

säure-diäthylester hinsichtlich ihrer Oberflächenspannung und Dichte untersucht. Die für den Parachor gefundenen Zahlen ergeben sich aus der nachstehenden Tabelle:

	$t^\circ$	$d_4^t$	$\gamma$ dyn/cm	P gef.	P ber.	$\Delta P$
Azobenzol <sup>8)</sup> . . . . .	76.9	1.035	35.5	429.5	428.2	+ 1.3
<i>o</i> -Methyl-azobenzol <sup>9)</sup> . . . . .	25.5	1.067	40.5	463.8	467.2	-3.4
<i>m</i> -Methyl-azobenzol <sup>10)</sup> . . . . .	21.7	1.061	40.7	467.3	467.2	+ 0.1
<i>o, o'</i> -Dimethyl-azobenzol <sup>11)</sup> . . . . .	63.8	1.021	35.2	501.3	506.2	-4.9
<i>m, m'</i> -Dimethyl-azobenzol <sup>12)</sup> . . . . .	63.9	1.014	35.2	504.6	506.2	-1.6
Benzol-azo-ameisensäure-äthylester <sup>13)</sup> . . .	21.6	1.106	38.9	402.1	398.1	+ 4.0
Azo-ameisensäure-diäthylester <sup>13)</sup> . . . . .	19.2	1.110	33.4	377.1	368.0	+ 9.1

Sämtliche Oberflächenspannungen sind mit dem exakt arbeitenden Casselschen Capillarimeter, die Dichten wie üblich im Pyknometer bestimmt. Bei der Berechnung der P-Werte ( $P_{ber.}$ ) sind die Atom- und Bindungs-Parachore Sugdens eingesetzt, für die N:N-Doppelbindung 23.2 Einheiten; die Spalte  $\Delta P$  gibt den Unterschied zwischen den so berechneten und den gefundenen Zahlen an. Sie läßt erkennen, daß die von Sugden für eine Anzahl covalenter Doppelbindungen bestimmte P-Zahl von 23.2 auch für die zweifache Verknüpfung der Stickstoffatome eingesetzt werden kann. Die Vermutung von Mumford und Phillips, daß dieser Doppelbindung ein erheblich geringerer Parachor zukomme als den übrigen, trifft also nicht zu; der von uns gefundene Durchschnittswert liegt sogar etwas über dem Sugdenschen.

## 101. H. Staudinger und A. A. Ashdown<sup>1)</sup>: Über hochpolymere Verbindungen. 35. Mitteil.<sup>2)</sup>: Über Poly- $\alpha$ -phenyl-butadien.

[Aus d. Chemischen Institut d. Techn. Hochschule Zürich.]

(Eingegangen am 1. Februar 1930.)

Cyclopentadien geht beim Stehen in Di-cyclopentadien über und beim Erwärmen in ein Gemisch von Tri-, Tetra- und Penta-cyclopentadien, ferner in das unlösliche Poly-cyclopentadien<sup>3)</sup>, das ungefähr 6-fach molekular ist. Durch Polymerisation mit Zinn-tetrachlorid entsteht ein kolloid-lösliches.

<sup>1)</sup> Präparat „reinst“ der Fa. Merck, nochmals umgelöst; Schmp. 68.4° (unkorr.).

<sup>2)</sup> Jacobson, B. 28, 2544 [1895]; Sdp.<sub>11</sub> unseres Präparats 161°.

<sup>10)</sup> Jacobson, ebda. S. 2548; Sdp.<sub>11</sub> 165°.

<sup>11)</sup> Aus der Hydrazoverbindung durch Oxydation mit der berechneten Menge Brom in ätherischer Lösung; Schmp. der Sbst. 54° (unkorr.).

<sup>12)</sup> Goldschmidt, B. 11, 1625 [1878]; Schmp. unseres Präparats 51° (unkorr.).

<sup>13)</sup> Aus der Hydrazoverbindung durch Oxydation mit  $N_2O_3$  hergestellt; Sdp.<sub>11</sub> des analysen-reinen Materials 131° für den Benzol-azo-ameisensäure-ester, Sdp.<sub>11</sub> 104.5° für den Dicarbonsäure-ester.

