

intensiv carminroter Farbe auf. Kocht man nun kurze Zeit, so geht die Farbe in rotbraun über, und es scheiden sich schon in der Wärme braune Kryställchen des gesuchten Eisenchlorid-Doppelsalzes aus, die man nach 1-stdg. Stehen bei gewöhnlicher Temperatur absaugt. Zur Reinigung krystallisiert man die mikroskopisch kleinen, rötlich-braunen Nadelchen aus eisenchloridhaltigem Eisessig um. Das Salz bildet so rotbraune, glänzende Nadelchen. Ausbeute an Rohprodukt 0.06 g, an reinem Salz 0.04 g.

Ein Eisenchlorid-Doppelsalz mit ganz denselben Eigenschaften entsteht auf gleichem Wege aus dem von Perkin und Robinson zur Verfügung gestellten Trimethyl-desoxybrasilon.

6.048 mg Sbst.: 0.955 mg Fe_2O_3 . — 5.947 mg Sbst.: 9.806 mg CO_2 , 1.926 mg H_2O .
 $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{Cl}_4\text{Fe}$. Ber. Fe 11.02, C 44.98, H 3.38. Gef. Fe 11.04, C 44.97, H 3.62.

Dieses Eisenchlorid-Doppelsalz erwies sich als völlig identisch mit einer uns von Perkin und Robinson freundlichst zur Verfügung gestellten Probe des von Engels, Perkin und Robinson⁹⁾ und von Crabtree und Robinson¹⁰⁾ dargestellten Eisenchlorid-Doppelsalzes des Trimethyl-isobrasileinchlorids. Beim Umkrystallisieren aus eisenchloridhaltigem Eisessig unter raschem Abkühlen der Lösungen scheiden sich in beiden Fällen mikroskopisch kleine, miteinander verwachsene Nadelchen aus, die in der Farbe und der Art der Ausbildung und Verwachsung unter dem Mikroskop das gleiche Bild liefern. Beide Salze lösen sich kaum in kaltem Alkohol; in der Wärme tritt grüne Fluoreszenz auf, die auf Zusatz von Benzol sofort verschwindet. In Wasser lösen sich beide Salze mit gelber Farbe und stark grüner Fluoreszenz; auf Zusatz von Natriumacetat-Lösung verschwindet in beiden Fällen die Fluoreszenz, um beim Ansäuern wieder zurückzukehren. Beim Versetzen mit starker Salpetersäure geben beide Salze intensiv rote Lösungen mit sehr starker grüner Fluoreszenz, die nach einiger Zeit verblassen. Schmilzt man die Substanzen auf einem Spatel, so tritt nach dem Abkühlen und Erstarren starke grüne Oberflächenfarbe auf.

Die Substanz von Perkin und Robinson färbt sich ab 180° dunkel und schmilzt unt. Zers. bei 209–210°; unser synthetisches Produkt wird ebenfalls bei 180° dunkel und schmilzt unt. Zers. bei 205–212°. Die Mischprobe zeigt den Schmp. 203–210° unt. Zers.

Bonn, Chemisches Institut der Universität, im August 1927.

381. Rudolf Pummerer und Hermann Miedel: Die Methoden zur Reindarstellung des Kautschuk-Kohlenwasserstoffs.

[3. Mitteilung¹⁾; aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 15. August 1927.)

Bei wissenschaftlichen Untersuchungen des Kautschuks besteht die nächstliegende und bisher von vielen Forschern zu wenig beachtete Aufgabe darin, den Kautschuk-Kohlenwasserstoff bzw. die verschiedenen, etwa vor-

⁹⁾ Journ. chem. Soc. London **93**, 1150 [1908].

¹⁰⁾ Journ. chem. Soc. London **113**, 872 [1918].

¹⁾ 1. Mitt.: Pummerer und Burkard, B. **55**, 3458 [1922]; 2. Mitt.: A. **438**, 284 [1924].

handenen Kohlenwasserstoffe in reinem Zustand aus dem rohen Naturprodukt zu isolieren. Es ist an der Zeit, die verschiedenen, zu diesem Zweck eingeschlagenen Wege zusammenfassend darzustellen und zu würdigen.

