

Auch das Azin des *m*-Nitro-benzaldehyds scheidet sich schon in der Wärme sofort ab; Ausbeute quantitativ. Aus Eisessig umkrystallisiert, sintert es bei 192° und schmilzt bei 193–194°.

0.1206 g Subst.: 20.1 ccm N (20.2°, 762.4 mm).
 $C_{14}H_{10}O_4N_4$. Ber. N 18.79. Gef. N 19.00.

β -Methoxy-naphthylaldehyd-Azin¹⁸⁾ scheidet sich schon in der Wärme in reiner Form aus: Schön gelbe Nadeln, die in Alkohol so gut wie unlöslich, in heißem Eisessig und Toluol schwer löslich sind. Schmp. 265–266° unt. Zers. (sintert einige Grade vorher).

0.1372 g Subst.: 8.8 ccm N (17.5°, 749 mm).
 $C_{24}H_{20}O_2N_2$. Ber. N 7.61. Gef. N 7.28.

Furfurol wurde in alkohol. Lösung mit der berechneten Menge Hydrazin-Hydrochlorid auf dem Wasserbade erhitzt. Allmählich schied sich in der Hitze ein dunkles Pulver aus, das stickstoff-haltig war und sich nicht umkrystallisieren ließ.

0.1369 g Subst.: 8.2 ccm N (16.5°, 762 mm). — 0.1204 g Subst.: 7.8 ccm N (18.4°, 765 mm).

Gef. N 6.95, 7.49.

Als 5 g Chloral-Hydrat, in etwa 20 ccm Wasser gelöst, mit 3 g Hydrazin-Hydrochlorid auf dem Wasserbade erwärmt wurden, setzte bei ungefähr 80° eine stürmische Reaktion ein, und das abgeschiedene Pulver schoß aus dem Kölbchen heraus. Der Versuch wurde dann mit den gleichen Mengen, aber bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt. Nach kurzer Zeit färbte sich das Gemisch bräunlich, und beim Stehen über Nacht schied sich ein braunrotes Pulver aus. Es ist stickstoff-haltig, löst sich nicht in den üblichen organischen Lösungsmitteln, färbt sich oberhalb 200° und ist auch bei 285° nicht geschmolzen, aber weitgehend verändert.

237. Rudolf Pummerer und Hans Kehlen: Über die Polymerisation von Kautschuk, Isopren und Styrol durch Licht in Gegenwart von Sensibilisatoren (XV. Mitteil. über Kautschuk¹⁾).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 4. Juli 1933.)

Theoretischer Teil.

Wenn man Kautschuk-Lösungen bei Abwesenheit von Luft belichtet, so soll ihre Viscosität nach G. Bernstein²⁾ abnehmen. Dies gilt aber, wie wir uns überzeugten, nur für Anwesenheit von Luft über der Lösung. Im Jahre 1920 hat B. D. Porritt³⁾ beobachtet, daß eine unter Luft-Ausschluß eingeschmolzene Kautschuk-Lösung beim Belichten gallertartig wurde. F. Kirchhof⁴⁾ gelang dies nur mit kleinen Mengen von Kautschuk-Lösungen im Quarzröhrchen mit ultraviolettem Licht. Wir haben für diese Reaktion ein besonderes Interesse gefaßt wegen möglicher Bezie-

¹⁸⁾ Hergestellt nach C. 1924, II 1189. ¹⁾ XIV. Mitteil.: B. 64, 825 [1931].

²⁾ Kolloid-Ztschr. 12, 194 [1913]; vergl. auch van Rossem, Kolloid-Ztschr. 15, 39 und Gustave Bernstein, Kolloid-Ztschr. 15, 50 [1916]; R. Repony, Kolloid-Ztschr. 27, 318 [1928].

³⁾ India Rubber Journ. (London) 60, 1161.

⁴⁾ Kautschuk 3, 29 [1927].

hungen zur Vulkanisations-Reaktion, die als Molekül-Vergrößerung, als Verkettung von Kautschuk-Molekülen mit und ohne Schwefel gedeutet werden kann. Im Fall der Belichtung war vielleicht ein der Vulkanisation ähnlicher Effekt nur durch Polymerisation zu erhalten. Es war auch interessant, belichteten, gallertig gewordenen Solkautschuk mit Gelkautschuk zu vergleichen. Alle unsere Versuche sind mit wasserhellem Solkautschuk, meistens aus Crepe, angestellt.

I. Darstellung und Eigenschaften des belichteten Kautschuks.

Wir hatten bei unseren Versuchen zunächst wechselnde Ergebnisse. Zwar trat in eingeschmolzenen Glastuben, die unter Bomben-Stickstoff Äther-Lösungen von Kautschuk enthielten, beim Belichten mit Sonnenlicht in den meisten Fällen Gallertbildung ein. Aber die hierzu benötigten Zeiten waren trotz ähnlicher Belichtung sehr verschieden, und oft mußte man wochenlang warten, um ein Präparat zu bekommen. So war praktisch nicht zu arbeiten. Es tauchte der Verdacht auf, daß Sensibilisatoren, Spuren von Oxydationsprodukten oder Begleitern des Kautschuks, oder katalytische Einflüsse im Spiele waren. Bevor wir auf diese Einflüsse zu sprechen kommen, sei das durch Belichten der Äther-Lösung entstehende Produkt kurz geschildert.

Der durch Eindampfen der Äther-Gallerte gewonnene Licht-Kautschuk zeichnet sich, wenn genügend lange belichtet wurde, durch vollkommene Unlöslichkeit in Äther aus. Hierin ähnelt er vulkanisiertem Kautschuk, ebenso in einem weiteren Punkt⁵⁾: Wenn man den Licht-Kautschuk dehnt und unter Eiswasser einfrieren will, so gelingt das nicht mehr so wie beim Rohkautschuk, er kriecht vielmehr wesentlich zurück, ohne allerdings zurückzuzschnellen wie vulkanisierter Gummi. Behandelt man den Licht-Kautschuk auf der Walze, so wird er allmählich wieder äther-löslich. Hierin ähnelt er dem Gelkautschuk, doch unterscheidet er sich von diesem wesentlich dadurch, daß er — ungewalzt — in Äther auch mit Zusätzen wie Diäthylamin, Piperidin und anderen Mitteln, die Gelkautschuk löslich machen⁶⁾, keineswegs in Lösung geht. Die Jodzahl des Licht-Kautschuks ist 94—98% von der des verwendeten Solkautschuks. Ein weitgehendes Verschwinden von Doppelbindungen hat also keineswegs stattgefunden, aber es war doch ein Absinken der Jodzahl festzustellen. Die chemische Deutung der Licht-Reaktion ist deshalb mit großer Wahrscheinlichkeit in dem Sinne zu geben, daß mehrere Kautschuk-Moleküle durch einige Kohlenstoff-Brücken miteinander verknüpft, also polymerisiert werden, ohne daß aber etwa eine vielfache Verzahnung eintritt. Die Zahl solcher Polymerisationsstellen, an denen sich Doppelbindungen oder eine CH₂-Gruppe und eine Doppelbindung zusammengelagert haben können, beträgt nach der Titration nur 2—6% aller Doppelbindungen. Der belichtete Kautschuk neigt bei der Chlorjod-Bestimmung, ähnlich wie der Gelkautschuk, mehr zur Substitution als der Solkautschuk^{6a)}. In einer

⁵⁾ Auf eine gewisse Ähnlichkeit des belichteten Kautschuks mit dem vulkanisierten hat bereits F. Kirchhof (a. a. O.) ohne nähere Begründung hingewiesen.

⁶⁾ 7. Mittell.: B. 61, 1591 [1928].

