

Die Synthese des Kautschuks.

Von

Dr. R. Ditmar.

(Vortrag, gehalten am 28. Oktober 1911.)

Seit Menschen auf der Erde wohnen, ist das Bedürfnis für federnde, elastische Massen vorhanden. In früheren Zeiten benützte man gewisse elastische Holzsorten dazu, dieses Bedürfnis zu decken, später nahm man Stahlfedern. Erst der jüngsten Zeit war es aufgespart, ganz ausnehmend elastische Körper, wie den Kautschuk, zu finden. 1536 findet sich die erste nachweisbare Erwähnung des Kautschuks bei Gonzalo Fernandés d'Oviédo y Valdas in: *Histoire général des Indes*, Madrid 1536, Bd. V, Kap. II, S. 165, wo über das Batospiel der Indier mit Kautschukbällen berichtet wird. Neben Kautschuk haben wir noch in der Guttapercha, Balata, in der Gelatine, im Galalith, in Ölderivaten (Faktisse) und in vielen Kolloiden recht elastische Körper. Der König aller elastischen Körper ist und bleibt aber der Kautschuk.

Es ist klar, daß sich daher die Chemiker mit besonderem Interesse der Synthese des Kautschuks zuwenden. Der Laie prophezeite dem Synthetiker Millionen, dem es gelingt Kautschuk zu synthetisieren. Der Wurf ist bereits von mehreren Seiten gelungen, aber von Millionen ist bisher keine Rede gewesen. Wir sind heute bloß so weit, daß das Problem der Kautschuksynthese wissenschaftlich gelöst ist, von der Wissenschaft zur Praxis sind noch weite Wege.

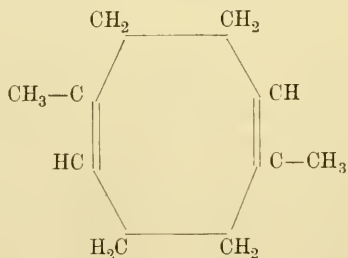
Begriff und Konstitutionsformel des Kautschuks.

Zwischen „Handelskautschuk oder Rohkautschuk“ und „chemisch reinem Kautschuk“ besteht ein wesentlicher Unterschied. Handelskautschuk ist ein Gemisch von chemisch reinem Kautschuk, dem eigentlichen Kautschukkohlenwasserstoff, $C_{10}H_{16}$,

mit den Verunreinigungen aus der Kautschukmilch, aus welcher der Rohkautschuk durch Koalescenz gewonnen wird. Bei dieser Gewinnungsmethode reißt der sich ausscheidende Kautschuk alle Bestandteile der Milch mit. Deshalb enthält Handelskautschuk außer Reinkautschuk noch Kautschukharz, Pflanzeneiweiß, Zuckerarten, erdige Bestandteile, Farbstoffe, Wasser und dergleichen mehr eingeschlossen.¹ Die für die Fabrikation wertvollen Eigenschaften des Rohkautschuks, wie Elastizität, Wasserunlöslichkeit, Vulkanisationsfähigkeit etc., haben ihren Träger lediglich im „Reinkautschuk“, also im sogenannten „Kautschukgrundkohlenwasserstoff“. Auf diesen allein kommt es an, die synthetische Chemie hat sich also allein mit der Frage zu beschäftigen: „Wie läßt sich der Kautschukkohlenwasserstoff, $C_{10}H_{16}$, aus einem anderen billig herzustellenden chemischen Kunstprodukt mit Umgehung der Kautschukpflanzen gewinnen“. Die Kautschuksynthese bedeutet also ähnlich wie die Indigo- und Kampfer-Synthese eine Befreiung des Gummifabrikanten von den wild wachsenden Gummipflanzen und den Plantagenbäumen.

Ohne die Konstitutionsformel des Kautschuks zu kennen, wären die verschiedenen synthetischen Versuche unverständlich. Ich muß deshalb zunächst die konstitutionsaufklärenden Arbeiten von Professor Harries in Kiel erörtern.

