

**445. H. Staudinger und H. Joseph: Über Isopren und Kautschuk, 22. Mitteil.<sup>1)</sup>; Über das Isokautschuk-nitron<sup>2)</sup>.**

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 20. Oktober 1930.)

**Kautschuk-Micelle — oder Makro-moleküle.**

Die Auffassung Pummerers, nach der das Stamm-Molekül des Kautschuks  $[C_5H_8]_8$  ist, wurde von ihm und seinen Mitarbeitern durch Molekulargewichts-Bestimmungen des Kautschuks in Menthol<sup>3)</sup>, vor allem durch solche des Isokautschuk-nitrons, gestützt. Dieses von Alessandri<sup>4)</sup>, weiter von G. Bruni und E. Geiger<sup>5)</sup> durch Einwirkung von Nitrosobenzol auf Kautschuk hergestellte Produkt besitzt nach R. Pummerer und W. Gündel die Zusammensetzung:  $[C_5H_8, C_6H_5 \cdot NO]_8$ . Die Autoren sagen darüber Folgendes:

„Wir stellten mit dem Isokautschuk-nitron kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmungen in Benzol und Nitro-benzol an. Sogar in diesen allgemeingebrauchlichen Solvenzien gibt das Nitron Depressionen, die auf ein zwischen 1200—1400 liegendes Molekulargewicht hindeuten. Für ein Kautschuk-Stamm-Molekül aus 8 Isoprenen, das mit 8 Molekülen Nitroso-benzol unter Abspaltung von 16 Atomen Wasserstoff reagiert hat, berechnet sich ein mit obigen sehr gut übereinstimmender Wert von 1384. Wie bei den Menthol-Bestimmungen des Kautschuks darf man auch hier die endgültige Messung erst bei erreichter Konstanz (hier nach 1—2 Stdn.) vornehmen und nicht sofort nach Verschwinden der festen Substanz, sonst kann der Wert um 1000 oder 2000 höher ausfallen, was wahrscheinlich von noch nicht völliger Auflösung der Micellen herrührt. Die Untersuchung des Isokautschuk-nitrons stützt also unsere früher geäußerte Ansicht über die Größe des Kautschuk-Stamm-Moleküls auf das beste“<sup>6)</sup>.

Diese Befunde lassen sich scheinbar nicht mit der von dem einen von uns seit langem vertretenen Anschauung vereinigen, nach der der Kautschuk sehr hochmolekular ist, und die primären Kolloidteilchen, also die Teilchen in verdünnter Lösung, Makro-moleküle darstellen; diese besitzen ein Molekulargewicht von rund 68000, so daß ca. 1000 Isopren-Reste zu einer Kette gebunden sind<sup>7)</sup>. Diese Auffassung wurde gestützt durch Modellversuche, vor allem durch Versuche an Poly-styrolen<sup>8)</sup>, weiter durch Überführung von Kautschuk in kolloid-lösliche Kautschuk-phosphoniumsalze<sup>9)</sup>, durch Herstellung der polymer-homologen Reihe der Polyprene<sup>10)</sup>, durch Abbau des Kautschuks und endlich durch Beziehungen zwischen Viscosität und Molekulargewicht<sup>11)</sup> in dieser Reihe.

<sup>1)</sup> 21. Mitteil.: Kautschuk **1930**, 153; 20. Mitteil.: B. **63**, 921 [1930].

<sup>2)</sup> Die Arbeit ist im Sommer 1929 durch den Übertritt von H. Joseph zur Industrie nicht ganz vollendet abgeschlossen worden.

<sup>3)</sup> R. Pummerer, H. Nielsen, W. Gündel, B. **60**, 2167 [1927]; vergl. dazu H. Staudinger, M. Asano, H. F. Bondy, R. Signer, B. **61**, 2575 [1928]; ferner R. Pummerer, A. Andriessen, W. Gündel, B. **62**, 2628 [1929], sowie die folgende Mitteilung von H. Staudinger u. H. F. Bondy.

<sup>4)</sup> L. Alessandri, C. **1915**, I 1210, **1922**, III 259.

<sup>5)</sup> G. Bruni u. E. Geiger, Kautschuk **3**, 350 [1927]; C. **1928**, I 52, 1811.

<sup>6)</sup> R. Pummerer u. W. Gündel, B. **61**, 1592 [1928].

<sup>7)</sup> H. Staudinger u. J. Fritsch, Helv. chim. Acta **5**, 785 [1922].

<sup>8)</sup> vergl. B. **62**, 241, 2406 [1929].

<sup>9)</sup> vergl. Dissertat. W. Reuss, Zürich 1926.

<sup>10)</sup> H. Staudinger u. H. F. Bondy, A. **468**, 1 [1929].

<sup>11)</sup> vergl. B. **63**, 734, 921 [1930].

Es war eine für die definitive Konstitutions-Aufklärung des Kautschuks wichtige Frage, wie sich die Beobachtungen von R. Pummerer und W. Gündel, die bei einer Nachprüfung in der Größenordnung richtig sind, mit der durch die oben genannten Experimente bewiesenen Tatsache vereinigen lassen, daß der Kautschuk sehr hochmolekular ist. Scheinbar sind diese Versuche eine treffliche Bestätigung eines micellaren Baues der Kautschuk-Teilchen: die Micelle des Kautschuks bestände danach aus kleinen Molekülen, und hätte, worauf manche Forscher hinweisen, einen ähnlichen Bau wie die Seifen-Micelle<sup>12)</sup>; wie diese bei der Umwandlung der fettsauren Salze z. B. in die Ester zerstört wird, so könnte es auch bei der Kautschuk-Micelle der Fall sein. Nach Pummerer und Gündel werden durch Einwirkung von Nitroso-benzol die Kautschuk-Micellen zerstört, wofür die starke Viscositäts-Verminderung beweisend sein sollte. Es wurde aber schon früher darauf aufmerksam gemacht, daß die Kolloidteilchen des homöopolaren Kautschuks nicht das gleiche Bauprinzip haben können, wie die Micellen der heteropolaren Seifen<sup>13a)</sup>.

