

61. H. Staudinger und E. O. Leupold: Über Isopren und Kautschuk, 41. Mitteil.¹⁾: Über die Hydrierung von Kautschuk und Balata.

[Aus d. Chem. Universitäts-Laborat. Freiburg/Brsgr.]

(Eingegangen am 18. Januar 1934.)

Viscositäts-Messungen an verd. Lösungen von Kautschuk und Balata führten zu folgendem Ergebnis über die Größe und Gestalt der Moleküle dieser Kohlenwasserstoffe²⁾ (Tab. I).

Substanz	η_{sp} (1.4%) gefunden	Polymerisat.- Grad $= \frac{\eta_{sp} (1.4 \%)}{4 \times 1.3 \times 10^{-3}}$	Mol.- Gew.	Zahl der Ketten- C-Atome	Länge des Moleküls in Å
Gereinigt. Kautschuk, in Benzol löslich	6.72	1300	88000	5200	5800
Gereinigt. Kautschuk, in Äther löslich	4.86	930	64000	3700	4200
Mastiziert. Kautschuk	1.57	300	20000	1200	1350
Balata	3.09	590	40000	2400	2650
Abgebaut. Balata	0.52	100	6800	400	450

Dabei ist es keine Definitions-Sache³⁾, ob man die oben ermittelten Teilchen-Größen als Molekular- oder Micellgewichte dieser Stoffe bezeichnen soll, sondern der Begriff Molekulargewicht hat hier dieselbe Bedeutung wie bei niedermolekularen Stoffen: das Molekül umfaßt die Summe aller durch normale Covalenzen, also homöopolar, gebundenen Atome⁴⁾. Der einzige Unterschied zwischen nieder- und hochmolekularen Stoffen ist lediglich der, daß niedermolekulare Stoffe aus Molekülen einheitlicher Größe bestehen, hochmolekulare Stoffe dagegen aus einem Gemisch von Polymerhomologen, so daß es sich bei obigen Werten um Durchschnitts-Molekulargewichte handelt. Diese Ergebnisse, die eine Erklärung für die Natur der kolloiden Lösungen des Kautschuks geben⁵⁾, standen im Widerspruch zu den Anschauungen der meisten Kolloid-Forscher, die den Kautschuk-Teilchen einen micellaren Bau zuschreiben und damit die Eigenschaften des Kautschuks, kolloide Lösungen zu liefern, in Zusammenhang brachten. Darum ist es begreiflich, daß bis in die neueste Zeit die Ergebnisse der Konstitutions-Aufklärung des Kautschuks gerade in diesen Kreisen in Zweifel gezogen wurden. Um unsere Auffassung erneut zu stützen, haben wir die Reduktion von Kautschuk und Balata und niedermolekularer polymer-homologer Kohlenwasserstoffe vorgenommen, und zwar aus folgenden Gesichtspunkten⁶⁾:

¹⁾ 40. Mitteil.: Koll.-Ztschr. **60**, 296 [1932].

²⁾ vergl. H. Staudinger: Die hochmolekularen organischen Verbindungen — Kautschuk und Cellulose — (Verlag J. Springer, Berlin 1932). Im folgenden als „Buch“ zitiert; vergl. darin die Beiträge von H. F. Bondy und E. O. Leupold.

³⁾ vergl. dazu die Ausführungen von Wo. Ostwald, Kolloid-Ztschr. **49**, 72 [1929], über Micellgewicht und Molekulargewicht.

⁴⁾ vergl. H. Staudinger u. Mitarbeiter, A. **474**, 149 [1929].

⁵⁾ H. Staudinger, B. **63**, 921 [1930].

⁶⁾ Frühere Arbeiten über die Hydrierung des Kautschuks und der Balata siehe: Helv. chim. Acta **5**, 785 [1922]; B. **57**, 1203 [1924]; Helv. chim. Acta **7**, 842 [1924], **13**, 1324, 1334, 1355 [1930].

