bleibt dabei zum großen Teil unverändert. Die Entstehung dieser überraschenden Entdeckung ergibt sich aus dem experimentellen Teil.

Von den Chemikern der Elberfelder Farbenfabriken war zwar auch schon beobachtet worden, daß die Butadiene durch Natrium verändert werden, doch hatte man diese Erscheinung nicht weiter verfolgt.

Das Merkwürdige ist nämlich, daß die nach dem Natriumverfahren sich bildenden Kautschukarten nicht identisch mit den anderen bisher besprochenen sind. Allerdings hätte man sie nach ihren äußeren Eigenschaften

getrost für identisch mit den anderen halten können, wenn man nicht in der Ozonmethode ein Mittel besäße, sie ganz scharf zu unterscheiden. Da sie viel schwerer als die anderen Arten Ozon addieren, so nehme ich das Vorhandensein von konjugierten Doppelbindungen darin an. Es ist aber bisher trotz mancherlei Bemühungen nicht gelungen, die Natur der Spaltungsprodukte, die ganz anderer Art als bei den normalen ist, festzustellen. Ich verspreche mir von der Aufklärung für die allgemeinen Konstitutionsverhältnisse der Kautschukarten mancherlei Ausblicke.

Wir haben also jetzt zwei Reihen von Kautschuken: erstens die durch Erhitzen für sich oder mit Essigsäure entstehenden und zweitens die durch die katalytische Wirkung der Alkalimetalle, insbesondere des Natriums sich bildenden Produkte. Ich nenne die einen „normale“ die anderen „Natrium“-Kautschuke.

Es sei darauf hingewiesen, daß *der Nachweis und der Vergleich der künstlichen und natürlichen Kautschukarten sehr schwierig ist*. Es stehen uns, da die Körper selbst Kolloide sind, nur zweierlei Derivate zur näheren Charakterisierung zur Verfügung, die Nitrosite und die Bromide, beide sind amorph und lassen sich schwer oder gar nicht reinigen, genau definierte Schmelzpunkte findet man bei ihnen nicht.

Die sicherste Methode bleibt die Ozonisierung und Zersetzung der Ozonide, weil man dann einfachere Körper erhält, die häufig schön krystallisierte Phenylhydrazone oder ähnliche Verbindungen liefern. Außerdem gewinnt man hiermit gleich Anhaltspunkte über den mutmaßlichen Bau des Moleküls.

Experimenteller Teil.

I. Reihe. Die normalen Verbindungen.

Normaler Isoprenkautschuk $(C_{10}H_{16})_x$.

Verfahren mit Eisessig. Das Isopren wird mit dem gleichen Volum Eisessig vermischt und etwa 8 Tage im Rohr bei etwa 100° im Wasserbade erhitzt. Aus der farblosen Lösung scheidet sich ein Öl ab, welches abgehoben, mit Alkohol gewaschen und im Vakuumexsiccator nach kürzerer oder längerer Zeit fest und dehnbar wird. Die Ausbeute ist wechselnd, ohne daß sich die Gründe hierfür feststellen ließen.¹⁾ Es ist ganz gleich, ob man 2 Tropfen oder anderthalb Volumen Eisessig auf 20 ccm Isopren anwendet. Auch Veränderung der Temperatur von 95 — 120° ändert wenig an derselben. Selbst bei Zusatz von 2 Tropfen Eisessig bleibt die Flüssigkeit nach Wochen stark sauer. In diesem Fall scheidet sich der Kautschuk nicht ab, sondern muß zuerst durch Destillation unter gewöhnlichem Druck von dem ihn in Lösung haltenden unveränderten Isopren und darauf im Vakuum von den dimeren Polymerisationsprodukten befreit werden. Hierzu wird der Röhreninhalt in einen Siedekolben gebracht, zuerst bei gewöhnlichem Druck das Isopren abdestilliert, später im Ölbad unter 10 mm Druck bis etwa 105° so lange erhitzt, bis kein öliges Destillat mehr übergeht. Den zähen, bisweilen auch recht klebrigen Rückstand löst man in Äther und fällt nachher mit Alkohol. Es bildet sich ein weißer, beim Trocknen durchsichtiger, fast farbloser Körper, der sehr ähnliche Eigenschaften wie der umgefällte natürliche Kautschuk besitzt. Wird die Temperatur bei der Bildung höher als 110° gehalten, so behält er eine bräunliche Farbe. Anfänglich wird er von Äther und Benzol, Chloroform usw. leicht aufgenommen, bei längerem Stehen wird

¹⁾ Ich habe hier und im folgenden keine Angaben über die Ausbeuten gemacht, behalte mir aber ausdrücklich vor, später darüber eingehende Mitteilungen zu publizieren.

er schwerer und zuletzt fast ganz unlöslich, wobei er in Berührung mit dem Lösungsmittel zu einer gelatinösen Masse aufquillt.

Ich habe früher mitgeteilt¹⁾, daß der natürliche, durch mehrfaches Umfällen gereinigte Kautschuk anscheinend in drei Modifikationen auftritt. Die eine, die „c“-Form ist ölig und bildet sich unter dem Einfluß der Wärme in Lösung, die andere, die „a“-Form, wird durch den gewöhnlichen festen Kautschuk repräsentiert, die dritte, die „b“-Form, endlich ist ganz unlöslich. Alle drei sind ineinander überzuführen, „c“ in „a“ durch längeres Aufbewahren, „a“ in „c“ durch längeres Erwärmen in Lösung schon bei Sommertemperatur, „a“ in „b“ ebenfalls durch längeres Aufbewahren und „b“ in „a“ bzw. „c“ durch Kochen mit Essigsäure oder Essiganhydrid, wobei „b“ wieder wenigstens zum Teil ätherlöslich wird. Ich glaube, daß der letztere Prozeß lediglich durch die Wirkung der Wärme verursacht wird und der Behandlung des Kautschuks in der erwärmten Presse, wie es in den Fabriken gehandhabt wird, zu vergleichen ist.

Ähnliche Modifikationen sind auch beim künstlichen Kautschuk zu beobachten. Je reiner er ist, desto leichter geht er in die unlösliche Form „b“ über. Die oben erwähnte Rückumwandlung ist bisher noch nicht ausgeführt worden.

Die besten Ausbeuten gibt reines Isopren, natürliches Isopren aus destilliertem Kautschuk liefert weniger, das Produkt besitzt auch nicht so gute Eigenschaften und bleibt oft lange Zeit ölig oder klebrig.

Dieselben Erfahrungen macht man mit dem Elberfelder Verfahren der Autopolymerisation des Isoprens durch die Wärme. Hierzu wurden je 10 ccm in eingeschmolzenen Röhren erhitzt, je nach der Höhe der Temperatur braucht man längere oder kürzere Zeit, bis der Röhreninhalt dickflüssig wird, bei 100 bis 110°

¹⁾ Vortrag Wien a. a. O.

8—10, bei 95° 10—14 Tage. Nach dieser Zeit wird der Röhreninhalt in einen Fraktionierkolben gebracht, zunächst das unveränderte Isopren abdestilliert, darauf im Vakuum unter 10 mm Druck im bis auf 105° erhitzten Ölbad das Terpen möglichst vollständig herausgetrieben. Auch hier verschieben sich die Ausbeuteverhältnisse, je nachdem bei 95° oder über 100° polymerisiert wird. Unter 100° tritt die Bildung der Dimeren zurück.

Der Kautschuk — sowohl nach dem Eisessig- wie dem Autopolymerisationsverfahren bereitet — muß beim Trocknen unter einer Kohlendioxydatmosphäre aufbewahrt und vor Licht geschützt werden, da er durch den Sauerstoff der Luft leicht, ähnlich wie das gereinigte natürliche Produkt, angegriffen, mitunter schon nach ganz kurzer Zeit bröcklich wird und die elastischen Eigenschaften verliert. Die bei höherer Temperatur über 100° polymerisierten Sorten erleiden aber diese Umwandlung viel leichter als die bei niederen Temperaturen bereiteten, die bedeutend beständiger sind.

Elementaranalyse.

Es schien mir von Wichtigkeit, die Zusammensetzung des künstlichen Kautschuks durch Elementaranalyse zu ermitteln.

Zu diesem Zwecke wurden 7 g des nach dem Elberfelder Verfahren bereiteten trocknen Produktes, welches mehrere Wochen gestanden hatte, ohne daß der Zutritt von Luft völlig ausgeschlossen war, mit 400 ccm Benzol zunächst bei gewöhnlicher Temperatur behandelt, der größte Teil löste sich langsam auf, der Rest wurde abfiltriert. Der aus der Lösung durch Alkohol ausgefällte Kautschuk wurde im Vakuumexsiccator über konzentrierter Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und analysiert.

0,1248 g gaben 0,4296 CO₂ und 0,1430 H₂O.

	Ber. für C ₁₀ H ₁₆	Gef.
C	88,2	86,92
H	11,7	11,87

Es besteht also eine Differenz von 1,21 Proz. Bei natürlichem Kautschuk erhält man aber nach einmaligem Umfällen selten so gut stimmende Werte. Der in der Kälte nicht gelöste Rückstand wurde nunmehr während zweier Tage am Rückflußkühler auf dem Wasserbade mit Benzol gekocht. Wie die Untersuchung des abgegossenen Benzols ergab, war sehr wenig Kautschuk davon aufgenommen worden. Der sehr aufgequollene Rückstand konnte trotz aller Bemühungen nicht in Lösung gebracht werden. Er wurde deshalb vom Benzol durch Abpressen möglichst befreit, ebenfalls getrocknet und analysiert. Er betrug 0,35 g.

0,1277 g gaben 0,3883 CO_2 und 0,1273 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	Gef.
C	88,2	82,93
H	11,7	11,15

Aus diesem Befunde ergibt sich, daß in dem Ungelösten wahrscheinlich ein Autoxydationsprodukt enthalten ist, denn die Differenz beträgt bereits 5,92 Proz.

Immerhin zeigte es sich bei der weiteren Untersuchung, daß dieses Autoxydationsprodukt noch vollkommen die Eigenschaften des Kautschuks besaß. Es ergab das bei etwa $157\text{--}160^\circ$ sich zersetzende Nitrosit und das Tetrabromid.