#### Spaltungen der Makro-moleküle des Kautschuks bei Umsetzungen.

Die nähere Beschäftigung mit der Einwirkung von Nitroso-benzol auf Kautschuk-Lösungen führte zu Resultaten, die etwas von den Beobachtungen R. Pummerers und W. Gündels abweichen und zu einer anderen Erklärung für die Bildung der niedermolekularen Kautschuk-nitrone aus dem Kautschuk führen.

Bei Lösungen von makro-molekularem (eukolloidem) Poly-styrol<sup>13)</sup> wurde nachgewiesen, daß durch Einwirkung von Chlor oder Brom, weiter von starken Oxydationsmitteln, wie Stickoxyden und Ozon, die Viscosität der Lösung stark abnimmt. Diese Veränderung beruht auf einer irreversiblen Spaltung der langen, sehr empfindlichen Makro-moleküle in kürzere Bruchstücke, die hemi-kolloiden Charakter haben.

Die oft sehr beträchtlichen Viscositäts-Verminderungen, die hochviscose Kautschuk-Lösungen nach Zusatz von Reagenzien zeigen, sind ebenfalls irreversibel<sup>14)</sup>. Sie beruhen ebenfalls auf einem Abbau von Makro-molekülen; denn die ursprüngliche Viscosität stellt sich nicht wieder ein, wenn man die Reagenzien entfernt. Deshalb können die Viscositäts-Verminderungen nicht auf Adsorption von Reagenzien an Kolloidteilchen oder auf Veränderungen in deren micellarem Bau beruhen<sup>15)</sup>; denn zerstörte Micellen müßten sich wieder zurückbilden können<sup>16)</sup>.

<sup>12)</sup> Über den Vergleich der Kautschuk-Micelle mit der Seifen-Micelle vergl. K. H. Meyer u. H. Mark, B. 61, 1945 [1928].

<sup>12a)</sup> H. Staudinger, Ztschr. angew. Chem. 42, 70 (1929).

<sup>13)</sup> H. Staudinger, K. Frey, P. Garbsch u. S. Wehrli, B. 62, 2912 [1929].

<sup>14)</sup> vergl. H. Staudinger u. H. F. Bondy, A. 468, 4 [1929].

<sup>15)</sup> So sagt z. B. L. Hock (vergl. Handbuch der Kautschuk-Wissenschaft, S. 536; siehe dort auch dessen weitere Ausführungen über den micellaren Bau des Kautschuks: „Durch Bindung und Adsorption dieser Zusätze werden offenbar Micellarkräfte in Anspruch genommen.“ Vergl. auch C. Harries, B. 58, 1050 [1923], ferner Kirchhof Kolloid-Ztschr. 14, 40 [1914].

<sup>16)</sup> Bei heteropolaren Molekül-Kolloiden treten oft beträchtliche Änderungen der Viscosität auf Zusatz von Reagenzien ein, die aber reversibel sind; darüber wird später berichtet.

Die Makro-moleküle des Kautschuks sind infolge der in ihnen enthaltenen Doppelbindungen viel empfindlicher, als die gesättigten Makro-moleküle des Poly-styrols und werden leicht gespalten. Dieser für das Verständnis der ganzen Kautschuk-Chemie sehr wesentliche Punkt wird häufig nicht beachtet<sup>17)</sup>. Die Spaltung der langen Fadenmoleküle in kleinere Bruchstücke kann an der Doppelbindung erfolgen, vor allem aber auch zwischen den beiden  $\text{CH}_2$ -Gruppen, da die einfache Bindung in dem System  $-\text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}:\text{CH}-$  durch die benachbarten Doppelbindungen gelockert ist. Infolge der dadurch bedingten großen Labilität der Kautschuk-Moleküle wirken auch sehr viel mehr Reagenzien viscositäts-vermindernd auf Kautschuk-Lösungen ein, als auf Poly-styrol-Lösungen.

Bei Einwirkungen von Oxydationsmitteln, wie Ozon, Stickoxyden, Nitroso-benzol, Dibenzoylperoxyd<sup>18)</sup>, aber auch schon bei Einwirkung von Luft-Sauerstoff<sup>19)</sup>, tritt oxydativer Abbau der Makro-moleküle ein. Gleiches beobachtete man auch bei der Einwirkung der Halogene, der Halogenwasserstoffsäuren und anderen Säuren<sup>20)</sup>, wie Chlor-essigsäure<sup>21)</sup>, Schwefelchlorür<sup>22)</sup>.

Fast alle Umsetzungen<sup>23)</sup> des Kautschuk-Moleküls gehen also so vor sich, daß primär die labilen Makro-moleküle in kürzere Bruchstücke, die hemi-kolloiden Charakter haben, gespalten werden; erst diese Spaltstücke setzen sich dann weiter unter Aufhebung der Doppelbindung mit den Reagenzien um. Fast sämtliche Derivate des Kautschuks, so z. B. die Halogen- und weiter Halogenwasserstoff-Additionsprodukte, ferner die Nitrosite von Harries, endlich die Anlagerungsprodukte von Schwefelchlorür sind so entstanden, sind also Derivate von hemi-kolloiden Kautschuk-Abbauprodukten und nicht von Kautschuk selbst. Dabei bilden sich entweder lösliche Derivate, die noch Fadenmoleküle enthalten, wie z. B. die Halogenwasserstoff-Additionsprodukte und Nitrosite, oder unlösliche, wie die Schwefelchlorür-Anlagerungsprodukte, bei denen sich das Schwefelchlorür<sup>24)</sup> unter Verketzung der einzelnen Fadenmoleküle zu dreidimensionalen Makro-molekülen angelagert hat.

D. Spence<sup>25)</sup>, S. Axelrod<sup>26)</sup> und G. Bernstein<sup>27)</sup> nahmen an, daß der Heißvulkanisation des Kautschuks eine Depolymerisation vorausgeht.

