

Überschüssiges Br	3.75 ccm	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung	3.38 ccm	Br-Lösung.
Substituiertes Br	0.25 ccm	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung	0.23 ccm	Br-Lösung.
Addiertes Br			1.39 ccm	Br-Lösung.

Für $M = 7600 + 1 \Delta$ ber.: 3.60 ccm Br-Lösung.

Aus der Titration M gef.: 19680.

II. 2 g Hemi-polystyrol vom Molekulargewicht 7600, in 30 ccm CCl_4 gelöst und auf 0° abgekühlt, wurden mit 5 ccm der Bromlösung versetzt, bei $0^\circ 1\frac{1}{2}$ Stdn. stehen gelassen und mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung titriert:

Überschüssiges Br	5.00 ccm	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung	4.50 ccm	Br-Lösung.
Substituiertes Br	0.05 ccm	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung	0.05 ccm	Br-Lösung.
Addiertes Br			0.45 ccm	Br-Lösung.

Für $M = 7600 + 1 \Delta$ ber.: 4.81 ccm Br-Lösung.

Aus der Titration M gef.: 81240.

III. 1.5 g Hemi-polystyrol vom Molekulargewicht 13000, in 30 ccm CCl_4 gelöst, wurden bei 0° mit 5 ccm Brom-Lösung versetzt, $1\frac{1}{2}$ Stdn. bei 0° stehen gelassen und mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung titriert:

Überschüssiges Br	5.40 ccm	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung	4.86 ccm	Br-Lösung.
Substituiertes Br	0.01 ccm	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung	0.01 ccm	Br-Lösung.
Addiertes Br			0.13 ccm	Br-Lösung.

Für $M = 13000 + 1 \Delta$ ber.: 2.11 ccm Br-Lösung.

Aus der Titration M gef.: 210800.

IV. 1.040 g Hemi-polystyrol vom Molekulargewicht 5300, in 20 ccm CCl_4 gelöst, wurden bei 0° mit 5 ccm Brom-Lösung versetzt, 2 Stdn. bei 0° stehen gelassen und titriert:

Überschüssiges Br	4.40 ccm	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung	3.96 ccm	Br-Lösung.
Substituiertes Br				
Addiertes Br			1.04 ccm	Br-Lösung.

Für $M = 5300 + 1 \Delta$ ber.: 3.58 ccm Br-Lösung.

Aus der Titration M gef.: 18270.

32. H. Staudinger, E. Geiger¹⁾ und E. Huber²⁾: Über hochpolymere Verbindungen, 15. Mitteilung³⁾: Über die Reduktion des Polystyrols.

[Aus d. Chem. Institut d. Eidgenöss. Techn. Hochschule Zürich.]

(Eingegangen am 10. Dezember 1928.)

Das Polystyrol entpolymerisiert sich in der Hitze in der Hauptsache zum monomeren Styrol. Dadurch unterscheidet es sich von aliphatischen polymeren Vinylverbindungen, wie dem Polyvinylacetat⁴⁾ und Polyvinylbromid, die sich beim Erhitzen zersetzen, ohne daß sich das Monomere zurückbildet; weiter auch vom Kautschuk, der nur zu 5% in Isopren zerfällt.

Dieser leichte Zerfall des Polystyrols könnte darauf hindeuten, daß in diesen Polymeren die Einzelmoleküle nicht durch normale Valenzen verbunden sind, sondern man könnte Anschauungen, wie sie vor allem Bergmann bei den polymeren Kohlenhydraten entwickelt hat, auch hier anzuwenden geneigt sein. Man müßte dann annehmen, daß in den Kolloid-

¹⁾ vergl. E. Geiger, Dissertat., Zürich 1926.

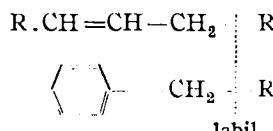
²⁾ vergl. E. Huber, Dissertat., Zürich 1926. ³⁾ 14. Mitteilung voranstehend.

