

Man lässt dann noch eine Stunde unter Feuchtigkeitsabschluss stehen und giesst auf Eis, wobei der neue Körper in gelblichen Klumpen ausfällt. Man saugt ab und wäscht mit Wasser nach, bis das Filtrat chlorfrei ist. Ausbeute: 1,8 gr. Zur Reinigung löst man das getrocknete Produkt in kaltem Chloroform, filtriert und fällt mit Benzin. Weisses Krystallpulver, wird beim Erwärmen bei 135° gelb, schmilzt unter Zersetzung bei 202—205°.

0,1726 gr Subst. gaben 0,0063 gr AgCl

$C_{22}H_{34}O_2NCl$  Ber. Cl 9,35 %

Gef. „ 9,03 %

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

## Über Isopren und Kautschuk.

5. Mitteilung.<sup>1)</sup>

### Über die Hydrierung des Kautschuks und über seine Konstitution

von

H. Staudinger und J. Fritschl.

(2. IX. 22.)

Nachdem erkannt worden war — und dies vor allem durch das Studium der pyrogenen Zersetzung — dass Kautschuk ein hochmolekulares Polymerisationsprodukt des Isoprens<sup>2)</sup> ist, stellte sich die weitere Frage, wie sich die Isoprenmolekeln zusammengelagert haben; diese ist durch die für die Kautschukchemie grundlegenden Arbeiten von *C. Harries*<sup>3)</sup> gelöst worden, der durch die Anwendung seiner Ozonmethode auf Kautschuk, als einem ungesättigten Kohlenwasserstoff, den Nachweis erbracht hat, dass, entsprechend der *Thiele*'schen

<sup>1)</sup> 3. und 4. Mitteilung vorstehend.

<sup>2)</sup> Vergl. die Arbeiten von *Boucharlat*, *Williams*, *Tilden*, *Wallach* und *C. O. Weber*.

<sup>3)</sup> Vergl. die Zusammenstellung von *C. Harries* „Untersuchungen über die natürlichen und künstlichen Kautschukarten“. Berlin 1919.

Theorie, bei der Kautschukbildung die konjugierte Bindung des Isoprens in 1,4-Stellung reagiert, so dass in 2,3-Stellung eine neue Äthylenlücke auftritt<sup>1)</sup>.

Die noch ausstehende Frage war nun die nach der Bestimmung der Molekelgrösse. *Harries* glaubte anfangs auf Grund von Molekulargewichtsbestimmungen des Ozonids, der Grundkörper des Kautschuks sei ein dimolekulares Isopren, das Dimethyl-cyclo-octadien. Später änderte er diese Ansicht, speziell im Hinblick auf Untersuchungen der Spaltprodukte des Isokautschuks, und nahm an, dass ein höhergliedriges, unbekanntes, durch Polymerisation des Isoprens entstandenes Ringsystem der Kautschukmolekel zugrunde liege<sup>2)</sup>.

Schon lange wusste man, dass Kautschuk als Kolloid ein sehr hohes Molekulargewicht haben muss<sup>3)</sup>. Versuche, dasselbe nach Methoden zu bestimmen, die man für Krystalloide anwendet, sind sicher nicht zugänglich<sup>4)</sup>; sie haben aber den Wert, dass sie eine unterste Grenze für das Molekulargewicht liefern, und diese liegt schon recht hoch, zwischen 3000<sup>5)</sup> und 6000<sup>6)</sup>.

Über die Bildung dieser grossen Kautschukmolekel stehen sich zwei Auffassungen gegenüber. Die eine, die vor allem *Harries* vertritt, nimmt an, dass der Grundkörper des Kautschuks ein dimolekulares oder höher molekulares Isopren, also ein 8-, 16-, 32- oder noch höhergliedriges Ringsystem ist, und dass dieser ungesättigte Grundkörper die merkwürdige Eigenschaft hat, durch Nebenvalenzbindung den hochmolekularen Kautschuk zu liefern. Die Polymerisation des Isoprens zu Kautschuk erfolgte dann, wie auch *O. Aschan*<sup>7)</sup> betont hat, in zwei Stufen: die erste wäre die Polymerisation des Isoprens zu dem unbekanntem Grundkörper, die zweite die Bildung der Kolloidmolekeln<sup>8)</sup>.

<sup>1)</sup> Bei der Bildung von Dipenten (Limonen) lagert sich 1 Mol. Isopren in 1,2-Stellung an ein zweites in 1,4-Stellung an.

<sup>2)</sup> Vergl. *Harries*, B. **47**, 784 (1914) und A. **406**, 200 (1914).

<sup>3)</sup> Vergl. z. B. *C. O. Weber*, B. **33**, 784 (1900).

<sup>4)</sup> Vergl. *R. Ditmar*: „Der Kautschuk, eine kolloidchemische Monographie“, Berlin 1912, S. 40.

<sup>5)</sup> *F. W. Hinrichsen* und *E. Kindscher*, B. **42**, 4329 (1909); ferner *P. Bary*, C. R. **154**, 1159 (1912).

<sup>6)</sup> *Gladstone* und *Hibbert*, Ph. Mag. [6] **28**, 38 (1914).

<sup>7)</sup> *O. Aschan*, C. **1918**, II, 954.

<sup>8)</sup> Auch bei der Koagulation des Latex ist ein Polymerisationsprozess eines solchen unbekanntem Grundkörpers angenommen worden. Vergl. *C. O. Weber*, B. **36**, 3113 (1903). Diese Ansicht findet sich auch in *Freundlich's* „Kapillarchemie“, II. Aufl. 1922, S. 981, trotz einer grösseren Reihe von neueren Untersuchungen, die ihr widersprechen; vergl. z. B. *De Jong* und *Tromp de Haas*, B. **37**, 3298 (1904); *Harries*, B. **37**, 3842 (1904); *Hinrichsen* und *Kindscher*, B. **42**, 4329 (1909); *A. v. Rossem*, Kolloidchemische Beihefte **10**, 1 (1918).

Es ist dies eine Auffassung<sup>1)</sup>, wie sie ähnlich über die Konstitution des Paraformaldehyds<sup>2)</sup> geäußert worden ist, dem ein Diformaldehyd zugrunde liegen soll, oder in neuerer Zeit über den Aufbau der Stärke, deren Grundkörper nach *Karrer*<sup>3)</sup> das Maltose-anhydrid ist.

Nach der anderen Auffassung<sup>4)</sup>, die von dem einen von uns geäußert wurde, reihen sich bei Polymerisationsvorgängen, die zu Kolloidmolekeln führen, die ungesättigten Molekeln gleichartig in so langen Ketten aneinander, dass die ungesättigte Natur der Endglieder — resp. der ganzen Molekel — gegenüber seiner Grösse nicht mehr hervortritt.

Ähnliche Auffassungen haben schon früher *C.O. Weber*<sup>5)</sup>, *O. Ditmar*<sup>6)</sup> und *S. Pickles*<sup>7)</sup> geäußert, und diese sind soweit richtig, als sie die Unterscheidung von zwei Polymerisationsstufen vermeiden, wie speziell der letztere Forscher betont; nur müssen die Ansichten über die Grösse der Molekel entsprechend den neueren Auffassungen über die Kolloide modifiziert werden<sup>8)</sup>.

Kolloidteilchen haben ein Molekulargewicht von 10- bis 50- bis 100-tausend, soweit dasselbe bestimmt werden konnte. Wenn auch Untersuchungen über die Teilchengrösse des kolloidal gelösten Kautschuks noch nicht ausgeführt worden sind, so kann man doch annehmen, dass seine Teilchen eine ähnliche Grössenordnung besitzen; also müssen hunderte von Isoprenmolekeln gleichartig aneinander gebunden sein und so die Kautschukmolekel gebildet haben. Man muss also eine viel höhere Polymerisation des Isoprens annehmen, als man es früher getan hat. Die Kolloidteilchen können wohl hier wie bei anderen Kolloiden je nach Bildung, Temperatur und Lösungsmittel eine ganz verschiedene Grösse besitzen. Dadurch könnte die Mannigfaltigkeit in den chemischen und physikalischen Unterschieden der einzelnen Kautschuksorten zwanglos erklärt werden. Die Depolymerisation<sup>9)</sup>,

<sup>1)</sup> Dabei wäre in allen Fällen noch die Frage zu beantworten, warum gerade diese Grundkörper sich zu Kolloidmolekeln polymerisieren, andere, ähnlich gebaute dagegen nicht. Diese wichtigste und interessante Frage über die Bildung und Konstitution derartiger hochpolymerer Produkte ist dann nur verschoben, ohne beantwortet zu sein.

<sup>2)</sup> *Hantzsch* und *Oechslin*, B. **40**, 4341 (1907).

<sup>3)</sup> Vergl. *P. Karrer*, Z. ang. Ch. **1922**, 85.

