

# Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Band, Seite 349—356

Aufsatzteil

17. August 1915

## Arbeiten über Kautschuk und Guttapercha.

Jahresbericht von Dr. G. H. HILLEN.

(Eingeg. 9./7. 1915.)

### Allgemeiner Teil.

In der Gummiindustrie verliefen die ersten sieben Monate des Berichtjahres gleichmäßig, zeigten steigenden Umsatz und ließen auf ein gutes Endergebnis hoffen. Infolge der wachsenden Zufuhren von Pflanzungsgummi war Rohmaterial zu mäßigen Preisen in genügender Menge zu haben.

Die nachstehende Tabelle<sup>1)</sup> gibt einen Überblick der Preise der Hauptkautschuksorten von Januar bis Ende Juni 1914:

	Anfang Januar	Ende Juni
Para fine . . . . .	6,90	6,10
Ia Afrikaner . . . . .	4,40	5,40
Manaos Scrappy . . . . .	4,15	3,70
Plantagen-Para . . . . .	4,85	4,75
Plantagen-Manihot. . . . .	3,30	4,00
Plantagen-Kickxia . . . . .	4,00	0,00

Für Guttapercha wurde Anfang des Jahres für Ia-Sorten 6,90 für das Kilo bezahlt, Ende Juni 6,70.

Der Ausbruch des Krieges im August verursachte zunächst eine große Stockung in den meisten Betrieben, aber die Stille, welche eine Zeitlang auf Handel und Industrie lastete, begann bald zu weichen. Die großen Firmen paßten sich den neuen Verhältnissen schnell an, und durch die Lieferungen für Heer und Marine setzte bald ein lebhafter Verkehr ein.

Rohkautschuk hatten die größeren Fabriken reichlich eingelagert, und da die Ausfuhr von Kautschuk sehr bald mit einem Verbot belegt wurde, war ein Mangel zunächst nicht zu befürchten. — Deutsche Berichte<sup>2)</sup> über die Lage des Rohkautschukmarktes sind seit Ende Juli des Jahres 1914 von den Fachzeituren nicht mehr veröffentlicht worden. Es ist aber jedem Fachmann bekannt, daß sich auf dem Gummimarkt durch Behinderung der Verkehrsmöglichkeiten ganz außergewöhnliche Bewegungen vollzogen haben. — In England sind die Preise für Plantagenkautschuk stark gefallen, wie aus einem Bericht der Firma Hale & Sohn<sup>3)</sup> in London zu ersehen ist. Für Plantagenkautschuk<sup>4)</sup> wurde Ende Dezember 1914 2 sh. bezahlt, ein Preis, bei dem die Produktionskosten kaum mehr gedeckt werden, so daß die Pflanzungsgesellschaften, welche zu meist in englischen Händen sind, mit Verlust arbeiten müssen, falls sie nicht vorziehen, ihre Tätigkeit einzustellen, wodurch das eingezahlte Kapital erträgnislos bleiben würde. Hieraus ist zu ersehen, wie sehr England sich durch die Art seiner Seekriegsführung selbst geschadet hat. — Die Entwertung des Rohgummis hat seinen Grund in dem Wegfall der Versorgung so außerordentlich bedeutender Verbrauchsbereiche, wie es Deutschland und Österreich-Ungarn sind. Dadurch steht dem Angebot in London keine entsprechende Nachfrage gegenüber. Leider haben auch unter dem von England gegen unser Vaterland unternommenen Vernichtungskrieg die Pflanzungsgesellschaften in den deutschen Kolonien sehr zu leiden gehabt, dies geht besonders aus den Berichten<sup>5)</sup> der deutschen Kamerun-A.-G., der Ostafrika-Kompagnie und der Kautschukpflanzung Meanja hervor. Als bedauerlich muß auch bezeichnet werden, daß

<sup>1)</sup> Berichte der Kautschukzentrale für die Kolonien, Tropenpflanzer 18, 285, 468 [1914].

<sup>2)</sup> Gummi-Ztg. 28, 344 1870 [1914].

<sup>3)</sup> Gummi-Ztg. 28, 464—466 [1914].

<sup>4)</sup> Die Weltproduktion in Plantagen-Para ist von 47 618 tons im Jahre 1913 auf 65 000 tons i. J. 1914 (schätzungsweise) gestiegen.

<sup>5)</sup> Gummi-Ztg. 28, 959; 29, 1003 [1914].

die Guttaperchagewinnung auf Neuguinea ganz aufgehört hat, nachdem die Malayen des Kolonialwirtschaftlichen Komitee, die die Eingeborenen zur Guttaperchagewinnung anhielten, das Gebiet verlassen haben.

### Gewinnung des Kautschuks.

Die erfolgreiche Entwicklung einer Gummiplantage und die Gewinnung des Kautschuks hängt von so vielen Faktoren ab, daß es fast unmöglich erscheint, genaue und bestimmte Regeln in Betreff der Anlage einer Plantage festzulegen.

Um ein Bild zu geben, wie eine vorbildliche Gummiplantage bewirtschaftet werden soll, hat C. H u t c h i n g s <sup>6)</sup> (Preisarbeit) eingehende Studien unternommen und seine Erfahrungen auf diesem Gebiete mitgeteilt. In seiner Arbeit beschäftigt sich H. zunächst mit der Urbarmachung des Landes, der Bearbeitung und Düngung des Bodens, ferner gibt er Anweisungen über das Anzapfen der Bäume und die Aufbereitung des Kautschuks.

Mit der Anlage von Kautschukpflanzungen in den verschiedenen Ländern und der Gewinnung des Kautschuks dort hat sich noch weiter eine ganze Reihe von Veröffentlichungen beschäftigt.

Die Fachzeituren berichten über Kautschukgewinnung in Brasilien<sup>7)</sup> im Tanganjikabezirk<sup>8)</sup>, in Bolivien<sup>9)</sup>, Brit. Guayana<sup>10)</sup>, Niederländisch-Indien<sup>11)</sup>, auf Hawaii<sup>12)</sup>, Südnigeria<sup>13)</sup>, in der peruvianischen Montana<sup>14)</sup>, Liberia<sup>15)</sup>, Cochinchina<sup>16)</sup>, in den siamesischen Provinzen der malayischen Halbinsel und den britischen Schutzstaaten Kedah und Perlis<sup>17)</sup>, auf Java<sup>18)</sup>, in französisch Äquatorialafrika<sup>19)</sup>, Belgisch-Kongo<sup>20)</sup>, in Deutsch-Ostafrika<sup>21)</sup>, in der Kolonie der Elfenbeinküste<sup>22)</sup>, in Indochina<sup>23)</sup>, auf den westindischen Inseln<sup>24)</sup>, im Amazonasgebiet<sup>25)</sup>, auf Sumatra<sup>26)</sup>, auf den Philippinen<sup>27)</sup>, auf Ceylon<sup>28)</sup>, am oberen Orinoco<sup>29)</sup> und in Venezuela.

Über Kautschuk im Amazonasgebiet haben C. Pearson<sup>30)</sup>, Cayla<sup>31)</sup>, Akers<sup>32)</sup> interessante Mitteilungen gemacht.

In der deutschen Kolonialzeitung beschäftigt sich R. Decken<sup>33)</sup> mit den Kautschukplantagen auf Samoa. Frank und Markwald<sup>34)</sup> berichten über Manihot-

<sup>6)</sup> Gummi-Ztg. 28, 1954 [1914].

<sup>7)</sup> Gummi-Ztg. 28, 693, 715; 29, 88, 326 [1914].

<sup>8)</sup> Gummi-Ztg. 28, 748 [1914].

<sup>9)</sup> Gummi-Ztg. 28, 749, 1201 [1914].

<sup>10)</sup> Gummi-Ztg. 28, 716; 29, 276 [1914].

<sup>11)</sup> Gummi-Ztg. 28, 844; 29, 353 [1914].

<sup>12)</sup> Gummi-Ztg. 28, 846 [1914].

<sup>13)</sup> Gummi-Ztg. 28, 846 [1914].

<sup>14)</sup> Gummi-Ztg. 28, 914 [1914].

<sup>15)</sup> Gummi-Ztg. 28, 962 [1914].

<sup>16)</sup> Gummi-Ztg. 28, 964, 1744 [1914].

<sup>17)</sup> Gummi-Ztg. 28, 1038 [1914].

<sup>18)</sup> Gummi-Ztg. 28, 1166, 1591 [1914].

<sup>19)</sup> Gummi-Ztg. 28, 1167 [1914].

<sup>20)</sup> Gummi-Ztg. 28, 1168, 1348 [1914].

<sup>21)</sup> Gummi-Ztg. 28, 1289, 1468 [1914].

<sup>22)</sup> Gummi-Ztg. 28, 1289 [1914].

<sup>23)</sup> Gummi-Ztg. 28, 1348 [1914].

<sup>24)</sup> Gummi-Ztg. 28, 1468 [1914].

<sup>25)</sup> Gummi-Ztg. 28, 634 [1914].

<sup>26)</sup> Gummi-Ztg. 28, 1745 [1914].

<sup>27)</sup> Gummi-Ztg. 28, 353, 635 [1914].

<sup>28)</sup> Gummi-Ztg. 28, 276 [1914].

<sup>29)</sup> Gummi-Ztg. 28, 326 [1914].

<sup>30)</sup> The Rubber Country of the Amazon by the India rubber Publ. Co.

<sup>31)</sup> Le caoutchouc et la Guttapercha XI, 7935 [1914].

<sup>32)</sup> Sammelbericht der Aker-Kommission [1914].

<sup>33)</sup> Ref. Gummi-Ztg. 28, 1876 [1914].

<sup>34)</sup> Tropenpflanzer 18, 398 [1914].

kautschuk, Rigotard<sup>35)</sup> macht Mitteilungen über *Ficus elastica*.

Ferner sind hier einige Vorträge zu erwähnen, die auf dem Internationalen Kongreß für tropische Agrikultur gehalten wurden: S. Simpson, Kultur von *Hevea* in Uganda; Anstead, Kultur und Bereitung von Cearakautschuk in Südindien; Carmondy, Ausbeutung kultivierter *Castilloa*; Gissclaire, Vermehrung der Ausbeute an *Futunia*; Kautschuk durch die Sparanomethode im belgischen Kongo; Green, Tierschädlinge von *Hevea*; Skarples, Bekämpfung von Schädlingen auf Kautschukbäumen durch Bespritzen.

A. Zimmermann<sup>36)</sup> veröffentlichte verschiedene Gutachten über *Manihot*. Über ein systematisches Studium der Kautschukproduktion und aller damit zusammenhängenden Fragen brachte der Direktor des Agrikulturinstituts in Ceylon Mr. Lyne auf dem Kautschukkongreß in London interessante Mitteilungen. Eine amerikanische Ansicht über Standardisierung des Plantagenkautschuks teilt O. Tucker<sup>37)</sup> mit. Arndt<sup>38)</sup> hat einen Jahresbericht über die Kautschukbearbeitung veröffentlicht. Weiter wird in der Gummi-Zeitung<sup>39)</sup> noch über *Hevea*-arten und ihren Nutzwert berichtet. In einem weiteren Artikel<sup>40)</sup> wird über Zubereitung der verschiedenen Sorten Pflanzungskautschuk Mitteilung gemacht und auf die Verschiedenheit<sup>41)</sup> des Pflanzungskautschuks hingewiesen.

Über die Versuchsergebnisse mit dem Tambourapparat zur Darstellung von reinem Wildpara berichtet Cayla<sup>42)</sup>, ferner werden in der Gummi-Ztg. (28, 1473 [1914]) Mitteilungen über Konstruktion und Leistung einer Maschine zur Herstellung von Plantagenkautschuk mittels der brasilianischen Räuchermethode gemacht.

Frank und Markwald<sup>43)</sup> haben Versuche angestellt, um durch geeignete Düngung von Kautschukbäumen eine Qualitätsverbesserung des Kautschuks zu erreichen. Die Untersuchung des von solchen Bäumen gewonnenen Kautschuks aber hat ergeben, daß eine Verbesserung der Qualität auf solche Weise nicht erreicht wird; wohl aber nimmt der Umfang der Bäume und der Ertrag an Kautschuk zu. Über Düngungsversuche hat auch Smith auf dem Kautschukkongreß in London berichtet. S. ist der Ansicht, daß bei jungen Bäumen zuerst mit Kali angefangen werden und später mit Kalk fortgefahren werden muß. Jedoch ist in jedem Fall die Zusammensetzung des Bodens maßgebend und müssen äußere Verhältnisse, wie Regen und Sonne berücksichtigt werden.

A. Zimmermann<sup>44)</sup> hat beobachtet, daß das Schälen von *Manihot*-Bäumen einen günstigen Einfluß auf den Kautschukertrag der Bäume ausübt. — Eine Entrindungsmaschine<sup>45)</sup> für Kautschuklianen wurde J. L. Palm geschützt.

