

### 451. Wolfgang Langenbeck und Hans Christoph Rhiem: Über organische Katalysatoren, XI. Mitteil.<sup>1)</sup>: Vulkanisations- Beschleuniger (I.).

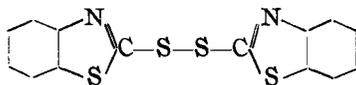
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Greifswald.]

(Eingegangen am 16. November 1935.)

Die organischen Vulkanisations-Beschleuniger sind heute in der Kautschuk-Industrie so wichtig geworden, daß sie aus dem modernen Fabrikations-Prozeß nicht mehr wegzudenken sind. Obgleich über diese Stoffe nach dem Kriege eine ungewöhnlich große Literatur entstanden ist, wissen wir über den Chemismus ihrer Wirkung bisher nichts Sicheres<sup>2)</sup>. In den meisten Untersuchungen wurde ganz empirisch die Wirkung der verschiedenartigsten Verbindungen durchprobiert. Daraus hat sich allmählich ergeben, welche Stoffklassen überhaupt als Beschleuniger brauchbar sind, und es ist damit die Voraussetzung für eine exaktere Bearbeitung des Gebietes geschaffen.

Der Einblick in den Vulkanisations-Prozeß wird dadurch erschwert, daß das technische Kautschuk-Gemisch ein kompliziertes System mit vielen Komponenten ist. Außer dem Kautschuk-Kohlenwasserstoff sind darin: Schwefel, Beschleuniger, Zinkoxyd, Fettsäuren, Füllstoffe (z. B. Ruß), natürliche Begleitstoffe des Kautschuks (Proteine usw.), Alterungs-Schutzmittel und Farbstoffe. Für die wissenschaftliche Untersuchung muß man dies System weitgehend vereinfachen und zunächst nur zwei Komponenten herausgreifen. Wir beginnen damit, daß wir das System Beschleuniger-Schwefel näher betrachten.

Vom Standpunkt der Katalyse interessiert vor allem, ob sich aus Beschleuniger und Schwefel Verbindungen bilden, die vielleicht als reaktionsfähige Zwischenstoffe der Vulkanisation in Frage kommen. Während aus basischen Beschleunigern nach einer Theorie von Bedford und Mitarbeitern<sup>3)</sup> vielleicht Polysulfide entstehen, ist die Wirkung von Beschleunigern aus der Gruppe der Mercaptane und Disulfide viel schwieriger zu erklären. Zwar hat T. G. Levi<sup>4)</sup> aus Zinkmercaptiden und S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> Polysulfide von Mercaptanen erhalten, aber die Einwirkung des Schwefels selbst, entsprechend den Bedingungen der Vulkanisation, ist nicht bekannt. Nur C. W. Bedford und L. B. Sebrell<sup>5)</sup> haben gelegentlich solche Versuche angestellt, ohne die Bildung von Verbindungen zu beweisen. Die Mercaptane haben Neigung, durch Oxydation in Disulfide überzugehen; wir haben deshalb, um klare Verhältnisse zu bekommen, lieber die Disulfide zur Untersuchung herangezogen. Als erstes Beispiel wählten wir das Di-(benzothiazyl-2)-disulfid,



<sup>1)</sup> X. Mitteil.: A. 512, 276 [1934].

<sup>2)</sup> Literatur über Versuche zu einer Theorie der Vulkanisations-Beschleuniger vergl. E. Kindscher im Handbuch der Kautschuk-Wissenschaft von K. Memmler, S. 350 (Leipzig 1930); ferner W. Langenbeck, Die organischen Katalysatoren, S. 101 (Berlin 1935).

<sup>3)</sup> Ind. engin. Chem. 12, 31 [1920], 18, 125, 1034 [1921], 14, 25 [1922].

