

## Übersicht der Ergebnisse von Versuch 5.

Es kamen 20 g Totalkautschuk zum Ansatz, die, auf das Kohlenstoff-  
skelett umgerechnet, 17.65 g = 100% ergeben.

	Ausäthern der Lävulin- säure nach Wasserdampf- Destillation im Vakuum			Dasselbe nach Wasser- dampf-Destillation unter gewöhnl. Druck			Fällung der Lävulinsäure nach vorheriger Wasser- dampf-Destillat unter gewöhnl. Druck		
	Menge g	C-Wert g	% C	Menge g	C-Wert g	% C	Menge g	C-Wert g	% C
Peroxyd . . .	6.675	3.040	17.23	6.675	3.040	17.23	6.675	3.040	17.23
Ameisensäure	0.806	0.211	1.19	0.864	0.225	1.28	0.864	0.225	1.28
Kohlensäure	0.584	0.160	0.91	0.584	0.160	0.91	0.584	0.160	0.91
Lävulin- aldehyd ..	4.189	2.520	14.28	4.189	2.520	14.28	4.189	2.520	14.28
Essigsäure ..	2.632	1.052	5.96	3.462	1.385	7.85	4.43	1.775	10.05
Lävulinsäure	20.542	10.630	60.23*)	18.822	9.736	55.34*)	16.732	8.650	49.20
Bernstein- säure . . . .	0.218	0.087	0.50	nicht bestimmt			nicht bestimmt		

\*) Die Lävulinsäure wurde hier nur durch Titration bestimmt, die Fällungs-Methode kam erst später zur Ausarbeitung.

## 121. Rudolf Pummerer und Hermann Stärk: Über das Ver- halten des Kautschuks gegen Chlorjod und gegen Dirhodan (XIV. Mitteil. über Kautschuk).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]  
(Eingegangen am 4. Februar 1931.)

### I. Die Jodzahl-Bestimmung des Kautschuks.

Die Untersuchung der Carotinoide hat uns gezeigt, daß ein großer Überschuß von Chlorjod verwendet werden muß, wenn man konjugierte Systeme von Doppelbindungen voll erfassen will<sup>1)</sup>. Wenn man bei Isopren z. B. 150% der berechneten Menge Chlorjod anwendet, so bleibt die Reaktion nach 1 Tag, wie auch nach einer Woche, bei 1.77 bzw. 1.80 Doppelbindungen stehen. Man muß 200% Chlorjod anwenden, um die richtige Zahl von 2 Doppelbindungen zu erhalten. Ein noch größerer Überschuß an Chlorjod ändert dann das Ergebnis nicht weiter. Solche Isopren-Systeme, die an jedem Kohlenstoffatom der Kette bereits durch Addition ein Halogenatom aufgenommen haben, sind dann offenbar gegen Substitution durch Chlorjod beständig.

Die oft erörterte Frage, ob im Kautschuk als endständige Gruppe ein Paar konjugierter Doppelbindungen, also ein richtiges Isopren-System, vorhanden ist, ist von R. Pummerer und F. Mann<sup>2)</sup> auch mittels Chlorjods geprüft worden. Damals lagen aber die Resultate am Isopren noch nicht

<sup>1)</sup> R. Pummerer, L. Rebmann u. W. Reindel, B. 62, 1411 [1929].

<sup>2)</sup> B. 62, 2636 [1929]. Die Methode ist zuerst von Fisher u. Gray, Ind. engin. Chem. 18, 414 [1926], auf Kautschuk angewendet worden.

