

Zeitschrift für angewandte Chemie

und

Zentralblatt für technische Chemie.

XXV. Jahrgang.

Heft 29.

19. Juli 1912.

Über den künstlichen Kautschuk.

Vom wissenschaftlichen Standpunkt.

Von C. HARRIES.

(Vortrag, gehalten auf der Jubiläumsgeneralversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Freiburg i. Br. 1912.)

(Eingeg. 11.6. 1912.)

Hochansehnliche Festversammlung! Es ist noch nicht lange her, seit ich Ihnen auf der Generalversammlung unseres Vereins zu Danzig eine Übersicht über den damaligen Stand meiner Untersuchungen auf dem Gebiete des natürlichen Kautschuks geben durfte. Trotzdem hat die Chemie des Kautschuks gerade in dieser Zeit einen wesentlichen Erfolg erzielt. Als solcher kann wohl die Verwirklichung der Synthese oder, besser gesagt, der künstlichen Bereitung des Kautschuks betrachtet werden, da er die Möglichkeit einer technischen Verwertung in unmittelbare Nähe bringt. Über diesen künstlichen Kautschuk in wissenschaftlicher Beziehung einige Mitteilungen zu machen, bin ich hier heute eingeladen worden, für welche hohe Auszeichnung ich Ihnen herzlich danke. Allerdings möchte ich mich von vorherein entschuldigen, wenn ich eine populäre Darstellung dieses komplizierten Stoffes vom wissenschaftlichen Standpunkte nicht immer durchführen kann.

Das Ausgangsmaterial für die künstliche Bereitung des Kautschuks ist das Isopren, ein verhältnismäßig einfacher Kohlenwasserstoff, der Butadienreihe zugehörig, der demnach auch den Namen β -Methylbutadien besitzt. Dieses wurde bereits vor ca. 50 Jahren von Williams entdeckt, als er den natürlichen Kautschuk trocken destillierte. Hierbei bildete sich das Isopren, aber nur in sehr kleinen Mengen und auch nicht einmal rein. Später fand Tilden, daß es aus Terpentinöl entsteht, wenn man dieses Produkt der Nadelhölzer durch glühende Röhren leitet. Wie Gottlob und ich später zeigen konnten, ist es nicht der Hauptbestandteil des Terpentinöls, das Pinen, sondern das Dipenten, welches die Spaltung zu Isopren erleidet. Diese Methode ist durch uns und Staudinger sehr verbessert worden, sie dürfte indessen technisch kaum Wichtigkeit erlangen.

Viele Forscher haben sich mit der Aufklärung der Konstitution des Isoprens und seiner Bereitung beschäftigt, aber bis in die neueste Zeit blieb es ein schwer zugänglicher Stoff. Doch kann auch das Problem der billigen Herstellung des Isoprens jetzt als gelöst betrachtet werden. Auf diese mehr technische Seite kann ich hier nicht eingehen. Auch das Butadien oder Erythren, das einfachste Glied der Reihe der zweifach ungesättigten Kohlenwasserstoffe und das nächst höhere Homologe, das $\beta\gamma$ -Di-

methylbutadien, sind jetzt ebenfalls leicht zugänglich. Das ist besonders wichtig, weil nach denselben Methoden, wie das Isopren in einen künstlichen Kautschuk übergeführt werden kann, der dem natürlichen entspricht, sich auch das Butadien und das Dimethylbutadien in kautschukähnliche Produkte umwandeln lassen, die man als niedere und höhere Homologe des Kautschuks anzusehen berechtigt ist. Hier bietet sich der chemischen Forschung noch ein weites Feld, und man kann der Versuchung nicht widerstehen, zu prophezeien, daß das Gebiet in Zukunft vielleicht eine ähnliche Entwicklung wie dasjenige der Farbstoffe nehmen wird. Man wird für jeden Zweck seinen besonderen künstlichen Kautschuk herstellen.

Derjenige, der den genialen Gedanken zuerst geäußert hat, daß das Isopren zum Kautschuk in einem ähnlichen Verhältnis wie das Styrol zum Parastyrol stehe, war der Franzose Bouchardat, von dem auch der technisch wertvolle Nachweis herrührt, daß sich beim Erhitzen von Terpentinöl-Pinen mit Säuren Abkömmlinge des Borneols, des nahen Verwandten des Camphers, bilden.

Bouchardat beobachtete 1879, daß aus Isopren mit Salzsäuregas neben Isoprenhydrohalogeniden ein Stoff von kautschukähnlichen Eigenschaften entsteht. Diese Versuche sind von Tilden 1882—1884 weiter verfolgt worden; obwohl sie aber später zahlreiche Chemiker wiederholten, gelang es nicht mehr, die von den ersten Entdeckern eingeschalteten Bedingungen aufzufinden, weswegen die behaupteten Resultate oft, so auch von mir angezweifelt worden sind.

