

dessen, daß hier  $b = 0,66$  ist, wie es die für Cellulosenitrat geltende Dichtefunktion  $\bar{\rho}_{\text{Knäuel}} = \text{Konst.} \cdot M^{-1}$  erwarten läßt. Es ist bemerkenswert, daß selbst ein so relativ steifes Kettenmolekül, wie das des Cellulosenitrats, Knäuel bildet, die sich in Lösung wie geschlossene Gelpartikelchen verhalten.

$[\eta] \sim M^2$  wurde bereits bei Polyelektrolyten beobachtet und als Beweis für maximale Streckung des Fadenmoleküls angesehen (W. Kuhn). Das Diagramm zeigt, daß für diesen Fall  $\sqrt{V_{\text{H}_2\text{O}}} \sim M^{1,0}$  und  $[s] = \text{Konst.}$  ist. Hier würden Teilchen mit  $\bar{\rho} \sim M^{-2}$  das gleiche Verhalten zeigen wie frei durchspülte Knäuel oder maximal gestreckte Ketten, so daß hier auch die Grenze einer sinnvollen Anwendung des Diagramms erreicht ist.

### Zusammenfassung

Die optisch gemessene Länge eines Fadenmolekülknäuels  $V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{opt}}$  ist meist erheblich größer als der Durchmesser der äquivalenten Kugel, berechnet aus  $[\eta]$  oder  $[s]$  ( $V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{opt}}/d_{\text{äqu}} > 1$ ). Durch Messung der Sedimentationsgeschwindigkeit von zylindrischen Modellkörpern mit steigender Länge  $h$  wurde gezeigt, daß das Verhältnis  $h/d_{\text{äqu(sed)}}$  den Wert 1 umso mehr überschreitet, je größer das Achsenverhältnis der Zylinder ist, und daß man dagegen bei durchspülten Knäueln  $h/d_{\text{äqu(sed)}}$ -Werte erhält, die erheblich kleiner

als 1 sind. Daraus folgt, daß die Knäuel linearmakromolekularer Stoffe mit  $V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{opt}}/d_{\text{äqu(s)}} > 1$  undurchspült sind (Gelknäuel). In Analogie zu den Verhältnissen bei zylindrischen oder ellipsoidförmigen Modellkörpern kann man die Größe des Quotienten  $V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{opt}}/d_{\text{äqu(s)}}$  als relatives Maß für die Abweichung der Knäuel von der Kugelgestalt auffassen. Mit Hilfe der  $h/d_{\text{äqu(sed)}}$ -q-Funktion ist es möglich, den Absolutwert des Knäuelachsenverhältnisses abzuschätzen. Man erhält für Polymethacrylsäure-methylester Werte zwischen 4:1 und 7:1.

Die Annahme undurchspülter Knäuel ist geeignet, auch die Änderung der Größen  $[\eta]$ ,  $[s]$ ,  $V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{opt}}$  und  $[D]$  mit dem Molekulargewicht zu erklären, wenn man  $[\eta] = \text{Konst.} \cdot M^a$  als Folge einer Änderung der mittleren Knäuelichte gemäß  $\bar{\rho}_{\text{Knäuel}} = \text{Konst.} \cdot M^{-a}$  auffaßt, entsprechend dem Einsteinschen Gesetz  $[\eta] = \text{Konst.} \cdot \frac{1}{\rho}$ . Es wird gezeigt, daß sich für Gelknäuel, deren Dichte mit  $M^{-a}$  abnimmt, folgende Funktionen aus den Kugelgesetzen ableiten lassen:  $[\eta] = \text{Konst.} \cdot M^a$ ,  $[s] = \text{Konst.} \cdot M^{\frac{2-a}{3}}$  und  $V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{opt}} = \text{Konst.} \cdot M^{\frac{1+a}{3}}$ . Am Beispiel von Polymethacrylsäure-methylester und Cellulosenitrat wird die Gültigkeit dieser für geschlossene Knäuel abgeleiteten Exponentenfunktionen erläutert.

Eingegangen am 15. November 1958 [A 923]

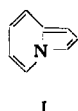
## Zuschriften

### Polymethin-Farbstoffe der Azulen-Reihe

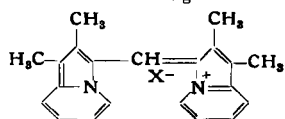
Von Prof. Dr. F. N. STEPANOW  
und Dipl.-Ing. N. A. ALDANOWA

Forschungsinstitut für Zwischenprodukte und Farbstoffe, Moskau

K. Hafner<sup>1)</sup> berichtete über die Gewinnung von Polymethin-Farbstoffen der Azulen-Reihe. Im Laufe des Studiums der Indolizin-Reaktionen (I) und auch der Bildung von Polymethin-Farbstoffen des Typs II<sup>2)</sup>, sind wir zu dem Schluß gekommen, daß in der Struktur der Azulen- und Indolizin-Ringe eine weitgehende Analogie besteht<sup>3)</sup>.



