

Die Entwicklung der Industrie der Acetylenpolymeren

Von Dr. LUIGI PIATTI, Winterthur

Father J. A. NIEUWLAND, der aus Belgien stammende amerikanische Chemiker, hätte in diesem Jahr — er starb 1936 — seinen siebzigsten Geburtstag begangen. In den Vereinigten Staaten wurde aus diesem Grunde verschiedentlich seiner Arbeiten gedacht¹, die — außer dem Kriegsprodukt im ersten Weltkrieg, dem Isopren-Kautschuk² — zu der ersten industriellen Fabrikation von synthetischem Kautschuk führten. Denn dieses Produkt, das Chloropren, kam mehrere Jahre vor Buna, Thiokol und den anderen bekannten Erzeugnissen der Industrie des synthetischen Kautschuks auf den Markt. In der europäischen Fachliteratur fanden jedoch die Arbeiten NIEUWLANDS nur nebensächliche Erwähnung³.

NIEUWLAND stellte im Jahre 1906 fest⁴, daß beim Durchleiten von Acetylen durch eine wässrige Lösung von Chlorverbindungen des Kupfers und von Alkalichloriden eine Reaktion auftritt. Diese Reaktion war aber nicht heftig; es bildete sich auch kein festes oder flüssiges Reaktionsprodukt. Es trat aber ein Geruch auf, der völlig neuartig war und zu der Annahme führte, daß auf diesem Wege ein neues Gas entstehe.

Vierzehn Jahre vergingen, während welchen NIEUWLAND mit vielfachen Unterbrechungen an dieser neuen Reaktion arbeitete. Endlich, im Jahre 1920, fand er, daß sich beim Durchleiten von Acetylen durch eine salzsaure wäßrige Lösung von Kupfer(I)-chlorid und Ammonchlorid ein Öl bildet. Im Jahre 1921 zeigte sich dann, daß dieses Öl Divinylacetylen, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$, ist.

Dieses Divinylacetylen polymerisiert bei längerem Stehen, insbesondere, wenn es unter Ausschluß von Sauerstoff erhitzt wird. NIEUWLAND versuchte daher vorerst, diese Verbindung in ein kautschukähnliches Erzeugnis umzuwandeln. Er behandelte sie dazu mit Schwefelkohlenstoff und erhielt dabei ein elastisches Produkt, das wohl in mancher Beziehung kautschukähnliche Eigenschaften aufwies, das aber für eine praktische Verwendung zu plastisch war und über-

dies nach einiger Zeit seine Elastizität vollständig verlor.

Gelegentlich eines Vortrages, den NIEUWLAND im Jahre 1925 in Rochester (N.Y., USA) hielt, wurde die *E. I. Du Pont de Nemours & Comp., Inc.*, Wilmington (Del., USA), auf die bisherigen bei den Versuchen erhaltenen Ergebnisse aufmerksam. Es wurde nun in der Folgezeit die Weiterarbeit an diesen neuen Acetylenpolymeren von Chemikern der genannten Firma aufgenommen.

In dieser Zeit wurde nämlich das «STEVENSON Restriction Scheme» angewendet, das die Welterzeugung von Naturkautschuk beschränkte und damit seine Preise beträchtlich erhöhte. Die Welterzeugung von Naturkautschuk betrug im Jahre 1924 rund eine Million Tonnen jährlich und nach der «Restriction» etwa 17 % weniger⁵. Der Kautschukpreis stieg dadurch so, daß er die wirtschaftliche Erzeugung von Kunstkautschuk möglich erscheinen ließ. Diese Tatsache ermutigte die Firma *Du Pont*, die Arbeiten NIEUWLANDS in großzügigem Maßstabe fortzusetzen⁶.

Dabei wurde zunächst festgestellt, daß bei der Einwirkung einer salzsauren wäßrigen Lösung von Kupfer(I)-chlorid und Ammonchlorid auf Acetylen neben Divinylacetylen auch Monovinylacetylen, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}=\text{CH}$, entsteht. Es wurde ferner gefunden, daß dieses Monovinylacetylen bei der Behandlung mit einer ähnlichen Lösung, wie sie zum Polymerisieren von Acetylen verwendet wird, Chlorwasserstoff anlagert und dabei $\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}=\text{CH}_2$ das Chlor-2-butadien-1,3, bildet, das den Namen Chloropren erhielt. Dieses Chloropren hat die Fähigkeit zu polymerisieren und bildet dabei ein kautschukähnliches Produkt, das aber dem Naturkautschuk in vieler Beziehung überlegen ist.

Mit diesen Ergebnissen der Forschungsarbeiten war der Weg zu einer neuen Industrie freigeworden.