Frank und Markwald<sup>46)</sup> erreichten bei einem Kameruner Wildkautschuk, dem sog. „blauen Gummi“, durch Behandeln mit Purub eine Besserung der Farbe und eine Beseitigung des vorhandenen Schimmels. Ferner haben Frank und Markwald<sup>47)</sup> einen *Manihot*kautschuk untersucht, der durch Faserstoffe erheblich verunreinigt war. Das Vorhandensein der vielen Faserstoffe glauben die Verfasser auf eine Koagulation des Milchsafte mit Mengsaft zurückführen zu können, also mit einem Mittel, vor dessen Verwendung zur Koagulation die Zentralstelle bereits

mehrfach gewarnt hat. Auf dem Kautschukkongreß in London berichtete Lock über die Physiologie der Milchsaftebildung in den Kautschukbäumen. L. zeigte an mikroskopischen Schnitten die Lage der milchsafführenden Gefäße, die bei *Hevea* und *Manihot* dieselbe ist; während bei *Castilloa* die Gefäße größer sind. Im jungen Stadium bestehen die Milchsaffgefäße der Kautschukbäume aus einzelnen Zellen, die sich später durch Bruch der Zwischenwände zu transversalen Röhren vereinigen. — Die Art der Milchsaffbildung ist noch nicht genügend aufgeklärt, es dreht sich darum, ob sie in den Zellen selbst durch diese oder durch Fermente erfolgt, damit hängt auch die Bildung des Kautschuks im Milchsaff zusammen. — Die beste Ausbeute an Milchsaff wird nach Lock durch tägliches Zapfen erreicht. Jedoch sind hierbei die örtlichen Verhältnisse zu berücksichtigen. L. ist der Ansicht, daß Zapfversuche auf große Zeiteinheiten hin verfolgt werden sollten, um irgendwelche praktische Werte zu bekommen. — Nach dieser Richtung hin ist man nach dem Bericht des Agrikulturinstituts in Ceylon vorbildlich vorgegangen, man ist dort bemüht, auf Grund eines systematischen Studiums aller dieser Fragen die besten Bedingungen für die Erzeugung eines Primaproduktes festzustellen.

Mit der gleichen Frage wie Lock hat sich auch Tobler<sup>48)</sup> beschäftigt und sich zur Aufgabe gemacht, die Beziehungen zwischen Stoffwechsel und Zusammensetzung des Milchsafte festzustellen durch Beobachtung der Schwankungen von Art und Menge des Saftes unter verschiedenen Bedingungen.

Perrot, Emile<sup>49)</sup>, hat die Rolle des Milchsafte bei *Hevea* und anderen Kautschukpflanzen studiert und berichtet über die Bedeutung der Milchsaffgefäße und ihres Inhaltes für das Gedeihen der Pflanzen. Ferner werden in *Le Caoutchouc et la Guttapercha*<sup>50)</sup> Mitteilungen gemacht über Verteilung und verschiedene Beschaffenheit des Milchsafte einer Liane auf Madagaskar, *Landolphia mandrinambo* P.

Über Kautschukzapfversuche berichteten auch Zimmermann<sup>51)</sup> und P. Schäffer<sup>52)</sup>.

Ein Verfahren zur Koagulierung von Milchsaff wurde für Boehringer & Sohn geschützt (D. R. P. 275 716, 1./11. 1913<sup>53)</sup>). Hiernach finden zur Koagulation Lösungen von milchsauren Salzen des Aluminiums Verwendung. Nach C. Davidson, D. R. P. 272 995, 9./11. 1912<sup>54)</sup>, mischt man dem Milchsaff alkalische Salze zu, die sich bei dem nachfolgenden, die Koagulation des Kautschuks bewirkenden Zusatz von Säuren oder sauren Salzen durch Schwefelabgabe zersetzen (Alkalipolysulfide). Ferner werden neben diesen Salzen noch Alkaliphenolate allein oder in Mischung mit Formaldehyd dem Milchsaff einverleibt. Eine weitere Ausbildung des Verfahrens besteht darin, daß der koagulierte Kautschuk mit Wasser gewaschen wird, dem Neutralisationsmittel für die im Kautschuk zurückgehaltenen Säuren zugesetzt sind. Nach dem englischen Patent 26 199 (13./2. 1913) werden als Gerinnungsmittel für Milchsaff Essig oder Holzessig benutzt.

Nach dem englischen Patent 24 156 (22./9. 1912) wird Kautschukmilchsaff mittels Kohlensäure verstäubt. Dieser Vorgang kann auch (engl. Pat. 24 795, 29./10. 1912) in Verbindung mit anderen Säuren, wie Salz, Essig und Ameisensäure ausgeführt werden. Andere Gerinnungsmittel sind frisch bereitete schweflige Säuren (engl. Pat. 16 728, 21./6. 1913) oder eine Mischung von 2 kg Kreosot, 1 kg Chininhydrochlorür, 1 kg Natriumcarbonat in genügender Menge Alkohol gelöst (engl. Pat. 16 840, 15./7. 1914<sup>55)</sup>).

Vorrichtungen und maschinelle Einrichtungen zum Koagulieren und Räuchern von Milchsaff wurden durch die

<sup>35)</sup> *Le Caoutchouc et la Guttapercha* 11, 7933 [1914].

<sup>36)</sup> *Tropenpflanzer* 18, 67 [1914].

<sup>37)</sup> *India Rubber World* 50, 505 [1914].

<sup>38)</sup> *Gummi-Ztg.* 28, 956 [1914].

<sup>39)</sup> *Gummi-Ztg.* 28, 602 [1914].

<sup>40)</sup> *Gummi-Ztg.* 28, 789 [1914].

<sup>41)</sup> *Gummi-Ztg.* 28, 1080 [1914].

<sup>42)</sup> *Gummi-Ztg.* 28, 749 [1914].

<sup>43)</sup> Bericht über die Tätigkeit der Kautschukzentrale f. d. Kolonien 1914.

<sup>44)</sup> *Pflanzer* 10, 180—188 [1914]; *Angew. Chem.* 28, II, 210 [1915].

<sup>45)</sup> *Gummi-Ztg.* 28, 1792 [1914].

<sup>46)</sup> Bericht über die Tätigkeit der Kautschukzentrale f. d. Kolonien 1914.

<sup>47)</sup> Bericht über die Tätigkeit der Kautschukzentrale f. d. Kolonien 1914.

<sup>48)</sup> *Ber. d. Botan. Ges.* 31, 617—620 [1914].

<sup>49)</sup> Ref. aus *Le Caoutchouc et la Guttapercha Gummi-Ztg.* 28, 1073 [1914].

<sup>50)</sup> Ref. aus *Le Caoutchouc et la Guttapercha Gummi-Ztg.* 28, 1589.

<sup>51)</sup> *Gummi-Ztg.* 28, 915 [1914].

<sup>52)</sup> *Le Caoutchouc et la Guttapercha* 11, 8096—8098 [1914].

<sup>53)</sup> *Angew. Chem.* 27, II, 449 [1914].

<sup>54)</sup> *Angew. Chem.* 27, II, 318 [1914].

<sup>55)</sup> Siehe auch *Pflanzer* 10, 149—156 [1914].

englischen Patente 23 219 (11./10. 1912); 849 (11./1. 1913); 29 396 (20./12. 1912); 3707 (13./2. 1913), 11 424 (16./5. 1913) geschützt<sup>56)</sup>.

Nach einem weiteren englischen Verfahren kann Milchsaff koaguliert oder das Koagulat geräuchert werden mittels Dämpfen von flüchtigen Aldehyden. — Über das Waschen des Kautschuks wird in der Gummi-Ztg (28, 1289 [1914]) berichtet.

Eine maschinelle Einrichtung, um Kautschuk aus Pflanzenteilen zu extrahieren, wurde durch das englische Patent 23 681 (16./10. 1912) geschützt. — Um Guttapercha aus Blättern und Zweigen der Gummibäume zu gewinnen, werden diese fein gemahlen und bei 70° mit Wasser unter Umrühren behandelt, wodurch die einzelnen Teilchen an die Oberfläche steigen und abgeschöpft werden können. (Engl. Pat. 26 277, 15./11. 1912).

F. K a y e<sup>57)</sup> hat beobachtet, daß beim Koagulieren des Kautschukmilchsaffes mit Säure eine Hydrolyse des Nucleins stattfindet — nur Tannin macht hiervon eine Ausnahme. Als Beweis für diese Behauptung diente dem Vf. die Ermittlung des Phosphorsäuregehaltes im Rohkautschuk. K. ist deshalb der Ansicht, daß die Säurekoagulation zu verwerfen ist, weil dabei die Eiweißsubstanz zerstört wird, und da hiervon die Vulkanisationsgeschwindigkeit und der Nerv des Kautschuks abhängen, sollte jede Minderung des Nucleins vermieden werden.

Um den Koagulationsprozeß aufzuklären, und um die Bedingungen kennen zu lernen, von denen die Nervigkeit des Kautschuks abhängt, hat Newton W. Barritt<sup>58)</sup> eingehende Untersuchungen angestellt. Der Verfasser glaubt, aus seinen Versuchen schließen zu können, daß die proteinartigen Substanzen eine sehr wichtige Rolle bei der Koagulation des Milchsaffes spielen, und daß ferner die Menge der Säure und Salze im Serum zur Zeit der Koagulation auf die physikalischen Eigenschaften des Koagulates einen Einfluß ausüben. Die vorzügliche Beschaffenheit des brasilianischen Rohkautschuks gegenüber dem nicht so nervigen Plantagenkautschuk führt der Vf. auf die im Rohpara vorhandenen Beisubstanzen, wie Protein und Mineralsalze zurück.

#### Stickstoffhaltige Bestandteile des Kautschuks.

Die unlöslichen stickstoffhaltigen Bestandteile des Kautschuks hat W. S c h m i t z<sup>59)</sup> isoliert und zu charakterisieren versucht. S. ist der Ansicht, daß die Rolle des Proteins im Kautschuk vielfach überschätzt wird. Der N-haltige Bestandteil hat nach dem Vf. allerhöchstens eine kolloidchemische, befördernde Wirkung bei der Koagulation.

Diesen verallgemeinernden Schlüssen können sich S p e n c e und K r a t z<sup>60)</sup> nicht anschließen. Die Vff. halten ihre aus früheren Versuchen gewonnene Ansicht aufrecht, daß die unlöslichen Bestandteile keine reinen Proteine sind, sondern mehr den Glykoproteinen gleichkommen. Um die unlöslichen Bestandteile aus dem Kautschuk zu isolieren, geben die Autoren ein neues Verfahren bekannt, wonach der Kautschuk in Benzol, welches Trichloressigsäure enthält, gelöst wird. Die so hergestellte Kautschuklösung wird längere Zeit dem Sonnenlicht ausgesetzt und erwärmt. Der sich absetzende unlösliche N-haltige Bestandteil wird darauf mit saurehaltigem Benzol gewaschen und getrocknet. — Dieses Verfahren hält G. B e r n s t e i n<sup>61)</sup> nicht für neu und weist auf schon bekannte Methoden<sup>62)</sup> hin. Anschließend teilt B. ein anderes einfaches Verfahren zur Isolierung des „Unlöslichen“ im Kautschuk mit, welches darin besteht, daß eine Kautschuklösung durch die ultravioletten Strahlen einer Quarzlampe depolymerisiert wird. Das „Unlösliche“ sinkt dabei

auf den Boden des Gefäßes und läßt sich durch Filtration oder Dekantieren leicht abscheiden.

Über die Eiweißsubstanz im Kautschuk und in der Kautschukmilch hat auch F. F r a n k<sup>64)</sup> eingehende Studien gemacht. Es gelang dem Vf. festzustellen, daß die N-haltige Substanz im Milchsaff und im Kautschuk eine typische Eiweißsubstanz mit allen zugehörigen Reaktionen ist. Es wurde die totale Hydrolyse durchgeführt und unter den Spaltprodukten einwandfrei ermittelt: Monoaminomonocarbonsäuren, Aminosäuren der aromatischen und der heterocyclischen Reihe, Diaminomonocarbonsäuren, und ziemlich sicher ist auch das Vorliegen von Monoaminodicarbonsäuren und Cystin erwiesen. — Um Eiweiß dem Kautschuk (besonders dem synthetischen) einzuführen, wird nach dem D. R. P. 273 482, 22./11. 1912<sup>65)</sup> ein mit Kalk, Magnesia vermischter Eiweißkleister kautschukartigen Materialien hinzugefügt, und darauf werden die Kalk-Magnesiaverbindungen durch Rauch oder durch Behandeln mit Gerbstofflösungen unlöslich gemacht.

#### Kautschuk- und Guttaperchaharze.

Aus dem Milchsaff von *Alstonia Scholaris* R. Br. hat A. J. U t t é e<sup>66)</sup> durch Extraktion mit Alkohol  $\alpha$ -Amyrinacetat, F. 220°,  $\beta$ -Amyrinacetat, F. 228°, und Lupeol isoliert.

F. E. L l o y d<sup>67)</sup> hat Untersuchungen angestellt, um die Beziehungen des Kautschuks und Harzgehaltes der Wüstenpflanze „Guayule“ zum Regenfall festzustellen. Die Arbeiten haben ergeben, daß eine relativ starke Regenmenge eine Verminderung des Kautschukgehaltes der Pflanze bewirken kann. Die Menge der in der Pflanze gebildeten Harze aber scheint nicht durch Bodenfeuchtigkeit und Regen beeinflusst zu werden, auch ist nach den Untersuchungen anzunehmen, daß zwischen Harz und Kautschukbildung ein Zusammenhang nicht besteht. — F r a n k und M a r k w a l d<sup>68)</sup> stellten bei einem Ficuskautschuk aus Neuguinea einen außerordentlich niedrigen Harzgehalt von 4,1% fest. Das Produkt zeigte sonst normale Eigenschaften. — G. N o y e s<sup>69)</sup> bringt einige Mitteilungen über die harzreiche Sorte Jelutong und die Verfahren zur Abscheidung ihrer Harze. Aus dem Pontianak entfernt E l l i s o n die Harze mit einem Gemisch aus Naphtha, Acetonöl und Aceton (V. St. P. 1 104 744, 23./6. 1913). Nach einem anderen Verfahren (V. St. P. 1 102 487, 11./8. 1913) wird der harzhaltige Kautschuk mit Ricinusöl erhitzt. — Um Kautschuk zu verbessern, wird das Rohprodukt in einem Chlorderivat gelöst und die Lösung in Alkohol eingegossen (franz. Pat. 462 156). — Weitere Verfahren, um Kautschuk zu verbessern, sind durch (V. St. P. 112 938 12./2. 1912) und V. St. P. 1 115 031 (29./7. 1912) geschützt worden.

