

wirkt Hydrochinon-dimethyläther deutlich hemmend; die Ergebnisse finden sich in Tabelle II.

Die Versuche wurden so ausgeführt, daß jedesmal 20 ccm 4-proz. Ammonium-oxalat-Lösung mit 10 ccm 5-proz. Sublimat-Lösung gemischt und in Quarzkölbchen von 100 ccm Inhalt belichtet wurden; es wurde immer gleichzeitig unter gleichen Bedingungen ein Versuch mit reiner Lösung und einer mit Zusatz belichtet. Das ausgeschiedene Kalomel wurde gewogen. Hydrochinon-dimethyläther lag in fein gepulvertem Zustand in Suspension vor; auf die Untersuchung von Hydrochinon-diacetat wurde verzichtet, da mit Verseifung gerechnet werden mußte.

Tabelle II.

Belichtungs-Bedingungen	mg Kalomel abgeschieden		
	ohne Zusatz	Zusatz von 0.1 % Hydrochinon	Zusatz von 0.1 % Hydrochinon-dimethyläther
30 Min. im Sonnenlicht . . . . .	51.6	8.6	—
20 Min. Quarzlampe <sup>16)</sup> . . . . .	49.6	12.8	—
30 Min. im Sonnenlicht . . . . .	45.4	—	17.6
20 Min. Quarzlampe <sup>16)</sup> . . . . .	44.0	—	28.2

**330. H. F. Bondy: Die Anti-oxydantien des Kautschuk-Latex (I. Mittel.) (mitbearbeitet von G. G. Lauer).**

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 25. September 1933.)

Theoretischer Teil.

A. Einleitung: Es ist von verschiedenen Forschern<sup>1)</sup> beobachtet worden, daß Roh-kautschuk, dem man die acetone-löslichen Bestandteile entzogen hat, viel leichter verdirbt als der Roh-kautschuk selber. Es ist sicher, daß dieses Verderben mit einer Autoxydation des Kautschuks einhergeht. Im hiesigen Laboratorium<sup>2)</sup> wurde verschiedentlich festgestellt, daß Roh-kautschuk-Felle jahrelang an der Luft liegen können, ohne sich zu verändern. Dagegen ist ein nach Pummerer<sup>3)</sup> gereinigter Kautschuk außerordentlich sauerstoff-empfindlich. Wenn solch ein gereinigter Kautschuk ein paar Tage an der Luft liegt, verliert er seine Elastizität, wird klebrig und brüchig und zerfließt schließlich vollkommen. Es muß also im natürlichen Kautschuk ein Stoff vorhanden sein, der die Autoxydation des Kohlenwasserstoffs verhindert oder zum mindesten sehr verlangsamt. Der Zweck dieser Arbeiten ist, diesen Stoff aufzufinden, ihn zu isolieren, womöglich seine Konstitution und seine Wirkungsweise aufzuklären.

<sup>16)</sup> Als Lichtfilter diente ein von Eisenbrand (l. c., S. 146) beschriebenes Dunkelviolglas.

<sup>1)</sup> Dufraisse u. Drisch, *Rev. gén. Caoutchouc* 8, Nr. 71, 9—24 [1931], 9, Nr. 85 u. 86 [1932]; C. 1931, II 3278; *Kautschuk* 9, Nr. 6, 7, 8. — H. A. Bruson, *Ind. eng. Chem.* 19, 1187 [1927]. — Peachy, *Journ. chem. Soc. London* 31, 1103 [1913]. — Stevens, *Journ. Soc. chem. Ind.* 35, 874 [1916]. — Beadle u. Stevens, *Gummi-Ztg.* 27, 1907 [1913]. — Peachy u. Leon, *India Rubber Journ.* 54, 1850 [1918]. — C. Beadle u. Stevens, *Journ. Soc. chem. Ind.* 31, 1099. — K. Gottlob, *Gummi-Ztg.* 30, 303, 326 [1916] und andere mehr.

<sup>2)</sup> H. Staudinger u. H. F. Bondy, *A.* 488, 147 [1931]. <sup>3)</sup> B 61 1528 [1928].

B. Methodisches: I. Viscosität ein Maß für die Autoxydation. Bei Bearbeitung der oben aufgeworfenen Fragen haben andere Forscher<sup>4)</sup> im allgemeinen die Schnelligkeit der Sauerstoff-Aufnahme gemessen. Wir glauben nun, daß man durch Viscositäts-Messungen genauer die Anwesenheit solcher Anti-oxydantien beobachten kann, als durch die Sauerstoff-Aufnahme. Nach Staudinger wird bei der Autoxydation des Kautschuks Sauerstoff, vielleicht peroxyd-artig, angelagert. Solche Kautschuk-peroxyde sind aber nicht beständig und zerfallen sehr leicht. Bei diesem Zerfall wird das lange Molekül zerkleinert. Wir wissen nun, daß lange Moleküle hochviscose Lösungen geben, kleine Moleküle dagegen niederviscose<sup>5)</sup>. Wenn also Kautschuk geringe Mengen Sauerstoff aufnimmt, dann wird die Viscosität der Lösung sehr stark abnehmen. Wir haben also durch Viscositäts-Messungen ein scharfes Reagens auf die Autoxydabilität des Kautschuks. Die Messungen werden im Ubbelohdeschen Viscosimeter ausgeführt, da es sich in den meisten Fällen um Substanzen handelt, deren Viscosität abhängig von der Größe des Drucks ist.

