

Verbindung übergeführt. Durch Destillation im Hochvakuum kann die Verbindung gereinigt werden. 2,4-Dioxo-5,5-diallyl-thiazolidin schmilzt bei 90,5°. Die Verbindung ist schwerlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther, Alkohol oder Benzol.

5,396 mg Subst. gaben 10,872 mg CO₂ und 2,643 mg H₂O
5,062 mg Subst. gaben 0,314 cm³ N₂ (23°, 728 mm)
C₉H₁₁O₂NS Ber. C 54,77 H 5,62 N 7,10%
Gef. „ 54,95 „ 5,51 „ 6,85%

Dass es sich bei dem neuen Stoff um die 5,5-Diallyl-Verbindung handelt und keine N-Allyl-Verbindung vorliegt¹⁾, konnte durch alkalischen Abbau der Substanz erwiesen werden, der kein Allylamin, sondern nur Ammoniak ergab.

Basel, Anstalt für anorganische Chemie.

169. Sur l'isomérisation du caoutchouc

par Cesare Ferri.

(27. IX. 37.)

On sait que le caoutchouc et la gutta-percha se comportent comme des isomères cis-trans. D'après les observations roentgéno-graphiques de *K. H. Meyer et Mark*²⁾, de *Mark et v. Susich*³⁾ et de *Lotmar et Meyer*⁴⁾, le caoutchouc représente la forme cis, la gutta la forme trans.

On a souvent essayé de transformer le caoutchouc en gutta. Les isomérisations cis-trans sont souvent provoquées, comme on sait, par la lumière; pour cette raison, *K. H. Meyer et Ferri*⁵⁾ étudièrent l'action de la lumière ultraviolette sur le caoutchouc; mais ils constatèrent non pas une isomérisation, mais bien une « réticulation » par polymérisation. Cette dernière se manifeste par la formation irréversible d'une gelée. *J. F. Sievers*⁶⁾ obtint le même résultat en exposant, soigneusement à l'abri de l'air, du caoutchouc en solution benzénique, en présence d'un peu d'iode, à la lumière visible; dans ces conditions il se produit également une gélatinisation sans isomérisation notable.

D'autre part, on trouve décrit dans la littérature technique et dans les brevets une série de produits de réactions du caoutchouc

¹⁾ Die direkte Allylierung der Senfölessigsäure erfolgt nach unseren Beobachtungen in 5,3- und in 5,3,5-Stellung.

²⁾ B. 61, 613, 1939 (1928).

³⁾ Koll. Z. 46, 11 (1928).

⁴⁾ M. 69, 115 (1936).

⁵⁾ Helv. 19, 694 (1936).

⁶⁾ Communication privée.

qui possèdent des propriétés physiques semblables à celles de la gutta-percha: solides à température ordinaire, ils deviennent plastiques à température plus élevée. Il s'agit de substances obtenues par l'action sur le caoutchouc du chlorure de zinc, du chlorure de toluène-sulfonyle, du tétrachlorure de titane, etc.

Nous avons étudié ces produits par voie röntgénographique; les substances ont toujours été étirées à chaud et fixées ensuite par refroidissement brusque de manière à disposer parallèlement et immobiliser les chaînes à valences principales: une telle disposition se produit ainsi effectivement, car la substance traitée se laisse cliver dans le sens de la fibre lorsqu'on la triture.

Aucune des substances étudiées ne donna d'interférences cristallines; on n'obtient ni diagramme de poudre ni diagramme de fibre, mais bien un anneau amorphe correspondant à une distance de 5,9 Å. La régularité de la chaîne cis du caoutchouc a ainsi disparu et il s'est formé des molécules à structure irrégulière qui n'ont pas la propriété du caoutchouc de fournir par étirage un réseau cristallin.

On peut bien admettre qu'à part quelques réactions secondaires, il se produit essentiellement une isomérisation incomplète et en quelque sorte statistique: dans la même chaîne, les liaisons cis et trans alternent d'une manière irrégulière. Cette hypothèse est confirmée par le fait que la gutta-percha fournit par un traitement analogue des produits qui ne se distinguent guère de ceux préparés à partir du caoutchouc: en particulier, ils donnent un anneau amorphe à la même place que les dérivés du caoutchouc.