^{6a)} Dadurch kommt in die Jodzahlen eine gewisse Unsicherheit. Wir haben nach den Erfahrungen beim Gelkautschuk die auftretende Halogenwasserstoffsäure nicht berücksichtigt. Würde man dies tun, so kämen oben Jodzahlen von 88—92% heraus.

späteren Arbeit wird gezeigt werden, daß verzweigte ungesättigte Ketten bereits dann von Chlorjod z. Tl. substituiert werden, wenn nicht mehr eine Methylgruppe, sondern eine Äthylgruppe als Seitenkette am doppelt gebundenen Kohlenstoffatom steht (Trimethyl-äthylen ist wie Kautschuk titrierbar, 3-Äthyl-3.4-penten nicht). Es war also auch bei der Verkettung mehrerer Kautschuk-Moleküle erhöhte Substituierbarkeit durch Chlorjod zu erwarten. Die Annahme einer beginnenden intramolekularen Cyclisierung bei belichtetem Kautschuk würde wohl das Verschwinden einiger Doppelbindungen, nicht aber die Verringerung der Löslichkeit erklären. Die Annahme einer Polymerisation wird auch noch aus weiteren Gründen wahrscheinlich⁷⁾: Zunächst zeigt sich, daß die niedrigsten (in Äther löslichen) Kautschuk-Fractionen (1 u. 2), die wahrscheinlich etwas niedriger molekular sind, länger zur Licht-Polymerisation brauchen als die höheren Fractionen. Ferner wird unten die vollkommene Parallelität zwischen der Licht-Reaktion des Kautschuks und der Licht-Polymerisation des Isoprens, sowie des Styrols gezeigt, die sich auch auf die Sensibilisatoren dieser Reaktionen erstreckt.

II. Sensibilisatoren.

Die Gallertbildung der Kautschuk-Lösungen war sofort beliebig zu regeln und zu reproduzieren, als wir in einer ganzen Anzahl von Carbonylverbindungen sehr wirksame Sensibilisatoren erkannten. Zuerst arbeiteten wir mit dem als Sensibilisator schon öfter benutzten Eosin, das bei Belichtung nach Tappeiner bactericid wirkt. Andere chinoide Farbstoffe, wie Methyleneblau, Malachitgrün, boten keine Vorteile, bleichten noch rascher aus als Eosin und waren wegen der geringen Löslichkeit in Äther unbequem. Um das wirksame System zu vereinfachen, gingen wir zu aromatischen Ketonen wie Benzophenon und Benzanthron über, die sich auch gut bewährt haben. Benzaldehyd gibt zwar ebenfalls Gallerten, doch scheinen hier wie beim Acetaldehyd die Verhältnisse nicht ganz so einfach wie bei den Ketonen zu liegen⁸⁾. Eine weitere Vereinfachung des wirksamen Systems war möglich durch Übergang zum Acetophenon und schließlich zum Diäthylketon. Benzoessäure-ester wirkte mäßig, aliphatische Ester, farbige Kohlenwasserstoffe, wie Perylen oder Carotin, wirkten nicht. Aus diesem Grund darf man die Carbonylgruppe als die wirksame ansprechen⁹⁾. Man kann die Gallert-Bildung einer mit Eosin versetzten Kautschuk-Lösung in etwa 10 Min. zeigen, wenn man im Quarzglas mit einer U.-V.-Quecksilber-Lampe belichtet. Im allgemeinen wirkt das langwellige Ultra-

⁷⁾ H. Staudinger u. O. Leupold teilen gelegentlich einen Belichtungs-Versuch von festem Kautschuk unter Stickstoff mit, bei dem sie auch Molekül-Vergrößerung wegen Verringerung der Löslichkeit annehmen, s. H. Staudinger, Hochmol. Verbb. (Springer, 1932), S. 444.

⁸⁾ Mit Acetaldehyd erhielten wir meistens die normale Licht-Wirkung ohne analytische Veränderung, einmal aber ein Produkt, das auf 3 Isoprene 1 Mol. Acetaldehyd addiert hatte.

⁹⁾ Das oben geschilderte Verfahren zur Polymerisation ungesättigter Kohlenwasserstoffe wurde von uns schon am 18. I. 31 zum Dtsch. Reichs-Pat. angemeldet und am 20. IV. 33 als Dtsch. Reichs-Pat. 576141 erteilt. Nach diesem Verfahren kann man auch (vergl. Beispiel 9) trocknen Kautschuk, der Sensibilisatoren eingewalzt enthält, durch Belichten in kurzer Zeit unlöslich machen (vergl. Anmerk. 7)).

violett (280–315), das von unseren Glasgefäßen noch durchgelassen wurde. Bei Verwendung von Sensibilisatoren läßt sich mit Licht größerer Wellenlänge die Gallert-Bildung durchführen, z. B. mit Benzophenon bei λ 315–400, mit Benzanthon bei λ 315–420. Unter Verwendung von Eosin lassen sich sogar noch 0.2-proz. Kautschuk-Lösungen in Tetrachlorkohlenstoff in Gallerten überführen.

III. Die Licht-Polymerisation des Isoprens und Styrols.

Es ist vor langer Zeit von O. Wallach¹⁰⁾ beobachtet worden, daß Isopren durch ultraviolettes Licht zu einer festen, weißen Masse polymerisiert wird, die nach Harries allerdings keine besondere Ähnlichkeit mit Kautschuk besitzt¹¹⁾. Wir haben in Glasgefäßen die Polymerisierbarkeit von flüssigem Isopren und Isopren-Emulsionen in Seifen-Lösungen mit Hilfe von Licht und von Sensibilisatoren untersucht. Dabei zeigte sich, daß dieselben Carbonylverbindungen, die das Gallertigwerden der Kautschuk-Lösungen durch Nutzbarmachung von längerwelligem Licht beschleunigen, auch hier sehr wirksam sind. Die erhaltenen synthetischen Isopren-Kautschuke zeigten Jodzahlen von 94–99 % d. Th., allerdings unter gleichzeitiger Entwicklung nicht unbedeutlicher Mengen von Halogenwasserstoff. Die Emulsionen in Stearat-Lösungen lieferten rascher unlöslichen Kautschuk als die Emulsionen in Linolat-Lösungen. Die Kautschuke aus den Linolat-Lösungen waren meist äther-löslich.

Auch die Polymerisation des flüssigen Styrols zu festem Styrol-Harz ist mit Hilfe von Carbonylverbindungen kalt oder warm in Glasgefäßen bequem durchzuführen. Bei Raum-Temperatur dauert es an der 200-Watt-Lampe mehrere Tage; bei 60–70° an der 500-Watt-Lampe geht die Polymerisation unter Zusatz von Benzophenon oder Benzanthon in wenigen Stunden vor sich.

Die vollkommene Analogie der Wirkung bei Kautschuk, Isopren und Styrol deutet darauf hin, daß auch im Falle des Kautschuks eine Polymerisation erfolgt, die bei den beiden anderen Kohlenwasserstoffen durch die Eigenschaften der entstehenden Produkte sichergestellt ist. Hier sei noch bemerkt, daß sich auch Lösungen von Guttapercha, wenn auch wesentlich langsamer als die des Kautschuks, durch Belichten in Gallerten umwandeln lassen.

IV. Der Reaktions-Mechanismus bei der Licht-Reaktion.

Die Untersuchung der Frage des Reaktions-Mechanismus bei den beschriebenen Licht-Reaktionen hat uns zu der Auffassung geführt, daß wahrscheinlich Spuren von aktiviertem Sauerstoff dabei entscheidend beteiligt sind, indem sie eine Ketten-Reaktion auslösen. Zunächst schien zwar beim Kautschuk das Gegenteil der Fall zu sein, da gelegentlich eine unter Stickstoff entstandene Gallerte beim Stehen nach Luft-Zutritt wieder dünnflüssig wurde, und da bei Belichtung unter Luft ohne Sensibilisatoren überhaupt keine Gallerte entsteht. Die Reaktion geht mit Sensibilisatoren unter dem sauerstoff-haltigen Bomben-Stickstoff 2–3-mal rascher als unter reinem Stickstoff vor sich (Tabelle 8 des Versuchs-Teils). Deshalb ist die Annahme berechtigt, daß geringe Sauerstoff-Mengen nützlich und wahr-

¹⁰⁾ A. 238, 88 [1887].