Da es heute aber außer Zweifel steht, daß Isopren in Kautschuk überführbar ist, so müssen wir die Priorität von Bouchardat und Tilden anerkennen.

Vom Jahre 1884—1910 hörte man nichts weiter über den künstlichen Kautschuk in der Öffentlichkeit. Gelegentlich meines Vortrages in Danzig 1907 habe ich darauf hingewiesen, daß nach der von mir aufgestellten Konstitution des natürlichen Kautschuks die Möglichkeit des Überganges von Isopren in Kautschuk gegeben wäre. Im Jahre 1910 war ich dann in der Lage, gelegentlich eines Vortrages in Wien mitzuteilen, daß es den Elberfelder Chemikern, Dr. Fritz Hofmann und Dr. Carl Coutelle, 1909 gelungen sei, aus Isopren nach einem geheimen Verfahren Kautschuk herzustellen. Weiter konnte ich über das Gelingen eigener Versuche berichten, die darin bestanden, daß, wenn Isopren mit Eisessig bei ca. 100° im Rohre tagelang erhitzt wird, Kautschuk entsteht. Nachträglich erfuhr man, daß das Verfahren der Elberfelder Farbenfabriken einfach in der Einwirkung von Wärme auf die Butadiene beruhe. Man nennt die Methode

heute meistens das Autopolymerisationsverfahren. Durch die Patentliteratur wurde alsbald darauf bekannt, daß auch eine Reihe anderer Fabriken, insbesondere die Badische Anilin- und Soda-fabrik sich auf diesem Gebiete erfolgreich betätigt hatten. Auf die Erklärung, wie man sich den merkwürdigen Übergang des, niedrig siedenden, leicht flüssigen Kohlenwasserstoffs Isopren in einen so zähen festen Stoff, wie es der Kautschuk ist, vorzustellen hat, komme ich nachher zurück.

Später habe ich gefunden, daß die Polymerisation des Isoprens zu Kautschuk durch Zusatz mancher Stoffe beschleunigt, durch andere aber benachteiligt wird, so z. B. begünstigt blankes Kupfer die Bildung von Terpenen, welche man natürlich möglichst vermeiden möchte; Zusatz von kleinen Mengen von Harzen zum Isopren gibt schmierige, unbrauchbare Produkte, Eiweißstoffe dagegen befördern nach einer Patentanmeldung der Elberfelder Farbenfabriken die Polymerisation zu Kautschuk.

Bei Zimmertemperatur findet die Autopolymerisation beim Isopren und Butadien außerordentlich langsam statt, nur das Dimethylbutadien geht manchmal beim Stehen explosionsartig in ein weißes festes unlösliches Produkt über, wie schon vor zwölf Jahren Kondakow beobachtete. Dasselbe ist aber nicht identisch mit der durch Wärmepolymerisation erhaltenen Substanz.

Ganz besonders verhält es sich mit der Wirkung der Alkalimetalle auf die Butadiene, wie ich im Sommer des Jahres 1910 entdeckte¹⁾. Schließt man Butadien in einer Röhre mit Natriumdraht ein, so verschwindet das Butadien nach einigen Stunden vollständig darin, und ein kautschukartiger Stoff klettert förmlich an den Natriumdrähten hinauf. Auch Isopren wird durch Natrium viel leichter als durch bloßes Erhitzen für sich in einen Kautschuk verändert. Jedoch nun kommt das Merkwürdige, diese sog. „Natriumkautschuk“, obwohl sie sich in physikalischer Beziehung ganz wie Kautschuk verhalten, sich z. B. vulkanisieren lassen, sind nicht identisch mit den anderen, den natürlichen entsprechenden Produkten.

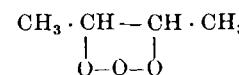
Und so gelange ich jetzt zur Erläuterung einer sehr wichtigen Frage, nämlich der des Nachweises der Identität der Kautschuke im allgemeinen und im besonderen. Ist der künstliche aus Isopren bereitete Kautschuk überhaupt chemisch identisch mit dem natürlichen? Wenn man jetzt übersieht, was alles aus diesem Kohlenwasserstoff entstehen kann, wirklicher Kautschuk, Natriumkautschuk, Terpene, Harze, Lacke, Schmieren, so muß man über die Leichtigkeit erstaunen, mit der die früheren Forscher das von ihnen erhaltene Produkt als wirklichen Kautschuk angesprochen haben. Es hat eines sehr langen Weges bedurft, um diesen Nachweis für gewisse Stoffe, die unter oben angeführten ganz be-

stimmten Bedingungen bereitet wurden, zu führen, andere dagegen auszuscheiden und sie in eine besondere Kategorie zu verweisen.