<sup>4)</sup> Vergl. *H. Staudinger*, B. **53**, 1082 (1920).

<sup>5)</sup> *C. O. Weber*, B. **33**, 785 (1900).

<sup>6)</sup> *O. Ditmar*, C. **1904**, II, 1223.

<sup>7)</sup> Vergl. C. **1910**, II, 468; Soc. **97**, 1085 (1910).

<sup>8)</sup> *Pickles* nimmt z. B. an, dass mindestens 8 Isoprenmolekeln den Kautschuk aufbauen.

<sup>9)</sup> Vergl. *Harries*, l. c. S. 8, ferner *C. W. Schmitz*, C. **1920**, I, 165; Gummizeitung. **34**, 167 (1919).

die beim Erhitzen stattfindet, die Veränderungen beim Liegen, würden dann darauf beruhen, dass die Teilchengrösse stark verändert wird, ohne dass die Kolloideigenschaften verloren gehen. Es sind also, hauptsächlich bei der Synthese und beim Bearbeiten des Kautschuks im Laboratorium, die verschiedensten Bildungsformen des hochpolymerisierten Isoprens, des Kautschuks, möglich, während die Natur ev. ein einheitliches Material bildet; wir wenden also hier Begriffe und Vorstellungen an, wie sie *Kohlschütter* in so glücklicher Weise zur Erklärung ähnlicher Erscheinungen hauptsächlich auf anorganischem Gebiet eingeführt hat<sup>1)</sup>.

Der Kautschuk ist danach ein sehr hochmolekularer Kohlenwasserstoff mit vielen Äthylenbindungen, und das chemische Verhalten entspricht auch völlig dieser Auffassung. Die Äthylenbindungen können teilweise oder ganz durch Anlagerung von Halogen, Halogenwasserstoff oder Schwefelchlorür bei der Vulkanisation abgesättigt werden, ohne dass sich die kolloidalen Eigenschaften ändern, also ohne dass die „Makromolekel“ zerfällt<sup>2)</sup>. Bei gewissen Reaktionen kann eine Zerteilung der langen Kette in grössere oder kleinere Bruchstücke eintreten; so z. B. bei der Einwirkung von Ozon und salpetriger Säure. Gleichartige Beobachtungen werden auch in andern Fällen, z. B. bei der Umsetzung des Paraformaldehyds, gemacht.

---

Ein definitiver Entscheid zugunsten der einen oder der anderen Auffassung über die Konstitution des Kautschuks sollte sich durch seine Reduktion erbringen lassen. In seinem Buche über „Die natürlichen und künstlichen Kautschukarten“ äussert sich *C. Harries*<sup>3)</sup> folgendermassen: „Es wäre wichtig, die Reduktion des Kautschuks zu realisieren, weil der Hydrokautschuk sich wahrscheinlich unzersetzt im Hochvakuum destillieren und daraus seine Konstitution leicht einwandfrei beweisen lassen würde. Diese Reduktion ist aber bisher

---

<sup>1)</sup> *V. Kohlschütter*: „Die Erscheinungsformen der Materie“, Verl. Teubner 1917. Ferner A. 398, 1 (1913); 400, 268 (1913); Z. El. Ch. 22, 145 (1916); C. 1916, II, 51, und Z. an. Ch. 105, 1 (1919); C. 1919, I, 429.

<sup>2)</sup> Die Umsetzungsprodukte können je nach der Art des Ausgangsmaterials, der durchschnittlichen Grösse der Kolloidteilchen, verschiedene Eigenschaften in chemischer und physikalischer Hinsicht besitzen.

<sup>3)</sup> l. c. S. 48.

nicht geglückt<sup>1)</sup>.“ Dabei ist wohl die Anschauung leitend, dass der gesättigte Grundkörper nicht mehr durch Nebenvalenzen eine Kolloidmolekel aufbauen könne. Scheinbar stimmt eine Untersuchung, die neuerdings von *Harries* und *Evers*<sup>2)</sup> veröffentlicht wurde, damit überein; die Autoren beschreiben die Reduktion des Kautschuks mit Zink, über sein Dihydrochlorid, zu einem Hydrokautschuk. Dieser soll keine kolloidalen Eigenschaften mehr haben, im Hochvakuum z. B. unzersetzt destillieren und die Zusammensetzung  $C_{35}H_{62}$  oder  $C_{40}H_{70}$  besitzen, also noch partiell ungesättigt sein.

Die Ergebnisse unserer Untersuchungen können nun mit diesen Angaben nicht in Übereinstimmung gebracht werden; den eigentlichen Hydrokautschuk konnten wir durch katalytische Reduktion bei Gegenwart von Platin herstellen. Derartige Reduktionen sind unter Atmosphärendruck schon früher von *Hinrichsen* und *Kempf*<sup>3)</sup> und *Harries*<sup>4)</sup> vergeblich versucht worden. Wir gelangten zum Ziel, als wir Wasserstoff unter hohem Druck (bei ca. 100 Atmosphären) auf gereinigten Plantagenkautschuk bei hoher Temperatur (270°) einwirken liessen. Bei Temperaturen unter 270° tritt die Reduktion nur unvollkommen, unter 250° überhaupt nicht ein.

Der Hydrokautschuk besitzt die Zusammensetzung  $(C_5H_{10})_x$ . Wie Kautschuk 1 Mol. Halogen oder Halogenwasserstoff anlagern kann, so ganz analog auch 1 Mol. Wasserstoff; dabei werden in allen Fällen die kolloidalen Eigenschaften des Kautschuks nicht geändert. Der Hydrokautschuk ist eine farblose, amorphe Masse, die allerdings nicht die wertvollen, zähen Eigenschaften des Kautschuks<sup>5)</sup> besitzt. Er ist in Benzol, Äther, Chloroform kolloidal löslich, in Alkohol und Aceton unlöslich; gegen Brom ist er vollständig gesättigt. Im Sonnenlicht wird dieses langsam substituiert; dabei tritt Bromwasserstoffabspaltung ein und es entsteht ein bromhaltiger Körper, der kautschuk-

<sup>1)</sup> Die Reduktion des Kautschuks durch Erhitzen mit Jodwasserstoff auf 280° im Bombenrohr ist schon früher *Berthelot* gelungen, Bl. [2] 11, 33 (1869), der ein Gemisch von hochsiedenden Paraffinkohlenwasserstoffen erhielt; ein Zeichen, dass die Kautschukmolekel nicht einfach konstituiert sein kann, worauf schon *Pickles* hinweist.

<sup>2)</sup> *Harries* und *Evers*, C. 1921, III, 1358.

<sup>3)</sup> *Hinrichsen* und *Kempf*, B. 45, 2106 (1912).

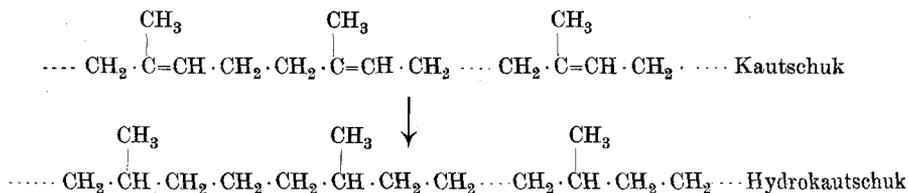
<sup>4)</sup> Vortrag Wien (1910).

<sup>5)</sup> Da gesättigte Produkte, wie das Brom- und Bromwasserstoff-Anlagerungsprodukt, ebenso der Hydrokautschuk, endlich Metastyrol, polymeres Vinylbromid, nicht elastisch sind, zum Unterschied von den hochpolymeren Butadienen, so können die besonderen elastischen Eigenschaften mit der ungesättigten Natur der Kolloidmolekel in Zusammenhang gebracht werden.

ähnliche Eigenschaften besitzt. Durch völlige Bromsubstituierung und Abspaltung von Bromwasserstoff sollte dann ein Produkt erhalten werden, das mit regeneriertem Kautschuk identisch wäre. Dieser Versuch soll noch vorgenommen werden.

Den Hydrokautschuk kann man also nach seinen Eigenschaften als einen sehr hochmolekularen Paraffinkohlenwasserstoff auffassen, mit so grosser Molekel, dass  $C_nH_{2n+2} = C_nH_{2n}$  ist. Die Eigenschaften dieses gesättigten Körpers entscheiden demnach die Frage nach der Konstitution des Kautschuks zugunsten der von dem einen von uns vertretenen Ansicht.

Nach der bei Krystalloiden anwendbaren Definition liegen natürlich beim Hydrokautschuk sowohl als beim Kautschuk keine einheitlichen Substanzen vor, da ein bestimmtes Molekulargewicht nicht anzugeben ist; es wird nur immer eine mittlere Teilchengrösse an Stelle des Molekulargewichts angenommen werden können.



#### *Depolymerisation des Kautschuks und des Hydrokautschuks.*

Für die hier vertretene Auffassung der Konstitution des Kautschuks und Hydrokautschuks spricht auch die Zersetzung beim Erhitzen.