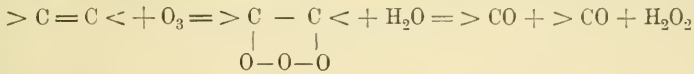
Der Kautschuk ist ein 1·5 Dimethyleyclooctadiën:



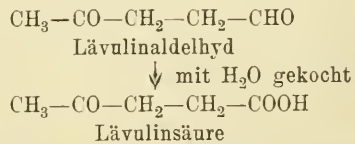
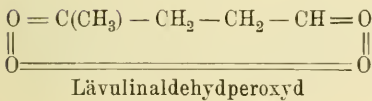
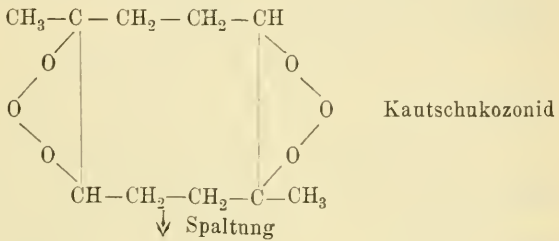
Den Beweis dafür erbrachte Harries durch seinen klassischen Abbau des Kautschuks zur Lävulinsäure über das Ozonid:

¹ Die Analyse des Kautschuks, der Guttapercha, Balata und ihrer Zusätze. Dr. R. Ditmar, Verlag A. Hartleben, Wien. — Kautschuk von R. Ditmar. Chemische Technologie der Neuzeit, III. Bd., S. 630 ff. Herausgegeben von Dr. O. Dammer, Verlag Enke in Stuttgart. — Der Kautschuk und seine Prüfung von Hinrichsen und Memmler, Leipzig, Verlag S. Hirzel.

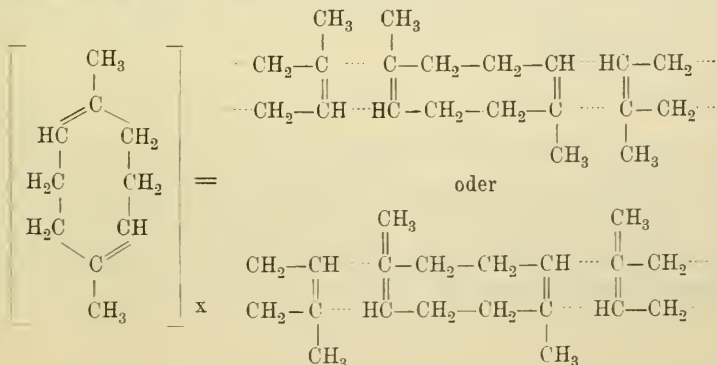
Ausgehend von der Beobachtung, daß ungesättigte Verbindungen durch Ozon auf jede Doppelbindung das Molekül des Ozons anlagern unter Bildung explosibler Ozonide, welche beim Erwärmen mit Wasser in Aldehyde, beziehungsweise Ketone und Wasserstoffsperoxyd zerfallen:



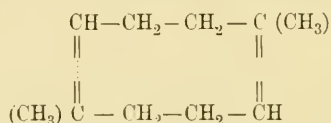
stellte Harries durch Behandlung einer Kautschukchloroformlösung mit Ozon das Kautschukozonid dar, dem die Formel $(C_{10}H_{16}O_6)_2$ oder $(C_{10}H_{16}O_6)_3$ zukommt:



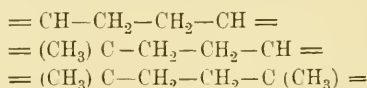
Nach diesem Abbaue hält Harries den Kautschuk für ein 1·5 Dimethylcyclooctadien und nimmt an, daß durch Polymerisation dieser Verbindung unter gegenseitiger Absättigung der Partialvalenzen nach J. Thiele der Kautschuk zustande kommt:



In allerjüngster Zeit scheint Harries nicht mehr die Acht-Ringformel allein für den Kautschuk als gültig anzunehmen.¹ Sollte die Ringzahl noch nicht richtig bekannt sein, dann könnte man nach Harries folgende Formeln anwenden, die ausdrücken sollen, daß im Kautschukmolekül ein Kohlenstoffring enthalten ist:



In diesen bedeuten die punktierten Linien eine Anzahl dazwischengeschobener Gruppen:



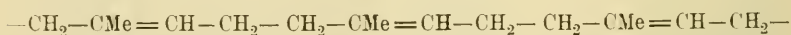
Ob außerdem noch eine Polymerisation dieser Ringe stattfindet oder nicht, das kann dahingestellt bleiben.

