

Wissenschaftliche Fortschritte auf dem Gebiete des Kautschuks 1929-33⁷¹⁾.B. Künstlicher Kautschuk^{71a)}.

Von Prof Dr. R. PUMMERER.

(Eingeg. 12. März 1934.)

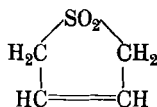
Chemisches Laboratorium der Universität Erlangen.

Inhalt: 1. Darstellung von Butadien; 2. Polymerisationsverfahren; 3. Mechanismus der Polymerisation; 4. Mischpolymerisation; 5. Chloropren und Dupren; 6. Thiokol; 7. Ausblick.

1. Darstellung von Butadien.

Von den Dienen hat das Butadien das größte Interesse, denn die Möglichkeiten seiner Darstellung sind doch viel zahlreicher als beim Isopren, und der Butadienkautschuk hat im vulkanisierten Zustand tatsächlich recht gute Eigenschaften, so z. B. bezüglich der mechanischen Beanspruchung der Autodecken. Wenn auch die augenblickliche Preislage des Naturkautschuks dem Kunstprodukt aus Butadien keine Aussichten gibt, so bleibt das Problem doch gerade für Deutschland sehr interessant, da der Naturkautschuk unsere Abhängigkeit vom Ausland vergrößert. Aus dem gleichen Grund hat für uns auch die Regeneration von Altkautschuk trotz der niedrigen Kautschukpreise immer noch Interesse. Daß unter ähnlichen Gesichtspunkten jetzt in Rußland wirklich Kunstkautschuk hergestellt wird, habe ich bereits S. 111 erwähnt.

Für die Gewinnung von Butadien und Homologen kommen neben der alten und wichtigsten Methode über Acetaldehyd, Aldol, Butylenglykol die gasförmigen und leichtestsiedenden Kohlenwasserstoffe in Frage, die bei der Druckhydrierung von Erdöl, Kohle usw. auftreten; ferner die gasförmigen Crackprodukte des Erdöls, besonders das „Butylenkonzentrat“, das neben Butylen und Isobutylen (je 35–40%) 18–20% Butadien enthalten kann⁷²⁾. Man kann den Gasen mittels Schwefeldioxyd⁷³⁾ die Diene entziehen und aus diesen Additionsprodukten der Formel:



dann durch Erhitzen die Diene wiedergewinnen.

Für die Vercrackung ist die Zumischung von überhitztem Wasserdampf der I. G. Farbenindustrie A.-G. geschützt⁷⁴⁾. Aus Paraffinen und Olefinen entsteht im allgemeinen nur wenig Butadien. Dagegen liefert Cyclohexan, bei 650° pyrogen zersetzt, 30% Butadien, in Gegenwart von Wasserdampf 40%. Auf 60% Ausbeute kamen C. H. Bayley u. A. Cambron in einer besonderen Apparatur⁷⁵⁾. Ein anderes Ausgangsmaterial für die Butadiendarstellung

⁷¹⁾ Als Grundlage vgl. meine Ausführungen in *Memmlers Handbuch der Kautschukwissenschaft*, Hirzel (1930), S. 267/295. Eine sachkundige, sehr ausführliche mit technischen Beispielen und Angaben physikalischer und mechanischer Eigenschaften versehene Studie über synthetischen Kautschuk ist soeben von G. S. Whitby und M. Katz (Ind. Engin. Chem. 25, 1204, 1338 [1933]) veröffentlicht worden. Man findet dort genaueste Literaturangaben, auch über die Patente.

^{71a)} Teil A, diese Ztschr. 47, 111 [1934]. — Berichtigung. In Teil A dieser Arbeit muß es auf Seite 116, Fußnote 38, statt Brit. Pat. 381 038 heißen 381 098. In Fußnote 37 muß es heißen statt Desenius *Deseniss*.

⁷²⁾ Pigulewski u. Nasarow, *Petroleumind.* 20, 292 [1931].

⁷³⁾ D. R. P. 236 368 der Bad. Anilin- u. Sodafabrik [1910].

⁷⁴⁾ Franz. Pat. 635 889 [1927].

⁷⁵⁾ Whitby u. Katz, vgl. Anm. 71.

ist das Acetylen bzw. sein Dimeres, das Vinylacetylen, dessen Darstellung später beim Chloropren besprochen wird. Es ist möglich, durch katalytische Teilhydrierung mit metallischen Katalysatoren (Ni, Co, Cu, kolloidalem Pd oder Pt) die dreifache Bindung des Vinylacetylen in eine Doppelbindung überzuführen⁷⁶⁾. Entweder man leitet die gasförmige Verbindung, mit Wasserstoff gemischt, über den Katalysator oder man suspendiert diesen in Vinylacetylen und hydriert mit Wasserstoff unter Druck. Endlich kann man auch den Katalysator in einem wenig flüchtigen, indifferenten Lösungsmittel wie Dekalin verteilen und das Gasgemisch aus Vinylacetylen und Wasserstoff fortlaufend durch diese Reaktionsstätte durchleiten. Auch Diacetylen läßt sich der Teilhydrierung zu Butadien unterwerfen, und zwar mit Chromchlorür⁷⁷⁾.

Ein amerikanisches Patent⁷⁸⁾ beschreibt die Gewinnung von Butadien aus Vinylbromid, das bei 100–400° durch ein Metallbad (Zinn, Eisen usw.) geleitet wird. Ferner ist es nach einer Anmeldung der I. G. Farbenindustrie A.-G.⁷⁹⁾ möglich, Alkohole nach bekannten katalytischen Methoden in Olefine überzuführen und diese dann weiter katalytisch mit Calcium- oder Magnesiumoxyd zu dehydrieren. Hierher gehört auch das in Rußland (Jaroslaw) zur Herstellung von Butadien benutzte Verfahren von *Lebedew*, der Alkohol unter etwas vermindertem Druck dehydratisierenden und dehydrierenden Katalysatoren, z. B. Aluminium-Zink-Oxyd, unterwirft⁸⁰⁾.