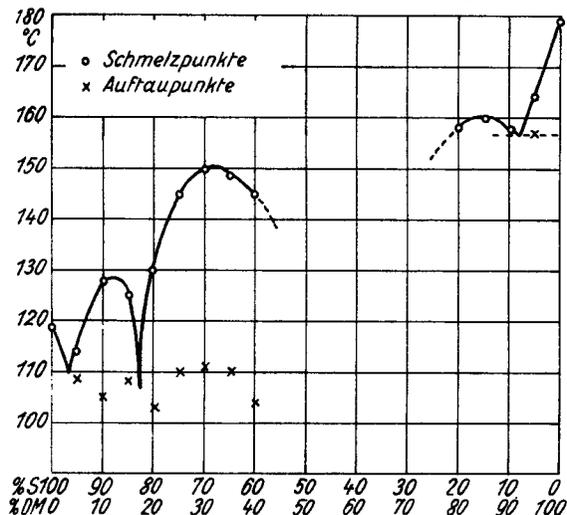
<sup>4)</sup> Gazz. chim. Ital. 61, 373, 383 [1931].    <sup>5)</sup> Ind. engin. Chem. 14, 29 [1922].

das unter dem Handelsnamen „Vulkacit DM“ (I.-G. Farbenindustrie) als Beschleuniger viel benutzt wird. Die Verbindung (hier kurz als DM bezeichnet) eignet sich besonders für unsere Zwecke, weil sie sehr beständig ist und ohne Zersetzung mit Schwefel auf höhere Temperatur erhitzt werden kann, wie wir besonders festgestellt haben.

Schmilzt man DM mit wechselnden Mengen Schwefel, so fällt sofort auf, daß der sonst so schwer lösliche Beschleuniger von Schwefel spielend aufgenommen wird. Die Schmelzen mit hohem Prozentgehalt an Schwefel und auch die mit sehr wenig Schwefel erstarren kristallin, während solche mit einem Schwefelgehalt von 25—55% unvollständig kristallisieren oder ganz harzig bleiben. Aus allen Schmelzen kann man durch Umlösen aus Schwefelkohlenstoff das unveränderte DM zurückgewinnen. Wenn also Reaktionen stattfinden, so kann es sich nur um die Bildung von lockeren Additionsverbindungen handeln.

Die Aufnahme des Schmelzpunkts-Diagramms hat nun gezeigt, daß tatsächlich wohldefinierte Verbindungen auftreten.

Wir benutzten die elegante Methode der „Auftau-Schmelzdiagramme“ von H. Rheinboldt<sup>6)</sup>. Die Komponenten, DM und Schwefel, wurden in Reagens-Gläser genau eingewogen und gemischt. Die Gläser wurden  $1\frac{1}{2}$  Min. in ein erhitztes Paraffinbad gehalten. Der Inhalt war dann stets homogen geschmolzen. Bei den Mischungen mit 5—10% Schwefel betrug die Temperatur des Paraffinbades  $190^{\circ}$ , bei Schmelzen mit 60—95% Schwefel  $160^{\circ}$ . Von den Gemischen mit 25—55% Schwefel ließen sich keine Auftau- und Schmelzpunkte bestimmen, weil die Schmelzen harzig blieben. Auch bei 10—20% Schwefel wurden die Schmelzen nicht völlig kristallin, auf die Auftau-Kurve mußte daher in diesem Gebiet verzichtet werden. Die Reagens-Gläser blieben stets über Nacht stehen, erst am nächsten Tage wurde der Schmelzpunkt bestimmt. Parallelversuche führten zu guter Übereinstimmung.



Abbild. 1.

Auftau-Schmelzdiagramm des Systems Di-(benzothiazyl-2)-disulfid + Schwefel.

<sup>6)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 111, 242 [1925].