Pickles² erkennt den Harries'schen Abbau an, gibt aber dem Kautschuk keine Ringformel, sondern eine Kettenformel: $(= \text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH} =)$ x. Die Erwägungen, welche ihn zu dieser Anschauung führen, können hier nicht erörtert werden. Nach Pickles muß mit der Polymerisation des Isoprens ein Wiedereintreten der doppelten Bindung verbunden sein.



da sonst keinesfalls die Bildung von Lävulinlaldehyd möglich wäre.

Wenn Substanzen, welche Äthylen-Bindungen enthalten, chemische Verbindungen eingehen, so tritt in vielen Fällen doppelte Bindung auf. Man nimmt an, daß diese ungesättigten C_5H_8 -Kerne sich zu langen Ketten, welche folgende Struktur haben, vereinigen:



Die Anzahl der C_5H_8 -Komplexe kann in den verschiedenen Arten von Kautschuk verschieden sein und sind die Unterschiede

¹ „Über Kohlenwasserstoffe der Butadienreihe und über einige aus ihnen darstellbare künstliche Kautschukarten“. *Annalen der Chemie*, Bd. 383, H. 2 und 3 (1911) S. 157–228.

² *India Rubber Journ.* 1910, S. 374–375.

in den Eigenschaften der verschiedenen Kautschuke von der größeren oder geringeren Anzahl der in ihnen enthaltenen Komplexe abhängig. Die Resultate der Oxydation erfordern, daß die beiden Enden der Kette vereinigt werden, was natürlich zur Bildung eines Ringes führt. Es wird jedoch angenommen, daß in jedem Kautschukmolekül nur ein solcher Ring vorkommt. Kautschuk enthält jedoch mindestens acht solcher C_5H_8 -Komplexe. Harries hält die Auffassung von Pickles, wonach der Kautschuk eine Kettenformel und keine Ringformel besitzt, nicht für zutreffend. Es ist schwer, sich ein Molekül mit einem einzigen Ring von 40 Kohlenstoffatomen vorzustellen. Ebenso schwierig kann man sich daraus Polymerisation und Depolymerisation erklären. Warum sollen bei der Vulkanisation¹ einzelne Bindungen und Glieder leichter Schwefelreaktion eingehen als die anderen? Weber zeigte nämlich, daß schon 2—2,5 % Schwefel zur vollständigen Vulkanisation genügen.

Lebedew² kommt zu den gleichen Schlüssen über die Konstitution des Kautschuks wie Harries.

Neuerdings stellte auch Barrows³ konstitutionsaufklärende Überlegungen an. Er entscheidet nicht die Frage, ob der Kautschuk einen Ring oder eine Kette vorstellt, sondern beschäftigt sich bloß mit der Art, nach welcher die Ringe oder die Ketten miteinander verbunden sind, wenn man von der merkwürdigen Art der Thiele'schen Bindungen absieht. Seine Überlegungen führen ihn zur Aufstellung einer Spiralformel, welche ich nun erörtern will.

Wechsler⁴ bespricht die Reaktionen von Körpern, welche in ihrem Molekül die Gruppe $-C=C-C=C-$ enthalten. Wechsler schlägt vor, man möge die Kohlenstoffatome bezüglich ihrer gegenseitigen Stellung im Raume näher bezeichnen, so wie I zeigt; falls die doppelten Bindungen sich gegenseitig anziehen, kommen wir zu II; bei dieser Auffassung

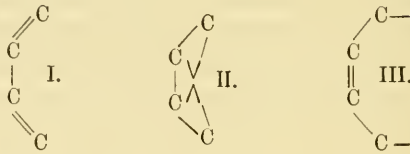
¹ Dr. C. O. Weber, „The Chemistry of India Rubber.“ Verl. Charles Griffin & Co. Ltd., London (1902).

² India Rubber Journal, Mai 16 (1911) und Journ. russ. phys. chem. Ges. 42.999 (1910).

³ „Synthetischer Kautschuk“. The Armour Engineer. Mai 1911 und Gummiztg., 25. Jahrg., Nr. 43, S. 1643—1646, und Nr. 44, S. 1688—1690 (1911).

