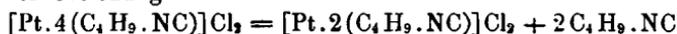


plötzlich Entfärbung auf, wohl wegen der stattgefundenen Umlagerung. Doch verläuft letztere keineswegs glatt, und das Reaktionsprodukt wird durch Nebenprodukte verunreinigt. Bei weiterem Erhitzen erleidet das Produkt tiefgreifende Zersetzung.

Auch aus der obigen, die Verbindung $[\text{Pt}.4(\text{C}_4\text{H}_9.\text{NC})]\text{Cl}_2$ enthaltenden Lösung läßt sich, etwa durch Erwärmen, die monomere Modifikation nicht herstellen, da in diesem Falle die Reaktion, welche nach der Gleichung:



stattfinden sollte, in einer andren Richtung verläuft, und zwar unter Bildung von sehr interessanten Produkten, worüber demnächst Näheres mitgeteilt werden soll.

Schließlich sei noch erwähnt, daß den bei der Einwirkung aliphatischer ebenso wie aromatischer Carbylamine auf lösliche Bromoplatinite (z. B. auf K_2PtBr_4) entstehenden Körpern¹⁾ eine mit den in der vorliegenden Mitteilung beschriebenen komplexen Chloroplatiniten ganz analoge Konstitution $[\text{Pt}.4(\text{R}.\text{NC})]\text{PtBr}_4$ zukommt, und zwar konnte der Beweis hierfür in ganz ähnlicher Weise wie bei diesem letzteren erbracht werden.

86. C. Harries: Bemerkungen zu der Arbeit von G. Steimmig: Beiträge zur Kenntnis des synthetischen Kautschuks aus Isopren.

[Aus dem Chem. Laboratorium der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 10. Februar 1914.)

G. Steimmig²⁾ hat aus seinem Befund bei der Untersuchung der Spaltungsprodukte der Ozonide verschiedener künstlicher Kautschukarten aus Isopren allgemeine Schlüsse gezogen, die nach meinen Erfahrungen zu weit gehen und deshalb nicht unwidersprochen bleiben dürfen.

Ich will mich nicht weiter mit der Frage beschäftigen, ob Steimmig meine Darlegungen³⁾, inwiefern die künstlichen Kautschukarten als rein anzusprechen sind oder Gemenge darstellen, in hinreichender Weise in seiner Publikation berücksichtigt hat. Er stützt sich im wesentlichen auf den Wortlaut meines Vortrages in Freiburg, ohne dabei zu verweilen, daß ich meine ziemlich ausführlichen An-

¹⁾ L. Ramberg, B. 40, 2578 [1897].

²⁾ B. 47, 350 [1914].

³⁾ A. 383, 191, 198, 199, 201 ff. [1911].

gaben in meiner ersten Annalen-Arbeit über das verschiedene Verhalten der natürlichen und künstlichen Kautschukarten aus Isopren bisher nirgends widerrufen habe.

Der Kardinalpunkt ist vielmehr folgender: Nach Steimmigs Ansicht ist nach den bisherigen Verfahren überhaupt kein künstlicher Kautschuk aus Isopren darstellbar, der dem natürlichen Kautschuk völlig gleiche; derselbe sei vielmehr stets ein Gemenge von 8:2 des Polymeren des 1.5-Dimethyl-cyclooctadiens-(1.5) und 1.6-Dimethyl-cyclooctadiens-(1.5). Demgegenüber kann ich beweisen, daß der künstliche Kautschuk, den ich im Jahre 1909 im Herbst von den Elberfelder Farbenfabriken erhielt, nicht die von Steimmig beobachtete Zusammensetzung besaß, sondern ein ziemlich reines polymeres 1.5-Dimethyl-cyclooctadien gewesen ist. Man kann diesen Beweis hierfür erstens meinen damaligen Angaben¹⁾, die über den quantitativen Verfolg der Spaltung der Ozonide gemacht wurden, zweitens den Mitteilungen von G. Steimmig selbst über seine Beobachtungen bei der Spaltung der von ihm untersuchten Kautschukarten entnehmen.

Der natürliche gute Parakautschuk braucht bei der Ozonisierung in Chloroform für gewöhnlich pro Gramm $\frac{1}{2}$ bis höchstens 1 Stunde 12—14-prozentiges Ozon. Das dreimal umgefällte Ozonid liefert beim Zersetzen mit Wasserdampf ein Destillat, aus dem mit essigsauerm Phenylhydrazin ein Öl ausfällt, welches beim Versetzen mit einigen Kubikzentimetern Mineralsäure sofort in eine feste, weiße Verbindung, das Methyl-phenyl-dihydropyridazin, übergeht, dessen Schmelzpunkt nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bereits bei ca. 190 liegt. Wir haben bei der ersten Probe künstlichen Kautschuks nicht beobachtet, daß gegenüber dem natürlichen Kautschuk eine wesentliche Verlangsamung bei der Absorption des Ozons zu konstatieren war, wie sie später oft gefunden wurde.