<sup>17)</sup> z. B. in der Zusammenstellung von R. Pummerer, Chemie des Kautschuks im Handbuch der Kautschuk-Wissenschaft; vergl. dazu H. Staudinger u. A. Rheiner, *Helv. chim. Acta* **7**, 25 [1923]; H. Staudinger, *B.* **57**, 1206 [1924]; H. Staudinger u. H. F. Bondy, *A.* **468**, 1 [1929]. <sup>18)</sup> vergl. G. Fromandi, *Kautschuk* **1930**, 177.

<sup>19)</sup> vergl. H. Staudinger u. E. O. Leupold, *B.* **63**, 730 [1930].

<sup>20)</sup> H. R. K. Kruyt u. W. A. N. Eggink, *Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, Wisk. Natk. Afd.* **32**, 8—13 [1923]; ferner O. de Vries, *C.* **1924**, II 1284.

<sup>21)</sup> vergl. D. Spence u. G. D. Kratz, *Kolloid-Ztschr.* **14**, 262 [1914]; *C.* **1914**, II 852.

<sup>22)</sup> Daß eine Kautschuk-Lösung bei Zusatz von geringen Mengen Schwefelchlorür oder Brom dünnviscos wird, ist vor allem von G. Bernstein, *Kolloid-Ztschr.* **12**, 273 [1913], beschrieben; vergl. ferner F. Kirchhof, *Kolloid-Ztschr.* **14**, 35 [1914].

<sup>23)</sup> Nur bei der Hydrierung der Balata ist es E. O. Leupold kürzlich gelungen, dieselbe so durchzuführen, daß die Molekülgröße erhalten blieb.

<sup>24)</sup> Über die Vulkanisation als chemischer Vorgang vergl. H. Staudinger u. J. Fritsch, *Helv. chim. Acta* **5**, 793 [1922], ferner F. Kirchhof, *Kolloid-Ztschr.* **14**, 35 [1914], sowie die zahlreichen Arbeiten von W. Hinrichsen u. E. Kindscher, *B.* **46**, 1291 [1913]. Über die kolloidchemische Auffassung der Vulkanisation vergl. W. Ostwald, *Kolloid-Ztschr.* **6**, 136 [1910], **7**, 45 [1910].

<sup>25)</sup> D. Spence, *Kolloid-Ztschr.* **10**, 302 [1912].

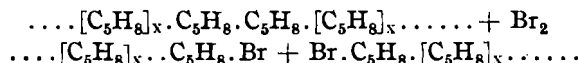
<sup>26)</sup> S. Axelrod, *Gummi-Ztg.* **19**, 1053 [1905], **24**, 352 [1909].

<sup>27)</sup> G. Bernstein, *Kolloid-Ztschr.* **12**, 193, 273 [1913].

Diese Auffassung ist in gewissem Sinne richtig. Auch bei der Einwirkung von Schwefel in der Wärme werden die langen Kautschuk-Moleküle primär gespalten, und erst die Bruchstücke treten mit Schwefel unter Bildung von dreidimensionalen Makro-molekülen in Reaktion<sup>29)</sup>. Nur wurde damals der Begriff Depolymerisation nicht klar gefaßt, da man die Konstitution des Kautschuks nicht kannte. Vielfach wurde die Depolymerisation auch als eine Desaggregation von Kolloidteilchen bezeichnet. Der Begriff Depolymerisation ist aber streng chemisch aufzufassen<sup>30)</sup>; der Vorgang besteht in einer Umwandlung der größeren Moleküle in polymerhomologe kleinere Bruchstücke und schließlich in das Monomere.

Da vulkanisierter Kautschuk ein Derivat hemi-kolloider Abbauprodukte ist, so können Viscositäts-Untersuchungen am unvulkanisierten Produkt nichts über die Güte der Vulkanisate aussagen<sup>31)</sup>: denn solche Untersuchungen zeigen nur, ob die Makro-moleküle des ursprünglichen Kautschuks größer oder kleiner sind; für die Natur der Vulkanisate ist dies einerlei, da die Moleküle der verschiedenen Kautschuk-Sorten immer noch so groß sind, daß sie primär bei der Vulkanisation erheblich abgebaut werden.

Bei der Einwirkung der genannten Reagenzien auf Kautschuk handelt es sich nicht um eine reine Depolymerisation, wie sie z. B. beim Hitze-Abbau erfolgt, sondern um eine Umsetzung des Kautschuks mit denselben; diese erfolgt derart, daß die Reagenzien, wie z. B. Brom, die Kette an labilen Stellen (wahrscheinlich der  $\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2$ -Bindung) spalten und die Endvalenzen der entstehenden Hemi-kolloid-Moleküle besetzen, wie folgende Formel zeigt<sup>32)</sup>:



Nach den neuen Erfahrungen über die Natur einer Kautschuk-Lösung<sup>32a)</sup> ist es endlich verständlich, daß bei Zusatz geringer Mengen Reagenzien die Viskosität so stark beeinflußt wird. 1–5-proz. Kautschuk-Lösungen, mit denen meistens gearbeitet wird, sind Gel-Lösungen, in denen der Gesamtwirkungsbereich der Moleküle größer ist, als das zur Verfügung stehende Volumen der Lösung; deshalb sind solche Lösungen hochviscos. Durch Abbau entstehen dagegen hemi-kolloide Produkte mit kleinem Wirkungsbereich, die in gleicher Konzentration niederviscose Sol-Lösungen liefern. So beträgt der Wirkungsbereich der Moleküle in einer 0.1-molaren (0.68-proz.) Lösung des nicht-abgebauten Kautschuks vom Molekulargewicht 68000 150% des Gesamtvolumens; wird in dieser Lösung der Kautschuk durch

<sup>29)</sup> Über das Verkracken in der Hitze siehe H. Staudinger u. H. F. Bondy, A. 468, 1 [1929].

<sup>30)</sup> Da bei der Einwirkung von Schwefelchlorür, weiter auch bei der Heißvulkanisation primär ein Verkracken der Moleküle eintritt und sekundär erst diese Spaltstücke mit den Reagenzien unter Bildung von dreidimensionalen Makro-molekülen reagieren, so ist es für die Herstellung von Vulkanisaten nicht von Bedeutung, wenn der synthetische Kautschuk nicht die gleiche Molekülgröße wie das Naturprodukt hat.

