

Erfolge aber, deren Auswirkung das Zeitbild ändert und die allgemeine Ordnung der Dinge über das Augenmaß der Gegenwart hinaus umgestaltet, eröffnet sich durch die Verfolgung der biochemischen Ziele ⁴²⁾.

V. Schlußwort.

Am Ende unserer Skizze über die 50 Jahre Stereochemie wollen wir noch einmal auf die Anfangszeit derselben zurückblicken. War nicht einst die Meinung verbreitet, daß die van't Hoff'sche Abhandlung „ein wissenschaftlicher Skandal“ sei? Gewiß eine Mahnung an alle zur äußersten Vorsicht bei der Beurteilung neuer Ideen und Lehren! Und sagte nicht H. Kolbe, daß „die Frage nach der räumlichen Lagerung der Atome . . . zu den höchsten Problemen der Chemie, welche wohl niemals gelöst werden“, gehört? Bewundernd und dankbar blicken wir heute zu den schöpferischen Männern empor, die uns die Lösung dieser Frage mit chemischen Denkmitteln gelehrt haben. In diese Bewunderung mischt sich noch das Gefühl stolzer Genugtuung, daß die modernste physikalische Forschung und Röntgenspektroskopie die stereochemischen Raumbilder eines Kekulé, van't Hoff-Le Bel und eines A. Werner bestätigen können!

Ein Dürer-Wort besagt, daß der Künstler „inwendig voll Figur“ sei. Ein in räumlichen Gebilden denkender Chemiker ist dann auch ein Künstler, ein Mitschaffender an der Schönheit der Natur im leblosen Kleinsten, in der Molekel und im Atom! Die Geschichte der Stereochemie sollte uns Gewordenes als Werdendes gestalten, und indem wir das Vollendete und bisher Erreichte überschauen, sollten wir Künftiges und noch zu Erstrebendes erschauen.

Die Lösung des einen hohen Problems bringt uns vor neue, noch höhere Probleme, die unser Sinnen und Fragen ganz fesseln. Wie vollzieht die „Natur“ ihre Synthesen der optisch aktiven Stoffe aus den inaktiven Komponenten: Kohlensäure, Wasser, Luft usw., bei so niedrigen Temperaturen und in so ergiebiger Weise? Und welches sind die Bedingungen und Mittel, mit deren Hilfe die „Natur“ in endloser Fülle die lebenden Zellen synthetisiert? Sind diese Mittel nicht einfachster Art und welche Rolle spielen dabei — sei es als Ursache, sei es als Wirkung — die optisch aktiven, asymmetrisch gebauten Verbindungen? Wie eine Vorahnung des Zusammenhanges stereochemischer Fragen mit dem Leben klingt es, wenn einst Goethe (Sprüche in Prosa) sagte: „Wäre die Natur in ihren leblosen Anfängen nicht so gründlich stereometrisch, wie wollte sie zuletzt zum unberechenbaren und unermeßlichen Leben gelangen?“

Es klingt vielleicht vermessen, zu behaupten, daß in nicht allzu ferner Zeit die gereifte Stereochemie im Verein mit ihrer jungen Schwester Biochemie diesen Komplex höchster Probleme, die Synthesen in der Zelle und die Synthese der Zelle, lösen wird. Wird es das nur den Auserwählten zugängliche „Gelände des Zufalls“ sein, auf dem wir die neuen Funde machen werden? Doch wird die Forschung systematisch und unverdrossen diesem Endziel nachstreben und durch Arbeit und Sinnen die große Aufgabe der Chemie als Wissenschaft vom Stoff zu erfüllen suchen, nämlich: Erkenntnis und Beherrschung der Stoffwelt durch den Nachweis der Einheit der chemischen Anordnung und Entstehung der Körper in der unbelebten und belebten Natur! [A. 48.]

Ist Rohkautschuk teilweise kristallisiert?

Von J. R. KATZ, Amsterdam und K. BING, Kopenhagen.

(Eingeg. 12./4. 1925.)