Squalen, das als niederes Glied der Polypren-Reihe aufgefaßt werden kann⁷⁾, hat in 1.4-proz. Benzol-Lösung die spez. Viscosität 0.032, die mit der nach dem Viscositäts-Gesetz $\eta_{sp} (1.4\%) = y \cdot n$ berechneten übereinstimmt. y hat dabei⁸⁾ in Benzol-Lösung den Betrag 1.3×10^{-3} . Dieselbe Viscosität zeigt auch das Perhydro-squalen (Tab. 2); dies ist wieder ein Beispiel für die Tatsache, daß die spez. Viscosität einer Lösung nur von der Länge und der Zahl der Moleküle abhängt und unabhängig ist von der chemischen Natur derselben.

Tabelle 2.

	Formel	Zahl der Ketten-Atome	$\eta_{sp} (1.4\%)$, ber. $= 24 \times 1.3 \times 10^{-3}$	$\eta_{sp} (1.4\%)$ gef. in Benzol*
Squalen.....	$C_{30}H_{50}$	24	0.0312	0.032
Perhydro-squalen	$C_{30}H_{62}$	24	0.0312	0.0315

*) Es handelt sich hier um Durchschnitts-Werte aus mehreren Messungen.

In gleicher Weise zeigt auch eine hemi-kolloide Hydro-balata in verd. Lösung dieselbe Viscosität wie die hemi-kolloide Balata, aus der sie hergestellt worden ist. Auch bei diesem hochpolymeren Produkt ist die spez. Viscosität von Lösungen des gesättigten und ungesättigten Körpers die gleiche bei gleicher Konzentration und gleicher Kettenlänge⁹⁾. Diese Schlußfolgerung wurde schon früher aus dem Ergebnis gezogen, daß Polyprane und Polyprene dieselbe K_m -Konstante hatten¹⁰⁾.

Es wurden nun reine, nicht abgebaut Balata und der eukolloide Kautschuk ebenfalls katalytisch bei möglichst niederen Temperaturen reduziert und so in die Hydro-Produkte verwandelt; dabei wurden vollständig hydrierte Polyprane von der Zusammensetzung $[C_5H_{10}]_x$ gewonnen und weiter durch unvollständige Reduktion nur teilweise hydrierte Produkte der ungefährnen Zusammensetzung $[C_5H_9]_x$. Bei sorgfältiger Reduktion, d. h. unter besonderen Versuchs-Bedingungen, die weiter unten geschildert werden, gelingt es, Hydro-Produkte herzustellen, die in gleichkonzentrierter Lösung dieselbe Viscosität zeigen wie die unhydrierten Produkte (vergl. Tab. 3). Danach haben die Hydro-Produkte die gleiche Kettenlänge, wie die unhydrierten Produkte. Es lassen sich also bei sorgfältiger Reduktion aus Polyprenen die polymer-analogen Polyprane gewinnen. Unter „polymer-analogen¹¹⁾“ Verbindungen verstehen wir dabei solche von gleicher Kettenlänge, also von gleichem Polymerisationsgrad, die sich nur im speziellen Bau der Kette oder der Seitenkette unterscheiden. Außer den spez. Viscositäten 1.4-proz. Lösungen wurde in Tabelle 3 auch die daraus errechnete Kettenglieder-Zahl der reduzierten und unreduzierten Produkte und weiter deren Molekulargewicht angegeben¹²⁾.

⁷⁾ Die kleinen Unterschiede im Bau zwischen Squalen und den eigentlichen Polyprenen kommen hier nicht in Betracht.

⁸⁾ H. Staudinger u. W. Kern, B. **66**, 373 [1933].

⁹⁾ H. Staudinger u. E. O. Leupold, Buch, S. 408.

¹⁰⁾ H. Staudinger u. R. Nodzu, Helv. chim. Acta **13**, 1350 [1930].

¹¹⁾ H. Staudinger u. H. Scholz, B. **67**, 85 [1934].

¹²⁾ vergl. Buch, S. 61; H. Staudinger u. W. Kern, B. **66**, 373 [1933].

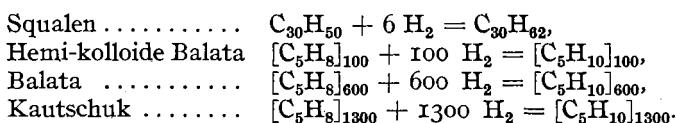
Tabelle 3.
Viscositäts-Messungen an Polyprenen und polymer-analogen Polypranen.