Die Depolymerisation des Kautschuks bei hoher Temperatur ist schon vielfach untersucht worden<sup>1)</sup>. Wir haben die schon von *Fischer* und *Harries*<sup>2)</sup> kurz beschriebene Zersetzung im absoluten Vakuum nochmals genauer studiert. Entsprechend den Angaben dieser Autoren fanden auch wir, dass dabei der Zerfall weniger tiefgreifend ist, als beim Erhitzen unter Atmosphärendruck, dass die Ausbeuten an Isopren und Dipenten geringer sind und dafür grössere Mengen höher molekularer Kohlenwasserstoffe entstehen. Dabei bleibt ein Teil des Kautschuks — 30—40% — als Harz im Rückstand, so

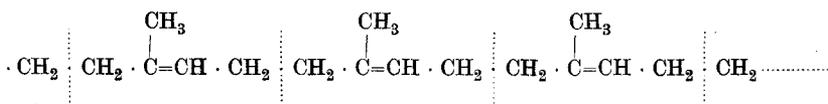
<sup>1)</sup> Vergl. *Ditmar*, „Der pyrogene Zerfall des Kautschuks“, 1907.

<sup>2)</sup> *E. Fischer* und *Harries*, B. **35**, 2162 (1902).

dass man also nur 60—70% Destillat erhält. Dieses Harz wird wahrscheinlich aus der ungesättigten Kautschukmolekel durch weitere Polymerisation oder Kondensation gebildet; es ist schwer zu untersuchen, ist aber nach einer orientierenden Prüfung weniger ungesättigt als Kautschuk.

Im Destillat wurden neben Isopren eine Reihe Terpene gefunden, das Dipenten wurde durch das Dihydrochlorid und Tetrabromid charakterisiert; ein offenkettiges Terpen konnte dagegen nicht beobachtet werden<sup>1)</sup>. In dem Sesquiterpen  $C_{15}H_{24}$  liegt eine bicyclische Verbindung mit zwei Doppelbindungen vor, also wahrscheinlich ein hydriertes Naphtalinderivat, das sich wie unten formuliert gebildet haben kann<sup>2)</sup>. Das ev. nicht einheitliche Diterpen  $C_{20}H_{32}$  ist nicht ein tricyclisches System, ein hydriertes Phenanthrenderivat<sup>3)</sup>, das nur zwei Doppelbindungen enthalten sollte, sondern ein bicyclisches mit drei Doppelbindungen. Es entsteht weiter ein Kohlenwasserstoff  $C_{25}H_{40}$ , und noch höher siedende Anteile; diese Kohlenwasserstoffe wurden aber nicht rein dargestellt, weil bei der Destillation auch im absoluten Vakuum Zerfall unter geringer Abspaltung von Isopren eintritt.

Die Depolymerisation ist so zu deuten<sup>4)</sup>, dass die grosse Kette gespalten wird, und zwar tritt Trennung der Kohlenstoffatome in 1,4-Stellung<sup>5)</sup>, aber auch in 1,8-, 1,16-Stellung usw. ein. Die ungesättigten Stücke sättigen sich dann unter Ringschluss oder Umlagerung der Doppelbindung ab<sup>6)</sup>.



<sup>1)</sup> *Harries*, B. 35, 3266 (1902).

<sup>2)</sup> Es sollte danach ein hydriertes Cadalin sein und eine ähnliche Konstitution wie zahlreiche Sesquiterpene besitzen; vergl. *L. Ruzicka, J. Meyer und M. Mingazzini*, Helv. 5, 345 (1922).

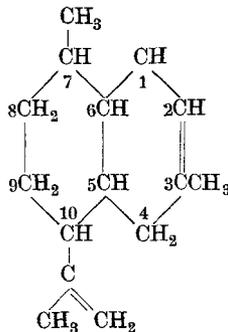
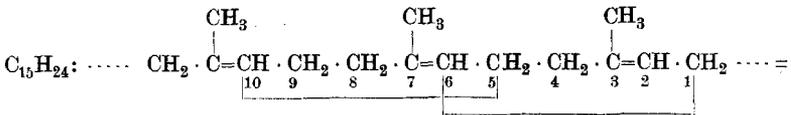
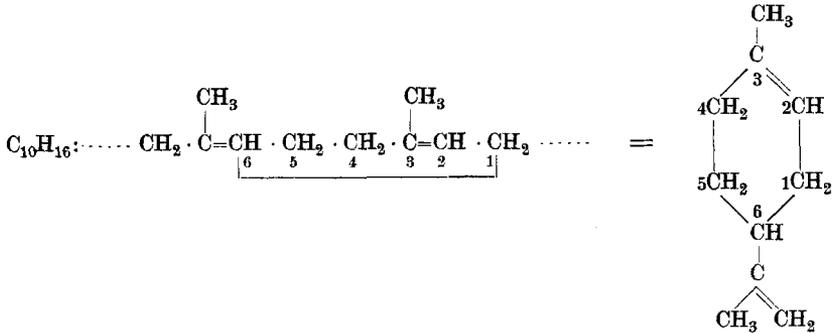
<sup>3)</sup> Das mit den Harzen (Reten) in Beziehung stehen könnte.

<sup>4)</sup> Vergl. auch *R. Dilmar*, C. 1904, II, 1224.

<sup>5)</sup> Analog verläuft der Zerfall des Dipentens in 2 Mol. Isopren; auch hier tritt Abspaltung in 1,4-Stellung ein. Vergl. *Staudinger und H. W. Klever*, B. 44, 2212 (1911).

<sup>6)</sup> Nach den Beobachtungen von *Semmler*, B. 47, 2252 (1914) lagert sich Isopren an Terpene unter Bildung von Polyterpenen an. Die Entstehung derselben beim Kautschukzerfall ist aber sicher nicht auf eine solche Reaktion zurückzuführen, denn dann müssten im absol. Vakuum einfachere Spaltstücke entstehen, als unter Atmosphärendruck.

gibt ausser  $C_6H_8$  :

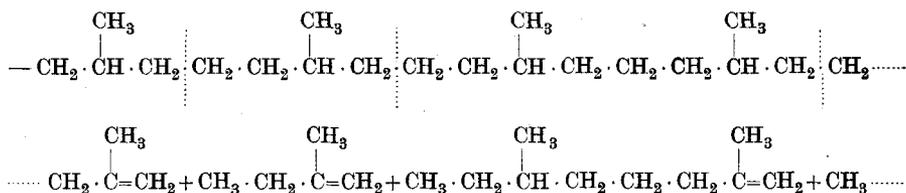


Ganz anders verhält sich der Hydrokautschuk beim Erhitzen; er ist schon viel beständiger als der Kautschuk, zersetzt sich langsamer und erst bei höherer Temperatur, bei 350—390<sup>1)</sup>). Dann hinterlässt er zum Unterschied von Kautschuk keine harzigen Rückstände, sondern zerfällt quantitativ in destillierbare Spaltprodukte. Er ist ein gesättigter Körper, bei dem Polymerisations- oder Kondensationsvorgänge nicht wie beim Kautschuk weiter stattfinden können; seine Spaltprodukte sind relativ beständig, da sie nur eine Äthylenbindung enthalten und neigen wenig zur Polymerisation.

Während sich hochmolekulare Paraffinkohlenwasserstoffe, wie sie z. B. im Paraffin vorliegen, beim Überhitzen in unregelmässiger Weise in kleinere, gesättigte und ungesättigte Bruchstücke zerteilen, geht

<sup>1)</sup> Man macht allgemein die Erfahrung, dass gesättigte Verbindungen sich schwerer zersetzen als ungesättigte; so ist z. B. Menthan beständiger als Dipenten. Weitere Beispiele sollen in einer späteren Arbeit mitgeteilt werden.

der Zerfall des Hydrokautschuks viel regelmässiger vor sich; wahrscheinlich deshalb, weil das tertiäre Wasserstoffatom besonders beweglich und die Spaltung an dieser Stelle begünstigt ist. Es entstehen dabei Bruchstücke von der Zusammensetzung  $(C_5H_{10})_x$ ; als niedrigstes Spaltungsprodukt konnte ein Penten gefunden werden, voraussichtlich ein asymmetrisches Methyl-äthyl-äthylen<sup>1)</sup>. Aus dem Gemisch von höhersiedenden Kohlenwasserstoffen, das durch Fraktionieren schwer zu trennen ist, wurde z. B. ein Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung  $C_{15}H_{30}$  isoliert und endlich als höchstsiedender Bestandteil  $C_{50}H_{100}$ . Diese Kohlenwasserstoffe sind ungesättigt und enthalten nur eine Doppelbindung. Die Zersetzung des Hydrokautschuks und die Konstitution der gebildeten Kohlenwasserstoffe wird also durch folgende Formel wiedergegeben:



Zersetzt man den Hydrokautschuk unter Atmosphärendruck, so bilden sich wie bei dem Kautschuk die tiefer siedenden Bestandteile reichlicher, während die höhermolekularen Spaltstücke zurücktreten und die ganz hochmolekularen Körper überhaupt nicht entstehen, da diese beim Destillieren unter atmosphärischem Druck weiter zerfallen.