0,11 g, in 4—5 ccm Chloroform suspendiert, bis zur Sättigung mit Salpetrigsäuregas behandelt, ergeben 0,240 g Nitrosit, während sich für die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_7$ 0,233 g berechnet.

0,11 g, in 25 ccm Chloroform suspendiert, dazu 25 ccm einer Lösung von 1000 g Tetrachlorkohlenstoff, 6 ccm Br , 1 g J gefügt, nach sechsständigem Stehen mit 25 ccm Äther gefällt, der Niederschlag mit Alkohol und Tetrachlorkohlenstoff gewaschen, geben 0,301 g Tetrabromid, während sich für $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Br}_4$ 0,369 berechnet.

Es lag der Gedanke nahe, daß der Sauerstoff nicht nur beim längeren Stehen der Kautschukprobe an der Luft, sondern bereits bei meinem Polymerisationsversuch, sei es aus dem Isopren selber, sei es aus der im Rohre sich befindlichen Luft, aufgenommen worden war. Diese Vermutung gab zu dem folgenden Versuch Anlaß, bei

welchem ich während der Polymerisation möglichst jeden Zutritt von Sauerstoff ausschloß. Zunächst wurde das Isopren am Rückflußkühler über Natriumdraht längere Zeit gekocht und schließlich in einer Kohlendioxydatmosphäre in das Eisschlußrohr eingeleitet und zugeschmolzen. Dann wurde acht Tage und acht Nächte auf 105° erhitzt und der entstehende dickflüssige Inhalt, wie früher geschildert, zur Isolierung des Kautschuks weiter behandelt. Das Rohprodukt war vollkommen löslich in Äther und wurde nach einmaligem Umfällen über Kaliumhydrat im Vakuum unter Lichtabschluß getrocknet.

I. 0,1233 g gaben 0,3982 CO_2 und 0,1240 H_2O .

II. 0,1144 g „ 0,3693 CO_2 „ 0,1167 H_2O .

	Ber. für	Gef.	
	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	I	II
C	88,2	88,08	88,04
H	11,7	11,25	11,41

Man sieht, daß diese Behandlung zu einem fast chemisch reinen Produkt geführt hat.

Durch diese Versuche bin ich zu der Vermutung gekommen, daß die sogenannte unlösliche Modifikation „b“ keine besondere Form des Kautschuks ist, sondern dadurch entsteht, daß er allmählich einen feinen Überzug von Autoxydationsprodukten erhält, die von den üblichen Lösungsmitteln nicht aufgenommen werden und deshalb das Eindringen derselben in die Masse verhindern.

Allerdings steht dieser Anschauung z. B. die Erfahrung gegenüber, daß der Kautschuk manchmal noch teilweise löslich bleibt, das andere Mal vollständig unlöslich wird.

Vulkanisationsprobe.

Es ist also vorhin ein Einfluß der Temperatur bei dem Polymerisationsvorgang auf die Güte der entstehenden Kautschuke konstatiert worden, denn die leichte Autoxydierbarkeit der über 100° sich bildenden Arten ist kein Vorteil für die Praxis. Viel sicherer und

schneller gelingt der Nachweis, ob ein Kautschuk brauchbar ist, mit Hilfe der Vulkanisationsprobe.

Daß der künstliche Isoprenkautschuk sich vulkanisieren läßt, wurde schon von Tilden beobachtet, und in der Industrie hat man sehr bald begonnen, diese Methode zur Prüfung seiner technischen Brauchbarkeit anzuwenden. Ich kam erst verhältnismäßig spät dazu, als ich sah, daß ich allein auf rein chemischem Wege die außerordentlich feinen Unterschiede der künstlichen Sorten, welche durch ihre Entstehung bei verschiedenen Temperaturen bedingt sind, nicht genügend feststellen konnte. Die Elberfelder Farbenfabriken hatten dann die große Liebenswürdigkeit, meinen Assistenten, Hrn. Dr. v. Splawa-Neyman, in die Geheimnisse der Vulkanisation einzuweihen, wofür ich ihnen, bzw. Hrn. Dr. Fritz Hofmann, auch an dieser Stelle meinen Dank sage.

Man unterscheidet hierbei zwei Methoden: Die Kalt- und die Heißvulkanisation; nur die erstere kommt für Untersuchungen in kleinem Maßstabe in Betracht, zur letzteren gehören große kostspielige Apparate und auch größere Proben Kautschuk, wie wir sie in unseren Verhältnissen für gewöhnlich nicht zur Verfügung haben und auch nicht brauchen. Die Kaltvulkanisation kann mit einigen Gramm ausgeführt werden. Es gehört dazu eine Lösung von $2\frac{1}{2}$ g Schwefelchlorür in 100 g Schwefelkohlenstoff und eine konz. Lösung des zu untersuchenden Kolloids in Chloroform oder einem ähnlichen Lösungsmittel. Wir nahmen bei unseren Bestimmungen ein kleines Reagensglas, tauchten dies in die Kautschuklösung bis zur Hälfte, ließen darauf das Lösungsmittel verdunsten, tauchten wieder ein und wiederholten diese Prozedur 3–5 mal, bis eine dünne Haut auf der äußeren Seite des Reagensglases sichtbar blieb. Dann stellt man das Rohr etwa eine halbe bis eine Minute lang in die Vulkanisierflüssigkeit, wäscht den Überschuß davon schnell mit Äther, trocknet gut und reibt mit Talkum ein. Es gelingt darauf die Haut leicht ab-

zuziehen, sie wird dann noch von innen mit Talkum eingerieben und zuletzt zur Probe auf ihre Dehnbarkeit und Festigkeit über einen Finger gezogen. Hier haben wir nun sehr interessante Befunde gemacht. Es hat sich ergeben, daß vielleicht die besten Sorten gewonnen werden, wenn man Isopren bei möglichst niedriger Temperatur ohne alle Zusätze nach dem Elberfelder Verfahren polymerisiert. Es zeigt sich aber auch, daß man sehr auf die Dauer der Vulkanisation achten muß, bei manchen Arten ist eine halbe Minute zu kurz und eine Minute Eintauchen zu lang. Dies sind aber Beobachtungen, die schon lange vorher in der Kautschukindustrie bei den natürlichen Produkten gemacht wurden. Zum Vergleich haben wir nach derselben Methode den besten natürlichen Kautschuk (Para) vulkanisiert und große Ähnlichkeit gefunden. Der mehrfach umgefällte natürliche Kautschuk wird auch nach der Vulkanisation leicht spröde und ist praktisch nicht mehr brauchbar.

Unter demselben Gesichtspunkte haben wir auch die anderen später beschriebenen Kautschuksorten geprüft.

Derivate des Isoprenkautschuks.

Tetrabromid.

Das älteste bekannte Derivat des natürlichen Kautschuks ist wohl das Tetrabromid, welches schon von Gladstone und Hilbert¹⁾ aufgefunden wurde. Seine Formel wurde von ihnen zu $C_{10}H_{16}Br_4$ aufgestellt. Neuerdings ist das Tetrabromid von Budde²⁾ zur quantitativen Bestimmung der Kautschuksubstanz im Rohkautschuk herangezogen worden.

Von mir und Rimpel³⁾ ist später gezeigt worden, daß bei der Einwirkung von Bromlösung auf dreimal umgefällten Parakautschuk reichlich Bromwasserstoff entwickelt wird, woraus wir folgerten, daß ein Teil des

¹⁾ Trans. chem. soc. 53, 679 (1888).

²⁾ Pharm. Ztg. 50, H. 32 (1905).

³⁾ Gummizeitung 23 Nr. 43 (1909).

Kautschuks in ein anderes Bromid umgewandelt werden müsse. Die Analyse des abgeschiedenen Tetrabromids ergab allerdings damals mit den von der Theorie geforderten Werten Übereinstimmung. Die Ausbeute an Bromid lieferte aber ein Minus zu ungunsten des angewandten Reinkautschuks. Neuerdings sind noch andere gewichtige Bedenken von Spence¹⁾ und Hinrichsen²⁾ gegen die jetzige Ausführungsform der sogenannten „Tetrabromidmethode“ vorgebracht worden. Ich möchte aber an dieser Stelle keinerlei Kritik der auf dem „Tetrabromid“ begründeten analytischen Methode ausüben. So viel sei nur bemerkt, daß ich bei der Darstellung dieses Derivats aus dem künstlichen Isoprenkautschuk Gelegenheit genommen habe, Vergleiche mit den aus natürlichen Arten gewonnenen Produkten anzustellen. Hier habe ich ganz in Übereinstimmung mit Spence und Hinrichsen konstatiert, daß es sehr schwierig ist, Präparate zu erhalten, welche genau auf die Formel $C_{10}H_{16}Br_4$ stimmende Werte bei der Analyse liefern. Je reiner der Kautschuk, und zwar sowohl der natürliche wie der künstliche, desto lebhafter entwickelt er beim Stehen mit der Buddeschen Bromlösung Bromwasserstoff.

Die Zusammensetzung des isolierten Tetrabromids schwankt ständig. Ich erhielt nach Carius 60,75, 55,92, 65,38, 61,70 und 66,42 Proz. bei künstlichem, 55,98 und 68,16 Proz. bei natürlichem³⁾, während sich 70,14 Proz. Brom für die Formel $C_{10}H_{16}Br_4$ berechnen. Zur Reinigung waren die Tetrabromide mehrfach mit Schwefelkohlenstoff und Petroläther umgefällt.

Ein genauer Vergleich des künstlichen und natürlichen gereinigten Kautschuks (Para) ergab folgendes. Nach dem Übergießen der Proben mit der Bromierungs-

¹⁾ D. Spence, J. C. Galletly u. J. H. Scott, Gummizeitung 25 Nr. 22 (1911).

²⁾ Hinrichsen u. Kindscher, Chem.-Ztg. 1911, 37.