⁴⁾ vergl. W. Starck, Dissertat., Freiburg i. Br. 1928.

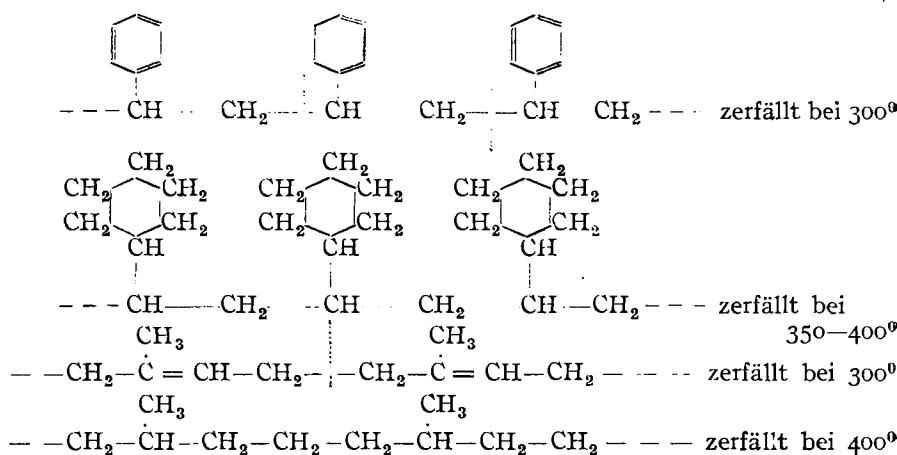
teilchen einer Polystyrol-Lösung die Individualgruppen, also hier das Styrol, durch übermolekulare Kräfte zusammengehalten seien. Dabei käme man aber zu der völlig unbewiesenen Konsequenz, daß das Styrol-Molekül in zwei Modifikationen existieren kann, die sich durch den Energie-Gehalt unterscheiden.

Diese Anschauungen sind von vornherein unwahrscheinlich, weil eine ganze Reihe von Polystyrolen mit charakteristischen Unterschieden existiert, wie in der voranstehenden Arbeit gezeigt wird. Bei der Bildung eines Kolloidteilchens durch übermolekulare Kräfte sollte sich nur ein Stoff bilden, sonst müßte man annehmen, daß diese übermolekularen Kräfte in mannigfaltiger Weise variieren können. Sind dagegen, wie wir angenommen haben, in den verschiedenen Polystyrolen die einzelnen Moleküle gleichartig durch normale Valenzen gebunden, so röhrt die Verschiedenheit der unter verschiedenen Bedingungen hergestellten Polystyrole davon her, daß die Moleküle, wie nachgewiesen wurde, verschiedene Größe haben.

Der leichte Zerfall der Polystyrole in der Hitze steht mit der Auffassung der chemischen Bindung und der Existenz großer Moleküle nicht in Widerspruch, sondern kann in einfacher Weise erklärt werden. Bekanntlich bewirken Äthylen-Bindungen eine Lockerung der Substituenten am benachbarten Kohlenstoff. Gleichermaßen ist auch bei der Phenylgruppe der Fall, und dadurch wird verständlich, daß die aliphatischen Polyvinylverbindungen viel beständiger sind als das Polystyrol^{5).}



Daß die leichte Entpolymerisation des Polystyrols auf diese auflockernde Wirkung der Phenylgruppen zurückzuführen ist, geht daraus hervor, daß Hexahydro-polystyrol sehr viel beständiger ist und sich nicht in so einfacher Weise zersetzt wie das Polystyrol. Wir treffen also hier die gleichen Unterschiede in der Beständigkeit wie zwischen Kautschuk und Hydro-kautschuk⁶⁾.