	Kon-zentrat. in %	η_{sp} gef.	$\eta_{sp}(1.4\%)$	Ketten-glieder-Zahl $n = \frac{\eta_{sp}(1.4\%)}{1.3 \times 10^{-3}}$	Mol.-Gew. = n × Äquiv.
Hemi-kolloide Balata.....	0.85	0.315	0.52	400	6800
Hemi-kolloide Hydro-balata, zu 100 % reduziert.....	0.68	0.217	0.45	345	6000
Balata	0.34	0.75	3.09	2400	40000
Hydro-balata, zu 100 % reduziert	0.35	0.767	3.07	2360	41000
Kautschuk, Fraktion I	0.136	0.472	4.86	3700	64000
Hydro-kautschuk, Fraktion I, zu etwa 50 % reduziert (a) ..	0.125	0.418	4.68	3600	63000
Hydro-kautschuk, Fraktion I, zu fast 100 % reduziert (b) .	0.118	0.431	5.12	3900	69000
Kautschuk, Fraktion II	0.136	0.610	6.28	4800	82000
Hydro-kautschuk, Fraktion II, zu etwa 50 % reduziert (a) .	0.148	0.650	6.15	4700	82000
Hydro-kautschuk, Fraktion II, zu etwa 50 % reduziert (b) .	0.18	0.760	5.92	4550	80000
Kautschuk, Fraktion III	0.136	0.653	6.72	5200	88000
Hydro-kautschuk, Fraktion III, zu fast 100 % reduziert	0.088	0.362	5.76	4450	78000

Äquiv. = Ketten-Äquivalentgewicht

$$\frac{\text{Grundmolekulargewicht}}{\text{Zahl der Kettenatome}} = 68/4 = 17 \text{ für Kautschuk,} \\ = 70/4 = 17.5 \text{ für Hydro-kautschuk.}$$

Durch die Reduktion von Polyprenen zu polymer-analogen Polypranen ist ein weiterer Beweis für die von uns vertretene Auffassung gegeben, daß die Kolloid-Teilchen in verd. Lösungen von Kautschuk und Balata die Moleküle selbst sind; denn die Reduktion dieser Kohlenwasserstoffe läßt sich derart vornehmen, daß nur die Doppelbindungen abgesättigt werden, ohne daß sich die Größe der Kolloid-Teilchen ändert. Damit ist bewiesen, daß sämtliche Kohlenstoffatome, die das Kolloid-Teilchen aufbauen, durch normale Covalenzen gebunden sind, daß also die Teilchen Moleküle im Sinne der klassischen Theorie sind. Die Reduktion von Squalen, hemi-kolloider Balata, Balata und Kautschuk wird also durch folgende Formeln wieder-gegeben.



Durch diese Versuche wird nicht nur die Größe des Kautschuk-Moleküles bestimmt, sondern sie geben auch Aufschluß über die Gestalt des-selben. Man hat vielfach den Molekülen des Kautschuks eine spirale Form¹³⁾

¹³⁾ vergl. F. Kirchhof, Kolloid-Ztschr. 30, 176 [1922]; K. H. Meyer u. H. Mark, B. 61, 1944 [1928]; H. Fickentscher u. H. Mark, Kautschuk 1930, 2; ferner F. Kirchhof, Kautschuk 1930, 31.

zugeschrieben, um seine Elastizität zu erklären. Weiter hat W. Kuhn¹⁴⁾ aus rein theoretischen Erwägungen heraus eine geknäuelte Form der Faden-Moleküle angenommen. Die oben beschriebenen Reduktionsversuche an Polyprenen sind nur dann verständlich, wenn die Moleküle der Polyprene und Polyprane in Lösung die gleiche Form haben, wenn sie also Faden-Moleküle (Stab-Moleküle) sind; denn es ist nicht wahrscheinlich, daß die früher angenommene Knäuelung oder Schlägelung¹⁵⁾ der Moleküle bei einem gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoff die gleiche wäre. Unterschiede in der Art der Knäuelung müßten aber in Unterschieden in der Viscosität der Lösungen zum Ausdruck kommen. Da aber die Moleküle starren, elastischen Fäden zu vergleichen sind, so tritt durch die Reduktion keine wesentliche Veränderung in der Länge der Stäbe ein; daher zeigt der gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoff in gleichkonzentrierter Lösung dieselbe spez. Viscosität¹⁶⁾.