¹¹⁾ A. 395, 266 [1913].

scheinlich sogar notwendig sind. Bei ultraviolettem Licht liegt die zuträgliche Sauerstoff-Menge noch unter der bei gewöhnlichem Licht. Aber peinlichste Befreiung auch des Kautschuk-Präparates von anhaftendem Sauerstoff steigerte auch hier die Reaktionszeit (Versuch 4, IIIb des Versuchs-Teils).

Daß der Sauerstoff der Gasphase mitspielt, kann man auch daraus mutmaßen, daß die Gallert-Bildung immer an der Grenzfläche Gas-Flüssigkeit beginnt. Bei anderen photochemischen Reaktionen hat man auch die Bedeutung gerade kleinster Sauerstoff-Mengen nachweisen können (vergl. die Oxydations-Geschwindigkeit des Chinin-Sulfats, für die F. Weigert¹²⁾ bei minimalem Sauerstoff-Druck ein Maximum annimmt, das bei völligem Ausschluß von Sauerstoff auf Null absinkt). In unserem Falle liegt die besondere Schwierigkeit darin, daß absolut sauerstoff-freie Kautschuk-Präparate nicht mit Sicherheit herzustellen sind, und daß sich auch bei der Belichtung solcher spurenweise vorhandenen Kautschuk-Oxydationsprodukte aktiver Sauerstoff bilden könnte.

Bei der Wärme-Polymerisation des Isoprens sind geringe Mengen von Peroxyden der verschiedensten Art, auch von Kautschuk-Oxydationsprodukten, sowie Sauerstoff abgebende Mittel als Beschleuniger geschützt¹³⁾. Man kann sich dort wie bei uns, ähnlich wie das Staudinger und Lautenschläger entwickelt haben¹⁴⁾, vorstellen, daß ein erstes Molekül Isopren durch einseitige Anlagerung von Sauerstoff in 1-Stellung am anderen Ende, in der 4-Stellung, in ein Radikal übergeht, sich dann einseitig auf das nächste Isopren stürzt, das dadurch wieder in ein Radikal verwandelt wird usw., bis schließlich die Ketten-Reaktion (und Ketten-Bildung) durch Anlagerung irgend einer anderen Komponente ihr Ende findet.

Daß bei unseren Reaktionen die letzten Spuren von Sauerstoff mitwirken, schließen wir auch daraus, daß man sie durch sog. „Anti-oxydantien“, wie sie Moureu und Dufraise zur Stabilisierung ungesättigter Verbindungen eingeführt haben, z. B. durch Hydrochinon, völlig unterbinden kann.

Daß bei der Belichtung von Carbonylverbindungen wirklich aktiver Sauerstoff entsteht, haben wir durch besondere Versuche nachgewiesen. Daß die bactericide Wirkung von belichtetem Eosin (Tappeiner) auf aktiven Sauerstoff zurückzuführen ist, hat K. Noack¹⁵⁾ gezeigt. Mit dem gleichen Reagens, einer kochsalz-haltigen Benzidin-Lösung, konnten wir auch bei der Belichtung unserer Carbonylverbindungen, z. B. von Benzophenon, Acetophenon, ja überraschenderweise sogar beim Diäthylketon, nachweisen, daß aktiver Sauerstoff entsteht. Alle die vorstehenden Gesichtspunkte machen die Auslösung der Ketten-Reaktion durch aktivierten Sauerstoff sehr wahrscheinlich, wenn sie auch ihre gelegentliche Auslösung durch aktivierte Carbonylverbindungen nicht völlig ausschließen können.

Um auf die etwaige Mitwirkung von Schwermetallen, besonders Eisen, das häufig photochemische Reaktionen beschleunigt, zu prüfen, wurde die Polymerisation einer 1-proz. Kautschuk-Lösung in Tetrachlorkohlenstoff einmal in Gegenwart von Cyanwasserstoff vorgenommen.

¹²⁾ Nernst-Festschrift [1912], S. 464. Ztschr. physikal. Chem. **106**, 318 [1923]. Die Oxydations-Geschwindigkeit in 0,6-proz. Stickstoff-Sauerstoff-Gemisch war 30-mal größer als in reinem Sauerstoff.

¹³⁾ vergl. Engl. Pat. 283840, 294661 [1928] der I.-G. Farbenindustrie A.-G.

¹⁴⁾ A. **488**, 2 [1931].

¹⁵⁾ Biochem. Ztschr. **183**, 55 [1927].

Eine Tube wurde mit dem Gas gesättigt, die andere unter reinem Stickstoff eingeschmolzen. Nach 23-tägiger Belichtung mit einer 200-Watt-Lampe war der Inhalt beider zur Gallerte erstarrt. Eisen hätte unter diesen Umständen als Katalysator vergiftet werden müssen. Ein anderer Parallelversuch mit Benzanthron-Zusatz brauchte mit und ohne Cyanwasserstoff 5 Tage zur Gallert-Bildung. Der Versuch, statt der Carbonylverbindungen Eisen(III)-chlorid oder Eisen(III)-acetylacetonat oder Eisenpentacarbonyl der Äther-Lösung von Kautschuk bei der Belichtung zuzusetzen, zeigte keine Wirkung der Eisenverbindungen.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir herzlich für die Förderung dieser Arbeit, ebenso der I.-G. Farbenindustrie A.-G., Werk Leverkusen, für die freundliche Überlassung von Isopren und Styrol.

Beschreibung der Versuche.

Vorbemerkungen.

Die verwendeten Lichtquellen: Als Lichtquellen verwendeten wir das Sonnenlicht und das zerstreute Tageslicht, die Quarz-Quecksilber-Lampe, eine elektrische Glühlampe von 500 Watt (Nitraxphot-Lampe) und eine Glühlampe von 200 Watt. Das Spektrum der elektrischen Lampen reichte bis $\lambda = 2800 \text{ \AA}$, gemessen nach $\frac{1}{2}$ - bzw. 4-stgd. Belichtungszeit.

Die Belichtungsgefäße: Zum Einschmelzen der Kautschuk-Lösungen verwendeten wir Schlenk-Rohre mit einem bis zum Boden der Tube verlängerten Gas-Einleitungsrohr. Wir konnten so die Tuben unter Stickstoff-Druck abschmelzen. Das verwendete Glas ließ Strahlen durch bis $\lambda = 2650 \text{ \AA}$, gemessen in einem Eisen-Funkensbogen von sehr hoher Lichtstärke bei 4 Min. langer Belichtung. Die Tuben hatten einen Rauminhalt von etwa 60 ccm. Der Abstand der Belichtungsgefäße von der künstlichen Lichtquelle betrug 25 cm.

Das verwendete Ausgangsmaterial: Der von uns verwendete Kautschuk war ein vorher kalt mit Aceton extrahierter Crepe-Kautschuk, der dann durch Äther in Fraktionen zerlegt war. Alle Fraktionen zeigten bei der Titration mit Chlorjod annähernd theoretische Jodzahlen (vergl. B. 64, 827 [1931]) von 100%. Wir machten 6 Fraktionen.