#### Depolymerisation des Kautschuks.

Bekanntlich bestehen Beziehungen zwischen der Depolymerisation und der Klebrigkeit des Kautschuks. Als Gründe für die Klebrigkeit werden nach v a n R o s s e m<sup>70)</sup> falsche Koagulation, Enzyme und Bakterienwirkung, Oxydation, Hitze und anderes angegeben. R's. Versuche erstrecken sich sowohl auf Lösungen von gutem Plantagencrepe mit 1% Kautschukgehalt als auch auf das Fell selbst. — Über die Zersetzung des Kautschuks durch Mikroben berichten N. L. S ö h n g e n und J. G. F o l<sup>71)</sup>.

#### Die Kautschuksynthese.

Mit der Synthese des Kautschuks hat sich auch im Jahre 1914 eine Reihe von Autoren beschäftigt. Zusammenfassend haben über die neueren Arbeiten auf diesem Ge-

<sup>56)</sup> Siehe auch Gummi-Ztg. 28, 1792 (Koagulator) [1914].

<sup>57)</sup> Vortrag, Kautschukkongreß, London 1914.

<sup>58)</sup> J. Soc. Chem. Ind. 33, 289—293 [1914]; Angew. Chem. 28, II, 24 [1915].

<sup>59)</sup> Gummi-Ztg. 28, 1740—1741; vgl. Gummi-Ztg. 26, 2079; 27, 1085, 1131; Angew. Chem. 28, II, 210 [1915].

<sup>60)</sup> Z. f. Kolloide 14, 262—277; Angew. Chem. 27, II, 639 [1914].

<sup>61)</sup> Z. f. Kolloide 15, 49—50; Angew. Chem. 28, II, 24 [1915].

<sup>62)</sup> Z. f. Kolloide 11, 185 [1912]; 12, 273 [1913].

<sup>63)</sup> Bll. Soc. Chim. 13, 862 [1913].

<sup>64)</sup> Gummi-Ztg. 29, 196—198 [1914].

<sup>65)</sup> Angew. Chem. 27, II, 371 [1914].

<sup>66)</sup> Chem. Weekblad 11, 456—458 [1914].

<sup>67)</sup> J. Soc. Chem. Ind. 33, 107—109 [1914]; Angew. Chem. 28, II, 24 [1915].

<sup>68)</sup> Bericht über die Tätigkeit der Kautschukzentrale 1914.

<sup>69)</sup> Ref. Gummi-Ztg. 28, 876 [1914].

<sup>70)</sup> Vortrag Kautschukkongreß, London 1914.

<sup>71)</sup> Zentralbl. f. Bakt. 40, 87; Angew. Chem. 28, II, 249 [1915].

bierte A. Holt<sup>72)</sup>, Garelli<sup>73)</sup>, von Weinberg<sup>74)</sup>, E. Norlin<sup>75)</sup>, Arndt<sup>76)</sup>, J. Pond<sup>77)</sup>, Ditmar<sup>78)</sup>, Hillen<sup>79)</sup>, Marzahn<sup>80)</sup> und Andrejew<sup>81)</sup> berichtet. Experimentelle Arbeiten haben besonders Harries und seine Schüler Fonrobert und O. Lichtenberg ausgeführt, ferner haben Steinmig, Ostromysslenski, Kielbanski, Kyriakides und Kirchhof wertvolle Beiträge geliefert.

Nach den Untersuchungen von Harries ist der durch Eisessigpolymerisation dargestellte synthetische Kautschuk in chemischer Beziehung identisch<sup>82)</sup> mit dem Parakautschuk. Die Derivate der beiden Kautschukarten lassen keine Verschiedenheit erkennen<sup>83)</sup>. Die Diozonide beider besitzen nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung<sup>84)</sup> die Formel  $C_{10}H_{16}O_6$ , zerfallen bei der Zersetzung mit kochendem Wasser mit gleicher Geschwindigkeit<sup>85)</sup> und liefern lediglich Lävulinaldehyd und Lävulinsäure. Man muß daher mit Harries<sup>86)</sup> annehmen, daß der synthetische Kautschuk sich wie Naturkautschuk ganz aus demselben Kohlenwasserstoff, dem 1,5-Dimethylcyclooctadien-(1,5), aufbaut<sup>87)</sup>.

Um nun zu prüfen, ob diese Annahme auch für solche Kautschuksorten zutrifft, die aus Isopren auf anderem Wege erhalten wurden, z. B. durch Erhitzen von Isopren in Gegenwart von Ozoniden oder Peroxyden<sup>88)</sup>, andererseits durch Einwirkung von Natrium in Gegenwart von Kohlenensäure auf Isopren<sup>89)</sup>, hat Steinmig die Harriesschen Prüfungsmethoden auch auf diese Polymerisationsprodukte angewendet. Hierbei hat sich ergeben, daß auch diese Produkte Ozonide liefern, aber daß bei der Spaltung neben den von Harries gefundenen Spaltkörpern, Lävulinaldehyd und Lävulinsäure, regelmäßig auch Bernsteinsäure und Acetonylaceton entstehen. Während Lävulinaldehyd und Lävulinsäure sich aus dem 1,5-Dimethylcyclooctadien-(1,5) bilden, können Bernsteinsäure und Acetonylaceton<sup>90)</sup> nur aus dem isomeren 1,6-Dimethylcyclooctadien-(1,5) entstanden sein. Es liegt also in diesen, aus Isopren künstlich hergestellten Kautschuken ein Gemisch vor, welches sich vom 1,5- und 1,6-Dimethylcyclooctadien-(1,5) ableitet. Die Bildung dieser beiden isomeren Dimethylcyclooctadienringe ist offenbar veranlaßt durch den asymmetrischen Bau des Isoprens. Da nun der Naturkautschuk im scharfen Gegensatz zu allen synthetischen Kautschuken kein Derivat des 1,6-Dimethylcyclooctadiens-(1,5) liefert, also insoweit ein einheitliches Produkt ist und nur den 1,5-Dimethylcyclooctadien-(1,5)-ring enthält, wird leicht verständlich, warum alle bisher aus Isopren gewonnenen synthetischen kautschukähnlichen Produkte mit dem natürlichen Kautschuk nicht übereinstimmen.

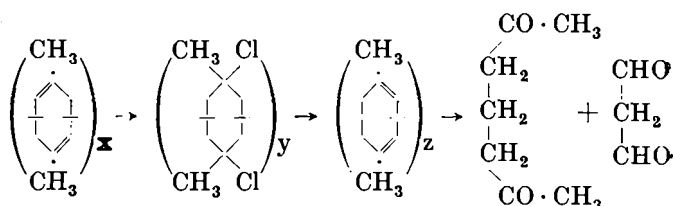
Diese Anschauung wird von Harries<sup>91)</sup> nicht geteilt. Nach H. ist Steinmig in seinen Schlüssen aus der Untersuchung der Spaltungsprodukte der Ozonide verschiedener künstlicher Kautschukarten aus Isopren zu weit gegangen. Auch behauptet Harries, daß er von den Elberfelder Farbenfabriken im Herbst 1909 einen künstlichen Kautschuk erhalten habe, welcher ein reines polymeres 1,5-Dimethylcyclooctadien darstellte. H. nimmt an, daß Steinmig bei seinen Kontrollversuchen nicht

genügend auf die Reinheit des Isoprens geachtet habe. Außerdem macht Harries darauf aufmerksam, daß Isopren durch metallisches Natrium in ein anormales Produkt überführt wird, und daß bei dem Verfahren, wonach aus Isopren mit Natrium bei Gegenwart von Kohlendioxyd ein Kautschuk erhalten wird, der ganz verschieden von dem nur mit Natrium erhaltenen Produkt ist.

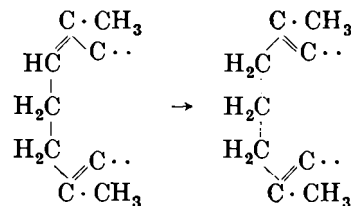
Gegen diese Behauptungen wendet Steinmig<sup>92)</sup> ein, daß es sich bei seinen Untersuchungen um Verwendung von reinem Isopren, Kp. 33,5–40°,  $D_{18}^{20} = 0,6785$  gehandelt habe. — Daraufhin hat Harries<sup>93)</sup> ein synthetisches Isopren aus Hexamethylenamoniumbase der Elberfelder Farbenfabriken und ein solches von der Badischen Anilin- und Sodafabrik untersucht und festgestellt, daß die Hauptfraktionen der beiden Isoprene übereinstimmen, und ihre Dichten nur wenig voneinander abweichen, daß aber die optischen Eigenschaften größere Unterschiede zeigen.

Der Vf. schließt hieraus, daß das Präparat der Badischen Anilin- und Sodafabrik eine die Abweichung bedingende Beimengung enthält oder ein physikalisch isomeres Isopren darstellt<sup>94)</sup>.

In einer: „Über den Nachweis des Acht-Kohlenstoffringes in den normalen Kautschukarten“ betitelten Abhandlung hat Harries<sup>95)</sup> ein krystallisierendes Diketon beschrieben, welches nach seinen Eigenschaften und der Zusammensetzung seines Disemicabazons als 1,5-Cyclooctandion  $C_8H_{12}O_2$  angesprochen wurde. Dieses Diketon nun hat, wie Versuche mit größeren Materialmengen ergeben haben, eine andere Zusammensetzung  $= C_7H_{12}O_2$  und ist keine cyclische, sondern eine offene Verbindung. Es ist das einzige noch fehlende Diketon der niederen Fettreihe  $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ , welches seinen Platz zwischen dem Acetonylaceton und dem von Perkin jr.<sup>96)</sup> entdeckten Diacetylbutan einnimmt. Die Bildung dieses Diacetylpropane aus dem über das Dihydrochlorid mittels Pyridin regenerierten Kautschuk<sup>97)</sup> ist leicht zu deuten.



Hierbei müßte als Nebenprodukt Malonylaldehyd<sup>98)</sup>, Malonaldehydsäure, bzw. Malonsäure entstehen. Von diesen drei Verbindungen hat sich bislang aber keine nachweisen lassen; es sollen deshalb noch weitere Untersuchungen angestellt werden. — Für die Konstitutionsbestimmung des Kautschuks bedeutet der Nachweis, daß sich bei der Umlagerung über das Hydrochlorid eine doppelte Bindung um ein Kohlenstoffatom vorschiebt, immerhin eine Förderung, und es ist bewiesen worden, daß tatsächlich die bisher angenommene Konfiguration



darin vorkommt. Weiter ergibt sich daraus, daß der Kautschuk trotz seines hohen Moleküls und seiner kolloidalen Natur dieselben chemischen Reaktionen anzeigt wie die einfachen Terpenkörper.

<sup>92)</sup> Ber. 47, 852 [1914].

<sup>93)</sup> Ber. 47, 1999 [1914].

<sup>94)</sup> Ber. 47, 784 [1914].

<sup>95)</sup> Ber. 46, 2590 [1913].

<sup>96)</sup> Soc. 57, 241 [1890].

<sup>97)</sup> Es wurde leider nur natürlicher Kautschuk verwendet

<sup>98)</sup> Vgl. Claisen B. 36, 3664 [1903].

<sup>72)</sup> Angew. Chem. 27, I, 153–158 [1914].

<sup>73)</sup> Ann. Chim. anal. appl. 1914, I, 339.

<sup>74)</sup> Chem.-Ztg. 38, 321 [1914].

<sup>75)</sup> Chem.-Ztg. 38, 1024 [1914].

<sup>76)</sup> Gummi-Ztg. 28, 1700 [1914].

<sup>77)</sup> J. Am. Chem. Soc. 36, 165 [1914].

<sup>78)</sup> Z. f. Kolloide 15, 36 ff. [1914].

<sup>79)</sup> Angew. Chem. 27, 489 ff. [1914].

<sup>80)</sup> Gummi-Ztg. 28, 1534 [1914].

<sup>81)</sup> Ber. d. St. Petersb. Polyt. Inst. 21, 313 ff [1914].

<sup>82)</sup> Angew. Chem. 25, 1459 [1912].

<sup>83)</sup> Liebigs Ann. 383, 196 ff. [1911].

<sup>84)</sup> Angew. Chem. 25, 1461 [1912].

<sup>85)</sup> Angew. Chem. 25, 1459 [1912].

<sup>86)</sup> Angew. Chem. 25, 1465 [1912].

<sup>87)</sup> Ber. 38, 1196 [1905].

<sup>88)</sup> Eng. Pat. 22 454 [1911].

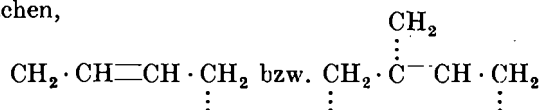
<sup>89)</sup> Eng. Pat. 26 550 [1912].

<sup>90)</sup> Liebigs Ann. 383, 187; Angew. Chem. 25, 1460 ff. [1912].

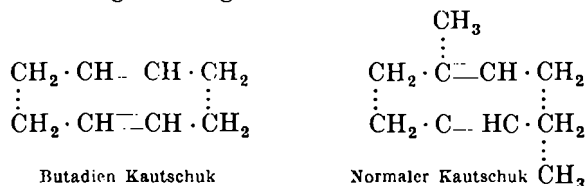
<sup>91)</sup> Ber. 47, 573 [1914].