³⁾ Hierzu wurde dasselbe Kautschukmuster ganz unter denselben Bedingungen bromiert.

flüssigkeit beginnen beide Bromwasserstoff zu entwickeln, der künstliche etwas stärker. Nachdem das Bromid nach sechsständigem Stehen mit 50 ccm Alkohol gefällt, filtriert und mit einem Gemisch von 2 Tln. Chloroform und 1 Tl. Alkohol gewaschen ist, löst sich dasjenige aus künstlichem Kautschuk glatt in wenig Schwefelkohlenstoff auf, während das aus natürlichem nicht vollständig in Lösung geht, es bleiben hier dick aufgequollene Teilchen zurück, die der unlöslichen Kautschukmodifikation „c“ gleichen, und ein Filtrieren nur bei Anwendung von Glaswolle möglich machen. Läßt man die Schwefelkohlenstofflösungen der beiden Bromide in Alkohol oder Petroläther tropfen, so scheidet sich das vom künstlichen abstammende Produkt in Form eines feinen weißen Pulvers aus, das andere dagegen in zusammenhängenden Klumpen, die auch beim Trocknen nicht eine so feine Verteilung wie beim künstlichen erreichen. Das Tetra-bromid zeigt keinen scharfen Zersetzungspunkt beim Erhitzen, es verfärbt sich ganz langsam, um sich gewöhnlich bei 140—150° vollständig zu zersetzen. Auch aus diesem Grunde ist es für den Nachweis des Kautschuks nicht zu empfehlen.

Vergleich des Verhaltens der Bromide beim Erhitzen.

<i>Bromid aus natürlichem Kautschuk.</i>	<i>Bromid aus künstlichem Kautschuk.</i>
Bei 125° schwache Färbung	Etwas stärkere Färbung
„ 140° stärkere „	wird dunkel
„ 145—150° schwarz	schwarz
unter Abspaltung von HBr	unter Abspaltung von HBr.

Nitrosit.¹⁾

Bei der Einwirkung der salpetrigen Säure, entwickelt aus Arsenik und Salpetersäure von spez. Gew. 1,3, bilden sich bei den natürlichen Kautschukarten in der

¹⁾ Harries, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 2991 (1901); **35**, 3256, 4429 (1902); **36**, 1937 (1903); **38**, 87 (1905).

Kälte zwei Produkte. Filtriert man den aus der benzolischen Lösung bei peinlichem Ausschluß von Feuchtigkeit abgeschiedenen amorphen gelben Körper nach $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Stunden ab, so ist er ganz unlöslich in allen Lösungsmitteln und besitzt nach der Analyse nur annähernd die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}N_2O_3$. Läßt man aber den Niederschlag in der Flüssigkeit längere Zeit mit einem Überschuß an salpetriger Säure stehen, so wird er nunmehr von Essigester oder Aceton spielend aufgenommen. Nach dreimaligem Umfällen aus Essigester-Äther kommt ihm nach der Analyse und Molekularbestimmung die Formel $(C_{10}H_{15}N_3O_7)_2$ zu. Letztere Verbindung, das sogenannte Nitrosit „c“, habe ich zum Nachweis kautschukartiger Stoffe öfter benutzt, weil sie einen bestimmten Zersetzungspunkt von $158\text{--}162^\circ$ aufweist. Allerdings ist dieser Zersetzungspunkt nur bei sorgfältig gereinigten natürlichen Kautschukarten zu erhalten. Gewöhnlich beobachtet man Zersetzungspunkte, die zwischen 140 und 150° liegen. Da sich das Rohnitrosit quantitativ bildet, habe ich auf seiner Abscheidung ein analytisches Verfahren zur Bestimmung des Kautschukkohlenwasserstoffs in Rohkautschuken zu begründen versucht.¹⁾

Nach der besprochenen Methode habe ich auch den künstlichen Kautschuk untersucht und dasselbe Verhalten bei ihm gegenüber der salpetrigen Säure konstatieren können. Zuerst bildet sich wie beim natürlichen Produkt ein unlösliches, gelbgrünes Pulver, welches bei längerem Stehen mit salpetriger Säure löslich in Essigester und Aceton wird. Das Nitrosit „a“ besitzt meistens einen höheren Zersetzungspunkt als das aus dem natürlichen Kautschuk bereitete. Bei dem hieraus gewonnenen Nitrosit „c“ habe ich nach dreimaligem Umfällen dieselben amorphen Eigenschaften, dieselbe Färbung und den Zersetzungspunkt $158\text{--}162^\circ$ gefunden. Auch bei der Analyse zeigten diese Präparate eine ähnliche Zusammensetzung.

¹⁾ O. Korneck, Gummizeitung 25, Nr. 1, 2, 3 (1910).

- I. Nitrosit „c“ von künstlichem Kautschuk, roh, nach dem Elberfelder Verfahren bei 100° aus Rein-Isopren dargestellt.
- II. Dasselbe von künstlichem Kautschuk, aus natürlichem Isopren ebenso dargestellt.
- I. 0,1261 g gaben 0,1930 CO₂ und 0,0653 H₂O.
0,1404 g „ 16,4 ccm Stickgas bei 16° u. 764,6 mm Druck
- II. 0,1259 g „ 0,1877 CO₂ und 0,0674 H₂O.

	Ber. für C ₁₀ H ₁₅ N ₃ O ₇	Gef.	
		I	II
C	41,52	41,74	40,66
H	5,23	5,79	5,98
N	14,54	13,70	—

	Nitrosit „a“	Zersetzungspunkte vom: (sämtlich nur annähernd)			
		Nitrosit „c“			
		roh	1 mal umgefällt	2 mal umgefällt	3 mal umgefällt
1. Nat. Parakautschuk (roh)	etwa 95°	115°	140–145°	140–145°	145–150°
2. Desgleichen umgefällt leicht löslich	90–95°	130°	140°	144–145°	desgl.
3. Desgleichen nach dem Trocknen nicht mehr löslich, mit Benzol aus- gekocht, zum Nitro- sieren in Benzol sus- pendiert	125–130°	80° Bräunung 130–135°	143°	144–145°	145–147°
4. Normaler Isoprenkaut- schuk (Autopolymeri- sation)	115–120°	145° Bräunung 154–160°	156°	162°	162°
5. Normaler Isoprenkaut- schuk (Eisessigver- fahren)	125° Bräunung 130–135°	140°	—	140° Bräunung 160–165°	desgl.
6. Natriumisoprenkaut- schuk (anormal)	170° Bräunung 220° un- zersetzt	—	—	170° Bräunung 220° un- zersetzt	170° Bräunung 220° un- zersetzt

- I. Angewandt 0,2184 g Kautschuk, Ausbeute 0,5095 g Nitrosit, daraus berechnet sich 0,2397 g Kautschuk.
II. 0,2010 g Kautschuk, Ausbeute 0,4304 g Nitrosit, daraus berechnet sich 0,2024 g Kautschuk.

Im allgemeinen habe ich aber bei dem künstlichen Isoprenkautschuknitrosit nicht so genau auf die Formel $C_{10}H_{15}N_3O_7$ stimmende Werte wie bei dem natürlichen erhalten können. Möglicherweise ist der Grund hierfür in der Beimengung eines anderen Kautschuks zu suchen, die dem natürlichen fehlt. Wie wir später sehen werden, gibt der Natriumisoprenkautschuk bei der Analyse starke Abweichungen von der Formel $C_{10}H_{15}N_3O_7$.

In der auf Seite 200 stehenden Tabelle sind die Zersetzungspunkte der Nitrosite „a“ und „c“ von natürlichem und künstlichem Kautschuk gegenübergestellt.

Diozonid.¹⁾

Der künstliche normale Isoprenkautschuk verhält sich ganz ähnlich gegenüber dem Ozon wie der natürliche. Es ist nicht nötig, zur Behandlung mit Ozon eine klare Lösung in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff anzuwenden. Man übergießt nur den Kautschuk mit den genannten Flüssigkeiten, läßt einige Stunden zum Aufquellen stehen und leitet dann das Gas ein. Dabei geht das Kolloid allmählich in Lösung, der Endpunkt ist leicht mit Hilfe der Bromentfärbungsprobe zu erkennen. Für 5 g braucht man ungefähr 3 Stunden Ozon von 12 Proz., indessen ist zu bemerken, daß zuletzt meistens eine Verlangsamung der Aufnahme des Ozons zu konstatieren war, gerade so, als ob darin ein schwerer zu ozonisierender Anteil enthalten sei. Diese Beobachtung konnte bei den natürlichen Kautschukarten nicht gemacht werden.

Die klare Ozonidlösung wird dann im Vakuum bei 20° Heiztemperatur im Wasserbade eingedampft, der

¹⁾ Harries, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2708 (1904); **38**, 1195, 3985 (1905).

ölige Rückstand 2—3 mal aus wenig Essigester und viel Petroläther umgefällt und zuletzt im Vakuumexsiccator über konz. Schwefelsäure getrocknet. Man erhielt so 7,5 g Ozonid, als sehr dickes Öl, von denselben Eigenschaften, wie man es gewöhnlich aus natürlichem gewinnt. Glasig erstarrt dasselbe nur bei sehr reinem Ausgangsmaterial und langem Trocknen.

0,1571 g gaben 0,2926 CO_2 und 0,098 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$	Gef.
C	51,72	50,80
H	6,95	6,99

Das Ozonid verpufft auf dem Platinblech lebhaft, es löst sich zunächst in heißem Wasser unzersetzt, erst bei einigem Kochen erfolgt die Spaltung ganz wie bei dem Präparat aus natürlichem Produkt. Nach dieser Methode wurden fast sämtliche aus Isoprenen verschiedener Herkunft stammende Kautschukarten untersucht.

I. 5,9 g Rohkautschuk, bei 105—110° aus reinem Isopren nach dem Elberfelder Verfahren polymerisiert, wurden in 100 ccm Chloroform gelöst und 6—7 Stunden ozonisiert. Das Destillat aus dem Diozonid bei der Spaltung mit überhitztem Wasserdampf lieferte mit salzsaurem Phenylhydrazin 4 g Phenylmethyldihydropyridazin vom Schmelzp. 193°, entsprechend 2,3 g Lävulin-aldehyd, der eingedampfte, die Lävulinsäure enthaltene Rückstand betrug 3 g. Von dem Lävulin-aldehydperoxyd waren nur Spuren entstanden. Der Verlust betrug also etwa 0,6 g.

II. 5 g Kautschuk, Isopren aus Terpentinöl bereitet, bei etwa 95—98° nach dem Elberfelder Verfahren polymerisiert, einmal aus Äther-Alkohol umgefällt, in 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst, 6 Stunden ozonisiert. Das Diozonid hatte sich zum größten Teil als dickes Öl abgeschieden, es wurde einmal aus Essigester-Ligroin umgefällt.