I. Versuche mit Sonnenlicht.

a) Verhalten verschiedener Fraktionen: Nachdem wir uns überzeugt hatten, daß Kautschuk-Lösungen, die unter Stickstoff eingeschmolzen sind, bei der Belichtung gallertartig werden (s. theoret. Teil), untersuchten wir das Verhalten verschiedener Fraktionen bei der Belichtung. Tabelle 1 gibt 3 Versuchs-Reihen wieder, von denen jede unter sich genau gleiche Bedingungen, besonders hinsichtlich der Licht-Intensität, aufwies. Wir verwendeten immer 1-proz. Kautschuk-Lösungen, wenn nicht ausdrücklich etwas anderes betont ist. Hier diente Äther als Lösungsmittel. Der Stickstoff wurde mit Pyrogallol gereinigt und mit Schwefelsäure und Chlorcalcium getrocknet. Die Tuben wurden direkt dem Tageslicht an einem schattenfreien Ort exponiert.

Tabelle 1.

Fraktion Nr.	...	1	2	3	4	5	6
Versuchs-Reihe 1...	10	8	5	4	—	—	
Versuchs-Reihe 2...	—	—	6	4	2	2	
Versuchs-Reihe 3...	6	5	3	2	2	2	

Die Zahlen in den Spalten bedeuten die zur Gallert-Bildung nötige Belichtungs-Zeit in Tagen. Man erkennt deutlich die Abhängigkeit der Belichtungs-Zeit von der Fraktions-Nummer in dem Sinne, daß mit steigender Fraktions-Nummer die zur Gallert-Bildung erforderliche Belichtungs-Zeit abnimmt. — Die Tuben der Tabelle 1 blieben über die Gallert-Bildung hinaus noch ca. 3 Monate am Tageslicht stehen (Mitte Juli-Mitte Oktober 1930)¹⁶⁾.

b) Titration des belichteten Solkautschuks mit ClJ: Der Äther der belichteten Kautschuk-Gallerte wurde im Hochvakuum restlos abgesaugt. Der Kautschuk wurde zur Lösung in Chloroform angesetzt und blieb so 5 Wochen unter Luft-Ausschluß stehen. Er hatte sich nach dieser Zeit nicht gelöst, er war lediglich gequollen. Die Tabelle 2 zeigt die gefundenen Werte.

Tabelle 2.

Fraktion Nr.	Reaktions-Zeit mit ClJ in Stdn.	Gefund. Wert in % d. Th.	Angewandte Subst. in g	Verbrauch an $\frac{1}{20}$ -n. ClJ-Lösg. in ccm
1	48	98.2	0.1015	58.6
2	54	98.6	0.1009	58.5
2	48	94.0	0.1024	56.6
2	75	96.0	0.1008	56.9
3	48	93.2	0.1011	55.4
3	75	97.5	0.1013	58.1
4	52	98.7	0.1011	58.7
4	72	98.4	0.1038	60.1
5	52	96.6	0.1010	57.4
5	72	96.1	0.0886	50.1
6	48	95.5	—	—

Wir beobachteten ein Fallen der Jodwerte gegenüber dem Ausgangsmaterial (100 %). Daß diese niedrigen J_2 -Werte des belichteten Kautschuks nicht durch etwa aufgenommenen Sauerstoff verursacht wurden, konnte durch eine C-H-Bestimmung sichergestellt werden. Es wurden die belichteten Kautschuke der Fraktionen Nr. 3 und Nr. 5 der Tabelle Nr. 2 verbrannt, also die Produkte, die verhältnismäßig niedrige Jodwerte zeigten.

0.1536, 0.1417 g Subst.: 0.4972, 0.4584 g CO_2 , 0.1670, 0.1546 g H_2O .
 $(C_5H_8)_x$. Ber. C 88.15, H 11.85. Gef. C 88.28, 88.23, H 12.16, 12.21.

Wenn die fehlenden 4—5 % Chlorjod durch vorher angelagerten Sauerstoff ersetzt wären, müßte dieser in der Analyse sehr deutlich in Erscheinung treten.

c) Löslichkeit des belichteten Solkautschuks: Untersucht wurde Kautschuk der Versuchs-Reihe 2.

Tabelle 3.

Lösungsmittel	beobachtet:	
	nach 6 Wochen	nach 8 Wochen
Äther	gequollen	gequollen
Chloroform	gequollen	gequollen
Benzol	gequollen	gequollen
Benzol + 1 % Piperidin	gequollen	stark gequollen
Cunol	sehr stark gequollen	nicht homogene, aber doch gallertige Quellung

¹⁶⁾ 24 reine Sonnentage, 40 wechselnd, 28 trüb.

Geringe Mengen Kautschuk wurden vom Belichtungsprodukt noch an Äther abgegeben. So enthielten 20 ccm Äther, die 2 Monate über 150 mg belichtetem Kautschuk gestanden waren, nach dieser Zeit 2.3 mg an gelöster Substanz. Mit frischem Äther konnte dann innerhalb eines Monats keine weitere Substanz mehr herausgelöst werden. Das Hauptprodukt der Belichtung ist unlöslich in Äther.

d) Verhalten des belichteten Solkautschuks auf der Walze und seine Löslichkeit nach dem Walzen: Es wurde auch das Verhalten des belichteten Kautschuks (unter Kohlensäure) auf der Walze untersucht, doch konnten wir im äußeren Verhalten hier keine nennenswerten Unterschiede gegenüber dem Roh-crepe feststellen. Die Walzdauer betrug etwa 30 Min. bei einer Temperatur von ungefähr 60°. Um Luft auszuschalten, wurde nicht nur von beiden Seiten CO₂ in starkem Strom auf die Walze geblasen, sondern auch in den Hohlraum unter der Walze feste Kohlensäure eingebracht. Wir untersuchten den gewalzten, belichteten Kautschuk erneut auf seine Löslichkeit.

Tabelle 4.

Lösungsmittel	beobachtet:		
	nach 2 Tagen	nach 3 Tagen	nach 8 Tagen
Äther.....	gequollen	stark gequollen	gelöst mit Rückstand
Chloroform....	gequollen	stark gequollen	gelöst mit Rückstand
Benzol.....	stark gequollen	gelöst mit Rückstand	—
Cumul.....	gelöst	—	—

Man sieht, daß der unlösliche Kautschuk jetzt nach dem Walzen wieder löslich geworden ist. Wir glauben kaum, daß diese Tatsache auf Spuren von doch aufgenommenem Sauerstoff zurückzuführen ist, sondern sind der Ansicht, daß hier die Ursache für das Löslichwerden im Zerreißen von überbrückten, „vernähten“ Molekülen oder Micellen¹⁷⁾ zu suchen ist, also in der Bildung von Bruchstücken, die wieder löslich sind. Die Ansicht setzt voraus, daß bei der Belichtung des Kautschuks eine „Brücken-Bildung“ von Molekül zu Molekül, also eine Polymerisation, vor sich gegangen ist. Im theoretischen Teil ist schon darauf hingewiesen worden, daß dieser belichtete Kautschuk bei 0° im Gegensatz zum natürlichen noch etwas Elastizität zeigte, sich also wie anvulkanisiert verhielt.

Die erhaltenen Kautschuk-Gallerten der Tabelle 1 waren sehr fest und völlig homogen. Eine Tube, die eine solche Kautschuk-Gallerte enthielt, wurde 150 Stdn. ununterbrochen auf der Schüttelmaschine kräftig geschüttelt. Die Gallerte blieb erhalten, es hatte sich nur etwas Gallerten-Brei gebildet, eine Wiederverflüssigung der Gallerte trat nicht ein. Dagegen sollen derartige Gallerten an der Luft schnell wieder verflüssigt werden¹⁸⁾. Dies konnten wir für Gallerten, die in kurzer Belichtungs-Zeit entstanden waren, bestätigt finden. So verflüssigte sich eine Kautschuk-Gallerte, die durch 1-stdg. Belichtung einer 1-proz. Kautschuk-Lösung in Tetrachlorkohlenstoff mit der Quarz-Quecksilber-Lampe entstanden war, innerhalb 4 Stdn. an der Luft. Eine Kautschuk-Gallerte dagegen, die bei der Belichtung einer 1-proz. Kaut-

¹⁷⁾ Auf die Frage, ob in Kautschuk-Lösungen Moleküle oder Micellen gelöst sind, kommen wir bei anderer Gelegenheit zurück.