2. Polymerisationsverfahren.

In den Patenten der letzten Zeit tritt immer mehr das Bestreben in den Vordergrund, in Nachahmung der Pflanze einen künstlichen Latex zu erzeugen, das heißt also in Emulsion zu polymerisieren. Die Polymerisation kann so u. U. rascher und bei tieferer Temperatur vor sich gehen, liefert infolgedessen weniger ölige Nebenprodukte und läßt sich leichter aufarbeiten als ein konsistentes zähes Polymerisat, zu dessen Entfernung aus dem Kessel ja beim Methylkautschuk eigene Verfahren ausgebildet werden mußten. Die künstliche Emulsion des Polymerisationsproduktes läßt sich wie Latex koagulieren oder konzentrieren. Wir erleben es also auch auf diesem Gebiet, daß die Pflanze unsere Lehrmeisterin ist und den zweckmäßigsten Weg längst verwirklicht hat, während wir noch mit verhältnismäßig groben Mitteln arbeiten.

Zur Erzielung einer guten Emulsion der Diene verteilt man sie in einer wäßrigen Lösung, die oberflächenaktive Stoffe enthält. Dazu können Seifen oder andere hochmolekulare Salze^{80a)}, ferner die verschiedensten Netzmittel vom Typus der Nekale und andere Verwen-

⁷⁶⁾ Dupont, Amer. Pat. 1 920 242.

⁷⁷⁾ D. R. P. 540 003 [1930], I. G. Farbenindustrie A.-G.

⁷⁸⁾ Leyes, Amer. Pat. 1 884 002.

⁷⁹⁾ Anm. I. 31 209 [1927].

⁸⁰⁾ Franz. Pat. 665 917 [1928]; Brit. Pat. 331 482 [1930].

^{80a)} Pat.-Anm. I. 31 209 [1927].

dung finden⁸¹⁾. Es hat sich ferner als zweckmäßig erwiesen, die Polymerisation im Schoße kolloidaler wäßriger Lösungen der verschiedensten Art durchzuführen. Man kann in Gegenwart von Eiweiß (Leim, Milch, Gelatine), von Dextrin, Stärke, Carrageenmoosextrakt, endlich auch in Gegenwart von natürlichem Latex polymerisieren. Es ist möglich, auf einem dieser Wege z. B. eine Gallerte von 75% Diengehalt zu erzeugen, die dann weiter der Wärmepolymerisation unterworfen werden kann⁸²⁾.

Die Polymerisation wird meistens durch Zusatz von Katalysatoren beschleunigt, wie schon aus der früheren Patentliteratur bekannt ist⁸¹⁾. Besonders betont wird auch neuerdings die Verwendung oxydierender Stoffe, wie Hydroperoxyd, oxydiertes Terpentinöl, Ozonide oder Persalze. Sogar die Verwendung eines polymerisierenden Enzyms aus dem Latex ist geschützt worden⁸³⁾. Licht beschleunigt den Polymerisationsvorgang, besonders in Gegenwart von Carbonylverbindungen⁸⁴⁾. Verzögernd wirken bei der Wärmepolymerisation Brenzcatechin, Hydrochinon, Pyrogallol, Phenyl-β-naphthylamin, Jod.

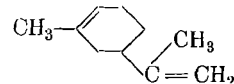
Im indifferenten Mittel kommt zur Polymerisation immer noch in erster Linie Alkalimetall in Betracht. Man kann z. B. Natrium durch Vermahlen mit Kochsalz fein verteilen und zu obigem Zweck benützen⁸⁵⁾. Besonders wirksam sollen Legierungen von Kalium und Natrium⁸⁶⁾ sein, vor allem die eutektische Mischung vom Schmelzpunkt -12°C ⁸⁷⁾. Große Bedeutung haben dabei bestimmte Regler für die Polymerisation gewonnen. Dafür werden z. B. acetalartige Abkömmlinge mehrwertiger Alkohole vorgeschlagen⁸⁸⁾, z. B. das Glykolacetal des Acetaldehyds oder das Trimethylenglykolacetal des Crotonaldehyds, ferner Dioxan oder ungesättigte Äther, endlich die verschiedensten anderen ungesättigten Stoffe, wie Thiophen, Blausäure und andere Nitrile, Methylacetylen und andere. Als besondere Zusätze, die sowohl beschleunigen wie die Ausbeute und die Eigenschaften des Endproduktes verbessern sollen, werden Polychlorverbindungen, wie Tetrachlorkohlenstoff oder Hexachloräthan, in Höhe von etwa 5% beigemischt⁸⁹⁾.

Abgesehen von den metallischen Polymerisationsmitteln werden noch Fluorwasserstoff mit geringen Mengen von Metall oder Nichtmetallhalogeniden⁹⁰⁾ und Bortrifluorid⁹¹⁾ vorgeschlagen, Antimontrichlorid oder Amylnitrat⁹¹⁾ liefern klebrige Produkte. Die russische synthetisch arbeitende Kautschukindustrie soll Diazoaminobenzol verwenden und die Polymerisation bei 100° und 20 at Druck ausführen⁹²⁾. Anderen, sehr zuverlässigen

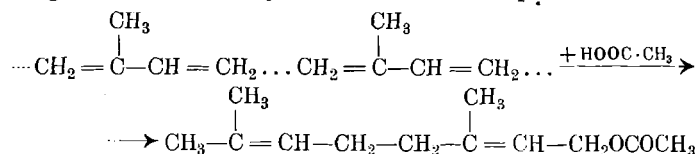
Nachrichten zufolge machen die Russen ihr Butadien aus Alkohol und polymerisieren mit Natrium.

3. Mechanismus der Polymerisation.

Die Dimerisation des Isoprens zu einem offenen Terpen ist noch nicht gelungen. Denn die diesbezüglichen Angaben von *Harries* und *Ostrowsky* konnten von *Th. v. Wagner-Jauregg* nicht bestätigt werden⁹³⁾. Es entsteht auch in diesen Fällen das Dipren *Aschans* der Formel:



Dagegen lassen sich die ersten Glieder der offenen Polymerisation in verschiedener Weise abfangen. Es reagiert dann ein System von zwei Isoprenmolekülen



in 1,8-Stellung, z. B. unter Anlagerung der Elemente der Essigsäure, während in 4,5-Stellung eine Verknüpfung der beiden Moleküle durch Hauptvalenzen eintritt. *Wagner-Jauregg* hat aus Isopren durch Polymerisation in Gegenwart von Eisessig Geraniolacetat erhalten. Mit naszierendem Wasserstoff haben schon vorher nach dem gleichen Reaktionsschema *T. Midgley jun.* und *A. L. Henne*⁹⁴⁾ ein Gemisch von Octadienen bekommen, da die Aneinanderlagerung der beiden Isoprenmoleküle nicht nur in obiger Anordnung, sondern auch noch bei zwei anderen Stellungen der Methylgruppen erfolgen kann. Mit Natriummetall in flüssigem Ammoniak addiert Isopren zwei Atome Natrium in 1,4-Stellung.