Der eine von uns hat vor kurzem beschrieben ¹⁾, daß das Röntgenspektrogramm des Kautschuks sich in charakteristischer Art bei der Dehnung ändert. Während der ungedehnte Hevea-Kautschuk (wenn er kurz vorher erhitzt oder plastiziert worden war) einen breiten „amorphen“ Ring zeigt, ungefähr wie wirkliche amorphe Körper (Flüssigkeiten, Gläser z. B.), hat gedehnter Kautschuk — sobald die Dehnung einen gewissen kritischen Wert übersteigt — daneben „Kristallinterferenzen“, d. h. scharfe linienförmige oder punktförmige Interferenzen, wie echte Kristalle sie aufweisen. Deren Intensität (verglichen mit der des amorphen Ringes) nimmt um so mehr zu, je stärker die Dehnung. Das „Kristallspektrum“ ist ein Faserdiagramm, so wie es z. B. natürliche Faserstoffe oder faserförmiger Asbest zeigen; das weist darauf hin, daß die „Kriställchen“ im gedehnten Kautschuk alle mit derselben kristallographischen Richtung einander und der Dehnungsrichtung parallel liegen. Bei unvulkanisiertem Hevea-Kautschuk ist das „Kristallspektrum“ bei etwa 100 % Dehnung zuerst sichtbar. Dabei ist das merkwürdige, daß die Kristallite vom Anfang an einander hochgradig parallel liegen: die zentralen Interferenzen des Faserdiagramms weisen gar keine Verschmierung zu Debye-Scherrer-Kreisen auf (wie sonst der Fall gewesen wäre). Werden präexistente Kristalle gleichgerichtet, oder entsteht „kristallinische“ Materie durch die Dehnung? Es ließ sich höchstwahrscheinlich machen, daß der Kautschuk durch die Dehnung „kristallisiert“. Vorläufig bleibt es unsicher, ob der „amorphe“ Kautschuk wirklich amorph ist oder bloß eine Substanz mit sehr stark deformiertem Kristallgitter; ebenso ob die „Kristalle“ echte Kristalle sind, oder dadurch entstehen, daß bei der Dehnung die Moleküle (oder die Einzelbestandteile eines assoziierten Moleküls) sich regelmäßig ordnen, weil sie dann weniger Platz einnehmen.

Es schien uns nun wichtig, eine Reihe von Rohkautschuken, wie sie im Handel vorkommen, zu untersuchen, um festzustellen, ob es darunter auch solche gibt, die schon vor der Dehnung dieselben Kristallinterferenzen aufweisen. Die Muster von bearbeitetem Hevea-Kautschuk, an denen die oben beschriebenen Versuche ausgeführt worden waren (einige Muster von weichem Patentgummi, vulkanisiert und unvulkanisiert, sowie einige Muster von stark gereinigtem, nahezu reinem Kautschuk), gaben ungedehnt immer den typischen „amorphen“ Ring des Kautschuks, ohne Kristallinterferenzen. Aber waren vielleicht solche im Rohkautschuk vorhanden? Sie könnten z. B. durch die Bearbeitung in der Fabrik (Erhitzen beim Plastizieren, mechanische Deformation bei derselben) verschwunden sein.

Bekanntlich zeigt der Kautschuk im Zustande, in dem er in die Fabrik kommt, oft eine eigentümliche Steifheit, die nach dem Plastizieren (wobei die Substanz sich erwärmt) verschwunden ist. Wir haben nun eine Reihe solcher Rohkautschuke untersucht. Das erste Muster, das wir studiert haben, war ein schön heller Plantagen-„crêpe“, sogen. first latex crêpe; es zeigte typisch die oben genannte Steifheit. Wir fanden nun, daß hier neben

¹⁾ J. R. Katz, Röntgenspektrographische Untersuchungen am gedehnten Kautschuk und ihre mögliche Bedeutung für das Problem der Dehnungseigenschaften dieser Substanz, Naturwissenschaften 9. und 16. Mai; J. R. Katz, Röntgenspektrogramme bei in verschiedenem Grade gedehnten Kautschuk als neue Untersuchungsmethode beim Studium des Kautschuks, Chem.-Ztg. Nr. 50 vom 25. April 1925.