¹⁸⁾ Kolloid-Ztschr. 28, 233 [1921].

schuk-Lösung in Tetrachlorkohlenstoff mit Zusatz von Benzanthron entstanden war und insgesamt 15 Tage mit einer elektrischen Lampe von 200 Watt belichtet worden war, verflüssigte sich an der Luft nicht wieder.

II. Versuche mit einer elektrischen Glühlampe von 200 Watt.

a) Das Verhalten der einzelnen Fraktionen: Um von der wechselnden Intensität des Tageslichtes unabhängig zu sein, verwendeten wir zu den kommenden Versuchen eine elektrische Osram-Glühlampe von 200 Watt. Die Tuben standen in einem Blechgestell in Abständen von 25 cm um die vertikal nach oben stehende Lampe herum, so daß sie gewissermaßen einen Zylindermantel bildeten. Die Temperatur war annähernd konstant und betrug etwa 35°. Der Stickstoff wurde zur Befreiung von Sauerstoff zuerst durch alkalische Pyrogallol-Lösung, dann über glühenden Kupfer-Asbest geleitet und schließlich mit konz. Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrocknet. Der so gereinigte Stickstoff wurde 30 Min. in kräftigem Strom vor dem Zuschmelzen durch die Tube geleitet. Wir konnten auch hier stets eine Gallert-Bildung beobachten. Die Tabelle Nr. 5 zeigt das Verhalten der einzelnen Fraktionen.

Tabelle 5.

Versuch Nr.	1	2	3	4	5
Fraktion Nr.	2	3	4	5	6
Gallert-Bildung beobachtet nach	Belichtungs-Zeit in				
Tagen	36	26	8	29	4

Wegen der geringen Intensität der Lichtquelle treten die Unterschiede zwischen den einzelnen Fraktionen noch deutlicher in Erscheinung als bei den Versuchen der Tabelle 1. Der Versuch Nr. 4 fällt aus der Reihe, wir kommen später noch darauf zurück.

b) Das Verhalten des Solkautschuks in Gegenwart von Hydrochinon: Wenn auch der Ausschluß von Sauerstoff zur Gallert-Bildung erforderlich ist, so glauben wir doch annehmen zu müssen, daß gerade die Anwesenheit von Spuren Sauerstoff die Gallert-Bildung ermöglicht. Wir untersuchten deshalb, ob in Gegenwart von Hydrochinon die Gallert-Bildung ausblieb; wie Tabelle 6 zeigt, traf dies bis auf einen Fall zu.

Tabelle 6.

Frakt. Nr.	Lösungsmittel	Hydrochinon-Zusatz in mg	Belichtungs-Zeit	Veränderung d. Kautsch.-Lösg.
4	Äther.....	50	48 Tage	keine sichtb. Veränderung
4	Tetrachlorkohlenstoff + etw. Äther	50	48 Tage	keine sichtb. Veränderung
4	Tetrachlorkohlenstoff + etw. Äther	15	25 Tage	Gallertbildung
4	Äther.....	15	48 Tage	keine sichtb. Veränderung
5	Tetrachlorkohlenstoff + etw. Äther	5	48 Tage	keine sichtb. Veränderung
5	Äther.....	5	48 Tage	keine sichtb. Veränderung
5	Tetrachlorkohlenstoff + etw. Äther	0	7 Tage	feste Gallerte

c) Jodzahlen und Löslichkeit des belichteten Solkautschuks: Die Versuche 4 und 5 der Tabelle 5 wurden mit CIJ titriert. Beide Versuche waren insgesamt 30 Tage belichtet. Zur Titration wurde der Kautschuk in Chloroform angesetzt. Der Kautschuk von Versuch Nr. 4 hatte sich nach 19 Tagen gelöst, der Kautschuk von Versuch Nr. 5 zeigte nach dieser Zeit noch kleine Quallen. Die Ergebnisse der Titration lagen für Fraktion 5 bei 97.2, für Fraktion 6 bei 96.3% d. Th. — Der belichtete Kautschuk war schwer löslich, aber nicht unlöslich geworden, wie das bei den Produkten der Tabelle 1 der Fall war. Jetzt war auch die Belichtungs-Zeit kürzer und die Intensität der Lichtquelle bedeutend geringer. Die Löslichkeit nimmt mit der Dauer der Belichtung ab. Nach einer Belichtungs-Zeit von etwa 2 Monaten erhielten wir auch hier Produkte, die in allen Kautschuk-Lösungsmitteln so gut wie unlöslich waren.

III. Belichtungsversuche mit der Quarz-Quecksilber-Lampe.

a) Das Verhalten verschiedener Fraktionen: Die hier ausgeführten Versuche bringen nichts prinzipiell Neues. Die größere Intensität der Lichtquelle bedingt nur eine Verkürzung der zur Gallert-Bildung erforderlichen Belichtungs-Zeit. Eine Abhängigkeit der Belichtungs-Dauer von der Fraktions-Nummer ist hier nicht mehr festzustellen, die Fraktion (1) brauchte 70 Min., Frakt. (2) 50, Frakt. 3—6 je 60 Min. Die Jodzahlen lagen bei 98.3%.

b) Versuche mit best gereinigtem Stickstoff: Wir führen hier noch einige Versuche an, bei denen Stickstoff verwendet wurde, der zur Reinigung vom Sauerstoff — nach Kautsky — durch eine ungefähr 2 m hohe Schicht Hydrosulfit-Lösung perlte und der dann mit konz. Schwefelsäure, Chlorcalcium und Phosphorpentoxyd getrocknet wurde. Das Lösungsmittel wurde vorher gründlichst im Stickstoffstrom ausgekocht. Der gereinigte Stickstoff wurde 4 Stdn. durch die Tube geleitet und diese dann unter Stickstoff-Druck zugeschmolzen (Versuch Nr. 1 und Nr. 2). Beim Versuch Nr. 3 wurde ungereinigter Bomben-Stickstoff verwendet, das Lösungsmittel wurde hier vorher nicht ausgekocht. Es wurde in allen Fällen eine 1-proz. Kautschuk-Lösung in Tetrachlorkohlenstoff benutzt. Der Versuch Nr. 4 wurde unter noch größeren Vorsichts-Maßregeln ausgeführt als die Versuche Nr. 1 und 2. Bisher wurde der Kautschuk immer fest in die Tube gegeben, dann wurde das Lösungsmittel eingefüllt und nach Verdrängung des Luft-Sauerstoffs die Tube zugeschmolzen. Der Kautschuk löste sich dann erst in der Tube; sobald er völlig homogen gelöst war, wurde belichtet. Wenn man so verfährt, besteht die Möglichkeit, daß durch im Innern des Kautschuks eingeschlossenes Gas doch wieder etwas Sauerstoff in die Tube gelangt. Diese Fehlerquelle suchten wir noch auszuschließen: Wir beschickten die Tube wie auch sonst; nach 4-stdg. Durchleiten von Stickstoff wurde die Tube gut verschlossen und gewartet, bis der Kautschuk homogen gelöst war. Dann wurde das Lösungsmittel im Vakuum und zuletzt im Hochvakuum restlos abgesaugt. Jetzt wurde neues, ausgekochtes Lösungsmittel in die Tube gegeben, wieder 4 Stdn. bestgereinigter Stickstoff — nach Kautsky — durch die Tube geleitet und dann die Tube unter Stickstoff-Druck abgeschmolzen. Als der Kautschuk homogen gelöst war, wurde die Tube belichtet. Bei den Versuchen Nr. 1 und 2 beobachteten wir die gleichen Belichtungs-Zeiten wie oben (a), nämlich 60 bzw. 50 Min. Das Auskochen des Lösungsmittels und die Stickstoff-Reinigung