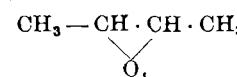
Zur Zeit von Bouchardat und Tilden hatte man eigentlich gar keine Mittel, um einen solchen Nachweis zu führen, das mag ihnen als Entschuldigung dienen. Denn das damals allein bekannte sog. Tetrabromid des Kautschuks, welches man zu seinem Nachweis benutzen könnte, ist sehr wenig charakteristisch, sehr schwer rein zu erhalten, außerdem liefert der Natriumisoprenkautschuk ein ähnliches Derivat. Die Nitrosite sind viel später erst von mir entdeckt worden, aber auch diese eignen sich nicht zu einem exakten Nachweis, da sie amorph sind und sich sehr schwierig rein darstellen lassen.

Allein die Oxydationsmethode durch Ozon, seit 1903 von mir ausgearbeitet, hat zum Ziele geführt, wenigstens in chemischer Beziehung Anhaltspunkte sowohl über die Natur des Kautschuks selbst zu geben, als auch mit ihrer Hilfe zu beweisen, ob ein wirklicher Kautschuk vorliegt oder nicht.

Ich will daher zunächst mit kurzen Worten das Prinzip der Reaktion zwischen Ozon und ungesättigten Kohlenwasserstoffen streifen, wie es sich als Resultat der neuesten Untersuchungen von mir und meinen Schülern Koetschau, Haefner, Evers, von Riedenstein, Seitz und Hagedorn ergeben hat. Das Butylen $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ addiert mit Reinozon (Ozon durch Natronlauge und konz. Schwefelsäure gewaschen) die Elemente des Ozons und liefert ein sehr flüchtiges Öl, das normale monomere Ozonid



daneben eine dickölige Verbindung von derselben Zusammensetzung, aber der doppelten Molekulargröße. Mit starkem Rohozon erhält man andere Resultate, indem nämlich hierbei Körper entstehen, die auf die Anlagerung von Oxozon O_4 hinweisen, und zwar gewinnt man ebenfalls zwei Formen, ein flüchtiges Öl, das monomere Oxozonid



und einen dickflüssigen Sirup derselben Formel, aber der doppelten Molekulargröße.

Interessant ist nun, daß das monomere normale Butylen-Ozonid durch Weiterbehandlung mit Ozon unverändert bleibt, während das dimere dabei in das dimere Oxozonederivat umgewandelt wird. Entsprechend haben sich der Isoprenkautschuk wie der natürliche Kautschuk charakterisieren lassen. Nur beobachtet man keine flüchtigen Ozonide, sondern zähe Sirupe, das normale Diozonid $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_6$ mit 6% Reinozon und das Dioxozonid $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_8$ mit Rohozon gewonnen. Das normale Kautschukdiozonid $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_8$ läßt sich durch starkes Ozon in das Dioxozonid überführen, entspricht also dem dimolekularen Butylenozonid, da es, wie dieses, zwei Ozongruppen enthält.

Sodann komme ich zur Erörterung der Frage, was verstehen wir denn zurzeit unter einem wirklichen Kautschuk? Wenn ich vom wissenschaftlichen Standpunkt aus in folgendem die Frage zu

¹⁾ Mathews und Strange machten dieselbe Entdeckung gleichzeitig. Ihre englische Patentanmeldung datiert vom 25. Oktober 1910, diejenige der Elberfelder Farbenfabriken in Deutschland vom 14. Dezember 1910. Ich habe aber bereits am 28. Oktober 1910 meine Beobachtung dorthin bekannt gegeben. Es ist deshalb nicht richtig, wenn Pekin jun. behauptet, ich hätte diese Entdeckung drei Monate später als die Engländer gemacht.

präzisieren versuche, so möchte ich vorweg bemerken, daß ich diese Definition mit allem Vorbehalt gebe, nur unter Berücksichtigung meiner bisherigen Erfahrungen.

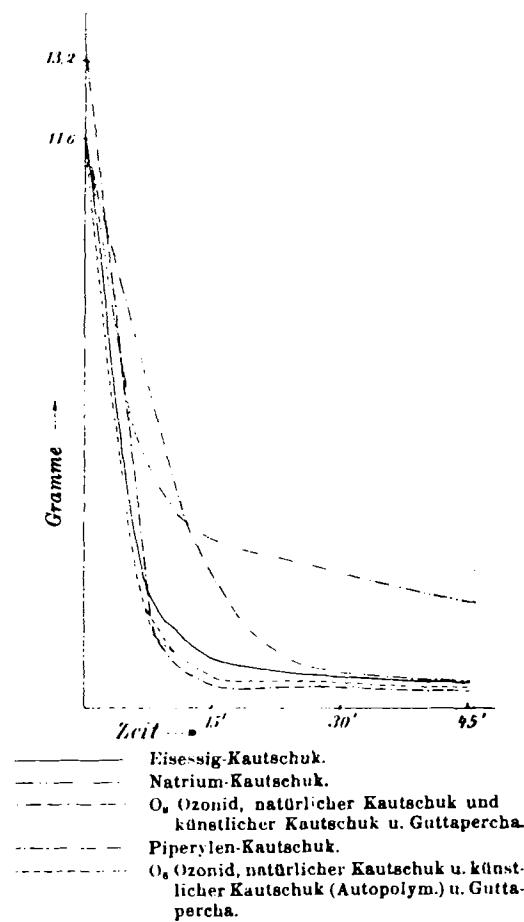
Das aus Isopren bereitete Produkt muß ebenso wie der natürliche Kautschuk eine zähe elastische Beschaffenheit besitzen, in Äther, Benzol, Chloroform, frisch bereitet, nicht zu schwer und nicht zu leicht löslich sein, und muß bei längerem Aufbewahren allmählich schwer löslich werden.