In den folgenden Tabellen ist  $\eta_r$ , das ist die relative Viscosität, angegeben, und zwar bei zwei verschiedenen Drucken in cm Hg.  $\eta_r$  ist gleich Druck  $\times$  Ausflußzeit der Lösung: Druck  $\times$  Ausflußzeit des Lösungsmittels.

Wir sind uns bewußt, daß ein ganz genauer Vergleich nur bei gleichem mittleren Geschwindigkeits-Gefälle<sup>6)</sup> zu geschehen hat. Da es sich aber um orientierende Messungen handelt, genügt die Angabe von  $\eta_r$ .

II. Testversuche: Durch eine Reihe von Versuchen wurde festgestellt, daß Kautschuk-Lösungen im Dunkeln überhaupt nicht autoxydieren. Dasselbe wurde gleichzeitig von Staudinger und Leupold festgestellt<sup>7)</sup>. Desgleichen kann man die Anwesenheit des Anti-oxydans in Lösungen und im Hellen nicht feststellen, da im Hellen sämtliche Lösungen, ob sie Anti-oxydans enthalten oder nicht, gleichstark abgebaut werden. Das Anti-oxydans ist in Lösung in zu geringer Konzentration vorhanden. Erst als wir im festen Zustand die verschiedenen Kautschuk-Sorten dem Licht und der Luft aussetzten, kamen wir zum Ziel. Aus Tabelle I ersieht man deutlich, daß Crêpe-Kautschuk und Rein-kautschuk

Tabelle 1.

$\eta_r$  von Kautschuk-Proben, die im festen Zustand mit Luft im Licht lagen. 0.1-molare Lösungen im Tetralin.

	Crêpe-Kautschuk		Kautschuk roh, mit Aceton extrah.		Kautschuk-Fraktion rein		Kautschuk-Fraktion + 5% K.-Harz	
	70 cm Hg	20 cm Hg	70 cm Hg	20 cm Hg	70 cm Hg	20 cm Hg	70 cm Hg	20 cm Hg
Unbestrahlt . . . . .	8.6	13.3	7.7	11.2	4.2	5.4	3.9	5.2
2 Tage . . . . .	8.6	13.3	3.9	4.9	3.8	4.6	4.0	5.4
7 „ . . . . .	8.1	12.2	1.8	1.9	3.2	4.4	4.0	5.4
14 „ . . . . .	8.2	12.5	1.5	1.6	1.8	1.9	3.8	5.1
30 „ . . . . .	8.2	12.5	1.5	1.5	1.7	1.8	3.8	5.1
weitere 3 Tage in Lösung . . . . .	2.0	2.1	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

<sup>4)</sup> z. B. Dufraisse u. Drisch, Rev. gén. Caoutchouc 8, Nr. 71, 9—24 [1931].

<sup>5)</sup> H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen (Springer, 1932), S. 399.

<sup>6)</sup> H. Kroepelin, B. 62, 3062 [1929].

<sup>7)</sup> H. Staudinger, Die hochmol. organ. Verbindungen, S. 421.

+ 5 % Kautschuk-Harz nicht abgebaut werden, im Gegensatz zu den andern Kautschuk-Sorten.

Im Licht und unter Stickstoff findet überhaupt kein Abbau statt.

Da die Resultate wegen der wechselnden Licht-Verhältnisse nicht leicht reproduzierbar sind, ersetzen wir das Tageslicht durch ultraviolettes Licht. Die Balata erwies sich als ganz besonders gute Testsubstanz, da sie leichter zu handhaben ist als der Kautschuk. Sie wird in Zukunft immer als Testsubstanz benutzt.

Tabelle 2.

77 von Proben, die im festen Zustand unter Luft mit ultraviolettem Licht bestrahlt wurden. Lösungsmittel: Tetralin.

	Reine Kautschuk-Fraktion 0.2-molar		Reine Kautschuk-Fraktion + 5% Harz 0.2-molar		Reine Balata 0.2-molar		Reine Balata + 5% Kautschuk-Harz 0.2-molar		Unreine Balata 0.2-molar	
	70 cm Hg	10 cm Hg	70 cm Hg	10 cm Hg	70 cm Hg	10 cm Hg	70 cm Hg	10 cm Hg	70 cm Hg	10 cm Hg
Unbestrahlt .	8.3	9.4	8.0	9.2	6.8	7.2	5.8	6.2	3.2	3.5
4 Stdn. UV .	4.0	4.3	7.7	9.0	2.4	2.4	5.7	6.1	2.7	2.9
12 „ UV .	3.3	3.5	7.5	8.8	2.2	2.3	5.7	6.1	2.7	2.8
36 „ UV .	3.0	3.2	7.0	8.0	2.0	2.0	5.5	5.9	2.4	2.5
Aussehen ...	klebrig, durchsichtig		unver- ändert		feste, harte Masse, bröckl.		unver- ändert		dunkler, sonst unverändert.	