Bei der Spaltung des Ozonids mit Wasser wurde nach der angegebenen Methode aus dem Destillat das Phenyl-methyl-dihydropyridazin sofort fest erhalten und zeigte nach einmaligem Umkrystallisieren den Schmp. 190° (richtig 196°). Diese Notiz findet sich hervorgehoben in dem Laboratoriumsjournal meines damaligen Assistenten von Splanwa Neymann, außerdem bemerkt er, daß sich beim Konzentrieren der Lävulinsäure im wäßrigen Rückstand höchstens Spuren einer festen Verbindung absetzen, die etwa Lävulinperoxyd oder nach Steimmig Bernsteinsäure hätten sein können. Nebenbei bemerkt, haben diese beiden ähnliche Eigenschaften und Schmelzpunkte, so daß man sie

¹⁾ s. A. 383, 202, Beispiel I [1911].

leicht hätte verwechseln können. Bei der quantitativen Berechnung erhielt man bei 5.9 g angewandtem Material einen Verlust von nur 0.6 g.

Vergleichen wir nun hiermit die Angaben von Steimmig. Er versetzt ebenfalls das Wasserdampf-Destillat der Ozonide mit Phenylhydrazin und erhält ein Öl, welches mit verdünnter Schwefelsäure verrührt, abermals der Wasserdampf-Destillation unterworfen wird. Ich kann mir nicht denken, daß die letztere Prozedur angewandt worden wäre, wenn sich nach dem von mir beschriebenen Verfahren sofort ein festes, reines Pyridazin hätte abscheiden lassen. Wahrscheinlich hat Steimmig hier Schwierigkeiten gefunden, und dies würde sich aus meinen Erfahrungen vollkommen erklären lassen. Auch wir haben neuerdings oft die Beobachtung gemacht, daß das Methyl-phenyl-dihydropyridazin aus dem Wasserdampf-Destillat sich nicht ohne weiteres in festem Zustande isolieren läßt. Mit Salzsäure wird es lebhaft rot und bleibt ölig, oder zerfließt auf dem Filter. Ich habe dann gewöhnlich folgende Reinigungsmethode angewandt: Das gelbe Öl, welches man beim Versetzen des Wasserdampf-Destillats mit essigsäurem oder salzsaurem Phenylhydrazin erhält, wird mit 25-prozentiger Salzsäure übersättigt, wobei die ganze Masse vollkommen zu einem Brei von Chlorhydraten erstarrt. Verdünnt man nun mit Wasser, so scheidet sich das Phenyl-methyl-dihydropyridazin in weißen Flocken ab¹⁾, weil sein salzsaures Salz leicht hydrolytisch gespalten wird. Eventuell werden diese Flocken nach dem Abfiltrieren noch einmal derselben Prozedur unterworfen. Aber auch dann muß noch vier- bis fünfmal aus Alkohol umkrystallisiert werden, bis man den richtigen Schmp. 196° erhält. Nach Steimmigs Resultaten kann man dies jetzt leicht erklären. In solchen Fällen findet sich eben im Destillat das Gemenge von Lävulininaldehyd und Acetylaceton, und das Phenylhydrazinderivat des letzteren bleibt z. T. wenigstens in der Salzsäure gelöst. Weiter erklären sich daraus die großen Verluste, die wir später häufig bei der quantitativen Bestimmung der Spaltungsprodukte bei künstlichen Kautschukarten, im Gegensatz zu den ersten Versuchen, aus Isoprenen verschiedener Herkunft erhielten, die bei 5 g angewandtem Material bis 2.6 g betragen²⁾. Solche Erfahrungen wurden aber immer nur gemacht, wenn das Isopren aus Carven, Terpentinöl, Trimethyl-äthylendibromid

¹⁾ Vergl. Ciamician und Zanetti, Über das Verhalten des Succinazons, das bei 184/185° schmilzt. B. 23, 1784 [1890].

²⁾ Anm. Es ist bisher leider unterlassen worden, die Mutterlaugen von dem Reinigungsverfahren des Methyl-phenyl-dihydropyridazins zu untersuchen. Ich hatte mir aber schon lange vorgenommen, dies nachzuholen, doch bis jetzt keine Zeit gefunden.

oder ähnlichen Produkten herstammte, also nicht chemisch völlig rein war.