Ausbeute 6,2 Diozonid, diese lieferten

1,7 g	Lävulinaldehyd,
2,3 g	Lävulinsäure,
0,2 g	unzersetzt
<hr/>	
4,2 g.	Verlust 2,0 g.

III. 5 g Kautschuk, Isopren aus Amylenbromid mittelst des Natronkalkverfahrens bereitet, bei 95—98° polymerisiert, zweimal aus Äther-Alkohol umgefällt, 12 Stunden im Soxhlet mit Aceton extrahiert, darauf noch einmal aus Äther-Alkohol umgefällt, wurden in 100 ccm Chloroform gelöst und 6 Stunden ozonisiert. Das Diozonid dreimal aus Essigester-Ligroin umgefällt und 14 Tage getrocknet. Ausbeute 7,5 g.

7 g Diozonid lieferten bei der Spaltung

3,2 g	Lävulinsäure, Siedep. 130—160° bei 12 mm Druck,
1,5 g	Lävulinaldehyd,
0,4 g	unzersetztes Harz,
<hr/>	
4,8 g.	Verlust etwa 2,2 g.

Als bei diesem Versuch aus der Lävulinsäure das Phenylhydrazon bereitet wurde, schied sich aus der alkoholischen Mutterlauge ein krystallinisches Phenylhydrazon in kleiner Menge ab, das aus Benzol umkrystallisiert bei 148° schmolz. Ich halte diesen Körper für Methylglyoxalosazon. Zur Analyse reichte die Probe nicht aus. Dieser Befund deutet auf eine Beimengung eines isomeren Kautschuks hin, wie schon in der Einleitung auseinandergesetzt wurde. Es ist überhaupt merkwürdig, daß, so oft die Ozonide gespalten wurden, zwar stets der Lävulinaldehyd mit Phenylhydrazin gut isoliert werden konnte, die Lävulinsäure dagegen Schwierigkeiten bei ihrer Reinigung bot. Bei der Vakuumdestillation erhält man hier immer einen nicht unbedeutenden Rückstand von Zersetzungsprodukten, während bei gut gereinigtem Naturkautschuk die Lävulinsäure leicht zu reinigen ist und kein bedeutender Rückstand verbleibt. Wenn man annimmt, daß in den untersuchten Kautschukarten ein kleiner Teil durch Wanderung der Doppelbindung isomerisiert worden ist, oder aber daß auch

das Isopren nicht symmetrisch zusammengetreten ist, so gelangt man zu den auf S. 187 schon mitgeteilten Formulierungen. In beiden Fällen könnte durch Oxydation Methylglyoxal gebildet werden. Das andere Spaltungsprodukt könnte dann im Destillationsrückstand zu den Verharzungen Anlaß geben, besonders wenn nicht ein 8-Ring, sondern ein viel größerer Kohlenstoffkomplex für die Konstitution des Kautschuks in Frage kommen sollte. Vgl. Schlußkapitel.

In dieser Weise untersuchte ich noch mehrere Arten, nur der Eisessigkautschuk wurde noch nicht genauer verfolgt, da zu wenig Material zur Verfügung stand.

Ich überzeugte mich aber davon, daß er reichlich Lävulinaledehyd bei der Oxydation ergibt. Diese Versuche werden zur Zeit in größerem Maßstabe wiederholt.

Destillation im Vakuum.

Der normale künstliche Kautschuk verhält sich beim Erhitzen ganz ähnlich wie der natürliche.

Mir schien es von besonderem Interesse zu untersuchen, wie er sich bei der Destillation unter stark vermindertem Drucke verhalten würde. Früher¹⁾ ist gezeigt worden, daß sich eine solche Destillation im Vakuum mit der Ölpumpe, wenn man eine durch flüssige Luft gekühlte Vorlage einschaltet, sehr gut realisieren läßt.

Natürlicher und künstlicher verhalten sich hierbei ganz ähnlich. Bei 120—140° unter 0,1—0,2 mm beginnt die Zersetzung, die Masse ist geschmolzen und schäumt stark auf, dann steigt das Thermometer und es gehen von 180° an Öle über, die allmählich bei höherer Temperatur dickflüssiger werden und sich verfärben. Der Hauptanteil siedet zwischen 220—260° unter 0,1 mm bis 1,0 mm als dickes gelbes Öl. Niedrig siedende isoprenhaltige Anteile bilden sich bei dieser Versuchsanordnung sehr wenig. Um festzustellen, ob die bei 220 bis

¹⁾ E. Fischer und C. Harries, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2162 (1902).

260° siedende Fraktion noch zum Kautschuk in naher Beziehung steht, wurde sie in Chloroformlösung ozonisiert. Das Ozonid verhielt sich aber gänzlich verschieden von dem des Kautschuks und ergab bei der Spaltung nicht eine Spur von Lävulininaldehyd, so daß man eine totale Umwandlung des Kautschukmoleküls selbst bei der Destillation im niedrigen Vakuum annehmen muß.

Über die Nebenprodukte bei der Polymerisation des Isoprens.

Von G. Bouchardat¹⁾ ist bereits entdeckt worden, daß sich beim Erhitzen des Isoprens im Rohr auf 250 bis 300° ein Terpen bildet, welches von Wallach²⁾ als Dipenten erkannt wurde. Ich habe später³⁾ darauf aufmerksam gemacht, daß außer Dipenten hierbei noch ein anderes Terpen der Formel $C_{10}H_{16}$ entsteht. Von Lebedew⁴⁾ ist die Autopolymerisation kürzlich bei 150° ausgeführt worden.

Wie die Terpenfraktion vom frisch polymerisierten Kautschuk getrennt werden kann, ist vorhin besprochen worden. Man erhält eine Rohfraktion von 40—100° bei 12 mm Druck, die sich durch nochmaliges Fraktionieren reinigen läßt. Die Hauptmenge siedet dann bei 63—65° unter 14 mm Druck und bildet ein farbloses Öl von eigentümlichem, stark an Myrcen erinnernden Geruch. Die Ausbeute ist schwankend und hängt von der Temperatur ab.

Die Fraktion 63—65° 14 mm, dargestellt aus ganz reinem Isopren, zeigte folgende optische Eigenschaften.

$$d_{\frac{18^\circ}{18^\circ}} = 0,8451,$$

$$n_D 18^\circ = 1,47408, \quad n_a 18^\circ = 1,47113, \quad n_y 18^\circ = 1,48860.$$

Die Wallachsche Probe auf Dipenten mit Brom und Eisessig ergab bei diesem Präparat nur wenig Di-

¹⁾ Bull. soc. chim. [2] 24, 112 (1875).

²⁾ Diese Annalen 227, 295 (1885).

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 35, 3265 (1902).

⁴⁾ Journ. russ. phys. chem. Ges. 42, 999 (1910).

pententetrabromid, woraus hervorgeht, daß der größte Teil des Öles eine andere Konstitution besitzen muß. Bei der Ozonisation entstand ein öliges Ozonid. Wenn man den Siedepunkt, den niedrigen Brechungsindex und den eigentümlichen Geruch in Rücksicht zieht, so möchte man zu dem Resultat kommen, daß hier ein Körper $C_{10}H_{16}$ mit offener Kette vorliegt, der in folgender Weise aus 2 Molekülen Isopren entstanden sein könnte:

Mit Ozon wäre man vielleicht in der Lage, den Beweis hierfür zu erbringen.

Normaler Butadienkautschuk (C_8H_{12})_x.

Bei der Überführung des Butadiens in Kautschuk muß, sowohl beim Erhitzen mit Eisessig (I), wie für sich allein (II), die Temperatur etwas höher als beim Isopren gewählt werden. Die ersten Versuche, welche nebeneinander auf 100—103° während 10 Tagen und Nächten gehalten wurden, zeigten den größten Teil des Kohlenwasserstoffes unverändert, nur sehr wenig einer klaren, plastischen Masse hatte sich abgeschieden. Darauf wurde die Temperatur erhöht, und als 10 Tage auf 110 bis 120° erhitzt worden war, zeigte sich ein günstigeres Resultat. Röhre I (Eisessig) ergab einen festen, durchsichtigen, gelatineartigen, nicht dehnbaren, sondern beim Ziehen leicht reißenden Kautschuk, welcher aber von Lösungsmitteln außer Chloroform schwer aufgenommen wird.

Röhre II (ohne Zusatz), das Butadien war vollständig erstarrt. Der Inhalt wurde in einen Fraktionskolben gebracht und im Vakuum auf 100—110° erhitzt, es ging hierbei ein Liquidum von terpenartigen Eigenschaften über. Der Kautschuk verblieb im Rückstand. Dieses Produkt ähnelte in allen Eigenschaften dem vermitteltst Eisessig polymerisierten Präparat, nur in der Löslichkeit

nicht ganz, indem es von keinem Lösungsmittel, auch nicht von Chloroform, aufgenommen wurde.

Zur Reinigung konnte der Körper daher nur mit Chloroform oder Benzol ausgekocht und mit Äther gewaschen werden. Darauf wurde er im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure einige Tage getrocknet und direkt analysiert.

I. 0,1269 g gaben 0,4050 CO₂ und 0,1283 H₂O.
 II. 0,1245 g „ 0,3968 CO₂ „ 0,1220 H₂O.

	Ber. für	Gef.	
	C ₈ H ₁₂	I	II
C	88,88	87,04	86,93
H	11,11	11,31	10,96

Die Präparate von I und II rühren von den verschiedenen Darstellungen her und zeigen dieselbe Erscheinung wie beim Isoprenkautschuk. Wenn man bei der Polymerisation der Butadiene nicht sorgfältig durch Destillation über Natrium gereinigte Kohlenwasserstoffe anwendet und nicht die Luft in den Einschlußgefäßen durch CO₂ verdrängt, gewinnt man keine ganz reinen Produkte, sie haben sich immer etwas autoxydiert.

Um nun einen ganz reinen Butadienkautschuk zu bereiten, wurde das Butadien mit Natriumdraht zur Entfernung sauerstoffhaltiger Bestandteile im Einschlußrohr bei etwa 35° im Wasserbad 3 Stunden erwärmt. Doch ergab sich hierbei die unerwartete Tatsache, daß das Butadien durch diese Behandlung mit Natrium katalytisch zu einem neuen Kautschuk polymerisiert wird. Infolgedessen wurden die weiteren Bemühungen, reinen normal-Butadienkautschuk auf diesem Wege zu erzielen, vorläufig aufgegeben, es besteht aber kein Zweifel, daß sie, in geeigneter Form wiederholt, zum Ziele führen würden.