Im allgemeinen vergehen fünf Jahre, bis eine im Laboratorium ausgearbeitete Arbeitsweise zu einem großtechnischen Verfahren entwickelt wird; so kam auch im Jahre 1931 die erwähnte Firma mit dem Polychloropren, dem Dupren, auf den Markt. In der UdSSR wurde dann auf gleicher Basis ein Ver-

¹ Chem. Eng. News 26, 242 (1948).

² Vgl. F. HOFMANN, DRP 250 690 (12. 8. 09).

³ R. HOUWINK, Chemie und Technologie der Kunststoffe, Leipzig 1939; Zur Entwicklung der Chemie der Hochpolymeren, Berlin 1937.

⁴ Amer. J. Sci. 153, 262 (1935).

⁵ J. Amer. Chem. Soc. 55, 277 (1936); Chem. & Ind. 1936, 161.

⁶ H. BARRON, Chem. Age 37, 227 (1937).

fahren entwickelt und auf diese Weise Sowprene erzeugt⁷. Die *Imperial Chemical Industries Ltd.*, London, brachte ein gleiches Erzeugnis unter dem Namen Neopren auf den Markt.

Monovinylacetylen wurde bereits im Jahre 1913 von WILLSTÄTTER und WIRTH⁸ laboratoriumsmäßig dargestellt, wobei sie Tetramethyldiaminobuten durch Einwirkung von Dimethylamin in Benzol auf das Dibromid des Butadiens gewannen und diese Ammoniumbase durch Destillation im Vakuum zersetzten. Eine industrielle Synthese war natürlich danach nicht möglich.

Monovinylacetylen — oder einfach Vinylacetylen genannt — ist unterhalb des bei 5,5° C (760 mm) liegenden Siedepunktes eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit mit der Dichte $D_4 = 0,701$ ^{8, 9}, die eine heftig explosive Silberverbindung bildet und die die Eigenschaft hat, insbesondere in Gegenwart von Katalysatoren, zu polymerisieren und dabei trocknende Öle und Harze zu bilden. Bezüglich der übrigen Eigenschaften dieser Verbindung sei auf die zitierten Arbeiten verwiesen^{9, 10, 11}.

Die erste Beschreibung der Arbeitsweise zur technischen Darstellung von Acetylenpolymeren stammt von J. A. NIEUWLAND, W. S. CALCOTT, F. B. DOWNING und A. S. CARTER⁹, wobei es sich zunächst um ein diskontinuierliches Verfahren handelte. Durch Einleiten von Acetylen in eine wäßrige Lösung von Kupfer(I)-chlorid und Ammonchlorid erreicht man ein allmähliches Polymerisieren, zuerst zu Monovinylacetylen, das sich dann mit Acetylen zum Divinylacetylen oder mit einem zweiten Molekül Vinylacetylen zu Vinylbutadienylacetylen, $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_2)-\text{CH}(\text{CH}_2)-\text{CH}(\text{CH}_2)-\text{CH}_2$, verbindet. In kleineren Mengen bildet sich auch Acetylenhexatrien, $\text{CH}_2=\text{CH}=\text{CH}=\text{CH}=\text{CH}=\text{CH}_2$, und Acetylenyldivinyl, $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{C}\equiv\text{CH}$.

Nach den genannten Forschern entstehen primär Additionsprodukte aus Acetylen und Kupfer(I)-chlorid, und es reagiert dann ein normales Molekül mit einem aktivierten.

A. L. KLEBANSKI, L. G. ZJURICH, J. M. DOLGOPOLSKI und Mitarbeiter¹² glauben dagegen an eine Ionisie-

rung des Acetylens bei der Komplexbildung mit $\text{Cu}_2\text{Cl}_2-\text{NH}_4\text{Cl}$ ¹³.

Die diskontinuierliche Arbeitsweise für das Polymerisieren des Acetylens zu Mono- bzw. Divinylacetylen findet sich auch in der ersten diesbezüglichen Patentschrift der Firma *Du Pont*¹⁴. Danach wird Acetylen in ein Gemisch von 100 Teilen Wasser, 945 Teilen Ammonchlorid, 2850 Teilen Kupfer(I)-chlorid und 100 Teilen Kupferpulver geleitet und die Temperatur, die auf etwa 50° C steigen würde, durch Kühlung auf 25° C gehalten. Wird die Reaktion langsamer, so bricht man das Einleiten von Acetylen ab und destilliert die gebildeten Kohlenwasserstoffe ab. Als zweckmäßig wurde ferner ein Säurezusatz angegeben¹⁵ sowie der Ersatz des Ammonchlorids durch andere Ammoniumsalze bzw. durch entsprechende Verbindungen des Pyridins, Chinolins usw.

