

Mitteilung aus dem organischen Laboratorium des Staatsinstituts
für angewandte Chemie, Leningrad (U.S.S.R.)

Über die Struktur der synthetischen Kautschukarten: Polychloroprene

Von A. L. Klebansky und W. G. Wassiljewa

(Eingegangen am 6. September 1935)

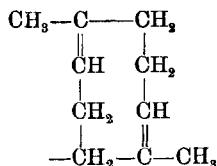
Die Ozonisierungsmethode ist eine der erfolgreichsten und ge-
nauesten Methoden zur Bestimmung der Struktur des Kautschuks.

Diese Methode ist zuerst von Harries¹⁾ und seinen zahl-
reichen Mitarbeitern angewandt worden zur Bestimmung der
Struktur verschiedener natürlicher und synthetischer Kautschuk-
arten.

Harries erhielt bei der Ozonisierung der Lösung des
natürlichen Kautschuks Ozonide, deren Zersetzungprodukte
Lävulinsäure und Lävulinaldehyd sind. Damit ist der Beweis
geliefert worden, daß die Bindung der Isoprenreste im Kaut-
schukmolekül regelmäßig in der Stellung 1,4—1,4 stattfindet.

Auf diese Weise sind die Grundmoleküle des Kautschuks
und die Art ihrer Aneinanderkettung bestimmt worden. Durch
diese Forschungen ist aber nicht entschieden worden, ob die
Moleküle des Kautschuks eine offene Kette oder ringförmig sind.

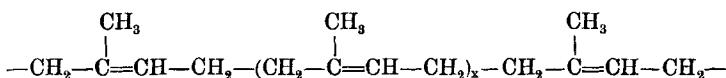
Zu Beginn seiner Untersuchungen auf diesem Gebiet gab
Harries dem Kohlenwasserstoff, der dem Kautschuk zugrunde
liegt, die nachstehende Formel:



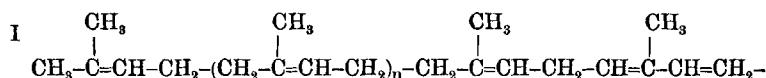
¹⁾ Harries, Untersuchungen über die natürlichen und künstlichen
Kautschukarten.

Damit sollte natürlich nichts über die Größe des Kautschukmoleküls gesagt sein. Späterhin sprach Harries sich dafür aus, daß man eine Ringerweiterung des Kautschukmoleküls annehmen müsse, die Größe des Ringes blieb jedoch unbestimmt.

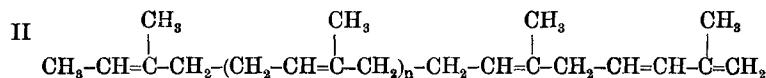
Nach den neuesten Anschauungen über die Struktur des Kautschuks, die sich auf physikalisch-chemische Bestimmungen gründen, wird dem Molekül nachstehende Formel zugeschrieben:



Ein solches Kautschukmolekül kann nach den Angaben von Staudinger bis 2000 Isoprenmoleküle enthalten¹⁾. Um das Molekulargewicht des Kautschuks und seine Struktur zu bestimmen, wendete Pummerer²⁾ rein chemische Methoden an. Zu diesem Zwecke versuchte er die „Endgruppen“ der Kautschukkette, die sich von den inneren Gliedern unterscheiden müßten, zu fassen und quantitativ zu bestimmen. Im Falle der Struktur I mußten seiner Meinung nach bei der Ozonisierung Aceton, Lävulinaldehyd, Malondialdehyd, Methylglyoxal und Formaldehyd erhalten werden



Struktur II müßte Acetaldehyd, Lävulinaldehyd, Acetessigaldehyd, Methylglyoxal und Formaldehyd ergeben.



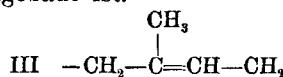
Obgleich es Pummerer nicht gelang, die Endprodukte zu fassen, meint er doch, daß diese Frage durch weitere methodische Ausarbeitung lösbar sei. Dieser Schluß ist aber wahrscheinlich irrtümlich, da bei dem hohen Molekulargewicht des Kautschuks (100—120 Tausend und mehr) die Endgruppen nicht durch gewöhnliche chemische Methoden bestimmt werden

¹⁾ H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Berlin 1932, S. 393ff.