I. Aceton-Extraktion (nach Harries).

Die erste und für wissenschaftliche Zwecke lange Zeit einzige, gebräuchliche Methode ist die von Harries. Sie besteht in der Extraktion mit Aceton mit wiederholt zwischengeschaltetem Umfällen des Kautschuks aus benzolischer Lösung mit Alkohol oder Aceton. Der Effekt dieser Methode besteht in der Entfernung der Harze, allgemeiner: der sauerstoffhaltigen Verunreinigungen, die in Aceton löslich sind. Das Umfällen bewirkt an sich schon bis zu einem gewissen Grade eine Entfernung der sauerstoffhaltigen Produkte, die in den Mutterlaugen gelöst bleiben, dient aber in der Hauptsache dazu, die Oberfläche des Extraktionsgutes zu verändern. Die Begleitstoffe, die in Aceton bzw. den Fällungsgemischen unlöslich sind, werden durch diese Methode nicht entfernt. Es sind dies vornehmlich die Eiweißstoffe, daneben auch Zucker. Die Analysenzahlen des nach Harries gereinigten Kautschuks zeigen zwar gegenüber dem Rohkautschuk erheblich bessere Werte, aber noch nicht genau theoretisch stimmende. Außer dem mangelhaften Analysenwert deutet schon die Stickstoff-Probe das Vorhandensein erheblicher stickstoffhaltiger Verunreinigungen (Eiweiß) an.

II. Fraktionierte Fällung.

Ein weiterer Schritt auf dem Wege zum reinen Kohlenwasserstoff war die von Pummerer und Koch²⁾ beschriebene fraktionierte Fällung. Wenn man nach Harries vorgereinigten Rohkautschuk in Benzol löst und bis zur beginnenden Trübung mit Alkohol-Benzol-Gemisch versetzt, so erhält man eine „Vorfällung“, die 30–40% der Kautschuk-Menge mit der Hauptmasse der unlöslichen Verunreinigungen enthält. Die überstehende Lösung („Hauptlösung“) liefert nach dem Ausfällen ein Ausgangsmaterial, dessen Reinheitsgrad für viele wissenschaftliche Zwecke ausreichend ist; die Analysenwerte entsprechen den theoretischen. Die Analyse ist jedoch kein genügendes Kriterium für vollkommene Reinheit, denn die Hexahydro-toluol-Lösung ist noch trübe und die Stickstoff-Probe positiv.

Für die Zwecke der Hydrierung und Gewinnung eines krystallisierten Kautschuks erschien uns die weitere Reinigung bis zur negativen Stickstoff-Probe und — ursprünglich — bis zur klaren Äther-Lösung nötig. Wir suchten, sie durch systematische Durchführung der fraktionierten Fällung zu vervollkommen. Das Schema, nach dem wir, ausgehend von der „Hauptlösung“ arbeiteten, ist folgendes: 1. Versetzen der Lösung mit dem Fällungsmittel bis zur beginnenden Trübung. Hierbei trennt sich im Laufe von mehreren Stunden das Gemisch in zwei Schichten, eine untere, konzentriertere Lösung und eine obere, verdünntere. 2. Ausfällen der beiden Lösungen durch Überschuß von Fällungsmittel. Man erhält von jeder Lösung Fällung und Mutterlauge.

Die Fällungen werden erneut nach diesem Schema behandelt. Es wird durch dieses Verfahren zweierlei erreicht: Bei der ersten Operation werden

²⁾ A. 488, 295 [1924].

die unlöslichen Verunreinigungen in der unteren Schicht angereichert, bei der Fällung bleiben die sauerstoff-haltigen Produkte in der Mutterlauge.

