

**155. F. W. Hinrichsen, H. Quensell und E. Kindscher: Beiträge zur Chemie des Kautschuks. III. Über die Additionsverbindungen des Kautschuks mit Halogenwasserstoffsäuren und Halogenen<sup>1)</sup>.**

(Aus dem Kgl. Materialprüfungsamt zu Berlin-Lichterfelde.)

(Eingegangen am 27. März 1913.)

Die vor kurzem erschienene Abhandlung von C. Harries<sup>2)</sup> über die Hydrohalogenide der künstlichen und natürlichen Kautschukarten und die daraus regenerierbaren kautschukähnlichen Stoffe gibt uns Veranlassung, kurz über einige Versuche zu berichten, die zum Teil bereits mehrere Jahre zurückliegen, bisher aber nicht im Zusammenhange veröffentlicht sind, weil sie noch nicht abgerundet genug erschienen.

Ausgangspunkt für unsere Untersuchungen über verschiedene Derivate des Kautschuks war einerseits das Bestreben, zu einer einwandsfreien unmittelbaren analytischen Bestimmungsweise für Reinkautschuk zu gelangen, andererseits der Wunsch, durch chemische Umwandlung des Kautschuks Stoffe zu erhalten, die nicht mehr kolloide Natur besitzen und meßbares Molekulargewicht aufweisen. Gelegentlich dieser Versuche haben wir u. a. auch die Additionsprodukte des Kautschuks mit den drei Halogenwasserstoffsäuren gewonnen. Präparate der erhaltenen Verbindungen waren bereits im Jahre 1911 auf der internationalen Kautschuk-Ausstellung (London) vom Königl. Materialprüfungsamt ausgestellt<sup>3)</sup>.

Die von uns mit Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff erhaltenen Ergebnisse entsprechen, soweit vergleichbar — wir haben bisher ausschließlich mit natürlichem Kautschuk gearbeitet —, im wesentlichen den Angaben von C. Harries, stehen also hinsichtlich der Additionsfähigkeit von Brom- und Jodwasserstoff im Gegensatz zu den früheren Angaben C. O. Webers<sup>4)</sup>.

Die Verbindungen des Kautschuks mit den Halogenwasserstoffsäuren wurden durch Einleiten der getrockneten gasförmigen Säuren in eine etwa 1-prozentige Lösung von gereinigtem Parakautschuk in Benzol und Chloroform unter Kühlung gewonnen. Aus der Lösung

<sup>1)</sup> I.: F. W. Hinrichsen, und E. Kindscher, B. **42**, 4329 [1909]; II.: F. W. Hinrichsen und R. Kempf, B. **45**, 2106 [1912].

<sup>2)</sup> B. **46**, 733 [1913].

<sup>3)</sup> Siehe auch F. W. Hinrichsen und E. Kindscher, Ch. Z. **1911**, 329; ferner Gummizeitung **26**, 1408 [1912].

<sup>4)</sup> B. **33**, 779 [1900].

wurden die Additionsprodukte als weiße amorphe Körper mit Benzin oder Alkohol ausgefällt. Die Analyse ergab Zahlen, die annähernd der Addition von zwei Molekülen Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff entsprachen, während der Jodgehalt des Jodwasserstoff-Produktes auf Anlagerung von nur einem Molekül HJ hindeutete.

Versuche über die Einwirkung von kochender alkoholischer Natronlauge auf das Bromwasserstoff-Additionsprodukt ergaben, daß unter den innegehaltenen Versuchsbedingungen zwar ein großer Teil, aber nicht der gesamte Bromwasserstoff sich auf diese Weise wieder entfernen ließ.

Die ultramikroskopische Prüfung des Bromwasserstoff-Additionsproduktes in benzolischer Lösung ergab deutliches Auftreten der Brownschen Bewegung. Die Verbindung besaß daher noch kolloide Natur.