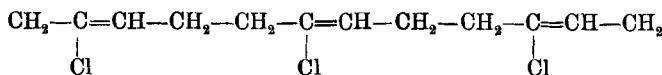
²⁾ R. Pummerer u. a., Über den Ozonabbau des Kautschuks, Ber. 64, 809 (1931).

können. Das wird auch durch die Untersuchungen Pummerers bestätigt.

Die eingehende Ausarbeitung der Ozonisierungsmethoden von Pummerer und seine fast quantitativen Resultate bestätigen eindeutig, daß der Kautschuk aus Isopenten-Grundmolekülen (III) aufgebaut ist.



Für den synthetischen Chloroprenkautschuk stellte Carothers¹⁾ folgende Formel auf:



Diese Formel, die ein Analogon des natürlichen und des normalen synthetischen Kautschuks ist, wird durch folgendes bestätigt: 1. Bildung der Bernsteinsäure bei der Oxydation des Chloroprenkautschuks durch Salpetersäure; 2. Beständigkeit des Chlors bei der Einwirkung von Alkalien; 3. einige physikalische Eigenschaften, z. B. die Molekularrefraktion. Carothers hat ferner festgestellt, daß bei der Polymerisation des Chloroprens in Abhängigkeit von den Polymerisationsbedingungen verschiedene Typen von Polymeren entstehen, unter denen hauptsächlich das α -, μ - und ω -Polymere zu unterscheiden sind.

Das α -Polymere des Chloroprens ist eine weiche, plastische Masse, löslich in Chloroform, CCl_4 , Benzol, Xylol, Chlorbenzol; fast unlöslich nach unseren Beobachtungen in Diäthyläther, Äthylacetat, Benzin, Petroläther; seine Eigenschaften erinnern an die des nicht vulkanisierten Kautschuks. Es verwandelt sich, wenn es nicht stabilisiert ist, von selbst in das μ -Polymere, das dem normalen vulkanisierten Kautschuk entspricht. Dieses ist eine elastische sehr feste Masse; es löst sich nicht, sondern quillt stark in Chloroform, CCl_4 , CS_2 , Benzol, Nitrobenzol, Pyridin, Anilin, Äthylacetat und Äther. (Manche Eigenschaften des μ -Polymeren — wie z. B. die Quellfähigkeit und Elastizität — hängen bis zu gewissem Grade von den Entstehungsbedingungen ab.

¹⁾ Carothers, Journ. Am. Chem. Soc. 53, 4203 (1931).

Unseren Beobachtungen gemäß verwandelt sich das μ -Polymere bei längerer Einwirkung von Chloroform in Gegenwart von Luft in die in Chloroform lösliche Modifikation um. Man braucht dazu ungefähr 2 Monate. In die lösliche Modifikation verwandelt es sich auch bei kurzer Behandlung mit Ozon in einer Menge, die bei weitem nicht zur Ozonisierung ausreicht.

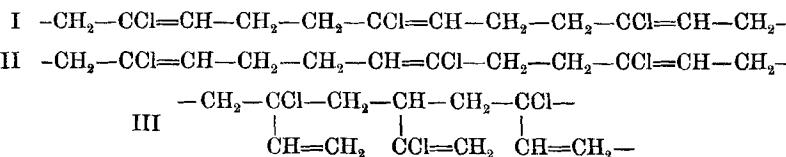
Nach der Ansicht von Carothers besteht das μ -Polymere aus drei dimensionalen Makromolekülen, die durch Verkettung der Fadenmoleküle des α -Polymeren durch chemische Reaktion entstehen; allerdings erfolgt diese Verkettung der Fadenmoleküle nur an wenigen Stellen.

Die dritte Art Polychloropren, das ω -Polymere, unterscheidet sich nach Aussehen und Eigenschaften scharf vom α - wie vom μ -Polymeren. Es ist körnig gebaut und entsteht bei der Polymerisation des Chloroprens in Gegenwart verschiedener Metalle oder des ω -Polymeren selbst, indem es autokatalytisch seine eigene Bildung bewirkt, wie das von Carothers festgestellt und von uns mehrmals bestätigt worden ist. Das ω -Polymere ist nicht plastisch, nicht elastisch, unlöslich in allen bekannten Lösungsmitteln und quillt sogar nur wenig an.