Es zeigte sich aber bald, daß ein solches diskontinuierliches Arbeiten — das ja für ein technisches Verfahren stets unerwünscht ist — direkt schädlich ist, wenn man Monovinylacetylen als Hauptprodukt erhalten will. Anfangs bestand wohl die Absicht, Divinylacetylen für sich zu polymerisieren und auf diese Weise kautschukähnliche Erzeugnisse herzustellen. Als aber später das Chloropren, der Weg zu seiner Darstellung und die vielfachen Anwendungsmöglichkeiten gefunden waren, die das aus diesem Chloropren erhaltene Polymerisationsprodukt besitzt, war man naturgemäß bestrebt, die Polymerisation des Acetylens so zu leiten, daß möglichst viel Monovinylacetylen und möglichst wenig Divinylacetylen entsteht.

Es erwies sich dabei als zweckmäßig, das Acetylen mit dem Katalysator nur kurze Zeit in Berührung zu lassen.

Nach den ersten diesbezüglichen Patenten von *Du Pont*¹⁰ soll die Berührungszeit des Acetylens mit dem Katalysator 10 bis 15 Sekunden betragen. Man erhält dann 80 bis 100 % Monovinylacetylen, 20 bis 0 % Divinylacetylen und keine nennenswerten Mengen höherer Polymerer.

A. L. KLEBANSKI, L. G. ZJURICH und J. M. DOLGOPOLSKI¹⁶ gaben dazu an, daß das Verhältnis Monovinylacetylen zu Divinylacetylen in umgekehrter Beziehung zur Dauer des Kontaktes steht, daß jedoch bei einer Bildung von 90 % Monovinylacetylen die Umsetzung des Acetylens nur 4 bis 5 % beträgt. Eine Verlängerung der Reaktionszeit steigert die Umwandlung des Acetylens auf 40 % und mehr, ver-

⁷ N. S. KOSLOFF, *Ssozialisticheskaja Rekonstrukzija i Nauka* 1935, No. 3, 40.

⁸ WILLSTÄTTER und WIRTH, *Ber. dtsch. Chem. Ges.* 46, 535 (1913).

⁹ J. A. NIEUWLAND, W. S. CALCOTT, F. B. DOWNING und A. S. CARTER, *J. Amer. Chem. Soc.* 53, 4197 (1931).

¹⁰ *E. I. Du Pont de Nemours & Co.* Franz. Zusatzpat. 43 351 (9. 6. 32), Zusatzpat. zum Franz. Pat. 733 663; Brit. Pat. 401 678 (11. 5. 32).

¹¹ M. A. LURJE, M. N. MARUSHKIN, M. M. AFANASSJEW und A. J. PIMENOFF, *Ssintetscheski Kautschuk* 3, No. 6, 13, 19 (1934).

¹² A. L. KLEBANSKI, L. G. ZJURICH, J. M. DOLGOPOLSKI und Mitarbeiter, *Bull. Acad. Sci. URSS (Iswestija Akademii Nauk SSSR)* 7, 1935, 189.

¹³ Vgl. dazu CHAVASTELON, *C. R. Acad. Sci.* 125, 245.

¹⁴ *E. I. Du Pont de Nemours & Co.* (J. A. NIEUWLAND), USA-Pat. 1811 959 (13. 9. 28).

¹⁵ *E. I. Du Pont de Nemours & Co.* Holl. Pat. 53 416 (27. 6. 31).

¹⁶ A. L. KLEBANSKI, L. G. ZJURICH und J. M. DOLGOPOLSKI, *Bull. Acad. Sci. URSS (Iswestija Akademii Nauk SSSR)* 1934, 141.

ändert jedoch das Verhältnis Mono- zu Divinylacetylen auf 75 zu 25 %. Auf Grund theoretischer Überlegungen und von Laboratoriumsversuchen kam L. G. ZJURICH¹⁷ zu dem Ergebnis, daß die zweckmäßigste Vorrichtung für die Durchführung dieser Arbeitsweise ein liegender Apparat mit Rührwerk sei.

Als Katalysator wurden weiter die bei Raumtemperatur festen, bei den später zwischen 45 und 100 ° C gehaltenen Arbeitstemperaturen jedoch flüssigen Gemische aus Kupfer(I)-chlorid, Ammonchlorid, Kupferpulver, Salzsäure und Wasser verwendet^{18, 19, 20}. Der Zusatz von Halogensalzen, insbesondere Ammonchlorid, verfolgt hauptsächlich den Zweck, die Löslichkeit des Kupfer(I)-salzes zu erhöhen, während das metallische Kupfer die Einwertigkeitsstufe der Lösung aufrechterhält. Die Einhaltung eines bestimmten pH-Wertes ist wichtig, und es muß daher auch für Ersatz der vom Gasstrom mitgeführten Säuredämpfe gesorgt werden.