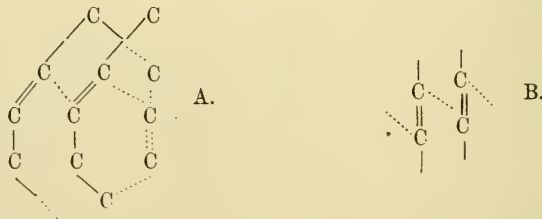
⁴ Chem. News, Vol. 100 (1910), p. 379.

sind die entstehenden Atome mehr angreifbar wie die mittelstehenden.



Von der von Wechsler vorgeschlagenen Formel II ist nur ein kleiner Schritt zu III.

Wenn man obigen Vorschlag für die von Pickles vorgeschlagene lange Kette anwendet und die Kohlenstoffatome mehr nach ihrer relativen Stellung im Raume schreiben wollte, dann könnte man nicht mehr einen einzigen Ring von mindestens 40 Kohlenstoffatomen erwarten; man würde dann auf einen Ring schließen, bei dem sich ungefähr jedes sechste Kohlenstoffatom selbst zurückhalten würde. Denn falls sich die doppelten Bindungen, welche regelmäßig beim vierten und achten Kohlenstoffatom wiederkehren, gegenseitig anziehen und fähig sind, sich gegenseitig zu sättigen, so darf man erwarten, daß sich dieselben zu einem Molekül vereinigen, welches eine einer Schnecke oder Spiralfeder ähnliche Gestalt hat; die anstoßenden doppelten Bindungen sind so vereinigt und gegenseitig gesättigt. Nachfolgendes Schema gibt ein solches Molekül in A. und zwei solche vereinigte doppelte Bindungen in B.



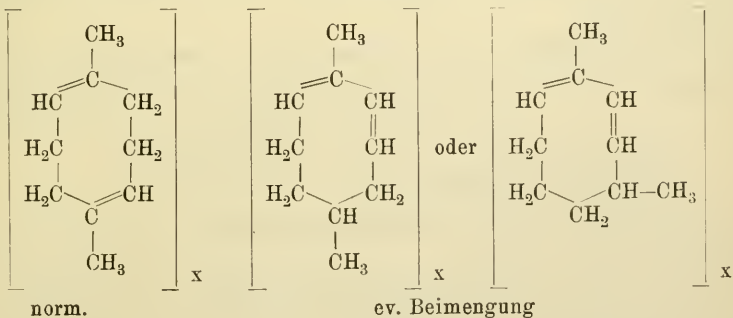
Ein solches spiral- oder schneckenförmiges Molekül würde in engen Beziehungen zum Cyclooctadiénring stehen. Die abwechselnden doppelten Bindungen befinden sich praktisch in denselben Stellungen, gleichgiltig, ob man eine Spirale A. oder eine Reihe von Cyclooctadiénringen B. annimmt.

Die Ansichten über die Konstitution des Naturkautschuks sind also heute noch recht geteilt. Es liegen drei Auffassungen vor:

Die Acht-Ringformel von Professor Harries,
die Kettenformel von Pickles und
die Spiralformel von Barrows.

Alles bisher Gesagte bezieht sich auf die Konstitution des natürlichen Kautschuks, und zwar hauptsächlich auf den Parakautschuk. Die neueren Arbeiten von Harries¹ hingegen führten zu Ergebnissen, die darauf hindeuten, daß neben dem Naturkautschuk auch noch andere Kautschuke existieren, denen eine andere Konstitutionsformel zukommt. Diese Entdeckung hat viel Ähnlichkeit mit den synthetischen Zuckern von Emil Fischer. Nachdem Fischer die Konstitution der in der Natur vorkommenden Zucker aufgeklärt hatte, konnte er eine Reihe von Zuckern synthetisieren, welche in der Natur nicht vorkommen. Ähnlich verhält es sich bei den Harries'schen Kautschuken. Als Harries versuchte, den Naturkautschuk durch Autopolymerisationsverfahren zu synthetisieren, erhielt er neben dem Naturprodukt noch kleine Mengen eines anderen Kautschuks, welcher andere Zerlegungsprodukte des Ozonides ergab.