Auf Grund neuer Befunde kommt Harries<sup>99)</sup> zu einer veränderten Vorstellung über die Konstitution des Kautschukmoleküls und ersetzt die früher aufgestellte Formel durch eine andere. Besonders aus der Untersuchung des Natriumkautschuks, des Hydrochlorkautschuks, den Versuchen, aus diesem Kautschuk zu regenerieren, und durch die Untersuchung der Abbauprodukte des Regenerats<sup>100)</sup> kommt Harries zu nachstehenden Folgerungen<sup>101)</sup>:

Der natürliche Kautschuk wird durch Anlagerung und Wiederabspaltung von Chlorwasserstoffsäure in einen anderen Kohlenwasserstoff von kautschukartigen Eigenschaften umgelagert. Dieser ergibt bei der Zersetzung seines Ozonids Spaltungsprodukte, die nicht mehr mit dem Cyclooctadienring in Einklang gebracht werden können. Die Werte der Molekularbestimmung des Kautschukozonids in Eisessig, welche für das Molekül  $C_{10}H_{16}O_6$  zu sprechen schienen, sind als unzuverlässig anzusehen. Das Molekül muß viel größer sein, und die Hypothese, daß der Kautschuk ein polymeres des 1,5-Dimethylcyclooctadiens sei, muß fallen gelassen werden; indessen ist es sehr wahrscheinlich, daß der Kautschuk einen ringförmigen Komplex enthält, indem der Rest  $CH_2C \cdot CH_2 \cdot CH$  regelmäßig wiederkehrt. H. schlägt vor, die Formeln für die verschiedenen Kautschukarten ähnlich wie den Achtring zu schreiben, aber statt der Bindungsstriche punktierte Linien zwischen den einzelnen Resten zu machen,



welche andeuten sollen, daß zwischen diesen noch eine gewisse Anzahl gleichartiger Reste einzuschieben ist:



Butadien Kautschuk

Normaler Kautschuk

An diese Arbeit, welche Harries zusammen mit Fonrobert ausgeführt hat, schließen sich die Untersuchungen von O. Lichtenberg<sup>102)</sup> an, welcher untersucht hat, ob auch das Regenerat der Guttapercha bei der Spaltung seines Ozonids ähnliche Spaltungsprodukte, wie das Regenerat des Kautschuks liefert, insbesondere, ob auch hierbei das Diacetylpropan sich auffinden ließe. Die Annahmen fanden im wesentlichen ihre Bestätigung.

Ferner hat L. Versuche unternommen, um festzustellen, wie sich das Kautschukregenerat bei der Wiederbehandlung mit Salzsäure und abermaligen Abspaltung desselben mit Pyridin verhalten würde, insbesondere, ob das so erhaltene Regenerat mit dem ersten identisch sei. Soweit die Untersuchungen schon abgeschlossen wurden, fanden sich zwischen den Regeneraten gewisse Abweichungen. Dann sollte Klarheit darüber geschaffen werden, ob das Hydrochlorid des Kautschuks, welches durch Erhitzen im Vakuum den größten Teil seiner Chlorwasserstoffsäure abgegeben hatte, bei der Behandlung mit Pyridin ein neues Regenerat liefern würde. Die Analyse dieses neuen Produktes ergab von der des ursprünglichen abweichende Werte. Auch die thermische Dissoziation des Hydrochlor- und Hydrobromkautschuks und das Verhalten des Kautschuks bei längerem Kochen in Toluol wurden geprüft.

Einen Beitrag zur Konstitutionsaufklärung sowie Versuche einer Theorie der Vulkanisation hat Kirchhoff<sup>103)</sup> geliefert durch Verfolgung der Additionsreaktionen des Kautschuks. Es zeigte sich, daß auch nicht vulkanisierter Kautschuk gewissen gasförmigen Stoffen, wie Brom oder

Chlorschwefel gegenüber sich ähnlich verhält wie vulkanisierter Kautschuk, d. h. nach Absättigung von einer Doppelbindung keine weitere Anlagerung von Halogen bzw. Chlorschwefel mehr erfolgt. Nach dem Verfasser muß auch der Schwefel bei der Heißvulkanisation auf den Kautschuk eine ähnliche Wirkung ausüben wie die anderen Agenzien bei gewöhnlicher Temperatur.

Caspari<sup>104)</sup> hat direkte Messungen des osmotischen Druckes von Kautschuklösungen in Benzol und Petroläther angestellt und die Ergebnisse seiner Untersuchungen in Tabellen zusammengestellt. Es zeigte sich, daß der osmotische Druck viel schneller wächst als die Konzentration und sich ähnlich der Viskosität der Lösungen ändert. Aus den Daten der Tabellen 1—5 ist auch zu ersehen, daß das Molekulargewicht des Kautschuks in verd. gelfreien Lösungen sich dem Wert von 100 000, das der Guttapercha unter gleichen Bedingungen dem Wert von 40 000 nähert. — Nach Charde<sup>105)</sup> leidet der synthetische Kautschuk an demselben Übel, wie der synthetische Campher, wenn man vom Terpentin ausgeht. Stets wird die Produktion von den Terpentinpreisen abhängig sein. Ch. verließ deshalb die Methode und wendete sich der ihm aussichtsreich erscheinenden Synthese aus Harzen und Harzölen zu. Der Verfasser hat Kolophonium destilliert, hierbei wird der Pinenring gesprengt, und es entsteht Phellandren. Das Destillationsprodukt wird mit Chlorcalcium entwässert und rektifiziert, wobei als erste Fraktion Isopren erhalten wird, die nächst höheren Fraktionen sind Dipenten und Cumole, sowie Harze (?). Leider war die Ausbeute an Isopren sehr gering = 8–12%. — Der Wert des Verfahrens liegt nach dem Verfasser in der Verwertung der Nebenprodukte.

Versuche zur Herstellung von Isopren aus Handelsterpentinölen haben Hert y und Graham<sup>106)</sup> unternommen. Die Verfasser bedienten sich bei den Untersuchungen der „Isoprenlampe“ von Harries und Gottlob. Leider war auch hier die Ausbeute sehr gering, so daß es nötig erscheint, nach Bedingungen zu suchen, unter denen eine größere Ausbeute erzielt wird.

Nach dem D. R. P. 249 947<sup>107)</sup> zersetzt man amerikanisches Terpinolöl, indem man einen glühend erhitzten Silindstab in die Flüssigkeit eintaucht und die leicht siedenden Zersetzungsprodukte in eine Vorlage kondensiert. Nach einem verbesserten Verfahren, D. R. P. 269 240 (27./2. 1912)<sup>108)</sup> wird das Öl vor der Zersetzung in einem Autoklaven erhitzt. Groß leitet Terpinolöldämpfe über einen Katalysator, wie Kupferoxyd (engl. P. 1382 5/26, 14./5. 1913); nach dem V. St. P. 1 095 395 (9./6. 1911) werden die Dämpfe über geeignet geformtes überhitztes Kupfer geleitet, nach V. St. P. 1 087 261 (16./9. 1913) über eine erhitzte Metallspirale, nach V. St. P. 1 099 498 (12./6. 1913) über ein Gemisch von Kupferoxyd und Kupferchlorid. Andrejew<sup>109)</sup> beschreibt einen Apparat, bei welchem die Zersetzung mit Hilfe eines durch den elektrischen Strom zum Glühen gebrachten Platindrahtes von 0,2 mm Durchmesser bewirkt wird. Heinemann (D. R. P. 270 485, 23./1. 1913)<sup>110)</sup> gewinnt niedrig siedende Kohlenwasserstoffe aus Terpinolöl dadurch, daß er die Terpinolöldämpfe mit Wasserdampf mischt und dann die Mischung über zweckentsprechend erhitzte Oberflächen leitet.

Nach dem D. R. P. 274 348 (14./4. 1912)<sup>111)</sup> geht man vom Dipenten aus. — Dipenten wird nach einer der bekannten Darstellungsweisen gewonnen (z. B. aus Pinen durch Isomerisation oder den Einfluß verd. Schwefelsäure) und einer Energiequelle so kurze Zeit ausgesetzt, daß keine wesentliche Zersetzung der gebildeten Diolefine stattfindet.

Johnson stellt Isopren dar durch Behandeln dampfförmiger 2-Methylbutenoläther mit einem Stoff, welcher

<sup>104)</sup> J. Chem. Soc. **105**, 2139 ff.; vgl. J. Soc. Chem. Ind. **32**, 1041 [1914].

<sup>105)</sup> Vortrag Kautschukkongreß, London 1914.

<sup>106)</sup> J. Ind. Eng. Chem. **6**, 803–804 [1914]; Angew. Chem. **28**, II, 249 [1915].

<sup>107)</sup> Angew. Chem. **25**, 1880 [1912].

<sup>108)</sup> Angew. Chem. **27**, II, 179 [1914].

<sup>109)</sup> Berichte d. St. Petersburg Polyt. Inst. **21**, 313–368 [1914].

<sup>110)</sup> Angew. Chem. **27**, II, 290 [1914].

<sup>111)</sup> Angew. Chem. **27**, II, 448 [1914].

<sup>99)</sup> Liebigs Ann. **406**, 173 ff. [1914].

<sup>100)</sup> Siehe Original.

<sup>101)</sup> Ref. Gummi-Ztg. **29**, 168. C. 85. 1239 ff. [1914].

<sup>102)</sup> Liebigs Ann. **406**, 227. Ref. Gummi-Ztg. **29**, 168 [1914].

<sup>103)</sup> Z. f. Kolloide **14**, 35–43 [1914]; Angew. Chem. **28**, II, 211 [1915]. (Bezüglich der theoretischen Betrachtungen muß hier auf das Original verwiesen werden.)



katalytisch wasseranziehend wirkt, z. B. Aluminiumphosphat, Thoriumoxyd, Titanoxyd (engl. Pat. 8782, 14./4. 1913) (siehe auch engl. Pat. 13 327, 29./2. 1913; V. St. P. 1 098 859, 18./4. 1913). Nach dem V. St. P. 1 094 222 (17./2. 1912) werden zur Herstellung von Isopren Dämpfe eines Isoamylendioxyds bzw. Methylbutandiolis über einen wasserfreien Katalysator, wie Aluminiumsilicat, welcher auf 400–600° erhitzt ist, geleitet. Nach dem V. St. P. 1 106 290 (25./9. 1913) wird Isopren gewonnen, indem Dämpfe von Methylisopropylketon über Aluminiumsilicat geführt werden. Aus den wesentlich Pentanen enthaltenen Fraktionen von Petroleumbenzin wird Isopren nach dem D. R. P. 275 199 (12./6. 1912)<sup>112)</sup> gewonnen; nach dem D. R. P. 280 596 (28./5. 1913)<sup>113)</sup> wird Isopren direkt aus dem Isopentan der Erdölgase hergestellt. Ein Verfahren zur Reinigung von Isopren wurde durch D. R. P. 276 185 (29./5. 1913)<sup>114)</sup> geschützt. Um Kautschuk aus Isopren herzustellen, wird dasselbe nach dem engl. Pat. A. 4953 (12./6. 1913) mit Sauerstoff behandelt und das erhaltene Polymerisationsprodukt überhitzt; nach dem V. St. P. 1 090 847 wird in Gegenwart von Trioxymethylen erhitzt. Nach D. R. P. 280 959 (21./3. 1912)<sup>115)</sup> läßt man auf das Isopren (in Dampfform) Metalle der Alkali- und Erdalkalimetallreihe einwirken (siehe auch engl. Pat. 22 137). Nach dem V. St. P. 1 093 923 (11./11. 1910) wird Isopren mit Ammoniak behandelt.

(Schluß folgt.)

## Jahresbericht über die neuen Arzneimittel 1914.

Von Dr. RICHARD LÜDERS.

(Fortsetzung von S. 346.)

Die J. D. Riedel A.-G. hat ihr im D. R. P. 256 998<sup>138)</sup> geschütztes Verfahren der Darstellung von Hydrolecithin im Zusatzpatent 279 200<sup>139)</sup> dahin abgeändert, daß in diesem Fall Lecithin in wässriger Lösung bei Gegenwart gallensaurer Salze mit fein verteilten oder kolloiden Platinmetallen und Wasserstoff oder diesen enthaltenden Gasgemischen behandelt wird.

Alkalilösliche Erdalkali- und Schwermetallphosphat-, -sulfat und -silicateiweißverbindungen erhalten W. Wolff & Co., Elberfeld, welche im Jahre 1913 die Nährpräparate „Romauxan“ und „Tricalkol“ einführen, in Abänderung ihres im D. R. P. 253 839 geschützten Verfahrens nach dem Zusatzpatent 272 517<sup>140)</sup>. Sie ersetzen die wasserlöslichen Kalksalze durch wasserlösliche Salze anderer Metalle und andererseits die Alkaliphosphate durch Alkalisulfate bzw. Alkalisilicate.

Auch im verflossenen Jahre brachte die genannte Firma ein Tricalkolcascin auf den Markt.

Sauer arbeitete ein Verfahren zur Herstellung haltbarer konz. Sauermilchpräparate aus, welches er durch D. R. P. 276 452<sup>141)</sup> geschützt erhielt. Nach demselben wird die fermenthaltige Milch in einen festen und einen flüssigen Bestandteil zerlegt. Die milchsäurehaltige Molke wird unter Zusatz von Rohrzucker bis zur Sirupkonsistenz eingedampft und nach dem Erkalten mit der fermenthaltigen festen Masse vermischt. Das Präparat soll sämtliche Stoffe der ursprünglichen Sauermilch enthalten.

Die Yoghurtbakterien bildeten in verschiedenen Fällen beliebte Zusätze zu Nahrungsmitteln; von diesen seien eine haltbare Yoghurtmilch und eine haltbare Yoghurtkonserve erwähnt. Zu ersterer gelangt Strohe, Köln, nach D. R. P. 269 598<sup>142)</sup> dadurch, daß er die wie üblich sterilisierte Milch in Teilen mit den getrennten Reinkulturen von *Bacillus bulgaricus*, *Bacillus paralacticus* oder ähnlichen Bakterien behandelt und hierauf die einzelnen Teile im richtigen Verhältnis miteinander mischt.

