

gesteigert und zugleich verhindert wird, daß das gebildete Ozon in der Flamme verweilt. Dagegen haben W. Manchot und E. Baurer sehr große, absichtlich verlängerte Flammen von 15cm Länge und darüber angewendet, was wohl die Bildung von Ozon in der Flamme begünstigt, den Austritt aber erschwert. Wird bei unserer Anordnung die Strömungsgeschwindigkeit des Brenngases wesentlich gesteigert, so wächst die Flamme, während die Ozon-Ausbeute sinkt.

Die Versuche werden fortgesetzt.

241. H. Staudinger:

Über die Konstitution des Kautschuks (6. Mitteilung¹⁾).

[Aus d. Chem. Institut d. Eidgen. Techn. Hochschule, Zürich.]

(Eingegangen am 2. Juni 1924.)

Die Konstitution des Kautschuks ist bisher nicht völlig aufgeklärt, denn es ist nicht gelungen, Molekulargewichtsbestimmungen bei diesem nur kolloidallöslichen Stoff auszuführen. Man nahm vor allem auf Grund der Untersuchungen von Harries an, daß sich Kautschuk durch Zusammenlagern von Isopren-Molekülen in 1,4-Stellung gebildet habe, wobei primär noch unbekannte ungesättigte Ringsysteme entstehen, die durch Nebenvalenzbindung zu dem kolloiden Kautschuk führen. Um die Konstitution des Grundkörpers kennen zu lernen, hielt es Harries für wichtig, den Kautschuk zu reduzieren²⁾. Nach seiner Annahme sollte sich das gesättigte Reduktionsprodukt im Hochvakuum destillieren lassen, da es sich infolge des Fehlens der Doppelbindungen, nicht mehr wie der Kautschuk zu Kolloidmolekeln zusammenlagern könne.

Der Kautschuk widerstand früher allen Versuchen zur Reduktion. In letzter Zeit ist diese aber ziemlich gleichzeitig von verschiedener Seite durchgeführt worden³⁾. So zeigten Staudinger und Frittschi, daß er sich mit Wasserstoff unter starkem Druck und höherer Temperatur (ca. 270°) bei Gegenwart von Platin oder Palladium als Katalysator in einen gesättigten Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung $C_{10}H_{20}$ reduzieren läßt. Damit war die frühere Annahme hinfällig, daß der kolloide Kautschuk durch Assoziation eines unbekannten, ungesättigten Primärmoleküls entstanden sei, denn dieses gesättigte Reduktionsprodukt war ebenfalls kolloid, und ließ sich im Vakuum nicht unzersetzt destillieren. Übrigens hätte es dieser Reduktion nicht bedurft, um zu zeigen, daß die frühere Auffassung über die Konstitution des Kautschuks unrichtig ist, denn es waren schon lange eine Reihe von gesättigten Kautschukderivaten bekannt mit ebenfalls kolloiden Eigenschaften; ich erinnere nur an seine Hydrohalogenide.

¹⁾ 5. Mitteilung: Helv. 5, 785 [1922]; vergl. ferner: J. Frittschi: Die Konstitution des Kautschuks, Seldwyla-Verlag, Zürich 1923.

²⁾ vergl. Harries, »Untersuchungen über die natürlichen und künstlichen Kautschukarten«, Berlin 1919, S. 48.

³⁾ vergl. H. Staudinger und J. Frittschi, Helv. 5, 785 [1922]; ferner R. Pummerer und P. A. Burkard, B. 55, 3458 [1922]; ferner C. Harries, B. 56, 1051 [1923] und Kolloid-Ztschr. 33, 183; C. Harries und Evers, C. 1921, III 1358.

Harries führt nun in einer Fußnote zu einer Arbeit über das gleiche Thema an, daß diese Versuche keinen Beitrag zur Konstitution des Kautschuks liefern könnten, da bei der hohen Temperatur nicht der Kautschuk selbst, sondern pyrogene Zersetzungsprodukte, der Reduktion unterworfen worden seien, Demgegenüber ist Folgendes zu bemerken:

1. Pyrogene Zersetzungsprodukte des Kautschuks sind nicht mehr kolloid, sondern wenigstens teilweise molekular-dispers und deshalb sollten auch deren Reduktionsprodukte gleiche Eigenschaften haben. Wenn die Temperatur der Hydrierung nicht zu hoch gewählt wird, so erhält man aber nur ein kolloidal-lösliches Reduktionsprodukt, ohne daß molekular-disperse Verbindungen dabei auftreten.