vor. Deswegen war es nötig, die Titration des Kautschuks mit großen Überschüssen von Chlorjod nochmals aufzunehmen. Dabei hat sich gezeigt, daß man nur bei Anwendung von 110–120% Chlorjod (100% = 1 Mol. Chlorjod auf eine  $C_5H_8$ -Gruppe), also bei einem Überschuß von 10–20% Chlorjod, einwandfreie Resultate erhält. Innerhalb dieses Bereiches ändert sich das Resultat der Titration nicht. Auch tritt dann nur ganz wenig (manchmal gar keine) Säure bei der Titration auf, die man vernachlässigen kann. Nimmt man hingegen größere Überschüsse von Chlorjod, so treten wesentlich höhere Jod-Zahlen und Säure-Werte auf, die offenkundig auf Substitution hindeuten. So wurden bei Anwendung von 200% Chlorjod Werte von 147% erhalten. Die gleiche Erscheinung tritt bei Guttapercha auf. Die früheren Titrationen des Kautschuks sind zufällig in dem günstigsten Bereich des Chlorjod-Überschusses durchgeführt worden, so daß die angegebenen Zahlen für Sol-Kautschuk kaum wesentliche Korrekturen erfahren. Wir haben jetzt 6 Fraktionen von Sol-Kautschuk aus Crepe, der kalt mit Aceton extrahiert und dann mit Äther kalt fraktioniert gelöst worden ist, der Titration mit Chlorjod unterworfen und dabei wie für Sol-Kautschuk aus alkali-gereinigtem Latex Werte gefunden, die sehr genau um 100 liegen (Fraktion I: 100.1; II: 100.3; III: 99.9; IV: 99.6; V: 100.0; VI: 99.9). Es läßt sich bei den verschiedenen Fraktionen also keinerlei Unterschied des Titers feststellen.

Für Gel-Kautschuk haben wir jetzt die Werte 99.1, 99.3 und 99.1 gefunden. Pummerer und Mann bemerkten schon, daß die damals von ihnen gefundenen höheren Jod-Zahlen von 108–110% von einer Halogenwasserstoff-Entwicklung bereits in der Chloroform-Lösung begleitet sind. Wenn man diesen Halogenwasserstoff als verursacht durch Substitution abzog, erhielt man für Gel-Kautschuk ebenfalls Werte, die bei 100% lagen. Es hat sich jetzt herausgestellt, daß man diese Werte unmittelbar erhalten kann, wenn man keinen größeren Überschuß als 20% Chlorjod anwendet. Ein grundsätzlicher Unterschied von Sol- und Gel-Kautschuk in bezug auf die Leichtigkeit der Substitution durch Chlorjod scheint nicht zu bestehen<sup>2)</sup>.

Die Methodik der Chlorjod-Bestimmung ist jetzt insofern etwas abgeändert worden, als wir zwar die Kautschuk-Lösung nach wie vor in Chloroform unter Stickstoff bereiten, die Chlorjod-Lösung dagegen in Tetrachlorkohlenstoff ansetzen, worin sie haltbarer ist. Dabei entsteht auch weniger Säure als in Chloroform. An sich wäre es ganz erwünscht, auch beim Kautschuk Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel zu verwenden, doch fällt dann das Chlorjod-Additionsprodukt des Kautschuks zum Teil aus, wodurch das gleichmäßige Durchreagieren erschwert wird. Die Fehlergrenze der Methode bei der Einzelbestimmung liegt bei  $\pm 0.3\%$ .

Nach den Ergebnissen der Jodzahl-Bestimmung des Isoprens müßte man, um eine endständige Isopren-Gruppe als konjugiertes System im Kautschuk nachzuweisen, einen sehr großen Überschuß von Chlorjod (etwa 200% im ganzen) verwenden. Ein solcher Überschuß wird aber vom Kohlenstoffskelett des Kautschuks nicht ohne Substitution ertragen. Man kann also mittels Chlorjods schon aus diesem Grunde das Vorhandensein einer Isopren-Gruppe nicht nachweisen. Hier ist also die optische Methode (Ultraviolett-Absorption) unbedingt überlegen.

<sup>2)</sup> A. Gorgas, *Kautschuk* 4, 253 [1928] und B. 63, 2701 [1930], verwendet Bromjod und kommt zu etwas anderen Ergebnissen; doch tritt dort immer ein Mehrverbrauch von Halogen ein, wenn man länger als vorgeschrieben wirken läßt.

Erfahrungen bei unverzweigten Ketten (Hentriakonten und Cyclohexen) haben uns gezeigt, daß dort ein Überschuß von Chlorjod nichts schadet; z. B. verbrauchten 0.1823 g Cyclohexen bei 50% Überschuß an Chlorjod und einer Reaktionszeit von 3 $\frac{1}{2}$  Stdn. 99.6% d. Th. an Chlorjod. Säure tritt nicht auf. Dagegen verhält sich Limonen dem Kautschuk ähnlich. F. Mann hatte den Chlorjod-Verbrauch entsprechend 2.0 | gefunden, W. Reindel dagegen entsprechend 2.2 |. Der Grund der Differenz liegt auch hier in der Verschiedenheit des verwendeten Überschusses an Reagen. Wir haben jetzt bei 15–20% Überschuß 99% des theoretischen Jodverbrauchs für 2 | gefunden, während mit 50% Überschuß 104% d. Th. gefunden werden. Trimethyl-äthylen verhält sich ähnlich wie Limonen.

