

**383. Rudolf Pummerer und Peter A. Burkard:  
Über Kautschuk.**

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 3. Oktober 1922.)

**Einleitung.**

Das chemische Bild, das wir uns heute vom Kautschuk machen, ist von Harries auf Grund des Ozon-Abbaus entworfen worden<sup>1)</sup>. Auch bei Verarbeitung großer Mengen tritt dabei ausschließlich Lävulinaldehyd (und -säure) und keine Spur Methylglyoxal oder Brenztraubensäure auf, die beim Vorliegen einer offenen Kette aus dem endständigen Isoprenrest entstehen müßten. Harries hat die ursprünglich für Kautschuk aufgestellte Formel des Dimethyl-cyclooctadiens im Jahre 1914 auf Grund seiner Beobachtungen an einem  $\alpha$ -Isokautschuk verlassen, der aus Kautschuk-Hydrochlorid,  $[C_8H_{16}, HCl]_x$ , durch Abspaltung von Chlorwasserstoff mittels Pyridins entsteht<sup>2)</sup>. Diese Verbindung liefert beim Ozon-Abbau neben Lävulinaldehyd auch Ketone mit 11 und 15 Kohlenstoffatomen, was Harries dazu führte, im Kautschuk ein aus mindestens 4—5 Isoprenen bestehendes Ringsystem anzunehmen.

Diesem Stammkohlenwasserstoff wird noch — wie früher dem Dimethyl-cyclooctadien — die Fähigkeit zur Polymerisation mittels Restvalenzen zugeschrieben. Je nach dem Grad dieser (reversiblen) Polymerisation unterscheidet Harries unlöslichen, gewöhnlichen und »öiligen« Kautschuk. Während die Doppelbindungen des Kautschuks gegen Halogene, Halogenwasserstoff und Ozon aliphatische Reaktionsfähigkeit zeigen, ist ihr Verhalten gegen Permanganat etwas träge, die Hydrierung mit Palladium und Wasserstoff ist weder Harries<sup>3)</sup> noch Hinrichsen und Kempf gelungen<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Außer den Einzeluntersuchungen vergl. besonders Harries »Untersuchungen über die natürlichen und künstlichen Kautschukarten«, Berlin 1919, Jul. Springer.

<sup>2)</sup> Harries und Fonrobert, A. 406, 200 [1914].

<sup>3)</sup> Harries, Kautschuk S. 48; ferner C. Harries und F. Evers, Wiss. Veröff. a. d. Siemens-Konzern I, 2, 87 [1921].

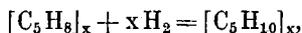
<sup>4)</sup> B. 45, 2106 [1912].

## Theoretischer Teil.

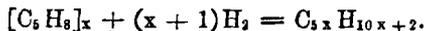
### I. Die Hydrierung des Kautschuks.

#### 1. Gasvolumetrische Messungen.

Mit unseren valenz-chemischen Anschauungen war die Nicht-hydrierbarkeit des Kautschuks unverträglich und selbst dann höchst merkwürdig, wenn eine teilweise Inanspruchnahme der Kautschuk-Restvalenzen zur reversiblen Polymerisation stattfindet. Um möglichst depolymerisierten, also reaktionsfähigen Kautschuk zur Umsetzung zu bringen, haben wir äußerst verdünnte Kautschuk-Lösungen (0.2—0.6-proz.) in Hexahydro-toluol der Hydrierung mit Platinmohr und Wasserstoff nach Willstätter unterworfen. Dabei nimmt der Kautschuk pro Doppelbindung bzw. Isoprenrest ein Mol Wasserstoff auf gemäß der Gleichung:



wenn  $x$  die Zahl der verketteten Isopren-Moleküle bedeutet. Dieses Ergebnis war bei Annahme der Ringstruktur für Kautschuk zu erwarten. Die Reaktion geht schon in der Kälte vor sich, zweckmäßiger arbeitet man aber bei 70—80° mit frisch gereinigtem Kautschuk und möglichst frischem Platinmohr. Bei konzentrierteren Lösungen — schon bei 1-proz. — bleibt die Hydrierung leicht unvollständig, woran möglicherweise eine Vergiftung des Platinmohrs durch adsorbierten Kautschuk schuld ist. Die im Versuchsteil aufgeführte Tabelle enthält 15 Hydrierungsversuche — auch zwei in Petroleum-Hexan ausgeführte — und zeigt, daß die Übereinstimmung der absorbierten Gasmenge mit der nach obiger Gleichung berechneten sehr gut ist. Vor allem besteht keine Neigung, mehr Wasserstoff aufzunehmen, als der Formel  $[C_5H_{10}]_x$  entspricht. Bei einer gleich langen offenen Kette müßte ein Mol Wasserstoff mehr aufgenommen werden:



Der Wasserstoff-Verbrauch bei der offenen Kette ist um  $\frac{1}{x}$  größer als der des Ringsystems gleicher Kohlenstoffzahl. In unserer Apparatur hätte uns ein ständiger Mehrverbrauch von 10 ccm bei 200 ccm Gesamtabsorption nicht wohl entgehen können. Diese Differenz wäre bei einer offenen Kette von 20 Isopren-Gliedern zu erwarten. Unsere Messungen der Wasserstoff-Absorption sprechen also dafür, daß entweder ein Ringsystem oder eine außerordentlich lange Kette von Isopren-Molekülen vorliegt, bei der  $x > 20$  ist. Die gasvolumetrische Behandlung dieser

Konstitutionsfrage in einer vergrößerten und verfeinerten Apparatur wird eine weitere Einengung des Problems ermöglichen<sup>1)</sup>.