Es wurden eine Reihe Versuche unternommen, den Kautschuk in Lösung zu bringen. Aber weder durch längeres Kochen mit Toluol, Erhitzen mit Chloroform im Einschlußrohr bis 120° u. a. m. erbrachten Erfolge, es

gingen immer nur Spuren in Lösung. Wir mußten daher auf eine weitere Charakterisierung dieses Produktes verzichten, da es weder durch salpetrige Säure noch durch Ozon, in einem Lösungsmittel suspendiert, verändert wurde. Auch durch Erhitzen mit Eisessig am Rückflußkühler oder im Einschmelzrohr konnte keine Veränderung der Lösungsverhältnisse erreicht werden.

Nur das Produkt, welches vermitteltst Eisessig polymerisiert war, löste sich bei längerem Schütteln in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff beim Erwärmen im Schüttelrohr und konnte ozonisiert werden. Beim Abdampfen des Chloroforms hinterbleibt ein öliges explosives Ozonid, welches bei der Spaltung mit Wasser einen Aldehyd liefert, der intensiv die Pyrrolreaktion ergab, Fehlingsche Lösung stark reduzierte, außerdem konnte die Wasserstoffsuperoxydreaktion deutlich beobachtet werden. Anscheinend hatte sich hierbei, wie man in Analogie mit dem Isoprenkautschuk erwarten sollte, Succindialdehyd gebildet. Da leider für diesen Versuch nur 0,3 g Substanz aus der Eisessigprobe zur Verfügung standen, konnte dieser Aldehyd nicht genauer identifiziert werden. Ein zweiter Versuch, der in Tetrachlorkohlenstoff mit 6—7 proz. Ozon ausgeführt wurde, verlief insofern anders, als sich hier ein festes weißes Ozonid abschied, welches mit Wasser schwer gespalten wurde. Danach gab es aber ebenfalls intensive Pyrrolreaktion, Wasserstoffsuperoxyd ließ sich selbst mit Titansäure nicht nachweisen. Die Beobachtung, daß hier ein festes Ozonid auftritt, welches keine Wasserstoffsuperoxydreaktion liefert, ist für die Konstitution der Kautschukarten von Wichtigkeit; ich komme im Schlußkapitel auf diesen interessanten Punkt zurück. In Übereinstimmung mit diesen Erfahrungen steht eine Angabe von Lebedew¹⁾, der auch aus dem Butadienkautschuk ein festes weißes Diozonid der Formel $C_8H_{12}O_6$ erhalten hat.

¹⁾ a. a. O.

Der mit Eisessig polymerisierte Butadienkautschuk lieferte mit salpetriger Säure bei erschöpfender Behandlung ein in Essigester leicht lösliches, gelbes, amorphes Nitrosit, welches sich nach dem Umfällen mit Äther über 80° unter Aufschäumen zersetzt.

Das *Nebenprodukt* der Polymerisierung des Butadiens, das vorhin erwähnte Terpen, siedet bei 36° unter 23 mm Druck.

$$d \frac{16^\circ}{4^\circ} = 0,8523.$$

$$n_D 16^\circ = 1,46768; n_a 16^\circ = 1,46423; n_\gamma 16^\circ = 1,48812.$$

Es besitzt die Zusammensetzung C_8H_{12} .

0,1578 g gaben 0,5105 CO_2 und 0,1552 H_2O .

	Ber. für C_8H_{12}	Gef.
C	88,88	88,23
H	11,11	11,00

Es liefert mit konz. Schwefelsäure nach Art der Terpene eine Gelbfärbung und mit alkoholischer Schwefelsäure eine Rotgelbfärbung. Bei der Ozonisation in Chloroform gewinnt man daraus mit 12—14 proz. Ozon ein schwer lösliches weißes Ozonid, welches ziemlich explosiv ist, wie aus Tetrahydrobenzol; dasselbe zerfällt beim Kochen mit Wasser ebenfalls unter Bildung eines stark die Pyrrolreaktion liefernden Aldehyds. Lebedew hat nach Analogie mit der Bildung des Dipentens aus Isopren die folgende Formel aufgestellt und damit wohl das Richtige getroffen.

Ein solcher Kohlenwasserstoff muß bei der Spaltung seines Diozonids einen Abkömmling des Succindialdehyds

ergeben. Indessen möchte ich auch dieses Produkt für nicht einheitlich halten.

Vulkanisationsproben habe ich bisher mit diesem Kautschuk nicht anstellen können.

Normaler Dimethylbutadienkautschuk, $(C_{12}H_{20})_x$.

Das Dimethylbutadien verhält sich dem Isopren gegenüber ziemlich analog, nur verläuft der Polymerisationsvorgang träger. Ich habe sowohl nach dem Eisessig- wie nach dem Elberfelder Verfahren gearbeitet. Das erstere ergibt wenig zufriedenstellende Resultate, das Produkt ist klebrig und gelblich. Nach dem Autopolymerisationsverfahren erhält man dagegen einen sehr schönen Kautschuk, der äußerlich kaum vom Isoprenkautschuk zu unterscheiden ist. Hierzu wurden 50 g Dimethylbutadien im Einschlußrohr etwa 23 Tage und Nächte auf 100° erhitzt. Der sehr dickflüssige Röhreninhalt wird nachher genau wie vorher beschrieben durch Destillation im Vakuum bis 110° von den terpenartigen Nebenprodukten befreit, es resultierten 16 g Kautschuk, die Terpenfraktion war sehr gering, der übrige Teil des Kohlenwasserstoffes blieb unverändert. Der Kautschuk wurde einmal aus Äther mit Alkohol umgefällt und getrocknet. Er ähnelt seinem niederen Homologen sehr, ist wenig gefärbt, in dünnen Häuten durchsichtig, im allgemeinen aber leichter löslich als dieser. Er läßt sich auch leicht kalt vulkanisieren.

Die Umwandlungsprodukte des Dimethylbutadienkautschuks verhalten sich denjenigen des Isoprenkautschuks durchaus analog.

Bromid. Dieser Körper entsteht genau nach dem früher beschriebenen Verfahren, ist amorph, von grauer Farbe und schwer in Schwefelkohlenstoff löslich. Er besitzt keinen charakterisierten Schmelz- oder Zersetzungspunkt, spaltet bei etwa 130° Bromwasserstoff ab und wird bei weiterem Erhitzen allmählich schwarz.

Die Ausbeute ist nicht quantitativ.

0,2 g ergaben 0,46 Bromid, während die Theorie 0,59 g verlangt.

Die Analyse deutet auf das Vorliegen eines Tetra-
bromids hin.

0,1911 g gaben 0,2974 AgBr.

	Ber. für $C_{12}H_{20}Br_4$	Gef.
Br	66,08	66,23

Nitrosit. Der Kautschuk verhält sich bei der Behandlung mit Salpetrigsäuregas analog wie sein niederes Homologes. Es scheidet sich ein gelbes, amorphes Produkt aus, welches nach mehrstündigem Stehen in der mit Stickoxydgasen gesättigten benzolischen Lösung leicht von Essigester aufgenommen wird. Die Ausbeute beträgt aus 0,22 g 0,44 g, während sich 0,43 g berechnen, ist daher als quantitativ zu betrachten. Nach zweimaligem Umfällen aus Essigester, Aceton oder Petroläther färbt es sich beim Erhitzen bei 120° braun, ist aber bei 200° noch nicht zersetzt.

I. 0,1259 g gaben 0,2194 CO₂ und 0,0692 H₂O.

II. 0,1303 g „ 14,3 ccm Stickgas bei 21° u. 748,3 mm Druck.

III. 0,1348 g „ 14,8 ccm „ „ 22° „ 761,3 mm „

	Ber. für $C_{12}H_{19}N_3O_7$	I	II	III
C	45,40	47,53	—	—
H	6,04	6,14	—	—
N	13,25	—	12,29	12,44

Diozonid. 7,5 g wurden in 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff wie früher beschrieben ozonisiert, bis Brom nicht mehr von der Lösung entfärbt wurde. Dauer der Operation 9 Stunden. Das Reaktionsprodukt scheidet sich nicht ab und muß durch Eindampfen im Vakuum isoliert werden. Rohausbeute 11 g Ozonid als dicker, klarer Sirup, während die Theorie 11,8 erfordert.

Beim Umfällen aus Essigester-Petroläther beobachtet man, daß ein Teil dieses Sirups von dem anderen verschiedene Löslichkeitsverhältnisse besitzt. Es bleibt nämlich im Essigester-Petroläther sehr viel gelöst. Diesen Anteil kann man durch Eindampfen wiedergewinnen, er unterscheidet sich von dem ausgefällten Anteil etwas

bei der Spaltung. Der erstere wurde 4 Tage im Vakuum-exsiccator über Chlorcalcium und Paraffin getrocknet und analysiert.

0,1263 g gaben 0,2516 CO_2 und 0,089 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_8$	Gef.
C	55,34	54,38
H	7,74	7,88

Man sieht, daß hier ein normales Diozonid vorliegt. Das leichter lösliche Ozonid wurde bisher nicht analysiert, aber beide durch zweistündiges Erwärmen mit Eisessig auf dem Wasserbade gespalten. Das schwer lösliche bleibt nach dem Erhitzen mit Eisessig ganz farblos, während sich das andere braun färbt. Nach dem Abdampfen des Eisessigs im Vakuum erhält man bei ersterem ein wenig gefärbtes Öl, das, ohne einen wesentlichen Rückstand zu hinterlassen, von 70—90° siedet. Es ergibt mit essigsauerm Phenylhydrazin sofort einen gelben krystallinischen Niederschlag, der nach dreimaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 119° schmilzt. (Paal¹⁾ 120°.) Es besteht daher zur Hauptsache aus Acetonylaceton. Analyse des *Acetonylaceton*diphenylhydrazons.

0,1263 g gaben 0,3400 CO_2 und 0,0865 H_2O .

