

# Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Band, S. 153—168

Aufsatzteil

17. März 1914

## Neuere Arbeiten auf dem Kautschukgebiet<sup>1)</sup>.

Von Dr. A. Holt, Ludwigshafen a. Rhein.

(Badische Anilin- und Soda-Fabrik.)

(Eingeg. 11./2. 1914.)

Es ist in heutiger Zeit etwas Selbstverständliches geworden, daß die chemische Wissenschaft und die chemische Industrie sich an Probleme wagen, welche früher mit scheuer Ehrfurcht umgangen wurden; daß sie versuchen, natürlich vorkommende, nutzbringende Produkte in ihren Betrieben besser, billiger und reichlicher zu fabrizieren, als die Natur sie liefert. Das oft spärliche Vorkommen dieser Produkte und deren vielfach schwankende Zusammensetzung, dazu die Handelsabhängigkeit vom Auslande erwecken das Verlangen, von der Natur gebotene pharmazeutische Mittel, Farbstoffe, Gerbstoffe u. dgl. synthetisch herzustellen oder zum mindesten ihnen gleichwertige Ersatzmittel zu finden. Wie ein harmonisches Zusammengehen rein wissenschaftlicher und wissenschaftlich-technischer Forschungen auf dem Gebiete dieser Synthese bereits überraschende Erfolge gezeitigt hat, ist Ihnen allen bekannt: Das Alizarin, der synthetische Indigo, der künstliche Campher, die Campherersatzmittel, neuestens das Ammoniak aus Luftstickstoff, sind einige Beispiele dafür.

Im allgemeinen wird die Synthese erst dann einsetzen, wenn die Analyse ihre Arbeit beendet und uns über die Konstitution unzweifelhaft belehrt hat. Aber es kann ein Problem auch so wichtig und groß erscheinen, daß wir kühn zugreifend die Synthese bereits versuchen, ohne die völlige theoretische Klärung abzuwarten. Das ist neuestens mit einem Naturprodukte geschehen, das in riesigen Mengen gewonnen und verbraucht wird, ohne welches unser heutiges Leben kaum mehr zu denken ist, mit dem Kautschuk.

Technisch und wirtschaftlich wäre es von ganz besonderem Reiz, auch dieses Produkt in unseren chemischen Fabriken herstellen zu können. Denn der Kautschuk ist ein ganz eigenartiges Material, mit merkwürdigen Eigenschaften, und das erste Kolloid, an welches die praktische Synthese sich heranwagt.

Der Kautschuk entquillt der Pflanze fertig gebildet in Form einer feinen Milch, dem Latex. Ein einfaches Gewinnungsverfahren scheidet ihn aus dem Latex als schwammiges Gebilde aus, welches durch Druck in eine zusammenhängende, äußerst zähe und elastische Masse übergeht.

Seine weitaus bemerkenswerteste Eigenschaft ist die, sich vulkanisieren, d. h. mit Schwefel verbinden zu lassen. Erst die Erkenntnis dieser Eigenschaft hat dem Kautschuk seine praktische Bedeutung gegeben. Der Rohkautschuk ist nicht direkt verwertbar. Der vulkanisierte dagegen ist in hohem Grade widerstandsfähig gegen physikalische und chemische Eingriffe und mechanische Beanspruchungen, und daher ist im Handel kaum ein Kautschukfabrikat zu finden, welches nicht vulkanisiert wäre.

Eine weitere, sehr bemerkenswerte Eigenschaft ist, daß der Kautschuk in der Wärme unter dem Druck der Walzen plastisch und geschmeidig wird, so daß man ihm große Mengen an Füllstoffen, färbenden Substanzen und anderen Fremdmaterialien einverleiben kann, ohne daß die Grundeigenschaften des Kautschuks leiden.

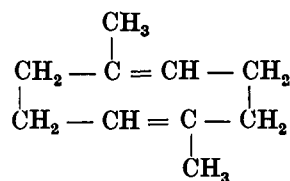
Durch richtige Ausnutzung dieser beiden Eigenschaften, durch Schwefeln und Füllen in verschieden hohem Grade,

erhalten wir alle die mannigfaltigen Gummiprodukte des Handels: vom zartesten Weichgummi, bis zum widerstandsfähigen Automobilreifen und dem auf der Drehbank verarbeitbaren, politurfähigen Ebonit oder Hartgummi.

So weit die kurze Skizze der äußeren Eigenschaften.

Über die chemische Konstitution wußten wir bis vor kurzem noch wenig.

Frühzeitig hatte man schon unter den Abbauprodukten des Kautschuks das Isopren<sup>2)</sup> gefunden und in ihm die Grundsubstanz dieses Kolloids vermutet. Aber erst die neueren Arbeiten von Harries<sup>3)</sup> haben uns die Gewißheit gegeben, daß das 1.5-Dimethylcyclooctadien-(1.5)



welches man sich aus 2 Mol. Isopren entstanden denken kann, als der wahre Grundkohlenwasserstoff des Kautschuks zu betrachten ist. Aber viel weiter geht unsere Erkenntnis noch nicht. Die Guttapercha, welche dem Kautschuk chemisch völlig gleich zusammengesetzt ist<sup>4)</sup>, gibt uns bereits neue Rätsel auf. Guttapercha besitzt keine Spur der Zähigkeit, Nervigkeit und Elastizität des Kautschuks; sie ist in der Kälte spröde, in der Wärme zerfließlich und verhält sich beim Vulkanisieren ganz anders, als der Kautschuk. Hier liegt offenkundig ein andersartig konstituiertes Molekül bei gleicher chemischer Zusammensetzung vor, und wir haben noch keinen Einblick in die eigentliche Struktur dieser Kolloide.

Aber trotzdem, oder gerade deshalb übt dieses geheimnisvolle Material einen Anreiz zu synthetischen Versuchen aus.

Seit es nun vor einigen Jahren gelungen ist, das Isopren zielbewußt in ein kautschukähnliches Produkt überzuführen<sup>5)</sup>, ist das Interesse an dieser Frage noch ganz erheblich gewachsen. Ein Beweis dafür ist die stattliche Zahl von mehr als einem halben Tausend Patenten und Patentanmeldungen, welche darüber in den letzten vier Jahren veröffentlicht wurden.

Ihnen einen Überblick zu geben, wie weit die Synthesen bisher gediehen sind, und welchen Anteil daran speziell die Arbeiten der mit dieser Aufgabe betrauten Chemiker der Badischen Anilin- und Sodafabrik haben, soll das Thema des heutigen Abends sein. Um das Bild möglichst klar zu gestalten, sei es gestattet, auch schon bekannte Forschungsergebnisse und synthetische Resultate mit in den Kreis der Betrachtung zu ziehen.

Im Vordergrund des Interesses steht natürlich die Frage nach der möglichst billigen und einfachen Beschaffung des Isoprens.