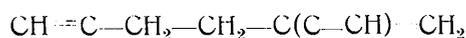
Es wurde ferner empfohlen, der Katalysatorflüssigkeit Dispersionsstabilisatoren²¹ zuzufügen, bzw. das Wasser durch hochsiedende inerte Flüssigkeiten, wie z. B. einen mehrwertigen Alkohol²², zu ersetzen, oder den Kupfer(I)-chloridkatalysator nicht in Form einer Flüssigkeit zu verwenden, sondern ihn vielmehr auf einen geeigneten Träger, wie Aktivkohle, Bimsstein, Silikagel, aufzubringen²³. In Gegensatz zu allen übrigen Vorschlägen steht ein Katalysatormischung, das frei von Stickstoffbasen ist und dafür das Salz eines Alkali-, Erdkali- oder Erdmetalles enthält²⁴. Die sich im Gemisch allmählich ansammelnden Harze, die durch Polymerisation der höhermolekularen Kohlenwasserstoffe entstehen, werden zweckmäßig durch kontinuierliche Behandlung des Katalysators mit einem geeigneten Lösungsmittel entfernt¹².

Völlig andere Verfahren zur Darstellung von Vinylacetylen schlug z. B. die *Ammonia Casale S.A.* vor²⁵, wonach bei einer Temperatur zwischen 300 und 800 ° C und einem schwachen Überdruck Metallkatalysatoren (Gold, Silber oder deren Le-

gierungen mit anderen Metallen, bzw. Oxyde des Titans, Urans oder Zirkons) verwendet werden sollen; ferner G. MIGNONAC²⁶, der zur Darstellung von Vinylacetylen mit guter Ausbeute empfiehlt, Acetylen mit einer solchen Geschwindigkeit durch ein erhitztes Rohr zu leiten, daß die Aufenthaltsdauer in der Heizzone weniger als 0,1 sek beträgt.

Die Abtrennung der Acetylenpolymeren, insbesondere des bei 5,5 ° C siedenden Vinylacetylen aus dem im Kreislauf strömenden unveränderten Acetylen, erfolgt zweckmäßig durch Tiefkühlung des Gases (— 60 bis — 80 ° C), durch Kompression oder durch Absorption in geeigneten Waschflüssigkeiten¹⁰.

Bevor die Möglichkeit der Weiterverarbeitung des Vinylacetylen auf Chloropren aufgefunden worden war — auf die wir weiter unten zu sprechen kommen —, versuchte man vorerst, das flüssige Vinylacetylen durch Polymerisation in technisch verwertbare Erzeugnisse, wie trocknende Öle und Harze, überzuführen^{9, 27}. Dies soll zweckmäßig unter Druck und in Gegenwart von Polymerisationskatalysatoren, wie Benzoylperoxyd oder Manganperoxyd, bzw. von organischen Lösungsmitteln, wie z. B. Toluol, geschehen. Das Reaktionsprodukt entspricht der Formel



Zur Vermeidung von Explosionen, die bei der Aufnahme von Sauerstoff eintreten können, setzt man dem Vinylacetylen vor dem Polymerisieren Phenole, Amine oder Aldehydamine zu und arbeitet unter Luftausschluß. Die erhaltenen Öle enthalten im Molekül wenigstens 12 Kohlenstoffatome und haben ein Molekulargewicht von mindestens 156. Sie können z. B. auf Preßmassen verarbeitet werden²⁸. Auch die Herstellung von Mischpolymerisaten mit Cellulosederivaten, Styrol usw. ist möglich²⁹. Zweckmäßig ist auch das Polymerisieren in wässriger Emulsion³⁰. Ein Mischpolymerisat aus Vinylacetylen und vegetabilischen Ölen gibt Anstrich- und Imprägniermittel³¹. Die Polymerisationsbedingungen von Vinylacetylen wurden eingehend von H. B. Dykstra³² untersucht.

¹⁷ L. G. ZJURICH, *Kautschuk i Resina* **10**, No. 3, 3 (1937).

¹⁸ *E. I. Du Pont de Nemours & Co.* (A. M. COLLINS), USA-Pat. 1950 435 (7. 5. 31).

¹⁹ *Carbide and Carbon Chemicals Corp.* (PERKINS und TOUSSAINT), USA-Pat. 1971 656 (30. 1. 32).

²⁰ S. S. ARUTJUNJAN, Russ. Pat. 44 924 (26. 10. 34).

²¹ *IG. Farbenindustrie AG.*, Franz. Pat. 797 642 (13. 11. 35; dtsh. Priorität 14. 11. 34).