Die lebende Yoghurtbakterien enthaltende Konserve bereiten Brockhaus & Co. nach D. R. P. 276 260<sup>143)</sup> durch Versetzen der Milch mit Yoghurtbakterien und Abpressen dieser Masse. Diese wird dann in noch feuchtem, käseartigem Zustande mit Zucker und gegebenenfalls mit Trockenmilch vermischt, das Produkt hierauf homogenisiert und schließlich luftdicht in Büchsen eingeschlossen.

Sauer erhielt ferner durch D. R. P. 276 145<sup>144)</sup> Patentschutz für seine Darstellungsweise von künstlichen Eisensulfaten. Dies Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man Eisensulfat, annähernd die gleiche Menge Alkalibicarbonat und diese übersteigende Mengen schwefelsauren Alkalis in entlüftetem kohlenensäurehaltigem Wasser löst. Die so bereiteten Eisensulfate sollen höhere Eisenmengen enthalten als die natürlichen.

Im Anschluß an diese Diätetica mögen auch hier die gleichzeitig gegen Anämie und Chlorose dienenden Mittel und ihre Patente besprochen werden, welche sämtlich von F. Heine mann, Berlin, genommen wurden. Genannter ändert sein Verfahren, D. R. P. 257 641, zur Darstellung von phosphor- und arsenhaltigen Fettsäuren im D. R. P. 268 829<sup>145)</sup> dahin ab, daß er an Stelle der Trihalogenderivate des Arsens hier Arsenigsäureanhydrid und Halogenwasserstoff in Gegenwart wasserbindender Mittel auf die Säuren der Acetylenreihe einwirken läßt. Nach weiteren Zusatzpatenten wurden nach D. R. P. 271 158<sup>146)</sup> die Eisensalze dieser Fettsäuren dargestellt und nach 271 159<sup>146)</sup> an Stelle der Trihalogenderivate des Arsens und Phosphors solche Mischungen angewendet, welche diese Körper ohne Wasserabspaltung liefern. Eine weitere Abänderung des gleichen Hauptpatentes und seiner Zusätze, D. R. P. 273 219<sup>147)</sup>, benutzt als Ausgangsmaterial die in der Säuregruppe substituierten Derivate der Säuren der Acetylenreihe oder die nach den vorgenannten Verfahren erhältlichen arsen- und phosphorhaltigen Säuren und verwandelt sie, mit Ausnahme der Salze, in ihre Säurederivate.

### Sera und Antitoxine.

Die Anforderungen der Heeresverwaltung veranlaßten die betreffenden staatlichen Institute und die Industrie, ihr Augenmerk weit mehr als in Friedenszeiten auf Heilsera und Antitoxine zur Bekämpfung ansteckender Krankheiten zu richten. Cholera, Fleckfieber, Typhus und Wundstarrkrampf sind als teilweise seuchenartig auftretende Ansteckungskrankheiten bekannt, die der Anhäufung so vieler Truppmassen gefährlich werden konnten und es mehr oder weniger auch geworden sind. Hier galt es daher, zur rechten Zeit durch Anwendung prophylaktischer Mittel vorzubeugen und durch Sera etwa schon vorhandene Ansteckungen zu beseitigen. Besonders war es der Wundstarrkrampf oder Tetanus, der nicht nur ziemlich häufig auftrat, sondern dessen Bekämpfung man auch in relativ wirksamster Weise vornehmen konnte. Ennicke<sup>148)</sup>, Angerer<sup>149)</sup>, Hochhaus<sup>150)</sup> u. a. berichteten über viele Tetanusfälle unter den deutschen Verwundeten.

Während nach Sticker<sup>151)</sup> im Kriege 1870/71 die Zahl der Tetanuskranken 0,35% mit einer Sterblichkeit von 90,5% betrug, berechnete Kreuter<sup>152)</sup> unter 60 000 Verwundeten und Kranken der verschiedensten Truppengattungen die Zahl der Todesfälle zu 0,7%, von denen mehr als die Hälfte auf Wundstarrkrampf zurückzuführen waren. Auf erneute Empfehlungen von Lewandowsky<sup>153)</sup>, Hufnagel<sup>154)</sup>, Köhler<sup>155)</sup>, Jochmann<sup>156)</sup> u. a. hin wurde das Tetanusantitoxin der Höchster Farbwerke

<sup>143)</sup> Angew. Chem. 27, II, 533 [1914].

<sup>144)</sup> Angew. Chem. 27, II, 474 [1914].

<sup>145)</sup> Angew. Chem. 27, II, 86 [1914].

<sup>146)</sup> Angew. Chem. 27, II, 233 [1914].

<sup>147)</sup> Angew. Chem. 27, II, 353 [1914].

<sup>148)</sup> Münch. med. Wochenschr. 1914, Nr. 43.

<sup>149)</sup> Münch. med. Wochenschr. 1914, Nr. 45.

<sup>150)</sup> Münch. med. Wochenschr. 1914, Nr. 46.

<sup>151)</sup> Deutsche med. Wochenschr. 1914, Nr. 52.

<sup>152)</sup> Münch. med. Wochenschr. 1914, Nr. 46.

<sup>153)</sup> Deutsche med. Wochenschr. 1914, Nr. 50.

<sup>154)</sup> Deutsche med. Wochenschr. 1914, Nr. 51.

<sup>155)</sup> Med. Klinik 1914, Nr. 35.

<sup>156)</sup> Deutsche med. Wochenschr. 1914, Nr. 43.

<sup>112)</sup> Angew. Chem. 27, II, 448 [1914].

<sup>113)</sup> Angew. Chem. 28, II, 25 [1915].

<sup>114)</sup> Angew. Chem. 27, II, 591 [1914].

<sup>115)</sup> Angew. Chem. 28, II, 25 [1915].

<sup>138)</sup> Angew. Chem. 26, II, 201 [1913].

<sup>139)</sup> Angew. Chem. 27, II, 611 [1914].

<sup>140)</sup> Angew. Chem. 27, II, 297 [1914].

<sup>141)</sup> Angew. Chem. 27, II, 493 [1914].

<sup>142)</sup> Angew. Chem. 27, II, 129 [1914].

# Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Band, Seite 357—364

Aufsatzteil

24. August 1915

## Arbeiten über Kautschuk und Guttapercha.

Jahresbericht von Dr. G. H. HILLEN.

(Schluß von S. 354.)

Neue Prozesse für die Herstellung von Butadien, 1,3-Kohlenwasserstoffen durch katalytische Dehydratation von Glykolen und ungesättigter Alkohole gibt Kyriakides<sup>116)</sup> bekannt.

Um aus Butadien Kautschuk herzustellen, läßt man nach D. R. P. 280 197 (16./4. 1913)<sup>117)</sup>, wie bei der Polymerisation von Isopren, auf dasselbe Ätzalkalien, Alkali-alkohole einwirken (siehe auch D. R. P. 281 966, 2./8. 1913<sup>118)</sup>).

Nach dem V. St. P. 1 113 630 (29./10. 1912) polymerisiert man Butadienkohlenwasserstoffe mittels kleiner Mengen eines Kohlenhydrats z. B. Stärke. —

Eine neue Darstellungsweise des Erythrens aus Derivaten des Äthyläthers geben J. Ostromysslenski<sup>119)</sup> und S. Kielbasinski an. Nach dem engl. Pat. 4076 (17./2. 1913) geschieht die Herstellung von Erythren durch Zersetzung von Cyclohexanoldämpfen in Röhren aus Quarz oder Edelmetallen. Nach D. R. P. 278 647 (5./8. 1913)<sup>120)</sup> werden gewisse organische Substanzen einer unvollständigen Verbrennung unterworfen, und aus den so erhältlichen Gasen wird das Erythren auf chemischem oder physikalischem Wege isoliert; nach dem engl. Pat. 2777 (3./2. 1913) geschieht die Darstellung durch Behandlung von Crotonylalkohol mit Entwässerungsmitteln.

Um kautschukähnliche Massen darzustellen, wird das durch Autopolymerisation beim Stehen von  $\beta$ - $\gamma$ -Dimethylethyren sich bildende Produkt mit alkalischen Reagenzien während der Polymerisation bei 40° behandelt (siehe auch engl. Pat. 28 821, 14./12. 1912, unter Zusatz von Tannin und tanninhaltigen Stoffen).

Weiter wird synthetischer Kautschuk aus Pinakon und dessen Homologe (engl. Pat. 21 173) unter Anwendung von Essigsäure, Essigsäureanhydrid als Entwässerung und Polymerisationsmittel erhalten. Auch aus bei 25° übergehenden Fraktionen von Benzolkohlenwasserstoffen durch Behandeln mit Natriummetall und Ammoniak können kautschukähnliche Massen gewonnen werden (V. St. P. 1 099 107, 8./8. 1912). Eine eigenartige Darstellung eines elastischen, dem Kautschuk ähnlichen Materials wurde durch D. R. P. 272 325 (21./2. 1911)<sup>121)</sup> geschützt. Danach werden See- und Flußwasserfische bei Temperaturen bis 90° mit Wasser extrahiert, in dem Extrakt die säurefällbaren Eiweißstoffe mit Schwefel- oder schwefliger Säure quantitativ ausgeschieden, das von den Eiweißstoffen befreite Filtrat mit Barium oder Calciumhydrat versetzt, hierauf mit Kohlensäure neutralisiert und nach abermaliger Filtration unter Beigabe von Formaldehyd im Vakuum getrocknet.

Um synthetischen Kautschuk zu verbessern<sup>122)</sup>, ist eine Reihe von Verfahren geschützt worden; nach dem D. R. P. 271 849 (2./11. 1912)<sup>123)</sup> werden die kautschukartigen Substanzen (erhalten durch Polymerisation von Butadien oder seinen Homologen) unter vermindertem Druck mit oder ohne gleichzeitige Anwendung von indifferenten Gasen oder unter vermindertem Druck bei Gegenwart von Stick-

stoffverbindungen erhitzt. Dieses Verfahren ist nach D. R. P. 271 399 (4./12. 1912)<sup>124)</sup> noch dadurch verbessert worden, daß man die Erhitzung statt unter vermindertem Druck, bei gewöhnlichem Druck oder Überdruck unter Ausschluß von Luft und unter Anwendung von indifferenten Gasen oder Stickstoffverbindungen vornimmt.

Nach dem D. R. P. 273 708 (21./2. 1913)<sup>125)</sup> setzt man dem Kondakowschen<sup>126)</sup> Produkt etwas natürlichen Kautschuk zu, anstatt das Polymerisationsprodukt mit basischen Reagenzien zu behandeln. Ephraim erhitzt synthetischen Kautschuk bei Abwesenheit von Luft mit Schwefel, gegebenenfalls nach Zusatz von sauerstoff- oder stickstoffhaltigen Beimengungen so lange, daß eine eigentliche (?) Vulkanisation des Kautschuks noch nicht eintritt. (D. R. P. 273 774, 1./4. 1913)<sup>127)</sup>. Um vollwertigen Kautschuk von kautschukartigen Nebenprodukten mit niedrigem Molekulargewicht bei der Synthese des Kautschuks zu trennen, behandelt Heinemann (D. R. P. 276 678, 11./8. 1913)<sup>128)</sup> das Gemisch mit Äthylacetat, hierin sind die Nebenprodukte löslich, während der wirkliche Kautschuk in einem Überfluß von Äthylacetat nicht in Lösung geht (siehe auch engl. Pat. 975, 31./1. 1913, wonach das Produkt unter Ausschluß von Luft unter Zusatz von Stickstoffverbindungen erhitzt wird, und die flüchtigen Anteile abgeleitet werden).

Die Eigenschaften von nicht ausreichend polymerisiertem oder depolymerisiertem Kautschukmaterial werden nach dem D. R. P. 273 874 (14./5. 1912)<sup>129)</sup> dadurch verbessert, daß man das Material als solches oder nach vorausgegangener Lösung bzw. Quellung mit einem oder mit mehreren Alkalimetallen bzw. ihren Legierungen, Hydroxyden, Alkoholaten oder dgl. in trockener Form und bei 100° nicht übersteigender Temperatur behandelt. — Dieses Verfahren kann auch auf regenerierten Kautschuk übertragen werden. —

Die Behandlung des gelösten Kautschuks kann auch durch Behandeln mit organischen Säuren oder sauren Derivaten derselben mit Ausnahme der Kerncarbonsäuren oder ihrer Derivate geschehen, D. R. P. 279 780 (10./1. 1914)<sup>130)</sup>.

Eine Verbesserung der Eigenschaften des synthetischen Kautschuks ist auf diese Weise erreicht worden, und somit kann man von einem Fortschritt in der Herstellung dieses Kunstproduktes sprechen, aber ein wirklich konkurrenzfähiges, für die Gummiindustrie brauchbares Produkt ist bislang noch nicht auf den Markt gekommen<sup>131)</sup>, ebenso wie es bis heute noch nicht gelungen ist, endgültig Aufschluß über die Konstitution des Kautschukmoleküls zu erlangen<sup>132)</sup>.

### Vulkanisation.

In meinem vorjährigen Jahresbericht habe ich an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß es in der Gummiindustrie vielfach noch üblich ist, nach empirisch zusammengesetzten, möglichst langen Rezepten zu arbeiten, weil es den Meistern vielfach an der nötigen chemischen Vorbildung fehlt, um sachgemäß Änderungen einer Mischung vorzunehmen. Außer im Mischungswesen macht sich der Mangel an chemischen Kenntnissen besonders bei der Vulkanisation bemerkbar. Demnach dürfte es vorteilhaft sein, tüchtiges

<sup>116)</sup> J. Am. Chem. Soc. **36**, 663, 980—987, 987—1005 [1914]; Angew. Chem. **28**, II, 97 [1915].

<sup>117)</sup> Angew. Chem. **27**, II, 731 [1914].

<sup>118)</sup> Angew. Chem. **28**, II, 97 [1915].

<sup>119)</sup> J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **46**, 123—133.

<sup>120)</sup> Angew. Chem. **27**, II, 640 [1914].

<sup>121)</sup> Angew. Chem. **27**, II, 290 [1914].

