

Polymerisationsfähige Verbindungen.

Vinylester:	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CO} \\ \\ \text{R} \end{array}$	Mowilithe Vinnapase	
Vinylchlorid:	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	—CH ₂ —CH— Cl	Igelite Vinylite
Vinylcyanid: (Acrylnitril)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{CN} \end{array}$	für Polymerisationsprodukte	
Vinylcarbonsäure: (Acrylsäure)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	für polymere Carbonsäuren	
Vinylcarbonsäureester: (Acrylsäureester)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{COOR} \end{array}$	Polyacrylsäureester	
Methacrylsäureester:	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{COOR} \end{array} \end{array}$	Polymethacrylsäureester	
Vinyläther:	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{R} \end{array}$	für Polymerisationsprodukte	
Vinylbenzol: (Styrol)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	Polystyrol	
Divinyl: (Butadien)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	—CH ₂ —CH=CH—CH ₂ — synth. Kautschuk	

schaften des Polystyrols so beeinflusst werden können, daß aus dem spröden Polystyrol elastische Folien und Fäden im Zieh- und Streckprozeß erhalten werden können.

Ein neues Polymerisationsprodukt ist das Luvican. Dieses läßt sich in ähnlicher Weise wie Polystyrol verspritzen, zeigt aber gegenüber diesem eine erheblich gesteigerte Wärmebeständigkeit. Das Produkt kam vor kurzem in den Handel und hat bereits, besonders in der Radioindustrie, großes Interesse gefunden.

Das durch die Kohlenoxydhydrierung gewonnene Methanol wird im großen Maßstab zu Formaldehyd verarbeitet, der für die Phenol- und Aminoplaste von ganz besonderer Bedeutung wurde, weil er billig dargestellt werden kann, neuerdings sogar durch direkte Oxydation von Methan. Der bei der Methanolsynthese erhaltene Isobutylalkohol läßt sich leicht in Isobutylen überführen, das gut polymerisierbar ist.

[A. 148.]

Zur Untersuchung von Lösungszuständen hochpolymerer Naturstoffe.

Von Dr. M. ULMANN, Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Abteilung K. Heß, Berlin-Dahlem.

Vorgetragen in der Fachgruppe für organische Chemie auf der 49. Hauptversammlung des V.D.Ch. in München am 10. Juli 1936.

(Eingeg. 10. Juli 1936.)

Wichtige Einblicke in die Konstitution und den Aufbau der hochpolymeren Naturstoffe gewährt die Untersuchung ihrer Lösungen. In erster Linie interessiert die Teilchengröße bzw. das Molekulargewicht des gelösten Stoffes. Methoden, die sich bei der Bestimmung von Molekulargewichten niedermolekularer Stoffe bewährt haben, sind im Falle der hochpolymeren Naturstoffe nur bedingt anwendbar. Unübersichtliche Lösungszustände lassen häufig keine sichere Entscheidung zu, ob die für die Anwendung einer bestimmten Methode der Teilchengrößen-Bestimmung notwendigen Voraussetzungen erfüllt sind. Wohl lassen sich bei größeren Verdünnungen übersichtlichere Lösungsverhältnisse erwarten, hier wachsen aber naturgemäß die experimentellen Schwierigkeiten.

Es gelang im Institut von Prof. Heß eine Methode der isothermen Destillation so weit auszubauen, daß sich in der Untersuchung von Lösungszuständen hochpolymerer Naturstoffe ein grundlegender Fortschritt erzielen ließ. Die Methode der isothermen Destillation unter Verwendung einer porösen Platte, durch die sich eine zwischen der zu untersuchenden Lösung und dem reinen Lösungsmittel vorliegende Dampfspannungsdifferenz meßbar gestalten läßt, bietet weitgehende Untersuchungsmöglichkeiten. In Abb. 1 ist das Schema der Versuchsanordnung wiedergegeben; der Destillationsvorgang wird bei a kathetometrisch verfolgt, nachdem ein bestimmter Zug (negativer Druck) a-b auf das unter der porösen Platte befindliche reine Lösungsmittel eingestellt ist. Aus dem bestimmten osmo-