Da schon die bei der Spaltung des Hydrokautschuks bei hoher Temperatur entstehenden Bruchstücke zehn Isoprenmolekeln aufweisen, so muss er selbst eine viel höhere Zahl von hydrierten Isoprenmolekeln gleichartig gebunden enthalten; ein weiterer Beleg für die Ansicht, dass der Hydrokautschuk — wie der Kautschuk — ein sehr grosses Molekulargewicht besitzt.

### Vulkanisation.

Über den Vulkanisationsprozess bestehen verschiedene Annahmen. Von kolloid-chemischer Seite<sup>2)</sup> wird die Vulkanisation wesentlich als

<sup>1)</sup> Die Konstitutionsaufklärung dieses in geringer Menge entstehenden Spaltungsstückes ist noch nicht abgeschlossen; ebenso die genauere Untersuchung der verschiedenen Fraktionen.

<sup>2)</sup> Vergl. die Arbeiten von *Wolfgang Ostwald*, *Kolloid-Zeitschr.* **6**, 136 (1910); **7**, 45 (1910); *C.* **1910**, I, 2091; *C.* **1910**, II, 927.

Adsorptionserscheinung — bedingt durch die kolloidale Natur des Kautschuks — betrachtet. Eine ganze Reihe von andern Arbeiten weist darauf hin, dass chemische Prozesse bei der Vulkanisation stattfinden müssen, dass sich z. B. Schwefelchlorür an die Doppelbindungen des Kautschuks, ähnlich wie an andere Äthylenderivate, anlagert<sup>1)</sup>.

Wäre die erste Anschauung richtig, so müsste auch der kolloidale Hydrokautschuk Schwefelchlorür adsorbieren. Wir konnten zeigen, dass er unter den gleichen Bedingungen, unter denen Kautschuk Schwefelchlorür bindet, nicht verändert wird; danach ist, wie zu erwarten war, die Vulkanisation sicher ein chemischer Vorgang.

### *Kautschuk im Latex.*

Während man früher annahm, dass im Latex ev. der einfache Grundkörper des Kautschuks vorhanden sei, der bei dem Koagulationsprozess in Kautschuk übergehe<sup>2)</sup>, weiss man jetzt, dass die Kautschukmilch eine Emulsion von Kautschuktröpfchen in einer wässrigen Eiweiss- und Harzlösung ist. V. Henri<sup>3)</sup> bestimmte die Zahl der Kautschukkügelchen in 1 mm<sup>3</sup> Milchsafte durch direktes Auszählen auf 50 Millionen; in 1 Liter sind also  $5 \cdot 10^{13}$  Teilchen. Da die untersuchte Kautschukmilch 8,7 gr Rückstand pro 100 cm<sup>3</sup> beim Verdampfen ergab, kann man annehmen, dass ca. 68 gr = 1 Mol.-Gewicht (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>) im Liter enthalten war. Bei molekularer Verteilung sollten  $6 \cdot 10^{23}$  Molekeln im Liter vorhanden sein, danach sind in einem Kautschukkügelchen  $10^{10}$  (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>) Gruppen polymerisiert gebunden.

Nehmen wir weiter an, dass die primären Kolloidteilchen eine Grösse von durchschnittlich 68000 haben, so wären darin  $10^3$  Isoprenmolekeln polymerisiert. In einem Kautschukkügelchen des Latex — einem Sekundärteilchen — würden sich also mindestens  $10^7$  Kolloidteilchen, Makromolekeln, zusammengelagert haben.

Um zu bestimmen, ob bei der Koagulation und Reinigung des Plantagenkautschuks ev. eine Veränderung vor sich gegangen sei, stellten wir Kautschuk aus Latexmilch durch Fällen mit Aceton her und reduzierten denselben katalytisch bei Gegenwart von Platin.

<sup>1)</sup> Vergl. die zahlreichen Arbeiten von W. Hinrichsen und E. Kindscher, C. 1916, I, 1283; B. 46, 1291 (1913). Ferner die Literaturzusammenstellung in M. Gottlob's „Technologie der Kautschukwaren“ (1915).

<sup>2)</sup> Vergl. C. O. Weber, B. 36, 3108 (1903).

<sup>3)</sup> „Le Caoutchouc et la Gutta-Percha“ 15. V. 1906.

Wir erhielten so ebenfalls Hydrokautschuk, der in allen Eigenschaften dem Produkt aus Plantagenkautschuk gleicht; z. B. auch bei der pyrogenen Zersetzung.

### Experimenteller Teil.

#### Reinigung des Kautschuks.

Zu den folgenden Versuchen wurde in der Regel Plantagen-(Hevea)-Kautschuk — in einigen Fällen auch Para-Kautschuk — verwandt, ohne dass sich nach dem Reinigen Unterschiede zwischen den beiden Sorten zeigten.

Über die Reinigung des Rohkautschuks ist schon viel gearbeitet worden. *Harries*<sup>1)</sup> gibt ein Verfahren an, Kautschuk durch Lösen in Benzol und Ausfällen mit Alkohol zu reinigen, das viel Lösungsmittel erfordert; hauptsächlich wenn das Verfahren, wie später angegeben<sup>2)</sup>, mehrmals wiederholt wird.

Wir verwandten deshalb in der Regel einen Kautschuk, der durch Extraktion gereinigt war und benutzten dabei eine Methode, die von *M. Wildermann* in dem D. R. P. 229386 beschrieben ist<sup>3)</sup>. Danach wird Rohkautschuk mit einem Gemisch von zwei Lösungsmitteln behandelt, von denen das eine Harze und Kautschuk löst, das andere dagegen nur die Harze, den Kautschuk aber ausfällt. Es soll dadurch dem Lösungsmittel für Harze Zutritt in das Innere des Kautschuks verschafft werden. Als geeignet werden Gemische von Chloroform und Alkohol, Benzol und Alkohol, Benzol und Aceton angegeben<sup>4)</sup>. Wir hatten den günstigsten Erfolg mit Gemischen von Chloroform und Aceton im Verhältnis von 20% zu 80% bis 40% zu 60%, extrahierten damit Kautschuk während 8—14 Tagen, und konnten 4—5% Harze neben geringen Mengen Kautschuk herauslösen<sup>5)</sup>. Nach dem Trocknen im absoluten Vakuum ist das Material ein fast völlig reiner Kautschuk von der Zusammensetzung  $(C_5H_8)_x$ . Stickstoff, der im Rohkautschuk reichlich vorhanden ist, lässt sich nicht oder nur in Spuren nachweisen.

<sup>1)</sup> Vergl. *C. Harries*, B. 35, 3261 (1902).

<sup>2)</sup> *C. Harries*, B. 38, 1198 (1905).

<sup>3)</sup> C. 1911, I, 186.

<sup>4)</sup> Vergl. die ähnlichen Arbeiten von *Epstein* und *Gonyo*, Gummizeitung 1920, Nr. 42 und 48; ferner *H. King*, Gummi-Zeitung 1920, Nr. 27.

<sup>5)</sup> Bei diesen lang andauernden Extraktionen wurde durch Abschliessen des Apparates mittels eines U-Rohres mit konz. Schwefelsäure Luft ausgeschlossen, um Autoxydation zu vermeiden.

*Zersetzung des gereinigten Plantagenkautschuks im Hochvakuum*<sup>1)</sup>.

340 gr gereinigter Plantagenkautschuk wurden in zwei Portionen in einem Claisen-Kolben bei einem Vakuum von 0,1—0,3 mm zersetzt. Zur Kondensation leicht flüchtiger Anteile ist eine auf  $-80^{\circ}$  gekühlte Vorlage vorgeschaltet. Bei Erhitzen des Metallbades auf  $220-250^{\circ}$  beginnt der Kautschuk unter Aufblähen zu schmelzen und sich zu zersetzen. Bei etwas über 300 bis  $330^{\circ}$  tritt regelmässige Destillation ein, am Schluss muss die Temperatur des Metallbades auf  $350^{\circ}$  gesteigert werden. Die abdestillierenden Dämpfe haben anfangs eine Temperatur von  $275-290^{\circ}$ , am Schluss bis ca.  $320^{\circ}$ . Erhalten wurden so 216 gr Destillat = 63,5%, davon waren 27 gr in der auf  $-80^{\circ}$  gekühlten Vorlage kondensiert (Fraktion Iz); als harziger Rückstand blieben im Kolben 123 gr = 36,5%<sup>2)</sup>.

