

446. H. Staudinger und H. F. Bondy:

Über Isopren und Kautschuk, 23. Mitteil.¹⁾: Über kryoskopische Messungen an Kautschuk-Lösungen.

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

(Eingegangen am 20. Oktober 1930.)

Unter diesem Titel veröffentlichten R. Pummerer²⁾, A. Andriessen und W. Gündel eine Arbeit, die eine Reihe Bemerkungen zu der Mitteilung von H. Staudinger³⁾, M. Asano, H. F. Bondy und R. Signer enthält. Es sei dazu Folgendes bemerkt:

I. Molekulargewichts-Bestimmungen von Kautschuk in Campher nach Rast.

Molekulargewichts-Bestimmungen von Kautschuk in Campher können keinen Beitrag zur Konstitutions-Aufklärung des Kautschuks liefern, denn, wie schon früher auseinandergesetzt, findet beim Erhitzen von Kautschuk in geschmolzenem Campher, also bei 170—180° ein sehr starker Abbau des Kautschuks zu hemi-kolloiden Spaltprodukten statt⁴⁾. Das Kautschuk-Molekül ist infolge der besonderen Anordnung der Doppelbindungen in der Kette sehr labil; es wird außerordentlich leicht gespalten, und zwar wurde schon früher darauf aufmerksam gemacht, daß die Spaltung des Hexaphenyläthans in Triphenylmethyl, des Dicyclopentadiens in Cyclopentadien⁵⁾, weiter die Wanderung der Allylgruppe, z. B. in den Phenyl-allyl-äthern, die Beweglichkeit der Substituenten an Allylresten⁶⁾ und endlich die überaus leichte Depolymerisation des Kautschuks⁷⁾ ein und dieselbe Ursache haben: nämlich daß ein Substituent an der Allylgruppe sehr locker gebunden ist. Es darf nicht diese, für die Kautschuk-Chemie bedeutungsvolle Tatsache übergangen werden, wie es in den meisten Arbeiten über Kautschuk geschieht.

Um den Abbau zu studieren, führten wir Viscositäts-Untersuchungen aus; wie folgende Versuche zeigen, ist die Viscosität des Kautschuks nach dem Schmelzen in Campher viel geringer als vorher. Es tritt also, wie zu erwarten, bei 170° ein sehr starker Abbau ein, und zwar das Verhältnis t_1/t_2 ⁸⁾, das den Abbau charakterisiert, ist ungefähr 15. Baut man reinen Kautschuk in kochendem Tetralin ab, so ist das Verhältnis $t_1/t_2 = 6.2$. Der Abbau ist also im Campher auffallend groß, möglicherweise infolge der größeren Konzentration des gelösten Kautschuks. Die angewandte Campher-Lösung ist 10-proz., die Tetralin-Lösung dagegen war nur 1-proz.

¹⁾ 22. Mitteilung siehe voranstehend.

²⁾ B. 62, 2628 [1929].

³⁾ B. 61, 2575 [1928].

⁴⁾ vergl. auch H. Staudinger u. H. F. Bondy, A. 468, 1 [1929].

⁵⁾ H. Staudinger u. A. Rheiner, Helv. chim. Acta 7, 25 [1924].

⁶⁾ vergl. Claisen, A. 401, 21 [1913]; B. 45, 3157 [1912]; ferner J. v. Braun, A. 436, 299 [1924], 445, 201 [1925].

⁷⁾ H. Staudinger, B. 57, 1203 [1924]; ferner H. Staudinger u. H. F. Bondy, A. 468, 5 [1929].

⁸⁾ vergl. H. Staudinger u. H. F. Bondy, A. 468, 38 [1929].

Versuche.

In zwei gewogenen 10-cm-Meßkölbchen wurde eine Benzol-Lösung von nach Pummerer gereinigtem Kautschuk verdampft. Es wurde das Benzol im Vakuum abgesaugt. Auf diese Weise bildet sich eine dünne Haut von Kautschuk in den Kölbchen. Die Kölbchen wurden nun im Hochvakuum so lange getrocknet, bis sie gewichtskonstant waren, und daraufhin wurde die Menge des Kautschuks in jedem Kölbchen festgestellt:

Versuch I:
0.2872 g Kautschuk

Versuch II:
0.2362 g Kautschuk

In jedes Kölbchen wurden ca. 4 g Campher eingefüllt. Nun wurden die Kölbchen in einem Paraffinbad erhitzt, bis der Campher geschmolzen war und sich sämtlicher Kautschuk in Campher gelöst hatte. Der ganze Vorgang dauerte vom Augenblick des Anheizens bis zum Wiedererstarren des Camphers $\frac{1}{2}$ Stde. Nach dem Abkühlen wurde wieder gewogen und so die Menge des Camphers festgestellt:

Versuch I:
3.2566 g Campher

Versuch II:
3.1860 g Campher

Die Kölbchen wurden nun mit Benzol bis zur Marke aufgefüllt und so der gesamte Inhalt gelöst.