<sup>31)</sup> H. Staudinger, A. 474, 151 [1929].

<sup>32)</sup> vergl. O. de Vries, C. 1924, II 1744; J. Axelrod, Gummi-Ztg. 19, 1053 [1905]; van Rossem, Kolloidchem. Beih. 10, 115 [1918].

<sup>32a)</sup> vergl. H. Staudinger u. H. F. Bondy, A. 468, 13 [1929].

<sup>32a)</sup> B. 68, 929 (1930).

Zusätze zu einem niedermolekularen Polypren vom Molekulargewicht 680 abgebaut, so ist der Gesamtwirkungsbereich der kleinen Moleküle in dieser Konzentration nur 1.5% des Gesamtvolumens; eine solche Lösung verhält sich also wie eine normale Lösung. Dadurch wird es verständlich, daß schon sehr geringe Mengen eines spaltenden Reagenses in Kautschuk-Lösungen diese erheblichen Viscositäts-Verminderungen hervorrufen; so sinkt beispielsweise nach Versuchen von S. Wehrli<sup>33)</sup> die relative Viscosität einer 0.2-molar. Kautschuk-Lösung in Benzol nach Zusatz von 0.01 Mol. Brom von  $\eta_r = 100$  auf  $\eta_r = 5$ . Bei einer 0.4-molar. Lösung von eukolloidem Poly-styrol<sup>34)</sup> wurde  $\eta_r$  von 30 auf 3.4 herabgedrückt nach 4-stdg. Einwirkung von 0.01 Mol. Brom. Wenn auf je 100 Grundmoleküle des makro-molekularen Poly-styrols resp. Kautschuks vom Polymerisationsgrad 1000 1 Mol. Brom einwirkt, dann entstehen, falls das Reagens nur spaltend wirkt, hemi-kolloide Abbauprodukte vom Durchschnitts-Polymerisationsgrad 100, bei denen Brom am Ende der Kette gebunden ist; derartige Produkte geben zum Unterschied von den makro-molekularen Produkten sehr niederviscose Lösungen.

$\eta_{sp}/c$ <sup>35)</sup> von hemi-kolloidem Abbauprodukt des Kautschuks = 1.0—1.3,

$\eta_{sp}/c$  von nach Pummerer gereinigtem Kautschuk = ca. 20.

Es kann 1% eines spaltenden Reagenses, bezogen auf gelösten Kautschuk, eine sehr beträchtliche Viscositäts-Verminderung seiner Lösung hervorrufen.

#### Über den Abbau des Kautschuks durch Nitroso-benzol.

Pummerer und Gündel beschreiben, daß auch bei der Einwirkung von Nitroso-benzol auf eine Kautschuk-Lösung deren Viscosität stark sinkt. Sie führen dies auf eine Veränderung im micellaren Aufbau der Kolloidteilchen zurück. Da aber diese Veränderung irreversibel ist, so ist nach vorstehenden Ausführungen anzunehmen, daß die Viscositäts-Veränderungen von Kautschuk-Lösungen auf einem Abbau der Makro-moleküle beruhen. Um die Größe dieses Abbaus kennen zu lernen, wurden zu einer 0.2-molar. Lösung von Kautschuk, der nach der Pummererschen Methode gereinigt war, wechselnde Mengen von Nitroso-benzol zugegeben, und zwar 0.01 Mol. bis schließlich 3 Mol., die Menge also, welche bei der Darstellung des Iso-kautschuk-nitrons nach Pummerer angewandt wird. Nach 24-stdg. Stehen bei 20°, also nach der Zeit, die zur Bildung des Isokautschuk-nitrons führte, wurden die Ausflußzeiten im Ostwaldschen Viscosimeter bestimmt. Weiter wurde eine Kautschuk-Lösung auch mit Stickstoffdioxid und Dibenzoylperoxyd unter gleichen Bedingungen behandelt, um den oxydativen Abbau durch andere Oxydationsmittel kennen zu lernen. Nach den Messungen tritt, entsprechend den Pummererschen Beobachtungen, eine starke Viscositäts-Verminderung ein. Es wurde zu den Versuchen gereinigter, schon ziemlich weit abgebauter Kautschuk verwandt; deshalb ist die Viscositäts-Verminderung nicht so stark in die Augen fallend, wie bei der oben angegebenen Einwirkung von Brom, einem Versuch, bei dem Rohkautschuk

<sup>33)</sup> vergl. Dissertat. S. Wehrli, Zürich 1926.

<sup>34)</sup> H. Staudinger, K. Frey, P. Garbsch, S. Wehrli, B. **62**, 2913 [1929].

<sup>35)</sup>  $\eta_{sp}$  wird in so verdünnter Lösung bestimmt, daß  $\eta_{sp} = 0.1—0.2$  ist, und dann der  $\eta_{sp}/c$ -Wert berechnet; dieser ist besonders geeignet, um ein Molekül-Kolloid zu charakterisieren; vergl. B. **61**, 921 [1930]; Kolloid-Ztschr. **51**, 71 [1930].

verwandt wurde. Da geringe Mengen Nitroso-benzol, 0.01—0.02 Mol., zum Unterschied von Brom die Viscosität der Kautschuk-Lösung nur wenig herabdrücken, so kann die Umsetzung mit Nitroso-benzol nicht derart stattfinden, daß zuerst der oxydative Abbau zu hemi-kolloiden Produkten eintritt, und daß dann erst die Spaltstücke mit dem Nitroso-benzol sich umsetzen, sondern hier verlaufen beide Reaktionen, die oxydative Spaltung und die Nitron-Bildung, nebeneinander<sup>36)</sup>.

Durch Stickstoffdioxyd ist der Abbau noch beträchtlicher, als mit Nitroso-benzol; sehr gering dagegen ist unter den angegebenen Bedingungen die Einwirkung von Dibenzoylperoxyd.