Der Mechanismus der Polymerisation von Butadien durch Phenylisopropylkalium ist von *K. Ziegler* und *H. Kleiner*⁹⁵⁾ sehr genau untersucht worden. Durch Anlagerung des Metallalkyls unter gleichzeitiger Polymerisation entsteht nachher bei der Zerlegung mit Kohlensäure eine Schar von Carbonsäuren. Die Äquivalente der isolierbaren Säuren liegen nicht höher als 500 bis 600. Bei den höheren bestehen Schwierigkeiten der Isolierung. Ob die Polymerisation vorwiegend in 1,2-Stellung oder in 1,4-Stellung eintritt, läßt sich noch nicht entscheiden. Die Autoren halten es mit Recht für möglich, daß beide Arten von Polymerisation nebeneinander herlaufen. Eine klare Entscheidung dürfte noch viel Arbeit erfordern.

Der Ozonabbau des Natriumbutadienkautschuks gibt verhältnismäßig viel weniger Formaldehyd, als nach der 1,2-Polymerisation im Sinne der Formeln von *K. Ziegler* und *H. Bähr*⁹⁶⁾ zu erwarten wäre. Nach *R. Pummerer* und *Gg. Matthaeus*⁹⁷⁾ kann man etwa 10% der theoretischen Menge an Bernsteinsäure aus Natriumbutadienkautschuk erhalten. Bei 1,4-Addition sollte eigentlich überwiegend diese Verbindung entstehen. Trotzdem scheint mir ein bedeutender Anteil der sonst allgemein vorherrschenden 1,4-Addition auch hier möglich zu sein. Ich werde darauf noch anderwärts zu sprechen kommen. Die 1,2- bzw. 1,4-Addition von Bromwasserstoff durch sieben Mono- und Dimethylbutadiene wurde von *E. H. Farmer*, *F. C. B. Marshall* und *F. L. Warren*⁹⁸⁾ untersucht. β,γ-Dimethyl-butadien addiert nur in 1,4-Stellung, da-

⁹³⁾ *LIEBIGS Ann.* 488, 176 [1931]; desgl. nicht durch *Whitby* u. *Crozier*, *Canad. J. Res.* 6, 203 [1932].

⁹⁴⁾ *Journ. Amer. chem. Soc.* 51, 1294 [1929].

⁹⁵⁾ *LIEBIGS Ann.* 473, 57 [1929].

⁹⁶⁾ *Ber. Dtsch. chem. Ges.* 61, 254 [1928].

⁹⁷⁾ Unveröffentl. Dissertation *Gg. Matthaeus*, Erlangen 1933.

⁹⁸⁾ *Journ. chem. Soc. London* 1931, 129, 3221.

⁸¹⁾ I. G. Farbenindustrie A.-G., D. R. P. 283 840; 294 661 [1927]; 318 115 [1928].

⁸²⁾ Pat.-Anm. I. 31 564 [1931].

⁸³⁾ I. G. Farbenindustrie A.-G., Brit. Pat. 325 831 [1929].

⁸⁴⁾ *R. Pummerer* und *H. Kehlen*, *Ber. Dtsch. chem. Ges.* 66, 1120 [1933].

⁸⁵⁾ I. G. Farbenindustrie A.-G., Brit. Pat. 342 107 [1930].

⁸⁶⁾ Dieselbe, D. R. P. 533 886 [1929] und Brit. Pat. 368 810 [1930].

⁸⁷⁾ *Midgley*, *Hochwall* und *Thomas* und *General Motors Corp.*, Amer. Pat. 1 713 236 [1929].

⁸⁸⁾ I. G. Farbenindustrie A.-G., Pat.-Anm. I. 38 324 [1929] und D. R. P. 575 439 nebst Zusatz.

^{89a)} I. G. Farbenindustrie A.-G., D. R. P. 532 271 [1930]; Brit. Pat. 349 499 [1931].

^{89b)} *F. Hofmann* u. *Siegmann*, Pat.-Anm. H. 116 648.

⁹⁰⁾ *F. Hofmann*, *Chem.-Ztg.* 57, 5.

⁹¹⁾ *H. v. Euler* u. *L. Ahlström*, *Ark. Kemi, Mineral. Geol.* (A) 11, Nr. 2 [1932]; *Chem. Ztrbl.* 1932 II, 3487.

⁹²⁾ *Louri*, *Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal Chimicheskoi Promyshlennosti]* 1933, Nr. 6, 71. *Lur'e* u. *Ignatyuk*, *Chem. Abstracts* 27, 6016 [1933].

gegen wird die 1,2-Addition beim α,δ -Dimethyl-Derivat auf 90% geschätzt. Die Polymerisation der Isoprenhomologen, z. B. des Isopropylbutadiens, geht langsamer vor sich als die der Stammsubstanz⁹⁹⁾. Vgl. hierzu auch *Whitby* und *Katz*⁷¹⁾.

Der Einfluß hohen Drucks, 9–12 000 at, auf die Polymerisation des Isoprens (und des Butyraldehyds) haben *J. B. Conant*, *C. O. Tongberg* und *W. R. Peterson* untersucht¹⁰⁰⁾. Die Vorgeschichte des Präparates, Autoxydationsprodukte von Isopren, sind von größter Bedeutung, bei 12 000 at ist Isoprenoazonid der beste Katalysator. Die höchste Ausbeute an Polymerisat betrug 92%. Bei niederen Drucken wirkt autoxydiertes Pinen besser. Der bei den Versuchen nicht polymerisierte Anteil besteht aus Isopren und nicht etwa aus di- oder trimeren Kohlenwasserstoffen. Beim n-Butyraldehyd erhält man bei 12 000 at eine harte, amorphe Masse, die sich aber bei gewöhnlichem Druck wieder rasch depolymerisiert, ein Vorgang, der durch Säuren und Basen sehr beschleunigt wird. Wenn man den Aldehyd aus der Bisulfitverbindung frisch darstellt und im Stickstoffstrom destilliert, polymerisiert er sich auch bei 12 000 at nicht. Die katalytische Wirkung der Peroxyde ist also das Entscheidende. Es genügt schon ein Molenbruch des gebildeten Katalysators von $5 \cdot 10^{-6}$, um merkbare Polymerisation hervorzurufen. Die amerikanischen Autoren nehmen an, daß in der flüssigen Phase Kettenreaktionen ablaufen, die durch Zerfall der Peroxyde eingeleitet werden. Der hohe Druck beschleunigt die Reaktion nur dadurch, daß unter seinem Einfluß die Isoprenmoleküle bereits eine ähnliche Form und gegenseitige Lage annehmen, wie sie es in den Polymeren tun. Dank dieser Orientierung reißen die Reaktionsketten erst später ab. Während im allgemeinen bei der Polymerisation eine beträchtliche Zunahme der Dichte erfolgt, ist das bei Isopren unter 18 000 at nicht mehr der Fall. Über die Kinetik und Ordnung des Reaktionsverlaufs werden verschiedene Mitteilungen gemacht¹⁰¹⁾. Auch die Polymerisation anderer aliphatischer Aldehyde und des Cyclohexenoxyds wurde untersucht. Aus letzterer Verbindung erhält man ein durchsichtiges Harz, das zwar bei 100° unter 0,001 mm Hg noch nicht sublimiert, aber in p-Chlortoluol ein Molekulargewicht von 565, in Dioxan von 168 zeigt.