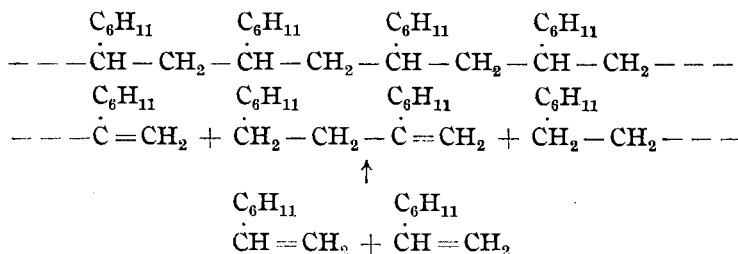
⁵⁾ Über die leichte Spaltung ungesättigter Verbindungen im Vergleich zu gesättigten vergl. H. Staudinger und A. Rheiner, *Helv. chim. Acta* 7, 25 [1924].

⁶⁾ vergl. H. Staudinger und J. Fritschi, *Helv. chim. Acta* 5, 785 [1922].

Zur Darstellung des Hexahydro-polystyrols wurde Polystyrol mit Nickel als Katylsator bei 270° reduziert, also unter den gleichen Bedingungen wie Kautschuk. Dabei findet primär ein Abbau der großen Moleküle zu kleineren statt. Erst diese sind genügend reaktionsfähig, so daß die Reduktion eintreten kann. Bei Zimmer-Temperatur läßt sich dagegen, z. B. mit Platin als Katalysator, Polystyrol nicht reduzieren, während Styrol leicht in Äthyl-cyclohexan übergeführt wird⁷⁾.

Das erhaltene Hexahydro-polystyrol ist ein weißes Pulver, das den Charakter einer hydro-aromatischen Verbindung hat, also von konz. Schwefelsäure nicht angegriffen wird und mit Tetranitro-methan keine Färbung gibt. Beim Erhitzen auf $350-400^{\circ}$ zersetzt es sich, während Polystyrol schon bei etwa 300° zerfällt. Dabei bildet sich ein Gemisch von niedermolekularen Hexahydro-polystyrolen, die den Geruch von Paraffinöl haben. Daraus läßt sich das Anfangsglied, das Hexahydro-styrol, in geringer Ausbeute isolieren. Die Hauptmenge besteht aus einem Gemisch von di-, tri- und tetrameren Kohlenwasserstoffen, die noch nicht weiter untersucht wurden. Das Polystyrol zerfällt dagegen zu Styrol und etwas Distyrol.

Die Verkrackung des Hexahydro-polystyrols verläuft also analog der des Hydro-kautschuks⁸⁾, nur daß bei diesem ungesättigte Bruchstücke von höherem Molekulargewicht entstehen: z. B. C_6H_{10} bis $[C_6H_{10}]_n$. Sie kann analog dieser Reaktion durch folgende Formeln gedeutet werden, also in gleicher Weise wie der Zerfall des Hydro-kautschuks:



Nach Molekulargewichts-Bestimmungen ist das Hexahydro-polystyrol ein Hemi-kolloid mit einem Durchschnitts-Molekulargewicht von etwa 3-4000. Es konnte in einen leichter und schwerer löslichen Teil getrennt werden, die sich durch Molekulargewicht und Viscosität der Lösungen unterschieden. Es soll noch untersucht werden, ob hemi-kolloide Polystyrole von einem bestimmten Durchschnitts-Molekulargewicht sich derart reduzieren lassen, daß die Durchschnitts-Molekülgröße erhalten bleibt.

Die Reduktion des Polystyrols zu Hexahydro-polystyrol beweist endgültig, daß im Polystyrol Einzelmoleküle durch normale Covalenzen zu einer langen Kette gebunden sind. In gleicher Weise wurde von H. Staudinger und J. Fritschi durch Reduktion des Kautschuks zu Hydro-kautschuk bewiesen, daß Kautschuk hochpolymer ist.

⁷⁾ Nach Versuchen von W. Starck.