⁴²⁾ Fünf Vorträge 1924, S. 55.

und in dem „amorphen Ring“ Linieninterferenzen sichtbar waren: An der Innenseite des „amorphen Ringes“ und etwas außerhalb der Außenseite des „amorphen Ringes“ sind deutliche scharfe Kreise sichtbar, die fast oder ganz um 360° herum gehen. Etwas mehr nach außen sind noch ein bis zwei Kreise schwach sichtbar (bei Aufnahmen auf einer Platte), die zuweilen deutlich aus zwei gesonderten Segmenten bestehen. Diese symmetrische Aufspaltung der peripheren Kreise ist vor allem deutlich und beweisend, wenn man eine dünne flache Platte mit einer Zylinderblende von sehr kleiner Bohrung durchstrahlt. (Durchmesser der Bohrung viel kleiner als die Ausbreitung der Kautschukplatte.) Das bedeutet, daß die „Kristalle“ zwar im großen und ganzen regellos verteilt liegen, daß aber doch eine gewisse Bevorzugung der Richtung besteht, die in diesem Falle der einen Seite des Kautschukfelles parallel lag. Und zwar stimmen diese Linieninterferenzen ihrer Lagen nach genau überein mit denjenigen, die sonst bei der Dehnung sichtbar werden. Das konnten wir nicht nur durch Vermessung zeigen, sondern auch durch den viel eleganteren Versuch der Dehnung eines solchen Streifens, der vor der Dehnung schon Kristallkreise aufweist; es treten dann die oben erwähnten Interferenzflecke des Faserdiagramms auf, und es zeigt sich, daß dieselben genau auf den schon vorher sichtbaren Kreisen liegen. Dabei fanden wir weiter, daß die Kreise noch bei ziemlich starker Dehnung in anscheinend gleicher Intensität bestehen geblieben waren und erst bei noch stärkeren Dehnungen anfangen zu verschwinden. Diese Beobachtung steht in einem auffallenden Kontrast mit der vorher beschriebenen Tatsache, daß bei solchen Kautschukmustern, die ungedehnt keine Linieninterferenzen aufweisen, die Interferenzflecke des Faserdiagramms sofort als reines Faserdiagramm, d. h. als isolierte Flecken ohne verbindende Kreise auftreten. Das heißt: im Falle, daß ein vorher amorpher Kautschuk durch die Dehnung „kristallisiert“, sind die „Kristalle“ sofort weitgehend parallel orientiert, während bei schon bestehenden aber regellos verteilten Kristallen die regellose Verteilung eines bedeutenden Teiles der Kristallite bei der Dehnung lange bestehen bleibt. Das wäre besonders auffällig, falls man annehmen würde, daß das Auftreten der Kristallinterferenzen auf einer Gleichrichtung präexistenter Kristalle beruht; dagegen verständlich und dann für den Mechanismus bezeichnend, falls man annimmt, daß die „Kristalle“, welche das Faserdiagramm geben (wenigstens zum großen Teil), durch die Dehnung entstehen. Wir glauben daher, daß eben diese Dehnungsdiagramme an Kautschukmustern, die schon Linieninterferenzen geben, sich für die Theorie der Erscheinung als wichtig erweisen werden²⁾.

Es stellt sich jetzt die Frage: Was geschieht, wenn man den Kautschuk mastiziert? Wir haben darum erst einen Teil des Kautschukfelles normal intensiv und normal lange mastiziert; die Linieninterferenzen waren verschwunden.