<sup>122)</sup> D. R. P. 264 820; Angew. Chem. **26**, II, 678 [1913].

<sup>123)</sup> Angew. Chem. **27**, II, 290 [1914].

<sup>124)</sup> Angew. Chem. **27**, II, 290 [1914].

<sup>125)</sup> Angew. Chem. **27**, II, 371 [1914].

<sup>126)</sup> J. f. prakt. Chem. **64**, 109—110.

<sup>127)</sup> Angew. Chem. **27**, II, 371 [1914].

<sup>128)</sup> Angew. Chem. **27**, II, 591 [1914].

<sup>129)</sup> Angew. Chem. **27**, II, 371 [1914].

<sup>130)</sup> Angew. Chem. **27**, II, 732 [1914].

<sup>131)</sup> Holt, Angew. Chem. **27**, I, 158 [1914].

<sup>132)</sup> Harries, Liebigs Ann. **406**, 173 [1914]. Holt, Ber. **47**, 352 [1914].

Personal mit chemischen Vorkenntnissen für die Gummiindustrie heranzubilden und möglicherweise Einrichtungen zu treffen, wie solche z. B. für das Brauerei- und Gärungsgewerbe bestehen. Derartige Fachschulen haben sich für andere Gewerbe vorzüglich bewährt.

Ähnliche Einrichtungen für die Gummiindustrie bestehen seit einigen Jahren in anderen Ländern, wie England (London, Gummifachschule) und in den Vereinigten Staaten von Amerika an der Universität Akron. Sehr empfehlenswerte Vorschläge<sup>133)</sup> zur Heranbildung von Gummitechnikern und Meistern wurden kürzlich auch in einer deutschen Gummifachzeitung gemacht.

Möglicherweise könnte mit einer solchen Gummihochschule zugleich eine Zentralprüfungsanstalt für Kautschuk und Kautschukwaren verbunden werden, wie es von dem Kautschukstandardisation-Committee der Rubber Growers Association<sup>134)</sup> vorgeschlagen wurde. —

Um den Vorgang, welcher sich bei der Vulkanisation abspielt, weiter aufzuklären, haben verschiedene Verfasser wie Skellon, Schidrowitz, Ditmar, Stevens, Heilbronner und Bernstein, Kirchhof<sup>135)</sup> und andere eingehende Versuche angestellt über die hier berichtet werden soll. —

Die Untersuchungen von Skellon<sup>136)</sup> haben ergeben, daß die Wanderung des Schwefels bei der Vulkanisation gleich schnell nach allen Richtungen erfolgt. Der freie Schwefel verteilt sich selbst über den Kautschuk und das Polyprenulfid, bis ein Gleichgewicht sich einstellt, wobei die Konzentration der Sulfidlösung die höhere ist. Die maximale Löslichkeit des Schwefels im Kautschuk beträgt bei der Vulkanisationstemperatur (132–143°) ca. 10%. — Im Kautschuk kommen Polyprenulfide vor, die den Vulkanisationsvorgang unterstützen.

Schidrowitz<sup>137)</sup> hat beobachtet, daß die verschiedenen Arten des Plantagenkautschuks verschieden vulkanisieren und verschiedenen Nerv haben. Nach Sch. muß man, um die verschiedenen Sorten untereinander zu vergleichen, als das Vergleichsmaß für jeden Kautschuk die besten Bedingungen herauszufinden suchen. Diese Bedingungen festzustellen, ist dem Verfasser gelungen, es muß danach für Mischen, Kalandrieren und Vulkanisieren ein Einheitssystem eingeführt, und die Temperatur beim Vulkanisieren muß peinlich genau innegehalten werden. Die Vulkanisationskurve einiger Kautschuksorten, bei der die Variablen gleich sind, ergaben die besten Resultate bezüglich Dehnung und Belastung.

Diese Tatsache hat den Verfasser durch einfache Rechnung dahin geführt, aus einer kleinen Vulkanisationsprobe die geeignete Vulkanisationszeit zu berechnen. Sch. stellte mehr als 1000 Versuche an und fand auf praktischem Wege die beste Vulkanisationszeit. Aus der Vulkanisationsprobe errechnete der Verfasser die Zeit, und es zeigte sich, daß dieselbe mit den praktischen Ergebnissen übereinstimmte. —

H. P. Stevens<sup>138)</sup> hat in früheren Arbeiten gezeigt, daß die stickstoffhaltigen Bestandteile des Kautschuks die Rolle eines Schwefelüberträgers bei der Vulkanisation spielen, und diese Arbeiten nun weiter fortgesetzt. Er hat zunächst Kautschuk, der von stickstoffhaltigen Bestandteilen befreit war, mit Eiweiß, Serumalbumin, vegetabilischem Eiweiß vermischt und dabei festgestellt, daß diese Stoffe die Vulkanisationsfähigkeit des Kautschuks stark fördern. Es zeigte sich ferner, daß diese verschiedenen Arten dieser Stoffe einen verschiedenen Einfluß ausüben. Die Versuche mit harzfreiem und harzhaltigem Kautschuk zeigten, daß die Anwesenheit der Harze für die Vulkanisation eine nur untergeordnete Rolle spielt, daß aber die geringe Wirkung, die die natürlichen Kautschuk-

harze ausüben, auch durch andere Harzsorten hervorgerufen wird.

Die Beobachtungen von Stevens sind auch von anderen Verfassern vorher schon gemacht worden, und man hat versucht, diese Erfahrungen praktisch zu verwenden, um die Vulkanisation des natürlichen und künstlichen Kautschuks durch verschiedene Zusätze zu beschleunigen. Als solche Vulkanisationsbeschleuniger kommen außer Eiweiß, Stärke, flüchtige aliphatische Basen und deren Derivate (D. R. P. 268947)<sup>139)</sup>; p-Phenylendiamin, Aldehydammoniak, Benzylamin, Naphthylendiamin (D. R. P. 280 198, 1./1. 1914)<sup>140)</sup>; Derivate des Piperidins (engl. Pat. 11 530, 17./5. 1913) und andere in Betracht<sup>141)</sup>.

Unterwirft man Kautschuklösungen, denen man Schwefel zugefügt hat, der Wirkung ultravioletter Strahlen<sup>142)</sup>, so wird der Kautschuk nicht nur gefällt, sondern es bildet sich ein Gel von bemerkenswerter Beständigkeit, in welchem auch nach mehreren Monaten erst durch 18stündiges Erhitzen auf 80° eine Fällung bewirkt werden kann. Läßt man diese vulkanisierte Lösung eindunsten, so bildet sich ein Häutchen, welches sich in keinem Kautschuklösungsmittel mehr löst. Nach Smits und Wiegand verwandelt sich der gelöste Schwefel durch den Einfluß violetter Strahlen zuerst in kolloidalen Schwefel, der dann ausgefällt wird. Da in diesen mit Schwefel versetzten Kautschuklösungen bei der Einwirkung ultravioletter Strahlen weder eine Fällung, noch auch nur eine Trübung wahrzunehmen ist, so ist zu schließen, daß es der unlösliche Schwefel ist, welcher je nach dem Maße seiner Bildung im Entstehungszustande sich verbindet oder adsorbiert wird durch den Kautschuk und so die Vulkanisation hervorbringt. Die Wirkung des Schwefels im Entstehungszustande ist günstig, wenn nicht unerlässlich, denn es wurde keine Vulkanisation mit ultravioletten Strahlen erzielt, wenn der unlösliche Schwefel in sehr feiner Verteilung zugesetzt war. Diese Beobachtungen geben auch eine Erklärung für den Vorgang der Heißvulkanisation. Doch ist der Gehalt des durch Eindampfen erhaltenen Häutchens, welches alle Anzeichen guter Vulkanisation zeigt, an gebundenem Schwefel ein viel geringerer (0,6%) als der vulkanisierten Kautschuks (2,5%). Die vulkanisierende Wirkung dieser geringen Menge Schwefel kann in Beziehung gebracht werden zur polymerisierenden Wirkung von Spuren Schwefel bei der Kautschuksynthese aus Isopren. Die Repolymerisation des Kautschuks durch Schwefel, die zweite Phase bei der Vulkanisation nach Axelrod, dürfte danach eine katalytische Reaktion sein und die Verbindung des Schwefels mit Kautschuk nur eine Hilfs- und sekundäre Reaktion. (Vgl. hierzu auch die Vorträge von Heilbronner-Bernstein und Bernstein, Beitrag zur Vulkanisation von Kautschuklösungen auf dem Kautschukkongreß, London 1914.)

Die Vulkanisation von Guttaperchaharzen hat R. Ditmar<sup>143)</sup> untersucht und dabei beobachtet, daß die Menge des vulkanischen Harzes bis zu 26% Schwefelzusatz zur Guttapercha steigt. Über diesen Schwefelzusatz hinaus fällt die Menge des vulkanisierten Harzes wieder ab. Es macht also den Eindruck, als ob sich das vulkanisierte Harz in einem Überschuß von Schwefel wieder auflöst, und daß die erhaltene Lösung von vulkanisiertem Harz in Schwefel acetonlöslich ist. Weiter wurde beobachtet, daß aus der Acetonextraktion nach Abzug des freien Schwefels durchaus kein sicherer Rückschluß gezogen werden kann, wie groß der Harzgehalt der betreffenden Guttaperchasorte war. —

Die Vulkanisation von synthetischem Kautschuk geschieht meist in derselben Weise wie die von natürlichen Kautschuksorten. (Vgl. hierzu D. R. P. 276 775, 16./6. 1913<sup>144)</sup>, 279 835, 28./2. 1913<sup>145)</sup>; engl. Pat. 8781, 14./4. 1913.)

<sup>133)</sup> Gummi-Ztg. 28, 996 [1914].

<sup>134)</sup> Skellon, Z. f. Kolloide 14, 96–105 [1914]; Angew. Chem. 28, 11, 211 [1915].

<sup>135)</sup> Siehe Kautschuksynthese.

<sup>136)</sup> Kinetik der Vulkanisation. Vortrag Kautschukkongreß, London 1914.

<sup>137)</sup> Vortrag. Kautschukkongreß, London 1914. Ref. Gummi-Ztg. 28, 1701 [1914].

<sup>138)</sup> India Rubber J. 47, 403–406 [1914].

<sup>139)</sup> Angew. Chem. 27, II, 653 [1914].

<sup>140)</sup> Angew. Chem. 27, II, 732 [1914].

<sup>141)</sup> Siehe auch Gare, D. R. P. 269 444.

<sup>142)</sup> A. Heilbronner u. G. Bernstein, Compt. rend. 158, 1343–1345; Ref. C. 85, II, 326 [1914].

<sup>143)</sup> Gummi-Ztg. 28, 1626 [1914].

<sup>144)</sup> Angew. Chem. 27, II, 591 [1914].

<sup>145)</sup> Angew. Chem. 27, II, 731 [1914].



## Die Regeneration des Kautschuks.

Mit der Regeneration von Kautschuk haben sich in diesem Jahre besonders Harries<sup>146)</sup>, Lichtenberg<sup>147)</sup>, Kirchhof, Weydert<sup>148)</sup>, MacLaven<sup>149)</sup> und Plumb<sup>150)</sup> beschäftigt.

Kirchhof<sup>151)</sup> hat Untersuchungen über die Regenerierbarkeit des Kautschuks aus seinem Tetrabromid angestellt und festgestellt, daß bei der Behandlung von Kautschuktetrabromid mit alkoholischer Kalilauge bei 100° die Abspaltung der Hälfte des gebundenen Broms stattfindet. Die Entfernung der restlichen Bromatome findet quantitativ erst bei einer die erstere um das Doppelte übersteigenden Temperatur statt. Durch die vollständige Regenerierung gelangt man schließlich zu einem dem normalen Kautschuk isomeren Körper, für dessen Konstitution eine Formel zu geben versucht wurde. Die Untersuchungen wurden weiter auch auf vulkanisierten Kautschuk ausgedehnt. — Von wissenschaftlichem Standpunkt aus sind diese Versuche sehr interessant, weil sie einen Einblick in den Bau des Kautschukmoleküls gestatten, praktisch sind diese Regenerieverfahren ebenso wie die von Harries und Lichtenberg, Ostromißenky wegen der Kostspieligkeit des Verfahrens und Minderwertigkeit der erhaltenen Produkte ohne Bedeutung. —