²² *E. I. Du Pont de Nemours & Co.* (F. B. DOWNING, A. S. CARTER und D. HUTTON), USA-Pat. 1 926 039 (16. 2. 32).

²³ *IG. Farbenindustrie AG.*, Franz. Pat. 798 309 (26. 11. 35; dtsh. Priorität 30. 11. 34).

²⁴ *IG. Farbenindustrie AG.*, Franz. Pat. 792 642 (18. 7. 35; dtsh. Priorität 27. 7. 34); Brit. Pat. 438 548 (21. 9. 34).

²⁵ *Ammonia Casale S.A.*, Franz. Pat. 797 935 (18. 11. 35).

²⁶ G. MIGNONAC, Franz. Pat. 805 621 (12. 8. 35).

²⁷ J. A. NIEUWLAND (übertragen an *E. I. Du Pont de Nemours & Co.*), USA-Pat. 1 812 541 (4. 1. 29).

²⁸ J. A. NIEUWLAND, W. S. CALCOTT, F. B. DOWNING, A. M. COLLINS und H. H. REYNOLDS (übertragen an *E. I. Du Pont de Nemours & Co.*), Brit. Pat. 384 655 (27. 5. 31); Franz. Pat. 733 681 (22. 6. 31); Austral. Pat. 3296/1931 (31. 7. 31).

²⁹ W. F. LAWSON und J. A. ARVIN (übertragen an *E. I. Du Pont de Nemours & Co.*), USA-Pat. 2 077 485 (14. 10. 32).

³⁰ W. S. CALCOTT, F. B. DOWNING und D. H. POWERS (übertragen an *E. I. Du Pont de Nemours & Co.*), USA-Pat. 1 903 500 (12. 8. 27); Brit. Pat. 389 109 (30. 5. 31).

³¹ *IG. Farbenindustrie AG.*, Franz. Pat. 749 156 und 749 157 (17. 4. 33; dtsh. Priorität 21. 4. 32).

³² H. B. DYKSTRA, *J. Amer. Chem. Soc.* **56**, 1625 (1934).

Vinylacetylen kann aber nicht nur polymerisiert werden, es ist vielmehr auch verhältnismäßig einfach in andere Verbindungen überzuführen. So gelangt man z. B. durch Anlagerung von Wasser zu Methylvinylketon, $\text{CH}_3\text{—CO—CH=CH}_2$ ($K_{400} = 62\text{—}68^\circ\text{C}$)^{33, 34, 35}. Auch Additionsprodukte mit Alkoholen sind möglich^{36, 37}. Ebenso kann Vinylacetylen in die leicht polymerisierbaren Butadienylester übergeführt werden^{38, 39}, bzw. in Verbindungen mit aliphatischen Carbonsäuren⁴⁰. Andere Reaktionsprodukte, die unter Verwendung von Vinylacetylen als Grundlage hergestellt werden können, sind Diacetyl⁴¹, Methylphenylpyrazolin⁴², β -Dichlorbutadien⁴³, Styrol und Formopren¹² sowie die als Kunststoffe verwendbaren Carbinole^{44, 45}.

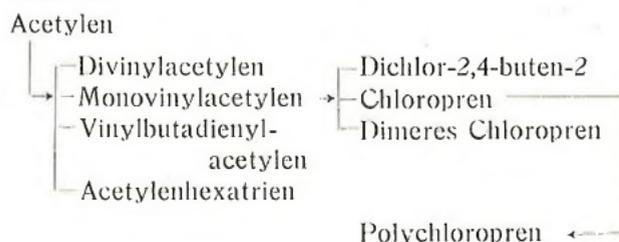
Das sich mit dem Monovinylacetylen gleichzeitig bildende Divinylacetylen ist eine hellgelbe Flüssigkeit mit dem Siedepunkt $K_{760} = 83,5^\circ\text{C}$ und der Dichte $D_{20} = 0,7857$. Diese Verbindung ist deshalb schwierig zu handhaben, weil sie an der Luft Sauerstoff aufnimmt und dabei zu festen, explosiblen Harzen polymerisiert. Die Polymerisation innerhalb einer Atmosphäre inerte Gase führt jedoch zu trocknenden Ölen bzw. festen Harzen, die völlig ungefährlich sind. Divinylacetylen polymerisiert rascher als Monovinylacetylen, aber langsamer als Acetylendivinyl. Unter Ausschluß von Luft und in Gegenwart von Stabilisatoren, wie Phenole oder Amine, kann die Polymerisation geregelt werden⁴⁶.

Diese Polymerisationsfähigkeit kann technisch zur Herstellung latexähnlicher Flüssigkeiten ausgenutzt werden³⁰, wobei man den Emulsionen

natürliche Harze zusetzt⁴⁷. Auch für Überzüge, Firnisse und Lacke können die Polymerisate dienen.