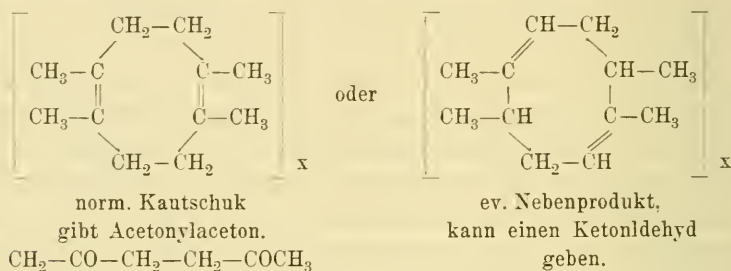
Daraus schloß Harries auf das Vorhandensein eines isomeren Kautschuks, welcher die Doppelbindungen in einer anderen Stellung als der normalen besitzt.



Harries synthetisierte auch Kautschuk aus Dimethylbutadien

¹ „Über Kohlenwasserstoffe der Butadienreihe und über einige aus ihnen darstellbare künstliche Kautschukarten.“ Annalen der Chemie (1911), S. 157—227.

und nannte denselben Dimethylbutadien-Kautschuk. Diesem kommt wiederum eine andere Konstitution zu. Die Bildung von Isomeren ist beim Dimethylbutadien-Kautschuk deutlich nachzuweisen, indem man zwei Ozonide erhält, welche bei der Spaltung neben Acetylaceton andere stark reduzierende Produkte geben.



Neben diesen Kautschuken gelang es Harries aber auch noch Kautschuke herzustellen, welche er „Natriumkautschuke“ nennt im Gegensatz zu den früher erwähnten Kautschuken, denen er den Namen „Normal“-Kautschuke gibt. Polymerisiert man nämlich Butadien, Isopren oder Dimethylbutadien mit Natriumdraht im geschlossenen Gefäße, so erhält man ebenfalls Kautschukarten, welche aber nicht identisch sind mit den bisher besprochenen. Sie addieren viel schwerer Ozon und geben Spaltungsprodukte, deren Natur noch nicht aufgeklärt ist.

Wir müssen also im allgemeinen folgendes Schema festhalten:

Normale Kautschuke:

Isoprenkautschuk ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$) (Naturkautschuk);

Butadienkautschuk (C_8H_{12});

Dimethylbutadienkautschuk ($\text{C}_{12}\text{H}_{20}$).

Natriumkautschuke:

Natriumisoprenkautschuk;

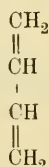
Natriumbutadienkautschuk;

Natriumdimethylbutadienkautschuk.

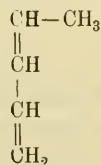
Trotz der noch unaufgeklärten Konstitution des Kautschuks wurde die Synthese dieses Kohlenwasserstoffes von den ver-

aber derart unbestimmt, daß es nicht möglich war, ohne weiteres die zur Synthese des Kautschuks erforderlichen Versuchsbedingungen aufzufinden. So hat Harries daher zunächst die Behauptungen von Klages, daß die Umwandlung des Isoprens in Kautschuk nicht möglich sei, bestätigt. Später entwickelte Harries eine Synthese des Kautschuks aus Isopren, welche sich nur in der Ausführungsform von der längst bekannten Kautschuksynthese von Tilden unterscheidet. Nachdem bereits Fritz Hofmann von den Elberfelder Farbenfabriken am 11. September 1909 ein Patent zur Herstellung von synthetischen Kautschuk angemeldet hatte, verfolgte Harries die künstliche Bereitung des Kautschuks aus Isopren weiter und legte seine Versuche in einer Patentanmeldung beim Deutschen Reichspatentamt nieder. Er erhitzt Isopren mit Eisessig im geschlossenen Rohre und erhält bei etwas über 100° C. ein Produkt, welches in jeder Beziehung Kautschuk ist. Isopren ist aber nicht der einzige Kohlenwasserstoff, welcher sich zu Kautschuk polymerisieren läßt.