Man sieht, daß man hier dieselben Resultate erhält wie bei Tageslicht, und daß man viel schneller zum Ziel kommt. Setzt man das Gesamtharz in geringerer Konzentration als 5 % dem Kautschuk bzw. der Balata zu, so sinkt die Wirkung ab; sie ist aber noch deutlich, selbst bei Zusatz von 0.1 % Harz. Ein 8 Stdn. langes Erhitzen des Harzes an der Luft auf 120° setzt seine Wirkung nicht herab, sondern erhöht sie etwas.

C. Untersuchung der Aceton-Extrakt-Fractionen: Der Gesamtkautschuk-Aceton-Extrakt wird einer Staudinger-Analyse<sup>8)</sup> unterworfen und so in verschiedene Fractionen geteilt. Eine weitere Analyse wird in nächster Zeit durchgeführt werden. Zur Untersuchung auf ihre anti-oxydierende Wirkung können natürlich nur solche Fractionen gebraucht werden, die in Benzol und Tetralin löslich sind.

Folgende Fractionen wurden untersucht, und zwar wurden zunächst auf die Balata- bzw. Kautschuk-Menge 5 % der betreffenden Fraction genommen: 1. Stearinsäure, 2. Neutralstoffe, 3. Säure-amide, 4. Sonstige Säuren, 5. Amino-säuren, 6. Basen aus dem äther-unlöslichen Teil (aus Serum), 7. Phenole, 8. Basen.

In Tabelle 3 sind die Substanzen so angeordnet, daß die Wirksamkeit nach rechts hin wächst. Wie man sieht, sind Stearinsäure, Neutralstoffe und Säure-amide völlig unwirksam. Eine schwache Wirkung zeigt sich bei den Säuren, Amino-säuren und den Basen aus dem Serum, sowie bei den Phenolen. Die Wirkung ist 100-proz. beim Zusatz der basischen Stoffe; die schwache

<sup>8)</sup> H. Staudinger, Anleit. zur qualit. organ. Analyse (2. Aufl.).

Ta-  
Balata + 5% Harz-Fractionen.

	Balata rein		Balata + 5% Stearinsäure		Balata + 5% Neutralstoffe		Balata + 5% Säure-amide	
	70 cm	20 cm	70 cm	20 cm	70 cm	20 cm	70 cm	20 cm
Unbestrahlt .....	6.8	7.1	6.8	7.1	6.8	7.1	6.7	7.0
4 Stdn. UV.....	2.6	2.7	2.6	2.7	3.6	3.7	3.6	3.7
8 „ UV.....	1.6	1.6	1.9	2.0	1.7	1.7	1.8	1.8
7 Tage Tageslicht.....	1.8	1.8	—	—	1.7	1.7	—	—
8 Stdn. Aussehen d. fest. Sbst. UV Jod-Ausscheid.....	bröcklig +		bröcklig +		bröcklig +		bröcklig +	
Aussehen der Lösungen .....	Ungelöstes farblos		Ungelöstes farblos		Ungelöstes farblos		Ungelöstes schwach gelb	

Wirkung der anderen Substanzen mag vielleicht darauf zurückzuführen sein, daß die Fraktionierung keine vollkommene ist. Zum Vergleich ist noch einmal Balata + 5% Gesamt-Harz angeführt. Die Tageslicht-Versuche zeigen im allgemeinen dasselbe wie die Versuche mit ultraviolettem Licht, nur die Phenole scheinen bei Tageslicht nicht so stark schützende Wirkung zu haben, wie bei ultraviolettem Licht.

Die Stärke der Autoxydation läßt sich auch gut aus der Rubrik „Aussehen der festen Substanz“ nach der Bestrahlung und „Jod-Ausscheidung“ erkennen. Man sieht, daß die autoxydierten Produkte bröcklig sind und infolge ihres Gehalts an Peroxyden aus einer angesäuerten Jodkalium-Lösung Jod ausscheiden. Die geschützten Produkte zeigen nur schwache oder keine Jod-Ausscheidung. Sie sind auch nicht bröcklig, sondern faserig und asbestartig wie die reine, nicht oxydierte Balata. Außerdem haben die geschützten Substanzen nicht die Tendenz, in 3-dimensionale Moleküle überzugehen, was man daran sieht, daß die Substanzen, denen ein Anti-oxydant zugesetzt wurde, sich nach dem Bestrahlen völlig lösen. Die natürlichen Anti-oxydantien scheinen also die Bildung von 3-dimensionalen Molekülen zu verhindern. Diese Erscheinung stimmt mit den Beobachtungen von R. Pummerer<sup>9)</sup> überein, der zeigen konnte, daß eine Gelatinierung von Kautschuk-Lösungen durch Zusatz von Hydrochinon verhindert werden kann. Die Erscheinung läßt sich leicht erklären, da hier die Bildung von 3-dimensionalen Molekülen durch Sauerstoff-Brücken zustande kommt<sup>10)</sup>. Unsere Anti-oxydantien verhindern die Reaktionsfähigkeit des Sauerstoffs.

Dieselben Versuche wie mit reiner Balata wurden auch mit einer reinen Kautschuk-Fraktion, die wir nach Angaben einer früheren Arbeit<sup>11)</sup> hergestellt hatten, durchgeführt (s. Tabelle 4, S. 1616/7).