## 2. Die Isolierung des Hydro-kautschuks.

Die Isolierung unseres Hydrierungsproduktes bot in mehrfacher Beziehung Überraschungen. Als wir zunächst ohne Vorsichtsmaßnahmen vom Platin abfiltrierten und die Lösung eindampften, erhielten wir einen Kohlenwasserstoff, dessen Analyse wieder auf Kautschuk stimmte, obwohl die Substanz ätherlöslich geworden war. Erst als das in der Flüssigkeit schwebende oder kolloidal gelöste Platin unter Luft-Ausschluß mit Kaolin niedergeschlagen und abzentrifugiert und die Lösung im Vakuum ( $H_2$ -Capillare) eingedampft wurde, ließ sich der Hydro-kautschuk fassen. Denn er ist sowohl in Lösung wie in Substanz luftempfindlich, ein für einen gesättigten Kohlenwasserstoff höchst überraschendes Verhalten. Diese Angabe bezieht sich allerdings nur auf die von uns bisher erzielten Präparate, die trotz Umlösens und Zentrifugierens noch Spuren von Platin (1‰ bis einige ‰) enthielten. Unsere höchsten bei der Elementaranalyse erhaltenen Wasserstoffwerte liegen bei 14% (ber. für Perhydro-kautschuk 14.37), während wir für Kautschuk im Mittel den theoretischen Wert von 11.85% H finden (Harries 12.28).

Die nach dem Eindampfen der Lösungen hinterbleibenden Häutchen von Hydro-kautschuk waren nach dem Trocknen im Hochvakuum ganz kautschukähnlich und hochelastisch, jedoch im Gegensatz zu Kautschuk nur ganz schwach gelblich gefärbt. Der Kohlenwasserstoff ist sicher noch sehr hochmolekular. Mit Äther übergossen zeigt er Quellungserscheinungen und löst sich erst nach Stunden völlig auf. Versuche zur Molekulargewichts-Bestimmung und Destillation wurden vorläufig zurückgestellt, bis die Methode der Isolierung noch besser ausgearbeitet ist.

Die labile Bindung des Wasserstoffs im Hydro-kautschuk läßt die Frage auftauchen, ob der Wasserstoff wirklich mit Hauptvalenzen an den Kautschuk gebunden ist. Gegen das Vorliegen einer stöchiometrischen Nebenvalenz-Verbindung des Kolloids mit molekularem Wasserstoff spricht die Beständigkeit im Hochvakuum (1 mm). Vielleicht sind Spannungen des Kautschuk-Ringsystems,

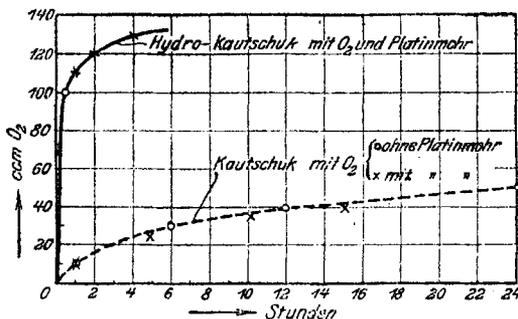
---

<sup>1)</sup> Eine Stellungnahme zur Frage, ob der Kautschuk ein chemisches Individuum oder ein Gemenge analog gebauter Kohlenwasserstoffe darstellt, ist uns noch nicht möglich. Harries und Evers treten (a. a. O.) neuerdings für eine Ringformel aus 7–8 Isoprengliedern ein.

die sich bei der Absättigung mit Wasserstoff möglicherweise noch vermehren, die Ursache für die labile Bindung des Wasserstoffs<sup>1)</sup>.

### 3. Autoxydation von Hydro-kautschuk zu Isokautschuk II.

Wir haben, um die Sauerstoff-Aufnahme bei der Autoxydation des Hydro-kautschuks messend zu verfolgen, eine hydrierte Reaktionssmischung (Versuch 10) durch Evakuieren von Wasserstoff befreit und dann ohne Entfernung des Platins mit Sauerstoff in derselben Birne weitergeschüttelt. Es wurde sehr rasch — in ca. 30 Min. — schon die halbe cem-Zahl an Sauerstoff vom vorher angelagerten Volumen Wasserstoff verbraucht, nachher ging die Sauerstoff-Aufnahme viel langsamer weiter, etwa in dem Tempo, wie Kautschuk selbst in einer gleich konzentrierten Lösung (0.27 g in 100 cem Hexahydro-toluol) Sauerstoff aufnimmt (s. Kurventafel).



Beim Punkt o mit der Ordinate 100 ist das Volumen des absorbierten Sauerstoffs gleich der Hälfte des vorher angelagerten Wasserstoffs.

Das Produkt der Autoxydation, das wir Isokautschuk II nennen, löst sich — frisch dargestellt — beim Verreiben mit Äther rasch und sehr leicht auf, ohne längere Quellungserscheinungen zu zeigen. Mit Wasserstoff und Platinmohr behandelt, nimmt es sehr rasch wieder 1 Mol Wasserstoff pro Isoprenrest auf, es enthält also keine Brückenbindungen<sup>2)</sup>. Näher untersucht wurde es noch nicht. Auch die Frage, ob eine Lösung von Hydro-kautschuk beim Eindampfen im Vakuum durch Platin allein (ohne Sauerstoff) teilweise dehydriert wird, harrt noch der Klärung.

<sup>1)</sup> Auch die Hydrohalogenide des Kautschuks sind übrigens ziemlich labile Verbindungen, vergl. Harries und Lichtenberg, A. 406, 236 [1911].

<sup>2)</sup> Im Gegensatz zu dem partiell hydrierten Produkt, das Harries und Evers (a. a. O.) aus Kautschukhydrochlorid mit Essigsäure und Zinkstaub erhalten haben.

Nach den Löslichkeiten steht der Isokautschuk II dem  $\alpha$ - und  $\beta$ -Isokautschuk von Harries, die durch Verschiebung von Doppelbindungen entstanden sind, näher als dem Kautschuk. Es könnte aber auch die depolymerisierte »atherlösliche Form« des Kautschuks vorliegen, die Harries mehrfach erwähnt, deren Einheitlichkeit aber zweifelhaft ist. Kolloidchemische Versuche zur Beurteilung der Polymerisations- und Depolymerisationsfähigkeit von Kautschuk sind im Versuchsteil unter I beschrieben.