III. Über die physikalischen Eigenschaften von eukolloidem Kautschuk und Hydro-kautschuk.

Die physikalischen Eigenschaften von Hydro-kautschuken sind dieselben wie die von polymer-analogen Kautschuken, und zwar nicht nur im festen Zustand, sondern auch in Lösung. Der feste, eukolloide Hydro-kautschuk ist eine farblose, sehr zähe, feste Masse von ähnlichem Aussehen und ähnlicher Elastizität wie der eukolloide Kautschuk¹⁷⁾. Der hemi-kolloide Hydro-kautschuk hat wie der stark abgebauten Kautschuk eine sirupöse Konsistenz und geringe Elastizität. Diese Beobachtungen über die Abhängigkeit der Elastizität der Kautschuke und Hydro-kautschuke von ihrem Molekulargewicht sind wichtig, weil sie frühere Auffassungen über die Ursache der Elastizität des Kautschuks widerlegen. Früher hatten, wie gesagt, einige Autoren die Meinung vertreten, daß die Elastizität des Kautschuks mit den Doppelbindungen im Molekül und einer angenommenen spiraligen Form desselben in Zusammenhang gebracht werden muß. Die anfänglichen Beobachtungen über Hydro-kautschuk schienen auch diese Annahme zu bestätigen¹⁸⁾, denn der anfangs gewonnene Hydro-kautschuk war eine hochviscose, zähe Masse, die nicht mehr die elastischen Eigenschaften des Kautschuks besaß. Später stellte sich heraus, daß letztere Schlußfolgerung irrig war; denn der anfänglich erhaltene Hydro-kautschuk war ein stark abgebauter, hemi-kolloides, also nicht polymer-analoges, Produkt¹⁹⁾. Die elastischen Eigenschaften des Kautschuks waren nicht etwa infolge der Absättigung der Doppelbindungen, sondern durch Abbau seiner großen Moleküle verloren gegangen. Die Beobachtung, daß der hochmolekulare Hydro-

¹⁴⁾ W. Kuhn, Ztschr. physikal. Chem. (A) **161**, 1 [1932].

¹⁵⁾ W. Haller, Kolloid-Ztschr. **49**, 74 [1929].

¹⁶⁾ Da die Entfernung zweier ungesättigter Kohlenstoffatome etwas geringer ist als die zweier gesättigter, so sollte die Viscosität der Polyprane etwas größer sein als die der Polyprene; doch sind diese Unterschiede geringer als die Versuchs-Fehler, so daß sie sich der Beobachtung entziehen.

¹⁷⁾ Quantitative Vergleiche der Elastizität wurden bisher allerdings nicht durchgeführt.

¹⁸⁾ H. Staudinger u. J. Fritschi, Helv. chim. Acta **5**, 789, Anm. 5 [1922].

¹⁹⁾ H. Staudinger, Helv. chim. Acta **13**, 1324 [1930]; H. Staudinger u. W. Feisst, Helv. chim. Acta **13**, 1363 [1930].

kautschuk ungefähr ebenso elastisch ist wie der Kautschuk, zeigt, daß die Molekülgröße eine wesentliche Bedingung für die Elastizität ist, und daß nur sehr hochmolekulare Körper elastisch sind. Es wurde ja schon früher aufgrund anderer Beobachtungen der Schluß gezogen²⁰⁾, daß die Elastizität bei hochmolekularen Körpern sehr viel verbreiteter ist, als bisher angenommen wurde, und daß sehr viele hochmolekulare Stoffe, allerdings nur unter bestimmten Temperatur-Bedingungen, elastisch sind²¹⁾.