2. Das Reduktionsprodukt des Kautschuks $[C_{10}H_{20}]_x$ besitzt die Eigenschaften eines Paraffin-Kohlenwasserstoffes, ist also das erste kolloide Paraffin. Der Paraffin-Charakter zeigt sich in der Beständigkeit gegen Brom, konz. Salpetersäure und Kaliumpermanganat⁴⁾, die den Hydro-kautschuk in der Kälte nicht angreifen. Hydro-kautschuk und Kautschuk können durch das Verhalten gegenüber Salpetersäure leicht unterschieden werden.

Bemerkt sei hier noch, daß die kolloiden Eigenschaften des Hydro-Kautschuks nicht darauf zurückgeführt werden können, daß ein Gemisch von verschiedenen gesättigten Kohlenwasserstoffen vorliegt, weshalb keine Krystallisation eintritt und kolloide Eigenschaften vorgetäuscht werden. Bei einem Gemisch von Paraffin-Kohlenwasserstoffen, wie es z. B. im Handelsparaffin vorliegt, werden bei Molekulargewichtsbestimmungen, sowohl nach der Gefrierpunkts-, wie Siedepunktmethode, die normalen mittleren Werte erhalten.

3. Kautschuk und Hydro-kautschuk unterscheiden sich in ihrem Verhalten bei höherer Temperatur⁵⁾. Ersterer liefert bei der pyrogenen Zersetzung ein Gemisch von Polyprenen, deren niederstes Glied das Isopren darstellt; bei langsamer Destillation kann dabei ein mehr oder weniger großer Teil des Kautschuks verharzen, weil infolge der Äthylen-Doppelbindung höhere kondensierte oder polymerisierte Produkte entstehen können⁶⁾.

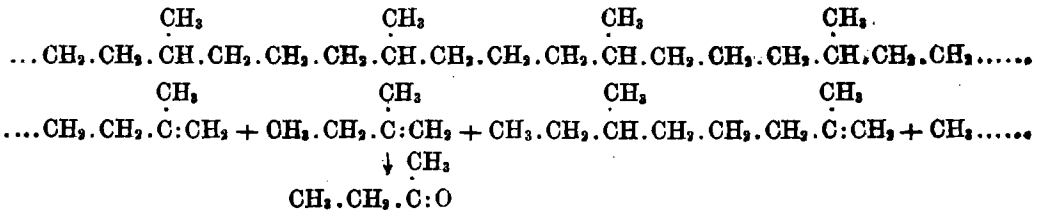
Bei der pyrogenen Zersetzung des Hydro-kautschuks werden auch bei langsamer Destillation keine oder nur sehr geringe Destillationsrückstände erhalten; infolge des Fehlens der Doppelbindung können hier keine sekundären Kondensationen eintreten. Bei höherer Temperatur tritt ein Zerreißen der Paraffin-kohlenwasserstoff-Kette in kleinere Bruchstücke ein, und zwar findet die Spaltung an dem tertiär gebundenen Wasserstoff statt. Es entstehen dabei eine Reihe Äthylen-Kohlenwasserstoffe der allgemeinen Zusammensetzung $[C_6H_{10}]_x$, das höchstmolekulare Spaltstück hat die ungefähre Zusammensetzung $C_{50}H_{100}$, das einfachste ist das *asymm. Methyl-äthyl-äthylen*.

Hrn. E. Huber ist es nun gelungen, dieses sicher zu identifizieren, dadurch daß er es durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in das Methyl-äthyl-keton überführte.

4) Kautschuk wird, entgegen früheren Angaben, durch Kaliumpermanganat, hauptsächlich in saurer Lösung sehr leicht oxydiert, verhält sich also völlig wie ein Olefin, worüber in nächster Zeit ausführlicher berichtet werden soll.