nach Kautsky bieten offenbar gegenüber der Stickstoff-Reinigung mit Pyrogallol und Kupfer-Asbest, wie sie oben angewendet wurde, keinen Vorteil; dagegen beobachteten wir gegenüber ungereinigtem Bomben-Stickstoff (Versuch Nr. 3) eine bedeutende Verminderung der zur Gallert-Bildung erforderlichen Belichtungs-Zeit. Dies bedeutet einen Widerspruch zu Versuchen bei elektrischem Licht, wo unter Bomben-Stickstoff mit Sensibilisatoren raschere Gallert-Bildung erfolgt (s. Tabelle 8) als unter reinem Stickstoff. Offenbar ist bei ultraviolettem Licht die tolerierte Sauerstoff-Menge geringer. Interessant ist das Ansteigen der Belichtungs-Zeit auf 210 Min. beim Versuch Nr. 4, bei dem unter besonderen Vorsichts-Maßregeln gearbeitet wurde. Dies stimmt wieder bestens zur Tabelle 8. Bei äußerst geringem Sauerstoff-Druck scheint ein Maximum der Reaktions-Geschwindigkeit zu liegen (s. theoret. Teil, IV). Den Versuch Nr. 4 der Tabelle 5 glauben wir so deuten zu können, daß es uns hier besonders gut gelungen ist, den Sauerstoff auszuschließen.

c) Versuche mit Lichtfiltern: Um zu erfahren, in welchem Wellenlängen-Bereich die wirksamen Strahlen liegen, suchten wir mit Lichtfiltern verschiedene Wellenlängen-Bezirke herauszuschneiden. Verwendet wurden Filter der Lifa A.-G. in Augsburg. In diesen Versuchen verwendeten wir Tuben von etwa 10 ccm Rauminhalt, die alle Strahlen $< 2520 \text{ \AA}$ absorbierten. Es wurden 1-proz. Kautschuk-Lösungen in Tetrachlorkohlenstoff der Fraktion 4 verwendet. Unter Benutzung von 5 Lichtfiltern (> 5800 ; $4950 - 5800$; < 4950 ; > 4200 ; $3150 - 4000$) wurde dann jeweils 70 Stdn. an der Quarzlampe belichtet, ohne daß eine sichtbare Veränderung eintrat. Ohne Filter gab eine Vergleichs-Tube nach 1 Stde. Gallert-Bildung.

Die Tuben, die hinter Filtern belichtet worden waren, exponierten wir nachher ohne Filter der Quarz-Quecksilber-Lampe. Nach ungefähr 1-stdg. Belichtungs-Zeit war bei allen Versuchen eine Gallert-Bildung eingetreten. Die wirksamen Strahlen müssen also kleiner sein als 3150 \AA .

Da das Glas der bei diesen Versuchen verwendeten Tuben nur Strahlen $> 2520 \text{ \AA}$ durchließ, müssen die wirksamen Strahlen bei den oben angeführten Versuchen zwischen 2520 \AA und 3150 \AA liegen. Bei den Versuchen, bei denen als Lichtquelle eine elektrische Glühlampe verwendet wurde, die keine Strahlen $< 2800 \text{ \AA}$ aussendet, müssen die wirksamen Strahlen zwischen 2800 \AA und 3150 \AA liegen.

IV. Versuche in Gegenwart von Sensibilisatoren.

In der Tabelle 7 sind einige der angestellten Versuche mit Sensibilisatoren zusammengestellt. Die Zusätze¹⁹⁾ betragen bei allen Versuchen dieses Abschnitts 10% des Kautschuk-Gewichtes bei festen Substanzen, 1.5 ccm auf 50 ccm 1-proz. Kautschuk-Lösung bei Flüssigkeiten. Als Lichtquelle diente eine elektrische Glühlampe von 200 Watt. Die Tuben standen wieder im Abstand von 25 cm von der Lichtquelle. Die Temperatur betrug etwa 35° . — Die Bedeutung der Sensibilisatoren für die Dauer der erforderlichen Belichtungs-Zeit ist aus Tabelle 7 zu ersehen.

¹⁹⁾ Die angewendeten Mengen sagen nichts über die tatsächlich erforderlichen Sensibilisator-Mengen aus.

Tabelle 7.

Vers. Nr.	Frakt. Nr.	Zusatz zur Kautsch.-Lösng.	Lösungsmittel	Belicht.-Zeit	Veränder. d. Kautsch.-Lösng.
1	1	Eosin	Äther	3½ Stdn.	feste Gallerte
2	1	Benzanthron	Tetrachlorkohlenstoff	48 „	„ „
3	1	Benzaldehyd	Äther	4 „	„ „
4	1	Anisaldehyd	„	6 Tage	„ „
5	1	Dimethylamino-benzaldehyd	„	24 Stdn.	„ „
6	1	Piperonal	„	3 Tage	„ „
7	1	Acetaldehyd	„	4 „	„ „
8	1	Önanthol	„	10 „	„ „
9	1	Rhodamin 6 G extra	Tetrachlorkohlenstoff	2½ Tage	„ „
10	1	Erythrosin	„	10 Tage	„ „
11	2	Malachitgrün	„	5 „	„ „
12	2	Methylenblau	„	4 „	„ „
13	3	Aceton	Äther	8 „	sehr starke Erhöhung der Viskosität
14	3	Acetophenon	„	4 „	feste Gallerte
15	3	Benzophenon	„	24 Stdn.	„ „
16	3	Benzoesäure-äthylester	„	10 Tage	„ „
17	3	Diäthylketon	„	4 „	„ „

1) Versuche mit Stickstoff von verschiedenem Reinheitsgrad: Das Verhalten der verschiedenen Fraktionen mit Eosin als Sensibilisator: a) bei Verwendung von ungereinigtem Bomben-Stickstoff: Die Fraktionen 1–6 wurden in 1-proz. Äther-Lösung mit Zusatz von Eosin unter ungereinigtem Bomben-Stickstoff eingeschmolzen und mit der 200-Watt-Lampe belichtet. Die Ergebnisse zeigt die Tabelle 8. — b) Bei Verwendung von gut gereinigtem Stickstoff: Die Versuche wurden wiederholt, aber unter Verwendung von Stickstoff, der mit Pyrogallol und Kupfer-Asbest weitgehend gereinigt war (8b).

Tabelle 8.

Gallert-Bildung, beobachtet nach Belichtungs-Zeit in Stdn.

Fraktion Nr.	1	2	3	4	5	6
a) unter Bomben-Stickstoff.....	4	4	4	4	3	3
b) unter reinem Stickstoff	10	10	10	10	9	9

Ein weiterer Vergleich-Versuch, der unter Luft eingeschmolzen wurde, brauchte 4 Stdn. zur Gallert-Bildung wie der unter Bomben-Stickstoff. Ein Vergleich der Abteilung a und b zeigt deutlich, daß mit abnehmendem Sauerstoff die Belichtungs-Zeiten steigen. Die bei dem Vergleich-Versuch unter Luft gebildete Gallerte war sehr weich. Das deutet darauf hin, daß die Anwesenheit von zuviel Sauerstoff der Gallert-Bildung schädlich ist, doch erfolgt in Gegenwart von Eosin die Gallert-Bildung so schnell, daß es nicht zu einem Abbau des Kautschuks durch den Sauerstoff kommt, wie er ohne Zusatz eines Sensibilisators bei Gegenwart von zuviel Sauerstoff immer zu beobachten ist.