Auch die Lösungen des eukolloiden Hydro-kautschuks zeigen dieselben physikalischen Eigenschaften wie die des eukolloiden Kautschuks; 1—2-proz. Lösungen sind schon außerordentlich hochviscos, und nur sehr verdünnte, 0.1—0.2-proz. Lösungen sind Sol-Lösungen. Denn die hohe Viscosität dieser Lösungen ist lediglich durch die Länge der Moleküle und deren großen Wirkungsbereich verursacht, nicht aber durch einen micellaren Bau der Kolloidteilchen oder eine starke Solvation²²⁾. Nach der früheren Auffassung sollten ja die Micellen in einer Kautschuk-Lösung dadurch entstehen, daß die ungesättigten Grundkohlenwasserstoffe unbekannter Größe durch sekundäre Valenzen sich zu einem Kolloidteilchen zusammenlagern. Darum äußerte C. Harries²³⁾ die Ansicht, daß Hydro-kautschuk ein niedermolekularer, eventl. destillierbarer Stoff sein müsse; denn gesättigte Kohlenwasserstoffe sollten keine Nebenvalenzen haben, und deshalb sollte ein solcher Stoff keine Kolloidteilchen bilden, sondern nur normale, niedermolekulare Lösungen geben. Alle diese früheren Auffassungen über die Natur der kolloiden Lösungen des Kautschuks sind widerlegt worden, dadurch daß die Darstellung eines Hydro-kautschuks gelang, dessen Lösungen die gleichen kolloiden Eigenschaften zeigen und dessen Moleküle gleich groß sind, wie die des Kautschuks.

IV. Über die chemischen Eigenschaften von Hydro-kauschuk und Hydro-balata.

Die physikalischen Eigenschaften von Polypranen sind also dieselben, wie die der polymer-analogen Polyprene; denn bei diesen hochmolekularen Produkten werden wie bei den niedermolekularen die physikalischen Eigenschaften wesentlich durch die Größe des Moleküls bedingt, und kleine Änderungen im Molekülbau, wie Einfügung ungesättigter Gruppen, machen sich in den physikalischen Eigenschaften nicht bemerkbar. Sehr stark werden dagegen die chemischen Eigenschaften beeinflußt; so unterscheiden sich der eukolloide Hydro-kautschuk und die Hydro-balata sehr weitgehend von Kautschuk und Balata durch ihre große Beständigkeit. Bekanntlich sind Kautschuk und Balata sowohl im festen Zustand, als auch in Lösung beim Stehen an der Lüftt außerordentlich veränderlich. Dabei können Produkte resultieren, die einmal Lösungen geringerer Viscosität als die ursprünglichen Kohlenwasserstoffe liefern; ferner aber auch Umwandlungs-

²⁰⁾ H. Staudinger, B. **63**, 929 [1930]; H. Staudinger u. H. Machemer, B. **62**, 2922 [1929], Buch, S. 121; H. Staudinger u. W. Kern, Buch, S. 261. Den in den angeführten Arbeiten niedergelegten Auffassungen haben sich dann weitgehend K. H. Meyer, G. v. Susich u. E. Valkø in ihrer Arbeit Kolloid-Ztschr. **59**, 212 [1932] angeschlossen; vergl. H. Staudinger, Kolloid-Ztschr. **60**, 296 [1932].

²¹⁾ So wird z. B. das glasartige Poly-styrol bei 100° elastisch; vergl. H. Staudinger, B. **59**, 3036 [1926]. ²²⁾ K. H. Meyer u. H. Mark, B. **61**, 1939 [1928].

²³⁾ C. Harries, Die Untersuchungen über die natürlichen Kautschuk-Arten, Berlin 1919, S. 48.

produkte, die höherviscose Lösungen geben, und endlich können die Kohlenwasserstoffe in unlösliche, nur quellbare Produkte (β -Kautschuk²⁴⁾) übergehen. Wir konnten nachweisen, daß alle diese Veränderungen auf einer Einwirkung von Sauerstoff und Licht beruhen²⁵⁾. Je nach den Versuchsbedingungen kann Kautschuk einmal oxydativ abgebaut werden; dann resultieren Produkte, die niederviscose Lösungen geben. Es können aber auch die Faden-Moleküle des Kautschuks und der Balata untereinander verknüpft werden. Wenn diese Verknüpfung der Faden-Moleküle noch nicht weit fortgeschritten ist, entstehen Produkte, die höherviscose Lösungen als die ursprünglichen geben; schließlich bei fortschreitender Verknüpfung bilden sich 3-dimensionale Moleküle; dann sind die Produkte unlöslich und nur begrenzt quellbar.