## II. Verhalten von Kautschuk gegen Oxydationsmittel.

1. Sauerstoff: Die Aufnahme von gasförmigem Sauerstoff durch eine sehr verdünnte Kautschuk-Lösung in Hexahydro-toluol (s. Kurventafel) kommt bei Zimmertemperatur zum Stillstand, wenn auf 1 Isoprenrest  $\frac{1}{2}$  Mol Sauerstoff aufgenommen ist. Dabei ist es unwesentlich, ob mit oder ohne Platinmohr gearbeitet wird. Dagegen macht sich auch hier sehr auffallend die Reaktionsträgheit konzentrierterer Lösungen bemerkbar.

2. Benzopersäure: Die Einwirkung von Benzopersäure nach Prileschajew führt bei Kautschuk in Chloroform-Lösung von  $0^{\circ}$  zu einem zähen, in allen Solvenzien unlöslichen Kautschukoxyd der Bruttoformel  $[C_5H_8O]_x$ . Läßt man bei der Aufarbeitung Feuchtigkeit zutreten, so entstehen sauerstoffreichere Produkte. Der Verbrauch der berechneten Menge Benzopersäure ist nach 1 Stde. fast vollständig, Kautschuk verhält sich also diesem Reagens gegenüber ganz normal.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft auch hier für die bereitwillige Förderung dieser Arbeit unseren wärmsten Dank auszusprechen.

## Beschreibung der Versuche.

### I. Reinigung des Kautschuks und kolloidchemische Beobachtungen.

a) Reinigung: Der verwendete Para-Plantagenkautschuk<sup>1)</sup> wurde nach dem Verfahren von Harries durch mehrmonatliches Stehenlassen mit Benzol gelöst, die Lösung unter Kohlendioxyd vom Bodensatz abgehoben und mit der gleichen Menge Alkohol gefällt. Diese Reinigung durch Umfällen wird noch zweimal wiederholt, nachdem zwischendurch die plastische, auf Glasröhren fein ausgewalzte Fällung im Soxhlet mit Aceton in  $CO_2$ -Atmosphäre extrahiert wurde. Zur Darstellung von Analysenmaterial wurde im Vakuum bei  $60^{\circ}$  zur Konstanz getrocknet, wobei die Capillare mit Wasserstoff gespeist wurde. Die besten Elementaranalysen des Kautschuks stammen von Harries (gef. C 87.85, H 12.28; ber. C 88.15, H 11.85). Wir

<sup>1)</sup> smoked sheets.

haben es bei dem möglicherweise sehr hohen Molekulargewicht des Kautschuks für nützlich gehalten, noch größere Annäherung an die theoretischen Werte zu erreichen. Bei der Verbrennung muß die Entflammung des Kautschuks vermieden werden, sonst erhält man zu niedrige Kohlenstoffzahlen. Wir verbrannten mit Platinschiff und -stern vorsichtig zunächst im luftgefüllten geschlossenen Rohr, später mit Zuleiten von Luft und schließlich von Sauerstoff.

$[C_5H_8]_x$ . Ber. C 88.15, H 11.85.  
Gef. » 87.99, 87.99, 87.89, » 11.79, 11.85, 11.81.

Mit diesen Bestimmungen ist wohl allen Zweifeln an der Richtigkeit der Formel  $[C_5H_8]_x$  der Boden entzogen.

b) Viscosimetrische Versuche<sup>1)</sup>: Viscosimetrische Versuche sollten Klarheit darüber bringen, ob beim Erhitzen von Kautschuk-Lösungen und folgendem Abkühlen wieder der vorige Zustand erreicht wird, also die ev. in der Hitze eintretende Depolymerisation reversibel ist. Dies wird, wie die unten folgende Tabelle zeigt, auch von unseren Versuchen bestätigt, die Abweichungen sind nicht von Belang. Auch das ultramikroskopische Bild vor und nach dem Erhitzen war dasselbe. Wenn in Kautschuk-Lösungen ein Polymeriegleichgewicht vorliegt, so stellt es sich jedenfalls sehr rasch ein.

Die Versuche wurden in einem 50 ccm fassenden Ostwaldschen Viscosimeter (Stähler, Arbeitsmethoden, Bd. III, S. 555, Fig. 284) mit Benzol als Lösungsmittel ausgeführt, das in einem Thermostaten bei 25° gehalten wurde.  $v_1$  ist die Auslaufzeit in Sekunden unter diesen Verhältnissen.  $v_2$  ist die Auslaufzeit bei 25° nach vorhergehendem 8-stündigem Erhitzen zum schwachen Sieden und langsamen Wiederabkühlen auf 25°. Das Sieden wurde unter Aufleiten von Kohlendioxyd in einem Schliffkolben mit Rückflußkühler ausgeführt und in einer vorgelegten Alkohol-Waschflasche festgestellt, daß kein Benzol durch den Kühler gegangen war.  $v_3$  ist die Auslaufzeit bei vorherigem 8-stündigem Sieden und raschem Abkühlen.

Gehalt der Kautschuklösung %	Auslaufzeiten in Sekunden		
	$v_1$	$v_2$	$v_3$
1	46; 46	44; 45	42
2	121; 120	134; 135	135; 137
4	653	634	618

Die Depolymerisation durch Erhitzen in Toluol oder Xylol, die Harries zur Darstellung der »ölgigen Form« des Kaut-

<sup>1)</sup> Die Viscosität von Kautschuk-Lösungen im Zusammenhang mit der Frage der Depolymerisation ist schon wiederholt geprüft worden. Unsere Versuche bedeuten im wesentlichen eine Bestätigung ähnlicher mit Anwendung einiger Kautelen. Literatur: J. G. Fol, Koll. Z. 13, 31 [1913]; Ph. Schidrowitz und H. A. Goldborough, Koll. Z. 13, 46 [1913]; D. Spence und G. D. Kratz, Koll. Z. 14, 262 [1914]; A. v. Rossem, Koll. Z. 15, 39 [1915]; G. Bernstein, Koll. Z. 11, 135, 12, 273, 15, 49.