Nach diesem Schema wurde eine Reihe von Fraktionierungen ausgeführt und dabei Lösungs- und Fällungsmittel, Konzentration und Temperatur variiert. Als Lösungsmittel dienten Benzol, Hexahydro-toluol, Petroläther und Äther; als Fällungsmittel Alkohol (gewöhnlich der milderen Wirkung wegen mit dem entsprechenden Lösungsmittel verdünnt) oder Aceton. Meistens wurde anfangs Benzol verwendet, in den späteren Stadien der Fraktionierung Petroläther. Bei der fraktionierten Fällung treten meist starke Übersättigungs-Erscheinungen auf, am meisten bei Anwendung von Benzol, so daß durch geringfügige Vermehrung des Fällungsmittels manchmal fast der ganze Kautschuk ausfällt. Bei Petroläther als Lösungs- und Aceton als Fällungsmittel läßt sich die Menge der Fällung am besten regulieren. Als Fällungsmittel ist Aceton wegen der milderen Wirkung dem Alkohol vorzuziehen; eine Fällung mit Aceton ersetzt zugleich die Extraktion, da die sauerstoff-haltigen Verunreinigungen in Aceton löslich sind. Die Fraktionierungen wurden an verschiedenen crêpe- und smoked-Rohkautschuk-Sorten durchgeführt. Dabei wurden bis zu 8 Fraktionen erhalten.

Den vollen Erfolg, den wir erhofft hatten, brachte diese Methode allerdings nicht. Man gelangt zwar zu Produkten von weiter erhöhtem Reinheitsgrad, die auch in Hexahydro-toluol und zum Teil auch in Äther klar löslich sind, aber die sichere und präparativ brauchbare Entfernung der Stickstoffverbindungen ist nicht gelungen, wenn sich auch in einzelnen Fraktionen kein Stickstoff mehr nachweisen ließ. Man erreicht nicht, wie bei echt gelösten Stoffen, durch Wiederholung der Operation des Umfällens eine sichere Entfernung der in geringer Menge vorhandenen Verunreinigungen, sondern es schleppen sich Stickstoffverbindungen, wahrscheinlich in kolloidaler Lösung, bis in die letzten Fraktionen mit. Man kann diesen Schwierigkeiten bei den schwankenden kolloidchemischen Eigenschaften des Ausgangsmaterials nur schwer begegnen. Die Verhältnisse liegen gleich ungünstig, ob man gebrochenes, d. h. schon auf der Walze behandeltes, Material, smoked oder crêpe, oder ungebrochenes, wie koagulierten Roh-Latex, anwendet. Die in diesem Abschnitt skizzierten Methoden werden aber vielleicht bei der Fraktionierung von Reinkautschuk gute Dienste leisten können.

III. Alkali-Reinigung.

In der Arbeit von Pummerer und Koch wurde mit der fraktionierten Fällung ein anderes Verfahren kombiniert, nämlich die Behandlung der gereinigten Hauptfraktion mit methylalkoholischem Kali, über dessen Lösung die Kautschuk-Petroläther-Lösung gebracht und einige Tage gelinde am Wasserbade erwärmt wurde³⁾. Hierdurch, wie durch kaltes Schütteln der Kautschuk-Lösung mit methylalkoholischem Kali — dies versuchten wir, um den Kautschuk möglichst zu schonen — lassen sich auch die letzten Reste stickstoff-haltiger und saurer Substanz entfernen; aber das nun folgende restlose Wegschaffen des Alkalis aus der Petroläther-Lösung bzw. Emulsion, sowie der Materialverlust beim ganzen Arbeitsgang lassen auch dieses Verfahren nur für relativ kleine Mengen als praktisch brauchbar erscheinen. Gemeinsam mit H. Pahl wurde daher ein Verfahren ausgearbeitet, dessen

³⁾ A. 438, 296 [1924].

Prinzip dem obigen verwandt ist, aber die Reihenfolge der Operationen umkehrt: man geht von konserviertem Roh-Latex aus, nimmt die Eiweiß-Entfernung durch Alkalireinigung in der wäßrigen Suspension vor und läßt erst dann die Fraktionierung folgen (siehe die auf S. 2152 folgende Mitteilung).