Es ist unmöglich, hier alle die zu seiner Darstellung aufgefundenen zahlreichen synthetischen Verfahren ausführlich zu erwähnen, und wir wollen daher nur diejenigen besprechen, von welchen eine praktische Verwertbarkeit erwartet werden kann.

Seit Tilden<sup>6)</sup> diese Substanz durch pyrogene Spaltung des Terpinöls, allerdings in schlechter Ausbeute und verunreinigt, erhalten hatte, ist das Terpinöl bis in die neuere Zeit ein vielbenutztes Ausgangsmaterial geblieben.

<sup>2)</sup> Williams, J., 1860, 494.

<sup>3)</sup> Harries, Ber. 38, 1195 u. 3986.

<sup>4)</sup> Harries, Angew. Chem. 25, 1460 (1912).

<sup>5)</sup> [By]. (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.) D. R. P. 250 690.

<sup>6)</sup> Tilden, J. Soc. Chem. Ind. 45, 413.

<sup>1)</sup> Vortrag, gehalten am 23./1. 1914 in Heidelberg, in der Sitzung der Heidelberger Chemischen Gesellschaft und des Oberrheinischen Bezirksvereins des Vereins deutscher Chemiker. (Vgl. Angew. Chem. 27, III, 115 [1914].)

ben. Den vielseitigen Bemühungen ist es auch tatsächlich gelungen, durch verbesserte Apparatur und durch das Studium der günstigsten Temperaturen die Ausbeuten auf ca. 25% zu steigern. Aber die anderen 75% des Terpentins erlitten unangenehme Umwandlungen und waren weiter für diesen Zweck nicht mehr zu verwenden.

Erst in den letzten Jahren hat uns Staudinger<sup>7)</sup> (und auch Gottlob<sup>8)</sup>) gezeigt, wie man durch elegante Abänderung der pyrogenen Spaltbedingungen und durch Arbeiten im Vakuum aus reinem Dipenten, oder aus Terpentinöl nach vorgängiger Umwandlung in Dipenten, reines Isopren in einer Ausbeute bis zu 65% erhalten kann. Damit schien eine reiche Quelle erschlossen zu sein, und die Labo-

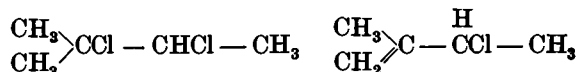
der entstandenen Ammoniumverbindungen zum Isopren<sup>9)</sup> führen.

Recht aussichtsvoll erschien ein anderes von uns gefundenes Verfahren, die hydrierten Benzole oder Phenole, die nach Sabatier leicht und billig herzustellen sind, pyrogen zu spalten<sup>10)</sup>. Tatsächlich erhält man z. B. aus Benzol oder Phenol vorzügliche Ausbeuten an Butadien, neben Äthylen, und aus dem nächst höheren Homologen in ebenso guter Ausbeute das Isopren. Das Schema der Spaltung ist aus Tafel I ersichtlich.

Dieses Verfahren<sup>11)</sup> ist einfach und glatt durchführbar und ist namentlich für die Darstellung des Butadiens das augenblicklich beste. Für Isopren käme es gleichfalls ernstlich in Betracht, wenn nicht doch noch billigere Wege gefunden wären.

Ein anderer Gedanke war der, aus dem Amylalkohol über das Amylen zum Isopren zu gelangen; es bedurfte theoretisch nur der Abspaltung eines Moleküls Wasser und der Entziehung zweier Wasserstoffatome. Die direkte Wasserabspaltung<sup>12)</sup> ist bekannt, zur Entfernung von zwei Wasserstoffatomen sind wir auf indirekte Wege über die Halogenverbindungen angewiesen. Aber die übliche Methode der Halogenierung des Amylens und die neu gefundenen Methoden der Abspaltung von zwei Halogenwasserstoffmolekülen mittels organischer<sup>13)</sup> oder anorganischer<sup>14)</sup> Basen führen durchaus nicht quantitativ zum Ziel. Sie ergeben stets ein mit Trimethyläthylen verunreinigtes Isopren, welches durch fraktionierte Destillation kaum rein aus dem Gemisch abgeschieden werden kann.

Indessen wurde auch hier ein ganz neuer Weg in dem „Vakuumverfahren“ der Badischen Anilin- und Sodafabrik gefunden. Im Vakuum wird das Trimethyläthylen chloriert<sup>15)</sup>. Das hierbei fast quantitativ entstehende Gemisch von Amylendichlorid mit 3-Chlor-2-methylbuten-(1)



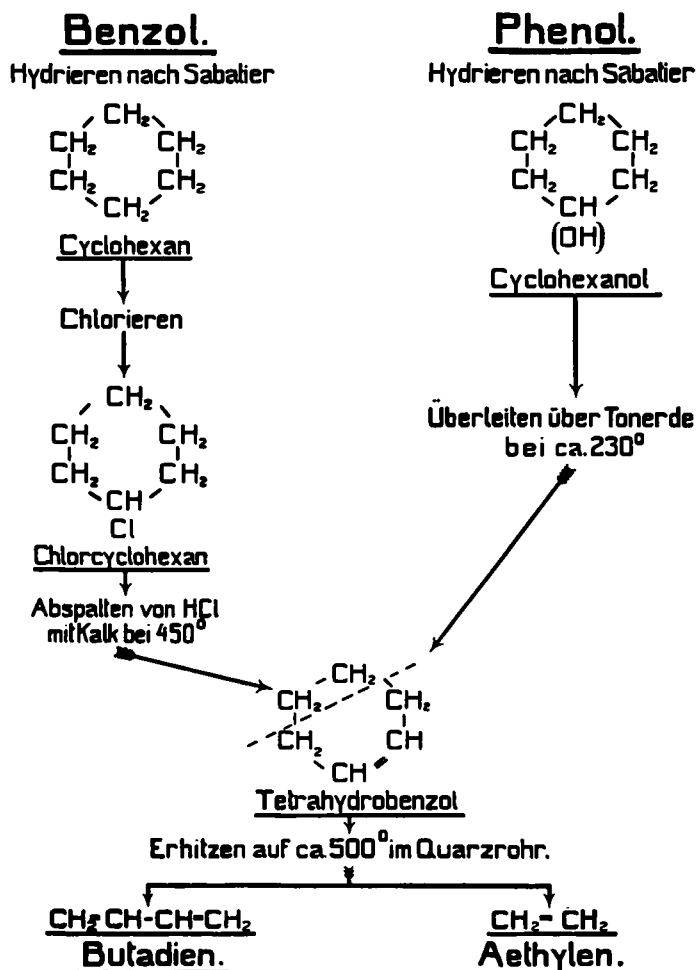
ergibt, gleichfalls im Vakuum<sup>16)</sup> und unter dem Einfluß von Katalysatoren, wie Chlorbarium, zerlegt, ca. 90% der Theorie an äußerst reinem Isopren.