Erwähnt sei noch, daß auch versucht wurde, cyanhaltige Verbindungen an Kautschuk zu addieren. Wir hofften, auf diesem Wege gegebenenfalls zu Körpern zu gelangen, die durch Verseifung in Carbonsäuren sich überführen ließen, um möglicherweise so zu kristallisierbaren Derivaten von meßbarer Molekulargröße zu gelangen. Die Versuche haben bisher noch zu keinem positiven Ergebnis geführt, werden aber fortgesetzt.

Außer den Hydrohalogeniden des Kautschuks wurden auch die Halogenide dargestellt.

Über ein Chlorid des Kautschuks liegt in der Literatur nur eine ältere Angabe von Gladstone und Hibbert vor. Diese Forscher erhielten durch Einleiten von Chlor in eine 1-prozentige Lösung von Kautschuk in Chloroform Schuppen eines hellgelben Körpers, dessen Analyse annähernd auf die Formel  $C_{10}H_{14}Cl_8$  stimmte. Bei der Wiederholung dieser Versuche unter Eiskühlung erhielten wir einen weißen, amorphen Körper, dessen Chlorgehalt nach mehrmaligem Umfällen auf die Formel  $C_{10}H_{14}Cl_6$  hindeutete. Es war demnach nicht nur Addition, sondern auch gleichzeitig Substitution von Chlor eingetreten. Ein reines Additionsprodukt  $C_{10}H_{16}Cl_4$  zu erhalten, gelang nicht.

Die ultramikroskopische Prüfung des Chlorids in Chloroformlösung ergab ebenfalls noch Auftreten der Brownschen Bewegung. Auch diese Verbindung besitzt demnach noch ausgesprochen kolloiden Charakter.

Mit Brom bildet Kautschuk, wie zuerst Gladstone und Hibbert fanden, ein Tetrabromid. Dieses bietet besonderes Interesse für die Kautschukanalyse, weil bereits mehrfach versucht worden ist, mit Hilfe dieser Verbindung zu einer direkten Bestimmung des Reinkautschuk-Gehalts sowohl im Rohprodukt wie im vulkanisierten Material

zu gelangen. Die bisher in der Literatur beschriebenen Arbeitsweisen gestatten aber zurzeit noch keine völlig einwandsfreien Ergebnisse. Immerhin ist es bereits gelungen, eine ganze Reihe von Fehlerquellen der angegebenen Verfahren aufzudecken und zu vermeiden. Ein wesentlicher Fehler kann z. B. von Überbromierung herrühren, d. h. die Menge des vom Kautschuk aufgenommenen Broms ist je nach den äußeren Versuchsbedingungen größer, als der theoretischen Formel  $C_{10}H_{16}Br_4$  für das Tetrabromid entspricht. In umfangreichen Untersuchungen, über die an anderer Stelle<sup>1)</sup> berichtet wird — die Arbeit ist zurzeit im Druck —, haben wir nun festgestellt, wie man diesen Fehler vermeiden kann. Führt man nämlich die Bromierung von Rohkautschuk in Chloroform-Lösung unter Eiskühlung aus, so entsteht unabhängig von der Größe des angewandten Brom-Überschusses sowie von der Einwirkungsdauer des Broms das Tetrabromid.

Die Verbindung ist noch zweifellos kolloidal. Sie zeigt in Chloroformlösung unter dem Ultramikroskop deutlich die Brownsche Bewegung und gibt in Chloroformlösung keine Siedepunkterhöhung.