IV. Fraktioniertes Lösen von Rohkautschuk.

Es ist kein sicherer Weg gefunden worden, die stickstoff-haltigen Verunreinigungen einer Rohkautschuk-Lösung durch organische Fällungsmittel (II) abzuscheiden. Dagegen führt der umgekehrte Weg zum Ziel: das fraktionierte Lösen von Rohkautschuk. Schon C. O. Weber wollte bei Lösungsversuchen am Kautschuk zwei Phasen beobachtet haben⁴⁾. Genauer hat Caspari⁵⁾ die Erscheinungen in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht und konstatiert, daß in einer anscheinend klaren Lösung, wie man sie z. B. in Benzol erhält, doch noch etwas Ungelöstes suspendiert ist. Das wochenlange Absitzenlassen dieses ungelösten Anteils in der Benzol-Lösung geht der Harriesschen Reinigung (I) voran und ist nach Harries sehr wesentlich. Die ungelöste Substanz hielt Caspari für einen kautschuk-ähnlichen Körper und folgerte daraus, daß der Kautschuk kein einheitliches Gebilde ist. In Benzol ist dieser Anteil durchsichtig und schwer erkennbar, in Petroläther setzt er sich als deutliche Trübung ab. Spence und Stevens⁶⁾ wendeten gegen diese Auffassung von Caspari ein, daß es sich nur um Verzögerung der Lösungs-Geschwindigkeit handle, und daß die schwer lösliche Substanz bis auf das Eiweiß allmählich auch in Lösung gehe.

Vor drei Jahren haben Pummerer und Koch⁷⁾ auf die Notwendigkeit hingewiesen, den Kautschuk durch Fraktionierung darauf zu untersuchen, ob er einigermaßen einheitlich oder ein Gemisch von homologen und assoziierten Polyprenen verschiedener Konstitution ist. Sie fanden auch bereits, daß „analysenreiner“ Kautschuk sich noch durch seine Löslichkeiten sehr unterscheiden kann. Der „Klarlöslichkeit“ in Benzol folgt bei weiterer „Reinigung“ die in Hexahydro-toluol und weiter in Äther. Auf sauerstoffhaltige Verunreinigungen konnten diese Unterschiede wegen der immer stimmenden Analysenzahlen nicht zurückgeführt werden. Deshalb ist auch der Begriff „Reinigung“ für die Abtrennung unlöslicher Kohlenwasserstoffe aus der Kautschuk-Hauptmasse nicht mehr angebracht, wenn sie ein gleichberechtigter Bestandteil des Kautschuks sind. Analysenzahlen genügen nicht mehr zur Charakterisierung eines reinen Kautschuk-Präparats.

Feuchter⁸⁾ hat neuerdings ebenfalls die Fraktionierung des Kautschuks studiert und hat Casparis Untersuchungen nachgearbeitet. Er bestätigt die Tatsache, daß ein schwerlöslicher Anteil des Kautschuks bei der Behandlung mit den verschiedensten Lösungsmitteln — vor allem mit Äther und Petroläther — zurückbleibt. Den löslichen Hauptanteil, den Feuchter „Diffusions-Kautschuk“ nennt, hat er in ca. 78—82% isoliert und die wichtigsten Kautschuk-Eigenschaften an ihm nachgewiesen. Den unlöslichen Rest, der die ganzen Verunreinigungen des Kautschuks, Eiweiß, Zucker usw. enthält, nennt Feuchter „Gel-Skelett“ und hält ihn für unwesentlich. Über seine chemische Natur kann wegen seiner Unreinheit nichts ausgesagt werden.

⁴⁾ B. 33, 779 [1900].

⁵⁾ Journ. Soc. chem. Ind. 32, 1041 [1913].

⁶⁾ Journ. Soc. chem. Ind. 38, 192 [1919].

⁷⁾ A. 438, 294, 297 [1924].

⁸⁾ Kolloidchem. Beih. 20, 434 [1925].