Der Unterschied zwischen den beschriebenen Polymerarten kann verursacht sein entweder durch den Unterschied der Grundmoleküle, die das Polymere bilden oder durch ihre verschiedenenartige Aneinanderkettung.

Deshalb haben wir uns die Aufgabe gestellt, die Hauptglieder des Polymeren und die Art ihrer Aneinanderkettung festzustellen. Hierzu benutzten wir die Methode der Ozonisierung, da sie die aufschlußreichsten Resultate bei der Erforschung ungesättigter hochmolekularer Verbindungen liefert, und auch die Beantwortung der Frage gestattet, auf welche Weise die Grundmoleküle aneinandergekettet sind.

Es sind 3 Arten des Aufbaus des Makromoleküls eines Polychloroprens aus den Grundmolekülen möglich.



Nach (I) sollten Bernsteinsäurehalbaldehyd und Bernsteinsäure entstehen; nach (II) — Bernsteinsäuredialdehyd und Bernsteinsäurechloranhydrid; nach (III) — beträchtliche Mengen von Formaldehyd und eine hochmolekulare Polycarbonsäure.

Da Bernsteinsäure in fast quantitativer Ausbeute erhalten wird, muß von Formel (III) abgesehen werden. Die Abwesenheit des Bernsteinsäuredialdehydes spricht eher für (I) als für (II), obwohl letzteres nicht endgültig festgestellt ist, da Succindialdehyd und Bernsteinsäurechloranhydrid unter den zur Zersetzung des Polychloroprenozonides benutzten Bedingungen (wässriges Medium und HCl-Anwesenheit) sehr unbeständig sind. Wir sind jetzt damit beschäftigt, eine Methode anzuwenden, bei der diese reaktionsfähigen Substanzen unverändert bleiben.

In der vorliegenden Abhandlung beschränken wir uns darauf, das Grundmolekül der einzelnen Polymeren des Chloroprens möglichst quantitativ festzustellen. Fast alle Polymere liefern als Hauptprodukt der Ozonidzersetzung Bernsteinsäure in einer Ausbeute, die je nach der benutzten Arbeitsmethode ungefähr 80—95% beträgt.

Experimenteller Teil

Bestimmung des Grundmoleküls des α -Polychloroprens

Die Ozonisierungsmethode besteht in der Darstellung von Ozoniden, Zersetzung derselben und Untersuchung der Zersetzungsprodukte. Von den zahlreichen Methoden zur Zersetzung der Ozonide mußten wir diejenige wählen, die der theoretischen am nächsten kommende Ausbeute an Zersetzungsprodukten ergibt, und uns daher in die Lage versetze, mit Sicherheit auf das Grundmolekül des untersuchten Produktes zu schließen.

Anfänglich zersetzen wir das Ozonid einfach durch Wasser. Jedoch erhielten wir dabei Bernsteinsäure nur in geringer Ausbeute und 30—40% Harze, mit denen nichts Rechtes anzufangen war. Wir wendeten uns daher Methoden zu, die eine größere Ausbeute lieferten. Wir benutzten folgende, schon früher zur Zersetzung von Ozoniden vorgeschlagene Arbeitsweisen:

1. Die Zersetzung in Anwesenheit einer wäßrigen Suspension von CaCO_3 ¹⁾;
2. durch absoluten etwa 3% HCl enthaltenen Methylalkohol;
3. durch konz. wäßrige Lösung von NaHSO_3 ²⁾;
4. durch wäßrige H_2O_2 -Lösung;
5. durch katalytische Hydrogenisation³⁾.
6. Ozonisierung in Gegenwart von Wasser, um die sofortige Zersetzung des Ozonids herbeizuführen.

Die Bedingungen der Kautschukbereitung, der Ozonisierung und die Methodik der Bereitung der Reaktionsprodukte waren folgende.

Das α -Polymere

Das reine α -Polymere erhielten wir durch Polymerisation des reinen Chloroprens zu 10—20%, eine Bedingung, bei der nur dieses Polymere entsteht, wie wir bei vielen Versuchen feststellen konnten. Das α -Polymere des Chloroprens wird aus der Lösung durch Verdünnung mit — von ungesättigten Verbindungen freiem — Petroläther gefällt, durch wiederholtes Lösen in Chloroform und Ausfällen mit Petroläther gereinigt.