Damit war ein großer Schritt vorwärts getan, aber lebensfähig konnte diese Darstellung erst dann werden, wenn es gelang, sich vom Amylalkohol als Ausgangsmaterial zu befreien. Denn dieser ist ein Nebenprodukt der Alkoholgärung, und die verfügbare Menge würde für einen weiter gehenden Ersatz des Naturkautschuks durch synthetischen Kautschuk selbst dann zu gering bleiben, wenn es, wie neuerdings gefunden<sup>17)</sup> wurde, gelingen sollte, durch geeignete Abänderung der Gärungsbedingungen die Ausbeuten um mehr als das Doppelte zu erhöhen.

Wenn wir je von solchen Faktoren unabhängig werden wollten, mußten noch weit ergiebigere Quellen erschlossen werden. Es lag nahe, unter den fast unerschöpflichen Kohlenwasserstoffvorräten des Petroleums Umschau zu halten, ob Material in diesen enthalten oder aus diesen herstellbar sein würde, welches zum Trimethyläthylen führt.

Man könnte zunächst daran denken, in Analogie zum Terpentin und Hydrobenzol dieses komplizierte Kohlenwasserstoffgemisch pyrogenetisch auf kleinere und einheitlichere Spaltstücke zurückzuführen und diese zur Darstellung des Amylens<sup>18)</sup> oder direkt des Isoprens zu verwerten.

## Butadien.



Tafel I.

ratorien der Technik, welche rasch größere Mengen reinen Ausgangsmaterials bedurften, nahmen diese Arbeitsweise umgehend auf. Aber man erkannte bald, daß diese Darstellung nicht die Grundlage einer etwa technisch zu verwendenden Synthese sein konnte. Denn sie beruhte auf der Verwendung eines Naturproduktes, welches nicht in überreicher Menge und nicht zu angemessenem Preise zu beschaffen ist. So schön auch dieser Weg durch die neueren Arbeiten geebnet war, für eine Massenfabrication ist er nicht gangbar.

Von den Chemikern der Elberfelder Farbenfabriken ist ein anderer Weg ausgearbeitet worden, um vom Aceton oder seinen Homologen aus durch Anlagerung von Formaldehyd und Dimethylamin und Methylierung der Produkte, zu Oxydimethylaminverbindungen zu gelangen, welche durch weitere Halogenmethylierung und Spaltung

<sup>7)</sup> Staudinger, Ber. 44, 2212. [B.], D. R. P. 257 640.

<sup>8)</sup> Harries und Gottlob, Liebigs Ann. 383, 228. [By]. D. R. P. 249 947.

<sup>9)</sup> [By]. D. R. P. 247 144, 247 145, 247 271.

<sup>10)</sup> [B.] (Bad. An. & Soda-Fabrik). D. R. P. 252 499. O. Schmidt.

<sup>11)</sup> Auch die Elberfelder Farbenfabriken haben für analoge Verfahren Patente eingereicht. D. R. P. 248 738, 241 895.

<sup>12)</sup> Ipatiew, Ber. 36, 2000, 2003.

<sup>13)</sup> [B.]. D. R. P. 264 007. A. Holt.

<sup>14)</sup> Harries, Liebigs Ann. 383, 175, 217. D. R. P. 263 075, 263 076.

<sup>15)</sup> [B.]. D. R. P. 258 555. Fr. Webel.

<sup>16)</sup> [B.]. D. R. P. 255 519. Fr. Webel.

<sup>17)</sup> Fernbach und Strange. Engl. Pat. 15 203, 15 204. 1911. Ehrlich, Angew. Chem. 27, 1, 50 (1914).

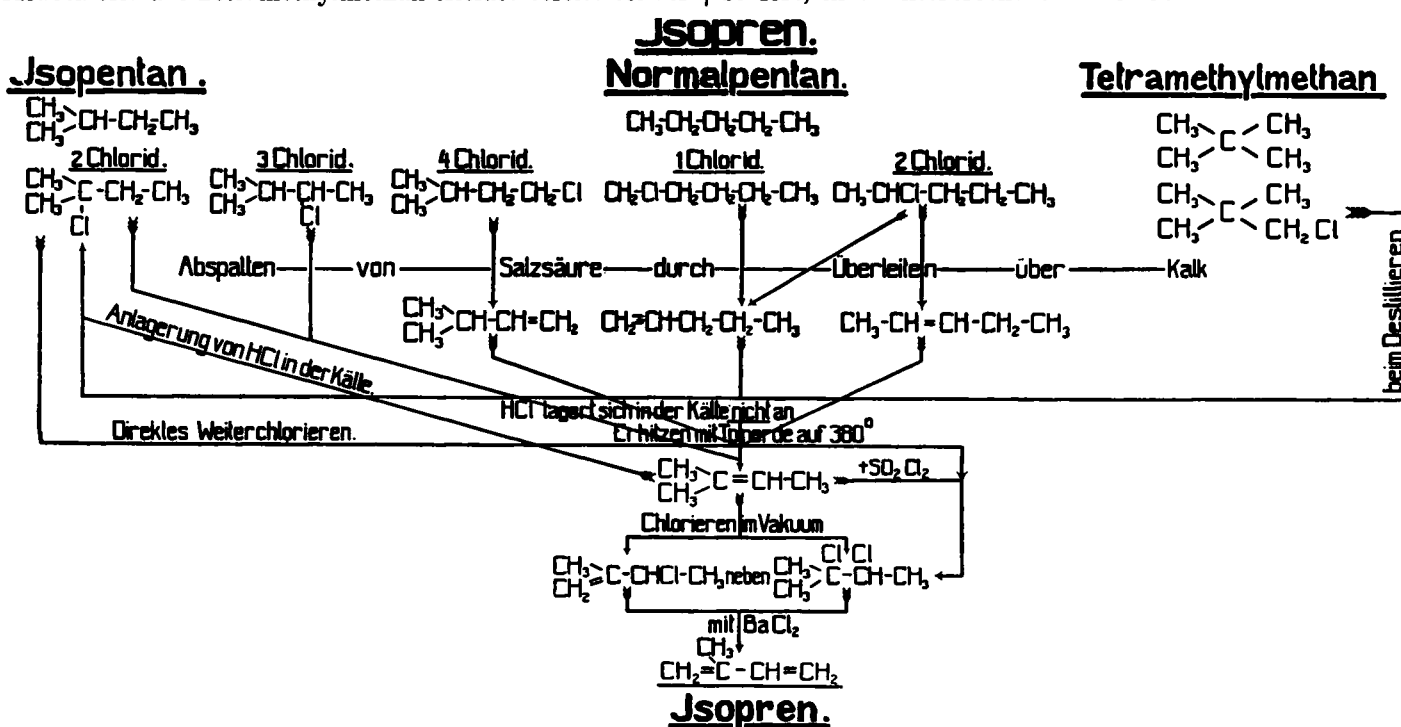
<sup>18)</sup> Die Produkte des Krakprozesses enthalten sowohl Amylene wie Pentane. Engler, Ber. 30, 2919 ff.