5) vergl. H. Staudinger und J. Fritsch, *Helv.* 5, 785 [1922].

6) Eine Reihe von Autoren geben an, daß bei der Destillation des Kautschuks je nach den Bedingungen 30–50% desselben verharzen und als Rückstand in der Retorte bleiben. Auch bei der Destillation im absol. Vakuum [vergl. F. Fischer und C. Harries, *B.* 35, 2158 [1902], ferner Staudinger und Fritsch l. c.], wurden ähnliche Erfahrungen gemacht. Nach neuen Untersuchungen hängt aber die Menge des Rückstands sehr von der Art der Destillation ab, bei rascher Destillation des Kautschuks können 90–95% flüchtige Anteile gewonnen werden.



Dies Auftreten von Methyl-äthyl-äthylen als einfachstes Spaltstück bei der pyrogenen Zersetzung des Hydro-kautschuks sehen wir als beweisend für seine Konstitution an und damit auch für die Tatsache, daß bei der Hydrierung bei hoher Temperatur primär keine Zersetzung erfolgt.

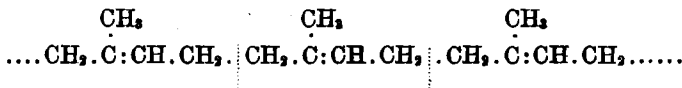
Der Hydro-kautschuk $[\text{C}_5\text{H}_{10}]_x$ leitet sich vom *asymm.* Methyl-äthyl-äthylen, C_5H_{10} , ab, so wie der Kautschuk $[\text{C}_5\text{H}_8]_x$ vom Isopren, C_5H_8 .

Hydro-kautschuk wurde nach den frühern Angaben hergestellt und unter Atmosphärendruck bei 350—400° zersetzt. Die Zersetzungsprodukte wurden fraktioniert und die unterhalb 50° siedenden Anteile getrennt aufgefangen. Durch nochmalige Fraktionierung wurde ein zwischen 29—35° siedender Kohlenwasserstoff erhalten, und zwar ca. 1ccm aus 75 g Hydro-kautschuk (Sdp. von Methyl-äthyl-äthylen 32°). Dieser wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge Kaliumpermanganat in verdünnter wäßriger Lösung unter Zusatz von Magnesiumsulfat in der Kälte oxydiert. Ein geringer Überschuß von Kaliumpermanganat, ebenso von Braunstein, wurde mit Natriumbisulfid entfernt dann ca. $\frac{1}{8}$ der Flüssigkeit abdestilliert und das Destillat zur Charakterisierung des Ketons mit salzsaurem *p*-Nitrophenyl-hydrazin versetzt. Nach mehrstündigem Stehen wurde das ausgeschiedene *p*-Nitrophenyl-hydrazon abfiltriert. Dasselbe schmolz nach dem Umkrystallisieren bei 120° und ist nach Mischprobe identisch mit dem *p*-Nitrophenyl-hydrazon des Methyl-äthyl-ketons⁷⁾.

0.0342 g Stbst.: 0.0732 g CO_2 , 0.0192 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. C 57.97, H 6.28. Gef. C 58.17, H 6.27.

4. Weiter ist auffallend, daß sich der gesättigte Hydro-kautschuk beim Erhitzen, erst zwischen 350—400°, völlig spaltet, also schwerer als der ungesättigte Kautschuk, dessen Zersetzung schon zwischen 300—350° vollständig ist. Auch dieser Unterschied läßt sich durch die angegebenen Formeln erklären; es ist bekannt, daß in Allyl-derivaten die Substituenten besonders locker gebunden sind⁸⁾, und analog ist auch die Bindung einer Allylgruppe mit einem weitem Kohlenstoff nicht fest, sondern es hat die Kette an dieser Stelle die Tendenz zu zerreißen⁹⁾.