Das μ -Polymere wird erhalten durch vollständige Polymerisation des Chloroprens. Um sicher zu gehen, wurde das Präparat längere Zeit hindurch (fast 2 Monate lang) in einer gut verschlossenen Glasflasche in Gegenwart eines geringen Luftraumes stehen gelassen. Zur Beseitigung von etwa vorhandenen α -Polymeren wurde die Masse fein zerschnitten und im Soxhlet in einer Stickstoffatmosphäre solange mit Chloroform extrahiert, bis die Lösung sich mit Alkohol nicht mehr trübte.

Das reine ω -Polymere erhielten wir durch Impfung des Chloroprens mit einem Stückchen des fertigen ω -Polymeren. Um das ω -Polymere vollständig frei vom μ -Polymeren zu erhalten, wurde die Polymerisation nur zu 10—15% durchgeführt. Zur Beseitigung des α -Polymeren wurde die ω -Verbindung erschöpfend mit frischen Portionen CHCl_3 extrahiert und darauf das Lösungsmittel bis zum konstanten Gewicht

¹⁾ Harries, a. a. O.

²⁾ Briner u. Schnorf, Helv. chim. Acta Nr. 12, S. 179 (1929).

³⁾ Fischer, Ann. Chem. 464, 69 (1928); Ber. 65, 1468 (1932).

abdestilliert. Bei allen diesen Operationen wurde die Luft nach Möglichkeit ausgeschlossen, da das ω -Polymere sonst merklich verharzt.

Das gereinigte α -Polymere wurde, um Zersetzung zu vermeiden, nicht erst getrocknet, sondern direkt in CCl_4 oder CHCl_3 gelöst. Den Gehalt an Kautschuk bestimmten wir durch Verdunsten eines aliquoten Teils der Lösung im Vakuum und Wägen des Rückstandes.

Die Ozonisierung der 15- bis 10-prozent. Lösung geschah mit 3—6-prozent. Ozon bei der Geschwindigkeit von 3—5 ccm in der Sekunde unter Eis-Kochsalz-Kühlung (bei -10° bis -15°).

Wenn das Lösungsmittel Tetrachlorkohlenstoff war, schied sich das Ozonid als weiße gelatinöse Masse ab; in Chloroform blieb es gelöst.

Das Ende der Ozonisierung wurde bei den ersten Versuchen durch die Bromreaktion in Chloroformlösung bestimmt. Jedoch wurde bei späteren Versuchen festgestellt, daß die Bromierungsprobe nicht zuverlässig ist, da die Anlagerung von Brom an die Doppelbindung des Chloroprenpolymeren nicht vollständig ist.

Deshalb wurde später zur Kontrolle eine Probe mit Alkohol versetzt und die Ozonierung fortgesetzt bis dabei keine Trübung mehr eintrat, da die Ozonide in Alkohol löslich sind.

Die Ozonide wurden im Unterschiede von der sonst üblichen Methode von Harries (a. a. O.) bei einer Reihe von Versuchen nicht durch Abdestillieren bis zum konstanten Gewicht ausgeschieden, da sie wenig haltbar sind und während des Abdampfens der Lösungsmittel sogar im Vakuum bei Zimmertemperatur sich unter Ausscheidung von HCl zersetzen.

Bei einzelnen Versuchen wurden nach dem Abdestillieren des Tetrachlorkohlenstoffs geringe Mengen (0,05 g) von Krystallen bemerkt, die nach Waschen mit Äther auf der Tonplatte den Schmp. 116° zeigten; aus heißem Wasser umkristallisiert schmolzen sie bei $180—181^\circ$; Mischschmelzpunkt mit reiner Bernsteinsäure $180—181^\circ$.

Wahrscheinlich stellen die aus dem Reaktionsprodukt ausgeschiedenen Krystalle Bernsteinsäureanhydrid dar. Schmelzpunkt 120° .

Die Wasserzerersetzung der Ozonide

Es wurden 3 Versuche der Ozonidzerersetzung mit Wasser gemacht. Wir erhielten dabei ungefähr 25 % Bernsteinsäure und 30 % Harze berechnet auf das Kohlenstoffskelett.

Die Ozonisierung des Kautschuks wurde in der Tetrachlorkohlenstofflösung unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Gemisch vorgenommen. Es wurden für den Versuch 13,85 g Kautschuk genommen. Das Ozonid wurde durch 9-stündiges Erhitzen mit Wasser zersetzt. Das entstandene Harz wurde abfiltriert, bis zum konstanten Gewicht getrocknet und gewogen. Das Wasser wurde im Vakuum abdestilliert und im Destillat die flüchtigen Säuren durch Titration quantitativ bestimmt.