Mit 6% Reinozon behandelt, muß es ein dicköliges, etwas explosives Diozonid $C_{10}H_{16}O_8$ und mit Rohozon ein Dioxozonid $C_{10}H_{16}O_8$ bilden, welches bei der Spaltung mit Wasser eine ganz bestimmte Zersetzungsgeschwindigkeit und ganz bestimmte Mengenverhältnisse der Spaltungsprodukte an Lävulinaldehyd $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CHO$ bzw. dessen Peroxyd $CH_3.CO_2.CH_2.CH_2.CHO_2$ und an Lävulinsäure ergeben, nämlich das Diozonid zwei Drittel Aldehyd und ein Drittel Säure, das Dioxozonid umgekehrt ein Drittel Aldehyd und zwei Drittel Säure. Entsprechende Reaktionen müssen auch die homologen Kautschuke anzeigen. Der Butadienkautschuk muß bei der Spaltung seines Diozonids, Succinaldehyd, $CHOC_2CH_2CHO$, und Bernsteinäure, der Dimethylbutadienkautschuk nur Acetylaceton, $CH_3COCH_2CH_2COCH_3$, liefern. Die nach dem Elberfelder Polymerisationsverfahren und nach meiner Eisessigmethode bereiteten Kautschuke entsprechen auch in der Tat dieser Charakterisierung.

Bei diesen Untersuchungen über die Spaltungsprodukte der Ozonide sind mir meine früheren Arbeiten über aliphatische Ketoaldehyde und Dialdehyde sehr zu statthen gekommen. Den Lävulinaldehyd entdeckte ich schon im Jahre 1897, den Succindialdehyd 1901. Ohne die genaue Kenntnis der Eigenschaften dieser außerordentlich empfindlichen Körper, wäre ein solcher Nachweis kaum durchzuführen gewesen. Das Acetylaceton wurde von Paal und Knorr beschrieben. Allen diesen Stoffen ist die Stellung 1,4 der Carbonyle eigen, und so zeigen sie die sog. Knorr-sche Pyrrolreaktion. Man braucht also bei der orientierenden Prüfung zunächst nur eine kleine Probe des Kautschuks zu ozonisieren, das Ozonid mit Wasser zu kochen und die Pyrrolprobe auszuführen, um sofort Anhaltspunkte zu haben, ob ein wahrer Kautschuk vorliegt oder nicht.

Nach den geschilderten Gesichtspunkten habe ich weiter den natürlichen und den künstlichen Kautschuk aus Isopren miteinander genau verglichen und bin zu dem Resultate gekommen, daß beide in chemischer Beziehung identisch sind. Am besten kann man das Ergebnis dieses Vergleiches auch einem größeren Hörerkreis durch ein Kurvenbild verdeutlichen, welches dadurch entsteht, daß man die allmähliche Abnahme der Menge des Ozonids, welche durch Kochen mit Wasser herbeigeführt wird, mißt und die erhaltenen Werte auf die Ordinate, die Zeiten auf die Abszisse aufträgt. Man erhält so die Zersetzungskurven der Kautschukozone, die bei Übereinstimmung für die Identität der Verbindungen sprechen. Hieraus kann man entnehmen, daß die nach den verschiedenen Methoden gewonnenen künstlichen Produkte, durch Wärme-polymerisation oder durch Erhitzen mit Eisessig

bereitet, sich völlig mit demjenigen eines guten Parakautschuks decken (siehe Tab.). Ich war genötigt, diesen Weg zur Führung eines Identitätennachweises, welcher der physikalischen Chemie entnommen ist,



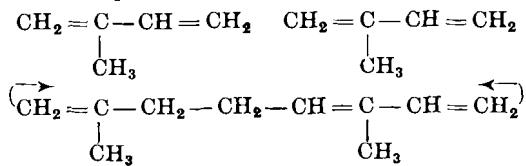
auszuarbeiten, weil die in anderen Körperklassen bisher üblichen Methoden — Vergleich der Schmelzpunkte und Löslichkeitsbestimmungen — auf dem Gebiete des Kautschuks nicht anwendbar sind. Wir haben es nicht mit krystallisierbaren, sondern mit Abkömmlingen von kolloidalen Stoffen zu tun, und zwischen ersteren und letzteren besteht praktisch ein sehr großer Unterschied. Selbst wenn diese neue Methode noch wesentlich verfeinert wird, möchte ich doch Bedenken tragen, aus ihr allein bindende Schlüsse zu ziehen, ohne eine genaue quantitative Bestimmung der einzelnen Spaltungsstücke zu berücksichtigen. Aber auch letzterer Vergleich hat sehr befriedigende Resultate ergeben.