Dieser Weg ist auch eingeschlagen worden<sup>19)</sup>, hat sich aber bisher nicht als rationell erwiesen.

Daher wurden die im Rohpetroleum enthaltenen Bestandteile einer näheren Prüfung unterzogen. Von diesem erscheint in erster Linie das Isopentan als besonders zur Darstellung von Trimethyläthylen geeignet. Aber eine bei uns vorgenommene genauere Prüfung aller drei im Rohpetroleum enthaltenen fünfgliederigen Kohlenwasserstoffe hat überraschenderweise ergeben, daß es durch eine zielbewußte Aneinanderreihung von Reaktionen gelingt, auch das Normalpentan und das Tetramethylmethan für unsere Zwecke verwertbar zu machen<sup>20)</sup>. Das heißt, es sind also die niedrigst siedenden, teils gasförmigen, teils flüssigen Anteile des Rohpetroleums von der Zusammensetzung  $C_5H_{12}$  ohne Trennung der Isomeren voneinander verwendbar.

Wie aus der Tafel II ersichtlich ist, ergeben diese drei Pentane durch Chlorieren<sup>21)</sup> sechs Monochloride. Das Monochlorid aus Tetramethylmethan erleidet bereits bei der

Destillation eine Isomerisierung<sup>22)</sup>. Unter Verschiebung eines Methyls geht es in das Isopentan-2-chlorid über. Wird aus diesen nun übrigbleibenden fünf Monochloriden katalytisch Chlorwasserstoff abgespalten, z. B. durch Überleiten über erhitzten Ätzkalk, so bilden sich vier isomere Amylene: das gesuchte Trimethyläthylen und daneben Isopropyläthylen und die beiden 1- und 2-Normalpentene. Aus diesem Gemisch wird das Trimethyläthylen dadurch isoliert, daß es als einziges der vier Isomeren in der Kälte Salzsäure anlagert und dabei wieder in das 2-Chlorid übergeht, aus welchem es jetzt durch erneute Salzsäureabspaltung rein gewonnen wird. Die nicht mit Salzsäure in Reaktion getretenen Kohlenwasserstoffe werden für sich bei höherer Temperatur über Tonerde geleitet, wobei sie bis zu einem gewissen Gleichgewichtszustande zum Trimethyläthylen umgelagert werden<sup>23)</sup>. Dieses wird wiederum über das 2-Chlorid gereinigt, der unveränderte Rest erneut umgelagert und so fort, in ununterbrochenem Prozeß.



Tafel II.

So gelingt es tatsächlich, mit den billigsten Hilfsmitteln und mit vorzüglichen Ausbeuten in allen Phasen diese drei im Petroleum enthaltenen Pentane durch systematische Umlagerung, Addition und Abspaltung von Salzsäure alle in ein einheitliches Endprodukt, in reines Trimethyläthylen überzuführen. Wie daraus durch Einwirkung von Chlor im Vakuum und katalytische Abspaltung von Salzsäure, gleichfalls im Vakuum, reines Isopren gewonnen wird, haben wir vorher gesehen.

Es könnte der Einwand erhoben werden, als ob das zur Verfügung stehende Quantum an richtig siedenden Petroleumanteilen nicht ausreichen würde. Diese Befürchtung ist nicht gerechtfertigt. Rechnet man in den amerikanischen Erdölen den gering angesetzten Gehalt von 1% an verwertbaren Pentanen, so würden die Vereinigten Staaten allein im Jahre 1913 imstande gewesen sein, 310 000 t Pentan zu liefern, welche zur Darstellung einer theoretisch nahezu gleichgroßen Menge Kautschuk ausreichen würde. Das sind Minimalzahlen, bei denen die anderen Erdölproduzenten nicht berücksichtigt sind. Es kann daher nicht zweifelhaft sein, daß im Bedarfsfalle die Petroleumproduzenten durch Einführung geeigneter Kühl- und Kompressionsanlagen jederzeit in der Lage wären, dem synthetischen Kautschuk das Ausgangsmaterial in beliebigen Quantitäten zur Verfügung zu stellen.

Diesen Teil der praktischen Kautschuksynthese, die Gewinnung des Isoprens, können wir nunmehr durch die Arbeiten der Badischen Anilin- und Sodafabrik als für die Technik gelöst betrachten.

Ich habe mich bei den vorstehenden Betrachtungen im wesentlichen auf die Darstellung des Isoprens selbst beschränkt, also desjenigen Kohlenwasserstoffs, welcher dem Naturkautschuk zugrunde liegt. Ich will aber nicht unerwähnt lassen, daß auch die Homologen des Isoprens, insbesondere Butadien und 2.3-Dimethylbutadien für die Synthese kautschukähnlicher Produkte in Betracht kommen.

Schwieriger gestaltet sich der zweite Schritt: Die Überführung des Isoprens in Kautschuk.

Waren die bisherigen Forschungen, welche sich auf die Ausgangsmaterialien beziehen, durch theoretische Anschauungen und unzweifelhafte Kenntnisse über die Konstitution der wohldefinierten Zwischen- und Endprodukte gestützt, so sind wir über den Mechanismus der Umwandlung des Isoprens in Kautschuk bis auf den heutigen Tag auf Vermutungen angewiesen.

Tilden<sup>24)</sup> beschreibt bereits 1892 einen synthetischen Kautschuk, welchen er aus längere Zeit aufbewahrttem Isopren abgeschieden hatte. Er beschreibt ihn als zähe, elastische Verbindung, welche sich den Kautschuklösungsmit-

<sup>22)</sup> Tissier, Ann. Chim. [6] 29, 359ff.

<sup>23)</sup> [B]. D. R. P. 263 017. O. Graul.

<sup>24)</sup> Tilden, Chem. News 65, 265. Ber. 25, R. 644. Auch Weber, J. Soc. Chem. Ind. 13, 11 und Pickles, Transact. Chem. Soc. 97, I, 1085.

tehn gegenüber ähnlich wie der Naturkautschuk verhält, und sich mit Schwefel in derselben Weise wie gewöhnlicher Gummi vereinigt. Auf diese bei längerem Aufbewahren stets eintretende Autopolymerisation sind auch wohl die auffallenden Ergebnisse Bouchardats<sup>25)</sup> mit zurückzuführen, welcher angegeben hat, daß man aus Isopren durch Salzsäurebehandlung Kautschuk isolieren kann.