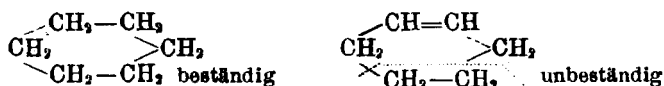
Ähnliche Fälle sind schon häufiger beobachtet, so ist das Limonen unbeständig und zerfällt in der Hitze leicht in 2 Mol. Isopren, während

7) Daß in der frühern Arbeit der Nachweis des Methyl-äthyl-äthylens nicht einwandfrei gelang, lag wohl daran, daß bei der Spaltung des Kohlenwasserstoffes mit Ozon außer dem Keton das Ketonperoxyd entsteht, das beim Behandeln mit Nitrophenyl-hydrazin Nebenprodukte liefert.

8) vergl. J. v. Braun und Lempcke, B. 55, 3538 [1922]; ferner H. Staudinger, W. Kreis und W. Schill, Helv. 5, 746 [1922]; ferner: Staudinger und A. Rheiner, Helv. 7, 25 [1924].

9) vergl. vor allem das Verhalten von Tetraphenylallyl-derivaten, K. Ziegler, A. 334, 34.

das Hexahydro-cymol sehr schwer gespalten wird; einen ähnlichen Unterschied im Verhalten zeigen Tetrahydro-benzol und Hexahydro-benzol:



5. Diese Beobachtungen führen zu der Auffassung, daß der Kautschuk ein sehr hochmolekulares Äthylen-Derivat ist, bei dem sich eine große Zahl, vielleicht 100 und mehr Moleküle Isopren gleichartig chemisch gebunden haben. Das Molekül ist danach mit dem Kolloidteilchen identisch, und es ist eine vergebliche Aufgabe, nach dem Grundkörper des Kautschuks zu suchen. Der Begriff des Moleküls ist allerdings dabei zu erweitern und zu verändern.

Eine einheitliche, molekular-disperse Verbindung ist dadurch charakterisiert, daß ihre Moleküle gleich groß sind; diese Größe läßt sich nach den bekannten Methoden im Dampfzustand oder in Lösung bestimmen. Bei einer organischen Verbindung ist in diesem Fall keine prinzipielle Schwierigkeit vorhanden, eine definitive Konstitutionsaufklärung durchzuführen, also die Bindungsart jedes Atomes im Molekül festzustellen. Anders ist es bei den Kolloidmolekülen, deren Größe nicht genau bekannt ist. Die Moleküle des Kautschuks, die nach dieser Auffassung mit den Kolloidteilchen identisch sind, werden nicht einheitlich sein, und es ist sogar wahrscheinlich, daß sie ganz verschiedene Größen besitzen, und daß sich diese, z. B. je nach der Temperatur, ändern können. Die verschiedene physikalische Beschaffenheit des Kautschuks kann dadurch erklärt werden; natürlich hängt sie wohl auch damit zusammen, daß die Zusammenlagerung von den Primärteilchen zu Sekundärteilchen Änderungen erfahren kann.

Es ist aber wichtig, den Molekülbegriff hier anzuwenden, trotzdem er sehr stark von dem bei dem molekular-dispersen System gebrauchten abweicht; denn wenn wir die Kolloidteilchen als Moleküle des Kautschuks bezeichnen, so soll damit ausgedrückt werden, daß die einzelnen Isoprenreste, die das Kolloidteilchen aufbauen, durch normale chemische Bindungen zusammengehalten werden; und daß wir im strukturehemischen Sinn es mit sehr langen Kohlenstoffketten zu tun haben. Die Polymerisation des Isoprens zu diesen langen Ketten geht nach dieser Auffassung so lange vor sich, bis ein genügend großes, wenig reaktionsfähiges, also ein stark abgesättigtes Molekül, das Kolloidteilchen, sich gebildet hat. Vereinigen sich nur wenige Isopren-Moleküle, so findet Absättigung unter Ringschluß statt, und wir haben dann die nieder molekulardispersen Polyterpene. Für solche Kolloidteilchen, bei denen das Molekül mit den Primärteilchen identisch ist, bei dem also die einzelnen Atome des Kolloidmoleküls durch normale Valenzbetätigung gebunden sind, schlagen wir zum Unterschied die Bezeichnung Makromolekül vor. Derart konstituierte Kolloidteilchen, die entsprechend der Bindefähigkeit des Kohlenstoffs, vor allem in der organischen Chemie und in der organischen Natur auftreten, bilden die eigentlichen kolloiden Stoffe. Hier sind die Kolloid-Eigenschaften eben durch den Bau und die Größe des Moleküls bedingt, und man kann nicht erwarten, daß z. B. bei Zuhilfenahme anderer Lösungsmittel der Stoff in molekular disperser Verteilung erhalten wird. Von diesen Stoffen unterscheiden sich diejenigen Kolloide, die als bis zu einem bestimmten Dispersitätsgrad ver-