Der Gedanke, daß die langen Kohlenstoffketten der Hochpolymeren in „Kettenreaktionen“ (im physikalisch-chemischen Sinn) entstehen, ist schon vor *Conant* von *H. Staudinger* am Styrol entwickelt worden, weil dort die di- und trimeren Formen viel beständiger als Styrol sind und keine besondere Neigung zur Polymerisation zeigen^{102a)}. Die Auslösung von Polymerisationsvorgängen durch Autoxydation ist vom Leinöl bekannt, schon von *C. Engler* und *J. Weißberg* in ihrem bekannten Buch¹⁰²⁾, ferner in zahlreichen Patenten über die Polymerisation der Diene niedergelegt. Isoprenoxyd¹⁰³⁾ ist ohne Wir-

kung auf die Polymerisationsgeschwindigkeit von Isopren. Manche Zusätze bei den Polymerisationsvorschriften dürften den Zweck haben, als Kettenbrecher zu wirken und die Entstehung allzu hoher Polymerisationsgrade zu verhindern. Ein Gebiet, das technisch noch sehr vielversprechend ist und zur Zeit überall bearbeitet wird, ist das der

4. Mischpolymerisation.

Bekanntlich lassen sich nicht nur die Diene und Mischungen von solchen, sondern auch Styrol, Vinyl-naphthalin¹⁰⁴⁾, Vinylchlorid¹⁰⁵⁾, Vinylbromid¹⁰⁶⁾, Vinylacetat, Äthylenoxyd, Acrylsäureester usw. nach ähnlichen Methoden wie die Diene polymerisieren. Neuerdings arbeitet man daran, Gemische verschiedener solcher polymerisierbarer Individuen zu neuen Kunststoffen zusammenzuschweißen. Z. B. lassen sich Olefine oder Diene mit Vinylestern höherer Fettsäuren oder mit Styrol durch Belichten oder Erwärmen unter Zusatz von Katalysatoren zu plastischen bzw. elastischen Kunststoffen zusammenpolymerisieren. Manchmal setzt man auch Spuren von Tetrachlorkohlenstoff oder anderen Halogenverbindungen zu. Dabei entstehen nicht immer kautschukartige Massen, sondern auch andere Kunststoffe, die für die verschiedensten Zwecke wichtig sind. Das Gebiet der synthetischen Kunststoffe gewinnt zur Zeit immer größere Bedeutung und ist eines der lebendigsten in der organischen Technik; denn es erscheint nicht unmöglich, daß man noch wesentlich mehr Typen erzeugen und den Kunststoffen neuartige Mischungen chemischer, mechanischer und elektrischer Eigenschaften verleihen kann. Der Naturkautschuk hat immerhin noch manche Schwächen, wie die Empfindlichkeit gegen Oxydationsmittel und gegen Öl.

Zwei Kunststoffe amerikanischer Herkunft, das *Dupren* und das *Thiokol*, suchen besonderen Ansprüchen nach dieser Richtung entgegenzukommen.

5. Chloropren und Dupren.

Wo keine Naturstoffe gegeben sind, erscheint das Calciumcarbid in immer mehr Fällen als das bevorzugte Ausgangsmaterial für die Totalsynthese organischer Körper. Durch Patente der Firma E. I. du Pont de Nemours & Co. und Veröffentlichungen von *Nieuwland* und vor allem *W. H. Carothers* aus deren Laboratorium sind neue Umsetzungen von Acetylen bekanntgeworden, die unter anderem zum Vinylacetylen und zum Chloropren, dem 2-Chlor-butadien, geführt haben. Letzteres ist ein neuer Butadienotypus von sehr interessanten Eigenschaften, dessen Polymerisation zu verschiedenen chlorhaltigen Kunstkautschuken führt, die als α -, μ -, ω - und β -Polymeres unterschieden werden. α und μ haben als Dupren technische Bedeutung erlangt. Die Chemiker der *Du Pont-Gesellschaft* haben 250 Derivate des Vinyl- und Divinylacetylens dargestellt und das Erscheinen einer Monographie angekündigt. In folgendem Schema wird die Entstehung alter und neuer Polymerisate des Acetylens sowie deren Umwandlung dargestellt:

^{104a)} *Palfray*, *Sabetau* u. *Sontag*, Compt. rend. Acad. Sciences 194, 1065 [1932].

¹⁰⁵⁾ Polyvinylbromid, das schon früher von *Ostrowsky* untersucht wurde, soll nach *Staudinger*, *Brunner*, *Feisst* (Helv. chim. Acta 13, 805 [1930]) aus 60–80, Polyvinylchlorid aus 44 Vinylgruppen aufgebaut sein. Durch Reduktion des polymeren asymmetrischen Dichloräthylens soll ein Kohlenwasserstoff vom Molekulargewicht 2000 entstehen (75 Gruppen).

¹⁰⁶⁾ Pat.-Anm. I. 44 820 (1932) der I. G. Farbenindustrie A.-G., s. ferner I. 38 755 u. andere.

⁹⁹⁾ *J. v. Braun* u. *W. Keller*, Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 2617 [1931].