Die Substanzen sind in derselben Weise angeordnet wie in Tabelle 3, und auch die Wirkungsweise ist etwa dieselbe wie bei der Balata. Der mit 5% Basen versetzte Kautschuk ist nach der Bestrahlung in seinem Aussehen

<sup>9)</sup> R. Pummerer u. Kehlen, B. **66**, 1111 [1933].

<sup>10)</sup> H. Staudinger u. H. F. Bondy, A. **488**, 156 [1931].

<sup>11)</sup> H. Staudinger u. H. F. Bondy, A. **488**, 171 [1931].

belle 3.

0.2-molare Lösungen in Tetralin.

Balata + 5% Säuren		Balata + 5% Amino-säureu		Balata + 5% Basen aus Serum		Balata + 5% Phenole		Balata + 5% Basen		Balata + 5% Gesamtlarz	
70 cm	20 cm	70 cm	20 cm	70 cm	20 cm	70 cm	20 cm	70 cm	20 cm	70 cm	20 cm
6.8	7.1	6.8	7.1	6.8	7.1	6.4	6.7	6.8	7.1	6.9	7.1
4.6	4.7	5.0	5.2	5.4	5.7	5.8	6.1	6.7	7.0	6.1	6.3
3.6	3.7	3.8	4.0	5.0	5.2	5.6	5.9	6.6	6.9	5.3	5.5
—	—	4.9	5.2	5.8	6.0	3.3	3.6	6.8	7.1	5.5	5.7
bröcklig +		etwas bröcklig schwach		etwas bröcklig schwach		etwas bröcklig schwach		unverändert —		unverändert —	
etwas ungelöst schwach gelb		alles gelöst schwach braun		alles gelöst schwach braun		alles gelöst schwach braun		alles gelöst braun		alles gelöst braun	

und seinem Verhalten völlig unverändert. Er scheidet kein Jod aus einer angesäuerten Jodkalium-Lösung aus. Dieser Kautschuk ist also völlig gegen die Autoxydation geschützt. Ebenso ist es hier wieder mit der Bildung 3-dimensionaler Moleküle, die durch Zusatz des Anti-oxydans verhindert wird. Wir können dies aus der Rubrik: „Aussehen der Lösung“ ablesen. Auf Grund dieser beiden Tabellen läßt sich mit ziemlicher Sicherheit sagen, daß die Substanz, die die Autoxydation der Balata und des Kautschuks verhindert, unter den basischen Stoffen des Kautschuk-Aceton-Extrakts zu suchen ist.

D. Versuche mit Farbstoffen: Betrachtet man die letzten Reihen der Tabellen 3 und 4, so fällt auf, daß diejenigen Lösungen am tiefsten braun gefärbt sind, die das wirksamste Anti-oxydans enthalten. Die Substanzen werden ja im festen Zustand der Bestrahlung ausgesetzt, in welchem sich die verschiedene Färbung nicht deutlich erkennen läßt. Sobald man aber die Lösungen betrachtet, dann sieht man deutlich, daß die schützende Wirkung umso stärker ist, je tiefer braun gefärbt die Lösungen sind. Wir haben weiter oben gezeigt, daß die Autoxydation des Kautschuks und der Balata eine Licht-Reaktion ist, die also im Dunkeln nicht eintritt. Betrachten wir in diesem Zusammenhang die erwähnten Erscheinungen, so liegt der Gedanke sehr nahe, daß sich unter den basischen Stoffen des Kautschuk-Aceton-Extraktes ein Farbstoff befindet. Dieser Farbstoff müßte die Eigenschaft haben, die für die Autoxydation des Kautschuks und der Balata wirksame Strahlung zu absorbieren. Es ließe sich dann die Verhinderung der Autoxydation des Kautschuks und der Balata leicht mit Hilfe der Annahme erklären, daß dieser Farbstoff die einzelnen Kautschuk-Moleküle einhüllt und so das Hinzutreten der für die Autoxydation wirksamen Strahlung verhindert.

Um diese Vermutung weiter nachzuprüfen, wählten wir für die folgenden Versuche einen Farbstoff, der rein äußerlich dieselbe Farbe zeigt, wie die basischen Bestandteile des Aceton-Extraktes, nämlich das  $\alpha$ -Benzolazo- $\beta$ -naphthylamin. Die ersten Versuche machten wir mit der Balata, und zwar setzten wir ihr in gewohnter Weise 5%, 1% und 0.1% Farbstoff zu. In Tabelle 5 sind die Resultate zusammengefaßt. Zum Vergleich führen wir noch einmal Balata + 5% Basen und die reine Balata an. Dieselben

Ta-

Kautschuk + 5% Harz-Fractionen.