<sup>1)</sup> Die Untersuchungen nachstehender Arbeit wurden im Jahre 1924 vorgenommen.

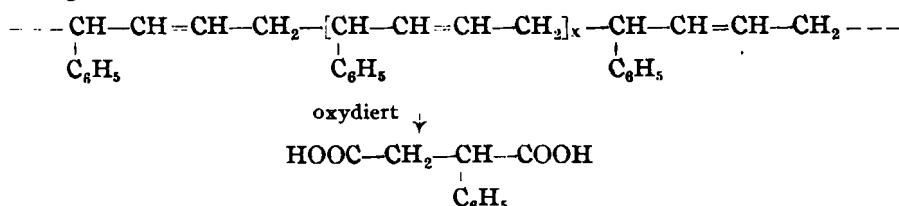
<sup>2)</sup> 34. Mitteil. von R. Signer erscheint gleichzeitig in Liebigs Annalen. 33. Mitteil.

B. 63, 222 [1930]. <sup>3)</sup> H. Staudinger u. H. A. Bruson, A. 447, 97 [1926].

höhermolekulares Poly-cyclopentadien<sup>4)</sup>. Hier bilden sich große, kettenförmige Moleküle aus, dadurch, daß die einzelnen Cyclopentadien-Moleküle in 1.4-Stellung zusammentreten; letzteres Polymere ist viel leichter löslich als das erstgenannte Poly-cyclopentadien, welches blättchenförmig ausgebildete Moleküle besitzt. Da die Gitterkräfte zwischen diesen viel stärker als zwischen Ketten-Molekülen sind, so ist dasselbe trotz relativ geringem Molekulargewicht völlig unlöslich.

Ähnliche Verhältnisse liegen beim  $\alpha$ -Phenyl-butadien vor. Dasselbe geht beim Stehen oder Belichten in ein dimolekulares Produkt über, dessen Konstitution von S. W. Lebedew und A. Ivanow<sup>5)</sup> aufgeklärt wurde. In geringer Menge entsteht dabei nach letzteren Autoren ein unlösliches hochmolekulares Polymerisationsprodukt, dessen Konstitution nicht aufgeklärt ist.

Bei der Polymerisation mit Zinn-tetrachlorid bildet sich, ähnlich wie beim Cyclopentadien, ein lösliches hochmolekulares Polymerisationsprodukt. Wir dachten anfangs, daß hier eine Bindung der Einzelmoleküle in 1.4-Stellung eingetreten sei und ein Phenyl-nor-kautschuk im Sinne folgender Formel sich gebildet habe:



Dabei nahmen wir an, daß zahlreiche Einzelmoleküle sich zu einer langen Kette verbunden hätten, und daß die so entstandenen Makro-moleküle die Größe von Kolloidteilchen besäßen<sup>6)</sup>. Die Depression, die wir bei den Molekulargewichts-Bestimmungen in Benzol erhielten, führten wir anfangs auf Verunreinigungen zurück, welche infolge starker Adsorptionskräfte fest anhafteten. Da aber das Molekulargewicht auch nach sehr häufigem Umfällen aus tiefstehenden Lösungsmitteln und nach sehr langem Trocknen der Substanz im absoluten Vakuum sich nicht änderte, so können die beobachteten Depressionen nicht auf Verunreinigungen beruhen, sondern darauf, daß eben dieser Stoff nicht wirklich kolloid gelöst ist, daß er vielmehr weit kleinere Moleküle enthält, die messbare Depressionen geben. Dieses neue Phenyl-butadien-Polymerische stellt also kein Eukolloid, sondern ein Hemi-kolloid dar, und zwar ist der durchschnittliche Polymerisationsgrad ca. 12. Das Molekulargewicht von ca. 1500 wird weiter nicht durch Assoziationen von kleinen Molekülen vorgetäuscht; denn bei wechselnder Konzentration werden dieselben Werte gefunden, und dies dürfte nicht der Fall sein, wenn eine Assoziation vorliegt.