Eine Reihe von praktischen Verfahren zur Herstellung von Regeneraten ist in diesem Jahre patentiert worden, die in folgendem kurz besprochen werden sollen: Zunächst ist hier das franz. Pat. 462 328 (18./6. 1913) zu erwähnen, wonach gemahlener Altkautschuk im Autoklaven mit einem Gemisch aus zwei Stoffen behandelt wird, von denen der eine den Kautschuk löst, der andere den gebundenen Schwefel aufnimmt und in flüchtige Sulfide verwandelt. Wie dieser Prozeß vorgeht, und welche Stoffe dazu verwendet werden, ist in dem Patent nicht gesagt. Nach Hütz (D. R. P. 268 843, 24./12. 1912)<sup>152)</sup> werden Abfälle mit Chlorhydrinen oder den durch Einwirkung von Salzsäure auf Glycerin erhältlichen Produkten regeneriert. Sachs (D. R. P. 275 061, 11./2. 1913)<sup>153)</sup> macht Altkautschuk brauchbar durch Einwirkung einer Mischung von schwefelbaren Ölen und ungesättigten Metallsalzen, welche Schwefelaufnahmefähig sind. Dubosc empfiehlt zur Zerstörung des im Altkautschuk vorhandenen Gewebes anstatt Schwefelsäure Ameisensäure zu verwenden. Zappert arbeitet Altkautschuk auf, indem er das Material nacheinander bei Hitze von 310° F. mit Schwefelsäure und einem ölartigen Lösungsmittel behandelt (engl. Pat. 25 055). Reynaud (franz. P. 459 447, 1./11. 1912) läßt die zerkleinerten Abfälle in Terpentin- oder Mineralöl so lange aufquellen, bis das Material etwa die Hälfte seines Gewichts an dieser Flüssigkeit aufgenommen hat, gibt dann kleine Mengen neuen Altkautschuk hinzu und walzt die Masse zwischen geheizten Walzen bis zur gewünschten Gleichförmigkeit. Nach einem anderen Patent desselben Erfinders (franz. P. 459 886) wird vulkanisierter Kautschuk dadurch entschweifelt, daß derselbe mit einem Lösungsmittel durchtränkt und im geschlossenen Kessel oder an der Luft mit der Lösung eines Alkalisalzes erhitzt wird. Die Masse kann auch zwischen dampfgeheizten Walzen tüchtig durchgearbeitet werden. Man entfernt das gebildete Alkalisulfat durch Waschen mit Wasser und trocknet die Masse. Zappert wendet als Entvulkanisierungsmittel von Altmateriale das Öl an, welches aus Holz oder Nadeln von Coniferen erhalten wird und vom Terpentinöl und dergleichen Stoffen durch Destillation bei über 150° befreit wurde (engl. Pat. 4913). J. Frydman (D. R. P. 277 505 (27./7. 1913)<sup>154)</sup>

behandelt Altkautschuk in der Kälte mit der bei 140—170° übergehenden Fraktion gewisser Petroleumarten und entfernt die entstehende Kautschukgallerte von dem Gewebe auf mechanischem Wege. Nach dem franz. Patent 466 243 (16./12. 1913) werden Kautschukabfälle unter Druck mit Ätzkalkali behandelt, wodurch die etwa vorhandenen Gewebe zerstört werden, und dann wird Anilin, Toluidin oder Xylidin hinzugesetzt, wodurch die Vereinigung des freien und gebundenen Schwefels mit dem Alkali bewirkt werden soll. — Die Wirkung von Alkali und Säure im Regenerat behandelte Martin in einem Vortrag auf dem Kautschukkongreß in London 1914. Der Einfluß des Alkalis im Regenerat ist danach, falls zuviel Alkali (5%) vorhanden ist, direkt schädlich, eine Vulkanisation ist unmöglich. In geringer Menge wirkt Alkali leicht beschleunigend, es bildet sich möglicherweise etwas Alkalipolysulfid. Geringe Mengen Säure (0,5%) sind ebenfalls unschädlich.

## Fabrikation.

In den Fachzeitingen sind von verschiedenen Verfassern Mitteilungen gemacht worden über die Fabrikation von Isoliermaterial<sup>155)</sup>, Golfbällen<sup>156)</sup>, Gummischuhen<sup>157)</sup>, Gummiriemen<sup>158)</sup>, Gasschläuchen<sup>159)</sup>, Gummifäden<sup>160)</sup>, wasserdichten Stoffen<sup>161)</sup> sowie Ballon- und Aeroplanstoffen<sup>162)</sup>, Brauerschläuchen<sup>163)</sup>, Flaschenscheiben<sup>164)</sup>, Dichtungsplatten<sup>165)</sup>, Patentgummiplatten<sup>166)</sup>, Asbestkautschukwaren<sup>167)</sup>, Schwammgummi<sup>168)</sup>, Stopfbüchsenpackung<sup>169)</sup> und Autoreifenfüllung<sup>170)</sup>. Ferner wird berichtet über Kautschuk im Schiffbau<sup>171)</sup>, Kautschukzement und seine Verwendung<sup>172)</sup>, Kautschukmischungen für verschiedene Zwecke<sup>173)</sup>, Schlauchreparaturen<sup>174)</sup>, über Herstellung künstlicher Blumen<sup>175)</sup> aus gefärbten Gummiplatten und mit Thioindigo<sup>176)</sup>, Azofarbstoffen<sup>177)</sup> gefärbten Massen.

R. Dittmar<sup>178)</sup> hat Versuche angestellt, Kautschuk mit organischen Farben zu färben, und dabei beobachtet, daß das Färben von Weich- und Hartgummi mit organischen Farben in erster Linie abhängig ist von der Komposition der Mischung.

Beständig gegen die Vulkanisation sind die Küpenfarbstoffe und alle Farbstoffe, welche verküpbare Gruppen enthalten, z. B. alle Derivate des Anthrachinons, ferner Farbstoffe mit hohem Molekulargewicht und Neigung zur Bildung kolloidaler Lösungen.

Diese Versuche hat D.<sup>179)</sup> in einer weiteren Arbeit fortgesetzt und eine Reihe von Farbstoffen nach eigener Methode auf weiße Weich- und Hartgummimischung geprüft. Die Ergebnisse seiner Untersuchungen hat der Verfasser

<sup>155)</sup> Gummi-Ztg. 28, 1779. Le Caoutchouc et la Guttapercha 11, 8301—8303.

<sup>156)</sup> Gummi-Ztg. 28, 835, 878 [1914].

<sup>157)</sup> Kunststoffe 4, 90, 129 [1914]; Gummi-Ztg. 28, 1933 [1914].

<sup>158)</sup> Gummi-Ztg. 29, 295 [1914].

<sup>159)</sup> Gummi-Ztg. 28, 711, 752, 753 [1914].

<sup>160)</sup> Kunststoffe 4, 28—32 [1914].

<sup>161)</sup> Gummi-Ztg. 28, 912, 1000, 1036, 1078, 1702, 1911; Angew. Chem. 27, II, 732 [1914].

<sup>162)</sup> Gummi-Ztg. 28, 1421, 1459, 1497, 1560, 1625, 1665, 1703 [1914].

<sup>163)</sup> Gummi-Ztg. 28, 635 [1914].

<sup>164)</sup> Gummi-Ztg. 28, 635 [1914].

<sup>165)</sup> Gummi-Ztg. 28, 1284 [1914].

<sup>166)</sup> Gummi-Ztg. 28, 134 [1914].

<sup>167)</sup> Gummi-Ztg. 28, 1419—1420; India Rubber World 51, 133 [1914].

<sup>168)</sup> V. St. P. 1 103 359 (25./2. 1913).

<sup>169)</sup> Gummi-Ztg. 28, 1578 [1914].

<sup>170)</sup> V. St. P. 1 123 789 (18./3. 1912).

<sup>171)</sup> Gummi-Ztg. 28, 564 [1914].

<sup>172)</sup> Gummi-Ztg. 28, 1846 [1914].

<sup>173)</sup> Gummi-Ztg. 28, 1180; D. R. P. 277 549, Angew. Chem. 27, II, 590 [1914].

<sup>174)</sup> Gummi-Ztg. 28, 1816 [1914].

<sup>175)</sup> G. M. 609 997.

<sup>176)</sup> V. St. P. 1 113 759 (31./10. 1913).

<sup>177)</sup> V. St. P. 1 113 614 (16./10. 1912).

<sup>178)</sup> Kunststoffe 4, 181, 204 [1914]; Angew. Chem. 28, II, 211 [1915].

<sup>179)</sup> Gummi-Ztg. 29, 85—87; Angew. Chem. 28, II, 211 [1915].

<sup>146)</sup> Siehe Kautschuksynthese.

<sup>147)</sup> Siehe Kautschuksynthese.

<sup>148)</sup> Le Caoutchouc et la Guttapercha 11, 3263 [1914].

<sup>149)</sup> India Rubber J. 47 [1914].

<sup>150)</sup> India Rubber J. 47 [1914].

<sup>151)</sup> Z. f. Kolloide 15, 126—131 [1914]; Angew. Chem. 28, II, 24 [1915].

<sup>152)</sup> Angew. Chem. 27, II, 180 [1914].

<sup>153)</sup> Angew. Chem. 27, II, 449 [1914].

<sup>154)</sup> Angew. Chem. 27, II, 591 [1914].

in Tabellen zusammengestellt, und daraus ist zu ersehen, daß einige organische Farbstoffe auch da verwendbar sind, wo bisher lediglich Zinnober und Goldschwefel verwendet werden konnten.

Ferner hat derselbe Verfasser<sup>180)</sup> die für Bierschläuche verwendbaren Desinfektionsmittel untersucht.

G. Hübner<sup>181)</sup> macht Mitteilungen über die Verwendung von Kautschuk in der Zahntechnik und beschreibt außerdem die Fabrikation von nahtlosen transparenten Krystallgummiwaren<sup>182)</sup> und die Herstellung von Ballon- und Aeroplanstoffen<sup>183)</sup>, Gummischuhen<sup>184)</sup>.

Im Verlag der deutschen Union Verlagsgesellschaft sind zwei weitere Monographien zur Kautschuktechnik erschienen: Die Reparaturen von Automobilpneumatiks (P. Schaffennorth), Hartgummi und Hartgummiersatz (A. Regler).

P. Hoffmann<sup>185)</sup> berichtet über Maschinen zur Gewinnung und Verarbeitung von Kautschuk. Frank und Markwald<sup>186)</sup> beschreiben Zerkleinerungsanlagen in der Kautschukverarbeitung. Dieselben Verfasser haben sich auch mit der Lösungsmittelfrage<sup>187)</sup> für die Gummiindustrie befaßt und haben weiter interessante Mitteilungen über die Einwirkung von Kupfer und anderer Metalle auf Kautschuk gemacht<sup>188)</sup>.

Über neue Verwendungsarten für Kautschuk macht C. Pearson<sup>189)</sup> einige Mitteilungen. Eine große Verwendung hat auch der Kautschuk für Kriegsbedarf gefunden, außer Autobereifungsmaterial, Ballon- und Aeroplanstoffe, chirurgische Instrumente, wasserdichte Kleidungsstoffe wird noch eine ganze Reihe von Artikeln aus Kautschuk zur Ausrüstung unserer Truppen hergestellt.

#### Analytik<sup>190)</sup> 191).

Die Ansichten der Forscher über den Wert von Viscositätsmessungen für die Bewertung von Rohkautschuk gehen bekanntlich sehr auseinander. Gault, der die Viscosität einer Reihe von Kautschuksorten in Lösung in der von Fol angegebenen Weise untersuchte, macht besonders darauf aufmerksam, daß bei derartigen Messungen der Einfluß jedes in Betracht kommenden Faktors genau bekannt sein muß. Gs. Untersuchungen haben ergeben, daß die Viscosität von Kautschuk in verschiedenen Lösungsmitteln verschieden ist. Außerdem verändern sich die Kautschuklösungen leicht beim Stehen. Auch Wärme bewirkt eine Verringerung der Viscosität. Die Ursache dieser Erscheinungen ist nach dem Verfasser in einer physikalischen Veränderung des Kautschuks zu suchen.

F. Kirchhof<sup>192)</sup> hat die Beobachtung gemacht, daß sich Rohkautschuk und vulkanisierter Kautschuk bezüglich ihrer Quellbarkeit bedeutend voneinander unterscheiden, und diese qualitative Beobachtung hat K. durch quantitative Verfolgung der Verhältnisse bestätigt gefunden. K. hat besonders das Verhalten der verschiedenen Vulkanisationsgrade eines und desselben Kautschuks bei der Quellung untersucht, während Caspari<sup>193)</sup> die Vulkanisate verschiedener Kautschukarten bei der Quellung beobachtet und festgestellt hat, daß diese sich bei der Quellung etwas voneinander verschieden verhalten.

<sup>180)</sup> Gummi-Ztg. 28, 1457 [1914].

<sup>181)</sup> Kunststoffe 4, 6—11 [1914].

<sup>182)</sup> Kunststoffe 4, 241—273 [1914].

<sup>183)</sup> Gummi-Ztg. 28, 1421, 1459, 1497, 1560, 1625, 1665, 1703.

<sup>184)</sup> Kunststoffe 4, 90—129 [1914].

<sup>185)</sup> Gummi-Ztg. 28, 1536, 1899 ff. [1914].

<sup>186)</sup> Gummi-Ztg. 28, 1538 [1914].

<sup>187)</sup> Gummi-Ztg. 28, 1897—1898 [1914].

<sup>188)</sup> Gummi-Ztg. 28, 1280 [1914].

<sup>189)</sup> Gummi-Ztg. 28, 1794 [1914].

<sup>190)</sup> Siehe auch W. A. Caspari, India Rubber Laboratory Practice. Verlag Macmillan & Co.

<sup>191)</sup> Porritt, The Chemistry of Rubber. Verlag Guernsey & Jackson.

<sup>192)</sup> Kolloidchem. Beihefte 6, 1—22 [1914]; Angew. Chem. 28, II, 210 [1915].

<sup>193)</sup> J. Soc. Chem. Ind. 32, 1041—1043 [1913].

F. Kirchhof<sup>194)</sup> hat ferner den Einfluß des Lösungsmittels auf die Viscosität von Kautschuklösungen geprüft und aus seinen Untersuchungen über die Abhängigkeit der Viscosität von der Durchflußgeschwindigkeit (im Ostwald-Ubbelohdeschen Capillarviscosimeter), von der Natur des Lösungsmittels und über Unterschiede in der Viscosität verschiedener Kautschuksorten ergab sich, daß gleichkonzentrierte Kautschuklösungen, mit Hilfe verschiedener Lösungsmittel hergestellt, erheblich voneinander abweichende Viscositätswerte aufweisen. Als Ursache dieser Erscheinung ist in erster Linie das verschiedene starke Quellungsvermögen der in Betracht kommenden Lösungsmittel anzusehen. — Mit diesen Fragen haben sich auch Spence und Kraz<sup>195)</sup> beschäftigt, besonders haben diese Verfasser Versuche angestellt über die Quellbarkeit von Kautschuk in organischen Lösungsmitteln. Die Untersuchungen haben ergeben, daß die Quellbarkeit abhängig ist von der Bearbeitung des Kautschuks und von den Beimengungen. Mit verschiedenen Quellungsmittele wurden verschiedene Maxima erreicht. Die Lösungsmittel, die im Rohparakautschuk eine Quellung hervorzurufen vermögen, können in der folgenden absteigenden Reihenfolge wiedergegeben werden: Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Toluol, Xylol, Äther. Weiter wurde festgestellt, daß 1—10%ige Lösungen von Trichloressigsäure keinen Einfluß auf die Quellgeschwindigkeit haben, größere Konzentrationen der Säure im Quellungsmittele bedingen eine ausgesprochene Erhöhung der Quellgeschwindigkeit und des Quellungsmaximums.