Nach diesen Erfahrungen nimmt es Wunder, daß die Polyen-Kette der Carotinoide so widerstandsfähig gegen große Chlorjod-Überschüsse ist, was offenbar mit der hier besonders starken Beladung der Hauptkette mit Halogen zusammenhängt. Beim Carotin ist ja allerdings — wohl infolge der hydro-aromatischen Endgruppen — ein Mehrverbrauch entsprechend etwa 0.3 | von uns festgestellt worden.

Zur Beurteilung der Frage, ob die aus Kautschuk mit großem Chlorjod-Überschuß entstehende Halogenwasserstoffsäure durch direkte Substitution entsteht, oder ob auch Halogenwasserstoff unter Rückbildung einer Doppelbindung abgespalten werden kann, die dann neuerdings Chlorjod verbraucht, haben wir Vinylbromid der Chlorjod-Addition unterworfen. Es reagiert wesentlich langsamer als ein gewöhnliches Olefin, doch ließ sich schließlich unter Anwendung von 180% Chlorjod völlige Absättigung nach 50 Stdn. nachweisen. Das *symm.* Dichlor-äthylen trat dagegen überhaupt nicht in Reaktion.

Titrationen verschiedener Kautschuke in CHCl<sub>3</sub> mit Chlorjod  
(gelöst in CCl<sub>4</sub>).

Kautschuk-Art	ClJ- Überschuß in % bezog. auf [C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> ] <sub>n</sub>	Reakt.-Zeit in Stunden	ClJ-Zahl in % der Theorie	ClJ-Zahl korr. nach Säure- Abzug (auf Substitution gerechn.)
Alkali-gereinigt. Latex	5	120	96.6	93.3
Sol-Kautschuk, Frakt. II ...	20	5	99.9	98.0
	33	5	101.4	95.5
	20	6	100.2	98.3
Frakt. VII .....	20	18	99.3	96.9
Gel-Kautschuk .....	20	18	99.1	97.1
	20	5	99.1	96.3
Totalkautschuk .....	20	48	100.1	98.1
	20	50	99.8	97.8
Crepe-Kautschuk, kalt aceton- und äther-extrahiert.				
Sol-Kautschuk Frakt. I .....	20	5	100.1	98.0
Frakt. II .....	20	5	100.3	98.3
Frakt. III .....	20	6	99.9	97.9
Frakt. IV .....	20	6	99.6	97.6
Frakt. V .....	20	6	100.0	97.6
Frakt. VI .....	20	6	99.9	97.5
Roh Smoked Sheets .....	20	6	95.9	91.3

Die Titrationsen wurden so durchgeführt, daß jeweils etwa 0.1 g Kautschuk unter gereinigtem Stickstoff in 50 ccm Chloroform gelöst wurden. Zu dieser Lösung wurde eine etwa  $\frac{1}{5}$ -n. CIJ-Lösung gegeben, deren Titer mit einer  $n_{/20}$ -Thiosulfat-Lösung vorher bestimmt war. Umgerechnet auf  $n_{/20}$ -Lösung, verbraucht nun 0.1 g Kautschuk theoretisch 58.8 ccm CIJ-Lösung, wozu noch der gewünschte Überschuß kam.

Reihenversuche von CIJ-Kautschuk-Titrationsen in Abhängigkeit vom Chlorjod-Überschuß.

Kautschuk-Art	CIJ-Überschuß in %, bezog. auf $[C_5H_8]_n$	Reakt.-Zeit in Stunden	CIJ-Zahl in % der Theorie	CIJ-Zahl korr. nach Säure-Abzug (auf Substitution gerechn.)
Alkali-gereinigt. Latex Sol-Kautschuk, Frakt. II	2	6	92.8	89.6
	2	23	93.9	90.6
	5	6	95.3	92.4
	5	15	95.6	—
	10	6	99.3	95.7
	10	23	99.5	95.2
	12	7	99.6	96.4
	15	23	100.2	94.8
	20	4	99.9	95.9
	20	5	100.1	95.4
	20	5	100.0	93.2*)
	20	24	100.4	95.7
	25	23	101.3	93.2
	33	4	102.0	92.2
	33	5	101.8	93.6
40	5	102.9	92.6*)	
40	24	104.5	87.4	
52	5	105.3	96.4	
52	24	107.2	86.8	
Ein gleiches Präparat, nur $\frac{1}{2}$ Jahr älter	10	29	98.6	keine Säure!
	10	48	99.3	98.5
	12	52	99.3	98.3
	20	4	99.3	keine Säure!
Crepe Sol-Kautschuk Frakt. II	214	24	148.8	92.8*)
	190	22	142.3	96.7
Guttapercha	85	6	113.6	79.6*)
	85	50	117.6	70.7