⁸⁾ H. Staudinger, B. 57, 1203 [1924].

Beschreibung der Versuche.

Hexahydro-polystyrol.

10 g Polystyrol (Eukolloid) wurden in 100 ccm thiophen-freiem Benzol gelöst bzw. aufgequollen, in die hochviscose Lösung 10 g Nickel-Katalysator nach Kelber eingestreut und das Polystyrol samt Katalysator durch Eingießen in Alkohol ausgefällt. Dann wurde im Vakuum getrocknet und im Fierz'schen Dreh-Autoklaven⁹⁾ bei 280° und 100 Atm. während 2 Stdn. reduziert. Das Hexahydro-polystyrol wurde in Äther gelöst und durch Alkohol ausgefällt. Es ist in Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Äther löslich, unlöslich in Alkohol und Aceton. Zum Reinigen wird es mehrmals umgefällt. Es stellt ein weißes Pulver dar, das sich bei 150—160° verflüssigt und das gegen chemische Reagenzien außerordentlich beständig ist.

0.1618 g Sbst.: 0.5167 g CO₂, 0.1872 g H₂O. — 0.1807 g Sbst.: 0.5761 g CO₂, 0.2091 g H₂O.

[C₈H₁₄]_n. Ber. C 87.18, H 12.82. Gef. C 87.10, 86.95, H 12.95, 12.95.

0.1952 g Sbst., gelöst in 13.2 g Benzol: $\Delta = 0.025^0$. — 0.2038 g Sbst., gelöst in 13.2 g Benzol: $\Delta = 0.026^0$.

Gef. Mol.-Gew. 3010, 3010.

Bei einem weiteren Versuch wurden nach der Reduktion von 10 g Polystyrol mit Äther extrahiert und so 6 g äther-lösliches Polystyrol gewonnen, dann durch Extraktion des Rückstandes mit Benzol eine zweite Fraktion erhalten, die in Äther schwer löslich war und ein höheres Molekulargewicht und höhere Viscosität zeigte.

Die beiden Produkte zeigten folgende Eigenschaften:

In Äther lösliches Produkt:

Molekulargewicht: 0.1157 g Sbst. in 17.40 g Benzol: $\Delta = 0.012^0$. — 0.2549 g Sbst. in 17.40 g Benzol: $\Delta = 0.022^0$.

Gef. Mol.-Gew. 2930, 3410.

Polymerisationsgrad ca. 30.

Ausflußzeiten bei 20°: <i>n</i> / ₂ -Hydro-polystyrol-Lösung.....	61.6 sec.
Benzol allein	43.0 sec.
<i>n</i> / ₂ -Polystyrol-Lösung.....	einige Tage.

In Äther unlösliches Produkt:

Molekulargewicht: 0.1753 g Sbst. in 17.4 g Benzol: Depr. sehr gering, Mol.-Gew. sehr groß. — 0.3940 g Sbst. in 17.4 g Benzol: $\Delta = 0.015^0$, Mol.-Gew. 8000.

Polymerisationsgrad über 80.

Ausflußzeiten bei 20°: <i>n</i> / ₂ -Hydro-polystyrol-Lösung.....	82.6 sec.
Benzol allein	43.0 ..

Zersetzung des Hexahydro-polystyrols.

Die Zersetzung wurde in einem Jenaer Rundkolben vorgenommen, der sich in einem elektrisch geheizten Metallbade befand. Die eine Vorlage wurde auf —80° gekühlt, eine weitere wurde auf —180° gekühlt und die Destillation im Hochvakuum durchgeführt. Bei der Zersetzung von 10.5 g wurden folgende Fraktionen erhalten:

1. Fraktion 123—135° bei 720 mm 1.2 g
2. Fraktion 60—245° bei 0.1 mm 2.3 g
3. Fraktion 245—260° bei 0.1 mm 5.4 g

⁹⁾ Fierz, Grundlegende Operationen d. Farbenchemie (1922), S. 215.