Zugesetzte Reagenzien zur Kautschuk-Lösung	Mengen in Mol. (in 1 ccm Benzol)	Ausflußzeit nach 24-stdg. Stehen (Benzol = 36.8 sec.) in sec.	$\eta_r$
Nitroso-benzol .....	0.01	118.1	3.2
	0.02	86.7	2.4
	0.05	68.8	1.9
	0.1	63.7	1.7
	1.0	57.1	1.5
	3.0	52.3	1.4
Stickstoffdioxyd .....	0.01	75.8	2.1
	0.02	74.1	2.0
	0.05	69.3	1.9
	0.1—1	Reaktionsprodukt scheidet sich aus	
Dibenzoylperoxyd .....	0.01	132.1	3.6
	0.05	126.8	3.4
	0.5	108.3	2.9
Nitro-benzol .....	0.1	135.5	3.7
	1	135.3	3.7
0.2-molar. Kautschuk-Lösung .. 1 ccm Benzol		134.4	3.6

#### Über die Zusammensetzung des Isokautschuk-nitrons.

Wenn diese Auffassung richtig ist, wenn also das Isokautschuk-nitron nicht ein Derivat des Kautschuks selbst ist, sondern sich von oxydativen Abbauprodukten ableitet, dann muß dasselbe etwas sauerstoff-reicher als ein reines Isokautschuk-nitron sein. Dies ist in der Tat der Fall<sup>37)</sup>. Schon bei den von Pummerer und Gündel angegebenen Analysen haben nur 2 die theoretischen Kohlenstoff-Werte<sup>38)</sup>. Bei 5 weiteren liegen sie 1—1½%

<sup>36)</sup> Bei der Einwirkung von Brom, Schwefelchlorür, Ozon tritt zuerst die Spaltung und dann die Anlagerung ein, da die Viscositäts-Abnahme am Anfang sehr rasch erfolgt; vergl. die Kurven bei Fr. Kirchhof, Kolloid-Ztschr. 14, 35 [1914].

<sup>37)</sup> Schon die ersten Analysen von Alessandri deuten darauf hin, daß ein sauerstoff-reicherer Körper vorliegt.

<sup>38)</sup> R. Pummerer u. W. Gündel befreien die Substanz von flüchtigen Lösungsmitteln durch 6-stdg. Stehen im Hochvakuum. Nach unseren Versuchen muß mindestens 24 Stdn. im Hochvakuum belassen werden. Wir halten es nicht für ausgeschlossen, daß die differierenden Werte von Pummerer und Gündel darauf beruhen, daß das Lösungsmittel nicht völlig entfernt worden ist. Hochmolekulare Substanzen müssen oft tage- bis wochenlang im Hochvakuum getrocknet werden; beim Nitron genügt 1—2-tägiges Trocknen im Hochvakuum, da es relativ niedermolekular ist.

zu tief. Die Autoren führen diesen Fehler auf die leichte Autoxydation zurück. Nach unseren Versuchen ist das feste Nitron nicht sehr autoxydabel.

Wir fanden bei ca. 20 Analysen Kohlenstoff-Werte, die  $1\frac{1}{2}$ –2% unter dem theoretischen lagen, obwohl wir bei der Darstellung des Nitrons Luft völlig ausschlossen und auch das Abfiltrieren und Auswaschen in reinem Stickstoff vornahmen. Wenn man das von Pummerer und Gündel angegebene Molekulargewicht für richtig annimmt, so stimmen die Analysen auf ein 8-fach polymeres Nitron, das durch Oxydation 2 Atome Sauerstoff oder 1 Mol. Wasserstoffsuperoxyd aufgenommen hat. Über die Art der Spaltung des Kautschuk-Makro-moleküls läßt sich dabei noch nichts sagen. Es läßt sich noch nicht bestimmen, an welcher Stelle die Oxydation eingetreten ist, und wie die Endgruppen konstituiert sind; bei dem doch immerhin komplizierten Bau dieses relativ hochmolekularen Körpers wird es auch nicht leicht sein, diese Entscheidung zu fällen.

Was das Molekulargewicht der Reaktionsprodukte betrifft, so fanden wir in 1-proz. Benzol-Lösung in einer Reihe von Bestimmungen Werte, die ungefähr doppelt so groß sind, als die in Nitro-benzol-Lösung erhaltenen<sup>39)</sup>. Doch sind auch letztere Werte unsicher; sie schwanken ziemlich stark<sup>40)</sup>, aber im Durchschnitt liegen sie nur wenig höher, als die von Pummerer und Gündel angegebenen.

Auch bei der Einwirkung von Stickoxyden auf Kautschuk erfolgt ein starker Abbau des Kautschuk-Moleküls<sup>41)</sup>, wie aus den oben angegebenen Viscositäts-Bestimmungen hervorgeht. Das Nitrosit ist sauerstoff-reicher als das Kautschuk-nitrosit sein sollte<sup>42)</sup>. Nach den Harriesschen Molekulargewichts-Bestimmungen<sup>43)</sup> liegt ein sehr niedermolekulares Produkt vor, es hat also ein sehr weitgehender oxydativer Abbau des Kautschuk-Moleküls stattgefunden. Es dürfte hier eventuell möglich sein, den Bau des Moleküls, also die Besetzung der Endvalenzen und so den Verlauf der Spaltung der Kautschuk-Kette näher aufzuklären.

Isokautschuk-nitron ist ein Gemisch Polymer-homologer.

Wenn die Pummerersche Auffassung richtig wäre, daß das Isokautschuk-nitron ein Derivat des Stamm-Moleküls des Kautschuks  $[C_5H_8]_8$  sei, dann müßte es ein einheitliches Produkt darstellen. Wenn es dagegen aus einem langen Kautschuk-Molekül unter Spaltung der Kette gebildet wird, dann muß es ein Gemisch polymer-homologer Spaltprodukte sein, deren Durchschnitts-Polymerisationsgrad  $[C_{11}H_{11}ON]_8$  ist. Denn bei allen bisher untersuchten Spaltungen makro-molekularer Produkte in solche mit hemi-kolloidem Charakter entsteht nicht eine einheitliche

<sup>39)</sup> Im Handbuch der Kautschuk-Wissenschaft, S. 267, gibt R. Pummerer an, daß beim Isoguttapercha-nitron in mehr als 2-proz. Benzol-Lösung das doppelte Molekulargewicht gefunden wird.