\*) Die durch \*) hervorgehobenen Werte zeigen deutlich, besonders im Vergleich mit den säure-freien Werten, daß die unkorrigierten Jod-Zahlen die maßgebenden sind. Die Säure entsteht sicher z. T. auch durch Cyclisierung, wie z. B. der Wert von 70.7 bei Guttapercha zeigt, der schon nach dem Extinktionskoeffizienten unmöglich ist.

Bei diesen Versuchen zeichnet sich die CIJ-Zahl durch eine deutliche Konstanz ab, die bei einem Überschuß von etwa 10–20% CIJ besteht. In diesem Bereich ist der Wert auch weitgehend unabhängig von der Reaktionszeit und der Verdünnung, während in höherem Bereich, von etwa 40% CIJ-

Überschuß an, die Substitution ständig weiter geht und so keinen brauchbaren Grenzwert erreichen läßt.

#### Vinylbromid.

An der Doppelbindung dihalogen-substituierte Äthylene, wie Dichlor-äthylen, lagern kein ClJ an, während monohalogen-substituierte nur langsam anlagern, z. B. Vinylbromid:

ClJ-Überschuß in %	Reakt.-Zeit in Stunden	ClJ-Zahl	ClJ-Zahl, korr. nach Säure-Abzug
80	5	77.7	75.8
80	28	97.7	94.1
80	50	99.9	96.3
Limonen.			
15	25	98.9	96.8
20	3	98.8	97.3
50	7	104.0	94.4
50	24	104.2	95.4

#### II. Die Anlagerung von Dirhodan an Kautschuk.

Es erschien aussichtsvoll, die von H. P. Kaufmann<sup>3)</sup> ausgearbeitete rhodanometrische Titration von Doppelbindungen auch auf den Kautschuk anzuwenden, um zu sehen, ob etwa besonders reaktionsfähige Doppelbindungen rascher als andere in Reaktion treten. Für die vollständige Erfassung einer etwa endständigen Isopren-Gruppe kommt allerdings Rhodan auch nicht in Frage, da Isopren selbst nur ein Dirhodanid der Formel  $C_5H_8(SCN)_2$  gibt<sup>4)</sup>, sich also gegenüber Rhodan ähnlich wie gegenüber Benzopersäure<sup>5)</sup> nur mit einer Doppelbindung betätigt. Aber auch abgesehen davon, haben wir in der Verwendung von Rhodan statt Chlorjod keinerlei Vorteile, sondern nur Nachteile gefunden, die zum Teil im Gallertigwerden der Lösung — ähnlich wie bei einer Kaltvulkanisation mit Schwefelchlorür in Lösung<sup>6)</sup> — begründet sind. Dadurch wird die Entnahme von Proben und die präparative Aufarbeitung des Rhodanids im geeigneten Zeitpunkt sehr erschwert. Es existiert nämlich nur ein relativ kurzes Zeit-Intervall, in dem ein konstanter Rhodanverbrauch bestehen bleibt, dann beginnt — entweder durch das Kautschukrhodanid oder durch Spuren abgespaltener Rhodanwasserstoffsäure veranlaßt — eine allmähliche Zersetzung des überschüssigen Rhodans.

Immerhin konnten wir in einer Reihe von Versuchsreihen, wo jeder Versuch 5—10 Min. nach dem Vorhergehenden aufgearbeitet wurde, bei dem Zeit-Intervall, wo Konstanz herrschte, einen Verbrauch von Rhodan feststellen, der der Anlagerung von 1 Mol. Dirhodan pro  $C_5H_8$  entsprach. Die Werte liegen bei 96—100% der theoretischen

<sup>3)</sup> H. P. Kaufmann u. P. Gärtner, B. 57, 928 [1924].