Die Menge der flüchtigen organischen Säuren wurde aus der Differenz zwischen der Gesamtsäurezahl und der Menge der nach Volhard gefundenen Salzsäure bestimmt. Die flüchtige Säure wurde auf Ameisensäure umgerechnet, die qualitativ durch Sublimat festgestellt war. Die Bernsteinsäure, die bei der Destillation im Rückstand verblieb, wurde bis zum konstanten Gewicht getrocknet und gewogen; Schmp. 180 bis 181 ° C; Mischprobe mit reiner Bernsteinsäure 180—181 ° C. Außerdem enthielt die wäßrige Lösung eine geringe Menge von Aldehyden, die in einigen Fällen mit Dimethon identifiziert wurden.

Nur mit diesem Reagens gelang es, einen Niederschlag vom Schmelzpunkt des nicht umkristallisierten Produktes 186 ° C — Mischproben mit dem aus reinem Formaldehyd und Dimethon erhaltenen Kondensationsprodukte 187,5 ° C — zu erhalten. Kondensationsprodukte mit p-Nitrophenylhydrazin, Semicarbazid-Chlorhydrat und anderen Aldehydreagenzien fielen nicht aus. Deshalb beschränkten wir uns, bei diesem und allen folgenden Versuchen darauf, den Aldehyd mit Hydroxylaminchlorhydrat in Gegenwart von Bromphenolblau zu titrieren und ihn als Formaldehyd zu berechnen.

Das Resultat der Ozonidzerersetzung zweier parallel ausgeführter Versuche ist folgendes (vgl. nächste Seite oben).

Die Summe der Produkte von bekannter Struktur ist also 26,72 und 33,75 % des Kohlenstoffskeletts des der Ozonisierung unterworfenen Kautschuks. Der Gesambetrag aller erhaltenen

	I. Versuch*)	II. Versuch*)
Bernsteinsäure	4,92 g = 26,75%	3,9 g = 24,26%
Flüchtige Säure berechnet als		
Ameisensäure	0,5 g = 1,7 %	0,35 g = 1,04%
CO ₂ durch Alkali gebunden . .	0,5 g = 1,8 %	
CO ₂ während der Zersetzung des		
Ozonids abgeschieden	0,5 g = 1,8 %	
Aldehyde berechnet als Form-		
aldehyd	0,32 g = 1,7 %	0,31 g = 1,42%
	33,75%	26,72%
Harze von unbekannter Zusam-		
mensetzung	4,00 g = 28,88%	5,5 g = 34,22%

*) Die Prozentzahlen beziehen sich auf das Kohlenstoffskelett
des der Ozonisierung unterworfenen Kautschuks.

Produkte war ungefähr 61 und 62,63% auf das Kautschuk-
kohlenstoffskelett berechnet.

Zur Isolierung der Aldehyde und Verhinderung ihrer Verharzung durch die Salzsäure wurde die Ozonidzersetzung in Gegenwart von CaCO₃ vorgenommen. Außerdem wurde versucht, die Aldehyde in stabilere Derivate umzuwandeln, indem die Ozonidzersetzung in Gegenwart von Bisulfit oder Alkohol-HCl, zur Acetalbildung, durchgeführt wurde. Die Versuche in Anwesenheit von CaCO₃ waren nicht erfolgreich, da als einziges Zersetzungprodukt Bernsteinsäure in geringer Ausbeute erhalten wurde. Die Verharzung war auch kaum vermindert. Harze bilden sich gleichfalls in beträchtlichen Mengen bei Zersetzung der Ozonidchloroformlösung mit 3% HCl enthaltendem Methylalkohol. Die Zersetzung verlief bei Raumtemperatur in 3 Tagen. Die Lösung wurde mit geglühtem K₂CO₃ neutralisiert und dann im Vakuum destilliert. Es wurde eine geringe Menge Substanz vom Sdp. 48—55° bei 10 mm isoliert; sie erstarrt im Kältegemisch und ergab die Esterzahl 756; berechnet für den Dimethylester der Bernsteinsäure 768.