Aber bis in die neueste Zeit hatte niemand nach einer zielbewußten Methode Isopren in kautschukartige Substanzen übergeführt, wie solche zum ersten Male von Fritz Hofmann<sup>26)</sup> beschrieben worden ist. Seine Arbeitsweise ist von idealer Einfachheit. Ohne Zutaten, nur durch Wärme geht das dünnflüssige Isopren in eine dickflüssige Masse über, aus welcher der Kautschuk, den wir als „Wärmekautschuk“ bezeichnen, leicht abgeschieden werden kann. Ähnlich verläuft die Kondensation beim Erhitzen von Isopren mit Eisessig nach Harries<sup>27)</sup>, und ganz analoge Polymerisationen erfolgen bei der Verwendung des Butadiens, des 2·3-Dimethylenbutadiens und anderer Homologen<sup>28)</sup>.

Immerhin leidet diese Methode — wie Hofmann selbst in seinem Vortrag vor nahezu zwei Jahren angab — an dem Mangel, daß das Isopren nicht quantitativ in eine kautschukähnliche Substanz umgewandelt wird, und daß überdies dipentenartige Nebenprodukte entstehen. Diese sind zwar teilweise nach dem Staudingerschen Verfahren der Dipentenspaltung wieder in Isopren überführbar<sup>29)</sup>, doch sind Verluste hierbei nicht völlig zu vermeiden.

Einen anderen Weg der Polymerisation beschritten Matthews und Strange<sup>30)</sup> und unabhängig davon Harries<sup>31)</sup> fast gleichzeitig. Sie fanden, daß Isopren und andere Butadiene durch die Alkalimetalle bei gewöhnlicher Temperatur quantitativ und ohne Nebenprodukte in eine kautschukähnliche Substanz übergeführt werden. Diese Reaktion ist sehr interessant. Es gehen, wie man mittels der Fluoreszenzerscheinungen am Quecksilberlicht beobachten kann, geringe Mengen Natrium in Lösung, und die Masse wird allmählich immer dicker und dicker, bis sie nach einiger Zeit völlig erstarrt.

Unter Umständen geht diese Kautschukbildung sogar rapide vor sich: Butadien in Berührung mit Kalium gerät in heftiges Sieden, und in kurzer Zeit (ca. eine halbe Stunde) ist der Kautschuk sichtbar vor unseren Augen entstanden.

Diese leicht verlaufende Synthese einer kautschukähnlichen Substanz erweckte bei den englischen Entdeckern große Hoffnungen und führte sogar zur Gründung einer Aktiengesellschaft<sup>32)</sup> zur Ausbeutung des Verfahrens.

Aber dieses mit Natrium aus Isopren dargestellte Material ist kein wahrer Kautschuk, weder chemisch im Sinne der Harries'schen Forderungen<sup>33)</sup>, noch physikalisch. Es ist ein anormales Produkt, für welches die Wissenschaft noch keine Definition geschaffen hat, und welches sich entgegen dem Naturkautschuk und dem Wärmekautschuk bisher noch nicht zu Spaltstücken des Cyclooctadiens abbauen läßt. Er ist anormal in der völlig fehlenden Elastizität, anormal in seiner schweren Vulkanisierbarkeit, und darum ist trotz der einfachen Darstellung dieses sog. Natriumkautschuks eine technische Verwertbarkeit desselben zum mindesten fraglich.

Weitere und eigenartige neue Polymerisationsmethoden, welche wieder zu Produkten führen, die mit dem Cyclooctadien-(1·5) in Beziehung stehen, wurden sodann in der Badischen Anilin- und Sodafabrik gefunden.

Die eine derselben besteht darin, daß man die Polymerisation des Isoprens (und auch seiner Homologen) unter Zu-

satz von geringen Mengen von Ozoniden<sup>34)</sup> oder Peroxyden bewirkt. Die Ozonide der Terpene, Olefine, Diolefine und anderer ungesättigter Verbindungen, haben eine eigentümliche Wirkung; ihre Mitwirkung erhöht die Ausbeuten an kautschukähnlicher Substanz wesentlich und setzt die Bildung der Dipentene entsprechend herab. Aber nicht nur die Ausbeuten werden größer — sie betragen beim Isopren bis 80% und sind bei dem nächst höheren Homologen quantitativ — auch die Beschaffenheit dieser Ozonidkautschuke ist eine andere. Die unmittelbar erhaltenen Polymerisationsprodukte sind bedeutend nerviger und zäher als die Wärmekautschuke.

Eine zweite von uns aufgefundene Polymerisationsmethode, welche bei gewöhnlicher Temperatur verläuft, besteht in der Einwirkung von Natrium bei Gegenwart von Kohlensäure<sup>35)</sup> auf Isopren oder dessen Homologen.

Es wurde vorhin von dem anormalen Natriumkautschuk gesprochen. Dieser entsteht immer, wenn Isopren (oder ein Homologes desselben) mit Natrium in Berührung kommt, sei es im Vakuum, in Luft oder in einer beliebigen Gasatmosphäre. Mit einer einzigen Ausnahme indessen:

Füllt man das Reaktionsgefäß mit Kohlensäure, so ist bei gewöhnlicher Temperatur für den ersten Anschein merkwürdigerweise die katalytische Wirkung des Metalles völlig aufgehoben. Es findet zunächst — selbst bei dem so rasch reagierenden Butadien — keine Reaktion statt. Es geht kein Natrium in Lösung, aber nach einiger Zeit beginnt das Metall unter Schwarzfärbung stark zu schwellen, und nach mehr oder weniger langer Dauer ist das gesamte Isopren in eine voluminöse wurmförmige schwarze Masse umgewandelt.

Der Unterschied der beiden Reaktionen mit Natrium mit und ohne Kohlensäure ist auffallend. Zwei gleichartig hergestellte Präparate, bei welchen das Metall und der Kohlenwasserstoff getrennt gehalten wurden, erläutern dieses. Einerseits ohne Kohlensäure auf dem nicht angeschwollenen Natrium eine gelbbraunliche Kautschukmasse, welche durch Isopren teilweise gelöst wurde und in den unteren Teil des Gefäßes geflossen ist. Andererseits bei Gegenwart von Kohlensäure starkes Anschwellen einer geringeren Natriummenge unter Schwarzfärbung und ohne jede Spur eines nicht polymerisierten Rückstandes oder löslichen Produktes.

Behandelt man dieses schwarze Reaktionsprodukt mit Wasser oder Alkohol, so hinterbleibt eine reinweiße Kautschukmasse, welche sich sowohl von dem Erhitzungskautschuk als dem Ozonidkautschuk oder dem Natriumkautschuk wesentlich durch die Unlöslichkeit und Unquellbarkeit in Benzol unterscheidet.