tischen Druck der Lösung wird mit Hilfe der *van't Hoff*schen Gleichung das Molekulargewicht des gelösten Stoffes errechnet. Die ausgearbeitete Methode hat sich als frei von methodischen Fehlerquellen erwiesen und ist empfindlich genug, um auch sehr verdünnte Lösungen der Messung zugänglich zu machen. Grundsätzlich ist die Versuchsanordnung von der Wahl des Lösungsmittels unabhängig, das Lösungsmittel muß nur einheitlich destillieren.

Es wurden Lösungen einer großen Zahl von konstitutiv bekannten und unbekannten Substanzen in Wasser, Eisessig und Aceton bei 20° untersucht. Im besonderen ist das neue Verfahren mit anderen Methoden zur Bestimmung des osmotischen Druckes, vor allem mit der Membranmethode verglichen worden. Wie aus Tabelle 1 zu ersehen ist, führt bei Lösungen von Cellit (technische Acetylcellulose) in Aceton die Methode der isothermen Destillation und die Membranmethode zu entsprechenden Ergebnissen. Dasselbe gilt für höher konzentrierte Lösungen von Cellit in Eisessig, wenn auch bei diesen Lösungen die Methode der isothermen Destillation unsicher wird (osmotischer Druck etwa 1 mm Hg)¹⁾. Bei größerer Verdünnung läßt die Methode der isothermen Destillation einen stufenweisen Zerfall größerer Moleküleinheiten in kleinere erkennen, während die Membranmethode versagt. Es treten Störungen auf, die sich in der Einstellkurve des osmotischen Druckes charakteristisch äußern. Während im Normalfalle

¹⁾ Durch entsprechende Änderung der Apparatur werden sich aber auch diese Lösungen messen lassen.

Tabelle 1.

Präparat	Lösungsmittel	Konz. in %	Molekulargewicht		Entsprechend
			Membran	Isoth. Dest.	
Cellitfraktion II	Aceton	0,1—1,25	etwa 69000	etwa 74000	$(C_6)_{256} = 66124$
Cellitfraktion IV	Aceton	0,5—1,25	etwa 36000	etwa 33000	$(C_6)_{128} = 33062$
Pentaacetylglucose	Aceton	0,01	Störung	397	$(C_6)_1 = 390$
Cellitfraktion II	Eisessig	0,4—0,5	etwa 63000	unsicher	$(C_6)_{256} = 66124$
Cellitfraktion II	Eisessig	0,3	Störung	etwa 9800	$(C_6)_{32} = 8266$
Cellobioseacetat	Eisessig	0,45	Störung	679	$(C_6)_2 = 678$

bei der Membranmethode für die Einstellung der Druckdifferenz ein von der Konzentration der Lösung abhängiges, mehr oder weniger schnelles Ansteigen des Druckes bis zu dem endgültigen Wert zu beobachten ist, treten bei Vorliegen von kleinen Molekülen in der Lösung mehr oder weniger steile Maxima oder andere Unregelmäßigkeiten auf, wie z. B. bei Lösungen von Pentaacetylglucose in Aceton oder von Cellobioseacetat in Eisessig. Daß die Eisessig-Kryoskopie und die Methode der isothermen Destillation

bei kleinen Molekülen in nicht zu geringen Konzentrationen zu identischen Werten führen, ist selbstverständlich. Bei verdünnten Lösungen hochpolymerer Stoffe, wie der Grenzextrinacetate und verschiedener Cellitfraktionen dagegen wird die Kryoskopie unsicher, während die Methode der isothermen Destillation einen weitgehenden Einblick in die Lösungsverhältnisse dieser Stoffe gestattet.