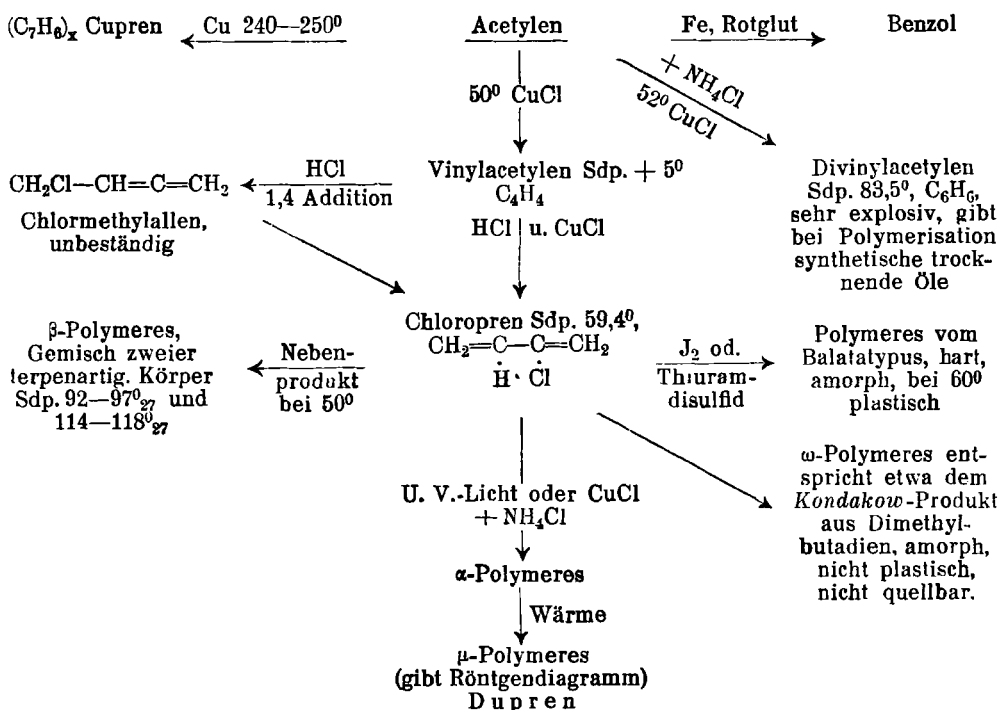
¹⁰⁰⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 52, 1659 [1930]; s. a. *Bridgman* u. *Conant*, Proceed. National Acad. Sciences, Washington 15, 680 [1929].

^{101a)} Vgl. dazu auch *Vaughan*, Journ. Amer. chem. Soc. 54, 3863 [1932], wo die Kinetik der Isoprenpolymerisation in der Gasphase zwischen 326 und 436° und 720 und 1,5 mm Druck untersucht und dimolekularer Verlauf angenommen wird.

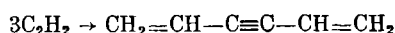
^{101a)} Näheres über Kettenreaktionen siehe *Staudingers* Buch S. 149, 255 u. a. O.

¹⁰²⁾ Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation, Braunschweig 1904, S. 179, Anm. 1. Vgl. dazu auch *H. Staudinger* u. *L. Lautenschläger*, Liebigs Ann. 488, 1 [1931].

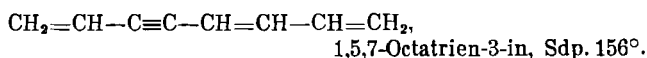
¹⁰³⁾ *Pummerer* u. *W. Reindel*, Ber. Dtsch. chem. Ges. 66, 335 [1933].



Divinylacetylen. Wenn man bei 25° Acetylen so lange in eine Mischung von 1000 Gewichtsteilen Wasser, 245 Ammonchlorid, 2250 Kupferchlorid und 100 Kupfer einleitet, bis die Aufnahme geringer wird, dann erhält man bei der Destillation hauptsächlich Divinylacetylen¹⁰⁷⁾



Die Reaktionsmischung steht nach dem Abkühlen für neuerliche Polymerisation von Acetylen zur Verfügung. Neben Divinylacetylen entsteht die Verbindung C_8H_8



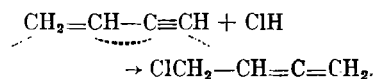
Divinylacetylen bzw. sein an der Luft entstehendes Peroxyd ist außerordentlich explosiv. Der Entdecker dieser Reaktionsreihe, Nieuwland, ist leider bei einer solchen Explosion auf dem technischen Felde der Ehre gefallen. Die Polymerisationsneigung des Divinylacetylen ist groß, aber das Polymerisat ist als Kunstkautschuk nicht geeignet. Wohl dagegen läßt sich ein öliges Zwischenprodukt der Polymerisation als synthetisches trocknendes Öl, als S. D. O. (synthetic drying oil) von du Pont eingeführt, verwenden. An der Luft geht dieses Produkt in der Endstufe der Polymerisation in einen außerordentlich widerstandsfähigen Film über, der gegenüber chemischen Einflüssen, wie Lösungsmitteln, sehr haltbar ist¹⁰⁸⁾. Durch Antioxydantien, wie Hydrochinon, Brenzcatechin, Dibutylamin, kann Divinylacetylen stabilisiert werden. Katalytische Hydrierung liefert n-Hexan.

Vinylacetylen. Die Substanz mit dem merkwürdigen Geruch, der beim Einleiten von Acetylen in Kupfer-Natriumchlorid-Lösung auftritt, läßt sich isolieren und wurde von Nieuwland und Mitarbeitern¹⁰⁷⁾ als Vinylacetylen (Sdp. 5°) erkannt. Es entsteht in sehr guter Ausbeute beim Einleiten in Kupfer-1-chlorid-ammonchlorid-Lösung bei 50° . Der Konstitutionsbeweis erfolgte durch Hydrierung zu n-Butan und Hydratisierung zu Vinylmethylketon. Vinylacetylen läßt sich zu trocknenden Ölen und schließlich zu einem harten Harz polymerisieren.

¹⁰⁷⁾ J. A. Nieuwland, W. S. Calcott, F. B. Downing, A. S. Carter, Journ. Amer. chem. Soc. 53, 4197 [1931]. Dupont, Amer. Pat. 1 876 857 (1928).

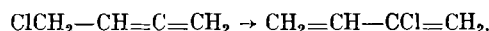
¹⁰⁸⁾ S. auch G. S. Whitby u. M. Katz a. a. O.