0,1209 g „ 20,7 ccm Stickgas bei 22° u. 739,1 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_4$	Gef.
C	73,47	73,42
H	7,48	7,66
N	19,05	18,87

Hierbei ist aber zu bemerken, daß die Fraktion des Acetonylacetons schon in der Kälte Fehlingsche Lösung reduziert, woraus man auf eine Beimengung von einem in gleichen Temperaturintervallen siedenden empfindlichen Ketoaldehyd schließen dürfte, doch konnte derselbe bisher nicht isoliert werden. Die Ausbeute an Acetonylaceton war nicht quantitativ, da es mit Eisessig recht flüchtig ist.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 18, 60 (1885).

Das leicht lösliche Ozonid gab nach der Spaltung und dem Eindampfen des Eisessigs bei der Destillation mehrere Fraktionen. I von 60—80°, II von 80—140°, III Rückstand. Auch hier ist die Hauptsache in I enthalten, welches ebenfalls mit Phenylhydrazin sofort das Diphenylhydrazon des Acetylaceton's krystallinisch abscheidet. Alle Fraktionen reduzieren stark Fehlingsche Flüssigkeit.

II. Reihe. Die anormalen Verbindungen.

Natriumbutadienkautschuk.

Diese Verbindung wurde zuerst entdeckt und besitzt wahrscheinlich wegen ihrer ausgezeichneten Eigenschaften die größte Bedeutung in dieser Reihe.

Als 9 g reines Butadien mit etwa 0,5 g Natriumdraht im Rohre eingeschlossen und auf etwa 35—40° im Wasserbad 3 Stunden erwärmt wurden, hatte sich der flüssige Inhalt um das Natrium in Form einer braunen, dicken, gelatinösen Masse verdichtet. Druck war beim Öffnen der Röhre nicht zu konstatieren. Als man die braune Masse zur Entfernung des unangegriffenen Natriums mit verdünntem Alkohol wusch, wurde sie hellgelb und bot sich nun als ein vortrefflicher, in dünnen Lagen durchsichtiger Kautschuk dar. Die Ausbeute betrug reichlich 8 g, war also fast quantitativ. Terpenartige Nebenprodukte konnten nicht oder in nur sehr geringen Mengen beobachtet werden.

Es zeigte sich nachher, daß man dieselbe Polymerisation schon bei Zimmertemperatur erreichen kann, nur dauert der Versuch etwas länger. Die Erscheinung an sich ist sehr merkwürdig. Der Kautschuk klettert förmlich an den Natriumfäden hinauf, bei der Polymerisation findet eine Volumverringernng statt. Der Kautschuk besitzt, solange das Natrium zugegen ist, stahlgraue Farbe, wird aber nach dem Waschen mit Alkohol hellgelb. In frisch dargestelltem Zustande ist er in Äther, Chloroform und Benzol ziemlich leicht löslich, später,

besonders ausgewalzt, verliert er diese Eigenschaften mehr und mehr, wird äußerst zähe und nervig. Wenn er fest mit dem Lösungsmittel übergossen wird, quillt er enorm auf. Die Lösungen sind sehr viscos. In nicht weiter gereinigtem Zustande wird er beim Reiben elektrisch, eine Eigenschaft, die ihn für Isolierzwecke besonders geeignet erscheinen läßt.

Er läßt sich nach dem früher angegebenen Verfahren kalt leicht vulkanisieren. Das Produkt übertrifft die Vulkanisationsproben aller anderen künstlichen Kautschukarten an Reißfähigkeit und Elastizität. Ebensogut soll er sich auch, wie ich hörte, heiß vulkanisieren lassen.

Bei der Analyse eines aus Äther mit Alkohol einmal umgefällten Präparates wurden nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure ähnliche Werte wie beim normalen Kautschuk erhalten.

0,1173 g gaben 0,3782 CO_2 und 0,1164 H_2O .

	Ber. für C_8H_{12}	Gef.
C	88,89	87,92
H	11,11	11,10

Wenn man nach diesen Erfahrungen noch immer glauben konnte, daß hier nur eine andere Modifikation des normalen Butadienkautschuks gebildet sei, so zeigte die Untersuchung der Ozonisation, daß man es mit einem von diesem ganz verschiedenen Präparat zu tun habe.

Ozonide. Je nachdem man die Lösung des Natriumbutadienkautschuks in Chloroform mit etwa 6—7 proz. oder mit 12—14 proz. Ozon behandelt, gewinnt man ein öliges oder festes, sehr explosives Ozonid. Es dauert sehr lange, bis Sättigung erfolgt, bei 2 g etwa 10 Stunden mit verdünntem und etwa 3 Stunden mit konz. Ozon, also die doppelte Zeit wie beim gewöhnlichen Kautschuk. Im ersteren Falle bleibt das Ozonid gelöst, im letzteren scheidet es sich als feste, weiße Masse aus. Man muß beim Abfiltrieren derselben vom Chloroform sehr vorsichtig sein, da sie im trocknen Zustande bei Berührung leicht explodiert. Beim Stehen

unter Äther verliert sie aber nach einiger Zeit ihre Gefährlichkeit und läßt sich dann besser verarbeiten, obwohl auch hier noch Vorsicht geboten ist. Das feste Ozonid wird von Essigester, Chloroform und Eisessig nicht aufgenommen, während das ölige darin löslich ist.

Die Elementaranalyse des festes Produktes ergab ein unerwartetes Resultat.

0,1255 g gaben 0,2326 CO_2 und 0,0726 H_2O .

	Ber. für		Gef.
	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3$	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_6$	
C	61,5	47,05	50,54
H	4,4	5,8	6,47

Diese Zahlen deuten darauf hin, daß teilweise statt 2 nur 1 Mol. Ozon an das Molekül C_8H_{12} herangetreten ist. Ich nehme an, daß hier ein Körper mit konjugierter Doppelbindung vorliegt. Bei solchen Systemen reagiert das Ozon an und für sich schon langsamer und manchmal werden dabei nur Monozonide gebildet.¹⁾ Wahrscheinlich ist das sehr explosive Produkt ein Oxozonid $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$, welches nach einigem Stehen in Äther Sauerstoff abgibt und in $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3$ übergeht. Ähnlich verhält sich auch das Pinenoxozonid. Das *ölige Ozonid* ist ein Diozonid, aber schwer ganz rein zu erhalten, anscheinend bleibt immer etwas Monozonid darin zurück. Es bildet nach dem Trocknen eine weiße, feste, blasige Masse, die wenig explosiv ist, und zeigt nach der Spaltung ebenso wie das feste Ozonid sehr schwache oder keine Pyrrolprobe, wohl aber Reaktion auf Wasserstoffsuperoxyd.

0,1453 g gaben 0,2417 CO_2 und 0,0820 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_6$		Gef.
C	47,05		45,37
H	5,8		6,31

Da nun das feste Ozonid nach der Analyse durch Ozon nicht vollständig abgesättigt war, so löste man es unter schwachem Erwärmen in Eisessig, wobei allerdings schon ein Teil zersetzt wurde, und behandelte es noch-

¹⁾ Vgl. diese Annalen 374, 304 (1910).

mals längere Zeit mit starkem Ozon. Aber nach der Spaltung zeigte sich auch hier wieder, daß die Bildung von Succinaldehyd nicht nachgewiesen werden konnte. Die Versuche, die Natur der Zersetzungsprodukte dieser Ozonide aufzuklären, sind bisher erfolglos geblieben und müssen unter anderen Bedingungen fortgesetzt werden. Übrigens ergaben sich auch bei dem Studium der anderen Abkömmlinge dieses Kautschuks besondere Schwierigkeiten, dieselben scheinen nicht nach dem Typus der „Normalen“ zusammengesetzt zu sein.

Nitrosit. Beim Einleiten von Salpetrigsäuregas in die Lösung des Na-Butadienkautschuks bildet sich ganz analog, wie in den früher geschilderten Fällen, sofort ein gelber Niederschlag, derselbe wird aber selbst bei tagelanger Berührung mit einem Überschuß der Säure nicht in Essigester oder Aceton löslich. Das Produkt mußte daher ohne weitere Reinigung, nur mit Essigester und Aceton gewaschen, zur Analyse gebracht werden. Hierbei zeigte es sich, daß es eine wechselnde und nicht normale Zusammensetzung besaß.

I. 0,1280 g gaben 13,2 ccm Stickgas bei 20,0° u. 768,7 mm Druck.

II. 0,1264 g „ 14,4 ccm „ „ 20,5° „ 770,2 mm „

	Ber. für	Gef.	
	$C_8H_{12}O_3N_2$	I	II
N	15,21	11,91	13,18

0,65 g ergaben 1,2 g Nitrosit, dasselbe zeigt bei 140° beginnende Bräunung, wird allmählich dunkler und bei 230° ganz schwarz.

Bromid. Diese Verbindung, nach der früher angegebenen Methode bereitet, bildet ein weißes Pulver von ungenauem Zersetzungspunkt. Es wird schwer von Schwefelkohlenstoff aufgenommen, kann dann daraus durch Ligroin gefällt werden. Die Ausbeute ist wechselnd.

0,2136 g gaben 0,3451 AgBr.

	Ber. für $C_8H_{12}Br_4$	Gef.
Br	74,7	68,74

Wahrscheinlich besteht diese Substanz aus einem

Gemenge von Tetra- und Dibromid, für welches letzteres sich 60 Proz. Brom berechnen.

Natriumisoprenkautschuk.

Das Isopren wird durch Natrium katalytisch viel langsamer als das Butadien verändert. Es hat längerer Versuche bedurft, um hier die günstigsten Bedingungen herauszufinden, auch zeigte es sich, daß es bei diesem Polymerisationsverfahren viel mehr auf die Reinheit des Kohlenwasserstoffes selbst ankommt, als bei den früher besprochenen Methoden. Die günstigsten Resultate erhält man mit Reinisopren, welches sich nach etwa 50 stündigem Erwärmen auf 60° mit Natriumdraht im Einschlußrohr fast quantitativ zu einem festen Kautschuk umsetzt. Ich habe meine Versuche hauptsächlich mit Isopren aus Carven, welches vermittelt der Isoprenlampe bereitet und über Natrium destilliert war, angestellt. Dieses benötigt zur quantitativen Umwandlung 4—5 Tage und Nächte Erwärmen auf 60°. Isopren, nach dem Natronkalkverfahren aus Amylendibromid gewonnen, eignet sich ohne weitere Reinigung nicht für diese Art der Polymerisation. Für 10 g Kohlenwasserstoff wurden etwa 0,2 bis 0,5 g feiner Natriumdraht (40—80 cm Länge) angewendet. Der Inhalt ist teilweise bräunlich, teilweise aber glasklar und läßt sich nur schwierig aus den Röhren entfernen, da er sehr zähe ist. Man kann ihn entweder mechanisch herausbringen und zur Entfernung des Natriums in verdünnten Alkohol eintragen oder aber mit Äther herauslösen und nachher den Kautschuk mit Alkohol fällen. In letzterem Falle bleibt das Natrium zum Teil unangegriffen zurück. Wenn der Versuch gut gelungen ist, erhält man ein sehr schönes Produkt in fast quantitativer Ausbeute, das sich äußerlich von dem normalen Isoprenkautschuk dadurch unterscheidet, daß es breite Bänder, ähnlich wie natürlicher Parakautschuk, das andere aber mehr runde Schnüre beim mechanischen Ziehen bildet. Im allgemeinen scheinen beide aber ähnliche physikalische

Eigenschaften zu besitzen, nur wird der Na-Kautschuk zunächst von den üblichen Lösungsmitteln leichter aufgenommen. Da er sich auch vulkanisieren läßt, so scheint er mir technisch von großer Bedeutung zu sein.