Gerade durch diese Untersuchungen wurden wir zum ersten Mal auf die Gruppe der Hemi-kolloide aufmerksam und fanden, daß diese

<sup>4)</sup> H. Staudinger u. H. A. Bruson, A. 447, 110 [1926].

<sup>5)</sup> vergl. C. 1923, I 1539, 1914, I 1407. Vergl. ferner C. N. Riiber, B. 37, 2272 [1904], weiter O. Döbner und H. Staudinger, B. 36, 4326 [1903].

<sup>6)</sup> B. 53, 1073 [1920]. Ferner H. Staudinger u. J. Fritschi Helv. chim. Acta 5, 785 [1922].

andere physikalische Eigenschaften haben als die Eukolloide; daraufhin wurde dann die Untersuchung der hemi-kolloiden Poly-styrole<sup>7)</sup>, Poly-indene<sup>8)</sup>, Poly-anethole<sup>9)</sup> und weiter der hemi-kolloiden Abbauprodukte des Kautschuks in Angriff genommen<sup>10)</sup>.

Es wurde die Polymerisation des  $\alpha$ -Phenyl-butadiens nicht weiter bearbeitet, denn die Untersuchung ergab, daß die Polymerisation hier nicht so einfach verläuft, wie es obige Formeln ausdrücken. Infolge der Doppelbindungen treten Komplikationen auf, nämlich Cyclisierungen. Das Reaktionsprodukt hat nicht die erwartete Zahl von Doppelbindungen — besitzt also nicht auf 1 Grundmolekül eine Doppelbindung —, sondern weniger. Bei der Oxydation und Ozonisation entsteht nicht, wie man bei obiger Formel erwarten sollte, Phenyl-bernsteinsäure.

Solche Cyclisierungen von Poly-butadien-Derivaten treten auch beim Kautschuk und bei der Guttapercha ein, wenn man sie mit Zinntetrachlorid behandelt; aus dem gleichen Grunde entstehen auch bei der Polymerisation von Butadien und Isopren mit Zinntetrachlorid nicht Kautschuk, sondern hemi-kolloide Cycloautschuke, über die später berichtet werden soll<sup>11)</sup>.

### Beschreibung der Versuche.

#### Polymerisation des $\alpha$ -Phenyl-butadiens<sup>12)</sup>.

Eine Lösung von  $\alpha$ -Phenyl-butadien in 4—5 Volumteilen reinem Tetrachlorkohlenstoff oder Benzol wird unter Kühlen mit 5% Zinntetrachlorid versetzt, das mit der 10-fachen Menge Tetrachlorkohlenstoff verdünnt ist. Arbeitet man ohne Kühlung in konz. Lösung, so ist die Polymerisation außerordentlich heftig, und man erhält dunkel gefärbte Produkte. Unter guter Kühlung verläuft die Reaktion langsam, das Reaktionsprodukt färbt sich erst gelb, wird allmählich dunkler bis schließlich purpurrot. Nach 1 Stde. wird die Lösung unter Umrühren langsam in die 10-fache Menge Alkohol eingetragen. Dabei wird das Polymere als eine gelblich-weiße Substanz ausgefällt, die nach dem Trocknen pulverig wie andere hemi-kolloide Kohlenwasserstoffe aussieht. Zum Reinigen wird es einige Male umgefällt. Im Ultramikroskop beobachtet man anfangs viele glänzende Teilchen, bei der weiteren Reinigung wird die Lösung fast optisch leer, und man kann so hier wie in anderen Fällen<sup>13)</sup> prüfen, ob die Substanz von Verunreinigungen, in diesem Falle kolloiden Zinnverbindungen, befreit ist<sup>14)</sup>. Das

<sup>7)</sup> H. Staudinger, M. Brunner, K. Frey, P. Garbsch, R. Signer, S. Wehrli, B. 62, 241 [1929].

<sup>8)</sup> H. Staudinger, A. Ashdown, M. Brunner, H. A. Bruson, S. Wehrli, Helv. chim. Acta 12, 939 [1929].

<sup>9)</sup> H. Staudinger, M. Brunner, Helv. chim. Acta 12, 972 [1929].