Chlormethylallen. Das erste Einwirkungsprodukt von Chlorwasserstoff auf Vinylacetylen ist nicht, wie die Entdecker des Chloroprens zuerst annahmen, dieses, sondern das durch 1,4-Addition gebildete Chlormethylallen¹⁰⁹⁾



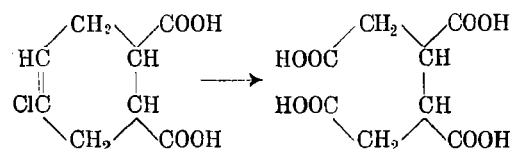
Diese Chlorverbindung siedet bei $87,7-88,1^\circ$ und gibt im Gegensatz zu Chloropren mit alkoholischer Silbernitratlösung rasch einen Niederschlag von Chlorsilber. Mit heißer Soda-Lösung liefert die Chlorverbindung den Alkohol, der schon durch kochende 18%ige wäßrige (!) Salzsäure oder mit Phosphortrichlorid die Chlorverbindung regeneriert. Chlormethylallen zeigt keine Polymerisationsneigung. Durch Wärme

(290°), heißes Chinolin (150°) und gepulvertes Kaliumhydroxyd erfolgt Umlagerung zu Chloropren durch Wanderung des Chloratoms in die 3-Stellung



Am raschesten läßt sich diese Isomerisation durchführen, wenn man 50 g Substanz mit 20 g $CuCl$ in $100\ cm^3$ 18%iger Salzsäure $3\frac{1}{2}$ h kocht. Auch andere Metallsalze, wie Calciumchlorid, wirken in diesem Sinn vielleicht unter vorhergehender Komplexbildung; Jodmethylallen lagert sich schon bei Zimmertemperatur in einigen Tagen von selbst um.

Chloropren. Zur Darstellung von Chloropren¹¹⁰⁾ ist die Isolierung von Chlormethylallen, das ja erst später entdeckt wurde, entbehrlich. Man schließt am besten Vinylacetylen mit Salzsäure, Kupfer-1-chlorid und Ammonchlorid in Druckgefäßen bei 30° ein. Chloropren ist eine farblose, ätherisch wie Bromäthyl riechende Flüssigkeit vom Sdp. $59,4^\circ$, die in Wasser nur wenig löslich ist. Das Halogen ist darin bemerkenswert fest gebunden wie oft, wenn es an einer Kohlenstoffdoppelbindung steht. Chloropren erweist sich als echtes Dien durch seine Fähigkeit der Anlagerung an α -Naphthochinon, die nach Oxydation des Zwischenprodukts β -Chlor-anthrachinon ergibt. Auch mit Maleinsäureanhydrid läßt es sich vereinigen zu einem Produkt folgender Formel,



dessen weitere Oxydation Butan-tetracarbonsäure ergibt. Diese beiden Umsetzungen beweisen die Konstitution des Chloroprens.

Polymerisation des Chloroprens¹¹⁰⁾. Von den zahlreichen Möglichkeiten in der obigen Tabelle verfolgen wir eingehender nur die Hauptlinie, die über das α -Polymere zum μ -Polymeren führt. Chloropren polymerisiert sich 1000mal rascher als Isopren, was die

¹⁰⁹⁾ W. H. Carothers, G. J. Berchet u. A. M. Collins, Journ. Amer. chem. Soc. 54, 4066 [1932].

¹¹⁰⁾ Carothers, Williams, Collins, Kirby, ebenda 53, 4203 [1931].

amerikanischen Autoren auf die stärkere Polarität des Moleküls im Sinne der Formel $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CCl}=\text{CH}_2$ zurückführen. Wenn Chloropren ohne direktes Licht verschlossen stehenbleibt, wird es in 24 h viscos, nach 4 Tagen gallertartig, nach 8 Tagen ist alles polymerisiert und eine farblose bis blaßgelbe zusammengezogene Masse geworden, deren Aussehen an vulkanisierten Kautschuk erinnert. Dann ist das Endstadium, das μ -Polymere, erreicht. Eine Beschleunigung auf das Zehnfache wird durch Anwendung von 6000 at Druck erreicht, auch Bestrahlung mit langwelligem Ultraviolettlicht bei 35° beschleunigt sehr. Nach letzterem Verfahren sind in 16 bis 24 h 30% des Chloroprens polymerisiert. Wenn man jetzt den dicken farblosen Sirup in viel Alkohol eintropft, dann fällt α -Polymere aus, während noch monomeres Chloropren gelöst bleibt und noch kein μ -Polymere gebildet ist! Dieses α -Polymere hat durch seine Löslichkeit Ähnlichkeit mit Rohkautschuk und bietet die Möglichkeit der Verarbeitung auf der Walze, die beim μ -Polymeren (dem vulkanisierten Kautschuk entsprechend) nicht mehr besteht. Sauerstoff beschleunigt die Bildung des α -Polymeren sehr erheblich. Peroxyde lassen sie stürmisch werden¹¹¹⁾.

Die Umwandlung $\alpha \rightarrow \mu$ geht ohne Schwefel vor sich, ähnelt doch aber sehr dem Vulkanisationsprozeß. Eine hochviscose Benzollösung von α -Polymerem braucht bei 30° 48 h, um sich in die μ -Stufe umzuwandeln, bei 130° nur 5 min. Auch Beschleuniger lassen sich für diese Umwandlung verwenden. Mit Zinkoxyd bei 30° dauert derselbe Prozeß nur 8–10 h, Chlorzink beschleunigt noch mehr. Auch primäre aromatische Amine wirken sehr gut, Diphenylguanidin weniger als bei der normalen Vulkanisation, das sonst hochwirksame Mercaptobenzothiazol wirkt hier überhaupt nicht! Säuren wirken nicht, Magnesiumoxyd verlangsamt, Phenyl- β -naphthylamin ist ein machtvoller Inhibitor, macht also das α -Polymere haltbar, was technisch von großer Wichtigkeit ist. Erst bei 100° geht diese Wirkung zurück. Die Bildung von μ beginnt erst, wenn 25–30% α aus Chloropren gebildet sind. Die Polymerisation von Chloropren zu α hat einen wesentlich kleineren Temperaturkoeffizienten als die von α zu μ , welche normale Temperaturabhängigkeit zeigt. Wegen dieser grundsätzlichen Verschiedenheit nehmen die amerikanischen Autoren bei der Bildung von μ kein Weiterschreiten der α -Polymerisation zu längeren Ketten, sondern die Bildung von Querbrücken zwischen den Chloropren-Ketten an und haben damit eine weitere starke Stütze dafür beigebracht, daß auch bei der äußerlich so ähnlich verlaufenden Vulkanisation im Grunde eine Polymerisation vor sich geht (siehe meine diesbezüglichen Ausführungen im Teil A dieses Berichtes, S. 118). Die spontane Bildung von μ geht auf die Wirkung von Autoxydationsprodukten des Chloroprens zurück, unter Stickstoff verläuft sie langsamer. Weitere Inhibitoren der Umwandlung außer dem Phenyl- β -naphthylamin sind noch Phenole, Chinone, Amine, Mercaptane, aromatische Nitrokörper, besonders Trinitrobenzol, was allerdings die Parallele zur Vulkanisation stark stört.