Ein Verfahren zur direkten Bestimmung des Reinkautschuks im Rohkautschuk geben R. Marquis und F. Heim<sup>196)</sup> bekannt. Danach löst man Kautschuk in Chloroform, versetzt die filtrierte Lösung mit Schwefelsäure und gießt das Filtrat in Alkohol ein. Der entstandene Niederschlag wird nach dem Waschen und Trocknen gewogen. Diese Methode hält Pontio<sup>197)</sup> für ungenau, da viele Sorten Kautschuk, wie Para, in Chloroform nicht vollkommen löslich sind. Er empfiehlt daher, anstatt Chloroform Toluol, Xylol oder Cymol zu nehmen.

Eine Verbrennungsmethode zur direkten Bestimmung von Kautschuk gibt Wesson<sup>198)</sup>. Das Verfahren, welches unter Beifügung einer Zeichnung für den benutzten Apparat beschrieben wird, beruht auf der Verbrennung des Kautschuknitrosites im Sauerstoffstrom. — Um Schwefel im Kautschuk zu bestimmen, gibt es verschiedene Methoden, die vielfach darauf beruhen, daß der im Kautschuk enthaltene Schwefel mit Salpetersäure oxydiert und die gebildete Schwefelsäure in der üblichen Weise mit Bariumchlorid gefällt wird. Es hat sich nun gezeigt, daß bei dieser Art der Oxydation ein Verlust von Schwefel auftritt, der von der Bildung flüchtiger Substanzen, die Schwefel enthalten, herrührt.

Diese flüchtigen Substanzen kann man nach H. P. Stevens<sup>199)</sup> für die Bestimmung zurückhalten, indem man sie eine Lösung von Pottasche, Salpetersäure oder auch nur Wasser passieren läßt. — Das Verfahren von Frank und Markwald, welches auf Oxydation des Kautschuks mit Salpetersäure und darauf folgendem Schmelzen des Reaktionsproduktes mit einem Soda-Salpetergemisch beruht, hat Utz<sup>200)</sup> mit der Methode von Kaye und Sharp verglichen. U. hält das Verf. von Kaye und Sharp für einfach und hinreichend genau. Die Methode dieser Schwefelbestimmung besteht darin, daß der Kautschuk mit einem Gemisch von Zinkoxyd und Kaliumnitrat erhitzt und das Reaktionsprodukt mit Salzsäure behandelt wird. In

<sup>194)</sup> Z. f. Kolloide 15, 30—36 [1914]; Angew. Chem. 28, II, 24 [1915].

<sup>195)</sup> Z. f. Kolloide 15, 217—226 [1914]; Angew. Chem. 28, II, 210 [1915].

<sup>196)</sup> Ann. Chim. anal. appl. 19, 15 [1914].

<sup>197)</sup> Ann. Chim. anal. appl. 19, 60 [1914].

<sup>198)</sup> J. Ind. Eng. Chem. 6, 459—462 [1914]; Angew. Chem. 28, II, 210 [1915].

<sup>199)</sup> Analyst 39, 34; Angew. Chem. 28, II, 97 [1915].

<sup>200)</sup> Gummi-Ztg. 28, 631—632 [1914]; siehe auch Hodgson, Ind. Rubber World 47, 315.

der mit Wasser erzielten Lösung wird das Sulfat in bekannter Weise mit Bariumchlorid gefällt. Über Bestimmungen von mineralischen Beimengungen im Kautschuk berichten Noyes<sup>201)</sup> und Porritt<sup>202)</sup>, ferner ist aus dem Bericht über das Übereinkommen<sup>203)</sup> amerikanischer Fabrikanten und Verbraucher, bezüglich der Untersuchungsverfahren von Kautschukmischungen für Isolierzwecke, ein Analysenverfahren bekannt geworden für 30%ige Heveakautschukmischungen. Bezüglich der Einzelheiten muß hier auf das Original verwiesen werden. — Mit der maßanalytischen Bestimmung des Antimons im Goldschwefel<sup>204)</sup> hat sich Utz beschäftigt und gefunden, daß sowohl das Verfahren von Schmitz als auch das Verfahren von Lehmann und Berdau zu empfehlen ist.

Mit der Untersuchung des in der Gummiindustrie viel verwendeten Chlorschwefels<sup>205)</sup> haben sich Frank und Markwald befaßt, dieselben Verfasser<sup>206)</sup> haben auch die Einwirkung von Kupfer und anderen Metallen auf Kautschuk und Kautschukmischungen untersucht, worüber bereits an anderer Stelle berichtet worden ist. V. Rohd<sup>207)</sup> hat die Durchlässigkeit von Kautschuk für Kohlensäure geprüft und gefunden, daß die Gasdurchlässigkeit in hohem Maße abhängig ist von dem Feuchtigkeitsgehalt des Kautschuks und der Löslichkeit des Gases in Wasser. Über die Gasdichtheit der Ballonstoffe macht Dr. G. Austerweil in seinem Buche: „Die angewandte Chemie in der Luftfahrt (Verlag R. Oldenburg)“, einige Mitteilungen.

Über Prüfung von gummierten Stoffen im allgemeinen berichten Setlik und J. Zafka<sup>208)</sup>, Preston<sup>209)</sup> und andere<sup>210)</sup>.

Bolath<sup>211)</sup> macht Mitteilungen über Leistungsversuche und statische Prüfung von Autobereifung. —

L. Bouchet<sup>212)</sup> beschreibt eine manometrische Anordnung zur Untersuchung sehr kleiner Deformationen des Kautschuks. Weiter werden noch Mitteilungen gemacht über ein Dynamometer<sup>213)</sup> zur Prüfung von Kautschuk auf Dehnbarkeit und eine Maschine zur Herstellung von Kautschukproben<sup>214)</sup> mit durchaus gleichförmigem Querschnitt zu Dehnungsversuchen. [A. 87.]

## Jahresbericht über die neuen Arzneimittel 1914.

VON DR. RICHARD LÜDERS.

(Schluß von S. 356.)

Über die Nebenalkaloide von Papaver orientale berichtet Gadamér<sup>177)</sup>, daß in dem amorphen Basengemisch außer Thebain und Isothebain mindestens noch 2 Alkaloide ohne und mindestens noch drei mit Phenolcharakter vorliegen. Von den Basen ohne Phenolcharakter ist eine mit Protopin identisch, von denen mit Phenolcharakter erinnert eine an Glaucin. Diese wäre vielleicht als Glaucidin zu bezeichnen.

<sup>201)</sup> Le Caoutchouc et la Guttapercha **11**, 8458 [1914].

<sup>202)</sup> Kautschukkongreß, London [1914] (Vortrag).

<sup>203)</sup> Ref. Gummi-Ztg. **28**, 954 [1914]; siehe auch Chem. Eng. **20**, 215.

<sup>204)</sup> Gummi-Ztg. **29**, 137—139 (vgl. Gummi-Ztg. **28**, 45; Ap.-Ztg. **29**, 186); Angew. Chem. **28**, II, 197 [1915].

<sup>205)</sup> Gummi-Ztg. **28**, 1580; Angew. Chem. **28**, II, 197 [1915].

<sup>206)</sup> Gummi-Ztg. **28**, 1280 [1914].

<sup>207)</sup> Chem.-Ztg. **38**, 1249—1251 [1914].

<sup>208)</sup> Le Caoutchouc et la Guttapercha **11**, 8341 [1914].

<sup>209)</sup> India Rubber World **51**, 69 [1914].

<sup>210)</sup> Gummi-Ztg. **29**, 174 [1914].

<sup>211)</sup> Gummi-Ztg. **28**, 1383 [1914].

<sup>212)</sup> Compt. rend. **158**, 1495—1497 [1914].

<sup>213)</sup> India Rubber Review **15**, Dec. [1914]; Ref. Gummi-Ztg. **29**, 543; vgl. Gummi-Ztg. **29**, 174 [1914].

<sup>214)</sup> India Rubber World **51**, 127 [1914].

<sup>177)</sup> Ar. d. Pharmacie **252**, 274—280 [1914]; Angew. Chem. **27**, II, 611 [1914].

Biltz<sup>178)</sup> setzte in Gemeinschaft mit Strufe seine Arbeiten über Xanthinderivate fort und erhielt durch Oxydation des Theophyllins das 1,3-Dimethylharnsäureglycol. Sie erhielten ferner noch weitere Abbauprodukte des Theophyllins.

Weitere Mitteilungen über Physostigmin wurden wieder von Straus<sup>179)</sup> gemacht.

An sonstigen noch erwähnenswerten Patenten und Neuheiten sei zunächst eine salzartige Doppelverbindung aus Cantharidyläthylendiamin mit dem Goldcyan genannt, die nach D. R. P. 269 661<sup>180)</sup> von den Höchster Farbwerken auf die übliche Art aus ihren Komponenten erhalten wird. Nach D. R. P. 272 294<sup>181)</sup> wird dieses Darstellungsverfahren noch auf andere Schwermetallsalze ausgedehnt. Das so erhaltene Präparat, Cantharidyläthylendiaminaurocyanid wurde unter der Bezeichnung Aurocantan eingeführt. In diesem Mittel ist die tuberkulocide Wirkung des Cantharidins mit derjenigen des Goldcyans vereinigt. Schon Robert Koch hatte die Entwicklungshemmung des Tuberkelbacillus durch Goldcyan beobachtet, wozu in der letzten Zeit noch weitere Beobachtungen kamen, welche die Anregung zur Schaffung eines solchen Präparates boten. Das in 2,5%iger Lösung auf den Markt gebrachte Aurocantan hat nach klinischer Prüfung von Spieß und Feldt<sup>182)</sup> den Erwartungen entsprochen.

Als Rhodaform wurde ein gegen Zahnkaries dienendes Mittel von Karl Heinrich Schmitz, Breslau, eingeführt, das Hexamethylenetetraminrhodanid in Form eines wasserlöslichen Pulvers sein soll und nach dem schon früher erwähnten Patent<sup>183)</sup> dargestellt wird. Es wird von Tschunke<sup>184)</sup> und Schmitz<sup>184)</sup> ärztlich empfohlen.

Ein sehr reines Kreatin, das zur Prüfung der Nierentätigkeit verwandt werden soll, wurde von den Elberfelder Farbenfabriken unter dem geschützten Wortzeichen Ilun auf den Markt gebracht.

Bei dieser Gelegenheit mag auch das D. R. P. 264 011<sup>185)</sup> der gleichen Fabrik erwähnt werden, das ein Verfahren zur Darstellung von 1-7-Dimethylguanin schützt. Zu Guanin, in Doppelnormallauge gelöst, wird Alkohol gefügt, dann erhitzt und einige Stunden Chlormethyl eingeleitet.

Nach D. R. P. 269 938<sup>186)</sup> stellen die Elberfelder Farbenfabriken neue Carbaminsäureester aus den Glykoläthern der Formel  $\text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OR}$  dar, indem sie diese in die entsprechenden Urethane überführen. Derartig entstandenen Verbindungen schreiben sie eine antipyretische und analgetische Wirkung zu.

Die Darstellung von Alkyl- und Aralkylaminomethylalkyläthern der allgemeinen Formel  $= \text{Alkyl} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{R}_1)(\text{R}_2)$  ( $\text{R}_1 = \text{Alkyl}$  oder  $\text{Aralkyl}$ ,  $\text{R}_2 = \text{H}$  oder  $\text{Alkyl}$ ) bildet den Gegenstand des D. R. P. 273 323<sup>187)</sup> von E. Merck. Man läßt 1 Mol. eines Halogenmethylalkyläthers auf 2 Mol. eines primären oder sekundären Amins der aliphatischen oder fettaromatischen Reihe, zweckmäßig in Gegenwart eines indifferenten organischen Lösungsmittels, einwirken. Die gleiche Firma erhielt ferner durch D. R. P. 274 350<sup>188)</sup> ein Verfahren zur Herstellung von Alkyloxyaryl-, Dialkyloxyaryl- und Alkylendioxyarylaminoalkanen bzw. deren am Stickstoff monoalkylierten Derivaten geschützt. Zu diesen gelangte sie, als sie die entsprechenden ungesättigten Propylenverbindungen der allgemeinen Formel  $\text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$  und  $\text{R} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_3$  mit Halogenwasserstoffsäuren behandelte und die so entstandenen halogenhaltigen Reaktionsprodukte mit Ammoniak oder primären aliphatischen Aminen umsetzte.

<sup>178)</sup> Ann. d. Chem. **404**, 131 u. 137 [1914].

<sup>179)</sup> Ann. d. Chem. **406**, 332 [1914].

<sup>180)</sup> Angew. Chem. **27**, II, 151 [1914].

<sup>181)</sup> Angew. Chem. **27**, II, 282 [1914].

<sup>182)</sup> Beitr. z. Klinik d. Tuberk. **30**, H. 2 [1914].

<sup>183)</sup> Deutsche zahnärztl. Wochenschr. 1914, 354.

<sup>184)</sup> Med. Klinik 1914, 1314.

<sup>185)</sup> Angew. Chem. **26**, II, 590 [1913].

<sup>186)</sup> Angew. Chem. **27**, II, 150 [1914].

<sup>187)</sup> Angew. Chem. **27**, II, 354 [1914].

<sup>188)</sup> Angew. Chem. **27**, II, 412 [1914].