Die Übereinstimmung der mit der Membranmethode und der Kryoskopie gewonnenen Meßergebnisse in bestimmten Konzentrationsbereichen mit den Ergebnissen der Methode der isothermen Destillation zeigt, daß mit der neuen Methode tatsächlich dieselbe Erscheinung gemessen wird, wie mit den altbekannten Methoden. Daher dürften ihre Ergebnisse auch zu Recht bestehen in Gebieten, in denen die anderen Methoden versagen. Sei es, daß z. B. bei der Membranmethode die Membran für den gelösten Stoff durchlässig wird (bei Abnahme der Molekülgröße bei Konzentrationserniedrigung), oder sei es, daß

Abb. 1. Anordnung zur Bestimmung osmotischer Drucke durch isotherme Destillation.

Wechselwirkungen zwischen gelöster Substanz und Membran stattfinden (Alterungserscheinungen), oder in Fällen, wo die Kryoskopie infolge zu kleiner Effekte unsicher wird.

Sowohl bei einfachen Stoffen als auch bei den hochpolymeren Naturstoffen lassen sich zwei Arten von Molekül-assoziaton bzw. Molekülaggregation nachweisen. Schon J. Meisenheimer und O. Dorner unterschieden eine allgemeine Assoziaton durch Bildung von Molekülhaufen, deren Größe jeden beliebigen Wert annehmen kann, und eine spezielle Assoziaton, d. h. Bildung von neuen einfachen Molekelarten, die ganzzahlige Vielfache eines Grundmoleküls sind. Untersuchung einer Reihe von Methylaten einfacher Zucker in Wasser mit der neuen Methode bei 20° zeigte, daß bei diesen Stoffen schon bei sehr niedriger Konzentration Assoziaton einsetzt, die mit wachsender Konzentration zunimmt. Abb. 2 und 3 bringen einige Beispiele; deutlich tritt der Assoziaton begünstigende Einfluß der Methylgruppen hervor. Ähnliche Assoziationserscheinungen beobachtet man auch bei hochpolymeren Stoffen. Daneben kann sowohl bei einfachen als auch komplizierter

gebauten Substanzen in Lösung eine andere Art von Aggregation nachgewiesen werden. Bei Pentaacetylglucose beginnt in Eisessig gewöhnliche Assoziaton bei etwa 0,14%, in Aceton dagegen schon bei 0,02%, um bei etwa 0,07% plötzlich sprunghaft anzusteigen. Es hat den Anschein, als ob sich die Moleküle bei dieser Konzentration ver-

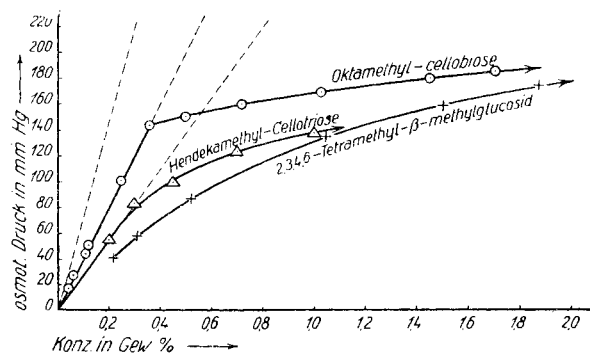


Abb. 2. Abhängigkeit des osmotischen Druckes von der Konzentration.

doppeln, um sich dann wieder kontinuierlich bei ansteigender Konzentration zu größeren Molekülhaufen zusammenzulagern.