Diese läßt es möglich erscheinen, daß nur die Fremdstoffe des Kautschuks mit daran adsorbiertem Kautschuk vorliegen.

Bei Anwendung von Äther oder Petroläther nach der von Feuchter angewandten Methode ist es unter bestimmten Vorsichtsmaßregeln möglich, den „Diffusions-Kautschuk“ frei von Stickstoff zu gewinnen, allerdings nicht, wie Feuchter angibt, bei „smoked sheet“. Denn hier zerfällt das „Gel-Skelett“ und verteilt sich fein in der Lösung, so daß schlecht vom Ungelösten dekantiert werden kann und ähnliche Schwierigkeiten wie beim fraktionierten Fällen entstehen. Viel besser liegen die Verhältnisse bei „crêpe-Kautschuk“, am günstigsten bei koaguliertem Roh-Latex, der überhaupt nie auf der Walze war. Selbst die smoked- und crêpe-Sorten machen ja auf der Plantage eine kürzere oder längere Walzen-Behandlung durch, die das Gefüge der Latex-Teilchen zum Teil zerrißt und die Abtrennung des unlöslichen Anteils — wahrscheinlich der festen „Hüllsubstanz“ der Latex-Tröpfchen von Freundlich und Hauser⁹⁾ — erschwert. Man dialysiert am besten konservierten Roh-Latex zur Befreiung von wasser-löslichen Verbindungen, Salzen, Kohlehydraten usw., koaguliert und entfernt durch Aceton-Extraktion im Soxhlet das Wasser und die harz-artigen Beimengungen. Dieser Kautschuk liefert, nach dem Trocknen feingeschnitten und in Äther gebracht, eine Lösung von völlig stickstoff-freiem „Diffusions-Kautschuk“, die beim Fällen mit Aceton leicht von etwaigen Oxydationsprodukten zu befreien ist und analysenreinen, äther-löslichen Kautschuk fallen läßt. So läßt sich der äther-lösliche Kautschuk-Anteil in reiner Form gewinnen. Der äther-unlösliche Anteil, dessen Kautschuk-Natur umstritten ist, jedoch nicht, da er alle Verunreinigungen des Kautschuks, vor allem das Eiweiß, angereichert enthält und zu $\frac{1}{3}$ seines Gewichts aus Fremdstoffen bestehen kann. Diesem unlöslichen, für die Kautschuk-Chemie wegen der Aggregationsfrage nach unserer Meinung sehr wichtigen Kautschuk-Bestandteil konnten wir durch die Alkali-Reinigung von Roh-Latex näher kommen (s. oben III und die folgende Mitteilung).

382. Rudolf Pummerer und Hans Pahl: Über die Darstellung von Reinkautschuk aus Latex mittels Alkalis und seine Zerlegung in Sol- und Gel-Kautschuk.

[4. Mitteilung; aus d. Chem. Laborat. d. Universitäten Erlangen u. Greifswald.]
(Eingegangen am 15. August 1927.)

I. Die Alkali-Reinigung.

Allgemeines. Das Bedürfnis, den Gesamtkautschuk möglichst ohne Verluste frei von Verunreinigungen zu bekommen, und der Mißerfolg unserer Bemühungen, mit Lösungsmitteln das Eiweiß vollkommen abzuscheiden, führte uns zur Verwendung des Alkalis¹⁾. Es mußte auf diese Weise gelingen, wenn auch nicht aus technischem Rohkautschuk, so doch aus der Latex-Suspension das Eiweiß abzubauen, das mutmaßlich nur an der Außenhülle

⁹⁾ Zsigmondy-Festschrift, Kolloid-Ztschr. **36**, Erg.-Bd. 15 ff. [1925].

¹⁾ Ein orientierender Versuch mit Latex und heißer Natronlauge ist bereits von A. Koch angestellt und in seiner Dissertat. (Greifswald 1924, ungedruckt) beschrieben worden. Vergl. ferner meinen Düsseldorfer Vortrag, Ref. Ztschr. angew. Chem. **39**, 1181 [1926].