On peut en conclure que dans ces masses thermoplastiques, il se trouve un *hydrocarbure intermédiaire entre le caoutchouc et la gutta-percha*. On ne peut par contre encore indiquer les proportions respectives des liaisons cis et trans.

A part cette transposition, il se produit aussi une réticulation, c'est-à-dire une formation de liaisons C-C entre deux chaînes par disparition de doubles liaisons. Les deux réactions, isomérisation et réticulation, résultent d'une activation de doubles liaisons produite par la lumière ou par les catalyseurs mentionnés plus haut.

C'est le tétrachlorure de titane qui a une action polymérisante particulièrement intense; à l'instar du chlorure de soufre et plus encore que celui-ci, il produit en petite quantité une gélification rapide dans une solution très diluée de caoutchouc. Au moyen d'une solution diluée de tétrachlorure de titane, on peut vulcaniser superficiellement, sans doute par une réticulation catalytique, des films de caoutchouc non vulcanisé.

Décrivons encore, pour être complets, la préparation des produits que nous avons examinés par voie röntgénographique, préparation résultant en partie des prescriptions de brevets.

Par l'oxychlorure de phosphore. Le caoutchouc crêpe se dissout avec échauffement léger dans l'oxychlorure de phosphore. Au bout de 18 h. on précipite par l'alcool, on lave à l'alcool, à l'eau chaude, à l'ammoniaque dilué et à l'eau jusqu'à réaction neutre. La substance forme une poudre blanche contenant 1,2% P et 7% Cl, se gonflant dans les dissolvants organiques. Sous l'action de la chaleur, la poudre s'agglomère en une masse thermoplastique.

La gutta se dissout en partie dans l'oxychlorure de phosphore. Le produit dissous contient 2% P et 4% Cl. Ses propriétés sont identiques à celles de la substance préparée à partir du caoutchouc.

Par l'acide chlorostannique. Une solution benzénique à 10% de caoutchouc calandré a été chauffée 3 h. à reflux avec de l'acide chlorostannique (12% du poids du caoutchouc). Le produit thermoplastique obtenu après les opérations habituelles est peu visqueux, il s'est donc produit une dégradation notable.

La gutta en solution à 6% dans le chloroforme a été traitée par l'acide chlorostannique (15% de la gutta). Le produit obtenu ressemblait au précédent.

Par le chlorure de toluène-sulfonyle. Du crêpe est malaxé avec 20% de chlorure de toluène-sulfonyle puis lavé.

Par le tétrachlorure de titane. Le tétrachlorure de titane transforme le caoutchouc, si on le malaxe sans diluer, en une substance friable qui n'est pas plastique même à température élevée et qui contient des quantités notables de titane. En solution, le tétrachlorure de titane coagule le caoutchouc immédiatement et d'une manière irréversible: la réticulation est fortement catalysée. Le produit que nous avons étudié provenait d'une solution de 7 gr. de caoutchouc et de 0,9 gr. de $TiCl_4$ dans 100 gr. de benzène, après 2 h. de repos. Il contenait 1,3% de titane et 2% de chlore et se gonflait dans les dissolvants organiques.

Le produit analogue préparé à partir de la gutta, a été obtenu en solution chloroformique; il contenait 1,4% Ti. Dans les deux cas, les teneurs en titane étaient d'ailleurs variables. Comme l'ont montré des expériences spéciales, le titane n'est pas lié chimiquement à l'hydrocarbure; lors de la décomposition par l'eau, il reste inclus comme bioxyde de titane.

Je tiens à remercier très vivement M. le prof. *Kurt H. Meyer* de ses conseils précieux ainsi que Mlle. *L. Misch* qui a bien voulu se charger des expériences roentgénographiques.

Genève, Laboratoires de Chimie inorganique et organique
de l'Université.

Milan, Istituto Giuliana Ronzoni.