Die Bildung eines solchen Öles aus Divinylacetylen beim Erhitzen unter Luftausschluß ist eine typische thermische Polymerisation, deren Geschwindigkeit durch Oxydantien und Antioxydantien nur wenig beeinflusst wird. Dieses Öl trocknet dann zu harten, chemisch widerstandsfähigen Filmen aus⁴⁸. Die flüssigen Polymerisate haben die charakteristischen Eigenschaften trocknender Öle und wurden daher als «Synthetic Drying Oils» («S-D-O») gebraucht. Solche Öle trocknen weniger durch Sauerstoffaufnahme als durch Polymerisation. Durch Zusatz von Pigmenten erhält man Anstrichmittel. Damit aufgebrauchte Anstrichfilme widerstehen Temperaturen von über 200°C sowie der Einwirkung von Säuren, Alkalien und vieler korrodierender Dämpfe^{49, 50, 51}. Derartige Öle können z. B. auch zur Herstellung von unter Druck und Hitze geformten Massen⁵² oder zum Imprägnieren der Elektroden für die Chloralkalielektrolyse⁵³ dienen. Durch Behandeln von Divinylacetylen bzw. dessen Polymerisationsprodukte mit Chlor, zweckmäßig in Gegenwart von Katalysatoren, erhält man Additions- bzw. Substitutionsprodukte, die 20 bis 75 % Chlor enthalten. Diese Erzeugnisse können als Anstrichmittel, insbesondere zum Auskleiden von Gefäßen für chemische Reaktionen, bzw. zum Herstellen von Preßmassen verwendet werden⁵⁴.

Technisch weitaus am wichtigsten ist von den unter Verwendung von Acetylenpolymeren hergestellten Verbindungen jedoch das Chloropren, das als Polymerisat einen Kunstkautschuk gibt. Wir haben demnach bei diesen Verbindungen folgendes Schema:



³³ A. S. CARTER (übertragen an *E. I. Du Pont de Nemours & Co.*), USA-Pat. 1 896 161 (11. 11. 30).

³⁴ R. F. CONAWAY (übertragen an *E. I. Du Pont de Nemours & Co.*), USA-Pat. 1 967 225 (26. 8. 32).

³⁵ N. KOSLOFF und N. P. KRETSCHKO, Russ. Pat. 42 073 (15. 8. 34).

³⁶ R. A. JACOBSON, H. B. DYKSTRA und W. H. CAROTHERS, *J. Amer. Chem. Soc.* **56**, 1169 (1934).

³⁷ D. B. KILIAN, G. F. HENNION und J. A. NIEUWLAND, *J. Amer. Chem. Soc.* **56**, 1786 (1934).

³⁸ *E. I. Du Pont de Nemours & Co.*, USA-Pat. 1 963 108.

³⁹ J. H. WERNITZ, *J. Amer. Chem. Soc.* **57**, 204 (1935).

⁴⁰ *IG. Farbenindustrie AG.* (O. NICODEMUS und W. WEIBEZAHN), DRP 509 237 (10. 4. 32).

⁴¹ *IG. Farbenindustrie AG.* (E. EBERHARDT), DRP 615 637 (9. 8. 33); Franz. Pat. 776 584 (31. 7. 34); Brit. Pat. 421 676 (5. 10. 33).

⁴² G. MIGNONAC, Franz. Pat. 805 621 (12. 8. 35).

⁴³ A. L. KLEBANSKI, A. S. WOLKENSTEIN und A. P. ORLOWA, *Chimitscheski Shurnal Sser. A, Shurnal obschtschei Chimii* **5**, 67, 1255 (1935).

⁴⁴ *E. I. Du Pont de Nemours & Co.*, Franz. Pat. 753 465 (28. 2. 33).

⁴⁵ W. H. CAROTHERS und G. J. BERCHET, *J. Amer. Chem. Soc.* **55**, 1097 (1933).

⁴⁶ W. S. CALCOTT und F. B. DOWNING (übertragen an *E. I. Du Pont de Nemours & Co.*), USA-Pat. 1 924 979 (26. 6. 28).

⁴⁷ W. S. CALCOTT, F. B. DOWNING und D. H. POWERS (übertragen an *E. I. Du Pont de Nemours & Co.*) USA-Pat. 1 829 502 (12. 8. 27).

⁴⁸ M. E. CUPERY und W. H. CAROTHERS, *J. Amer. Chem. Soc.* **56**, 1167 (1934).

⁴⁹ O. M. HAYDEN, *Ind. Eng. Chem.* **24**, 563 (1932).