In zwei andere 10-cm-Kölbchen wurden genau dieselben Mengen Kautschuk und Campher eingewogen; diese Kölbchen wurden nun ohne Erhitzung bis zur Marke mit Benzol aufgefüllt und der Inhalt gelöst. Von allen 4 Kölbchen wurden dann die folgenden Viscositäts-Messungen gemacht.

Versuch I:
 t_1 nicht erhitzt 2970 sec.
 t_2 erhitzt 210 sec.
 $t_1/t_2 = 14.1$

Versuch II:
 t_1 nicht erhitzt 3580 sec.
 t_2 erhitzt 233 sec.
 $t_1/t_2 = 15.4$

Um zu sehen, ob beim Lösen in geschmolzenem Campher der Kautschuk weitgehend verändert wird, isolierten wir den Kautschuk durch Weglösen des Camphers in Aceton. Der so erhaltene Kautschuk hat die Eigenschaften eines weit abgebauten hemi-kolloiden Kautschuks, er ist also schmierig und hat seine Elastizität fast völlig verloren. Er löst sich leicht ohne Quellung auf und gibt niederviscose Lösungen.

Der Unterschied zwischen beiden Kautschuk-Sorten erhellt am besten aus den η_{sp}/c -Werten⁹⁾, die man aus den bei möglichst niederer Konzentration bestimmten η_{sp} -Werten errechnet. Ein Bild über die Größe des Abbaus erhält man weiter dadurch, daß man aus diesen Werten nach der Formel: $M = \eta_{sp}/c \cdot K_m$ die Größenordnung des Molekulargewichts abschätzt ($K_m = 3 \cdot 10^{-4}$).

Die relative Viscosität einer 0.2-molaren Lösung von gereinigtem Kautschuk in Tetralin ist vor dem Erhitzen mit Campher 14.89 und nach dem Erhitzen 2.60.

	Durchschnitts-	Molgewicht:
	η_{sp}/c	
Unzersetzter, nach Pummerer gereinigter Kautschuk ..	31	100000
Derselbe Kautschuk nach dem Lösen in geschmolzenem Campher	8	2700

Dabei gehen bei der Isolierung des abgebauten Kautschuks niedermolekulare Polyprene, die besonders leicht löslich sind, verloren. Deshalb ist das Durchschnitts-Molekulargewicht des abgebauten Kautschuks noch höher, als es dem tatsächlichen Abbau entspricht.

⁹⁾ vergl. H. Staudinger, Kolloid-Ztschr. 51, 71 [1930].

R. Pummerer und H. Nielsen¹⁰⁾ geben an, daß der Kautschuk nach dem Lösen in Campher unverändert sei. Sie schließen dies aus Molekulargewichts-Bestimmungen in Benzol, wo sie, wie beim unveränderten Kautschuk, keine Gefrierpunkts-Depressionen finden¹¹⁾. Die Autoren lassen aber, wenn sie den Kautschuk nach dem Lösen in Campher für unveränderten Kautschuk halten, die wesentlichen Veränderungen der physikalischen Eigenschaften, die oben genannt sind, außer acht. Dies ist verständlich, denn nach der Pummererschen Auffassung hat der Kautschuk ein kleines Grundmolekül; die Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften verschiedener Kautschuk-Sorten hängen danach mit einer Micell-Natur des Kautschuks zusammen. Nach Pummerer und H. Nielsen liefern die verschiedenen Kautschuk-Sorten, wie Sol-Kautschuk, Gel-Kautschuk, Total-Kautschuk, stark mastizierter, totgewalzter Kautschuk, dieselben Molekulargewichte in geschmolzenem Campher.