teilte Krystalle anzusehen sind, die also unter Zuhilfenahme geeigneter Lösungsmittel nieder molekular dispers gelöst werden. In die erste Gruppe gehören die meisten der lyophilen Kolloide; in die zweite Gruppe die lyophoben.

6. Diese Auffassung über die Konstitution des Kautschuks steht im Widerspruch mit der Untersuchung von Pummerer und Burkhard¹⁰⁾. Diese Autoren vermochten den Kautschuk bei gewöhnlicher Temperatur zu hydrieren, ausgehend von der interessanten Beobachtung, daß bei sehr verd. Kautschuk-Lösungen die Viscosität des Kautschuks stark abnimmt¹¹⁾. Der dabei erhaltene Hydro-kautschuk der Zusammensetzung $C_{10}H_{20}$ hat aber andere Eigenschaften als der oben beschriebene. Vor allem ist sehr auffallend, daß er sich zu einem Iso-kautschuk autoxydiert. Harries¹²⁾ sagt in einer kurzen Mitteilung, daß er gleiche Erfahrungen wie Pummerer gemacht hat; danach ist anzunehmen, daß der von ihm aufgefundene Hydro-kautschuk ähnliche Eigenschaften wie der von Pummerer zeigt.

Um diese Angabe nachzuprüfen, hat Hr. A. Peter die Hydrierung des Kautschuks in Hexahydro-toluol mit Platin durchgeführt. Bei Zimmertemperatur wurde dabei eine nur unvollständige Hydrierung erreicht, allerdings hatten wir den Kautschuk nicht so vollständig gereinigt, wie Pummerer und Burkhard angeben. Leicht gelang uns dagegen die Reduktion in Hexahydro-toluol bei Erwärmung; so wird 0.4 g Kautschuk in 100 ccm Hexahydro-toluol bei Gegenwart von 0.3 g Platinmohr leicht bei 100° mit Wasserstoff unter 60 Atmosphären hydriert. Nach Entfernen des Platins wurde eingeengt und so ein Hydro-kautschuk erhalten, der sich identisch erwies mit dem von Staudinger und Fritsch besprochenen Produkt. Er war also gegen Brom, konz. Salpetersäure und Kaliumpermanganat beständig, in Äther löslich, und nur etwas zäher als der bei hoher Temperatur hergestellte Hydro-kautschuk; das stimmt mit der Beobachtung überein, daß auch Kautschuk bei höherer Temperatur klebriger wird und seine elastischen Eigenschaften verliert. Der neue Hydro-kautschuk wurde zur Kontrolle analysiert.

0.1669 g Sbst.: 0.5221 g CO_2 , 0.2152 g H_2O .

$[C_{10}H_{20}]_x$. Ber. C 85.62, H 14.28. Gef. C 85.31, H 14.43.

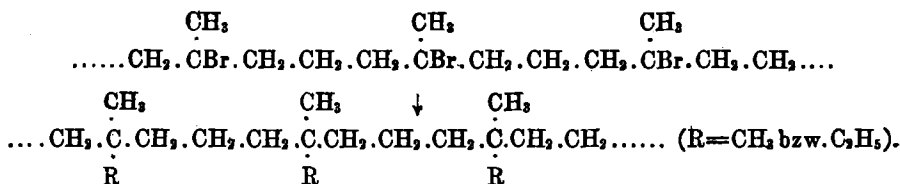
Wir prüften endlich noch die Möglichkeit, ob Hydro-kautschuk bei Gegenwart von fein verteiltem Platin besonders autoxydabel sei; wie wir von dem Paraffin-Kohlenwasserstoff erwarteten, ist dies aber nicht der Fall. Weder der in Lösung bei tiefer Temperatur dargestellte, noch der durch Hydrieren bei 270° gewonnene Hydro-kautschuk wird beim Schütteln mit Platin in Hexahydro-toluol-Lösung dehydriert, auch nicht bei Gegenwart von Luft-Sauerstoff. Eine Erklärung für die Beobachtung von Pummerer und Burkhard können wir bis jetzt noch nicht geben.