I

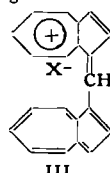


II  $\lambda_{\text{max}} = 629 \text{ m}\mu$  (in Alkohol)

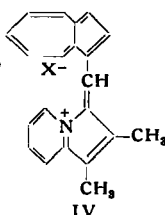
Es erschien deshalb interessant die gemeinsamen Eigenschaften der Verbindungen an der Gewinnung von Farbstoffen des Typs II aus Azulen, zu überprüfen. Das ist auch gelungen durch eine Kondensation von Azulen mit Orthoameisensäureester in saurem Medium. Über derart gewonnene Salze von Farbstoffbasen, welche keine Heteroatome besitzen (III), berichteten wir am 8. April 1958 in einer von der Wissenschaftsakademie der UdSSR in Moskau zusammenberufenen Tagung über „Die Probleme der aromatischen Beschaffenheit und neue carbocyclische aromatische Systeme“.

Derselbe Farbstoff (in Form eines Chlorids) wurde von uns später aus Azulen-1-aldehyd wie bereits beschrieben<sup>1)</sup>, nur ohne  $\text{POCl}_3$ , gewonnen.

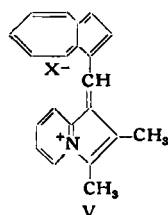
Analog haben wir gemischte Farbstoffe (IV und V) aus Azulen-1-aldehyd und Indolizin mit unsubstituierten Stellungen 1 und 3 gewonnen.



III  $\lambda_{\text{max}} = 617 \text{ m}\mu$  (in Alkohol)



IV  $\lambda_{\text{max}} = 580 \text{ m}\mu$  (in Alkohol)



V  $\lambda_{\text{max}} = 568 \text{ m}\mu$  (in Alkohol)

Die Lage der Doppelbindungen im Farbstoff III, welcher von Hafner als Formel II angeführt ist und eine chromophore Polymethin-Kette aus nur 3 Kohlenstoffatomen besitzt, kann die verhältnismäßig tiefe Färbung dieser Verbindung nicht erklären.

In Verbindungen solcher Art, darunter auch in Immoniumsalzen (I), ist eine Doppelbindung zwischen dem 1. und 9. Kohlenstoffatom überhaupt kaum möglich.

Wir hoffen, daß unsere Versuche auf dem Gebiet der Gewinnung von Polymethin-Farbstoffen der Azulen-Reihe, welche einzig das Ziel der Klärung von Strukturanalogien und der damit verbundenen Farbtheorie bezwecken, nicht als Eindringen in ein reserviertes Forschungsgebiet<sup>4)</sup> angesehen werden.

Eingegangen am 21. Oktober 1958 [Z 716]

<sup>1)</sup> Diese Ztschr. 70, 413 [1958]. — <sup>2)</sup> F. N. Stepanow u. L. I. Lukaschinskina, J. allgem. Chem. (russ.), im Druck. — <sup>3)</sup> Indirekte Andeutungen über eine solche Analogie sind in dem Artikel von W. Baker: „The development of the concept of aromaticity“ im Sammelwerk „Perspectives in organic chemistry“, von A. Todd, Interscience Publishers, Inc., New York, London, 1956, gemacht; vgl. die Formeln (LVI) und (LXXI). — <sup>4)</sup> K. Ziegler u. K. Hafner, diese Ztschr. 67, 301 [1955].

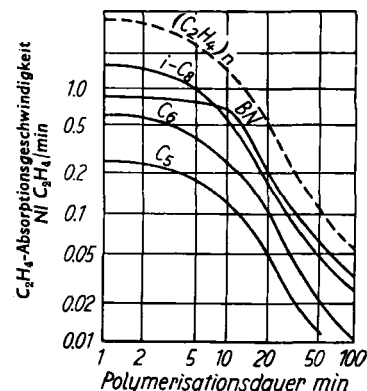
### Über die Polymerisation des Äthylens mit oxydischen Katalysatoren in Abwesenheit von Lösungsmitteln

Von Doz. Dipl.-Ing. R. MIHAIL, Dr. I. CHICOS  
und Dipl.-Ing. P. CORLĂTEANU

Forschungsinstitut für Chemie, Bukarest

Wir haben uns u. a. mit dem Einfluß des Lösungsmittels auf die Polymerisation von Äthylen mit oxydischen Katalysatoren befaßt<sup>1)</sup>. Die Ergebnisse zeigen die Abb. 1 und 2. Danach steigt die Polymerisationsgeschwindigkeit überraschenderweise mit dem Molekulargewicht des Lösungsmittels und ferner mit dem Partialdruck des Äthylens.

Abb. 1  
Absorptionsgeschwindigkeit  
von  $\text{C}_2\text{H}_4$   
in Abhängigkeit  
vom Molekulargewicht  
des paraffinischen  
Lösungsmittels  
NB: Normalbenzol  
( $K_p = 70-80^\circ\text{C}$ )  
als Lösungsmittel



[Z 712.1]