<sup>10)</sup> vergl. H. Staudinger u. H. F. Bondy, A. 468, 1 [1929].

<sup>11)</sup> Versuche von H. Bruson und H. Bondy.

<sup>12)</sup> Darstellung vergl. Klages, B. 35, 2649 [1902]; von der Heide, B. 37, 2103 [1904].

<sup>13)</sup> vergl. M. Brunner, Dissertat., Zürich 1926; H. Staudinger, B. 62, 2906 [1929].

<sup>14)</sup> Anfangs nahmen wir gerade auf Grund ultramikroskopischer Untersuchungen an, daß ein Kolloid vorläge, und glaubten, daß die Molekulargewichts-Bestimmung infolge von Verunreinigungen unrichtig sei; aber der Sachverhalt ist gerade umgekehrt. Die Molekulargewichts-Bestimmungen sind richtig und Schlüsse, die aus der ersten ultramikroskopischen Untersuchung gezogen wurden, nicht maßgebend.

weiße Pulver sintert bei  $130^{\circ}$ , schmilzt bei  $140^{\circ}$ . Das Produkt ist in Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Pyridin leicht löslich; unlöslich in Methyl- und Äthylalkohol und Eisessig. Seine Lösungen sind niederviscos, wie die anderer Hemi-kolloide.

0.1267 g Sbst.: 0.4320 g CO<sub>2</sub>, 0.0899 g H<sub>2</sub>O.

[C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>]<sub>x</sub>. Ber. C 92.25, H 7.74. Gef. C 92.33, H 7.88.

Auch nach 15-maligem Umfällen sind die Werte nicht geändert.

#### Molekulargewichts-Bestimmungen nach der Gefrierpunktsmethode in Benzol.

Das Molekulargewicht wurde nach mehrfachen Umfällen in verschiedenen Konzentrationen bestimmt und ein Polymerisationsgrad 12 gefunden. Dann wurde 4-mal umgefällt, dadurch, daß in Äther gelöst und mit Alkohol ausgefällt wurde; dann wurde das Molekulargewicht nach dem Trocknen erneut bestimmt, das Umfällen weitere 5-mal wiederholt und wieder Molekulargewichts-Bestimmungen vorgenommen und endlich nach weiterem 10-maligem Umfällen nochmals Molekulargewichts-Bestimmungen gemacht. Da in allen Fällen ungefähr die gleichen Durchschnittswerte erhalten wurden, handelt es sich hier um ein Polymeres vom Durchschnitts-Polymerisationsgrad 12 und nicht um einen kolloidlöslichen Stoff, der durch niedermolekulare Substanzen verunreinigt ist. Folgende Werte seien angegeben:

Substanz	g Benzol	Gehalt der Lösg.	$\Delta T$	Mol.-Gew.
0.0789 g	18.72	0.42 %	0.015°	1404
0.2236 g	18.72	1.2 %	0.038°	1570
0.4070 g	18.72	2.09 %	0.070°	1552

Die weiteren Bestimmungen ergaben Molekulargewichte von: 1565, 1437, 1360, 1638, 1614, 1629, 1405, 1414, 1335, 1797, 1538, 1550, berechnet für [C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>]<sub>12</sub> = 1560.

Das Produkt ist wie andere Hemi-kolloide ein Gemisch von Polymerhomologen<sup>15)</sup> und kann durch fraktioniertes Umfällen wie andere Hemi-kolloide in leichter und schwerer lösliche Teile getrennt werden. Diese Arbeiten wurden aber infolge der schweren Zugänglichkeit des Materials nicht weitergeführt, umso mehr als diese Verhältnisse bei Poly-indenen, Poly-styrolen usw. eingehend untersucht worden sind. Bei den obigen Umfällungen muß natürlich beachtet werden, daß keine leichter lösliche Substanz in den Mutterlaugen bleibt. Es muß deshalb in wenig Äther gelöst und durch Zusatz von viel Alkohol die Substanz völlig ausgefällt werden.