Nach unserer Auffassung sind dagegen die Unterschiede im physikalischen Verhalten durch solche in der Länge der Moleküle bedingt. Die verschiedenen Kautschuk-Sorten sind polymer-homolog, und diejenigen Kautschuk-Arten, die weniger viscose Lösungen geben, enthalten kürzere Moleküle als die, die höherviscose Lösungen liefern.

Daß bei Molekulargewichts-Bestimmungen von verschiedenen Kautschuk-Sorten in geschmolzenem Campher ungefähr die gleichen Werte erhalten werden, beruht darauf, daß ein sehr starker Abbau eintritt zu Bruchstücken von ungefähr gleicher Größe. Solche Erfahrungen würden schon mehrfach gemacht; so resultieren z. B. beim Abbau verschiedener eukolloider Polystyrole mit Brom Produkte ungefähr der gleichen Viscosität, also des gleichen Durchschnitts-Molekulargewichts¹²⁾.

2. Molekulargewichts-Bestimmungen von Kautschuk in Benzol.

R. Pummerer und A. Andriessen¹³⁾ beobachteten bei Versuchen, das Molekulargewicht des Kautschuks auf kryoskopischem Wege zu bestimmen, die Ausscheidung von Mischphasen, die aus Benzol und Kautschuk bestehen. Sie schließen daraus, daß dieses Resultat nicht nur für das Kautschuk-Gebiet, sondern auch für andere Forschungs-Gebiete im Bereich der hochpolymeren Stoffe von einiger Bedeutung ist, z. B. Eiweiß, Cellulose und Inulin.

Dieser Befund findet in einfacher Weise eine Erklärung, nachdem festgestellt ist, daß konzentriertere Kautschuk-Lösungen (z. B. 1-proz.) keine Sol-Lösungen, sondern Gel-Lösungen sind¹⁴⁾. Für einen nach Pummerer gereinigten Kautschuk liegt die Grenzkonzentration, also der Übergang von

¹⁰⁾ B. 60, 2169 [1927].

¹¹⁾ Da der abgebauten Kautschuk ein Hemi-kolloid ist, so sollte sich sein Molekulargewicht noch in Benzol bestimmen lassen, da verdünnte Lösungen Sol-Lösungen sind. Seine Benzo-Lösung sollte also Gefrierpunkts-Depressionen ergeben, doch haben wir solche Versuche nicht unternommen.

¹²⁾ H. Staudinger u. H. Machemer, B. 62, 2932 [1929].

¹³⁾ R. Pummerer u. A. Andriessen, B. 62, 2633 [1929].

¹⁴⁾ Auch konzentriertere Cellulose-acetat-Lösungen sind Gel-Lösungen; vergl. H. Staudinger u. H. Freudenberger, B. 63, 2331 [1930]. Dagegen sind beim Inulin Molekulargewichts-Bestimmungen auf kryoskopischem Wege möglich, da dieses niedermolekular ist und 1—2-proz. Lösungen derselben Sol-Lösungen darstellen; vergl. H. Staudinger u. O. Schweitzer, B. 63, 2317 [1930].

Sol-Lösung in Gel-Lösung, bei etwa 0.5%¹⁵⁾; nur in viel verdünnteren Lösungen, als sie von den Autoren angewandt worden sind, sind die Moleküle frei beweglich. Es können nur — und darauf ist schon früher hingewiesen worden — im Gebiet der verd. Sol-Lösung Molekulargewichts-Bestimmungen mit Erfolg vorgenommen werden, da nur in dieser Konzentration die kolloiden Lösungen mit verd. Lösungen niedermolekularer Verbindungen zu vergleichen sind.

Daß beim Gefrieren einer Gel-Lösung sich nicht reines Lösungsmittel, sondern eine Mischphase ausscheidet, ist verständlich, da die Moleküle in solcher Lösung keine freie Beweglichkeit besitzen. Es werden so Gallerten ausgeschieden.

Bei den hemi-kolloiden Abbauprodukten des Kautschuks sind dagegen Molekulargewichts-Bestimmungen nach der Gefrierpunkts-Methode durchführbar^{15a)}; denn hier stellen 1—2-proz. Lösungen verd. Sol-Lösungen dar. Die Grenzkonzentration eines abgebauten Kautschuks vom Polymerisationsgrad 100 wird in einer etwa 5-proz. Lösung erreicht.