schuks empfohlen hat, ist nicht sicher ein rein kolloidchemischer Vorgang. Denn Harries selbst hat bei der Anlagerung von Chlorwasserstoff an solche Produkte ein abweichendes Verhalten festgestellt<sup>1)</sup>, ebenso ging es Schmitz<sup>2)</sup> bei der Brom-Addition. Deshalb halten wir bei der Erhitzung Isomerisationsvorgänge nicht für ausgeschlossen, die, auch wenn sie in geringem Umfang eintreten, die Eigenschaften des Kautschuks sehr stark beeinflussen können (vergl. die Wirkung von wenig Harz bei der Vulkanisation). Zur Darstellung von öligem, äther-löslichem Kautschuk bei gelinder Wärme nach Harries haben wir in dem sehr warmen Sommer 1921 eine Benzol-Lösung von Kautschuk in einer braunen Flasche unter Kohlendioxyd monatelang in sehr geschützter Südlage der freien Sonnenwirkung ausgesetzt. Der mit Alkohol dann aus der Lösung gefällte Kautschuk verhielt sich aber ganz normal und war in Äther unlöslich.

c) Koagulation von Kautschuk in kochender Benzol-Lösung: Wenn man eine 2-proz. Kautschuk-Lösung unter Kohlensäure-Aufleiten erhitzt, so bemerkt man keinerlei Veränderung des Lösungszustandes. Bei einer 4-proz. begann jedoch mit Erreichung des Siedepunktes die Abscheidung einer gelblichen Gallerte am Boden und an der Wand des Kolbens. Dieselbe Anordnung wie oben garantierte, daß kein Benzol verdampfte. Ein 10-stündiger Versuch bei 50° zeigte keine Abscheidung.

Die Gel-Bildung ist reversibel: beim raschen Abkühlen bleibt wohl die Abscheidung, geht aber dann durch Umschwenken oder längeres Stehen bei Zimmertemperatur in Lösung.

Zur Gewinnung des koagulierten Anteils wurde die heiße überstehende Lösung von diesem abgegossen. Zur Ausbeulebestimmung wurde das Koagulat nicht weiter gewaschen, sondern im Vakuum bei 60° getrocknet. Für die Analyse wurde aber das Gel zur Entfernung von anhaftender Mutterlauge noch rasch mit gekühltem Benzol abgespült.

Gewichtsmäßig festgestellt wurde die Abscheidung beim 6-stündigen Kochen von 200 g einer 4-proz. und 200 g einer 8-proz. Kautschuk-Lösung. Im ersten Fall wurden 0.81 g Koagulat (aus 8 g) abgeschieden, im zweiten Fall 1.25 g (aus 16 g). Das Gel (A) aus der 8-proz. Lösung wurde durch Analyse auf seine Reinheit geprüft, ebenso die in der zugehörigen Benzol-Lösung verbliebene Substanz (B).

0.1456 g Subst. A: 0.1610 g CO<sub>2</sub>, 0.1545 g H<sub>2</sub>O, 0.9 mg Asche. — 0.1468 g Subst. B: 0.1584 g CO<sub>2</sub>, 0.1453 g H<sub>2</sub>O, 1 mg Asche.

[C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>]<sub>x</sub>. Ber. C 88.15, H 11.85.

Gef. A: » 87.17, » 11.95.

B: » 85.77, » 11.15.

<sup>1)</sup> Harries, Kautschuk S. 8.

<sup>2)</sup> C. 1920, I. 165. Gummizeitung 34. 167.

Im Gel hat also eine Anreicherung von Kautschuk-Kohlenwasserstoff stattgefunden.

## II. Verhalten von Kautschuk gegen Oxydationsmittel.

a) Oxydation mit gasförmigem Sauerstoff: E. Herbst<sup>1)</sup> hat trockne Luft in kochende Benzol-Lösungen von gereinigtem Kautschuk 140 Stdn. eingeleitet. Dabei beobachtete er das Auftreten eines in Petroläther löslichen Produkts (84%) der Bruttoformel  $C_{10}H_{16}O$  und eines unlöslichen (13%) der Bruttoformel  $C_{10}H_{16}O_3$ . Eine Substanz  $C_{10}H_{16}O_2$ , die unserem Kautschuk-oxyd entspräche, konnte er nicht auffinden. Dagegen haben wir bei Zimmertemperatur ebenfalls eine Sauerstoffaufnahme beobachtet, die auf die Formel  $[C_3H_3O]_x$  führt.

Wir haben Lösungen von Kautschuk in Hexahydro-toluol bei 22° mit Sauerstoffgas geschüttelt (s. Kurventafel). Die Sauerstoff-Aufnahme kommt nach 40—50 Stdn. zum völligen Stillstand, wenn pro Doppelbindung  $\frac{1}{2}$  Mol Sauerstoff aufgenommen ist. 0.27 g Kautschuk in 100 ccm Lösungsmittel verbrauchten mit oder ohne Platinmohr 50 ccm feuchten Sauerstoff (22°, 720 mm). Berechnet sind 52.2 ccm (22°, 720 mm, feucht). Die Kurventafel zeigt nur die Zeit bis zu 24 Stdn. an, es wurde aber beim platinfreien Versuch 5 Tage, beim Versuch mit Platinmohr  $2\frac{1}{4}$  Tage geschüttelt, ohne daß noch eine Änderung eingetreten wäre.

b) Oxydation mit Benzopersäure: Die Beständigkeit der Benzopersäure in 0.85 Gew.-Proz. Chloroform-Lösung ist bei 0° eine sehr beträchtliche. In 24 Stdn. zersetzen sich, wie im Blindversuch ermittelt wurde, nur ca. 3% der jeweils vorhandenen Menge. Nachdem dies festgestellt war, konnten wir diesen kleinen Fehler berücksichtigen und eine genau stöchiometrische Menge Benzopersäure (1 Mol auf  $\frac{1}{2}$  Doppelbindung) in derselben Verdünnung wie oben (0.85-proz.) mit Kautschuk umsetzen.