#### Verhalten des Poly- $\alpha$ -phenyl-butadiens.

Beim höheren Erhitzen über 200° zersetzt sich das Poly-phenylbutadien in flüssige, niedermolekulare Produkte, in denen das Monomere nicht nachgewiesen werden konnte. Dem Siedepunkt nach bestehen sie aus di- und trimeren Produkten, die nicht weiter untersucht wurden. Die Entpolymerisation verläuft lange nicht so einfach wie die des Poly-styrols, was mit dem komplizierteren Bau zusammenhängt.

Zur Oxydation wurde eine Tetrachlorkohlenstoff-Lösung des Polymeren mit einer 4-proz. Lösung von Kaliumpermanganat geschüttelt und

<sup>15)</sup> vergl. Ztschr. angew. Chem. 42, 37 [1929].

dieser Versuch in saurer und alkalischer Lösung gemacht. Als Oxydationsprodukt wurde Benzoësäure aufgefunden, nicht aber Phenyl-bernsteinsäure.

Beim Einleiten von Ozon in eine Tetrachlorkohlenstoff-Lösung des Polymeren erhält man ein Reaktionsprodukt, das etwa 72% Kohlenstoff enthält. Berechnet für  $C_{10}H_{10}O_2$  = 74% Kohlenstoff. Beim Zerlegen dieses Produktes mit Wasser konnte ebenfalls keine Phenyl-bernsteinsäure nachgewiesen werden.

Das Produkt ist ungesättigt gegenüber Brom, nimmt aber nicht quantitativ Brom auf. Neben der Addition tritt auch Substitution ein. Das Reaktionsprodukt enthält 25% Brom, während ein Anlagerungsprodukt 53% Brom enthalten müßte. Ebenso entsteht beim Behandeln mit Bromwasserstoff nicht das gesuchte Anlagerungsprodukt, sondern ein viel bromärmeres, das etwa 15% Brom enthält, statt berechnet 37.87%. Durch Cyclisierungsprozesse hat das primäre Poly-phenylbutadien einen Teil seiner Doppelbindungen eingebüßt.

## 102. H. Staudinger und R. Nodzu: Über hochpolymere Verbindungen, 36. Mitteil.<sup>1)</sup>: Viscositäts-Untersuchungen an Paraffin-Lösungen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 1. Februar 1930.)

Bei der chemischen Erforschung der Molekül-kolloide<sup>2)</sup> spielen Viscositäts-Messungen eine große Rolle. Die ersten Untersuchungen an synthetischen Polymeren zeigten<sup>3)</sup>, daß bei gleich konzentrierten Lösungen von Produkten verschiedenen Durchschnitts-Molekulargewichts die Viscosität mit steigendem Molekulargewicht steigt. W. Biltz<sup>4)</sup> hat ebenfalls schon vor längeren Jahren darauf hingewiesen, daß bei der Stärke und bei den Dextrinen Beziehungen zwischen dem nach der osmotischen Methode bestimmten Molekulargewicht und der Viscosität gleich konzentrierter Lösungen bestehen. Hier sind aber infolge der Unsicherheit der Konstitution der polymeren Kohlehydrate die Verhältnisse besonders kompliziert.

Um Klarheit zu erreichen, wie ein solcher Zusammenhang zwischen Viscosität und Durchschnitts-Molekulargewicht beschaffen ist, untersuchten wir den einfachsten Fall, nämlich verdünnte Lösungen von höhermolekularen Paraffinen, da in diesen sicher Moleküle und keine Micellen oder Aggregationen vorhanden sind. Wir studierten diese Verhältnisse an Fraktionen eines Gemisches höhermolekularer Grenz-Kohlenwasserstoffe und außerdem an einigen, uns zur Verfügung stehenden, einheitlichen Vertretern

<sup>1)</sup> 35. Mitteil. voranstehend.

<sup>2)</sup> vergl. 30. Mitteil. über Hochpolymere, B. 62, 2933 [1929].

<sup>3)</sup> vergl. B. 59, 3019 [1926].

<sup>4)</sup> W. Biltz, B. 46, 1533 [1913]; Ztschr. physikal. Chem. 83, 703 [1913]. Auf weitere Arbeiten auf diesem Gebiet von Baker, Berl, Duclaux wird an anderer Stelle eingegangen.