	Kautschuk rein		Kautschuk + 5% Stearinsäure		Kautschuk + 5% Neutralstoffe		Kautschuk + 5% Säure-amide	
	70 cm	20 cm	70 cm	20 cm	70 cm	20 cm	70 cm	20 cm
Unbestrahlt .....	8.3	9.4	8.0	9.2	7.7	9.0	7.8	9.1
4 Stdn. UV .....	4.0	4.3	4.1	4.5	4.0	4.3	5.0	5.6
8 „ UV .....	3.5	3.7	3.6	3.8	3.6	3.8	4.0	4.4
7 Tage Tageslicht .....	4.4	4.8	—	—	—	—	—	—
8 Stdn. Aussehen d. fest. Sbst. UV	klebrig		klebrig		klebrig		klebrig	
Jodausscheidung .....	+		+		+		+	
Aussehen der Lösungen .....	Ungelöstes farblos		Ungelöstes farblos		Ungelöstes farblos		Ungelöstes schwach gelb	

Versuche werden auch mit einer reinen Kautschuk-Fraktion ausgeführt. Die Resultate sind in Tabelle 6 niedergelegt.

Tabelle 5.

Balata +  $\alpha$ -Benzolazo- $\beta$ -naphthylamin. 0.2-molare Lösungen in Tetralin.

	Balata + 5% Basen		Balata + 5% Farbstoff		Balata + 1% Farbstoff		Balata + 0.1% Farbstoff		Balata rein	
	70 cm	20 cm	70 cm	20 cm	70 cm	20 cm	70 cm	20 cm	70 cm	20 cm
Unbestrahlt .....	6.8	7.1	6.9	7.3	6.8	7.1	6.7	7.0	6.8	7.1
4 Stdn. UV ...	6.7	7.0	6.9	7.3	5.8	6.0	5.3	5.5	2.6	2.7
8 „ UV ...	6.6	6.9	6.8	7.1	5.4	5.6	4.1	4.3	1.6	1.6
7 Tage Tageslicht .....	6.8	7.1	6.6	6.9	6.5	6.9	4.2	4.5	1.8	1.8
8 Stdn. UV Aussch. d. festen Sbst. Jod-Ausscheidg.	unverändert		unverändert		unverändert		unverändert		bröcklig	
	—		—		—		ganz schwach		+	

Tabelle 6.

Kautschuk +  $\alpha$ -Benzolazo- $\beta$ -naphthylamin. 0.2-molare Lösungen in Tetralin.

	Kautschuk + 5% Basen		Kautschuk + 5% Farbstoff		Kautschuk rein	
	70 cm	20 cm	70 cm	20 cm	70 cm	20 cm
Unbestrahlt .....	8.0	9.2	8.2	9.6	8.3	9.4
4 Stdn. UV .....	7.7	8.8	7.8	9.0	4.0	4.3
8 „ UV .....	7.5	8.4	7.5	8.4	3.5	3.7
7 Tage Tageslicht .....	7.8	9.0	7.6	8.9	4.4	4.8
8 Stdn. UV Aussehen d. festen Sbst. Jod-Ausscheidung .....	unverändert		unverändert		klebrig	
	—		—		+	

belle 4.

0.2-molare Lösungen in Tetralin.

Kautschuk + 5% Säuren		Kautschuk + 5% Amino-säuren		Kautschuk + 5% Basen aus Serum		Kautschuk + 5% Phenole		Kautschuk + 5% Basen		Kautschuk + 5% Gesamtharz	
70 cm	20 cm	70 cm	20 cm	70 cm	20 cm	70 cm	20 cm	70 cm	20 cm	70 cm	20 cm
7.8	9.1	8.0	9.2	8.0	9.2	7.7	9.1	8.0	9.2	8.0	9.2
4.1	4.6	6.2	7.0	6.2	7.0	5.4	6.1	7.9	9.1	7.7	8.8
3.8	4.1	5.0	5.7	5.0	5.7	4.7	5.3	7.7	8.7	7.5	8.4
—	—	6.3	7.2	—	—	—	—	7.8	9.0	7.8	9.0
klebrig		etwas klebrig		etwas klebrig		etwas klebrig		unverändert		unverändert	
+		schwach		schwach		schwach		—		—	
Ungelöstes schwach gelb		alles gelöst, schwach braun		alles gelöst, schwach braun		alles gelöst, schwach braun		alles gelöst, braun		alles gelöst, braun	

Aus den beiden Tabellen ersieht man, daß dieser Azofarbstoff die Autoxydation ganz besonders stark hemmt. Seine Wirkung ist sogar noch stärker als die der basischen Bestandteile des Kautschuk-Harzes und ist selbst noch bei einer Konzentration von 0.1% sehr stark. Es scheint also die Vermutung bestätigt, daß die Autoxydation des Kautschuks und der Balata durch einen gefärbten Bestandteil des Kautschuk-Harzes gehemmt wird.

Man könnte gegen diese letzten Versuche einwenden, daß es sich doch nicht um eine Farbstoff-Wirkung handelt, sondern daß die  $\beta$ -Naphthylamin-Komponente des Farbstoffes chemisch die Autoxydation hemmt. Man kennt ja eine große Anzahl von Aminen, die schon lange in der Technik als Alterungs-Schutzmittel verwandt werden. Um diese Frage näher zu untersuchen, setzten wir der Balata einmal 5% Azobenzol, die eine Komponente des Farbstoffs, und das andere Mal 5%  $\beta$ -Naphthylamin zu. Dabei ist zu beachten, daß Azobenzol selbst stark gelb,  $\beta$ -Naphthylamin zwar farblos ist, sich aber während der Bestrahlung dunkel färbt.