Eine Lösung, die nach der Titration 7.57 g Benzopersäure in 100 ccm Chloroform<sup>2)</sup> von 0° enthielt, wurde mit einer ebenfalls auf 0° abgekühlten Lösung versetzt, die auf 180 ccm Chloroform 3.73 g Kautschuk enthielt. Nach der Vereinigung waren somit auf 580 ccm = 890 g Chloroform 7.57 g Benzopersäure gelöst, was der beabsichtigten Verdünnung von 0.85% ent-

<sup>1)</sup> B. 39, 523 [1916]; s. a. F. Kirchhof, Koll. Z. 13, 49 1913, der bei der Einwirkung von Luft oder Wasserstoffsperoxyd auf Kautschuk die Bildung von Peroxyden nachgewiesen hat.

<sup>2)</sup> Es wurde reinstes Kahlbaumsches Chloroform verwendet, das Permanganat-Soda nicht entfärbte und nach dem Trocknen über  $Na_2SO_4$  noch rektifiziert wurde. Vor- und Nachlauf wurden verworfen.

Tabellarische Übersicht der Hydrierungsversuche.

Lfd. Nr.	Kautschuk angew. g	Platinmohr angew. g	Wasserstoff-Aufnahme in ccm				Lösungsmittel und Kautschukkonzentration in Vol.-Proz.	Stundenzahl bis zu erreichter Konstanz	Bemerkungen
			ber.	gef.	Temp.	Druck in mm			
1	0.1962	0.1	65	62	0°	760	Petroleum-Hexan, 0.65	20	Hydrierung bei Zimmertemperatur
2	0.4218	0.714	159	160	21°	715	Petroleum-Hexan, 0.55	100	Hydrierung bei Zimmertemperatur nach 1 Tag stehen geblieben, unter Belichtung mit 100-kerziger Nitralampe beendet, wobei Temp ca 30°
3	0.33	0.224	127	130	21°	716	Hexahydro-toluol, 0.66	25	Hydrierung bei Zimmertemperatur
4	0.5925	0.8	225	220	20°	705	Hexahydro-toluol, 0.23	50	Hydrierung bei Zimmertemperatur
5	0.258	0.2	98	100	17°	700	Hexahydro-toluol, 0.15	6	Hydrierung bei Zimmertemperatur
6	0.5094	0.5	190	190	22°	725	Hexahydro-toluol, 0.34	130	Hydrierung bei Zimmertemperatur
7	0.34	0.5	130	140	21.5°	725	Hexahydro-toluol, 0.34	170	Hydrierung bei Zimmertemperatur, in der zweiten Hälfte mit Belichtung, da stehen geblieben
8	0.52	1.5	191	195	21°	722	Hexahydro-toluol, 0.34	48	Hydrierung bei Zimmertemperatur, am zweiten Tag noch 0.5 g Platin zugegeben (1.5 g Gesamtplatin), da stehen geblieben
9	0.325	0.5	121	125	24°	725	Hexahydro-toluol, 1.08 später 0.54	16	Hydrierung bei Zimmertemperatur nach 8 Stdn. stehen geblieben, Erwärmen half nichts, wohl aber Verdünnen auf 0.54 Vol.-Proz.
10	0.54	0.5	204	205	22°	715	Hexahydro-toluol, 0.27	6	Hydrierung bei 70—80°
11	0.54	1.5	204	205	22.5°	722	Hexahydro-toluol, 0.54 später 0.27	15	» » »
12	0.27	0.5	104	108	24°	722	Hexahydro-toluol, 0.27	36	Hydrierung bei Zimmertemperatur
13	0.54	0.5	208	205	24°	722	Hexahydro-toluol, 0.27	3	Hydrierung bei 70—80°, frischer Pt Mohr
14	0.54	0.8	203	205	21°	718	Hexahydro-toluol, 0.27	55	Hydrierung bei 70—80°, frischer, aber vorher mit Wasserstoff geschüttelter Pt-Mohr
15	0.54	0.8	204	205	22°	718	Hexahydro-toluol, 0.27	4.5	Hydrierung bei 70—80°, frischer Pt-Mohr

spricht. Im Augenblick nach dem Zusammengießen beider Lösungen müßten 10 ccm der 0.85-proz. Benzopersäure 18.39 ccm  $1/10$ -Thiosulfat bei der jodometrischen Bestimmung verbrauchen. Nach 5, 15, 25, 45, 360, 1080 Min. war indes der Thiosulfat-Verbrauch pro 10 ccm auf 5.23, 3.75, 2.86, 1.97, 0.99, 0.61 ccm  $1/10$ -n. Thiosulfat gesunken, nach 24 Stdn. auf 0.49 ccm. Es waren also zu dieser Zeit noch 2.7% der ursprünglichen Menge Benzopersäure vorhanden. Nach dem Blindversuch sind nur 3% der ursprünglichen Menge durch Selbstersetzung verschwunden, es sind also 91.3% zur Oxydation des Kautschuks verbraucht worden.

Nun wurden noch 3.3% der ursprünglichen Menge Benzopersäure nachgesetzt als Ersatz für Selbstersetzung in den ersten 24 Stdn., diese waren erst nach 8 Tagen ganz verschwunden.

Die Aufarbeitung geschah wie der Ansatz, um das unveränderte Oxyd zu fassen, unter strengem Ausschluß von Feuchtigkeit. Die Lösung wurde im Vakuum bei Zimmertemperatur auf ca. 50 ccm konzentriert und zur Trennung von Benzoesäure mit der gleichen Menge Pentan gefällt. Dabei ließ die gelblichweiße Oxydationslösung rein weißes, zähes Kautschuk-oxyd fallen. Dies ist viel weniger elastisch als Kautschuk und nach der Abscheidung und Trocknung unlöslich in den gebräuchlichen Solvenzien.

Um Spuren von Benzoesäure, die das Präparat im Vakuum in der Wärme sublimieren ließ, zu entfernen, wurde es nochmals mit Äther unter Rückfluß ausgekocht und dann — nach dem Trocknen im Hochvakuum bis zur Konstanz bei 75° — analysiert.

0.2143 g Sbst.: 0.5530 g CO<sub>2</sub>, 0.1863 g H<sub>2</sub>O; Rückstand 0.9 mg, die vom Substanzgewicht für die Berechnung abgezogen sind.