<sup>40)</sup> Wir können die Beobachtung von G. Flumiani, Ztschr. Elektrochem. **32**, 221 [1926], bestätigen, nach der es schwierig ist, in Nitro-benzol übereinstimmende Molekulargewichte zu erhalten.

<sup>41)</sup> Daß ein starker Eingriff erfolgt, geht aus der Beobachtung hervor, daß sich bei der Umsetzung Kohlensäure abspaltet, vergl. C. Harries, Untersuchungen über natürliche und künstliche Kautschuk-Arten, S. 41.

<sup>42)</sup> vergl. F. Emden, B. **58**, 2522 [1925]; ferner C. Harries, Unters. üb. nat. u. künstl. Kautschuk-Arten, S. 42 u. 43.

<sup>43)</sup> C. Harries, l. c.

Verbindung, sondern ein Gemisch polymer-homologer Produkte; so beim acetolytischen Abbau der Poly-oxymethylene<sup>44)</sup> und der Cellulose<sup>45)</sup>, sowie beim Hitze-Abbau des Kautschuks<sup>46)</sup> und der Poly-styrole<sup>47)</sup>.

Das ist auch beim oxydativen Abbau des Kautschuks durch Nitrosobenzol der Fall; das Nitron ist nicht einheitlich, es läßt sich durch Behandeln mit kaltem Benzol in leichter und schwerer lösliche Teile trennen. Die Zusammensetzung beider Produkte ist annähernd dieselbe. Bei Molekulargewichts-Bestimmungen in Nitro-benzol ergab der schwerer lösliche Teil höhere Werte, als der leichter lösliche, doch möchten wir diesem Ergebnis noch nicht die entscheidende Bedeutung zumessen, da die Molekulargewichts-Bestimmungen in Nitro-benzol, wie erwähnt, stark schwanken. Wir bestimmten aber die Viscosität des leichter und schwerer löslichen Teils in Chloroform; die Lösungen des schwerer löslichen Teils haben eine geringere Ausfluß-Geschwindigkeit im Ostwaldschen Viscosimeter, als die des leichter löslichen Teils, sind also die viscoseren; sie enthalten somit längere Moleküle<sup>48)</sup>.

Spezifische Viscosität von grundmolaren Lösungen des Isokautschuk-nitrons in Chloroform bei 20° im Ostwaldschen Viscosimeter.

	Versuch V	VII	VIII	IX
Leicht lösl. Fraktion $\eta_{sp}$ .....	3.7	2.8	2.1	2.8
Schwer lösl. Fraktion $\eta_{sp}$ .....	4.6	4.1	3.2	5.1
Unfraktioniert. Gemisch $\eta_{sp}$ .....	—	—	—	4.0

Schließlich konnten wir in dem von R. Signer<sup>49)</sup> angegebenen Apparat durch isotherme Destillation zeigen, daß in gleichkonzentrierten Lösungen von leichter und schwerer löslichen Nitronen letztere weniger Moleküle enthalten, als die der leichter löslichen; dies beweist auch, daß das schwerer lösliche Nitron höher molekular ist.

Es könnte auffallen, daß bei diesem oxydativen Abbau des langen Kautschuk-Moleküls hemi-kolloide Produkte relativ gleicher Größenordnung entstehen und nicht Spaltstücke der verschiedensten Größen. Längere Moleküle sind aber viel unbeständiger, als kürzere; deshalb findet der Abbau vorwiegend an ersteren statt, und zwar geht er so lange vor sich, bis sich relativ stabile kurze Moleküle gebildet haben. Bei der Einwirkung von Nitroso-benzol in der Kälte findet nach diesen Versuchen ein Abbau des Kautschuks bis zu einer Kettenlänge von 30–60 Kohlenstoffen statt. Bei der Einwirkung von nitrosen Gasen ist der Abbau des Kautschuks noch stärker. Es ist zu erwarten, daß bei der Einwirkung von Nitroso-benzol auf Kautschuk-Lösungen in der Wärme Produkte mit kleineren Molekülen entstehen als in der Kälte; diese Versuche sind jedoch noch nicht ausgeführt.

#### Schlußbemerkung.

Die vorstehenden Versuche zeigen also, daß die Bildung eines relativ niedermolekularen Isokautschuk-nitrons, das hemi-kolloiden Charakter be-

<sup>44)</sup> vergl. H. Staudinger u. M. Lüthy, *Helv. chim. Acta* 8, 41 [1924]; H. Staudinger, R. Signer u. D. Russidis, *A.* 474, 172 [1929].

<sup>45)</sup> vergl. H. Staudinger u. H. Freudenberger, *B.* 63, 2331 [1930].

<sup>46)</sup> H. Staudinger u. H. F. Bondy, *A.* 468, 1 [1929]. <sup>47)</sup> *B.* 62, 241 [1929].

<sup>48)</sup> Über die Beziehungen von Viscosität und Molekulargewicht vergl. H. Staudinger, *Kolloid-Ztschr.* 51, 71 [1930]. <sup>49)</sup> *A.* 478, 246 [1930].



sitzt, mit der durch andere Versuche bewiesenen Tatsache, daß der Kautschuk sehr hochmolekular ist, nicht im Widerspruch steht, sondern daß sie einwandfrei erklärt werden kann. In dem kürzlich erschienenen Handbuch der Kautschuk-Wissenschaft hat R. Pummerer<sup>50)</sup> seinen eingangs skizzierten, durch obige Versuche scheinbar gut gestützten Standpunkt über die Konstitution des Kautschuks geändert. Er hält es für möglich, daß das Molekulargewicht größer ist, eventuell bei 3–5000 liegt, betont aber auch hier wieder, daß ein Unterschied zwischen Micellen und Molekülen gemacht werden müsse.