Einen anderen Teil haben wir ganz tot mastiziert. Es war in demselben von den vorherigen Linieninterferenzen nichts mehr zu sehen. Kommen sie dennoch zurück bei der Deh-

²⁾ Man kann nun auch leicht sehen, welche Interferenzen es waren, die schon im ungedehnten Zustande als Kreise sichtbar waren. Der innerste Kreis kommt mit den innersten Interferenzen der ersten Schichtlinie des Faserdiagramms überein. Der zweite Kreis, etwas außerhalb des amorphen Ringes, mit der zweiten Äquatorialinterferenz usw.

nung? Ja. Im erstgenannten Falle ließ sich das direkt feststellen. Bei der tot mastizierten Substanz war die Substanz zu wenig fest geworden, um starke Dehnungen auszuhalten; wir haben sie deswegen kalt vulkanisiert, sie bekam dadurch die genügende Elastizität zurück und zeigte jetzt schön bei Dehnung das Faserdiagramm.

Um festzustellen, ob die Erwärmung an sich schon genügt, um die Linieninterferenzen zum Verschwinden zu bringen, oder ob die Kristalle durch den mechanischen Eingriff ihr regelmäßiges Gitter verlieren, haben wir einen Teil des Felles in einer geschlossenen Glasröhre 20 Minuten lang auf 100° erhitzt. Nachher war von Linieninterferenzen nichts mehr zu spüren. Ob aber die mechanische Zerrung beim Mastizieren mithilft, ist damit noch nicht entschieden und wird weiter untersucht.

Kommen die Linieninterferenzen durch „Erfrieren“ des Kautschuks zurück?

Es ist ja eine in der Technik bekannte Tatsache, daß ein im Winter „erfrorener“ Kautschuk nachher im Keller monatelang auffällig steif bleibt. Wir haben deshalb das wie oben bei 100° erwärmte Fell, sowie einige Kautschukmuster, deren Diagramme von vornherein frei von Linieninterferenzen waren, 2 Tage lang bei -10° „erfroren“ gehalten. Unmittelbar nach dem Auftauen auf Zimmertemperatur zeigten sie keine Linieninterferenzen.

Der gleiche Versuch 4 Tage lang bei $0-2^\circ$ wiederholt, ergab das gleiche Resultat³⁾. Da es aber eine so wohlbekannte Erfahrung der Technik ist, daß Gummi bei großer Kälte milchig trübe und hart wird, werden unsere Versuche über Einfluß der Kälte nochmals wiederholt werden⁴⁾.

Alle diese Versuche geschahen bei gewöhnlicher Dauer der Belichtung, welche einen gut geschwärzten amorphen Ring ergibt.

Wir haben dann noch geprüft, inwieweit andere Rohkautschukmuster (Hevea) neben dem „amorphen Ring“ Linieninterferenzen aufweisen. Wir untersuchten die folgenden Muster und fanden dabei:

Schön heller Crêpe (first Latex)	Kristallinterferenzen deutlich
Dicker weißer Crêpe (für Sohlen)	„ „
Hellbrauner Crêpe	„ „
Ribbed smoked sheets	„ sehr
Roh-Para-Kautschuk gewaschen und getrocknet	sehr zweifelhaft
Patentgummi (hellgelb) unvulkanisiert	„ deutlich
„ (braun)	besteht fast nur aus „Kristallen“
Eingetrockneter Latex . . .	Kristallinterferenzen nicht sichtbar

Wie es kommt, daß gewisse Kautschukmuster Linieninterferenzen zeigen, aber andere nicht, läßt sich zurzeit noch nicht diskutieren. Wo wir gesehen haben, daß Erhitzen diese Linieninterferenzen zum Verschwinden bringt, ist es nicht besonders merkwürdig, daß sie in gewissen Mustern fehlen. Aber wie es kommt, daß gewisse Muster sie zeigen, das wäre das Wissenswerte.

³⁾ Dieses Resultat stimmt überein mit der vorher angegebenen Tatsache, daß die von dem einen von uns zuerst untersuchte weiche (nicht vulkanisierte) Patentgummiplatte keine Linieninterferenzen zeigt, denn bekanntlich werden solche Platten hergestellt aus stark plastiziertem Kautschuk in stark gefrorenem Zustande, wobei er sich zu solchen dünnen Platten schneiden läßt. Aber wahrscheinlich waren dieselben vorher erhitzt; andere solche Platten (siehe oben) bestanden fast nur aus „Kristallen“, waren steif und verloren ihre Steifheit beim Erwärmen.