Tabelle 7.

Balata + 5% Azobenzol, Balata + 5%  $\beta$ -Naphthylamin. 0.2-molare Lösungen in Tetralin.

	Balata + 5% Azobenzol		Balata + 5% Naphthylamin		Balata rein	
	70 cm	20 cm	70 cm	20 cm	70 cm	20 cm
Unbestrahlt. ....	6.9	7.2	6.9	7.2	6.8	7.1
4 Stdn. UV .....	6.9	7.2	4.8	5.0	2.6	2.7
8 „ UV .....	6.7	7.0	4.1	4.3	1.6	1.6
7 Tage Tageslicht .....	7.0	7.3	3.9	4.1	1.8	1.8
Aussehen d. Lösg. vor Bestrahlung .....	gelbbraun		farblos		farblos	
Aussehen d. festen Sbst. nach Bestrahlung ...	unverändert		etwas bröckl.		bröcklig	
Aussehen d. Lösg. nach Bestrahlung .....	gelbbraun, alles gelöst		gelbbraun, viel ungelöst		farblos, Ungelöstes	

Durch diese Versuche ist der obige Einwand entkräftet. Man sieht deutlich, daß das farbige Azobenzol eine besonders starke autoxydationshemmende Wirkung hat. Sie ist ebenso groß wie die des Azofarbstoffs, und eine chemische Wirkung wär hier nicht zu erklären. Immerhin zeigt das Naphthylamin auch eine deutliche, wenn auch geringe, schützende Wirkung. Diese Erscheinung läßt sich damit erklären, daß sich die mit Naphthylamin versetzte feste Substanz beim Bestrahlen dunkel färbt. Wir können deutlich sehen, daß die Lösung, die wir zum Beimengen des Naphthylamins herstellen müssen, farblos ist. Dagegen ist die Lösung, die wir aus der festen, bestrahlten Substanz herstellten, ziemlich intensiv gefärbt. Interessant ist, daß das Naphthylamin sehr stark zur Bildung 3-dimensionaler Moleküle beiträgt, denn wenn man die Lösung der bestrahlten Substanz herstellen will, ergibt sich, daß immer eine beträchtliche Menge unlöslich geworden ist. Das Naphthylamin verhält sich also in diesem Punkt vollkommen umgekehrt wie die Anti-oxydantien.

Bei den in den Tabellen 8 und 9 zusammengestellten Versuchen werden noch einige andere Farbstoffe auf ihre Wirksamkeit untersucht. Zum Vergleich führen wir nochmals  $\alpha$ -Benzolazo- $\beta$ -naphthylamin und Azobenzol an.

Tabelle 8.

Balata + 5% verschiedener Farbstoffe. 0.2-molare Lösungen in Tetralin.

	Balata + 5% Azofarbstoff		Balata + 5% Azobenzol		Balata + 5% Alizarin		Balata + 5% Carotin		Balata rein	
	70 cm	20 cm	70 cm	20 cm	70 cm	20 cm	70 cm	20 cm	70 cm	20 cm
Unbestrahlt. ....	6.9	7.3	6.9	7.2	6.8	7.2	6.9	7.3	6.8	7.1
4 Stdn. UV ....	6.9	7.3	6.9	7.2	4.3	4.4	4.5	4.6	2.6	2.7
8 „ UV ....	6.8	7.1	6.7	7.0	—	—	3.6	3.6	1.6	1.6
7 Tage Tageslicht ....	6.6	6.9	7.0	7.3	5.8	6.0	3.8	3.8	1.8	1.8
8 Stdn. UV	Ausseh. d. festen Sbst. unverändert		unverändert		etwas bröcklig		bröcklig		bröcklig	
Jod-Aus- scheidg.	—		—		schwach		+		+	

Aus diesen Tabellen geht hervor, daß die Farbstoff-Wirkung sehr spezifisch zu sein scheint, denn Alizarin und Carotin hemmen die Autoxydation nur sehr schwach, im Gegensatz zu dem Azofarbstoff und dem Azobenzol. Es scheinen nur Farbstoffe mit einem ganz bestimmten Absorptionsspektrum zu wirken. In einer späteren Arbeit soll diese spezifische Absorptionskurve festgelegt und mit der Absorptionskurve des natürlichen Anti-oxydants verglichen werden. Auf diese Art würde man die für die Autoxydation wichtige Wellenlänge bestimmen können, und es wäre leicht möglich, so das Anti-oxydant aufzufinden und zu isolieren. Außerdem sollen Farbstoffe des ganzen Spektrums auf ihre Wirksamkeit untersucht werden.

Tabelle 9.

Kautschuk + 5% verschiedener Farbstoffe. 0.2-molare Lösungen in Tetralin.