Die Reaktion ist im weitesten Maße von der Menge des Natriums und der Kohlensäure unabhängig, sie ist unter manchmal etwas abgeänderten Bedingungen mit allen bekannten Butadienen ausführbar. Stets entsteht diese neue in Benzol unlösliche Kautschukmodifikation. Als Erfahrungsregel kann dabei gelten, daß dasjenige Butadien, welches ohne Kohlensäure am schnellsten mit Natrium reagiert, hier bei längster Reaktionsdauer die geringste Natriummenge, dafür aber die größte Kohlensäuremenge erfordert.

Ob bei dieser Reaktion etwa die intermediäre Bildung labiler Kohlen säurederivate des Isoprens anzunehmen ist, oder ob ein Natriumsubcarbonat der eigentliche Katalysator ist, sei einstweilen dahingestellt.

Es ist nun interessant, daß ein Vertreter dieser Gruppe, nämlich das mit Natrium und Kohlensäure aus 2·3-Dimethylbutadien erhaltene Produkt mit einem schon lange bekannten synthetischen Kautschuk identisch zu sein scheint, mit dem sogenannten Kautschuk Kondakows<sup>36)</sup>. Dieser bildet sich bei längerem Aufbewahren des 2·3-Dimethylbutadiens, aber er entsteht hierbei niemals rein.

So schön das Präparat sich präsentiert, es enthält trotz mehr als einjährigen Stehens noch Ausgangsmaterial und namhafte Mengen an benzollöslichem Kautschuk. Die entsprechende, bisher noch nicht beobachtete Autopolymerisa-

<sup>25)</sup> Bouchardat, Compt. rend. 87, 654; 89, 1118.

<sup>26)</sup> Angew. Chem. 25, 1467 (1912).

<sup>27)</sup> Harries, Liebigs Ann. 383, 190.

<sup>28)</sup> [By]. D. R. P. 235 686, 250 335.

<sup>29)</sup> [B]. D. R. P. 264 923. A. Holt.

<sup>30)</sup> Matthews und Strange, Engl. Pat. 24 790, 1910; D. R. P. 249 868.

<sup>31)</sup> Harries, Liebigs Ann. 383, 213; 393, 220.

<sup>32)</sup> Synthetic Products Company, London.

<sup>33)</sup> Harries, Liebigs Ann. 383, 189.

<sup>34)</sup> [B]. Franz. Pat. 440 173. A. Holt und G. Steimmig. Vgl. hierzu auch Engl. Pat. 14 041. 1910. Heinemann, und auch Harries, Liebigs Ann. 395, 218.

<sup>35)</sup> [B]. Franz. Pat. 459 005. A. Holt.

<sup>36)</sup> Kondakow, J. prakt. Chem. [2] 64, 109.

tion des Butadiens kann ich Ihnen hier vorführen; beim Isopren ist indessen die freiwillige Bildung dieser Kautschukart trotz mehr als dreijähriger Beobachtungszeit noch nie eingetreten; immer entsteht beim Aufbewahren des Isoprens das schon von Tilden beschriebene Produkt.

Zusammenfassend möchte ich also wiederholen:

Von dem Natriumkautschuk abgesehen, kennen wir nunmehr drei prinzipiell voneinander verschiedene Methoden zur Darstellung von kautschukartigen Substanzen, welche der Normalreihe angehören, und sich vom Isopren oder seinen Homologen ableiten:

1. Das Erhitzen mit oder ohne Zusätzen  
(Wärmekautschuk).

2. Die Behandlung mit Ozoniden oder Peroxyden  
(Ozonidkautschuk).

3. Die Einwirkung von Alkalimetallen in Verbindung mit Kohlensäure  
(Kohlensäurekautschuk).

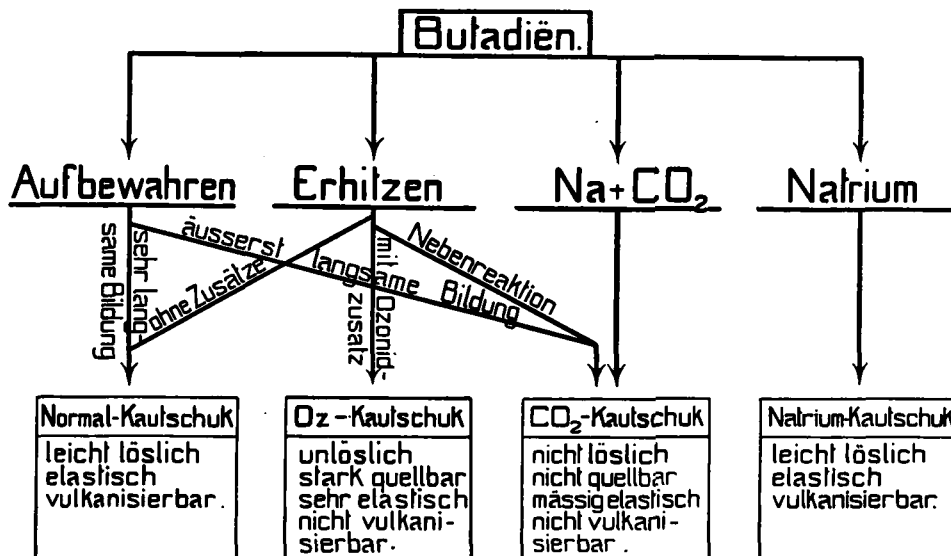
Diese drei Kautschuke, deren Bildungsweisen und Eigenschaften in den Tafeln III erläutert sind, sind schon äußerlich voneinander zu unterscheiden:

Der normale Wärmekautschuk ist ziemlich weich, ziemlich elastisch, dehnbar, aber wenig nervig und in Lösungsmitteln, wie Benzol, Schwefelkohlenstoff, Äther leicht und dünnflüssig löslich.

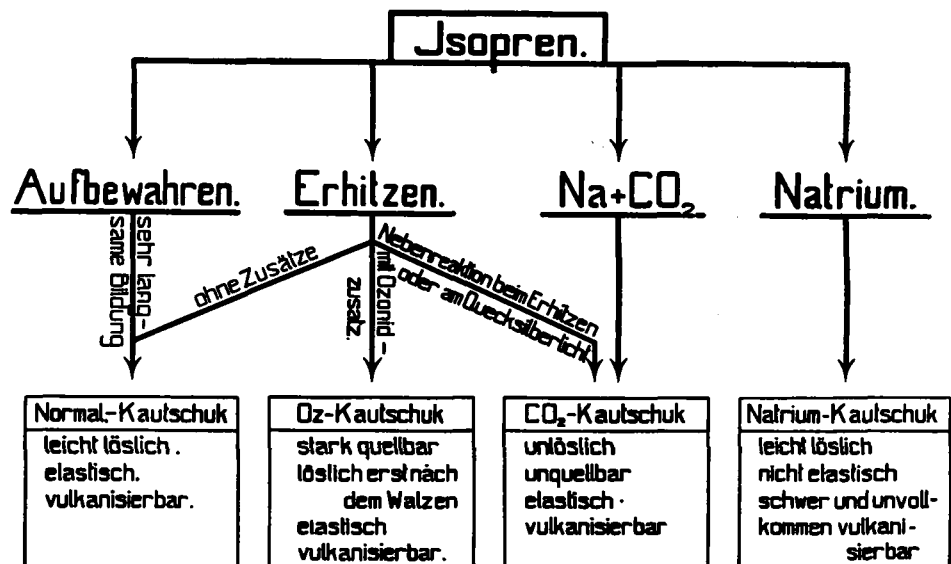
Der Ozonidkautschuk ist dagegen zunächst nicht löslich, sondern nur zu einer Gallerte quellbar und löst sich, ähnlich wie der Parakautschuk erst nach ausgiebigem Walzen. Er ist zäh, nervig, dehnbar, aber weniger elastisch als der vorhergenannte.