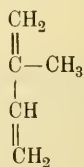
Wir müssen nach den neueren Patentanmeldungen und den Arbeiten von Harries die Kautschuksynthese heute viel allgemeiner auffassen. Bisher gelang es wissenschaftlich einwandfrei Kautschuk aus Erythren, Isopren, Piperylen und Diisopropenyl darzustellen. Vergleichen wir die Strukturformeln dieser Körper:



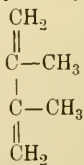
Erythren,
Divinyl oder
1:3-Butadien



Piperylen,
1-Methyldivinyl oder
1-Methyl-1:3-Butadien

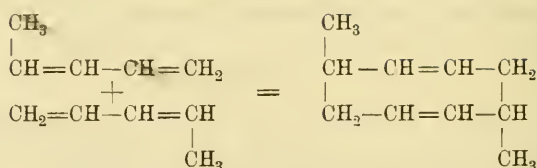


Isopren,
2-Methyldivinyl oder
2-Methyldivinyl-1:3-Butadien



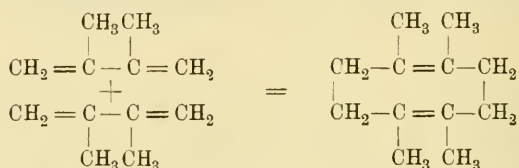
Diisopropenyl,
2:3-Dimethyldivinyl oder
2:3-Dimethyl-1.3-Butadien

Der Piperlylenkautschuk:



Tilden (Ann. d. Chem. 319, 1901, p. 227).

Der Diisopropenylkautschuk:



Brit. Patent 14.281 (1910), franz. Patent 417.768, bad. Anilin- und Sodafabrik.

Der Isoprenkautschuk ist der bisher in der Natur bekannte Kautschuk. Die anderen hier erwähnten Kautschuke sind die sogenannten Homologen-Kautschuke, die man bisher in der Natur nicht gefunden hat.

Neben diesen „normalen Kautschuken“ hat Harries noch „anormale Kautschuke“, sogenannte „Natriumkautschuke“, synthetisiert. Nachdem über die Konstitution dieser Natriumkautschuke noch nichts bekannt ist, will ich nur kurz die Entstehungsweise derselben beschreiben, wie sie Harries speziell beim Natriumbutadienkautschuk angibt; er sagt: „Als 9 g reines Butadien mit etwa 0.5 g Natriumdraht im Rohre eingeschlossen und auf etwa 35—40° im Wasserbad drei Stunden erwärmt wurden, hatte sich der flüssige Inhalt um das Natrium in Form einer braunen, dicken, gelatinösen Masse verdichtet. Druck war beim Öffnen der Röhre nicht zu konstatieren. Als man die braune Masse zur Entfernung des unangegriffenen Natriums mit verdünntem Alkohol wusch, wurde sie hellgelb und bot sich nun als ein vortrefflicher, in dünnen Lagen durchsichtiger Kautschuk dar. Die Ausbeute betrug reichlich 8 g, war also fast quantitativ.“

Ebenso wurde der „Natriumisoprenkautschuk“ und der „Natriumdimethylbutadienkautschuk“ hergestellt. Diese Pro-

dukte stellen zum größten Teile sehr zähe und nervige Kautschuke dar, welche sich kalt und heiß vulkanisieren lassen und große Reißfestigkeit und Elastizität besitzen. Bei der Oxydation verhalten sie sich ganz anders als die „Normal-Kautschuke“.

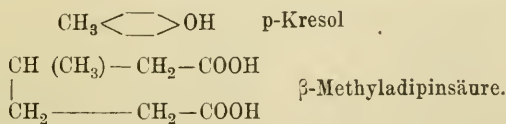
Damit ist die eigentliche Kautschuksynthese erledigt. Nun müssen wir uns mit der Darstellung des Ausgangsmateriales für die Synthese des Kautschuks beschäftigen.

Darstellung der Ausgangsprodukte für die Kautschuksynthese.

Dieses Kapitel soll eigentlich nicht mehr in dem heutigen Vortrage behandelt werden. Wegen der Wichtigkeit desselben aber möchte ich bloß noch darüber eine ganz kurze Skizze entwerfen.

Um die wissenschaftlichen Errungenschaften in die Praxis umzusetzen, handelt es sich heute also nur mehr um die billige Erzeugung von Isopren, Erythren, Piperylen und Dimethylbutadien. Am meisten interessiert uns natürlich das Isopren, da es den „Naturkautschuk“ gibt. Nur die Herstellungsweise des Isoprens kann für die praktische Synthese des Kautschuks-Bedeutung gewinnen, die von Ausgangsmaterialien ausgeht, welche äußerst wohlfeil und in hinreichender Menge jederzeit vorhanden sind. Als Rohstoffe kommen daher in Betracht: Steinkohlenteer, Stärke, Terpentinöl, Acetylen und Petroleum.