Von dem Destillat wurden 179 gr in einem *Ladenburg*-Kolben mit hohem Ansatz im absoluten Vakuum bei ca. 0,03 mm destilliert; zur Kondensation der leicht flüchtigen Anteile war wieder eine auf  $-80^{\circ}$  gekühlte Vorlage vorgeschaltet. Die Fraktionierung ergab folgendes Resultat:

| Fraktion | Ölbadtemp.        | Siedetemp.                     | Ausbeute in gr | Ausbeute in % |
|----------|-------------------|--------------------------------|----------------|---------------|
| I        | Zimmertemperatur  | kond. bei $-80^{\circ}$        | 10,1           | 5,6           |
| II       | $80-88^{\circ}$   | $45-46^{\circ}$                | 21,0           | 11,6          |
| III      | $90-110^{\circ}$  | $46-60^{\circ}$                | 7,8            | 4,4           |
| IV       | $114-124^{\circ}$ | $60-85^{\circ}$                | 9,5            | 5,3           |
| V        | $124-142^{\circ}$ | $85-100^{\circ}$               | 14,9           | 8,3           |
| VI       | $144-170^{\circ}$ | $100-150^{\circ}$              | 14,6           | 8,1           |
| VII      | $220-240^{\circ}$ | $150-170^{\circ}$              | 29,8           | 16,5          |
| VIII     | $240-250^{\circ}$ | $170-190^{\circ}$              | 14,0           | 7,7           |
| IX       | $270-300^{\circ}$ | $190-220^{\circ}$              | 26,5           | 14,7          |
| X        | $310-345^{\circ}$ | $220-255^{\circ}$              | 14,5           | 8,0           |
| XI       |                   | Verharzter Rückstand im Kolben | ca. 15,0       | 8,3           |
|          |                   |                                | 177,7          |               |

<sup>1)</sup> Es wurde auch ungereinigter Plantagenkautschuk unter den gleichen Bedingungen zersetzt mit dem gleichen Ergebnis; z. B. wurden in einem Fall aus 125 gr 75 gr Destillat = 60%, 50 gr Rückstand = 40% erhalten. Wir versuchten weiter, ob die Zersetzung durch Zugabe von dünnen Kupferstreifen zur Wärmeleitung gleichmässiger vor sich gehen könne, erhielten aber auch dabei dieselben Resultate.

<sup>2)</sup> Nach der Analyse liegt in diesem Harz ein Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung  $(C_5H_8)_x$  vor; aber es wurden hier wie in andern Fällen zu geringe Werte für Kohlenstoff gefunden, evtl. infolge der schweren Verbrennbarkeit des Produktes. Die Titration mit Bromlösung zur Bestimmung des ungesättigten Charakters gibt keine scharfen Werte, da ein Farbumschlag schlecht zu beobachten ist; doch konnte durch Rücktitration sicher nachgewiesen werden, dass das Produkt viel weniger, nur etwa halb so ungesättigt ist als Kautschuk.

Zum Vergleich seien die Resultate angeführt, die *Boucharadat*<sup>1)</sup> bei der Zersetzung von 5 kg Kautschuk unter Atmosphärendruck erhalten hat.

|         |          |                |       |
|---------|----------|----------------|-------|
| 250 gr  | Isopren  | $C_5H_8$       | = 5%  |
| 2000 gr | Dipenten | $C_{10}H_{16}$ | = 40% |
| 600 gr  | Heveen   | $C_{15}H_{24}$ | = 12% |

Wie schon *Fischer* und *Harries*<sup>2)</sup> angeben, entstehen also bei der Destillation im absoluten Vakuum mehr höhermolekulare Spaltstücke, als bei Zersetzung unter Atmosphärendruck.

#### Untersuchung der einzelnen Fraktionen.

Aus den Fraktionen Iz und I wurde rohes Isopren vom Sdp. 30—50°, das nicht weiter untersucht wurde, in einer Menge von 10,6 gr = 3,1% erhalten; aus Fraktion II und den Rückständen von I ca. 30 gr = 8,8% Dipenten. Dasselbe wurde durch Überführen in das Bromid, Smp. 121—123° und Hydrochlorid, Smp. 49,5—50° charakterisiert, dagegen konnte ein isomeres, cyclisches und ein aliphatisches Terpen, die beide von *C. Harries*<sup>3)</sup> bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck beobachtet wurden, nicht nachgewiesen werden. Die Zahl der Doppelbindungen stellten wir hier wie bei den folgenden Kohlenwasserstoffen durch eine Titration mit 0,5-n. Lösung von Brom in Chloroform fest.

In den Fraktionen III, IV und V war ein Kohlenwasserstoff  $C_{15}H_{24}$  in einer Ausbeute von 15 gr = 4,4% enthalten, der nach der Titration mit Brom zwei Doppelbindungen besitzt, also wesentlich aus einem hydrierten Naphtalinderivat bestehen muss<sup>4)</sup>.

Aus den Fraktionen V, VI und VII wurde ein Diterpen in Mengen von 13 gr isoliert, das nach Bromtitration drei Doppelbindungen enthalten muss; also hat sich ein Hydrophenanthrenring mit zwei Doppelbindungen nicht gebildet; der Kohlenwasserstoff muss eine längere aliphatische Seitenkette besitzen.

Endlich konnte noch aus den Fraktionen VII und VIII ein Kohlenwasserstoff  $C_{25}H_{40}$  gewonnen werden; die Zahl der Doppelbindungen lässt sich hier nicht sicher feststellen.

<sup>1)</sup> Bl. 24, 108 (1875).

<sup>2)</sup> B. 35, 2162 (1902).

<sup>3)</sup> *C. Harries*, B. 35, 3266 (1902).

<sup>4)</sup> Da evtl. ein hydriertes Cadalin vorliegt, versuchten wir nach den Angaben von *L. Ruzicka*, *Jules Meyer* und *M. Mingazzini*, *Helv.* 5, 345 (1922) die Dehydrierung mit Schwefel, konnten aber bei Vorversuchen das Cadalin nicht erhalten; der Versuch soll mit grösseren Mengen wiederholt werden.

Auch in den Fraktionen IX und X dürften voraussichtlich noch Kohlenwasserstoffe der Zusammensetzung  $C_{30}H_{48}$  und  $C_{35}H_{56}$  enthalten sein; die Produkte wurden nicht isoliert, da auch beim Fraktionieren im absoluten Vakuum geringe Zersetzung unter Isoprenabspaltung eintritt<sup>1)</sup>.

Die Kohlenwasserstoffe sind autoxydabel. Bei den Analysen wurden darum meist um 1% zu geringe Werte für Kohlenstoff erhalten; sie müssten daher, wie die refraktometrischen Bestimmungen, mit sorgfältig unter Luftausschluss verarbeitetem Material wiederholt werden. Hier seien zur vorläufigen Orientierung in einer Tabelle die erhaltenen Molekulargewichte, Dichten und refraktometrischen Daten zusammengestellt.

| Zusammensetzung <sup>2)</sup>            | Molgew. ber. | Molgew. gef. | Sdp.                | $d_{4}^{20}$ | $n_D^{20}$ | $M_D$ gef. | $M_D$ ber.            |
|--|--------------|--------------|---------------------|--------------|------------|------------|-----------------------|
| $C_{10}H_{16}$ $\Delta$ 2 + $\bigcirc$ 1 | 136          | 142          | 58°<br>11 mm        | 0,8390       | 1,4724     | 45,42      | $\overline{2}$ 45,24  |
| $C_{15}H_{24}$ $\Delta$ 2 + $\bigcirc$ 2 | 204          | 200<br>208   | 88—91°<br>0,05 mm   | 0,8895       | 1,4980     | 67,23      | $\overline{2}$ 66,13  |
| $C_{20}H_{32}$ $\Delta$ 3 + $\bigcirc$ 2 | 272          | 268<br>267   | 118—122°<br>0,02 mm | 0,9046       | 1,5065     | 89,41      | $\overline{3}$ 88,76  |
| $C_{25}H_{40}$ $\Delta$ 4 + $\bigcirc$ 2 | 340          | 303<br>316   | 142—148°<br>0,04 mm | 0,9161       | 1,5119     | 111,2      | $\overline{4}$ 111,37 |

### *Katalytische Hydrierung des Kautschuks.*

Wir versuchten zuerst, Kautschuk bei höherer Temperatur und Gegenwart von Platin mit Wasserstoff unter Atmosphärendruck zu hydrieren. Wir leiteten Wasserstoff 7 Tage lang durch 37 gr Kautschuk, der mit ca. 1,5 gr Platin versetzt war, unter Erhitzen auf 250—260°. Der Rückstand wurde durch Behandeln mit Benzol aufgearbeitet und geringe Mengen leicht löslicher Anteile extrahiert, die ev. unreinen Hydrokautschuk darstellen. Die Hauptmenge ist unlöslich und wahrscheinlich ein Polymerisationsprodukt des Kautschuks, das den harzigen Produkten, die bei der Destillation entstehen, zu vergleichen ist.