Man sieht aber auch weiter, daß der Natrium-isoprenkautschuk eine andere Kurve bildet, wie er auch ganz andere Zersetzungsprodukte, in reinem Zustande nicht die Spur Lävulinaldehyd und Lävulinsäure, liefert. Unter Umständen können aber einander ähnliche Zersetzungskurven auftreten, ohne daß der Kautschuk mit dem natürlichen identisch wäre. So stellte sich heraus, daß der sog. Piperylenkautschuk, aus dem *a*-Methylbutadien durch Erhitzen gewonnen, äußerlich dem Isoprenkautschuk recht ähnlich, doch anderer Natur ist. Bei

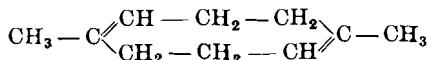
seiner Spaltung entstehen nur geringfügige Mengen an Lävulinaldehyd und Säure. Bei der Polymerisierung des α -Methylbutadiens $\text{CH}_3\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}:\text{CH}_2$, dem Isomeren des Isoprens, sollte man ja eigentlich einen mit dem natürlichen identischen Kautschuk gewinnen können.

Andererseits liefert das Diozonid aus Gutta-percha, ein dem Kautschuk zwar verwandter, in physikalischer Beziehung aber doch sehr verschiedener Stoff, dieselben Zersetzungskurven des Diozonids und Dioxozonids und dieselben Mengen der gleichen Spaltungprodukte. Wie dieser Umstand zu interpretieren ist, werde ich am Schluß erklären.

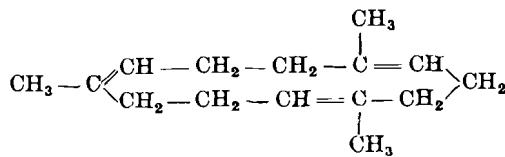
So gelangen wir ganz von selbst zur Frage nach der chemischen Konstitution des normalen Isoprenkautschuks, wie der künstlichen Kautschukarten überhaupt. Wir haben jetzt zwei Größen zur Beurteilung der Konstitution, nämlich einmal den Abbau des Kautschuks über das Ozonid zu Lävulinaldehyd und Lävulinsäure und sodann wieder den Aufbau aus einem Kohlenwasserstoff, dessen Konstitution ganz klar liegt. Wenn Isopren durch Polymerisation in eine Substanz übergeht, die bei der Oxydation nur Lävulinaldehyd bzw. Lävulinsäure liefert, so kann dies allein in der Weise erfolgen, daß sich zwei oder mehrere Moleküle davon zusammenschließen, wobei je eine Doppelbindung aufgehoben wird. Man könnte dies zunächst in folgender Formulierung wiedergeben:



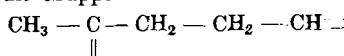
Bei Annahme des Zusammentritts von zwei Molekülen kommen wir so zu einem 8-Ring oder 1.5-Dimethylcyclooctadien (1.5).



Würden mehr Moleküle sich kondensieren, so gelangen wir zu größeren Ringen, bei 3 zu einem 12 K-Ring, bei 4 zu einem 16 K-Ring. Z. B.:



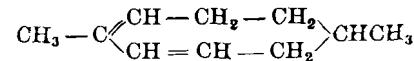
1.5.9 Trimethylcyclododekatrien (1.5.9). Prinzipiell sind diese Ringsysteme trotz der Differenz in ihrer Gliederzahl gar nicht so verschieden, da allein die Gruppe



in regelmäßiger Wiederkehr gemeinsam ist, so daß sie bei der Totalspaltung nur Lävulinaldehyd bzw. Säure und keinen anderen Stoff liefern müssen.