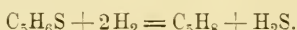
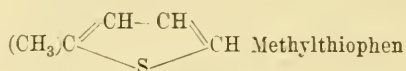
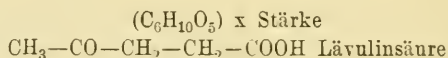
Dr. Fritz Hofmann von den Elberfelder Farbenfabriken benützt Steinkohlenteer als Ausgangsprodukt. Das von ihm ausgearbeitete Verfahren ist durch die Patentliteratur¹ im Jahre 1910 allmählich bekannt geworden. Er geht vom p-Kresol aus, reduziert dies nach Sabatier und oxydiert das Reduktionsprodukt zur β -Methyladipinsäure. Das Diamid derselben geht mit unterchloriger Säure in das β -Methyltetramethylendiamin und letzteres bei der erschöpfenden Methylierung in sehr reines Isopren über.



Die Stärke als Ausgangsmaterial für die Herstellung von

¹ D. Patentanm. 28.390. IV, 39.

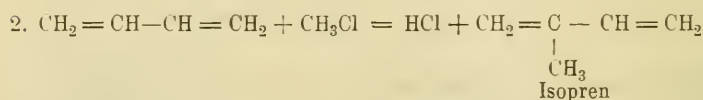
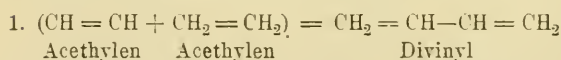
Isopren wurde von Dr. Heinemann bearbeitet. Er stellt aus Stärke Lävulinsäure her, verwandelt die Lävulinsäure mit Phosphortrisulfid zu Methylthiophen und reduziert das Methylthiophen zu Isopren.



Harries geht vom Alkohol aus, verwandelt diesen in Essigsäure, diese in Aceton, weiter in tertiären Amylalkohol und dann in Trimethyläthylen. Letzteres verwandelt er nach Ipatiew in Isopren.

Weniger glücklich halte ich die Idee, Terpentinöl als Ausgangsmaterial zu benützen. Dieses geht allerdings mit Hilfe der sogenannten „Isoprenlampe“ nach Gottlob glatt in Isopren über, allein das im Handel befindliche Terpentinöl würde nicht genügen, um nur einigermaßen den Kautschukverbrauch der Welt decken zu können. Die Steigerung des Terpentinölpreises würde sehr bald vernichtend auf andere Industrien wirken.

Die Darstellung des Isoprens aus Acetylen wurde ebenfalls von Dr. Heinemann bearbeitet. Beim Erhitzen von Acetylen und Äthylen in einem auf Dunkelrotglut erhitzten Rohr entsteht Divinyl. Das Divinyl wird durch irgend einen bekannten Prozeß in Methyldivinyl oder Isopren verwandelt, z. B. durch Einwirkung von Methylchlorid oder durch gemeinsames Erhitzen aller drei Gase im Rohre. Durch Chlorwasserstoffsäure wird das Isopren zu Kautschuk kondensiert. Der erwähnte Vorgang vollzieht sich nach folgenden Gleichungen:



3. Kautschuk.

Die katalytische Oxydation der Isopentanfraktion aus Petroleum scheint von mehreren Seiten aufgenommen worden zu sein, doch ist darüber noch nicht viel bekannt.

Ich glaube, man kann mit den Forschungsergebnissen der letzten Jahre auf diesem Gebiete sehr zufrieden sein. Wir können heute Kautschuk aus Terpentinöl, aus Steinkohlenteer, aus Stärke, aus Alkohol, aus Acetylen und aus Petroleum darstellen. „Was wollen wir, was will die Welt nun mehr? Denn das Geheimnis liegt am Tage“ sagt Wagner im Faust. In Paris hat sich bereits eine Millionengesellschaft gebildet, welche diese wissenschaftlichen Ergebnisse verwerten will.

Ich schließe mit den Worten Mephistos:

„Wie überraschend mich die junge Schöpfung freut!

Man säe nur, man erntet mit der Zeit.“

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Mitteilungen des naturwissenschaftlichen Vereins für Steiermark](#)

Jahr/Year: 1912

Band/Volume: [48](#)

Autor(en)/Author(s): Ditmar R.

Artikel/Article: [Die Synthese des Kautschuks. 435-449](#)