⁴⁾ Versuche bei sehr niedriger Temperatur, z. B. bei -180° (flüssige Luft) werden seit einiger Zeit in Zusammenarbeit mit Herrn F. Simon und Fr. C. von Simson gemacht. Darüber wird bald berichtet werden.

Kautschukplatten mit starken „Kristallinterferenzen“, z. B. das oben genannte braune Patentgummi verloren beim Erhitzen zu gleicher Zeit ihre Steifheit und ihre „Kristallinterferenzen“ (bekanntlich wird solches Erhitzen bei Patentgummiplatten allgemein angewandt um ihnen die Steifheit zu nehmen).

Versuche über das Auftreten von Kristallinterferenzen in anderen natürlichen Kautschukarten als Hevea, ungedehnt und gedehnt, sind im vorgeschrittenen Stadium und werden bald hier mitgeteilt werden.

Die Versuche wurden ausgeführt teilweise im Staatseruminstitut (Dir. Dr. Th. Madsen), teilweise im Fabriklaboratorium der Gummiwarenfabrik A/S Schiønning & Arvé — alles in Kopenhagen. Frl. D. de Waal sind wir für ihre Hilfe bei den Röntgenversuchen, den Herren Ing. A. H. Rasmussen und Ing. E. Jantzen für Hilfe bei der Bearbeitung von Kautschukmustern zu Dank verpflichtet. Der Firma Schiønning & Arvé danken wir für die Überlassung der Rohkautschuke.

[A. 62.]

Zur Kenntnis der Chlorsulfonsäureester.

Von WILHELM TRAUBE.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.

(Eingeg. 7./2. 1925.)

Ester der Chlorsulfonsäure können durch Einwirkung von Alkoholen auf Sulfurylchlorid, durch Vereinigung von Schwefeltrioxyd mit Alkylchloriden sowie durch Umsetzung von Alkylschwefelsäuren Salzen mit Phosphor-pentachlorid dargestellt werden. Für die Gewinnung des Äthylesters verfügt man außerdem noch über eine spezielle Reaktion: der Ester entsteht durch die schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr rasch vor sich gehende direkte Vereinigung von Äthylen mit Chlorsulfonsäure¹⁾:



Das Streben der Säure, sich mit Äthylen zu vereinigen, ist ein so großes, daß, wie an anderer Stelle²⁾ gezeigt wurde, die Chlorsulfonsäure den Kohlenwasserstoff sehr rasch quantitativ auch aus solchen Gasen herauszunehmen vermag, welche wie die Kokereigase nur wenige Prozente desselben enthalten. Es entsteht natürlich auch in diesem Falle der Chlorsulfonsäureäthylester, so daß die Möglichkeit nicht ausgeschlossen erscheint, diesen Ester unter Umständen als Nebenprodukt bei der Leuchtgasdarstellung zu gewinnen. Eine erneute Untersuchung der Verbindung hinsichtlich ihrer Verwendbarkeit für chemische Umsetzungen schien infolgedessen ein gewisses Interesse zu bieten. Bei diesbezüglichen Versuchen hat sich zunächst ergeben, daß der Ester ein brauchbares Äthylierungsmittel ist, das in vielen Fällen das Diäthylsulfat und die Äthylhalogenide ersetzen kann. Auch die andern Ester der Chlorsulfonsäure können, wie im Zusammenhang hiermit festgestellt wurde, in zahlreichen Fällen als Alkylierungsmittel Verwendung finden. Es zeigte sich ferner, daß der Chlorsulfonsäureäthylester quantitativ in Äthylchlorid verwandelt werden kann. Daß man anderseits das Äthyl des Esters auch in Gestalt von Alkohol gewinnen kann, ist seit langem bekannt.

¹⁾ M. Müller, B. 6, 229 [1873].

²⁾ W. Traube, Brennstoffchemie 4, 150 [1923]. D. R. P. Nr. 342 898.