Wie aus der Abbildung hervorgeht<sup>7)</sup>, zeigt die Schmelzpunkts-Kurve drei ausgeprägte Maxima, von denen das eine mit 16% Schwefel eindeutig der Verbindung DM, S<sub>2</sub> entspricht. Bei den anderen Verbindungen reicht die Genauigkeit der Kurve zu einer genauen Formulierung nicht aus. Sie enthalten auf 1 Mol. DM 20—25 bzw. 80—100 Atome Schwefel. Die Zusammensetzung dieser Verbindungen ist also sehr eigenartig, und die weitere Untersuchung verspricht auch rein chemisch interessant zu werden. Es ist nicht ausgeschlossen, daß Moleküle S<sub>8</sub> koordinativ an die DM-Moleküle angelagert sind.

Daß die nachgewiesenen Verbindungen alle oder zum Teil katalytisch wirksame Zwischenstoffe bei der Vulkanisation sind, wollen wir noch nicht mit Sicherheit behaupten. Wir beabsichtigen, eine größere Reihe von disulfidischen Beschleunigern und katalytisch unwirksamen Disulfiden in ähnlicher Weise zu untersuchen, um zu sehen, ob ihre Neigung, sich mit Schwefel zu verbinden, mit ihrer katalytischen Wirksamkeit parallel geht. Die Rolle des Zinkoxyds, ohne das die Disulfide nicht wirken, harrt ebenfalls noch der Aufklärung.

#### 452. Ernst Weitz und Ludwig Müller: Über den Ammonium-Charakter des Tetra-(dimethylamino-phenyl)-hydrazins (II. Mitteil.<sup>1)</sup> über den Ammonium-Charakter der Tetraaryl-hydrazine).

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

(Eingegangen am 19. November 1935.)

Wie vor einigen Jahren in der ersten Mitteilung<sup>1)</sup> ausgeführt worden ist, zeigen die Tetraaryl-hydrazine das Verhalten von freien Ammonium-Radikalen: d. h. die Salzbildung erfolgt bei ihnen, genau wie bei einem Metall, nicht unter Addition eines Säure-Moleküls, sondern eines Säure-Radikals. So war durch Einwirkung von Chlortetroxyd auf Tetra-*p*-tolyl-hydrazin das tief braunviolette Hydraziniumperchlorat [(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>N.N(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> erhalten worden.

Solche violette Hydraziniumsalze entstehen auch bei der Einwirkung von wasser-freien (nicht oxydierenden) Mineralsäuren auf das Tetra-*p*-tolyl-hydrazin. Dabei bildet sich jedoch gleichzeitig das betr. Salz des Ditolylamins; das Amin verdankt seine Entstehung dem Wasserstoff, der hier bei der Bildung des Hydraziniumsalzes<sup>2)</sup> (genau wie bei der Salzbildung aus Metall und Säure) frei werden muß. Der gesamte Reaktionsverlauf entspricht somit der Gleichung: 3(Ar<sub>2</sub>N.NAr<sub>2</sub>) + 4 HX → 2(Ar<sub>2</sub>N.NAr<sub>2</sub>)X + 2 Ar<sub>2</sub>NH, HX.

Im Gegensatz zum Tetra-*p*-tolyl-hydrazin gibt das von H. Wieland<sup>3)</sup> näher untersuchte Tetra-(*p*-dimethylamino-phenyl)-hydrazin (I), das besonders leicht in 2 Mol. des Diaryl-stickstoffs dissoziiert und schon durch Wasser von 15—20° unter Bildung von Tetramethyl-diamino-diphenyl-

<sup>7)</sup> Der Schmelzpunkt des reinen Schwefels entspricht bekanntlich stets der monoklinen Modifikation; vergl. H. R. Kruyt, Ztschr. physikal. Chem. **64**, 547 [1908].

<sup>1)</sup> I. Mitteil.: E. Weitz u. H. W. Schwechten, B. **60**, 1203 [1927].

<sup>2)</sup> Näheres vergl. B. **60**, 1206 [1927].

<sup>3)</sup> B. **48**, 1078 [1915].