Eine neue Bestätigung für diese Veränderungen des Kautschuks liefern die Beobachtungen an Hydro-kautschuk und Hydro-balata. Eine Hydro-balata vom Molekulargewicht 40000 ist so beständig wie jedes andere Paraffin, denn wenn man nach $2\frac{1}{2}$ -jährigem Stehen dieser festen Hydro-balata an der Luft eine Lösung davon herstellt, so ist die Viscosität dieser Lösung die gleiche, wie zuvor. Auch der eukolloide Hydro-kautschuk ist im festen Zustand wie in Lösung viel beständiger als Kautschuk. Seine Lösungen werden bei mehrtägigem Stehen unter Luft oder im Licht zum Unterschied von den Lösungen des Kautschuks nicht verändert²⁶⁾.

Beschreibung der Versuche.

Die Reduktion des Kautschuks und der Balata wurde unter 100—150 Atm. Wasserstoff-Druck in einem Dreh-autoklaven²⁷⁾ von 1 l Inhalt vorgenommen. In dem Autoklaven findet sich ein Glas-Einsatz, der so konstruiert ist, daß die Flüssigkeit nicht herauslaufen kann, der weiter mit Rillen versehen ist, so daß der Katalysator beim Rotieren des Autoklaven sich verteilen kann. In diesen Einsatz wurden 200 ccm einer 1- bis höchstens 2-proz. Lösung der Kohlenwasserstoffe in Methyl-cyclohexan unter Stickstoff eingefüllt. Das Lösungsmittel selbst war durch 2-fache Destillation im Stickstoffstrom völlig von Sauerstoff befreit. Kautschuk und Balata²⁸⁾ wurden gleichfalls, wie früher beschrieben, unter peinlichem Ausschluß von Sauerstoff gereinigt. Als Katalysator diente ein sehr aktives

²⁴⁾ P. Bary u. E. A. Hauser, Kautschuk 1928, 97.

²⁵⁾ H. Staudinger u. H. F. Bondy, A. 488, 153 [1931]; H. Staudinger u. E. O. Leupold, Buch, S. 442.

²⁶⁾ Nach etwa 1-jährigem Stehen erlitten allerdings Hydro-kautschuke einen oxydativen Abbau; denn die Viscosität der Lösungen war danach geringer als vorher. Die scheinbar gesättigten Hydro-kautschuke enthielten danach noch einige Doppelbindungen, die analytisch direkt nicht nachzuweisen waren, z. B. nicht durch Zusatz von Brom oder von Tetranitro-methan und auch nicht durch quantitative Analyse. Bei langer Berührung mit Sauerstoff tritt infolge eines solchen geringen Gehaltes an Doppelbindungen ein oxydativer Abbau ein. So resultierte aus einem Hydro-kautschuk vom Molekulargewicht 80000 nach 1-jährigem Stehen ein Abbauprodukt vom Molekulargewicht 10000.

²⁷⁾ Dreh-autoklav der Firma Andreas Hofer, Mülheim-Ruhr.

²⁸⁾ H. Staudinger u. H. F. Bondy, A. 468, 1 [1929]; H. Staudinger u. E. O. Leupold, Buch, S. 404.

Nickel²⁹⁾, und zwar wurde zu jeder Hydrierung an Katalysator ungefähr die 5–10-fache Menge des angewandten Kohlenwasserstoffes zugesetzt. Beim Aufarbeiten ist häufig schwierig, den kolloid-verteilten Nickel-Katalysator völlig zu entfernen; wir trennten die Hauptmenge durch Zentrifugieren ab und filtrierten nachher die schwach braun gefärbte Lösung durch Silica-Gel, wobei die letzten Mengen Katalysator sich entfernen ließen; eventl. muß das Zentrifugieren wiederholt werden. Es sei nochmals darauf hingewiesen, daß bei diesen Reduktionsversuchen unter peinlichem Luft-Ausschluß gearbeitet werden muß, um einen oxydativen Abbau der Kohlenwasserstoffe zu vermeiden; sämtliche Operationen vor der Reduktion wurden daher in Stickstoff- oder Kohlendioxyd-Atmosphäre vorgenommen.