Behandelt man das Tetrabromid mit kochender alkoholischer Natronlauge, so wird ein Teil des Broms herausgenommen. Man kann die Reaktion unter stetigem Erneuern der Natronlauge fortsetzen und erhält schließlich einen rotbraunen, harten, ungesättigten Körper, der kein Brom mehr enthält. Die nähere Untersuchung der Verbindung steht noch aus. Ein Präparat dieser Verbindung ebenso wie die des Chlorids und Bromids befanden sich in der oben erwähnten Sammlung des Kgl. Materialprüfungsamtes auf der Kautschuk-Ausstellung zu London 1911. Die gleiche Reaktion, Abspaltung von Bromwasserstoff aus dem Bromid, ist inzwischen von Ostromysslensky<sup>2)</sup> ohne nähere Angaben über die Einzelheiten der Reaktion beschrieben worden. Nach seinen Angaben ist der rotbraune Körper ein Kohlenwasserstoff, der beim Erhitzen auf  $150^\circ$  in ein schwarzes, vulkanisierbares Produkt von kautschukähnlichen Eigenschaften übergeht. Wir konnten die letztere Beobachtung jedoch bisher noch nicht bestätigen.

Auch mit Jod reagiert der Kautschuk. Eine vorläufige Beschreibung der nach dieser Richtung hin angestellten Versuche findet sich in der folgenden Abhandlung.

### Experimenteller Teil.

1. Kautschuk-Dihydrochlorid,  $C_{10}H_{16}, 2HCl$ . Zur Verwendung gelangte Parakautschuk, der durch Umfällen mit Alkohol aus benzolischer Lösung gereinigt war. In die benzolische oder Chloro-

<sup>1)</sup> Z. a. Ch.

<sup>2)</sup> Ch. Z. 36, 199 [1912].

form-Lösung des Kautschuks wurde unter Eiskühlung trocknes Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung eingeleitet. Nach einigem Stehen wurde die Lösung mit Benzin gefällt. Man erhielt so eine weiße pulverige Substanz, deren Chlorgehalt, nach Schmelzen mit Alkalicarbonat und Fällern mit Silbernitrat gewichtsanalytisch ermittelt, etwas niedriger gefunden wurde als der Formel  $C_{10}H_{18}Cl_2$  entsprach.

0.1946 g Subst. (mehrfach umgefällt): 0.2416 g AgCl. — 0.1590 g Subst.: 0.1981 g AgCl.

$C_{10}H_{18}Cl_2$ . Ber. Cl 33.9. Gef. Cl 30.7, 30.8.

2. Kautschuk-Dihydrobromid,  $C_{10}H_{16}, 2HBr$ . Die Darstellung erfolgte entsprechend der beim Hydrochlorid beschriebenen Arbeitsweise. Die Ausfällung aus benzolischer Lösung wurde mit Alkohol oder besser mit Benzin vorgenommen, wobei der Körper in pulveriger Form erhalten wird. Die Zahlen für den Bromgehalt lagen ebenfalls etwas unter dem berechneten Werte.

0.2112 g Subst. (umgefällt): 0.2540 g AgBr. — 0.1678 g Subst. (nochmals umgefällt): 0.1984 g AgBr.

$C_{10}H_{18}Br_2$ . Ber. Br 53.6. Gef. Br 51.2, 50.3.

Beim Umfällern nimmt also der Bromgehalt etwas ab.

Die Prüfung unter dem Ultramikroskop wurde in üblicher Weise mit der benzolischen Lösung vorgenommen.

Durch Einwirkung von siedender alkoholischer Kalilauge ließ sich nur ein Teil des Broms entziehen, die Masse klebte zusammen. Die Analyse ergab noch einen Gehalt von 13.7 % Brom.

3. Kautschuk-Hydrojodid,  $C_{10}H_{16}, HJ$ . Die Verbindung wurde durch Einleiten von trockenem Jodwasserstoff in die Lösung des Kautschuks in Chloroform unter Eiskühlung und nachherigem Ausfällen unter Eintropfenlassen der Lösung in Benzin gewonnen. Die farblose Substanz war im Gegensatz zu dem Hydrochlorid und -bromid nicht sogleich pulverförmig, sondern klebte zusammen.

0.1940 g Subst. (umgefällt): 0.1741 g AgJ.