<sup>1)</sup> Über die Zersetzung von Sesquiterpenen beim Erhitzen vergl. *Semmler*, B. 47, 2252 (1914).

<sup>2)</sup> Nach den Resultaten der Titration mit Bromlösung. Nur bei  $C_{25}H_{40}$  konnte diese nicht ausgeführt werden.

Die Reduktion gelingt dagegen, wenn man mit Wasserstoff unter hohem Druck arbeitet; dafür eignet sich ein von *H. Fierz*<sup>1)</sup> beschriebener Rotier-Autoklav in ausgezeichnete Weise. Um den Kautschuk möglichst gleichmässig in dem Platin zu verteilen, wurde Platinmoor in eine Benzollösung von extrahiertem und nach den Angaben von *Harries* umgefällten Kautschuk eingestreut, und zwar wurden für 20 gr Kautschuk ca. 0,5 gr Platinmoor angewandt. Dann wurde der Kautschuk mit Alkohol ausgefällt und im absoluten Vakuum getrocknet.

Den so platinieren Kautschuk brachten wir ohne Lösungsmittel in einem Glaseinsatz in den Autoklaven, füllten mit Wasserstoff von ca. 50 Atm. und erhitzen unter langsamem Rotieren des Apparates. Eine Reihe von Vorversuchen zeigten, dass weder bei 150°, 230°, 250°, 255° bei ca. 90–100 Atm. Druck eine merkbare Hydrierung eintritt. Bei 260–265° und 92 Atm. war der Kautschuk nach 10 Std. teilweise hydriert, wie hauptsächlich an der Farbänderung — dem Hellwerden der Masse — zu erkennen ist. Das Produkt war aber noch ungesättigt, wie die Titration mit Brom zeigte<sup>2)</sup>. Nach 10-stündigem Erhitzen auf 270° bei 93 Atm. Druck, oder 280° und 102 Atm. Druck<sup>3)</sup> war die Reduktion beendet. Das Produkt ist dann gegen Bromlösung vollständig gesättigt.

Es wurde schliesslich auch versucht, Kautschuk bei Gegenwart von Nickel zu hydrieren<sup>4)</sup>. 8 gr Kautschuk wurden mit 0,4 gr Nickel 6 Stunden bei Wasserstoffdruck von 95 Atm. auf 270° erhitzt. Der Kautschuk ist danach nur teilweise reduziert, auch nach erneuter Zugabe von 0,4 gr Nickel und höherem Erhitzen bis 300° war noch keine vollständige Reduktion eingetreten; da also die Hydrierung des Kautschuks bei Gegenwart von Platin glatter vor sich geht, wurde zu den weiteren Versuchen nur dieses Verfahren angewandt.

### *Hydrokautschuk.*

Das Reaktionsprodukt nach der Hydrierung mit Wasserstoff bei Gegenwart von Platin stellt eine völlig farblose, durchsichtige,

<sup>1)</sup> Vergl. *H. Fierz*, *Farbenchemie*, Abbildung XXXVII. Für die ersten Versuche wurde uns dieser Apparat in liebenswürdiger Weise von *Hrn. Fierz* zur Verfügung gestellt, wofür wir auch hier unsern wärmsten Dank aussprechen möchten.

<sup>2)</sup> Solcher partiell hydrierter Kautschuk, hauptsächlich sein Verhalten gegen Ozon, soll noch weiter untersucht werden.

<sup>3)</sup> Es ist noch zu untersuchen, ob zur Reduktion diese sehr hohen Drucke nötig sind, oder ob man bei längerer Dauer auch mit geringeren Drucken die gleichen Resultate erzielen kann.

<sup>4)</sup> Das Nickel wurde nach Angaben von *Kelber*, *B.* **49**, 59 (1916) hergestellt.

zähe Masse dar, der völlig die elastischen Eigenschaften des Kautschuks fehlen. Diese Entfärbung des schwach bräunlichen Kautschuks bei der Reduktion ist charakteristisch. Zur Isolierung des Hydrokautschuks und zum Entfernen des Platins, das sich nach der Reduktion absetzt, wurde in Äther oder Benzol aufgenommen, wobei sich der Hydrokautschuk vollständig löst<sup>1)</sup>; das Platin wird durch Zentrifugieren entfernt. Bei Zusatz von Alkohol wird der Hydrokautschuk als dicke, syrupöse Masse ausgefällt, die durch Waschen mit Aceton noch weiter gereinigt wird<sup>2)</sup>.

Zur Analyse wurde sowohl der rohe, nicht umgefällte Kautschuk<sup>3)</sup>, wie auch gereinigter verwandt.

- I. 0,1390 gr Subst. (Rohprodukt) gaben 0,4369 gr CO<sub>2</sub> und 0,1812 gr H<sub>2</sub>O
- II. 0,1605 gr Subst. (gereinigtes Produkt) gaben 0,5041 gr CO<sub>2</sub> und 0,2073 gr H<sub>2</sub>O
- III. 0,0938 gr Subst. gaben 0,2956 gr CO<sub>2</sub> und 0,1171 gr H<sub>2</sub>O

|                                 |          |         |           |
|---------------------------------|----------|---------|-----------|
| C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> | Ber.     | C 88,25 | H 11,76 % |
| C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> | Ber.     | „ 86,95 | „ 13,04 % |
| C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> | Ber.     | „ 85,71 | „ 14,28 % |
| C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> | Ber.     | „ 84,5  | „ 15,5 %  |
|                                 | Gef. I   | C 85,75 | H 14,58 % |
|                                 | Gef. II  | „ 85,69 | „ 14,45 % |
|                                 | Gef. III | „ 85,97 | „ 13,97 % |

Der Hydrokautschuk löst sich in Benzol, Chloroform, Äther, ist unlöslich in Alkohol und Aceton. Die Lösungen sind kolloidal, eine Benzollösung zeigte z. B. keine Gefrierpunktsdepression. Im Ultramikroskop<sup>4)</sup> lassen sich darin grössere Teilchen erkennen. Eine Lösung

<sup>1)</sup> Bei fast allen Reduktionen (ca. 10—12 Versuchen), die ausgeführt wurden, trat eine vollständige Reduktion des Kautschuks ein; der Hydrokautschuk löst sich glatt in Äther auf. Nur in einem Fall blieb nach Zusatz von Äther mit dem Platin eine dunkle Masse von schwammiger Konsistenz zurück. Das Produkt ist in fast allen organischen Lösungsmitteln unlöslich, spurweise wird es von Chloroform aufgenommen. Es ist ungesättigt, eine Lösung von Brom in Chloroform wird langsam entfärbt. Wahrscheinlich hat sich hier ein Polymerisations- resp. Kondensationsprodukt des Kautschuks gebildet. Beim Versuch, Kautschuk mit Wasserstoff unter 1 Atm. zu reduzieren, entstand es, wie oben gesagt, in Hauptmenge. Bei 270° können also in Gegenwart von Wasserstoff zwei Prozesse vor sich gehen: die Polymerisation und die Reduktion des Kautschuks. Durch den hohen Wasserstoffdruck bei Gegenwart von genügendem Katalysator wird die Reduktion derart beschleunigt, dass das Polymerisationsprodukt nicht oder nur untergeordnet auftritt.

<sup>2)</sup> Die Lösungsmittel wurden abgedampft und enthielten nur einen sehr geringen Rückstand; darnach ist bei der Hydrierung bei hoher Temperatur kein Zerfall in einfachere Spaltstücke eingetreten, denn diese sollten in Alkohol oder Aceton löslich sein.

<sup>3)</sup> Nach der Reduktion setzt sich das Platin zu Boden, so dass ein Teil des Kautschuks ohne Aufarbeiten leicht abgetrennt werden kann.

<sup>4)</sup> Die ultramikroskopische Untersuchung wird noch fortgesetzt.

von Brom in Schwefelkohlenstoff und Chloroform wird von einer Lösung des Hydrokautschuks nicht entfärbt. Dagegen wird beim längern Stehen einer solchen (3,5 gr) mit Brom (8 gr) in wenig Chloroform im Sonnenlicht das Brom unter Bromwasserstoffabspaltung substituiert. Das entstehende Produkt ist zum Unterschied von Hydrokautschuk braunschwarz gefärbt und hat kautschukartige Eigenschaften. Der bromhaltige Körper muss noch weiter untersucht werden.