1. Hydrierung der Balata (η_{sp} der 0.05-gd-mol. = 0.34-proz. Lösung in Tetralin = 0.75; $\eta_{sp}/c = 15.0$ ³⁰⁾): 1.5 g Balata wurden mit 200 ccm reinem Methyl-cyclohexan und 10 g Nickel-Katalysator während 24 Stdn. bei 80–100° unter einem Druck von 100 Atm. Wasserstoff hydriert. Der erhaltene Kohlenwasserstoff ist völlig gesättigt; er reagiert nicht mehr mit Brom-Lösung und gibt mit Tetrinitro-methan keine Färbung. Die hochmolekulare Hydro-balata ist zum Unterschied von der Balata amorph und stellt eine kautschuk-ähnliche, zähe, schwach elastische Masse dar.

C_5H_{10} . Ber. C 85.63, H 14.37. Gef. C 85.45, H 14.15.

η_{sp} der 0.05-gd-mol. = 0.35-proz. Lösung in Tetralin = 0.769; $\eta_{sp}/c = 15.4$.

Nach zwei-monatlichem Stehen der Lösung an der Luft ist η_{sp} der 0.05-gd-mol. Lösung = 0.760; $\eta_{sp}/c = 15.2$. Nach drei-monatlichem Stehen des festen Produktes ist η_{sp} der 0.05-gd-mol. Lösung in Tetralin = 0.767; $\eta_{sp}/c = 15.3$. Nach 2½-jährigem Stehen des festen Produktes an der Luft ist η_{sp} der 0.0134-gd-mol. = 0.94-proz. Lösung in Tetralin = 0.210; $\eta_{sp}/c = 15.7$. — Analyse der Hydro-balata nach 2½-jährigem Stehen: gef. C 85.89, H 14.32.

Reine Balata wird nach 1-monatlichem Stehen an der Luft zu sehr niedermolekularen, stark sauerstoff-haltigen Produkten abgebaut.

2. Hydrierung des Kautschuks: 1.5 g gereinigter Kautschuk (η_{sp} der 0.02-gd-mol. = 0.136-proz. Lösung in Tetralin = 0.472; $\eta_{sp}/c = 23.6$) wurde in 200 ccm Methyl-cyclohexan mit 5 g Nickel-Katalysator 24 Stdn. bei 100° und 100 Atm. Wasserstoff-Druck reduziert. Danach ist der Kautschuk noch nicht völlig hydriert, wie folgende Analyse zeigt:

$[C_5H_8]_X$. Ber. C 88.16, H 11.84.

$[C_5H_9]_X$. Ber. C 86.87, H 13.13. Gef. C 87.06, 87.46, II 12.85, 13.02.

$[C_5H_{10}]_X$. Ber. C 85.63, H 14.37.

η_{sp} der 0.0177-gd-mol. Lösung in Tetralin = 0.124 % = 0.42; $\eta_{sp}/c = 23.7$. η_{sp} der 0.0178-gd-mol. = 0.125-proz. Lösung = 0.418; $\eta_{sp}/c = 23.5$.

Dieses Produkt sieht äußerlich dem Kautschuk völlig gleich; es entfärbt noch eine Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff und gibt beim Betupfen mit Tetrinitro-methan eine Gelbfärbung. An der Luft ist es weit beständiger als Kautschuk. Bei 1-tätigem Stehen an Luft und Licht wird die Lösung noch nicht abgebaut, die Viscosität bleibt unverändert, während eine Kautschuk-Lösung unter gleichen Bedingungen stark abgebaut wird.

²⁹⁾ Dieser Katalysator wurde uns von Hrn. Prof. Hückel in Greifswald zur Verfügung gestellt. Für das Entgegenkommen möchten wir auch an dieser Stelle herzlich danken.