⁵⁰ A. M. COLLINS (übertragen an *E. I. Du Pont de Nemours & Co.*), USA-Pat. 1 812 544 (7. 8. 29).

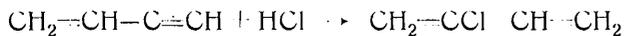
⁵¹ *IG. Farbenindustrie AG.*, siehe ³¹.

⁵² W. S. CALCOTT und H. H. REYNOLDS (übertragen an *E. I. Du Pont de Nemours & Co.*), USA-Pat. 2 034 895 (2. 3. 29).

⁵³ G. A. WOLIN und J. J. MOROSOFF, Russ. Pat. 42 049 (2. 10. 34).

⁵⁴ *E. I. Du Pont de Nemours & Co.*, Brit. Pat. 389 122 (4. 6. 31).

Dieses Chloropren, das β -Monochlorbutadien, bzw. Chlor-2-butadien-1,3, entsteht aus Monovinylacetylen durch Anlagerung von Chlorwasserstoff:



Chloropren ist eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit von ätherischem Geruch, die bei 59,4° C siedet und eine Dichte $D_{20} = 0,9583$ hat; es ist nicht brennbar. Chloropren hat die Eigenschaft, leicht zu polymerisieren, und zwar verläuft die Polymerisation etwa 700- bis 1000mal so rasch wie diejenige des Butadiens⁵⁵. Schon nach vier bis fünf Tagen verwandelt sich die Flüssigkeit beim ruhigen Stehen in eine kautschukähnliche Masse.

Chloropren wurde erstmals von Chemikern der Firma *E. I. Du Pont de Nemours* dargestellt und zwar von W. H. CAROTHERS, J. WILLIAMS, A. M. COLLINS und J. E. KIRBY⁵⁶. In der ersten diesbezüglichen Patentschrift⁵⁷ wird ein Verfahren zur Herstellung von Butadienderivaten beschrieben, nach welchem man auf Monovinylacetylen Halogenwasserstoffsäuren einwirken läßt. Man erhält dabei Verbindungen von der allgemeinen Formel $\text{CH}_2=\text{C}(\text{X})-\text{CH}=\text{CH}_2$, in welcher X ein Halogenatom darstellt. Die erhaltenen Produkte, 2-Halogen-butadien-1,3, werden Fluoropren, Chloropren, Bromopren und Jodopren benannt. Diese Reaktion kann in Gegenwart von Katalysatoren, wie die Chloride von Hg, Mg, Ca, Au, Cu, NH_4 , des Pyridins, und Methylammoniumchlorid durchgeführt werden. Als Nebenprodukt erhält man Halogenverbindungen der allgemeinen Formel $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{X}$, z. B. das Chlor-4-butadien-1,2, und ferner Dihalogenderivate, wie Dichlor-2,4-butadien-1,2.

Die Anlagerung von Chlorwasserstoff an das Monovinylacetylen zur Darstellung von Chloropren erfolgt derart, daß man z. B. 50 Teile Vinylacetylen, 200 Teile Salzsäure ($D = 1,19$), 25 Teile Kupfer(I)-chlorid, 10 Teile Ammonchlorid und metallisches Kupfer unter Kühlung mehrere Stunden rührt oder schüttelt. Das Reaktionsprodukt wird dann fraktioniert und ergibt eine zwischen 53 und 75° C siedende Hauptfraktion, die fast reines Chlor-2-butadien-1,3 ist.

Die Bildung von Chloropren geht dabei so vor sich, daß primär durch Addition von Chlorwasserstoff an Vinylacetylen 4-Chlor-butadien-1,2, $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ (ein Öl, das bei 87,7° C siedet und ein spezifisches Gewicht von 0,9891 hat), entsteht und daß diese Verbindung sich dann zum Chlor-2-butadien-1,3

umlagert⁵⁸. Unter energischen Bedingungen addiert Chloropren nochmals HCl und geht in 2,4-Dichlorbuten-2, $\text{CH}_3-\text{CCl}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$, über.

Zwei verschiedenen russischen Forschergruppen gelang es gleichfalls, ein großtechnisches Verfahren zur Erzeugung von Chloropren auszuarbeiten, das auf ähnlichen Grundlagen wie das amerikanische beruht⁷.

Zur Steigerung der Ausbeute kann das Reaktionsgemisch mit geeigneten Lösungsmitteln, z. B. Toluol, verdünnt werden^{59, 60}.