	Kautschuk + 5% Azofarbstoff		Kautschuk + 5% Azobenzol		Kautschuk + 5% Alizarin		Kautschuk + 5% Carotin		Kautschuk rein	
	70 cm	20 cm	70 cm	20 cm	70 cm	20 cm	70 cm	20 cm	70 cm	20 cm
	Unbestrahlt. ....	8.2	9.6	8.1	9.5	8.5	10.0	8.2	9.6	8.3
4 Stdn. UV ....	7.8	9.0	7.5	8.5	5.1	6.1	5.0	5.9	4.0	4.3
8 „ UV ....	7.5	8.4	7.0	7.8	4.0	4.3	3.8	4.1	3.5	3.7
7 Tage Tageslicht .....	7.6	8.9	6.5	7.2	—	—	5.1	6.0	4.4	4.8
8 Stdn. UV Aussehen d. festen Sbst. Jod-Ausscheidg.	unverändert		unverändert		klebrig		klebrig		klebrig	
	—		—		+		+		+	

Nach den vorstehenden Versuchen ist es sehr wahrscheinlich, daß die Autoxydation des Kautschuks und der Balata durch einen Stoff von ganz bestimmter Farbe stark gehemmt werden kann. Ebenso ist auch das natürlich vorkommende Anti-oxydans in den basischen Bestandteilen des Kautschuk-Aceton-Extraktes ein farbiger Körper. Seine autoxydations-hemmende Wirkung läßt sich auf seine Farbe zurückführen.

### Beschreibung der Versuche.

I. Lösungsmittel: Alle Lösungsmittel müssen sehr sorgfältig gereinigt werden. Vor Gebrauch werden sie noch einmal im Stickstoffstrom destilliert, damit sämtlicher gelöster Sauerstoff ausgetrieben wird. Besondere Sorgfalt muß auf die Reinigung des Tetralins verwendet werden. Es muß über Natrium aufbewahrt werden, da es ein Peroxyd<sup>12)</sup> bildet. Vor Gebrauch wird es im Stickstoffstrom destilliert und von der Vorlage direkt in eine Bürette gedrückt, ohne daß es mit der Luft in Berührung kommt.

II. Substanzen für die Testversuche: Wir verwendeten eine Fraktion des gereinigten Kautschuks und gereinigte Balata. Der gereinigte Kautschuk wurde aus Kautschuk-Latex nach Pummerer<sup>13)</sup> dargestellt. Da dieser Gesamt-kautschuk nicht völlig löslich ist, fraktionierten wir ihn nach den Angaben einer früheren Arbeit<sup>14)</sup>. Wir verwendeten für die Versuche eine äther-lösliche Fraktion, die etwa das Molekulargewicht 80000 hat. Das Produkt wird im Hochvakuum bis zur Konstanz getrocknet und dort auch aufbewahrt. Die gereinigte Balata stellten wir aus Balata-Latex ebenfalls nach den Angaben einer früheren Arbeit<sup>15)</sup> her. Sie ist ein weißes, faseriges Produkt etwa von dem Molekulargewicht 50000.

<sup>12)</sup> Hock u. Susemihl, B. **66**, 61 [1933].

<sup>13)</sup> Pummerer, Andriessen, Gündel, B. **61**, 1583 [1928].

<sup>14)</sup> H. Staudinger u. H. F. Bondy, A. **488**, 171 [1931].

<sup>15)</sup> H. Staudinger u. H. F. Bondy, B. **63**, 728 [1930].

III. Hinzufügung der zu prüfenden Substanz zum Kautschuk oder zur Balata: Um die verschiedenen Substanzen auf ihre autoxydations-hemmende Wirkung zu prüfen, wird der betr. Stoff mit Kautschuk bzw. mit Balata in einer kleinen Bombenröhre eingewogen, die dann ausgepumpt und mit Stickstoff gefüllt wird. Hiernach wird aus einer Bürette frisch unter Stickstoff destilliertes Benzol in die Röhre eingelassen und diese unter Stickstoff zugeschmolzen. Bis zur völligen Lösung wird geschüttelt und dann das Benzol im Vakuum abgesaugt. Das feste Produkt wird im Hochvakuum bis zur Konstanz getrocknet. Wir haben so die Gewähr, daß der zu untersuchende Stoff gleichmäßig im Kautschuk bzw. in der Balata verteilt ist.

IV. Herstellen der Lösung für die Viscositäts-Messungen: Die Substanzmenge wird in eine Glasröhre eingewogen. Bei der Einwaage ist darauf zu achten, daß inmer die Harzmenge von der Gesamt-einwaage abzuziehen ist, damit man genau molare Lösungen in Bezug auf Kautschuk bzw. Balata hat. Die Glasröhre wird dann ausgepumpt und mit Stickstoff gefüllt. Hiernach wird aus der Bürette das Tetralin hinzugelassen, die Flüssigkeit durch Aceton-Kohlensäure vereist, die Röhre noch einigemal ausgepumpt, mit Stickstoff gefüllt und schließlich unter Stickstoff zugeschmolzen. Bis Lösung eingetreten ist, was bei manchen Substanzen 8 Tage und mehr in Anspruch nimmt, wird geschüttelt.

V. Die Viscositäts-Messungen: Von jeder Substanz werden natürlich Messungen vor der Behandlung unbestrahlt ausgeführt. Die Messungen werden im Ubbelohdeschen Viscosimeter durchgeführt, und zwar bei 5—6 verschiedenen Drucken und immer bei 20°. In den Tabellen sind nur zwei verschiedene Drucke in cm Hg angegeben.