<sup>4)</sup> H. A. Bruson u. W. Calvert Journ. Amer. chem. Soc. 50, 1735 [1928].

<sup>5)</sup> R. Pummerer u. W. Reindel, B. 62, 1415 [1929].

<sup>6)</sup> M. J. e Blanc u. M. Kröger, haben sich im Dtsch. Reichs-Pat. 408 306, Kl. 39 b (C. 1925, I 2596) ein Verfahren zur Kaltvulkanisation mit Schwefelrhodanür, Schwefelrhodanid und Rhodan schützen lassen.

Rhodan-Zahl sowohl bei Sol- wie bei Gel-Kautschuk und heben sich bei graphischer Darstellung als ein horizontales Stück der Kurve heraus, wenn man die Zeit als Abszisse, die Prozente der Theorie an addiertem Rhodan als Ordinate aufträgt. Die Konstanz läßt sich nur bei einer Arbeits-Temperatur von 0° fassen und dauert nur 10—25 Min., dann beginnt die Zersetzung freien Rhodans. Der Anstieg bis zur Konstanz dauert in trockenem Tetrachlorkohlenstoff (unter Kohlendioxyd) 30—60 Min., in Chloroform 1—2 Tage. Deshalb wurde immer in Tetrachlorkohlenstoff gearbeitet.

Die präparative Isolierung des analysen-reinen Kautschukrhodanids gelingt auch bei richtiger Unterbrechung nicht immer, so daß wir keine unbedingt zuverlässige Vorschrift geben können. Schwefel- und Stickstoffgehalt liegen zwar meist in der Nähe der erwarteten Werte, doch kommt bei der Aufarbeitung leicht Sauerstoff herein. Überschüssiges, beigemengtes polymeres Rhodan kann durch Extraktion mit warmem Aceton im Soxhlet-Apparat entzogen werden. Bei solchen Präparaten haben wir gute Analysen erhalten.

#### Herstellung des Kautschukrhodanids und praktische Durchführung der Rhodan-Titration.

Zu einer 1-proz. Kautschuk-Lösung in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff wird eine  $n/1$ - oder  $n/2$ -Dirhodanlösung mit einem Überschuß von etwa 50—100% gegeben und bei 0° und unter Licht- und Sauerstoff-Ausschluß zur Reaktion gebracht. Nach Beendigung der Reaktion, die sich durch schwache Trübung des Reaktionsgemisches und durch eintretende Synäresis kennzeichnet, wird das Reaktionsprodukt nach gründlichem Waschen mit Äther im Vakuum vom Lösungsmittel befreit.

0.1293 g Sbst.: 0.2133 g CO<sub>2</sub>, 0.5236 g H<sub>2</sub>O. — 0.1163 g Sbst.: 15.2 ccm N (15°, 744 mm). — 0.1062 g Sbst.: 0.2720 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>(SCN)<sub>2</sub>. Ber. C 45.61, H 4.36, N 15.20, S 34.83.

Gef. C 44.99, H 4.53, N 15.26, S 35.18.

Ein anderes Produkt, das nach seiner Herstellung zu hohen S- und N-Gehalt aufwies, zeigte nach der Aceton-Extraktion folgende Werte:

0.1092 g Sbst.: 14.7 ccm N (18°, 746 mm). — 0.1147 g Sbst.: 0.2773 g BaSO<sub>4</sub>.

Gef. N 15.51, S 33.20.

Bei der Titration von Kautschuk mit freiem Rhodan wurden einzelne Proben unter genau denselben Bedingungen angesetzt und nach verschiedenen Zeitabständen das verbliebene freie Rhodan der einzelnen Proben zurücktitriert und nach dem Verbrauch die Titer errechnet.

So ergab z. B. ein Sol-Kautschuk III. Frakt. aus alkali-gereinigtem Latex folgende Werte: Nach 55, 65, 70, 75, 86, 92 Min. war der Rhodan-Verbrauch 86.9, 98.0, 98.1, 98.4, 99.6, 103.3% d. Th.; daraus ist zu ersehen, daß von 65—75 Min. leidliche Konstanz erreicht war.

Die Einzelheiten der Ergebnisse sind aus der Dissertation von H. Stärk (Erlangen 1930) zu entnehmen.

Die Arbeit wurde mit Unterstützung der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft durchgeführt, wofür auch hier aufrichtig gedankt sei.