Die Elementaranalyse zeigte, daß das einmal aus Äther-Alkohol umgefällte Produkt eine hohe Reinheit besaß.

0,1232 g gaben 0,3974 CO_2 und 0,1284 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	Gef.
C	88,16	87,97
H	11,84	11,66

Daß man es hier aber mit einem vom normalen Isoprenkautschuk durchaus verschiedenen Körper zu tun hat, geht aus dem Studium des Verhaltens der Derivate, besonders aber aus demjenigen gegenüber Ozon hervor. Da sich das Isopren bei längerem Erwärmen ohne Zusatz auf 60° zu einem, wenn auch geringen Teil, selbst polymerisiert, so ist vorauszusehen, daß der Na-Isoprenkautschuk eine geringe Quantität der normalen Verbindung beigemischt enthalten muß, die desto kleiner wird, je schneller die Reaktion zu Ende geführt werden konnte. In der Tat konnte dies mit Hilfe der Ozonidspaltung bestätigt werden.

Diozonid. 5 g Natriumisoprenkautschuk wurden in 60 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit 12—14 proz. Ozon behandelt, bis zur Sättigung war außerordentlich lange Zeit, nämlich 10 Stunden, erforderlich. Es scheidet sich ein gelatinöses, weißes Produkt aus, welches nach dem Abfiltrieren über Glaswolle und Waschen mit Äther fest und bröcklich wird. Die Ausbeute betrug etwa 8 g, während sich für die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_6$ 8,5 g berechnet. In der Tetrachlorkohlenstoffmutterlauge und in dem zum Waschen des Niederschlags benutzten Äther waren nur geringe Mengen eines öligen Ozonids enthalten.

Das feste Ozonid ist in Essigester löslich, ein geringer Teil wird aber davon nicht aufgenommen. Durch Ligroin fällt aus der filtrierten Lösung zunächst ein

dicke Öl aus, welches, abgehoben und im Vakuum-exsiccator über Schwefelsäure getrocknet, bald wieder ganz fest und pulvrig wird. Es ist nicht so explosiv wie das Na-Butadienderivat, aber explosiver als dasjenige des normalen Isoprenkautschuks.

0,1251 g gaben 0,2515 CO₂ und 0,0864 H₂O.

	Ber. für C ₁₀ H ₁₆ O ₆	Gef.
C	51,71	54,82
H	6,94	7,72

Es liegt daher auch hier ein Gemisch von Diozonid und Monozonid C₁₀H₁₆O₃ vor, für das sich C 65,2 und H 8,7 berechnen.

Da sich auch der normale wie der natürliche Isoprenkautschuk in Tetrachlorkohlenstoff schwieriger als in Chloroform ozonisieren lassen, wurde der Versuch noch einmal in letzterem Lösungsmittel unter Anwendung von nur 6—7 prozentigem Ozon wiederholt. Hierbei wurde nicht die Abscheidung einer festen Verbindung beobachtet. Beim Abdampfen des Chloroforms hinterblieb ein dickes farbloses Öl, welches nach dem Umfällen aus Essigester und Petroläther alsbald beim Trocknen zu einer festen, weißen, pulverisierbaren Masse erstarrte. Dieselbe verbrennt sehr lebhaft und liefert nach dem Kochen mit Wasser die Wasserstoffsuperoxydreaktion.

Nach der Analyse liegt hier ein Diozonid, welches sehr wesentlich reiner ist, vor.

0,1283 g gaben 0,2420 CO₂ und 0,0813 H₂O.

	Ber. für C ₁₀ H ₁₆ O ₆	Gef.
C	51,71	51,44
H	6,94	7,08

Molbestimmung, kryoskopisch nach Raoult im Beckmannschen Apparat.

I. 0,3231 g gaben in 31,54 Eisessig: 1. 0,150 Depr., 2. 0,160 Depr.
 II. 0,3537 g „ „ 32,87 „ 1. 0,120 „ , 2. 0,160 „

	Ber.	Gef.	
		I	II
M	232	266 250	350 262

Danach scheint auch dieses Diozonid monomolekular zu sein, die Zahlen sind aber zunächst mit Vorsicht aufzunehmen.

Die beschriebenen Ozonide verhalten sich nun von dem gewöhnlichen Diozonid des Kautschuks ganz verschieden, da sie bei der Spaltung mit Wasser oder Eisessig nicht oder nur schwach die Pyrrolprobe liefern. Sie sind in Wasser schwerer löslich als dieses und werden daher auch schwieriger vollkommen zersetzt. Ich habe diese Spaltung sowohl mit Wasser wie mit Eisessig durchgeführt, konnte aber bisher außer einer ganz kleinen Menge von Lävulinaldehyd (isoliert als Phenylmethyldihydropyridazin) keinerlei Zersetzungsprodukte isolieren, die sich wohl charakterisieren ließen. Es entstanden immer braune, beim Destillieren sich zersetzende Öle. Dieser Teil der Untersuchung soll unter veränderten Bedingungen fortgesetzt werden.

Aus den bisherigen Ergebnissen geht aber ganz sicher hervor, daß der Na-Isoprenkautschuk von dem durch Autopolymerisation gewonnenen und dem natürlichen verschieden ist.

Nitrosit. Man erhält anscheinend bei der Behandlung dieses Kautschuks mit salpetriger Säure nach dem Verfahren zur Gewinnung des Nitrosits „c“ zwei Verbindungen nebeneinander. Die eine wird von Essigester schwer, von Aceton leichter aufgenommen, die andere ist darin unlöslich. Die erstere bildet weitaus die Hauptmenge.

Sie ist ein gelbweißes Pulver, welches sich bei 170° bräunt, bei 180° dunkelbraun wird und sich dann bis 260° nicht weiter verändert. Die Ausbeute betrug aus 0,5 g Kautschuk 1 g Nitrositgemisch. Die Zusammensetzung ist eine andere als die des Nitrosits „c“ aus normalem Kautschuk.

Zur Analyse wurde das Präparat dreimal aus Aceton und Äther umgefällt und im Vakuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0,1239 g gaben 0,2212 CO_2 und 0,0616 H_2O .

0,1554 g „ 17,2 ccm Stickgas bei 19° u. 753,6 mm Druck

	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{N}_2$	Gef.
C	49,20	48,69
H	6,50	5,56
N	11,50	12,62

Ich habe bisher keine Formel aufstellen können, die diesen Befunden hinreichend Rechnung trägt. Die beste ist immer noch $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_5$, aber auch hier finden sich erhebliche Differenzen. Die Nitrosite sollen noch weiter untersucht werden.

Bromid. Dieser Körper, nach der üblichen Methode bereitet, ist ein weißes Pulver, in Schwefelkohlenstoff löslich und daraus durch Ligroin fällbar. Die Ausbeute betrug aus 0,2 g Kautschuk 0,4 g. Es zeigte viel Ähnlichkeit mit dem normalen Kautschuktetrabromid, so daß die beiden Kolloide mit Hilfe dieses Derivates nicht zu unterscheiden sind.

0,1968 g gaben 0,3147 AgBr.

	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Br}_4$	Gef.
Br	70,14	68,05

Natriumdimethylbutadienkautschuk.

Die Polymerisation des Dimethylbutadiens mit Natriumdraht läßt sich genau unter denselben Bedingungen wie beim Isopren in 10–12 Tagen und Nächten bei 60° erreichen, der feste Röhreninhalt ist aber bräunlich gefärbt; er wurde zur weiteren Verarbeitung in Äther aufgenommen, wobei ein Teil als feste, weiße Masse ungelöst blieb, die ganz unlöslich in allen Lösungsmitteln ist. Von dieser wurde filtriert und im Filtrat durch Alkohol der Kautschuk ausgefällt.

Der lösliche Kautschuk ist sehr verschieden von der normalen Verbindung, er erinnert im Äußeren etwas an die Guttapercha, mit der er allerdings wenig Verwandtschaft besitzt. Es verhält sich beim Ozonisieren ähnlich wie die analoge Isoprenverbindung.

Das *Ozonid*. Ausbeute aus 6 g 9 g, ist in Chloroform löslich und bleibt beim Abdampfen desselben als dickes Öl zurück. Es liefert bei der Spaltung die Reaktion auf Wasserstoffsuperoxyd und etwas Acetonylacetone, der Kautschuk enthält daher wohl etwas von dem normalen Produkt. Die Zusammensetzung der Hauptmenge der Spaltungsprodukte ließ sich bisher nicht ermitteln.

Das *Nitrosit* ist zum großen Teil in Äther löslich und muß deshalb aus Essigester mit Petroläther umgefällt werden. 0,22 g Substanz ergaben 0,5 g Nitrosit. Ein charakteristischer Zersetzungspunkt ist nicht vorhanden.

I. 0,1227 g gaben 0,2141 CO_2 und 0,0672 H_2O .

II. 0,1454 g „ 14,2 ccm Stickgas bei 22° u. 755 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_7$	Gef.
C	45,40	47,59
H	6,04	6,13
N	13,25	11,00

Das *Bromid* ist weiß, feinpulvrig, in Schwefelkohlenstoff löslich und daraus durch Ligroin fällbar. Spaltet beim Erhitzen auf 130° Bromwasserstoff ab, schmilzt aber noch nicht bei 200°. Ausbeute aus 0,2 g Kautschuk 0,3 g Bromid.