*Zersetzung des Hydrokautschuks im Hochvakuum.*

80 gr Hydrokautschuk werden in einem *Claisen*-Kolben im Vakuum bei 1 mm Druck zersetzt, wobei zur Kondensation der leicht flüchtigen Anteile eine auf  $-80^{\circ}$  gekühlte Vorlage vorgeschaltet war. Während Kautschuk sich bei einer Badtemperatur von  $300^{\circ}$  lebhaft zersetzt, muss hier die Temperatur des Metallbades auf ca.  $350^{\circ}$  gesteigert werden und zum Schluss auf  $400^{\circ}$ , um eine vollständige Zersetzung zu erreichen. Die ersten übergelenden Öle sind hellgelb, die letzten tiefer gelb gefärbt. Zum Unterschied von der Zersetzung des Kautschuks bleibt im Kolben nur ein sehr geringer Rückstand, ca. 0,5 gr, die Menge des Destillates beträgt 74 gr, in der auf  $-80^{\circ}$  gekühlten Vorlage wurden ca. 5 gr (Fraktion I) erhalten.

Die 74 gr Destillat wurden bei einem Vakuum von 4 mm aus einem *Ladenburg*-Kolben fraktioniert mit folgendem Ergebnis:

| Fraktion | Ölbadtemp.               | Siedetemp.               | Ausbeute<br>in gr | Ausbeute<br>in % | Mol.-Gew. |
|----------|--------------------------|--------------------------|-------------------|------------------|-----------|
| II       | ca. 120–150 <sup>o</sup> | ca. 55–75 <sup>o</sup>   | 7,5               | 10,1             | —         |
| III      | ca. 150–230 <sup>o</sup> | ca. 75–150 <sup>o</sup>  | 4,5               | 6,1              | —         |
| IV       | ca. 230–250 <sup>o</sup> | ca. 150–220 <sup>o</sup> | 12,5              | 16,9             | 210       |
| V        | ca. 250–300 <sup>o</sup> | ca. 220–270 <sup>o</sup> | 13,0              | 17,6             | —         |
| VI       | ca. 300–350 <sup>o</sup> | ca. 270–315 <sup>o</sup> | 16,5              | 22,3             | 600       |
| VII      | ca. 350–365 <sup>o</sup> | ca. 315–320 <sup>o</sup> | 18,0              | 24,3             | 700       |
|          |                          | Rückstand                | ca. 0,5           |                  |           |
|          |                          |                          | 72,5              |                  |           |

Untersuchung der einzelnen Fraktionen.

Fraktion VII. Nach nochmaliger Destillation wurde ein bei  $268-275^{\circ}$  bei 0,014 mm siedendes Produkt erhalten.

0,1411 gr Subst. gaben 0,4452 gr CO<sub>2</sub> und 0,1782 gr H<sub>2</sub>O  
 0,1495 gr Subst. gaben 0,4725 gr „ und 0,1873 gr „  
 (C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)<sub>x</sub> Ber. C 85,71 H 14,28 %  
 Gef. „ 86,08; 86,22 „ 14,13; 14,02 %

*Molekulargewichtsbestimmung.*

0,1798 gr Subst. in 23,8421 gr Benzol = 0,054<sup>0</sup> M = 698,3  
 0,2708 gr Subst. in 16,8075 gr Benzol = 0,118<sup>0</sup> M = 683  
 0,4372 gr Subst. in 16,8075 gr Benzol = 0,190<sup>0</sup> M = 684  
 C<sub>50</sub>H<sub>100</sub> ber. M = 700

*Bromtitration*<sup>1)</sup>.

0,5812 gr Subst. absorbieren ca. 2,1 cm<sup>3</sup> n. Br<sub>2</sub>-Lösung  
 Ber. für 1 Br<sub>2</sub> = 1,7 cm<sup>3</sup>  
 0,3236 gr Subst. absorbieren 0,8 cm<sup>3</sup> n. Br<sub>2</sub>-Lösung  
 Ber. für 1 Br<sub>2</sub> = 0,95 cm<sup>3</sup>

Fraktion VI. Sdp. unscharf zwischen 220 und 265<sup>0</sup> bei 0,3 mm.  
 Das Gemisch wurde nicht getrennt, sondern sofort analysiert mit  
 dem Ergebnis, dass wohl ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen C<sub>40</sub>H<sub>80</sub>  
 und C<sub>45</sub>H<sub>90</sub> vorliegt.

0,1099 gr Subst. gaben 0,3468 gr CO<sub>2</sub> und 0,1431 gr H<sub>2</sub>O  
 0,1232 gr Subst. gaben 0,3875 gr „ und 0,1576 gr „  
 (C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)<sub>x</sub> Ber. C 85,71 H 14,28 %  
 Gef. „ 86,09; 85,81 „ 14,57; 14,31 %

*Molekulargewichtsbestimmung.*

0,1898 gr Subst. in 27,724 gr Benzol = 0,06<sup>0</sup> M = 570,5  
 0,2262 gr Subst. in 19,08 gr Benzol = 0,10<sup>0</sup> M = 592,7  
 0,3901 gr Subst. in 19,08 gr Benzol = 0,170<sup>0</sup> M = 601,3  
 C<sub>45</sub>H<sub>90</sub> Mol.-Gew. ber. 630 C<sub>40</sub>H<sub>80</sub> : 560

*Bromtitration.*

0,3667 gr Subst. verbrauchen 1,3 cm<sup>3</sup> n. Br<sub>2</sub>-Lösung  
 Ber. für 1 Br<sub>2</sub> 1,31 cm<sup>3</sup> bei Mol.-Gew 560, oder 1,16 cm<sup>3</sup> bei Mol.-Gew. 630

Fraktion IV. Durch öfteres Destillieren wurde ein bei 100—105<sup>0</sup>  
 bei 0,05 mm siedender Anteil gewonnen.

0,1127 gr Subst. gaben 0,3553 gr CO<sub>2</sub> und 0,1412 gr H<sub>2</sub>O  
 C<sub>10</sub>H<sub>20</sub> Ber. C 85,71 H 14,28 %  
 Gef. „ 86,01 „ 14,02 %

*Molekulargewichtsbestimmung.*

0,0988 gr Subst. in 16,383 gr Benzol = 0,155<sup>0</sup> M = 194  
 0,2816 gr Subst. in 16,383 gr Benzol = 0,43<sup>0</sup> M = 199,9  
 0,4584 gr Subst. in 16,383 gr Benzol = 0,685<sup>0</sup> M = 204,2  
 C<sub>15</sub>H<sub>30</sub> ber. M = 210

*Bromtitration.*

0,6701 gr Subst. verbrauchen 5,63 cm<sup>3</sup> n. Br<sub>2</sub>-Lösung  
 Ber. für 1 Br<sub>2</sub> = 6,3 cm<sup>3</sup>

<sup>1)</sup> Da der Farbumschlag hier schlecht sichtbar ist, wurde ebenfalls Bromüber-  
 schuss zugegeben, dann Kaliumjodid zugesetzt und mit Thiosulfat zurücktitriert.

Fraktion I. Die tiefsiedenden Anteile von verschiedenen Zersetzungen wurden gesammelt und aus 12,2 gr im ganzen 2,4 gr einer bei 30—40<sup>o</sup><sup>1)</sup> siedenden Flüssigkeit erhalten; bei 70—100<sup>o</sup> gingen 3,2 gr eines schwach gelblich gefärbten Kohlenwasserstoffes über. Der tiefsiedende Anteil (Ausbeute ca. 2 gr) wurde nach nochmaliger Fraktionierung untersucht. Da es wegen der grossen Flüchtigkeit des Körpers schwierig war, eine genau abgewogene Menge ins Rohr zu bringen, wurde eine beliebige Menge verbrannt und nur das Verhältnis von Kohlenstoff und Wasserstoff bestimmt.

I. erhalten 0,3238 gr CO<sub>2</sub> und 0,1334 gr H<sub>2</sub>O  
 II. erhalten 0,0950 gr „ und 0,0389 gr „  
 Ber. C : H = 12 : 2,016  
 Gef. I. „ : H = 12 : 2,028  
 Gef. II. „ : H = 12 : 2,015

*Molekulargewichtsbestimmung.*

Nach der Victor Meyer'schen Methode; als Heizflüssigkeit wurde Aceton angewandt.

0,0729 gr Subst. verdrängen 24,8 cm<sup>3</sup> Luft bei 19<sup>o</sup> und 729 mm  
 Ber. C<sub>5</sub>H<sub>10</sub> Mol.-Gew. 70 Gef. 75,3.

*Bromtitration.*

0,1762 gr Subst. in gekühltem Chloroform gelöst verbrauchen  
 4,9 cm<sup>3</sup> n. Br<sub>2</sub>-Lösung.  
 Ber. für 1 Br<sub>2</sub> 5,03.