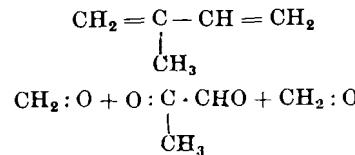
Nur einmal habe ich bei der Zersetzung des Ozonids aus künstlichem Isoprenkautschuk eine kleine Menge eines anderen Aldehyds aufgefunden, den ich nach dem Schmelzpunkt seines Phenylhydrazons als Methylglyoxal ansprach. Damals

glaubte ich, diesen Befund dahin deuten zu sollen, daß bei der künstlichen Bereitung des Kautschuks aus Isopren auch die andere von der Theorie vorausgesehene Möglichkeit eintrete, indem durch Verschiebung der Doppelbindung ein Produkt folgender Formel entstünde:

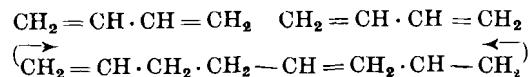


Ich bin jetzt von dieser Auffassung nach den Resultaten der genauen Untersuchung der Spaltungskurven zurückgekommen, glaube vielmehr, daß in dem damals untersuchten Präparat noch etwas unverändertes Isopren enthalten gewesen ist, was sich bei der kolloidalen Natur des Kautschuks nur sehr schwierig völlig entfernen läßt.

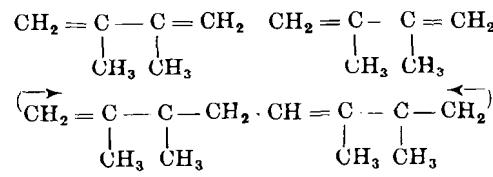
Isopren muß nämlich bei der Zersetzung mit Ozon neben Formaldehyd Methylglyoxal ergeben



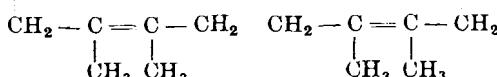
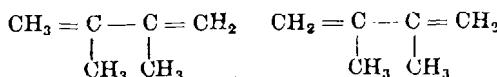
In analoger Weise wie beim Isopren konnte man natürlich annehmen, daß der Zusammentritt des Butadiens zum normalen Butadienkautschuk vor sich ginge.



Indessen ist diese Interpretation höchst wahrscheinlich nicht zutreffend. Darüber gibt das Verhalten des Dimethylbutadienkautschuks Aufschluß. Wenn nämlich mein für die Kondensation des Isoprens und des Butadiens gegebenes Reaktionsschema richtig wäre, so müßte sich das Dimethylbutadien in derselben Weise zusammenschließen.

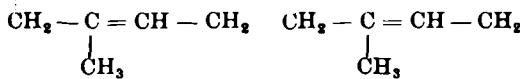
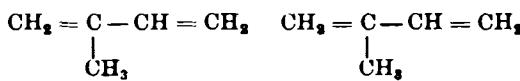


Dabei müßte aber ein Kautschuk entstehen, der bei der Spaltung seines Ozonids Methylälvulinaldehyd bzw. Säure lieferte; in Wirklichkeit erhält man aber sehr wenig von diesem Aldehyd, so daß man ihn nur als von einer Beimengung herrührend ansehen kann. Das Hauptprodukt ist vielmehr ein Diketon, das Acetonylacetone, und daraus ergibt sich, daß die Kondensation anders, nämlich in folgender Weise, verläuft:

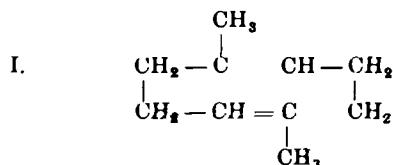


Zuerst verschiebt sich die Doppelbindung ganz wie bei den 1.4-Additionsreaktionen nach der Mitte

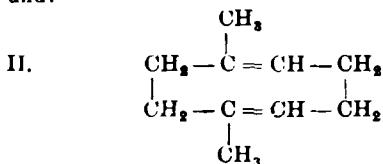
zu, wodurch an den Enden der Kohlenstoffkette in 1.4-Stellung die Valenzen frei werden und sich nun mit einem oder mehreren Molekülen des gleichen Stoffes zusammenschließen können. Die Polymerisationsfähigkeit der Butadiene erscheint also als eine Funktion der konjugierten Doppelbindung im Lichte der Thiele'schen Theorie. Isopren polymerisiert sich demnach nicht, wie vorhin gezeigt wurde, sondern in folgender Weise:



Diese theoretische Betrachtung zeigt weiter, daß die Isoprenmoleküle symmetrisch zusammentreten müssen, weil von den beiden Möglichkeiten für die Kondensation des Isoprens zum Kautschuk nur die symmetrische (I) der Forderung gerecht wird, allein Lävulinaldehyd bzw. Säure bei der Oxydation zu liefern.

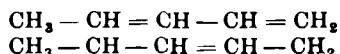


und:



denn bei der zweiten Formel würde man Acetylaceton und Succindialdehyd erhalten.

Ferner ergibt sich aber auch daraus, daß das Piperylen bei der Polymerisierung einen anderen Kautschuk als das Isopren erzeugen muß, welcher Umstand bei der ersten Erklärung nicht einzusehen wäre.