Wenn Kautschuk wirklich eine solche Molekülgröße besäße, wie sie auch von K. H. Meyer und H. Mark<sup>51)</sup> angenommen wurde, so müßte die Einwirkung des Nitroso-benzols auch auf ein solches kürzeres Kautschuk-Molekül unter Spaltung der Kette erfolgen. Die oben angestellten Betrachtungen haben für Moleküle vom Molekulargewicht 5000, wie für solche von 100000 Gültigkeit; über die definitive Molekülgröße des Kautschuks kann die Isonitron-Bildung nichts aussagen. Mit Hilfe dieser Reaktion läßt es sich nicht entscheiden, ob ca. 100 oder ca. 1000 Isopren-Reste im Kautschuk-Molekül gebunden sind. Darüber geben aber andere Untersuchungen, vor allem Viscositäts-Messungen, Auskunft, und zwar zugunsten der letzteren Annahme<sup>52)</sup>.

### Beschreibung der Versuche.

#### Darstellung des Nitrons.

Zur Nitron-Darstellung wurde einmal nach Pummerer gereinigter Kautschuk angewandt, der in Benzol leicht löslich war (nach Pummerer Sol-Kautschuk), bei den zwei letzten Versuchen kam ein Kautschuk zur Verwendung, der nach Pummerer gereinigt war, aber in Benzol aufquoll, ohne sich vollständig zu lösen. Die Kautschuke waren stickstoff- und sauerstoff-frei<sup>53)</sup>.

Zur Darstellung des Isokautschuk-nitrons wurde genau nach den Pummererschen Angaben verfahren. Zur Vermeidung von Autoxydation wurden sämtliche Versuche unter gereinigtem Stickstoff vorgenommen, so auch das Auswaschen und Abfiltrieren (auf Jenenser Glasfilter-Nutschen). Der zum Auswaschen verwandte Petroläther war sorgfältig mittels einer Widmer-Kolonne fraktioniert, um höhersiedende Anteile, die sich im Vakuum schwer entfernen lassen, abzuschneiden. Sdp. 20–40°.

Die Trennung des Nitrons in einen benzol-leicht- und -schwerlöslichen Teil geschah ebenfalls unter Stickstoff. Der in kaltem Benzol schwer-lösliche Teil wurde in Chloroform aufgenommen. Aus den Lösungen werden dann die Nitrone durch Zusatz von Petroläther wieder ausgefällt. Das leicht- und das schwerlösliche Nitron haben meistens das gleiche Aussehen. Es sind gelbbraune Pulver. In manchen Fällen ist das schwerlösliche Nitron etwas tiefer als das leichtlösliche gefärbt. Sämtliche Präparate wurden im Hochvakuum 1–2 Tage bis zur völligen Gewichtskonstanz getrocknet. Ein getrocknetes Produkt ist nicht mehr sauerstoff-empfindlich. 0.2449 g Nitron

<sup>50)</sup> Handbuch d. Kautschuk-Wissenschaft, Verlag Hirsch, 1930, S. 267.

<sup>51)</sup> K. H. Meyer u. H. Mark, B. **61**, 1945 [1928].

<sup>52)</sup> Staudinger, B. **63**, 921 [1930].

<sup>53)</sup> Über die Darstellung dieser Kautschuke, die von H. F. Bondy vorgenommen wurde, wird an anderer Stelle berichtet.

wurden nach 1, 3- und 4-tägigem Stehen im luft-erfüllten Chlorcalcium-Exsiccator gewogen, ohne daß sich das Gewicht veränderte. Ein längere Zeit an der Luft gestandenes Produkt wurde analysiert, ohne daß eine Änderung in der Zusammensetzung eingetreten war. Trotzdem das einmal gebildete Nitron nicht sehr autoxydabel ist, wurden sämtliche Operationen, auch die Trennung in Fraktionen, in Stickstoff-Atmosphäre ausgeführt.

Elementaranalysen (nach der Preglschen Mikro-methode).

Es werden im folgenden die Analysen-Ergebnisse von 12 verschiedenen Präparaten zusammengestellt; es wurden in der Regel nur C und H bestimmt, da die Stickstoff-Werte wenig differieren und so nicht sehr charakteristisch sind.

Art der Substanz:		gefunden:		
Aus löslichem Kautschuk:		C	H	N
I.	Ungetrenntes Produkt .....	74.41	6.70	7.93
	Ungetrenntes Produkt .....	74.51	6.67	—
II.	Ungetrenntes Produkt .....	74.34	6.70	—
III.	Ungetrenntes Produkt .....	74.50	6.50	—
	in Benzol lösl. Teil .....	73.89	6.56	—
	in Benzol unlösl. Teil .....	73.53	6.55	—
IV.	Ungetrenntes Produkt .....	74.54	6.63	—
	in Benzol lösl. Teil .....	74.81	6.71	—
	in Benzol unlösl. Teil .....	74.27	6.70	—
V.	Ungetrenntes Produkt .....	74.83	6.86	—
	Ungetrenntes Produkt .....	74.44	6.71	—
	nach 3-tägigem Stehen an der Luft im Exsiccator			
	Umgefällt aus heißem Benzol .....	74.40	6.56	—
	in Benzol lösl. Teil .....	75.07	6.56	—
	in Benzol unlösl. Teil .....	74.64	6.69	—
VI.	in Benzol lösl. Teil .....	73.69	6.37	—
	in Benzol unlösl. Teil .....	73.62	6.57	—
VII.	in Benzol lösl. Teil .....	74.14	6.69	—
	in Benzol unlösl. Teil .....	73.71	6.66	—
VIII.	Aus unlöslichem Kautschuk:			
	In Benzol lösl. Teil .....	73.79	6.37	—
	in Benzol unlösl. Teil .....	73.44	6.36	—
IX.	Aus unlöslichem Kautschuk:			
	Ungetrenntes Produkt .....	75.27	7.04	—
	Umgefällt .....	75.98	6.64	—
	in Benzol schwerer lösl. Teil .....	74.34	6.98	—
	in Benzol leichter lösl. Teil .....	74.91	6.61	—
	Berechnet $[C_{11}H_{11}ON]_8$ .....	76.26	6.40	8.09
	Berechnet $C_{88}H_{88}O_{10}N_8$ .....	74.54	6.26	7.91
	Berechnet $C_{88}H_{90}O_{10}N_8$ .....	74.43	6.39	7.89

Molekulargewichts-Bestimmungen.