Besonders lebhaft geht die Polymerisation des Chloroprens in Emulsion vor sich. Nimmt man hierzu ölsaures Natron, so kann die Polymerisationswärme das Chloropren im Laufe von 30 min zum Sieden bringen. Die Emulsionspolymerisation kann in 2–8 h zu Ende geführt werden und liefert direkt das μ -Produkt in sehr feiner Dispersion, also einen vulkanisierten Latex (ähnlich Revultex). Der Teilchendurchmesser ist hier

nur 0,126 μ , während er bei natürlichem Latex 0,5–3 μ ist. Daher hat dieser μ -Latex ein größeres Durchdringungsvermögen, was für Imprägnierungszwecke und Kunststoffmischungen vielleicht noch wichtig werden kann.

Eigenschaften des μ -Polymeren. Das Polymerisat ist dem Weichgummi ähnlich, elastisch und weniger quellend als Isopren- oder Butadien-Kautschuk, weniger oxydabel als Weichgummi, weil gut schützbar durch Antioxydantien. Ohne solche ist er zwar haltbarer als synthetischer, aber empfindlicher als Naturkautschuk, der ja ein natürliches Antioxydant enthält. Dupren, Type F, besteht aus etwa 95% μ -Polymerem, 5% Mineralöl und 0,5% Phenyl- β -naphthylamin. Dupren zeigt sehr gute Dehnung und bessere Haltbarkeit als Naturkautschuk, besonders gegenüber Sauerstoff und Ozon. Das Chlor sitzt in der Verbindung sehr fest und geht auch bei sechsstündigem Kochen mit alkoholischem Kali nur in Spuren als Chlorion in Lösung. Mit kochender Salpetersäure gibt Dupren Bernsteinsäure. Der scharfe Geruch des Duprens rührt von etwas terpenartigem Dimerem (β) her. Eine sehr eingehende Beschreibung der technisch wichtigen Eigenschaften von Dupren, die auf eignen Versuchen fußt, und mit Vulkanisationsdaten und zahlenmäßigen Angaben ausgestattet ist, verdanken wir G. S. Whitby und M. Katz¹¹²⁾. Die Quellung von μ -Dupren in Paraffinkohlenwasserstoffen ist wesentlich geringer als beim Weichgummi, dagegen besteht in Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff kein wesentlicher Unterschied. Für die praktische Verwendung in Gegenwart von Paraffinöl bietet also Dupren einen Vorteil. Außerdem wird Dupren von Wasser weniger leicht durchdrungen. Auch die Durchdringung von Wasserstoff und Helium ist nur 40% von der bei vulkanisiertem Naturkautschuk beobachteten.

6. Thiokol.

Thiokol ist ein Kautschukersatzstoff, der ein ganz anderes Bauprinzip hat, gegenüber Lösungsmitteln recht beständig ist, aber nur geringe Elastizität besitzt. Das Produkt wird von der Thiokol Corp. hergestellt und für Europa von W. Köhnk in Hamburg vertrieben. Ich verweise auf das Referat über einen werbenden Vortrag von A. H. Smith, London, den er vor der Hauptversammlung der Deutschen Kautschuk-Gesellschaft am 28. Oktober 1933 gehalten hat^{112a)}.

Das aus Äthylenchlorid und Natriumpolysulfid entstehende Produkt von der Bruttoformel $(\text{C}_2\text{H}_4\text{S}_x)_x$ übertrifft hinsichtlich der Ölfestigkeit den Kautschuk sehr bedeutend, was für den Berührungsschutz wichtig werden kann. Doch besteht die Möglichkeit, den Kautschuk durch besondere Vulkanisationsverfahren ölfester zu machen¹¹³⁾. Die Elastizität des Thiokols ist sehr gering, das Produkt ist mehr lederartig. Auch der unangenehme, mercaptanähnliche Geruch des Thiokols, der u. U. den Gebrauch der Gasmaske erfordert, wird seine Einführung erschweren. Hier ist für weitere Kunststoffe noch ein aussichtsreiches Feld.

7. Ausblick.

Man sieht, daß auf den verschiedensten Wegen heute schon kautschukähnliche Kunststoffe gemacht werden, wobei man das Bauprinzip des Naturkautschuks, auch bei der sehr wichtigen Mischpolymerisation, schon bewußt verlassen hat. In diesem Zusammenhang darf auch auf

¹¹²⁾ A. a. O. vorletzter Absatz, vgl. besonders Tabellen VI bis VIII.

^{112a)} Vgl. diese Ztschr. 47, 74 [1934] u. Chem. Fabrik 7, 60 [1934].

¹¹³⁾ St. Reiner, Kautschuk 9, 191 [1933].

¹¹¹⁾ J. Williams u. H. W. Walker, Ind. Engin. Chem. 25, 199 [1933].

die wachsende Bedeutung der Polyvinylverbindungen hingewiesen werden, die z. T. als wasserlösliche Polyvinylalkohole, z. T. in Form von Estern technisch hergestellt werden (Mowilith der I. G. Farbenindustrie A.-G. usw.).

Man darf aber über der Schar der auftauchenden neuen Kunststoffe nicht vergessen, daß der Kautschuk selber, dieses äußerst wohlfeile Naturprodukt, noch ausichtsreiche Aufgaben in Hülle und Fülle bietet. Ich will hier gar nicht von den berührten wissenschaftlichen Problemen der Molekülgröße, der Endgruppen, der Assoziationsverhältnisse sprechen, sondern nochmals auf einige technische Aufgaben hinweisen, deren Lösung für die Kautschuk verarbeitenden Industrien von großer Wichtigkeit wäre¹¹⁴⁾.

Von „Latexp Problemen“ besteht noch das der wirklichen Imprägnierung, Durchdringung und nicht nur Umhüllung von Stoffen, das mit der feinen Dispergierung der Kohlenwasserstoffphase zusammenhängt und möglicherweise mit synthetischem Latex früher gelöst werden wird. Dazu kommt die Vulkanisation von Latex als solchem, die bisher nur bis zu 3% gebundenem Schwefel zu treiben war. Auch die Herstellung von Hartgummi direkt aus Latex ist noch unmöglich. Ferner ist an die Verwendung von Latex für Zwecke des Rostschutzes und der Kabelisolierung zu denken.