VI. Bestrahlungen im festen Zustand: a) Mit Tageslicht: Für die Versuche im festen Zustand wird die abgewogene, sehr fein zerschnittene Substanz in einem luft-gefüllten Glasrohr auf dem Dach des Laboratoriums belichtet; von Zeit zu Zeit wird das Glas gedreht. — b) Mit ultraviolettem Licht: Die abgewogene und wiederum fein zerschnittene Substanz befand sich in einem luft-gefüllten Quarzglas, das in einer Entfernung von 20 cm von der Quecksilberdampf-Lampe aufgestellt war. Diese Lampe brannte mit einer Spannung von 145 Volt und etwa 6 Ampère. Das Quarzglas wird von Zeit zu Zeit gedreht. Wenn man die Substanz stets fein genug zerschneidet, erhält man gut reproduzierbare Werte.

VII. Gewinnung des Gesamtkautschuk-Harzes: In den acetonlöslichen Bestandteilen des Roh-kautschuks befindet sich der oxydations-hemmende Stoff. Wir koagulierten Hevea-Latex durch Aceton. Der koagulierte Kautschuk kam dann in einen Apparat, in welchem er etwa 8 Tage mit Aceton extrahiert wurde. Dieser Apparat war so eingerichtet, daß das Aceton auf dem Grunde des Extraktionsgefäßes destilliert wurde; durch einen Überlauf floß es in den Siedekolben zurück, aus dem dann das reine Aceton wieder in das Extraktionsgefäß destilliert wurde. Der Aceton-Extrakt sammelte sich also in dem Siedegefaß an. Die ganze Apparatur war so eingerichtet, das dauernd gereinigter Stickstoff durch sie hindurch streichen konnte und dadurch eine Autoxydation verhindert wurde. Das Aceton im Siedegefaß wurde alle 24 Stdn. gewechselt. Die tiefbraunen Lösungen und das Aceton, welches zur Koagulation gebraucht worden war, wurden im Vakuum zur Trockne verdampft. Wir verarbeiteten auch das zur Koagu-

lation gebrauchte Aceton, weil es sehr wohl möglich erschien, daß ein Teil der aceton-löslichen Bestandteile sich schon bei der Koagulation im Aceton gelöst hatte. Nach dem Eindampfen erhielten wir ein tiefbraunes, scharf riechendes, klebriges Harz. Auf die Menge des koagulierten Kautschuks umgerechnet, beträgt die Harzmenge aus Hevea-Kautschuk zwischen 4 und 7 %.

#### Zusammenfassung der Resultate.

1. Im Kautschuk-Latex muß ein Stoff vorhanden sein, der die Autoxydation des Kautschuks und auch der Balata verhindert. Der Zweck dieser Arbeiten ist, diesen Stoff zu isolieren und seine Konstitution festzustellen. — 2. Es wurde eine Methode ausgearbeitet, um mit Hilfe von Viscositäts-Messungen den Grad der Autoxydation von Kautschuk und Balata zu ermitteln. Auf diese Weise konnte die Anwesenheit des Anti-oxydans erwiesen werden. Es wurde ferner gezeigt, daß sich die Lösungen im Dunkeln überhaupt nicht autoxydieren, und daß im Hellen und in Lösung das Anti-oxydans nicht einwirkt. Nur im festen Zustand ist es wirksam. Es wurden Bestrahlungen mit Tageslicht und mit ultraviolettem Licht durchgeführt; bei letzterem sind die Resultate viel schneller erhältlich und auch viel leichter reproduzierbar. — 3. Der Kautschuk-Aceton-Extrakt wurde in verschiedene Fraktionen zerlegt, die auf ihre autoxydations-hemmende Wirkung nach der beschriebenen Methode geprüft wurden. Es zeigte sich, daß besonders die basischen Bestandteile stark wirksam sind. — 4. Auf Grund dieser Versuche liegt die Vermutung nahe, daß die autoxydations-hemmende Wirkung nicht nur eine chemische ist, sondern vor allem durch die tiefbraune Farbe der basischen Bestandteile hervorgerufen wird. Diese Farbe verhindert den Durchtritt der für die Autoxydation wirksamen Strahlung. Es wurden verschiedene Farbstoffe auf ihre Wirkung untersucht; hierbei zeigte sich, daß einige eine sehr starke Wirkung hatten, andere dagegen nur sehr schwach wirkten. Die Wirksamkeit der Farbstoffe scheint ganz spezifisch zu sein; es kann sich hierbei um keine chemische Wirkung der Farbstoffe handeln, sondern nur die Farbe ist maßgebend.

---

#### Berichtigungen.

Jahrg. 66 [1933], Heft 4, S. 493, 92 mm v. o. lies „in die untere Schicht“ statt „in die obere Schicht“.

Jahrg. 66 [1933], Heft 9, S. 1283, 117 mm v. o. lies „salpetrigen Säure“ statt „Salpetersäure“.

Jahrg. 66 [1933], Heft 9, S. 1299, 18 mm v. o. lies „W. Christian“ statt „F. Negelein“.

Jahrg. 66 [1933], Heft 9, S. 1299, Anmerk. 4) lies „Biochem. Ztschr. 260, 499“ statt „Biochem. Ztschr. 262, 237“.