3. Molekulargewichts-Bestimmungen von Kautschuk in Menthol.

R. Pummerer und W. Gündel sprechen die Vermutung aus, daß der von uns benutzte Kautschuk nicht völlig stickstoff-frei war. Wir prüften unsere Kautschuk-Proben durch Erhitzen mit Kalium auf Stickstoff und konnten dabei keinen Stickstoff nachweisen.

Durch folgenden Kontrollversuch überzeugten wir uns, daß ein Gehalt von 0.01% Stickstoff noch mit Sicherheit nachgewiesen werden kann. Völlig reinen Kautschuk versetzten wir in Lösung mit solchen Mengen von α -Naphthylamin, daß nach dem Eindampfen und Trocknen der Stickstoffgehalt des Kautschuks in 2 Proben 0.1 und 0.01% betrug. In der ersten Probe ist der Stickstoff nach der Lassaigneschen Methode sehr leicht nachzuweisen, aber auch in der zweiten Probe an einer schwachen Grünfärbung durch kolloid gelöstes Berlinerblau deutlich zu erkennen, wenn man wenig Eisensalz anwendet und nicht zu stark verdünnt. Bei den von uns verwandten Kautschuken sind also die Stickstoff-Mengen unter 0.01%.

Ob sehr geringe stickstoff-haltige Verunreinigungen des Kautschuks die Untersuchungen an demselben wesentlich beeinflussen, steht nicht fest. Den Beweis dafür bleiben Pummerer und Gündel schuldig. Unsere Anschaunungen über die Konstitution des Kautschuks stützen sich ganz wesentlich auch auf Analogie-Schlüsse mit dem Poly-styrol, bei dem polymer-einheitliche, also völlig reine Stoffe vorliegen, und solche stickstoff-haltige Verunreinigungen eventuell von Eiweißstoffen, die auf die Viscosität einen Einfluß haben könnten, gar nicht in Betracht kommen¹⁶⁾.

Zu unseren früheren Versuchen haben wir sonst nichts hinzuzufügen. Es sei nur darauf hingewiesen, daß auch K. Freudenberg, E. Bruch und K. Rau^{16a)} eine ganz ähnliche Erklärung für die Unstimmigkeiten bei den Molekulargewichts-Bestimmungen der Acetyl-cellulose in Eisessig angeben, wie wir sie früher¹⁷⁾ zur Erklärung der Resultate bei den Kautschuk-Bestimmungen in Menthol gefunden haben.

¹⁵⁾ H. Staudinger, B. 63, 921 [1930]; Kautschuk 1930, 153.

^{15a)} Staudinger u. Bondy, A. 468, 1 [1929].

¹⁶⁾ vergl. Poly-styrol, ein Modell des Kautschuks, B. 62, 241 [1929].

^{16a)} B. 62, 3078 [1929].

¹⁷⁾ H. Staudinger, M. Asano, H. F. Bondy u. R. Signer, B. 61, 2575 [1928].

In ihrer neueren Arbeit finden Pummerer und Gündel für die Molekulargewichte von Sol-Kautschuk in Menthol erneut Werte von 820 bis etwa 1300; wir halten diese Werte nicht für beweiskräftig. R. Signer¹⁸⁾ findet nach der Methode der isothermen Destillation, wobei die Fehler durch ungleichmäßiges Unterkühlen wegfallen, beträchtlich höhere Werte. Diese sind noch wesentlich zu niedrig, denn neuere Erfahrungen zeigen, daß Balata¹⁹⁾ — und Gleichtes gilt in erhöhtem Maße für Kautschuk²⁰⁾ — schon durch Sauerstoff, der im Lösungsmittel enthalten ist, weitgehend abgebaut wird.

R. Pummerer vermutet, daß die oben angeführten Werte wegen der möglichen Fehlerquelle der kryoskopischen Methode (Solvat-Bildung) vermutlich noch weiter zu erhöhen sind²¹⁾, nach K. H. Meyer und H. Mark auf etwa 5000²²⁾. Es ist aber durch viscosimetrische Messungen an Polystyrol-Lösungen²³⁾, bei der Balata²⁴⁾ und endlich auch beim Kautschuk²⁵⁾ nachgewiesen, daß die Vorstellungen über eine besondere Solvatation bei diesen homöopolaren Molekül-Kolloiden unrichtig sind. Starke Solvat-Bildung findet dagegen, wie in einer weiteren Arbeit gezeigt werden soll, in Lösungen heteropolarer Molekül-Kolloide²⁶⁾ statt.