Das anwesende Eosin verringert auch durch Ausbleichen die Konzentration des Sauerstoffs.

2) Versuche mit verschiedenen Lösungsmitteln: Es wurde weiter untersucht, welchen Einfluß die Wahl des Lösungsmittels für die Gallert-Bildung hat. Es wurden 1-proz. Lösungen der Kautschuk-Fraktion 3 mit Zusatz von Eosin verwendet. Als Lichtquelle diente wieder die 200-Watt-Lampe. Die Versuche sind in Tabelle 9 zusammengestellt.

Tabelle 9.

Lösungsmittel	Belichtungs-Zeit	Veränder. d. Kautsch.-Lösg.
Äther.....	etwa 4 Stdn.	feste Gallerte
Tetrachlorkohlenstoff	„ 30 „	feste Gallerte
Benzol.....	„ 8 Tage	feste Gallerte
Hexahydro-toluol ...	„ 14 „	feste Gallerte
Dekalin.....	„ 30 „	keine sichtbare Veränderung

Der Grund für das verschiedene Verhalten der Lösungsmittel dürfte a) in dem verschiedenen Lösungsvermögen der einzelnen Lösungsmittel für das Licht-Polymerisat, b) in der Absorption des Lösungsmittels, c) in dem verschiedenen Lösungsvermögen für Eosin zu suchen sein.

3) Versuche mit verschiedenen Kautschuk-Konzentrationen: Wir verwendeten Kautschuk-Lösungen der Fraktion Nr. 3 in Tetrachlorkohlenstoff mit Zusatz von Eosin. Es war möglich, bei einer nur 0.2 % Kautschuk enthaltenden Lösung noch eine homogene Gallert-Bildung zu beobachten.

4) Demonstrations-Versuch mit Eosin bei Verwendung der Quarz-Quecksilber-Lampe als Lichtquelle: Belichteten wir eine 1-proz. Äther-Kautschuk-Lösung mit Eosin-Zusatz im Quarzrohr, so konnten wir nach 8–10 Min. Gallert-Bildung beobachten. Schon nach 4 Min. war die Kautschuk-Lösung hochviscos.

5) Wir belichteten 1-proz. Kautschuk-Lösungen in Tetrachlorkohlenstoff mit Zusatz von Benzanthron (200-Watt-Lampe) und konnten nach etwa 48 Stdn. Gallert-Bildung beobachten. Bei Zusatz von Hydrochinon als Antioxydants konnten wir auch hier die Gallert-Bildung verhindern. Es wurden 1-proz. Kautschuk-Lösungen in Tetrachlorkohlenstoff der Fraktion Nr. 4 benutzt. Einmal wurden auf 70 mg Benzanthron 15 mg Hydrochinon, dann auf 50 mg Benzanthron 5 mg Hydrochinon verwendet. Nach 25-tägiger Belichtung noch keine Änderung.

6) Versuche mit Aldehyden: Mit Benzaldehyd erhielten wir mit die festesten und elastischsten Gallerten, doch war er als einziger Sensibilisator unzuverlässig, denn manchmal blieb die Gallert-Bildung aus. Der Kautschuk war weitgehend verändert. Mit Zusatz von Acetaldehyd erhielten wir dagegen ein Produkt, welches noch Kautschuk-Eigenschaften besaß. Es war ganz schwach gelblich gefärbt. Gereinigt wurde das Produkt durch Behandlung mit Wasserdampf und darauffolgende 14-tägige Extraktion mit warmem Aceton.

0.1546, 0.1366 g Sbst.: 0.4652, 0.4135 g CO₂, 0.1545, 0.1344 g H₂O.

[C₅H₈]₃, CH₃.CHO. Ber. C 82.19, H 11.37, O 6.44.

Gef. „ 82.07, 82.56, „ 11.19, 11.01, „ 6.74, 6.43.

Man sieht, daß die Werte der Verbrennung gut mit den für die Formel $[C_5H_8]_3, CH_3, CHO$ errechneten übereinstimmen. Bei 2-maliger Wiederholung des Versuchs wurden aber Präparate erhalten, die genau auf Kautschuk stimmten.

7) Versuche mit Guttapercha: Guttapercha zeigte dieselbe Erscheinung der Gallert-Bildung. So erhielten wir bei einer 1-proz. Guttapercha-Lösung in Tetrachlorkohlenstoff, mit Zusatz von Eosin, nach 3 Tagen, mit Benzanthron-Zusatz nach 4 Tagen, Gallert-Bildung. Eine Vergleichs-Tube ohne Zusatz benötigte zur Gallert-Bildung eine Belichtungs-Zeit von ungefähr 13 Tagen.

V. Versuche mit Isopren.

1) Die Polymerisation des Isoprens in Substanz: Isopren wurde einmal ohne Zusatz, einmal mit Eosin und einmal mit Benzanthron 40 Stdn. mit einer Osram-Nitraphot-Lampe von 500 Watt bei einer Temperatur von 60° und dann mit der 200-Watt-Lampe bei einer Temperatur von 40° noch 28 Tage unter Luft belichtet. Beim Benzanthron-Versuch hatte sich eine Haut von Polymerisat gebildet, der Eosin-Versuch war sehr hoch viscos geworden, der Leerversuch war nicht sichtbar verändert. Dieselben Versuche, unter Stickstoff ausgeführt, ergaben keine nennenswerte Veränderung des Isoprens innerhalb 30 Tagen. Nach 30-tägiger Belichtung wurden mit Methylalkohol die noch löslichen Stoffe herausgewaschen. Beim Eosin-Versuch resultierte ein weißer, sehr fester und elastischer Kautschuk. Er zeigte die Löslichkeit eines Äther-Solkautschuks. Das mit Zusatz von Benzanthron gewonnene Produkt war dagegen in allen Lösungsmitteln unlöslich.

2) Die Polymerisation des Isoprens in Emulsion: Belichtet wurde eine Emulsion aus gleichen Teilen (je 10 ccm) Isopren und 10-proz. wäßriger Leinöl-Natronseifen-Lösung, die unter Luft eingeschmolzen war. Als Lichtquelle diente die 200-Watt-Lampe. Die Temperatur betrug etwa 38° , die Polymerisations-Dauer 60 Stdn. Im Dunkeln war bei Versuchen mit Eosin und Terpentinöl keine sichtbare Veränderung zu beobachten. Die Versuche sind in der Tabelle 10 zusammengestellt.

Tabelle 10.

Vers. Nr.	Zusatz	Ausbeute an Polymerisat in % d. Th.	der erhaltene Isopren-Kautschuk war:
1	2 mg Eosin	ca. 61	fest u. zeigte Nerv
2	2 mg Fluorescein	ca. 43	weniger fest
3	1.5 ccm Benzaldehyd	ca. 64	fest u. zeigte Nerv
4	1.5 ccm Anisaldehyd	ca. 39	fest
5	1.5 ccm Xylol	ca. 46	fest u. zeigte Nerv
6	1 ccm 3-proz. H_2O_2	ca. 67	weniger fest
7	1.5 ccm Terpentinöl	ca. 91	weniger fest
8	1 ccm Benzaldehyd, 1 ccm H_2O_2 (3-proz.).	ca. 90	fest u. zeigte Nerv
9	2 mg Eosin, 1 ccm 3-proz. H_2O_2	ca. 85	fest u. zeigte Nerv
10	ohne Zusatz	—	—

Zwei analoge Versuche mit Kalium-Stearinseife und Eosin ergaben bei 17 Stdn. Belichtung (45°) ein bröckliges Polymerisat, ohne Zusatz nur sehr wenig eines weichen Produktes:

Tabelle II.