[C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O]<sub>x</sub>. Ber. C 70.83, H 9.53.

Gef. » 70.70, » 9.77.

Die Ausbeute betrug 3.51 g (berechnetes Kautschuk-oxyd 3.57 g für 2.89 g Kautschuk, wenn man die für Titrationsen herauspipetierten 130 ccm entsprechend in Abzug bringt).

Bei Aufarbeitung eines ähnlichen Oxydationsversuchs unter Feuchtigkeitszutritt — Kochen mit Sodälösung — wurde ein veränderliches Produkt erhalten, das frisch bereitet in Chloroform und auch in heißem Alkohol löslich war und bei der Analyse sehr viel weniger Kohlenstoff zeigte (C 59.74, H 8.16).

### III. Hydrierung.

#### a) Gasvolumetrische Analyse der Wasserstoff-Anlagerung.

Die Ergebnisse von 15 Hydrierungsversuchen sind in der Tabelle auf S. 3466 zusammengestellt. Für die Hydrierung nach dem Willstätterschen Verfahren wurde der Platinmohr nach Loew-Willstätter bzw. Willstätter und Waldschmidt-

Leitz<sup>1)</sup> dargestellt und ist für unseren Zweck möglichst frisch (wenige Wochen) nach der Darstellung zu verwenden. Vorheriges Schütteln des Mohrs mit Wasserstoff (Versuch 14) verringert seine Wirksamkeit erheblich, Aktivierung durch vorangehendes Schütteln mit Sauerstoff ist nützlich, aber bei frischem Mohr entbehrlich. Ein Aktivieren mit Sauerstoff, während die Hydrierung im Gang ist, kommt für die Darstellung des luftempfindlichen Hydro-kautschuks nicht in Frage.

Die ersten Versuche wurden in Petroleum-Hexan als Lösungsmittel ausgeführt (Nr. 1, 2 der Tabelle). Zuverlässiger gelingt aber die Hydrierung mit Hexahydro-toluol (Agfa) als Lösungsmittel, das durch mehrtägiges Schütteln mit rauchender Schwefelsäure von aromatischen Kohlenwasserstoffen völlig befreit ist. Eine äußerst empfindliche und bequeme Probe auf solche besteht in Zugabe von etwas wasserfreiem Aluminiumchlorid zu einer Lösung von Azoxybenzol in dem zu prüfenden Kohlenwasserstoff. Bei Anwesenheit von aromatischem Kohlenwasserstoff (schon bei 0.01%) tritt im Lauf einiger Stunden Rotfärbung durch Bildung von Benzolazo-biphenyl-Aluminiumchlorid ein<sup>2)</sup>. Wir haben nur Lösungsmittel verwendet, die im Blindversuch mit Platinmohr keine Spur Wasserstoff aufnahmen. Auch der Platinmohr selbst nahm in den von uns angewandten Mengen nur Spuren von Wasserstoff (0 bis höchstens 4 ccm) auf<sup>3)</sup>.

Die Versuchsdauer bis zur erreichten Perhydrierung wechselt stark mit der Qualität und dem Alter des Platinmohrs; auch ist möglichst frisch umgefällter, von Autoxydationsprodukten freier Kautschuk zu verwenden. Die kürzeste Hydrierung bei Zimmertemperatur nahm 6 Std. in Anspruch (Versuch 6). Dies war der Ansatz mit der geringsten Kautschuk-Konzentration (0.15 Vol.-Proz.). Besonders bemerkenswert mit Rücksicht auf unsere kolloidchemischen Betrachtungen und die Möglichkeit der Vergiftung des Katalysators durch adsorbiertes, gröber disperses Kolloid ist ein konzentrierter Versuch (Nr. 9, 1.08 Vol.-Proz.). Dieser blieb nach 8 Std. bei der halben Wasserstoff-Aufnahme stehen und ging auch bei nun angewandter Erwärmung nicht weiter. Als aber auf das

<sup>1)</sup> B. 54, 122 [1921].

<sup>2)</sup> siehe auch Pummerer und Binapfl, B. 55, 3095 [1922].

<sup>3)</sup> Eine andere Fehlerquelle (Thermometer im Gasraum) läßt die Tabellenwerte als um 2–5 ccm zu hoch erscheinen. Die korrigierten Werte liegen jedenfalls eher unter als über der Theorie.

doppelte Volum verdünnt und jetzt bei Zimmertemperatur weitergeschüttelt wurde, war nach abermals 8 Stdn. die Wasserstoff-Aufnahme beendet. In einigen Fällen, wo die Wasserstoff-Aufnahme stockte, konnte durch Belichtung mit einer 100-kerzigen Nitrallampe nachgeholfen werden (Versuche 2, 7), wobei auch die Temperatur auf ca. 30° stieg.

Am besten und sichersten hydriert man von vornherein in 70—80° warmer Hexahydro-toluol-Lösung, die auf 100 ccm ca. 0.5 g Kautschuk enthält. Unter diesen Bedingungen läßt sich frisch gereinigter Kautschuk mit frischem Platinmohr in 3—4 Stdn. hydrieren.

Apparatur: Der Wasserstoff wurde einer Bombe entnommen und stand in einem Gasometer über Hydrosulfit-Natronlauge. Vor der Verwendung wurde er mit soda-alkalischem Permanganat, konz. Schwefelsäure, nochmals Soda-Hydrosulfit-Lösung gewaschen und dann über eine erhitzte Kupferspirale geleitet. Von da verzweigte sich die Leitung zu 4 umgestülpten Meßzylindern von 250 oder 500 ccm mit Wasser als Sperrflüssigkeit, wo die Absorption gemessen wurde. In den Meßzylindern waren die Thermometer am Gasabzugrohr befestigt. Die angegebenen Zahlen der Tabelle, auch die berechneten, beziehen sich auf feuchten Wasserstoff. In die Leitung von den Meßzylindern zu den Schüttelbirnen war ein Wasserverschluß und ein Dreiweghahn eingebaut, der das Evakuieren der Birnen und folgende Einsaugen des Wasserstoffs ermöglichte. Die Schüttelgefäße waren Schüttelbirnen nach Willstätter von 350 ccm Inhalt, ohne Glasstopfen, jedoch mit einem seitlich schräg angesetzten Glasrohr von 3—4 mm Weite versehen, das zum Einsaugen der Kautschuk-Lösung diente.