0,1571 g gaben 0,2310 AgBr.

	Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{Br}_4$	Gef.
Br	66,08	62,57

Schlußkapitel:

Einiges über die Konstitution des natürlichen Kautschuks.

Ich habe im Jahre 1905¹⁾ für den Grundkohlenwasserstoff der natürlichen Kautschukarten die Formel eines 1,5-Dimethylcyclooctadiens (1,5) aufgestellt und angenommen, daß durch Polymerisation dieser Verbindung unter gegenseitiger Absättigung der Partialvalenzen nach J. Thiele der Kautschuk zustande kommt.

¹⁾ Harries, Ber. d. d. chem. Ges. 38, 1195 (1905); ebenda 38, 3986 (1905).

Mit dieser Konfiguration konnte man auch leicht die zahlreichen Isomerien und Verschiedenheiten der Kautschukarten auf stereochemischem Wege erklären, indem man z. B. eine verschiedene Lagerung der Methylene beim Zusammentritt der Cyclooctadienmoleküle eintreten läßt. Die Formel war begründet durch das Verhalten des Kautschuks bei der Ozonisation. Hierbei entsteht ein Körper, der nach Analyse und Molekulargewicht die empirische Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_6$ besitzt. Er zerfällt mit Wasser leicht in Lävulinaldehyd, bzw. Lävulinaldehyddiperoxyd und Lävulinsäure. Wenn die Bestimmung der Molekulargröße als einwandfrei angesehen werden kann, muß nach den Spaltungsprodukten die oben aufgestellte Formel als bewiesen gelten.

Eine weitere Stütze für diese Strukturformel wurde dadurch erbracht, daß das von Willstätter¹⁾ aus dem Pseudopelletierin abgebaute Cyclooctadien bei der Ozonisierung²⁾ ein Diozonid liefert, welches bei der Spaltung in Succindialdehyd bzw. Bernsteinsäure zerfiel. Hieraus ergab sich für diesen Kohlenwasserstoff die Formel eines Cyclooctadiens (1,5).

Da die Verbindung sich außerordentlich leicht polymerisierte, so erschien die Analogie vollkommen, denn

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 1975 (1905); **40**, 957 (1907).

²⁾ Harries, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 671 (1908).

ich hatte immer damit gerechnet, daß, wenn die Synthese des 1,5-Dimethylcyclooctadiens (1,5) wirklich gelänge, sich dieses Produkt womöglich in statu nascendi in Kautschuk umwandeln würde.

Ich habe nun schon im Jahre 1907¹⁾ darauf hingewiesen, daß eine Formel, die in letzter Linie auf physikalisch-chemische Bestimmungen begründet wurde, immer unsicher ist, solange nicht dafür auf synthetischem Wege der endgültige Beweis erbracht wird. Besonders fällt dieser Umstand aber ins Gewicht, wenn man auf einem so schwierigen Gebiet wie demjenigen der Kautschukarten arbeitet. Trotzdem ich damals sehr große Mühe auf die Reinigung des Diozonides verwandt und, nach den Eigenschaften und Analysenresultaten zu schließen, ein sehr reines Präparat in den Händen hatte, wäre es nicht ausgeschlossen, daß dieses Diozonid als nicht krystallisierender Körper kleine Verunreinigungen enthalten hätte, durch welche dann eine Beeinflussung des Ergebnisses der Molekulargewichtsbestimmung veranlaßt worden wäre.²⁾ Ich zog deshalb schon damals die Möglichkeit in Betracht, daß der Grundkohlenstoff der Kautschukarten einen höheren Kohlenstoffring, z. B. aus 16 Kohlenstoffatomen, enthalten könne, denn ein solcher müßte ganz dieselben Spaltungsprodukte ergeben.

Es war für mich aus diesen Gründen von allergrößtem Interesse, das Verhalten des normalen Butadienkautschuks, der durch Erhitzen des Butadiens für sich oder mit Eisessig erhalten wird, gegenüber Ozon zu studieren.

Nach meiner früheren Auffassung mußte der Grundkohlenwasserstoff des niederen Homologen des natür-

¹⁾ Vortrag über Kautschuk, gehalten auf der Generalversammlung Deutscher Chemiker zu Danzig. Zeitschrift für angewandte Chemie a. a. O.

²⁾ Möglich wäre auch eine partielle Zersetzung des Diozonids beim Auflösen in Eisessig oder beim Sieden in Essigester während der Molbestimmung.

lichen Kautschuks das Cyclooctadien (1,5) sein. Bei der Polymerisierung des Butadiens sollte sich daher in erster Phase dieser Kohlenwasserstoff bilden und bei der Ozonisation wieder zu ihm bzw. seinem Diozonid abgebaut werden. Das Diozonid des Cyclooctadiens ist ja nun bekannt, es ist dadurch charakteristisch, daß es ein weißes, festes, sehr explosives Pulver bildet, welches beim Kochen mit Wasser schwer gespalten wird und hierbei ausnahmsweise die Wasserstoffsuperoxydreaktion nicht liefert. Wie wir nun im experimentellen Teil der vorhergehenden Untersuchung gesehen haben, ist das Ozonid aus dem Butadienkautschuk je nach dem angewandten Lösungsmittel entweder ein Öl, welches die Wasserstoffsuperoxydreaktion liefert und ziemlich leicht durch Wasser gespalten wird, oder ein fester Körper, bei dem sie negativ ausfällt. Letzterer hat große Ähnlichkeit mit dem oben erwähnten Diozonid des Cyclooctadiens. Da das für die Durchführung der Untersuchung nötige Material sehr schwierig zu beschaffen ist, kann ich zurzeit noch kein endgültiges Urteil abgeben, ob bei der Spaltung des Butadienkautschuks wirklich ein Cyclooctadienderivat entsteht oder nicht. Mir scheint aber die Sache für meine Hypothese nicht ungünstig zu liegen. In der vorliegenden Abhandlung habe ich deshalb immer noch die Acht-Ringformeln bei der Diskussion gebraucht. Man könnte natürlich auch folgende Formeln anwenden, die ausdrücken sollen, daß im Kautschukmolekül ein Kohlenstoffring enthalten ist, dessen Ringzahl aber noch nicht bekannt ist:

In diesen bedeuten die punktierten Linien eine beliebige Anzahl dazwischen geschobener Gruppen:

Ob nun außerdem noch eine Polymerisation dieser Ringe erfolgt oder nicht, kann dahingestellt bleiben. Herr Pickles¹⁾ hat kürzlich meine 8-Ringformel einer Kritik unterzogen und eine solche mit viel größerem Kohlenstoffring aufgestellt, indem er dabei annimmt, daß dieser Ring der wirklichen Molekulargröße des Kautschuks entspreche und die Verschiedenheiten der einzelnen Arten durch die Zahl der Glieder

zustande kommen. Er hat nur nicht erwähnt, daß ich bereits früher²⁾ ähnliche Vorstellungen nicht außer acht gelassen habe. An und für sich halte ich derartige Überlegungen für durchaus berechtigt, die Gründe von Pickles, welche ihn bewegen, der größeren Kohlenstoffringformel den Vorzug zu geben, kann ich aber als zutreffend nicht anerkennen.

Erstens habe Berthelot³⁾ bei der Reduktion des Kautschuks mit Jodwasserstoff bei 180° hochsiedende Kohlenwasserstoffe erhalten. Ich wundere mich, wie man diese Arbeiten Berthelots heute noch heranziehen kann, wo man doch weiß, daß selbst bei der analogen Reduktion des so beständigen Benzols Umlagerungen vor sich gehen und die Kohlenstoffachtringe so außerordentlich empfindlich sind.

Zweitens hätte ich bei der Molekulargewichtsbestimmung des Nitrosits C selbst gefunden, daß dieses die doppelte Molekulargröße $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_7 = \text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{H}_{14}$ besäße, woraus

¹⁾ a. a. O.

²⁾ Vortrag Danzig a. a. O.

³⁾ Bull. soc. chim. 11, 33 (1869).

hervorginge, daß die Molekulargröße des Diozonids $C_{10}H_{16}O_6$ nicht richtig sei. Herr Pickles hat wohl außer acht gelassen, daß die meisten Nitrosite der Terpenkörper, mit denen das Kautschuknitrosit sicher verwandt ist, die doppelte Molekulargröße besitzen, so daß gerade dieser Umstand der Formel $C_{10}H_{16}$ besonders gut Rechnung tragen würde. Aber warum hat Herr Pickles zu der Molbestimmung des Nitrosits, welches doch auch amorph ist, größeres Vertrauen als zu derjenigen des Diozonids? Nach meiner Meinung ist viel eher das Diozonid als das Nitrosit ein einheitlicher Körper.

Drittens meint er, daß das Tetrabromid, welches eine hohe Molekulargröße besäße, mit meiner Formel gar nicht in Beziehung zu bringen sei. Hier möchte ich entgegenhalten, daß die Molgröße des Tetrabromids bisher einwandsfrei nicht festgestellt ist und auch so leicht nicht zu bestimmen sein wird, weil man es so schwer ganz rein erhält. Außerdem könnte hier eine Adsorptionsverbindung von Brom an ein höheres Molekül vorliegen, woraus, vorausgesetzt, daß das Tetrabromid wirklich ein höheres Molgewicht als $C_{10}H_{16}Br_4$ besäße, immer noch nicht gegen die 8-Ringformel endgültige Einwendungen erhoben werden könnten.

Diese von Pickles vorgebrachten Bedenken habe ich selbst beachtet, sie schienen mir aber nicht gewichtig genug, um die von mir früher aufgestellte Formel fallen zu lassen. Eigene experimentelle Befunde hat er für seine Anschauungen nicht beigebracht. Man muß die weitere Entwicklung ruhig abwarten, schließlich wird man aber zu klaren Resultaten gelangen.

Ich möchte meine Abhandlung nicht schließen, ohne der ausgezeichneten Hilfe zu gedenken, welche ich durch meine Assistenten, die Herren Dr. Hans von Splawa-Neyman, Dr. Rudolf Koetschau und Dr. Irnfried Petersen, bei der Ausführung der meistens sehr langwierigen Experimentaluntersuchung erfahren habe, und ihnen dafür herzlich zu danken.