Die II. Fraktion vom Sdp.₁₀ 100—140° ist ein Gemisch von Verbindungen, die der geringen Menge wegen nicht näher bestimmt werden konnten. Als Rückstand der Destillation wurde ein leicht bewegliches, durchsichtiges, auch bei 10 mm nicht ohne Zersetzung destillierbares Öl erhalten. Die Zersetzung der Chloroformlösung des Ozonides mit Na-Bisulfatlösung in der Kälte war auch erfolglos, da die Reaktion zu

langsam vor sich ging. Die Zersetzung des Ozonids, ohne Lösungsmittel, mit konz. Na-Bisulfitlösung führte auch nicht zur gewünschten Erhöhung der Ausbeute der Ozonidzersetzungprodukte.

Die Ozonisierung des Kautschuks wurde bei diesem und dem folgenden Versuch in Tetrachlorkohlenstoff vorgenommen, weil dann das Ozonid ausfällt; man braucht dann das Lösungsmittel nicht abzudestillieren, sondern kann es abgießen und vermeidet die Gefahr einer Explosion.

Das Ozonid wurde sodann mit konz. Bisulfitlösung durch 5-tägiges Schütteln zersetzt. Bei einer Probe wurden schon nach 2-stündigem Erwärmen mit Na-Bicarbonat und darauf folgender Ätherextraktion keine Aldehyde gefunden (negative Reaktion mit Fuchsin-schwefliger Säure). Dies wies darauf hin, daß entweder keine Aldehyde anwesend waren oder daß das Ozonid sich nicht zersetzt hatte. Zur Zersetzung wurde das Ozonid daher in derselben Bisulfitlösung 6 Stunden lang auf 50° erwärmt. Die Lösung war dann ganz farblos und am Boden zeigte sich eine geringe Menge hellgelben Öles. Die Lösung wurde mit Na-Bicarbonat behandelt, dabei löste sich das Öl und färbte die Lösung gelb. Zur endgültigen Zersetzung der Bisulfitverbindungen wurde die Lösung 5 Stunden lang erwärmt, wobei sie stark verharzte und sich dunkel färbte. Darauf wurde das Wasser im Vakuum abdestilliert. Das Destillat gab keine Aldehydreaktion. Als einziges faßbares Produkt wurde Bernsteinsäure erhalten.

Die Zersetzung des Ozonids mit H_2O_2 gab bessere Resultate. Der Betrag der erhaltenen Zersetzungprodukte schwankte zwischen 72% und 84% vom Gewicht des Kautschuks. Als Hauptzersetzungprodukt des α -Polymeren-Ozonids wurde Bernsteinsäure erhalten in einer Menge von 70—80% vom Gewicht des Kautschuks.

Die Zersetzung des Ozonids geschah durch konz. Wasserstoffperoxyd unter Erwärmen auf dem Wasserbade während 5 Stunden. Darauf wurde der Überschuß des Wasserstoffperoxyds durch Erhitzen mit Platin-Mohr zersetzt; das geht ziemlich langsam vorstatten.

Hierauf wurde das Wasser im Vakuum abdestilliert. Im Destillat wurden die flüchtigen Säuren bestimmt und auf

Ameisensäure umgerechnet, die qualitativ nachgewiesen worden war. Der Rückstand ergab Bernsteinsäure, die ohne umkristallisiert zu sein den Schmp. 179—181° besaß.

Ergebnisse der Ozonidzersetzung:

Bernsteinsäure	9,5 g	= 82,3 %
Ameisensäure.	0,38 g	= 2,2 %
CO ₂	0,046 g	= 0,3 %

Die Summe macht 84,8% vom Kohlenstoffskelett des zur Ozonisierung genommenen Kautschuks aus.

Bestimmung des Grundmoleküls
des ω -Polymeren-Chloroprens

Das ω -Polymere-Chloropren lieferte im Unterschied zum α -Polymeren ein Ozonid, das mit Wasser ohne jegliche Verharzung zersetzt werden konnte. Daher die guten Ausbeuten von 87—90% Bernsteinsäure.

Das ω -Polymere wurde durch Polymerisation des Chloroprens mittels Impfung erhalten und in üblicher Weise gereinigt.