Um die Konstitution des Pentens aufzuklären, wurden geringe Mengen mit Kaliumpermanganat in wässriger Lösung oxydiert, ferner wurde das Ozonid in Chloroformlösung hergestellt und gespalten. In beiden Fällen sollte beim Aufarbeiten Methyl-äthyl-keton erhalten werden. Nach der ersten Methode entstanden geringe Mengen eines Ketons, das als p-Nitrophenylhydrazon ausgefällt wurde; das erhaltene Produkt schmolz bei 123<sup>o</sup>. Beim Spalten des Ozonids wurde ein Nitrophenylhydrazon vom Smp. 110—112<sup>o</sup> erhalten; das bisher unbekannte Nitrophenylhydrazon des Methyl-äthyl-ketons schmilzt bei 123—124<sup>o</sup>; die Mischprobe gibt aber in beiden Fällen Depressionen. Die Konstitutionsaufklärung des Pentens muss also mit grössern Materialmengen wiederholt werden.

<sup>1)</sup> Für das asymmetrische Methyl-äthyl-äthylen wird ein Sdp. von 31—32<sup>o</sup> angegeben.

*Pyrogene Spaltung des Hydrokautschuks unter Atmosphärendruck.*

15 gr Hydrokautschuk werden in einem *Ladenburg*-Kolben durch Destillation mit freier Flamme zersetzt und die Spaltprodukte abdestilliert. Die Zersetzung beginnt erst beim Erhitzen auf 350°, wird lebhaft erst bei 380°; die Zersetzungstemperatur ist also 50—100° höher als die des Kautschuks. Im Kolben bleibt hier ein sehr geringer harziger Rückstand, ca. 0,8 gr; er ist etwas grösser als bei der Destillation im absoluten Vakuum. An leicht flüchtigen Anteilen (Fraktion I) werden 0,5 gr bei —80° kondensiert = 3%. Das Produkt, das von mehreren Versuchen gesammelt wurde, besteht wesentlich aus Penten. Die höher siedenden Destillate (13,5 gr) werden nochmals fraktioniert mit folgendem Resultat:

|     |           |                 |
|-----|-----------|-----------------|
| II  | 50—155°   | 2,8 gr = 20,7 % |
| III | 160—210°  | 2,5 gr = 18,5 % |
| IV  | 230—316°  | 4,9 gr = 36,1 % |
| V   | 320—350°  | 1,8 gr = 13,9 % |
| VI  | Rückstand | 0,5 gr = 3,7 %  |
|     |           | 12,5            |

Die Fraktion IV siedet im Vakuum von 2,4 mm bei 120—170°, Fraktion V bei 180—200° und 2,4 mm; danach ist beim Hydrokautschuk wie beim Kautschuk ein weit stärkerer Zerfall der Kette eingetreten.

*Vulkanisationsversuche.*

1. 0,68 gr gereinigter Kautschuk (0,01 Mol.) in 100 cm<sup>3</sup> Benzol wurde mit einer Benzollösung von 0,68 gr Schwefelchlorür (0,005 Mol.) versetzt. Nach eintägigem Stehen fällt der vulkanisierte Kautschuk als gallertartige Masse aus. Nach 48 Stunden wird abfiltriert und zu dem Filtrat nochmals 0,005 Mol. Schwefelchlorür zugesetzt; nach zweitägigem Stehen hat sich noch eine kleine Menge vulkanisierten Kautschuks ausgeschieden. Das erste Produkt ist noch ungesättigt; es reagiert noch mit einer Bromlösung, allerdings langsam, da es schwer löslich ist.

2. 0,68 gr Kautschuk (0,01 Mol.) in 100 cm<sup>3</sup> Benzol wurden mit einer Lösung von 1,35 gr Schwefelchlorür (0,01 Mol.) versetzt und die gallertartige Masse nach 48-stündigem Stehen abfiltriert. Zu dem Filtrat wird nochmals eine Lösung von 0,68 gr Kautschuk zugesetzt; dabei scheidet sich auch bei langem Stehen kein Vulkanisat aus, ein Zeichen, dass das Schwefelchlorür vollständig an den Kautschuk an-

gelagert ist und dass 1 Mol. Schwefelchlorür sich hier wie in andern Fällen an eine der Äthylendoppelbindungen anlagern kann<sup>1)</sup>.

Der vulkanisierte Kautschuk stellt eine weisse, feste, bröcklige Masse dar, die die elastischen Eigenschaften des Kautschuks völlig verloren hat. Er ist in Benzol unlöslich und entfärbt eine Lösung von Brom und Chloroform nicht mehr, ist also völlig gesättigt.

3. 0,7 gr Hydrokautschuk (0,01 Mol.) in 50 cm<sup>3</sup> Benzol werden mit einer Lösung von 1,35 gr Schwefelchlorür (0,01 Mol.) in 50 cm<sup>3</sup> Benzol 48 Stunden stehen gelassen, dabei scheidet sich kein Niederschlag aus und es ist keine Veränderung bemerkbar. Das Lösungsmittel wird im Vakuum teilweise abgesaugt und schliesslich der Hydrokautschuk mit trockenem Aceton ausgefällt. Nach mehrmaligem Umfällen durch Lösen in Äther und Versetzen mit Aceton wird der Hydrokautschuk unverändert zurückerhalten; er ist vollständig schwefelfrei, während sich natürlich in den obigen Produkten nach den bekannten Methoden reichlich Schwefel nachweisen lässt.

#### *Hydrierung von Latex-Kautschuk<sup>2)</sup>.*

Aus 200 cm<sup>3</sup> Latex wurde der Kautschuk durch Zusatz von Aceton ausgefällt, mit Aceton ausgewaschen und die weisse Masse 14 Tage mit einem Gemisch von 25% Chloroform und 75% Aceton extrahiert. Nach dem Trocknen im Vakuum wurden so 62 gr Kautschuk als schwach gelbliche Masse und durch Abdampfen der Lösungsmittel noch 1,4 gr Rückstand = Kautschukharze erhalten.

20 gr Latex-Kautschuk werden mit 0,8 gr Platin bei 270—280° unter einem Wasserstoffdruck von ca. 100 Atmosphären hydriert. Der so erhaltene Hydrokautschuk hat die gleichen Eigenschaften wie der aus Plantagenkautschuk gewonnene und wurde durch Lösen in Äther und Ausfällen mit Aceton gereinigt.

0,2181 gr Subst. gaben 0,6879 gr CO<sub>2</sub> und 0,2752 gr H<sub>2</sub>O

|              |           |
|--------------|-----------|
| Ber. C 85,71 | H 14,28 % |
| Gef. „ 86,05 | „ 14,12 % |

<sup>1)</sup> Die Vorversuche sollen noch weiter ausgearbeitet werden; vergl. *W. Hinrichsen* und *E. Kindscher*, C. **1917**, II, 338; B. **46**, 1291 (1913).

<sup>2)</sup> Eine Flasche Latex aus Hevea, die durch Zusatz von etwas Ammoniak konserviert war, verdanken wir der lebenswürdigen Vermittlung der holländischen Handelskammer in Zürich, die das Präparat aus dem pharmazeutischen Institut von Buidenzorg für uns beschaffte. Für dieses freundliche Entgegenkommen sei auch an dieser Stelle der verbindlichste Dank ausgesprochen.

Auch dieser Hydrokautschuk ist völlig gesättigt; beim Erhitzen verhält er sich wie das früher beschriebene Produkt. Um die Identität zu beweisen, wurde eine kleine Menge unter Atmosphärendruck destilliert und aus 12 gr ca. 11 gr Destillat erhalten, während im Kolben ein kleiner Rückstand blieb und in einer Vorlage mit Kohlendioxyd und Äther geringe Mengen eines flüchtigen Kohlenwasserstoffs (Penten) kondensiert wurden. Die Fraktionierung des Destillates ergab ungefähr dieselben Resultate wie diejenigen des Destillates aus Hydrokautschuk unter den gleichen Bedingungen.

Zürich, Chemisches Institut der Eidg. Techn. Hochschule.

---

## Reduktionen mit Cadmium und Blei in der Massanalyse III

von

W. D. Treadwell.

(5. IX. 22.)

1. *Titration von Alkalichlorat und Perchlorat.* (Nach Versuchen von P. Hristie, L. Egger und P. Sturzenegger.)

Die leichte Reduzierbarkeit des Chlorations durch unedle Metalle lässt sich zur raschen und genauen massanalytischen Bestimmung der Chlorate verwenden. Es zeigte sich, dass eine warme, schwefelsaure Lösung von Alkalichlorat vollständig zum Chlorid reduziert wird, wenn man die Lösung durch eine mehrere Zentimeter hohe Schicht von fein verteiltem Cadmium sickern lässt. Selbstverständlich liesse sich mit feinverteilterm Zink dieselbe Wirkung erzielen. Für die folgenden Versuche wurde jedoch die Verwendung von Cadmium vorgezogen, um eine möglichst geringe Neutralisation der anwesenden Schwefelsäure zu sichern mit Rücksicht auf die nachfolgend beschriebene Bestimmung der Perchlorsäure.

Zur Ausführung der folgenden Versuche diente eine Lösung von 12,256 gr reinstem Kaliumchlorat im Liter. Abgemessene Proben der Lösung liess man aus einem Hahntrichter in ein 18 mm weites Re-