Von den „Weichgummip Problemen“, die St. Reiner in dem oben zitierten Artikel anführt, greife ich heraus die Hebung der Alterungs-, Licht- und Wärmebeständigkeit des Weichgummis, das Schützen gegen Metallgifte wie Kupfer, das in Gegenwart von manchen Zusätzen wie Stearinsäure besonders gefährlich ist. Kupferleitungen muß man z. B. mit Zinn überziehen, um den umhüllenden Kautschuk gegen das Kupfer zu schützen. Der

¹¹⁴⁾ Vgl. u. a. St. Reiner, Die fünfzehn noch nicht gelösten Probleme in der Kautschukindustrie, Kautschuk 10, 36 [1934].

dringende Bedarf nach einem ölbeständigen Weichgummi wurde schon oben unter 6. besprochen. Eine aussichts-volle Neuerung scheint die direkte Überführung von Latex in trockenes Kautschukpulver zu sein, das sich mit viel weniger Arbeitsaufwand mit Zusätzen und Füllstoffen mischen und dabei auch eine Schonung des Kautschuknervs erwarten läßt¹¹⁵⁾. Eine Rubber Powder Company wurde bereits gegründet, um diese holländische Erfindung auszuwerten¹¹⁶⁾.

Auch an Problemen auf dem Gebiete der Hartgummiverarbeitung fehlt es nicht. Die Vulkanisationszeit von 10 bis 20 h ist noch unerhört lang. Auch leidet der Hartgummi deswegen sehr stark unter dem Wettbewerb mancher Kunstharze, weil er nur bis 135° wärmebeständig ist. So verliert er trotz seiner ausgezeichneten elektrischen Eigenschaften manches Anwendungsgebiet. Auch der weiße und der transparente Hartgummi sind bisher nur ein Wunsch, was mit der ausschließlichen Verwendung des Schwefels für die Vulkanisation zusammenhängt.

Alle die gestreiften Fragen sind in intensiver Bearbeitung begriffen, und es ist zu hoffen, daß auch deutsche Organiker und Kolloidchemiker erfolgreich an ihrer Lösung mitarbeiten werden. Denn die wirtschaftliche Bedeutung dieser Gebiete ist eine ganz gewaltige. Man muß es aus diesem Grund bedauern, daß in Deutschland keine staatliche Stelle existiert, die mit genügend Arbeitskräften und Mitteln ausgestattet wäre, um dem deutschen Wissenschaftler, Erfinder oder Verbraucher auf Grund eigener Nacharbeitung Kenntnisse über die viel verzweigten Gebiete des Kautschuks, Kunstkautschuks oder anderer Kunststoffe zur Verfügung zu stellen. [A. 28.]

¹¹⁵⁾ A. Yssel de Schepper, Franz. Pat. 741 320. M. J. Stam, Brit. Pat. 388 341. Latex wird hiernach auf bekannte Weise mit 6–12% Dextrin als Schutzkolloid in Stickstoffgas zerstäubt.

¹¹⁶⁾ Deutsche Bergwerkszeitung vom 13. März 1934.

Wieviel Nicotin geht in den Zigarren- und Pfeifenrauch über?

Von VITÉZ LADISLAUS NAGY und LADISLAUS BARTA.

(Eingeg. 12. März 1934.)

Medizinisch-chemisches Institut der Universität Debrecen (Ungarn), Direktor: Prof. J. Bodnár.

Es ist eine allgemeine Ansicht, daß das im Tabak vorhandene Nicotin beim Rauchen zum Teil verbrennt oder sich zersetzt. Es geht also weniger Nicotin in den Rauch (Außen- und Innenrauch) über, als der verglimmte Tabak ursprünglich davon enthält. Diese Auffassung wurde durch Untersuchungen mehrerer Forscher¹⁾ bestätigt, bis jüngstens Nagy²⁾ nachwies, daß das Nicotin beim Verglimmen der Zigarette zu 100% in den Rauch übergeht, folglich verbrennt oder zersetzt sich nichts davon. Da der Tabak in der Zigarre und in der Pfeife gewissermaßen anders als in der Zigarette verbrennt³⁾, schien es interessant zu untersuchen, wieviel Nicotin beim Glimmen der Zigarre und der Pfeife in den Rauch übergeht.

Bei der Entscheidung dieses Problems ist die völlige Homogenität des gebrauchten Tabakmaterials äußerst wichtig. Untersuchungen von Nagy⁴⁾ mit Trafikzigaretten beweisen, daß im Nicotiningehalt zwischen den einzelnen Zigaretten derselben Sorte sogar eine Differenz von 0,4% vorkommen kann; unsere Nicotinbestimmungen in je

fünf Zigarren von drei verschiedenen Sorten ergeben die in Tabelle 1 zusammengestellten Resultate. Das Nicotin wurde mit unserer Mikromethode⁵⁾, oder nach dem Pfyl- und Schmittschen⁶⁾ Verfahren bestimmt.

Tabelle 1.

Zigarrensorte	Nicotin %					Maximale Nicotin-Differenz %
	1	2	3	4	5	
Cuba Portorico.	1,24	1,08	1,36	1,12	1,25	0,28
Britanica	1,40	1,12	0,96	1,24	1,16	0,44
Operas	1,12	1,25	1,12	1,06	1,18	0,19

Selbst in den einzelnen Zigarren derselben Sorte ist also der Gehalt an Nicotin verschieden.

Wird aber eine Zigarre in der Mitte quer durchgeschnitten und das Nicotin in beiden Hälften bestimmt, so findet man (s. Tab. 2) keinen, oder nur geringen Unterschied in dem Nicotiningehalt zwischen den zwei Halbzigarren.

¹⁾ Literatur bei L. Barta u. E. Toole, diese Ztschr. 45, 671 [1932].

²⁾ L. Nagy, Biochem. Ztschr. 254, 94 [1932].

³⁾ Siehe darüber Näheres K. B. Lehmann, Arch. Hygiene 68, 321 [1908].

⁴⁾ L. Nagy, l. c.

⁵⁾ J. Bodnár, J. Straub u. L. Nagy, Biochem. Ztschr. 195, 103 [1928]. J. Bodnár u. L. Nagy, ebenda 227, 452 [1930]; Ztschr. Unters. Lebensmittel, im Druck.

⁶⁾ B. Pfyl u. O. Schmitt, Ztschr. Unters. Lebensmittel 54, 60 [1927].