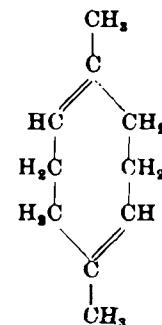
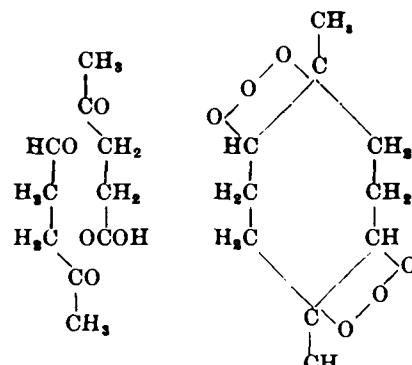


Hier liegen die Doppelbindungen an einem ganz anderen Platze als im Isoprenkautschuk. Man sieht, daß diese Spekulationen, so kompliziert sie sind, doch einer einfachen Anwendung in der Praxis fähig sind.

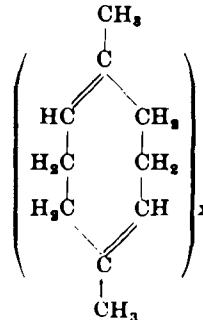
Nun bleibt noch die Entscheidung übrig, welches Ringsystem in den Kautschukarten, die den natürlichen entsprechen, enthalten ist. Die Natriumkautschuk lasse ich vorläufig beiseite, da über ihre Konstitution noch Dunkelheit herrscht.

Der Isoprenkautschuk geht wie der natürliche Kautschuk bei der Ozonisation in ein Diozonid der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_6$ über, wie zahlreiche Molekularbestimmungen ergeben haben. Dann muß der Grundkohlenwasserstoff die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ besitzen und nach der Zersetzung des Ozonids in Lävulinaldehyd bzw. Lävulinsäure ein 1.5-Dimethyl-

cyclooctadien sein, also einen zweifach ungesättigten Achtkohlenstoffring enthalten.

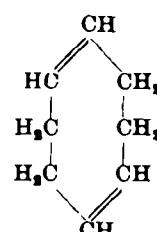


Durch Polymerisation dieses 1.5-Dimethylcyclooctadiens entsteht der Kautschuk, dessen Molekulargröße



zurzeit noch unbekannt ist, die aber wahrscheinlich ständig schwankt.

Das niedere Homologe des natürlichen Kautschuks muß dann ein Polymeres des 1.5-Cyclooctadiens sein, welches letzteres Willstätter beim Abbau des Alkaloids der Granatwurzelrinde, des Pseudopelletierin entdeckte. Dieses 1.5-Cyclooctadien von Willstätter



habe ich vor vier Jahren mit Ozon untersucht und daraus ein festes weißes, recht charakteristisches Di-

ozonid darstellen können, dessen Spaltungskurve und Zersetzungprodukte ebenfalls schon vor vier Jahren genau festgelegt wurden. Wenn nun meine Anschauung richtig ist, daß der Isoprenkautschuk, sowohl der natürliche wie der künstliche, durch die Einwirkung des Ozons zum Diozonid des 1.5-Dimethylcyclooctadien abgebaut wird, so müßte der homologe Butadienkautschuk sich analog verhalten und durch das gleiche Reagens zum Diozonid des 1.5-Cyclooctadiens depolymerisiert werden, d. h., das auf diesem Wege gewonnene Diozonid muß identisch mit dem aus Pseudopelletierin dargestellten 1.5-Cyclooctadiendiozonid sein. Dieser Nachweis war zuerst sehr schwierig, hat sich aber schließlich doch durch die Materialunterstützung der Elberfelder Farbenfabriken, für die ich auch an dieser Stelle bestens danke, durchführen lassen. Die Körper zeigen an sich die größte Ähnlichkeit miteinander. Die beiden Spaltungskurven weisen zwar eine Abweichung beim ersten Punkte auf, welche aber innerhalb der Versuchsfehler liegt, da vorläufig kein völlig reiner Kautschuk zur Verfügung stand. Die Spaltungsmengen an Succindialdehyd sind identisch. Damit wäre der Beweis erbracht, daß der Achtkohlenstoffring in den Kautschukarten enthalten ist.

Nun lassen sich auch die Beziehungen des Kautschuks zur Gutta-percha erklären. Nach neueren Untersuchungen von mir und H a g e d o r n sind die Diozonide und Dioxozonide aus beiden Verbindungen identisch. Abweichende frühere Befunde von mir röhren davon her, daß man damals noch nicht die verschiedene Wirkung von Rohozon und Reinozon kannte. Daraus läßt sich mit Bestimmtheit schließen, daß die Gutta-percha weiter nichts ist als ein anderes Polymeres desselben Grundkohlenwasserstoffes, nämlich des Dimethylcyclooctadiens von anderer Molekulargröße als der Kautschuk.