Die Durchführung eines Versuchs gestaltete sich folgendermaßen. Zunächst wurde die Apparatur unter Schütteln mehrere Stunden auf Dichtigkeit geprüft. Dann wurde durch das seitliche Ansatzrohr die abgewogene Menge Platinmohr eingefüllt, die Kautschuk-Lösung, die in einem Meßzylinder unter Kohlendensäure stand, eingesaugt und mit wenigen ccm Lösungsmittel nachgespült. Nun wurde die Birne verschlossen und ca. 10 Min. bei Handwärme evakuiert, wobei das Lösungsmittel auf siedete, um Kohlendioxyd und Luft zu entfernen, und mehrmals mit Wasserstoff nachgespült. Dann wurde der Wasserstoff eingelassen und die Hydrierung durchgeführt, nach deren Beendigung immer noch mindestens 1 Arbeitstag weitergeschüttelt, um den tatsächlichen Stillstand der Absorption und wiederum die Dichtigkeit der Apparatur zu prüfen.

#### b) Isolierung des Hydro-kautschuks.

Versuch mit Hexahydro-toluol (Nr. 13 der obigen Tabelle): Nachdem die erwartete Wasserstoffmenge in 3 Stdn. in der Wärme angelagert war, wurde noch 20 Stdn. ohne Veränderung weitergeschüttelt. Dann ließ man den Platinmohr 1 Tag absitzen und dekantierte unter Kohlendioxyd in 4 Zentrifugengläser, die in einem großen Zylinder standen. Die dekantierten Lösungen waren

von feinst verteiltem Platin schwarzgrau gefärbt und wurden zu dessen Entfernung mit fein verteiltem Kaolin (Nymphenburg), der in Hexahydro-toluol aufgeschlämmt war, versetzt und mit ca. 5000 Touren zentrifugiert. Der Kaolin war durch Evakuieren in der Wärme von okkludiertem Sauerstoff befreit und nachher unter Wasserstoff aufgehoben. Nach dem Zentrifugieren waren die Lösungen hell und nur schwach opaleszierend; sie wurden nunmehr durch ein Baumwollfilter, das in einem Glasrohr steckte, unter Luft-Ausschluß in den Verdampfungskolben gedrückt und bei 0° im Vakuum zur Trockne gebracht (Capillare mit Wasserstoff gespeist). Sobald das Lösungsmittel der Hauptsache nach entfernt war, wurde Hochvakuum angeschlossen und nach erreichtem Druck von 1 mm bei 0° noch 12 Stdn. weiter evakuiert, wobei sich der Druck nicht weiter verringerte. Vorangehende Versuche hatten gezeigt, daß dann Gewichtskonstanz erreicht ist.

Der Hydro-kautschuk scheidet sich schon bald nach Beginn der Konzentration als durchsichtige, elastische Haut an der Innenfläche des Kolbens ab, die in der unteren dickeren Schicht durch noch nicht entfernte Spuren von Platin schwach grau gefärbt erscheint. Nach beendeter Trocknung wird der Rückstand im Platinschiffchen mit nachgeschaltetem Platinstern verbrannt (Analyse 2).

Analyse 1 stammt aus der Aufarbeitung des in Petroleum-Hexan vorgenommenen Hydrierungsversuchs 2 der Tabelle. Dieser war nur an der Handzentrifuge ohne Kaolin-Zusatz abgeschleudert, dafür wurde aber das Hydroprodukt nochmals in Äther<sup>1)</sup> aufgenommen, filtriert und wie oben eingedampft. Trotzdem enthielt es viel mehr Platin als das aus Versuch 13.

1. 0.1129 g Sbst.: 0.2658 g CO<sub>2</sub>, 0.1323 g H<sub>2</sub>O, 0.0072 g Asche. — 2. 0.1795 g Sbst.: 0.5592 g CO<sub>2</sub>, 0.2226 g H<sub>2</sub>O, 0.0014 g Asche; die Asche, im wesentlichen Platin, wurde zur Berechnung der gefundenen Werte von der angewandten Substanzmenge abgezogen.

[C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>]<sub>x</sub>. Ber. C 85.02, H 11.38.  
Gef. » 86.37, 85.06, » 14.02, 13.99.

Zur Gewinnung eines möglichst platinfreien Produkts wurde Versuch 14 etwas anders als 13 aufgearbeitet. Nach 30-stündiger Konstanz wurde in die Birne eine Suspension von Kaolin in 100 ccm Äther eingesaugt und 4 Stdn. geschüttelt. Dann ließ man absitzen und drückte unter Verwendung von Stickstoff (wie im Folgenden) die Lösung durch ein Baumwollfilter in die Zentrifugengläser, die etwas Kaolin enthielten. Nun wurde abgeschleudert, wieder filtriert und zur Trockne gebracht. Der zurückbleibende, durch Spuren von Platin noch grau gefärbte Hydro-kautschuk wurde in Äther gelöst, nochmals mit Kaolin zentrifugiert und eingedampft.

<sup>1)</sup> Der Äther war von Sauerstoff und Hydroperoxyd durch Hydro-sulfit und Natronlauge befreit, über CaCl<sub>2</sub> getrocknet und über Natrium destilliert.

Die Analysensubstanz war jetzt praktisch platinfrei (0.2010 g Sbst. enthielten 0.0002 g Platin), hatte aber bei der umständlichen Reinigung schon ziemlich Wasserstoff eingeblüht (gef. C 86.27, H 13.42). Durch Variation der Klärmittel soll die quantitative Entfernung des Platins mit einem Schlag angestrebt werden.

c) Autoxydation von Hydro-kautschuk  
zu Isokautschuk H.