Chloropren kann kontinuierlich direkt aus Acetylen erhalten werden, wenn man dieses Gas bei etwa 60° C und unter kräftigem Rühren durch ein Gemisch aus 200 Teilen Kupfer(I)-chlorid, 100 Teilen Ammonchlorid, 250 Teilen 14prozentiger Salzsäure und 10 Teilen Kupferdraht leitet. Durch Abkühlen auf -20° C kondensiert aus dem Gas ein Gemisch aus Chloropren, Monovinyl- und Divinylacetylen und etwa Acetaldehyd, das dann fraktioniert wird. Die dampf- bzw. gasförmig gebliebenen Anteile gehen wieder in den Kreislauf zurück¹⁸. Ebenso können Vinylacetylen enthaltende Gase mit der entsprechenden Menge Chlorwasserstoff in Gegenwart von Metallen oder Halogenmetallverbindungen über Aktivkohle geleitet werden⁶¹. Auch kann ein Gemisch aus Acetylen, Monovinylacetylen und Chlorwasserstoff kontinuierlich durch eine wäßrige Lösung von Kupfer(I)-chlorid und Salzsäure geleitet und das gleichzeitig mit dem Chloropren gebildete Divinylacetylen aus dem Gasgemisch entfernt werden⁶². Diese Addition von Chlorwasserstoff an Monovinylacetylen in der Gasphase ist lebhaft und ergibt eine Ausbeute an Chloropren von etwa 80 %¹².

Die in einer Menge von etwa 15 % anfallenden Nebenprodukte, wie Halogenverbindungen der allgemeinen Formel $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$, bzw. Dihalogenderivate, können gleichfalls technisch verwertet werden⁶³.

Das erhaltene Chloropren kann durch geeignete Maßnahmen, wie die Emulsionspolymerisation, zu einem Kunstkautschuk polymerisiert werden.

Dieses Polymerisat erwies sich von allen den Verbindungen, die durch Polymerisieren von Acetylen erhalten werden können, als die weitaus wichtigste. Der Chloroprenkautschuk ist dem Naturkautschuk in vieler Beziehung überlegen, so

⁵⁸ W. H. CAROTHERS, G. J. BERCHET und A. M. COLLINS, J. Amer. Chem. Soc. **54**, 4066 (1932).

⁵⁹ Carbide and Carbon Chemicals Corp., USA - Pat. 2 027 550.

⁶⁰ N. S. KOSLOFF und E. GIMPELEWITSCH, Ssintetscheski Kautschuk **4**, Nr. 4, 31 (1935).

⁶¹ IG. Farbenindustrie AG., Franz. Pat. 805 238 (23. 4. 36; dtsh. Priorität 27. 4. 35).

⁶² A. L. KLEBANSKI und TRENNE, Russ. Pat. 46 916.

⁶³ A. L. KLEBANSKI und K. K. TSCHEWYTSCHALOWA, Ssintetscheski Kautschuk **4**, Nr. 6, 16 (1935).

⁵⁵ W. H. CAROTHERS und G. J. BERCHET, J. Amer. Chem. Soc. **55**, 2004, 2807 (1933).

⁵⁶ W. H. CAROTHERS, J. WILLIAMS, A. M. COLLINS und J. E. KIRBY, J. Amer. Chem. Soc. **53**, 4203 (1931).

⁵⁷ W. H. CAROTHERS und A. M. COLLINS (übertragen an E. I. Du Pont de Nemours & Co.), USA-Pat. 1 950 431 (21. 10. 30).

dadurch, daß er von Lösungsmitteln nicht angegriffen wird; er ist daher benzin- und ölfest. Bei höherer Zerreißfestigkeit und Bruchdehnung als vulkanisierter Naturkautschuk wird der Chloroprenkautschuk durch Hitze nicht depolymerisiert wie das Naturprodukt; bemerkenswert ist auch seine Abriebfestigkeit und seine Widerstandsfestigkeit gegenüber chemischen Einwirkungen. Von allen Kautschukarten hat er die höchste Lichtbeständigkeit.

Die Weiterentwicklung dieses Produktes und seiner Fabrikation führte daher dazu, daß Chloroprenkautschuk während des zweiten Weltkrieges im Rahmen des Programmes der Regierung der Ver-

einigten Staaten zur Erzeugung von Kunstkautschuk als «GR-M» (= *Government Rubber Reserve Mono-vinylacetylen*) in einer Menge von etwa 70 000 Tonnen pro Jahr hergestellt wurde. Er fand z. B. Verwendung für Sperrballons wegen seiner Flammensicherheit, von Kabeln und Öschläuchen wegen seiner Ölbeständigkeit, von Rettungsgürteln und Gummiflößen wegen seiner Widerstandsfähigkeit gegenüber der Einwirkung der Tropensonne, von Gasmasken wegen seiner Unempfindlichkeit gegenüber Chemikalien, usw.

Nun findet der Chloroprenkautschuk als *Neoprene* vielfach Anwendung für friedliche Zwecke.