I. Über Alkylierungen mit Hilfe des Chlorsulfonsäureäthylesters und seiner Homologen.

Nach Versuchen von Paul Baumgarten, Lilli Baermann und Willi Lange.

Von Willcox³⁾ war vor längerer Zeit festgestellt worden, daß die Chlorsulfonsäureester bei Gegenwart in-differenten organischer Lösungsmittel ihr Alkyl auf Phenole und Aniline zu übertragen imstande sind. Zum Unterschiede von Willcox wandten wir jetzt wässrige Lösungen oder Suspensionen der zu alkylierenden Verbindungen an und fügten der Mischung zur Bindung der entstehenden Säuren noch ein Alkali- oder Erdalkalihydroxyd oder -carbonat hinzu.

Wenn die Chlorsulfonsäureester auf Anilin in analoger Weise einwirken würden, wie andere Alkylierungsmittel, so müßten bei der Reaktion neben den alkylierten Anilinen die dem angewendeten Ester entsprechenden Mengen Schwefelsäure und Salzsäure bzw. Sulfate und Chloride entstehen. Der Reaktionsverlauf ist aber keineswegs ein so einfacher. Es ergab sich, daß die Menge der entstehenden Schwefelsäure bzw. des Sulfates bei weitem nicht derjenigen des angewendeten Esters entspricht. Dies beruht darauf, daß neben der Alkylierung des Anilins eine Sulfurierung desselben und des allmählich entstehenden Monoalkylanilins einhergeht; und zwar erfolgt die Sulfurierung in der Amidogruppe. Es entstehen also Sulfamidsäuren, bei Verwendung des chlorsulfonsäuren Äthyls Phenyl- und Phenyläthylsulfamidsäure bzw. deren Salze. Als z. B. 10 g Anilin mit 23,3 g Chlorsulfonsäureäthylester in wässriger Lösung bei Gegenwart von 30 g Kaliumhydroxyd und bei einer Temperatur von 0° in der Flüssigkeit zur Umsetzung gebracht wurden, fielen nach Verschwinden des Esters auf Zusatz von Bariumchlorid aus der alkalischen Lösung nur 16,4 g Bariumsulfat aus. Wurde das Filtrat hiervon mit Salzsäure gekocht, so wurde eine neue Fällung von Bariumsulfat — im Gewicht von 19,5 g — erhalten, welche ihre Entstehung der Zersetzung der Sulfamidsäuren verdankte. Nur etwa 45,7% des Chlorsulfonsäureesters waren also bei der Alkylierung in Schwefelsäure übergegangen, 54,3% hatten sulfurierend gewirkt. Bei weiteren Versuchen ergab sich vielfach ein anderes Verhältnis von Schwefelsäure zu den Sulfamidsäuren; es wird insbesondere von der jeweils im Reaktionsgemisch herrschenden Temperatur beeinflusst. Dampft man die nach beendeter Umsetzung resultierenden Lösungen vorsichtig ein, so erhält man ein Gemisch der gut kristallisierenden Alkali- oder Erdalkalisalze der Phenyl- und der Phenyläthylsulfamidsäure. Je höher der Prozentsatz des Anilins und Monoäthylanilins ist, der sulfuriert wird, um so geringer muß natürlich die Menge der Aniline sein, die sich am Schluß des Versuchs in freiem Zustand in der alkalischen Flüssigkeit befinden. Dieser nicht sulfurierte, sondern lediglich alkylierte Anteil des Anilins besteht aus viel Diäthyl- neben wenig Monoäthylanilin und ist bei richtig gewählten Mengenverhältnissen der reagierenden Substanzen frei von Anilin.

Die Einwirkung des Chlorsulfonsäuremethylesters auf Anilin verläuft wie diejenige des Äthylesters ebenfalls unter gleichzeitiger Alkylierung und Sulfurierung des Anilins. Es kann aber bei Anwendung dieses Esters dadurch, daß während des Ablaufs der Reaktion die Temperatur der Flüssigkeit nicht tiefer als auf etwa 15–20° herabgesetzt wird, erreicht werden,

³⁾ Am. chem. Journ. 32, 446 [1904].