¹⁰⁾ B. 55, 3458 [1922].

¹¹⁾ Dies könnte man entsprechend der obigen Auffassung dadurch erklären, daß eine Aufteilung der Sekundärteilchen zu Primärteilchen stattfindet. Der gleiche Effekt wird wohl bei hoher Temperatur erreicht, so daß bei ca. 270° ohne Zusatz von Lösungsmitteln der Kautschuk reduziert werden kann. Vergl. auch die Bemerkung von Harries, B. 56, 1051 [1923], der diese Auflockerung von Sekundärteilchen durch mechanische Behandlung von Kautschuk erzielt.

¹²⁾ B. 56, 1051 [1923].

7. Schließlich gelang es uns auch, Hydro-kautschuk-Derivate bei gewöhnlicher Temperatur zu erhalten. Wie schon oben erwähnt, ist das aus Kautschuk bei Zimmertemperatur herstellbare Kautschuk-hydrobromid (ein Brom-hydrokautschuk) ebenfalls ein Kolloid. Die große Beweglichkeit des Halogens in diesen Hydrohalogeniden, die früher auffiel¹³⁾, ist dadurch zu erklären, daß das Halogen am tertiären Kohlenstoff gebunden ist. Durch Umsetzung mit Zinkmethyl und Zinkäthyl gelang es Hrn. W. Widmer, Methyl- und Äthyl-hydrokautschuk herzustellen, die folgendermaßen zu formulieren sind:



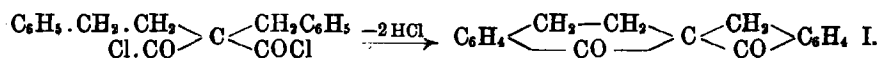
Diese Produkte verhalten sich ebenfalls wie hochmolekulare Paraffin-Kohlenwasserstoffe und sind nach ihren Eigenschaften, über die an anderer Stelle berichtet werden soll, als Homologe des Hydro-kautschuks anzusehen.

242. Hermann Leuchs und Friedrich Reinhart: Über die Darstellung von Spiranen mit fünf- bis siebengliedrigen Ringen. (Über Spirane, XI.)

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 11. Juni 1924.)

In ähnlicher Weise, wie aus dem Dibenzyl-malonylchlorid durch katalytische Abspaltung von 2 Mol. Chlorwasserstoff das Bis-1-hydrindon-2.2-spiran¹⁾ erhalten worden ist, haben wir nun aus homologen, zweifach substituierten Malonylchloriden derartige Ringdiketone dargestellt, worin ein Fünf- und ein Sechsring oder zwei Sechsringe spiranartig verknüpft sind. Für das erste Beispiel diente das β -Phenäthyl-benzyl-malonylchlorid als Ausgangskörper, der ziemlich leicht bei der Destillation mit Ferrichlorid in das 1-Hydrindon-1-tetralon-2.2-spiran, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (I), überging:



Bemerkenswert an seinem chemischen Verhalten ist, daß es sowohl von Phenylhydrazin wie von Hydroxylamin ganz unverändert gelassen wurde, unter den Bedingungen, wo Bis-hydrindon-spiran ein Di-phenylhydrazon²⁾ liefert und mit 1 Mol. Hydroxylamin zu einem Monoxim³⁾ oder mit 2 Mol. zu dem Körper $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2$ ³⁾ reagiert hatte. Doch zeigte das Spiran als Reaktion von β -Diketonen die leichte Aufspaltung mit alkohol. Natronlauge zu der Ketosäure, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_3$, in der das Carboxyl am Benzolkern haftet.

¹³⁾ vergl. Pummerer und Burkhard, B. 55, 3462 [1922].

¹⁾ B. 45, 189 [1912]. ²⁾ B. 45, 196 [1912]. ³⁾ B. 45, 197 [1912], 46, 2428 [1913].