$C_{10}H_{17}J$ . Ber. J. 48.1. Gef. J 48.5.

4. Chlorid des Kautschuks,  $C_{10}H_{14}Cl_6$  (?). Der Körper entsteht beim Einleiten von trockenem Chlorgas in die Chloroformlösung des Kautschuks unter Eiskühlung. Aus der Lösung wird die Verbindung als pulverförmige weiße Substanz abgeschieden, wenn man die Flüssigkeit tropfenweise unter Umrühren in eine große Alkoholmenge fließen läßt. Die für den Chlorgehalt ermittelten Zahlen sind anfänglich etwas höher als dem berechneten Werte für die Formel  $C_{10}H_{14}Cl_6$  entspricht. Durch mehrmaliges Umfällern nimmt der Chlorgehalt ab und entspricht dann nahezu dem theoretischen Werte.

0.1986 g Sbst.: 0.5056 g AgCl. — 0.1980 g Sbst.: 0.5003 g AgCl. — 0.2305 g Sbst. (mehrfach umgefällt): 0.5634 g AgCl. — 0.1635 g Sbst. (mehrfach umgefällt): 0.4002 g AgCl.

$C_{10}H_{14}Cl_6$ . Ber. Cl 60.9; Ge<sup>1</sup> Cl 62.9, 62.4, 60.4, 60.5.

Die Lösung des Chlorides in Chloroform zeigt unter dem Ultramikroskop noch deutlich die Brownsche Bewegung.

5. Kautschuk-Tetrabromid,  $C_{10}H_{16}Br_4$ . Fügt man zu einer Lösung von 0.1 g Kautschuk in 25 ccm Chloroform überschüssiges Brom, und fällt später mit Benzin aus, so erhält man in weiten Grenzen unabhängig von der Menge des zugesetzten Broms und der Zeitdauer der Einwirkung ein farbloses Produkt, dessen Bromgehalt dem theoretischen Werte für das Tetrabromid (70.1 % Br) entspricht. Bei unseren Versuchen, über die an anderer Stelle ausführlich berichtet wird, schwankte die Menge des zugesetzten Broms von 0.5—4 ccm auf 0.1 g Kautschuk, die Bromierungsdauer von 1—14 Stunden. Es sei hervorgehoben, daß zu diesen Versuchen Plantagen-Heveakautschuk zur Verwendung gelangte, während die übrigen hier beschriebenen Versuche mit Parakautschuk ausgeführt wurden.

Die Chloroformlösung des Tetrabromides zeigte unter dem Ultramikroskop die Brownsche Bewegung, ein Versuch zur Ermittlung der Molekulargröße wurde nach dem Landsbergerschen Verfahren der Siedepunktsbestimmung ausgeführt. Bei Anwendung von 0.5 g Tetrabromid ließ sich nicht die geringste Erhöhung des Siedepunktes von Chloroform beobachten.

## 156 F. W. Hinrichsen und Richard Kempf:

### Beiträge zur Chemie des Kautschuks. IV.:

#### Über die Einwirkung von Jod auf Kautschuk.

[Vorläufige Mitteilung a. d. Kgl. Materialprüfungsamt zu Berlin-Lichterfelde.]

(Eingegangen am 31. März 1913.)

Über die Einwirkung von Jod auf Kautschuk liegt in der Literatur bisher nur eine einzige ausführlichere Mitteilung, nämlich von C. O. Weber<sup>1)</sup>, vor. Dieser Forscher beobachtete, daß bei 12-stündigem Stehen einer 3-prozentigen Lösung von Kautschuk in Schwefelkohlenstoff mit überschüssiger konzentrierter Lösung von Jod in dem gleichen Lösungsmittel eine Verbindung sich bildete, die nach dem Ausfällen mit Alkohol eigelbe Farbe aufwies und in den gewöhnlichen Lö-

<sup>1)</sup> B. 33, 786 [1900].