Vers. Nr.	Zusatz	Ausbeute in % d. Th.	Der erhaltene Kautschuk war:
1	etwa 5 mg Eosin	etwa 66	bröckelig
2	„ 5 „ „	„ 64	„
3	ohne Zusatz	„ 12.5	bröckelig, weich

Der in Gegenwart der mehrfach ungesättigten Seifen erhaltene Kautschuk ähnelt hinsichtlich seiner Löslichkeit stark dem Natur-Kautschuk. So waren z. B. die 8 Tage lang polymerisierten Produkte in Äther fast ganz löslich, ein geringer Rückstand löste sich in Benzol. Die in Gegenwart von Sensibilisatoren erhaltenen Polymerisationsprodukte waren alle etwas schwerer löslich oder unlöslich, besonders wenn sie in Gegenwart von Stearin- und Ölseife erhalten waren. Einzelne Kunst-Kautschuke wurden mit Chlorjod titriert und lieferten Werte, die beim Rohprodukt zwischen 84 und 96.6 % d. Th. für Kautschuk lagen. Ein mit Leinöl-Seife ohne Sensibilisator hergestelltes Produkt von der Jodzahl 96.6 % (roh) wurde kalt mit Aceton extrahiert und dann kalt mit Äther fraktioniert. Es wurden 2 Fraktionen gemacht, von denen die erste die Jodzahl 99.1, die zweite die Jodzahl 98.0 lieferte. Dabei ist die auftretende Säure nicht berücksichtigt, die aber bei allen diesen Kunst-Kautschuken ziemlich erheblich war. Wollte man für je ein auftretendes Molekül Halogenwasserstoff ein Mol Chlorjod abziehen, so würden bei den Rohprodukten Werte von 81.5 bzw. 75.4 % herauskommen. Frühere Erfahrungen haben uns aber gezeigt, daß ein solcher voller Abzug doch nicht zugänglich ist. Somit bleibt eine gewisse Unsicherheit über den wahren Titer bestehen (vergl. Theoret. Teil, I.).

VI. Die Polymerisation des Styrols in Gegenwart von Sensibilisatoren.

Als besonders wirksam erwiesen sich hier a) Benzanthron, b) Eosin und c) Benzophenon. Mit Benzanthron entstehen gelbliche, mit Benzophenon farblose Harze. Das Styrol wurde in Substanz polymerisiert, die Sensibilisatoren wurden in 10 ccm gelöst, davon je 5 mg Benzanthron oder Eosin, 10 mg Benzophenon. Diese Lösung wurde in Glas-Tuben unter Luft eingeschmolzen. Als Lichtquelle verwendeten wir eine elektrische Lampe von 500 Watt (Nitraphot-Lampe). Die Tuben standen im Abstand von 25 cm von der Lampe. Die Temperatur betrug etwa 90°. Versuch a war nach $\frac{3}{4}$ Stdn. (abgekühlt) eine plastische Masse, nach $1\frac{1}{2}$ Stdn. ein festes, sprödes Harz, desgleichen Versuch b. Versuch c war nach $\frac{3}{4}$ Stdn. ein Sirup, nach $1\frac{1}{2}$ Stdn. plastisch, nach 3 Stdn. festes Harz. Ohne Zusatz war Styrol nach 3 Stdn. zum Sirup verdickt. Belichtet man das Styrol mit einer Lampe von 200 Watt und wählt man eine Temperatur von 45°, so ist eine Veränderung ohne Zusatz eines Sensibilisators nach 30 Tagen noch nicht zu beobachten. Ansatz a brauchte zur Bildung eines festen Styrol-Harzes 7 Tage, b 8 Tage, c 12 Tage. Mit Zusatz von je 0.5 ccm Acetaldehyd oder Benzaldehyd auf 10 ccm Styrol dauerte es 15 bzw. 16 Tage. Die gewonnenen Styrol-Harze

waren in allen organischen Lösungsmitteln löslich. Polymerisierte man das Styrol in Gegenwart von 2% Kautschuk und 1% Benzophenon, so erhielt man ein Harz, das viel fester und zäher war als die ohne Kautschuk. Es war milchweiß getrübt, schwerer löslich und quellbar als die ohne Kautschuk-Zusatz erhaltenen.

Wurden die Kautschuk-Lösungen und auch Styrol in Gegenwart von Sensibilisatoren nur teilweise belichtet, so wurde zwar der dem Licht ausgesetzte Teil der Tube am schnellsten polymerisiert, aber auch die abgeschirmten Teile wurden in Gallerten bzw. feste Styrol-Harze verwandelt. Die Tuben wurden horizontal gelegt, um eine Wärme-Strömung innerhalb der Tube möglichst zu vermeiden. Das eine Ende des Rohres war rechtwinklig nach oben gebogen und teilweise mit der Lösung gefüllt. Nur das mittlere Drittel der Tube wurde belichtet.

238. Otto Diels: Zur Dehydrierung des Cholesterins.

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

(Eingegangen am 1. Juli 1933.)

In einer kurzen Erwiderung¹⁾ auf eine Mitteilung der HHrn. L. Ruzicka und G. Thomann²⁾ habe ich die Überzeugung ausgesprochen, daß kein Grund vorläge, die von mir und meinen Mitarbeitern³⁾ zuerst beobachtete Bildung von Chrysen bei der Dehydrierung von Cholesterin und Cholsäure in Zweifel zu ziehen. Um aber in dieser, für das Cholesterin-Problem so wichtigen Frage auch den letzten Zweifel auszuschließen, habe ich Präparate von Teer-Chrysen und von durch Dehydrierung von Cholesterin gewonnenem Chrysen und ebenso die Mononitroverbindungen dieser beiden Kohlenwasserstoff-Proben Hrn. Prof. Windaus (Göttingen) zur Verfügung gestellt, der sich freundlicherweise erboten hatte, die Absorptionsspektren der vier Substanzen genau zu messen. Ich spreche Hrn. Windaus für sein Entgegenkommen meinen herzlichsten Dank aus!

Für diese Messungen wurden folgende Präparate verwendet: 1) Das „Cholesterin-Chrysen“ ist von mir früher durch Dehydrierung von Cholesterin mit Palladium-Kohle dargestellt und für die Messung durch wiederholtes Umkrystallisieren aus siedendem Thiophen nochmals gereinigt worden. Es bildete farblose, silberglänzende Blättchen, die bei 249° schmolzen. — 2) Das „Teer-Chrysen“ war von Schuchardt bezogen und durch Kochen seiner Xylol-Lösung mit Maleinsäure-anhydrid⁴⁾ von der bekannten gelben Verunreinigung befreit worden. Das so gewonnene Produkt wurde dann noch mit 2-n. Natronlauge ausgekocht, mit Wasser und Alkohol ausgewaschen und schließlich aus siedendem Xylol umkrystallisiert. — 3 und 4). Die aus den beiden Kohlenwasserstoff-Proben 1 und 2 nach der Vorschrift von O. Diels und W. Gädke⁵⁾ gewonnenen Mononitro-chrysene wurden durch Umkrystallisieren aus siedendem Acetonitril gereinigt. Sie zeigten im Aussehen, in der Farbe, im Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt keine Differenz. Das Ergebnis der Messungen ihrer Absorptionsspektren ergibt sich aus folgenden Kurven und Tabellen:

¹⁾ B. 66, 487 [1933].

²⁾ Helv. chim. Acta 16, 216 [1933].

³⁾ O. Diels u. W. Gädke, B. 58, 1231 [1925], 60, 140 [1927]. — O. Diels, W. Gädke u. P. Körding, A. 459, 1 [1927]. — O. Diels u. A. Karstens, A. 478, 129 [1930].

⁴⁾ B. 65, 1413 [1932].

⁵⁾ B. 60, 145 [1927].