Es bleibt also nur noch das Problem ungelöst, auf wissenschaftlichem Wege die Molekulargröße des Kautschuks und der Gutta-percha zu bestimmen. Dasselbe wird aber vermutlich nur mit physikalisch-chemischen Methoden zu lösen sein, die indessen noch ihrer Ausarbeitung harren. Aber auch dieses vielleicht schwierigste Problem erscheint nicht nur für die Wissenschaft von großer Bedeutung. Es könnten sich hierbei doch noch Differenzen zwischen natürlichem und künstlichem Kautschuk ergeben. Ich möchte ausdrücklich hervorheben, daß ich bis jetzt nur einen einseitigen Identitätsnachweis geführt habe, nämlich den, daß natürlicher und künstlicher Kautschuk Polymerisationsprodukte desselben Grundkohlenwasserstoffes, des Dimethylcyclooctadiens, sind.

Hochansehnliche Festversammlung! Ich hoffe, daß es mir gelungen ist, Ihnen gezeigt zu haben, daß die Chemie des Kautschuks nicht mehr in demselben Dunkel wie vor zehn Jahren sich befindet, und daß sie auch seit meinem letzten Vortrage in Danzig nicht unwesentliche Fortschritte gemacht hat. Die wissenschaftliche Erforschung des Gebietes hat die Verwirklichung der technischen Darstellung dieses außerordentlich wichtigen Produktes vorbereiten helfen, und während die Nation in banger Sorge in den letzten Jahren zusehen mußte, wie ein wichtiges Kolonialland nach dem anderen von fremden Na-

tionen usurpiert wurde, bereitete sich in stiller, der großen Masse leider gänzlich unverständlicher Arbeit der Chemiker der industriellen Werke ein Ereignis vor, welches imstande ist, unser Vaterland zu entschädigen, weil wir einen der wichtigsten kolonialen Rohstoffe im eigenen Lande werden fabrizieren können.

[A. 135.]

Der synthetische Kautschuk¹⁾.

Vom Standpunkt der Technik.

Von Dr. FRITZ HOFMANN. Elberfeld.

(Eingeg. 7.6. 1912.)

Eure königliche Hoheit!

Hochansehnliche Festversammlung! „Kunst und Natur sei eines nur.“ So wünschte es der auf seine Ideale bedachte Dichter. Die nüchterne Praxis freilich zeigt uns oft ganz andere Bilder; da sehen wir häufig genug die beiden in grimmer Fehde, und wer zumal in den Annalen unserer Wissenschaft blättert, der findet dort schwere Kämpfe verzeichnet, die die chemische Kunst mit der produktiven Natur ausgefochten hat, er findet aber auch die Kunde von schönen, glanzvollen Siegen der Chemie über die Natur. Was diesen Kämpfen ihre eigene Note verleiht, das ist der Umstand, daß sie zeigen, wie der menschliche Geist sich mehr und mehr von der Willkür der natürlichen Produktion unabhängig zu machen bestrebt ist. Eine Aufwärtsbewegung dürfen wir in diesen Siegen erblicken, die uns gestatten, aus unedlerem Material für die Kulturmenschheit wichtigere Stoffe zu produzieren. Hatten diese Kämpfe sich zunächst auf dem Gebiete des Anorganischen bewegt, wie bei der Erzeugung der künstlichen Soda, so sind sie mit dem weiteren Ausbau der chemischen Wissenschaft und Technik ins Organische hinübergedrungen und haben hier im Alizarin und Indigo ihre glänzendsten Triumphe gefeiert.

Mir liegt es heute ob, Ihnen Bericht zu erstatten über eine neue Kriegslage, die in jüngster Zeit auf einem Gebiete entstanden ist, das für die Mehrzahl unserer Fachgenossen vor kurzem noch eine terra incognita war, zum mindestens ein Brachland, auf dem nur wenige Spezialisten sich gemüht haben, zu roden und zu ackern, und ein Gebiet, dessen Behandlung in den Lehrbüchern lebhaft an die früher so verbreiteten weißen Flecken auf der Landkarte von Afrika erinnerte. — Es geht um etwas Neues, um die technische Synthese eines Kolloids, und weil neben der zünftigen Wissenschaft die chemische Großindustrie pfadfindend und bahnbrechend diese Arbeiten gefördert hat und weil ihr die ersten praktischen Erfolge beschieden waren, so hat Ihr Vorstand beim heutigen Festtage neben den gefeierten Gelehrten auch dem Techniker das Wort verstattet. Ich bin mir der hohen Auszeichnung wohl bewußt und bitte Sie, meinen verbindlichsten Dank dafür entgegenzunehmen.

Wie die reine Wissenschaft an der Eroberung dieses neuen großen Gebietes ihre Kräfte mißt, zu

¹⁾ Vortrag gehalten in der Festsitzung der Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker zu Freiburg i./Breisgau am 30. Mai 1912.