Derartige sprunghafte Desaggregationsvorgänge lassen sich beim Verdünnen von Lösungen verschiedener Stoffe in Wasser, Eisessig und Aceton nachweisen. Unter be-

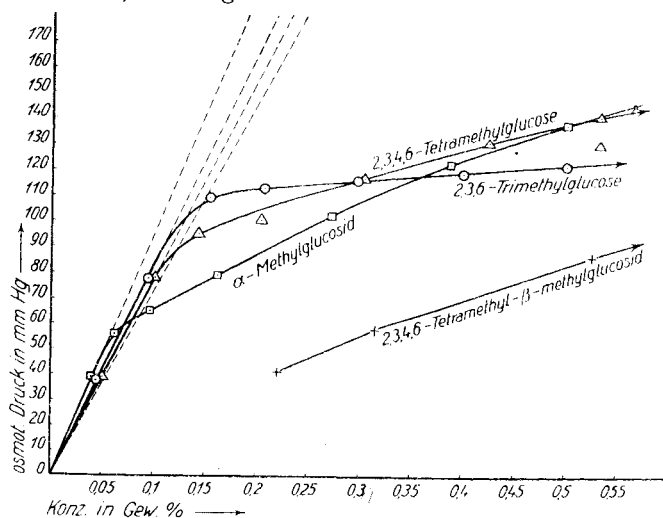


Abb. 3. Abhängigkeit des osmotischen Druckes von der Konzentration.

stimmten Versuchsbedingungen gestattet die neue Apparatur, den Übergang einer höheren Aggregationsstufe in eine niedere kinetisch zu verfolgen, so z. B. in wässriger Lösung den Übergang der kristallisierten Tetraamylase von F. Schardinger in die Diamylase oder in Eisessig den Übergang höherer Aggregationsstufen der kristallinen Grenzextrinacetate und von Cellit in kleinere Moleküle. Man beobachtet hier einen stufenweisen Zerfall von Teilchen mit einem Molekulargewicht von etwa 9000 bis zu Molekülen von der Größe eines Disaccharides. In Aceton ließ sich bei einer bestimmten Fraktion von Cellit ein Übergang einer

Molekülgröße von etwa 31000 in etwa 8500 nachweisen. In allen Fällen kann der Verlauf des Desaggregationsvorganges durch eine S-förmige Kurve wiedergegeben werden, was dafür spricht, daß es sich in allen Fällen zum mindesten um eine ähnliche Erscheinung handelt. Von einer gewissen Bedeutung für die Kenntnis dieses Vorganges dürfte es sein, daß man bei der Beobachtung des Auflösungsvorganges von Cellobiosektacetat und Maltosektacetat in Eisessig ebenfalls zu S-förmigen Kurven kommt. Bei der kinetischen Verfolgung des Auflösungsvorganges dieser Stoffe mit der neuen Apparatur findet man Werte für den osmotischen Druck der Lösungen, die zu Beginn der Messung auf Molekulargewichte von einigen Tausend hinweisen, mit der Zeit desaggregieren die gelösten Teilchen weiter, um bei einem Wert, der etwa dem doppelten Molekulargewicht entspricht, für kurze Zeit konstant zu bleiben. Schließlich

gehen die Doppelmoleküle zeitlich verfolgbare in Einfachmoleküle über, wobei der Übergang durch eine S-förmige Kurve wiedergegeben werden kann.

Wie die erwähnten Versuche zeigen, gestattet die Methode der isothermen Destillation, einerseits eine Reihe von Erscheinungen schärfer zu erfassen, die bei der Auflösung einfacher Körper auftreten können, andererseits gewährt die Methode einen tieferen Einblick in die Lösungszustände der hochpolymeren Substanzen. Möglicherweise sind die diesen Erscheinungen zugrunde liegenden Vorgänge qualitativ sehr ähnlicher Art und unterscheiden sich nur quantitativ in bezug auf die Geschwindigkeit ihres Ablaufes. Die neue Methode eröffnet weitgehende Einblicke in verschiedene Lösungszustände der hochpolymeren Naturstoffe, die bei Verwendung anderer Methoden verborgen bleiben mußten. [A. 149.]

VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

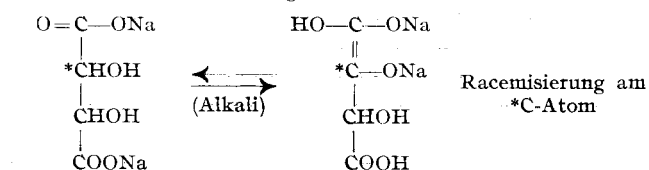
AUS DEN BEZIRKSVEREINEN

Bezirksverein Frankfurt a. M. Sitzung am 12. November 1936 in Höchst. Vorsitzender: Dr. Ph. Siedler. Teilnehmerzahl: 300.

Prof. Dr. Richard Kuhn, Heidelberg: „Altes und Neues von der Carboxylgruppe.“

Seit vielen Jahren steht das Problem der Darstellung von Polyen- ω , ω' -dicarbonsäuren offen. Während die Tetraacetylendicarbonsäure schon 1885 von Baeyer dargestellt wurde, gelang die Herstellung der Tetraäthylendicarbonsäure erst kürzlich dem Vortr. gemeinsam mit Ch. Grundmann¹). Man erhält hierbei aus Monocarbonsäureestern $\text{CH}_3-(\text{CH}=\text{CH})_{n-1}-\text{COOR}$ durch Einwirkung von Oxalester nach Borsche und Mantouff und anschließende Hydrierung der Oxalylverbindung (Acetyl-derivate der Enolform) die Dicarbonsäuren $\text{HOOC}-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{COOH}$. Die Ester dieser Säuren bilden charakteristisch gefärbte Alkali-Enolate, und zwar ist die Farbe für $n = 2$ rot, für $n = 4$ blau und für $n = 6$ tief grün. Die höchste nach dem genannten Verfahren hergestellte Säure ist die Tetradeka-heptaen-1,14-dicarbonsäure, die sich vom Crocetin nur durch das Fehlen der 4 seitenständigen Methylgruppen unterscheidet. — Vortr. gelang es kürzlich in Versuchen mit F. Köhler und L. Köhler, in Monocarbonsäuren $\text{CH}_3-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{COOH}$ direkt die Methylgruppe zu oxydieren und so zu den Dicarbonsäuren $\text{HOOC}-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{COOH}$ zu gelangen. Als „Oxydationsmittel“ benutzte Vortr. dabei den tierischen Organismus. Bei Verfütterung der Polyen-monocarbonsäuren an Kaninchen werden die entsprechenden Dicarbonsäuren im Harn ausgeschieden und lassen sich mit relativ guten Ausbeuten (30–35% d. Th.) gewinnen. Während bei den gesättigten Fettsäuren die biologische ω -Oxydation (Verkade und Flaschen-träger) nur bei den Säuren mit 8 bis höchstens 12 Kohlenstoffatomen und auch nur mit einer Ausbeute von 0,1–3% vor sich geht, lassen sich in der Reihe der Polycarbonsäuren auch noch solche mit 6 Kohlenstoffatomen oxydieren (Sorbinsäure \rightarrow Muconsäure). Auch heterocyclische Monocarbonsäuren werden entsprechend angegriffen, z. B. entsteht aus der 5-Methylfuran-2-carbonsäure die Furan-2,5-dicarbonsäure.

Noch 1863 diskutierte Geuther die Formel $\text{CH}_2=\text{C}(\text{OH})_2$ für die Essigsäure, obwohl Kolbe ihr bereits die heute anerkannte Formel zugeschrieben hatte. Die Annahme der Existenz enolisierter Acetate ist jedoch z. B. bei der Perkinschen Synthese durchaus vertretbar (K. H. Meyer). Die Racemisierung von aktiver Weinsäure gibt ein weiteres Beispiel für die wahrscheinliche intermediäre Bildung enolisierter Alkalisalze:



¹) Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 1757, 1979 [1936].