Bei den ersten Aufarbeitungsversuchen unserer Hydrierungsmischungen ist uns immer beim Eindampfen eine blaßgelbliche, kautschukartige Substanz der Bruttoformel  $[C_5H_8]_x$  hinterblieben, die wir Isokautschuk H genannt haben. Sie löst sich zum Unterschied von Kautschuk in Äther sehr leicht und rasch auf, ist aber wie dieser unlöslich in Aceton. Nach längerem Liegen löst sie sich in Äther erst nach vorherigen Quellungserscheinungen auf. Die Ausbeuten an Isokautschuk H waren fast quantitativ, z. B. lieferten Versuch 1: 0.1909 g (aus 0.1962 g); Versuch 4: 0.5901 g (aus 0.5925 g); Versuch 6: 0.4938 g (aus 0.5094 g). Wenn im Kautschuk Isopren-Moleküle durch Nebenvalenz verkettet wären, müßte bei der Hydrierung Isopentan entstehen, das keinen Kautschuk zurückbilden könnte und sich verflüchtigen würde.

Die Analysen und Ausbeutebestimmungen wurden nach dem Trocknen im Hochvakuum zur Gewichtskonstanz ausgeführt. Hier waren noch nicht, wie neuerdings immer, ganz frisch umgefällte Präparate verwendet worden, daher ist ein kleiner Sauerstoffgehalt der Präparate zu beobachten, der möglicherweise schon aus dem Ausgangsmaterial stammt.

Vers. 1: 0.1147 g Sbst.: 0.3647 g  $CO_2$ , 0.1224 g  $H_2O$ , 0.0005 g Asche. — Vers. 3: 0.1393 g Sbst.: 0.4418 g  $CO_2$ , 0.1490 g  $H_2O$ , 0.0009 g Asche. — Vers. 4: 0.2666 g Sbst.: 0.8571 g  $CO_2$ , 0.2818 g  $H_2O$ . — Vers. 2: nach 3 Tagen: 0.1436 g Sbst.: 0.4552 g  $CO_2$ , 0.1604 g  $H_2O$ , 0.002 g Asche. — Vers. 2 nach 6 Tagen: 0.0157 g Sbst.: 0.1457 g  $CO_2$ , 0.0486 g  $H_2O$ , 0.0006 g Asche.

Die letzten beiden Analysen stammen von derselben Substanz, die oben die Analyse 1 des Hydro-kautschuks geliefert hatte (H = 14.02). Hier wurden die an den Kolbenwänden verbliebenen dünnen Substanzschichten analysiert, die inzwischen Autoxydation erfahren hatten.

$[C_5H_8]_x$ .	Ber. C 88.15,	H 11.85.
	Gef. » 87.12, 87.10, 87.71,	» 11.99, 12.05, 11.82;
	Vers. 2: 87.70, 88.13.	Vers. 2: 12.66, 12.06.

Schüttelversuch einer Hydro-kautschuk-Lösung mit Platin und Sauerstoff: Versuch 10 der Tabelle wurde nach vollendeter Hydrierung ( $H_2$ -Aufnahme 205 ccm) zur gasanalytischen Untersuchung der Autoxydation des Hydro-kautschuks benutzt. Ohne eine Trennung vom Platinmohr durchzuführen, die streng quantitativ noch nicht gelungen ist, wurde die Birne zur Entfernung des Wasserstoffs 10—15 Min. evakuiert. Dann

ließ man Sauerstoffgas aus einem Meßgefäß einströmen und beobachtete die Absorption (siehe Kurventafel). Die zur Überführung des vorhandenen Hydro-kautschuks in Isokautschuk H berechnete Menge Sauerstoff (102 ccm) wurde in 30 Min. aufgenommen, die nächsten 30 ccm brauchten dann  $3\frac{1}{2}$  Stdn.

In analoger Weise war schon vorher Versuch 7 der Tabelle mit Luft behandelt worden, wobei die berechnete Sauerstoffmenge (65 ccm) erst nach 3 Stdn. aufgenommen war, da sich hierbei auch der Sauerstoff-Vorrat fast erschöpfte.

Hydrierung von Isokautschuk II: 0.25 g des aus Versuch 4 gewonnenen Iso-kauschuks wurden in 100 ccm Hexahydro-toluol gelöst, 0.15 g Platinmohr zugegeben und mit Wasserstoff geschüttelt. Es wurden 95 ccm (17°, 700 mm) aufgenommen. Dann wurde der Wasserstoff wie oben aus der Birne entfernt und mit Sauerstoff geschüttelt. Im Verlauf von 18 Min. wurden 40 ccm davon aufgenommen (ber. für 1 Mol wegoxydierten Wasserstoff 45 ccm).

---

**384. Fritz Ephraim: Über die Löslichkeit von Salzen aromatischer Säuren. (7. Beitrag zur Kenntnis der Löslichkeit<sup>1)</sup>).**

(Eingegangen am 26. September 1922.)

Da die Zahl der organischen Säuren sehr viel größer ist als die der anorganischen und da bei ihnen eine weitgehende Möglichkeit zur systematischen Variierung der Konstitution und der Löslichkeitsbedingenden Faktoren gegeben ist, so bieten sie, bzw. ihre Salze, ein besonders dankbares Material zur Erforschung der Zusammenhänge zwischen chemischem Bau und Löslichkeit. Trotz der außerordentlich großen Zahl von Salzen organischer Säuren, die wir kennen, ist deren genaue Untersuchung in Hinsicht der Löslichkeit bisher vernachlässigt worden, teils weil die Isolierung dieser Salze nur als Mittel zum Zweck der Charakterisierung der Säuren gedient hat, und weil das Übergreifen auf das teilweise anorganische Gebiet, das das Studium der Metallsalze mit sich bringt, die rein organische Forschung zu weit geführt hätte; teils aber wohl auch, weil eine Bearbeitung der anorganischen Salze organischer Säuren sehr weit ausgedehnt werden muß und sehr viel Materialsammlung erfordert, wenn sie einen einigermaßen erschöpfenden Überblick geben soll. Wohl hat man sich schon viel-

---

<sup>1)</sup> 6. Beitrag: B. 55. 1608 [1922].