³⁰⁾ $\eta_{sp}/c = \eta_{sp} (6.8\%)$ bei Polyprenen = $\eta_{sp} (7.0\%)$ bei Polypranan.

3. Der gleiche Kautschuk wurde in sehr verdünnter Lösung nochmals reduziert, und zwar 0.5 g Kautschuk in 200 ccm Methyl-cyclohexan mit 7 g Nickel-Katalysator. Die Reduktion wurde in diesem Fall während 7 Tagen vorgenommen; während 4 Tagen wurde die Temperatur langsam von 50° auf 120° gesteigert und auf dieser Temperatur während 3 Tagen konstant gehalten.

$[C_5H_{10}]_x$. Ber. C 85.63, H 14.37. Gef. C 85.31, H 14.0.

η_{sp} der 0.017-gd-mol. = 1.19-proz. Lösung in Tetralin = 0.431; $\eta_{sp}/c = 25.3$.

In diesem Falle ist also ein völlig hydriertes Produkt entstanden; allerdings wird dieser Kohlenwasserstoff bei langem Stehen etwas abgebaut. Er enthält also noch einige Doppelbindungen, die sich weder durch die Analyse, noch durch Entfärbung von Brom-Lösung ermitteln lassen; mit Tetranitro-methan tritt ganz schwache Gelbfärbung ein.

4. Hydrierung des Kautschuks II (η_{sp} der 0.02-gd-mol. = 0.136-proz. Lösung = 0.610; $\eta_{sp}/c = 30.5$): 1.3 g dieses Kautschuks in 200 ccm Methyl-cyclohexan mit 7 g Nickel-Katalysator wurden 48 Stdn. bei 100—130° und 100 Atm. Wasserstoff-Druck hydriert. Das erhaltene Produkt ist noch nicht völlig gesättigt.

$[C_5H_9]_x$. Ber. C 86.87, H 13.13. Gef. C 87.34, H 12.62.

η_{sp} der 0.0212-gd-mol. = 0.148-proz. Lösung = 0.650; $\eta_{sp}/c = 30.7$.

Das Produkt entfärbt noch Brom-Lösung und gibt mit Tetranitro-methan starke Färbung. Trotzdem ist es gegen Luft recht beständig und wird nach 1-tägigem Schütteln an der Luft nicht abgebaut.

5. Hydrierung des Kautschuks III (η_{sp} der 0.02-gd-mol. = 0.136-proz. Lösung = 0.653; $\eta_{sp}/c = 32.6$): 0.5 g Kautschuk in 200 ccm Methyl-cyclohexan mit 7 g Nickel-Katalysator wurden 1 Woche reduziert, und zwar wurde die Temperatur während der 3 ersten Tage von 50° auf 120° gesteigert und bei dieser Temperatur 4 Tage belassen. Das erhaltene Reduktionsprodukt ist gesättigt, reagiert nicht mit Brom-Lösung und gibt keine Färbung mit Tetranitro-methan.

$[C_5H_{10}]_x$. Ber. C 85.63, H 14.37.

Gef., 85.84, 86.00, 85.87, .. 14.49, 14.41, 14.35.

η_{sp} der 0.0126-gd-mol. = 0.0882-proz. Lösung = 0.362; $\eta_{sp}/c = 28.8$.

Das Produkt erleidet bei kurzem Stehen keinen Abbau; nach 1-jährigem Stehen des festen Produktes unter Luft hat es sich äußerlich nicht wesentlich verändert, die Viscosität der Lösung ist aber wesentlich geringer: $\eta_{sp}/c = 3.7$. Dieser scheinbar gesättigte Hydro-kautschuk enthält also trotzdem noch einige Doppelbindungen, die sich nicht direkt nachweisen lassen. Beim langen Stehen tritt aber daher mit Sauerstoff ein oxydativer Abbau ein.

Die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft hat diese Versuche in entgegenkommender Weise dadurch unterstützt, daß sie einen großen Autoklaven zur Verfügung stellte. Dafür sei auch an dieser Stelle unser verbindlichster Dank ausgesprochen.