Deutlicher ausgeprägt ist die Neigung zur Bildung enolisierter Alkalisalze bei jenen Säuren, deren Ester leicht enolisieren, z. B. bei der Fluoren-9-carbonsäure. Gibt man zu Fluorencarbonsäureester, in Äther gelöst, Kaliumäthylat, so entsteht eine gelbe Lösung (Demonstration); auch die ätherische Lösung der freien Säure wird bei Zusatz von Kaliumäthylat gelb, aber bald scheidet sich das feste weiße Monosalz aus. Setzt man Pyridin zu, so erhält man eine kräftig gelbe Lösung, die bei Wasserzusatz sofort farblos wird (Demonstration). Offenbar stellt die gelbe Form das enolische Dikaliumsalz der Fluorencarbonsäure dar, denn z. B. auch die Fluorencarbonsäure ist gelb gefärbt, und die Entfärbung bei Wasserzusatz zeigt den Übergang in das normale Monosalz an (Hydrolyse). Die Neigung zur Bildung enolisierter Salze muß theoretisch bei Verwendung der stärker basischen Alkalimetalle zunehmen. So läßt sich mit Cäsiumalkoholat das enolische Fluorencarboxylat auch ohne Pyridinzusatz, allerdings nicht analysenrein, erhalten und die Perkinsche Synthese von Zimtsäure aus Benzaldehyd und Acetat verläuft bei Verwendung von Cäsiumacetat ohne Zusatz von Acetanhydrid mit einer Ausbeute von 30%. — Die enolischen Salze lassen sich noch auf einem anderen Wege darstellen: aus Alkalimetall und Säure in flüssigem Ammoniak. Bei dieser Reaktion tritt eine kräftige Chemiluminiscenz auf, die an verschiedenen Beispielen demonstriert wird. Die Schnelligkeit der Reaktion ist von der Natur des verwendeten Alkalimetalls abhängig. Während Fluorencarbonsäure in Ammoniak mit Lithium verhältnismäßig träge reagiert, verläuft die Reaktion mit Natrium- und Kaliummetall schnell und energisch unter kräftigem Aufleuchten. Die Chemiluminiscenz ist jedoch nicht für die Bildung eines enolischen Salzes spezifisch, auch Fluoren und Anthracen z. B. geben in Ammoniak mit Alkalimetall eine Leuchterscheinung (Demonstration). Das bei dieser Reaktion emittierte Licht ist dem für die jeweils verwendete Verbindung typischen Fluoreszenzlicht ähnlich. Die nicht fluoreszierende Benzoesäure gibt in Ammoniak mit Kalium keine Chemiluminiscenz (Demonstration).

Vortr. ging dann auf die Bildung innerer Salze von Carbonsäuren ein²). In Fortsetzung der früheren Versuche wurde gefunden, daß Monobromdimethylanthranilsäure ebenfalls als echte Säure und als Zwitterion existieren kann, die Dibromverbindung jedoch nur noch als echte Carbonsäure. Es wurde versucht, den Beweis für die Carbonsäurestruktur des festen Trihydrates der Damasceninsäure und der Zwitterionenstruktur der entwässerten festen Säure außer durch die Fluoreszenzänderung auch auf einem anderen physikalischen Wege zu erbringen. Die Unterschiede in der Dielektrizitätskonstanten für die beiden festen Formen waren jedoch — wie allgemein bei den festen Körpern — nur gering (Versuche I. Hausser). Da schwereres Wasser ein um fast eine Zehnerpotenz kleineres Ionenprodukt aufweist als leichtes Wasser ($[\text{D}]^+ \cdot [\text{OD}]^- = 10^{-14,8}$ bei 20°) schien es möglich, daß das feste Hydrat der Damasceninsäure mit D_2O von dem Hydrat mit $3\text{H}_2\text{O}$ verschieden ist. Solche Unterschiede konnten jedoch bisher nicht gefunden werden.

²) Vgl. diese Ztschr. 48, 806 [1935] und 49, 503 [1936].