Aus der Fraktion 1 wurde Hexahydro-styrol durch nochmalige Destillation isoliert.

1. Analyse: 0.0958 g Sbst.: 0.3060 g CO₂, 0.1102 g H₂O. — 0.0985 g Sbst.: 0.3144 g CO₂, 0.1111 g H₂O.

[C₈H₁₄]. Ber. C 87.18, H 12.82. Gef. C 87.16, 87.05, H 12.87, 12.63.

2. Molekulargewichts-Bestimmung: 0.1012 g Sbst. in 13.2 g Benzol: $\Delta = 0.348^0$. — 0.0912 g Sbst. in 13.2 g Benzol: $\Delta = 0.311^0$.

Mol.-Gew. Ber. 110, gef. 110.1, 110.0.

3. Brom-Titration: 0.0921 g Sbst. brauchen 16.76 ccm Brom-Lösung. — 0.0609 g Sbst. brauchen 11.05 ccm Brom-Lösung.

Mol.-Gew. Ber. 110, gef. 110.0, 110.2.

Zur Identifizierung wird das Hexahydro-styrol mit Permanganat in die ölige Hexahydro-benzoësäure übergeführt und diese über das Chlorid in das Anilin verwandelt. Schmp. 128—130⁰, Mischprobe 129—130⁰¹⁰).

Fraktion 2 besteht nach der Analyse in der Hauptsache aus einem ungesättigten hydrierten Distyrol, Fraktion 3 aus einem ungesättigten hydrierten Tristyrol, dem hydrierten Tetrastyrol beigemengt ist. Doch sollen diese Fraktionen nochmals genauer untersucht werden.

33. Giuseppe Oddo: Über das Solanin.

(Eingegangen am 4. Dezember 1928.)

Im 10. Heft des 61. Jahrganges dieser Berichte¹⁾ ist eine Abhandlung von Zemplén und Gerecs über denselben Gegenstand erschienen, aus der hervorgeht, daß die beiden Autoren meine und meiner Mitarbeiter Veröffentlichungen nicht genügend kennen: Sie haben nur eine einzige meiner zahlreichen Arbeiten auf diesem Gebiet zitiert, und zwar in einer Weise, daß der Sinn der Arbeiten nicht erkannt werden kann. Ich möchte meine einschlägigen Arbeiten deshalb an dieser Stelle noch einmal kurz in Erinnerung bringen, damit in das, was wir haben feststellen können, nicht von neuem Verwirrung gebracht wird.

Meine Untersuchungen haben sich immer auf das Solanin aus *Solanum sodomaeum* bezogen, einer Pflanze, die längs der Küste von Sardinien und Sicilien wächst, und die beträchtliche Mengen Solanin enthält. Die Untersuchungen der beiden Autoren indessen sind mit Handels-Solanin ausgeführt, dessen Herkunft sie nicht kennen, das aber gewöhnlich von *Solanum tuberosum* stammt.

In den ersten drei Arbeiten, die in Gemeinschaft mit meinem Assistenten, Dr. A. Colombano²⁾, an der Universität Cagliari veröffentlicht wurden, sind verschiedene Extraktions-Methoden angewandt worden; die Reinheit unseres Produktes beurteilten wir aus der Konstanz der Krystallform, weil beim Schmelzen teilweise Zersetzung eintritt. Wir fanden für unser Solanin einen beträchtlich höheren Stickstoff-Gehalt, als er in der Literatur für das Solanin aus *Solanum tuberosum* angegeben ist, und wir berechneten daraus die Formel C₂₇H₄₇O₉N, die hinlänglich bestätigt wurde

¹⁰⁾ Schmp. 130—131⁰ nach B. 30, 2863 [1897].

¹⁾ B. 61, 2294 [1928].

²⁾ Gazz. chim. Ital. 35, I 27 [1905], 36, I 310, II 522 [1906].