Der Kohlensäurekautschuk ist in den Kautschuklösungsmitteln überhaupt nicht löslich oder quellbar, wenig dehnbar, aber sehr elastisch. Im Gegensatz zu natürlichem Kautschuk zeigen diese Produkte teilweise eine ziemlich große Neigung zur Oxydation. Es ist nun interessant, zu beobachten, daß diese Oxydationsfähigkeit, wenigstens bei den Kohlensäurekautschuken, mit dem Aufsteigen in der homologen Reihe wesentlich zunimmt. Das aus Butadien erhaltene Produkt scheint völlig luftbeständig zu sein, das aus Isopren dargestellte ist mäßig luftempfindlich, und der aus 2,3-Dimethylbutadien hergestellte Kautschuk muß vor dem Luftzutritt auf das sorgfältigste geschützt werden. Es scheinen also nicht so sehr die Doppelbindungen, welche ja im Naturkautschuk auch enthalten sind, als die Zahl und Stellung der Methylgruppen Veranlassung zur Oxydation zu geben. Weshalb diese aber beim Naturkautschuk, welcher ja dem synthetischen Isoprenprodukt entsprechen sollte, bedeutend schwerer eintritt, ist uns unbekannt.

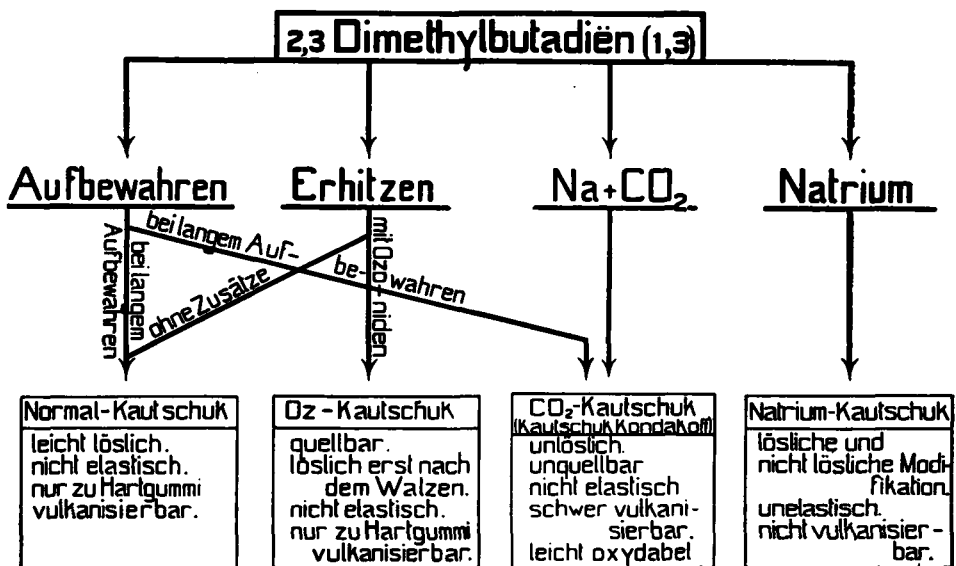
## Butadienkautschuke.



## Isopren-Kautschuke.



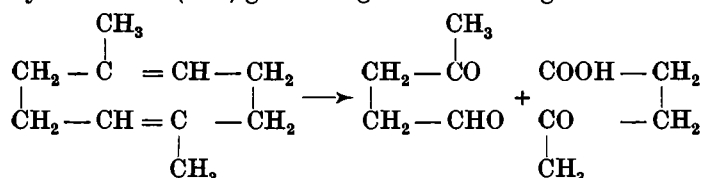
## Methylisopren-Kautschuke.



Tafel III.

Diese Isoprenkautschuke sind alle vulkanisierbar<sup>37)</sup>, und die so erhaltenen Weich- und Hartgummiprüben, von denen einige vorliegen, unterscheiden sich wenig von solchen, die aus mittleren Naturkautschuken erhalten werden. Mit dem Parakautschuk als dem besten verglichen, sind sie indessen nicht genügend reißfest und nicht genügend elastisch.

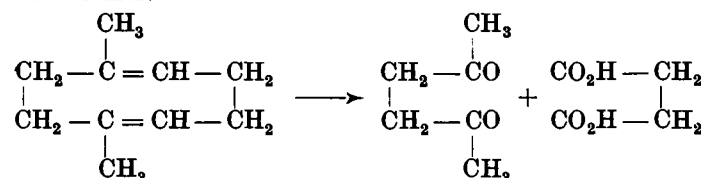
In ihrem chemischen Verhalten zeigen alle drei Produkte große Ähnlichkeit, und wir sind in gewisser Beziehung berechtigt, diese drei Kautschuke als „normale“ zu bezeichnen. Seit uns die schönen Arbeiten von Harries Mittel an die Hand gegeben haben, Kautschuke zu identifizieren, ist es ein Leichtes, durch Ozonisierung des betreffenden Produktes und Spaltung der Ozonide mit Wasser, nachzuweisen, ob Lävulinaldehyd und Lävulinsäure die Spaltstücke sind. Diese Spaltstücke<sup>38)</sup> hatte Harries sowohl aus dem Naturkautschuk wie aus den synthetischen Produkten isoliert, welche durch Erhitzen des Isoprens für sich allein oder mit Eisessig entstehen. Sie sind aus dem 1.5-Dimethylcyclooctadien-(1.5) gemäß folgender Gleichung entstanden:



Diese gleichen Spaltstücke werden auch aus dem Ozonidkautschuk sowie aus dem Kohlensäurekautschuk erhalten.

Die Polymerisationsmethode mit Natrium und Kohlensäure gibt einen außerordentlich reinen synthetischen Kautschuk, der schon durch seine abweichenden Eigenschaften — Unlöslichkeit und Unquellbarkeit in Benzol — zur näheren Untersuchung reizen mußte<sup>39)</sup>.