Die Molekulargewichts-Bestimmungen wurden in Benzol und in Nitrobenzol nach der kryoskopischen Methode vorgenommen. Zu den Bestim-

mungen in Benzol konnten natürlich nur die in Benzol leichtlöslichen Anteile verwandt werden. Die erhaltenen Werte sind, wie unsere Zusammenstellung zeigt, sehr schwankend, und dies rührt daher, daß in einer Reihe von Fällen beim Gefrieren ein Teil des Nitrons ausfällt; die Lösung ist nach dem Gefrieren und Wiederauftauen schwach trüb. Da das Nitron in Benzol ziemlich schwer löslich ist, sind also Molekulargewichts-Bestimmungen in diesem Lösungsmittel nach unseren Erfahrungen unsicher, und es ist fraglich, ob die erhaltenen Molekulargewichte, die doppelt so groß sind wie die in Nitrobenzol, tatsächlich auf Assoziationen zu einem dimolekularen Produkt oder auf fehlerhaften Bestimmungen beruhen.

In Nitrobenzol fanden wir tiefere Werte, aber auch hier sind die Molekulargewichte sehr schwankend. Es ist schon schwierig, für reines Nitrobenzol bei verschiedenen Bestimmungen einen völlig übereinstimmenden Gefrierpunkt zu erhalten<sup>54)</sup>. Das Nitrobenzol wurde deshalb nach der Vakuum-Destillation in einer Schliff-Apparatur sorgfältig über Chlorcalcium getrocknet, ausgefroren und dann nochmals im Vakuum destilliert. Die Bestimmungen wurden unter Durchleiten von trockenem Stickstoff ausgeführt. Aber auch so wurden keine übereinstimmenden Werte erhalten. In der nachstehenden Tabelle sind einige der Beobachtungen mitgeteilt, um zu zeigen, daß wir die Pummererschen Molekulargewichte der Größenordnung nach bestätigen konnten.

Tabelle der Molekulargewichte.

Nr. der Vers.	Art der Substanz	Angew. Menge	Lösungsmittel	Menge des Lösgsm.	Ablesung nach	$\Delta$	Mol.-gew.
IV.	In Benzol lösl. Teil . . . . .	0.1538	Benzol	17.63	25 Min. 1 Stde. 55 Min. 17 Stdn.	0.012 0.018 0.012	3710 2470 3710
IV.	„	0.1598	„	17.63	15 Min. 3 Stdn.	0.019 0.015	2430 3080
V.	„	0.1550	„	17.63	1 Stde.	0.011	4080
	umgefällt aus Benzol...	0.1223	„	17.63	1 „	0.007	5050
VI.	In Benzol lösl. Teil ...	0.1264	„	17.63	1 „	0.014	2610
VI.	„	0.1493	„	17.63	1 „	0.012	3600
VII.	„	0.1458	Nitrobenzol	24.08	1 „	0.025	1670
VII.	In Benzol unlösl. Teil..	0.1132	„	24.08	1 „	0.010	3240
	„	0.0793	„	24.08	1 „	0.009	2520
VI.	„	0.1712	„	24.08	1 „	0.035	1400
IX.	In Benzol leicht lösl. Teil	0.1421	„	24.13	1 „	0.025	1620
IX.	In Benzol schwer lösl. Teil	0.1425	„	24.13	1 „	0.026	1560
IX.	„	0.1309	„	24.13	1 „	0.018	2080

<sup>54)</sup> Wir können die Beobachtungen von Flumiani, Ztschr. Elektrochem. **32**, 222 [1926], vollständig bestätigen.

Vergleich von leicht- und schwer löslichem Isokautschuk-nitron nach der Methode der isothermen Destillation im Apparat von R. Signer<sup>55)</sup>.

Versuch mit Nitron VIII.

Leichtlösl. Nitron VIII	Schwerlösl. Nitron VIII
0.1160 g	0.1031 g
Chloroform ... 9.8128 g (6.59 ccm)	7.7245 g (5.19 ccm)
eingefüllt .... 0.0899 g in 5.20 ccm	0.0996 g in 5.11 ccm
nach 25 Tagen 5.81 „	4.31 „
Danach am Ende pro 100 ccm CHCl <sub>3</sub>	
0.0155 g leichtlösl. Nitron	0.0231 g schwerlösl. Nitron

Daraus berechnet sich das Verhältnis der Molekulargewichte:

$$\frac{\text{Leichtlösl. Nitron}}{\text{Schwerlösl. Nitron}} = \frac{100}{150}$$

$$\text{Zum Vergleich: } \frac{\eta_{sp} \text{ leichtlösl. Nitron}}{\eta_{sp} \text{ schwerlösl. Nitron}} = \frac{2.1}{3.2} = \frac{100}{150}$$

Versuch mit Nitron IX.

Leichtlösl. Nitron IX	Schwerlösl. Nitron IX
eingefüllt..... 0.0544 g in 2.76 ccm Chloroform	0.0544 g in 2.76 ccm Chloroform
nach 27 Tagen 3.34 „	2.12 „
Danach am Ende pro 100 ccm Chloroform	
0.0163 g leichtlösl. Nitron	0.0256 g schwerlösl. Nitron

$$\frac{\text{Molekulargewicht des leichtlösl. Nitrons}}{\text{Molekulargewicht des schwerlösl. Nitrons}} = \frac{100}{158}$$

$$\text{Zum Vergleich: } \frac{\eta_{sp} \text{ des leichtlösl. Nitrons}}{\eta_{sp} \text{ des schwerlösl. Nitrons}} = \frac{2.8}{5.1} = \frac{100}{180}$$

Die Durchführung dieser vorstehenden Untersuchungen wurde uns durch das Entgegenkommen und die Unterstützung der Direktion der I.-G. Farbenindustrie, Leverkusen ermöglicht, der wir auch an dieser Stelle dafür unsern verbindlichsten Dank aussprechen möchten.

<sup>55)</sup> R. Signer, A. 478, 246 [1930].