Aus den angeführten experimentellen Tatsachen komme ich zu folgenden Schlüssen: Steimmig wird bei seinen Kontrollversuchen mit künstlichem, nach dem Elberfelder Wärme-Polymerisationsverfahren bereiteten Kautschuk nicht auf die Reinheit des Isoprens besonders geachtet haben. Er wird wahrscheinlich Isopren aus Carven, nach dem Staudingerschen Verfahren oder nach dem von der Badischen Anilin- und Sodafabrik modifizierten Natronkalk-Verfahren aus Trimethyl-äthylendichlorid bzw. -bromid hergestellt, benutzt haben. Diese Isoprene sind aber äußerst schwer chemisch rein zu erhalten. Sehr kleine Mengen irgend einer Beimengung können wesentliche Veränderungen hervorrufen. Ja es ist sogar nicht einmal gleich, welches Material man für die Einschlußröhren oder Autoklaven beim Erhitzen von völlig reinem Isopren anwendet. Hierauf habe ich übrigens schon in meinem Vortrag hingewiesen. Es ist mir vorgekommen, daß von 8 Einschlußröhren mit chemisch reinem Isopren (nach Elberfelder Verfahren dargestellt), die im selben Ofen erhitzt wurden, 4 einen sehr guten Kautschuk, die andren aber ein ganz bröckliges oder lederartiges Produkt lieferten. Dieselben Beobachtungen scheinen übrigens auch an ganz andren Orten gemacht worden zu sein¹⁾. Kürzlich erforderten 20 g aus Carven-Isopren bereiteter Wärme-Polymerisations-Kautschuk statt 20—30 Stdn. 70—80 Stdn. zur Ozonisation. Das Isopren ist eben von einer Umwandlungsfähigkeit, die meines Erachtens kaum ihresgleichen in der Chemie finden wird.

Hier sei auch auf zwei weitere Beobachtungen hingewiesen, von denen eine von Steimmig selbst herrührt, und die ihn eigentlich etwas zur Vorsicht beim Ziehen zu weitgehender Verallgemeinerungen hätte veranlassen sollen.

Es ist bekannt, daß Isopren durch metallisches Natrium in ein Produkt übergeführt wird, das ich als anomalen Isopren-Kautschuk bezeichnet habe, weil er ganz anders konstituiert ist als der normale Isopren-Kautschuk von der Wärme-Polymerisation. Er gibt keinen Lävulinaldehyd bei der Spaltung seines Ozonids.

Nun hat sich die Badische Anilin- und Sodafabrik ein Verfahren durch Patent schützen lassen, nach dem man aus Butadienen bzw. Isopren mit Natrium bei Gegenwart von Kohlendioxyd einen Kautschuk erhält, der ganz verschieden von dem andren, nur mit Natrium erhaltenen Produkt ist. Dies hat Steimmig ausdrücklich hervorgehoben, denn dieser liefert bei der Spaltung seines Diozonids

¹⁾ Vergl. Vortrag Dr. Näf in Lüttich, Ztschr. für Kunststoffe, 1913.

Lävulinaldehyd und Acetylaceton, und zwar in einem Verhältnis von 8 : 2 den Polymeren des 1.5-Dimethyl-cyclooctadiens-(1.5) und 1.6-Dimethyl-cyclooctadiens-(1.5) entsprechend. Ich halte diesen Befund für außerordentlich bemerkenswert, da ich es bisher für ganz ausgeschlossen erachtete, daß die Gegenwart von Kohlensäure solchen bestimmenden Einfluß auf die Reaktionsfähigkeit des Isoprens ausüben könnte. Man kann daraus folgern, daß schon Kohlensäure allein auf Isopren nicht ohne Einwirkung sein wird.

Die zweite Beobachtung ist folgende: Seit ca. 5 Jahren bemühe ich mich, die Autopolymerisation des Isoprens zu verfolgen. Bisher war es mir nie gelungen, eine solche festzustellen, obwohl seit Jahren eine Reihe Proben Isopren dazu angesetzt waren. Die Angaben in der Literatur von Tilden, Pickles, Dr. Fritz Hofmann u. a. darüber sind bekannt.

Jetzt zufällig zeigt sich, daß ein Fläschchen mit ca. 50 g Isopren, welches seit ca. 3 Jahren aufbewahrt wurde, dick ölig geworden ist; andre Proben dagegen, die aus früherer oder späterer Zeit stammen, sind unverändert geblieben. Bei der Verarbeitung konnten etwa 7 g eines Kautschuks isoliert werden¹⁾. Es ist ganz unerfindlich, welcher Einfluß hier maßgebend gewesen ist, eine so tiefgreifende Veränderung des Isoprens hervorzubringen.

Sollte es Steimmig noch in Zukunft gelingen, auch bei chemisch reinem Isopren (nach dem Wärme-Polymerisationsverfahren) festzustellen, daß der sich daraus bildende Kautschuk ein Gemisch von 2 Isomeren in dem besprochenen Sinne sein kann, so wird er mich doch nicht so leicht überzeugen, daß diese Isomeren sich hierbei unter allen Umständen neben einander bilden, und daß die früher von mir untersuchte erste Probe nicht reines polymeres 1.5-Dimethyl-cyclooctadien-(1.5) enthalten hat. Ich erachte die Frage der Polymerisation des Isoprens durch Steimmigs Arbeit zwar als gefördert, aber noch lange nicht für geklärt.

¹⁾ Anm. Derselbe wies allerdings nicht ganz unwesentliche Unterschiede vom gewöhnlichen Wärme-Polymerisat auf. Ich will dies Produkt noch genauer untersuchen.