Die Ozonidsplattung dieses Kohlensäurekautschuks aus Isopren liefert, wie schon angedeutet, reichliche Mengen von Lävulinaldehyd und Lävulinsäure, aber sie ergibt auch, und das ist überraschend und neu, reichliche Mengen von Acetonylaceton und Bernsteinsäure<sup>40)</sup>. Diese letzteren beiden Produkte können nur aus einem isomeren Cyclooctadien, nämlich aus dem 1.6-Dimethylcyclooctadien-(1.5) gemäß der Formel:



entstanden sein.

Aus zahlreichen Wiederholungen der Untersuchung mit Material, welche mit den verschiedensten Natriummengen (0,8 — 15%) dargestellt war, ließ sich übereinstimmend schließen, daß der Kohlensäurekautschuk aus annähernd 80% des 1.5-Derivates und ca. 20% des 1.6-Derivates besteht.

Sofort tauchte die Frage auf, ob dies eine spezifische Folge der Darstellungsmethode sei. Aber überraschenderweise ergab sich durch das eingehende Studium auch des Wärme- und Ozonidkautschuks aus Isopren, daß stets neben Lävulinsäure und Lävulinaldehyd als Spaltstücke Bernsteinsäure und Acetonylaceton auftreten, und zwar stets in ungefähr dem gleichen Verhältnis, wie dies vorher bei dem Natrium-Kohlensäurekautschuk angegeben worden ist. In allen Fällen sind also in den synthetischen Kautschuken aus Isopren die beiden isomeren Cyclooctadienringe enthal-

ten, nämlich das 1.5-Dimethylcyclooctadien-(1.5) und das 1.6-Dimethylcyclooctadien-(1.5).

Andererseits hat sich trotz eingehendster Prüfung im Parakautschuk und auch anderen Naturkautschukarten (Kickxia) keine Spur des isomeren 1.6-Derivates finden lassen.

Es ergibt sich also daraus die Tatsache, daß die Polymerisation des Isoprens zum Cyclooctadien in zwei Richtungen verläuft, einmal in der Richtung des symmetrischen 1.5-Dimethylcyclooctadiens, und das andere Mal in der Richtung des asymmetrisch gebauten 1.6-Dimethylcyclooctadiens.

Diese letztere Art der Polymerisation war theoretisch schon von Harries in Betracht gezogen, aber wieder verworfen worden<sup>41)</sup>.

Es verdient die allergrößte Beachtung, daß in allen synthetischen Produkten das Verhältnis der beiden Isomeren etwa das gleiche ist; daß es keinen Unterschied macht, ob das Material bei Gegenwart oder Abwesenheit von Zusätzen, in langer oder kurzer Reaktionsdauer, in der Kälte oder bei 100° dargestellt wurde.

Die Frage, ob in den bisher dargestellten künstlichen kautschukartigen Produkten Mischungen der beiden Isomeren vorliegen, oder ob die Polymerisation zwischen dem 1.5-Derivat und dem 1.6-Derivat selbst stattgefunden hat, muß einstweilen unentschieden gelassen werden.

Die Anwesenheit des vom 1.6-Dimethylcyclooctadien abgeleiteten Isomeren würde vielleicht manche Eigentümlichkeit der synthetischen Produkte und deren Unterschiede vom Naturprodukt erklärlicher machen. Die leichtere Oxydierbarkeit, die unter Umständen schwierigere Vulkanisierbarkeit, die geringere Elastizität, kurz die dem synthetischen Material noch anhaftenden Mängel würden verständlicher werden. Denn wir wissen nun, daß eine Identität der bisher dargestellten synthetischen Produkte mit dem Naturprodukt nicht besteht.

Ob es je gelingen wird, direkt aus dem Isopren zu einem mit dem Naturprodukt völlig identischen Material zu gelangen, muß nach unseren heutigen Kenntnissen fraglich erscheinen. Wir sind zwar der Natur schon ein erhebliches Stück näher gekommen, aber der letzte und wichtigste Schritt zur völligen Identität fehlt uns noch. Wir sehen zurzeit keinen gangbaren Weg, der uns diesem Ziel entgegen führen könnte.

Die bisher beschriebenen synthetischen Produkte können, wie wir gesehen haben, leicht auf billigem und einfachem Wege und in beliebiger Menge hergestellt werden. Sie würden auch in gleicher Weise technisch verwertbar sein, wie etwa die mittelmäßigen Naturkautschuke. Und sie würden auch fabriziert werden — wenn nicht die Industrie mit einem sehr wichtigen Faktor rechnen müßte. Das ist die stetige Zunahme der Produktion an Naturkautschuk und das damit verbundene beständige Sinken der Preise für dieses Rohmaterial. Das wird auch weiter so bleiben, denn die Quellen, welche uns den Naturkautschuk liefern, sind fast unerschöpflich. Überall im Tropengebiet gedeihen die Kautschukpflanzen, teils wildwachsend, teils kultiviert. Sie gehören den verschiedensten Arten an, langlebige Bäume, Sträucher und Schlinggewächse umfassend, die sich zum großen Teil zur Kultur eignen und sich den verschiedensten Klimaten und Bodenarten anpassen lassen. Der Pflanzler hat die reichste Auswahl, je nach Lage seiner Plantage das ertragreichste Gewächs anzupflanzen. Und die Gewinnungsart des Kautschuks ist die denkbar einfachste und billigste. Bei einem derartigen Naturreichtum an Kautschuk ist das Wort vom „Gespenst des synthetischen Kautschuks“ noch nicht angebracht, wie es in interessierten Kreisen gefallen ist.

Aber trotz dieser wirtschaftlich ungünstigen Verhältnisse wird es das Bestreben der Wissenschaft und auch der Industrie bleiben, die Synthese des Kautschuks zu verfolgen, um, wenn möglich, ein mit dem Naturkautschuk identisches Produkt herzustellen.

So viel steht aber nach dem Gesagten fest, daß wir heute von dem gesteckten Ziel der künstlichen Darstellung des Kautschuks weiter entfernt sind, als bis vor kurzem angenommen werden durfte.

[A. 20.]

<sup>37)</sup> Versuche darüber wurden in größerem Maßstabe in der Mannheimer Gummi-Guttapercha- und Asbestfabrik unter Leitung des Herrn Dir. Overath ausgeführt.

<sup>38)</sup> Harries, Ber. 37, 2708; 38, 1195; Liebigs Ann. 383, 201.

<sup>39)</sup> Selbstredend sind alle von uns ausgeführten Polymerisationsversuche mit reinem Isopren vorgenommen worden, welches nach dem oben angegebenen „Vakuumverfahren“ gewonnen und sorgfältig fraktioniert den Siedepunkt 33,5—34,0° und das spez. Gew. 0,6785  $\frac{18,5}{4^\circ}$  zeigte.

<sup>40)</sup> Steimmig, Ber. 47, 350.

<sup>41)</sup> Angew. Chem. 25, 1461 (1912).