Die Ozonisation von 13,5 g Substanz geschah durch 3%-iges Ozon unter Eis-Kochsalz-Kühlung mit der Geschwindigkeit von 3 ccm in der Sekunde im Laufe von 122 Stunden. Das ω -Polymere war im Chloroform suspendiert und ging während der Ozonisierung in Lösung. Schließlich schied sich ein weißer Niederschlag aus (0,4 g), der bei 170° unter starker Verharzung schmolz. Wahrscheinlich waren diese Krystalle Bernsteinsäure, die sich durch teilweise Zersetzung des Ozonids gebildet hatte.

Das Chloroform wurde bei einer Wasserbadtemperatur von 20° vom Ozonid im Vakuum abdestilliert. Dabei schäumt es auf, offenbar wegen beginnender Zersetzung.

Das Ozonid wurde mit Wasser unter Erwärmen in 4 Stunden zersetzt, wobei es sich völlig löste. Gibt man Wasser zum gewichtskonstant getrocknetem Ozonid, so tritt eine starke Temperaturerhöhung ein, und das Ozonid geht mit lautem Zischen in Lösung.

Um die Zersetzungprodukte des Ozonids zu isolieren, wurde das Wasser im Vakuum abdestilliert, wobei als Rückstand reine Bernsteinsäure blieb; der Schmelzpunkt des Produktes nach dem Umkristallisieren betrug 180—182°. Die

Bernsteinsäure wurde bis zu konstantem Gewicht getrocknet und ihre Menge durch Titrieren bestimmt. Die Aldehyde wurden quantitativ durch Titration mit Hydroxylamin in Anwesenheit von Bromphenolblau bestimmt. Genauer sind sie nicht identifiziert worden, da es nicht gelang, Niederschläge mit gewöhnlichen Reagenzien zu erhalten. Als Resultat der Zersetzung sind folgende Produkte erhalten worden:

Bernsteinsäure bestimmt durch Titrieren	15,35 g	= 85,25 %
Ameisensäure	0,92 g	= 3,30 %
Formaldehyd	0,25 g	= 1,35 %
		89,90 %

Die Summe der Zersetzungprodukte machte 89,90 % vom Kohlenstoffskelett des Polymeren aus. Es wurde ein Versuch der Zersetzung des Ozonides des ω -Polymeren mit 10-proz. Lösung von H_2O_2 vorgenommen. Die Darstellung des ω -Polymeren und seine Ozonisierung war die gleiche wie in vorigen Versuchen. Ausbeute aus 19 g des Polymeren 25,95 g Ozonid (87,2 % d. Th.). 40 Minuten nach Zusatz des Hydroperoxyds stieg die Temperatur merklich, die Flüssigkeit geriet ins Sieden und das gesamte Ozonid ging in Lösung. Um die Reaktion zu mäßigen, wurden 50 ccm destilliertes Wasser hinzugegossen. Hierbei schieden sich Krystalle aus, welche bei 183—184° schmolzen. Die Aldehydreaktion mit fuchsinschwefliger Säure fiel negativ aus.

Als Resultat wurde erhalten:

Bernsteinsäure . . .	22,4 g	= 87,1 %
Ameisensäure . . .	0,12 g	= 0,3 %
		87,4 %

Die Bestimmung des Grundmoleküls im μ -Polymeren

Das μ -Polymere des Chloroprens gab ebenso wie das ω -Polymere ein Ozonid, das sich im Gegensatz zu dem des α -Polymeren mit Wasser ohne Verharzung mit entsprechend guter Bernsteinsäure-Ausbeute zersetzte.

Das μ -Polymere wurde durch Polymerisation des Chloroprens in einer Stickstoffatmosphäre im Laufe von 2 Monaten erhalten. Es war eine gänzlich durchsichtige Masse, die in kleine Stücke geschnitten nach dem Quellen mit Chloroform im Soxhletapparat extrahiert wurde. Darauf wurde das μ -Poly-

mere im Vakuum bis zum konstanten Gewicht getrocknet und von neuem in Chloroform suspendiert. Die Ozonisierung von 5 g Substanz geschah im Laufe von 45 Stunden bei Eiskühlung mit 3—4 ccm ozonisiertem Sauerstoff in der Sekunde. Als das gesamte Pulver in Lösung gegangen war, wurde das Chloroform vom Ozonid abdestilliert. Die Zersetzung des Ozonids wurde in 5 Stunden durch Erhitzen mit Wasser vollzogen, wobei das Ozonid gänzlich in Lösung ging. Die Isolierung der Zersetzungprodukte des Ozonids geschah durch Abdestillieren des Wassers, wobei gelbliche Bernsteinsäure vom Schmelzpunkt 179—181° hinterblieb. Die Aldehyde wurden durch Hydroxylamintitration mit Bromphenolblau als Indicator bestimmt. Als Resultat der Zersetzung sind folgende Produkte erhalten worden:

Bernsteinsäure . . .	<u>4,81 g = 72,15 %</u>
Ameisensäure . . .	<u>0,37 g = 3,5 %</u>
Formaldehyd . . .	<u>0,24 g = 3,5 %</u>
<u>zusammen 79,15 %</u>	

vom Kohlenstoffskelett des zur Ozonisierung genommenen μ -Polymeren.

Ein ganz ähnliches Ergebnis hatte ein Versuch, das μ -Polymeren (58,5 g) in Gegenwart von Wasser zu ozonisieren, so daß die Zersetzung des Ozonids noch während der Ozonisierung stattfand.

Die Bernsteinsäure hatte den Schmp. 181—183° C. Im Wasserdestillat wurden noch 5,75 g Ameisensäure bestimmt. Die Reaktionen auf Aldehyde fielen negativ aus.

Insgesamt wurde als Ergebnis erhalten:

Bernsteinsäure . . .	<u>58,19 g = 81,57 %</u>
Ameisensäure . . .	<u>5,75 g = 5,2 %</u>
<u>86,77 %</u>	

auf das Kohlenstoffskelett des Kautschuks berechnet.

Durch diese Untersuchungen ist festgestellt worden, daß das Grundmolekül der drei Hauptarten Polychloropren, nämlich des α -, μ - und ω -Polymeren aus Ketten von vier Kohlenstoffatomen besteht, da als Hauptprodukt der Ozonidzersetzung aller Polymeren Bernsteinsäure erhalten wird. Die Frage über die Aldehyde und deren Natur, ebenso wie die Frage der Ozonidzerspaltung mit einer Methode, bei der die Aldehyde in größerer Menge erhalten werden, wird in einer späteren Mitteilung behandelt werden.

Außer durch Ozon versuchten wir das α -Polymere des Chloroprens mit Salpetersäure zu oxydieren. Der Kautschuk wurde mit konz. Salpetersäure ($d = 1,4$) auf dem siedenden Wasserbade bis zur vollständigen Zersetzung des Kautschuks behandelt. Als Ergebnis dieser Behandlung wurden folgende Produkte erhalten:

1. Bernsteinsäure, Schmp. 181—182°. Mischprobe 182° bis 184°.
2. Oxalsäure, Schmp. 103°. Mischprobe 101—103°.
3. Eine gelbe amorphe Substanz, deren Alkalilösung braun gefärbt ist.
4. Dickflüssige Öle, die nicht genauer untersucht wurden.

Der Kontrollversuch zeigte, daß Bernsteinsäure bei der Oxydation mit Salpetersäure Oxalsäure liefert. Es ist bemerkenswert, daß auch Harries bei der Oxydation des natürlichen Kautschuks mit Salpetersäure Produkte analoger Zusammensetzung erhielt.

Diese Oxydationsresultate bestätigen also diejenigen der Ozonisierung.

Zusammenfassung

1. Es ist die Ozonisierung des α - μ - ω -Polymeren des Chloroprens und ihre Zersetzung mit H_2O , H_2O_2 , $NaHSO_3$ und die Ozonisierung in Anwesenheit von Wasser studiert worden.
2. Es wurde festgestellt, daß die optimalen Zersetzergebnisse des α -Polymeren mit H_2O_2 erreicht werden.
3. Beim μ -Polymeren wird das beste Ergebnis durch Ozonisierung in Gegenwart von Wasser erhalten.
4. Als Hauptprodukt der Ozonisierung entsteht Bernsteinäure, wodurch das Grundmolekül des Polychloroprens festgestellt ist.
5. Bei der Oxydation des α -Polychloroprens mit Salpetersäure wurden Bernsteinsäure und Oxalsäure als Produkte festgestellt.
6. Es wurde ein Schema der Polychloroprenstruktur entwickelt.

Die Zerlegung der Ozonide der Polychloroprene durch Hydrierung werden wir in einem demnächst erscheinenden Aufsatz behandeln.