Daß Molekulargewichte in der von Pummerer angenommenen Höhe für unveränderten Kautschuk nicht in Betracht kommen, geht ferner daraus hervor, daß die hemi-kolloiden Polyprene²⁷⁾, also Abbauprodukte des Kautschuks, die ganz andere Eigenschaften als Kautschuk selbst besitzen, diese Molekülgroße haben, wie auch zahlreiche andere hemi-kolloide Kohlenwasserstoffe²⁸⁾, z. B. die hemi-kolloiden Poly-styrole und Poly-indene²⁹⁾; bei diesen ist das Durchschnitts-Molekulargewicht nicht nur durch direkte Bestimmung ermittelt, sondern auch durch Zusammenhänge zwischen Viscosität und Molekulargewicht festgestellt³⁰⁾. Daß ferner diese hemi-kolloiden Kohlenwasserstoffe molekular gelöst sind, geht aus der Reduktion der hemi-kolloiden Poly-styrole und Poly-indene zu den entsprechenden Hexahydroprodukten hervor³¹⁾, wobei das Durchschnitts-Molekulargewicht nicht geändert wird.

¹⁸⁾ R. Signer, A. **478**, 265 [1930], teilt uns mit, daß bei seinen Versuchen ein nicht besonders von Sauerstoff befreites Menthol verwendet wurde, wobei während der langen Erhitzungs-Dauer ein beträchtlicher Abbau erfolgt sein muß. Nach seiner Auffassung würden die Molekulargewichte des Kautschuks und der Balata nach der isothermen Destillation bei vollkommenem Sauerstoff-Ausschluß wesentlich größer sein.

¹⁹⁾ H. Staudinger u. E. O. Leupold, B. **63**, 730 [1930].

²⁰⁾ Unveröffentlichte Versuche von H. F. Bondy.

²¹⁾ R. Pummerer, Handbuch d. Kautschuk-Wissenschaft, Verlag Hirzel, S. 267.

²²⁾ K. H. Meyer u. H. Mark, B. **61**, 1939 [1928].

²³⁾ H. Staudinger u. W. Heuer, B. **62**, 2933 [1929].

²⁴⁾ H. Staudinger u. E. O. Leupold, B. **63**, 730 [1930].

²⁵⁾ Unveröffentlichte Versuche von H. F. Bondy.

²⁶⁾ Unveröffentlichte Versuche von W. Kohlschütter u. E. Trommsdorff.

²⁷⁾ H. Staudinger u. H. F. Bondy, A. **468**, 1 [1929]; B. **63**, 734 [1930].

²⁸⁾ vergl. H. Staudinger, B. **59**, 3019 [1926].

²⁹⁾ Helv. chim. Acta **12**, 934, 958, 962.

³⁰⁾ vergl. Kolloid-Ztschr. **51**, 71 [1930]; ferner H. Staudinger u. W. Heuer, B. **63**, 222 [1930].

³¹⁾ B. **59**, 3033 [1926]; ferner H. Staudinger u. V. Wiedersheim, B. **62**, 2406 [1929]; H. Staudinger, H. Johner, G. Schiemann u. V. Wiedersheim, Helv. chim. Acta **12**, 962 [1929]. Gleichtes gilt für die Cyclo-kautschuke, deren Durchschnitts-Molekulargewicht sich bei der Autoxydation nicht ändert, vergl. H. Staudinger u. H. F. Bondy, B. **62**, 2411 [1929].

Diese schon lange zurückliegenden experimentellen Ergebnisse über die Konstitution der hemi-kolloiden Kohlenwasserstoffe³²⁾ werden in neueren Arbeiten, die sich mit der Konstitution der hochpolymeren Naturprodukte beschäftigen, nicht genügend beachtet, deshalb sind viele Angaben über deren Molekülgröße — und diese ist die wesentlichste Frage bei ihrer Konstitutions-Aufklärung — unzutreffend. Die Molekülgröße des Kautschuks wie der Cellulose wird in den meisten Arbeiten zu gering angegeben, es wird eine Molekülgröße angenommen, wie sie den Hemi-kolloiden zukommt.

Wir möchten nicht versäumen, auch an dieser Stelle der Direktion der I.-G. Farbenindustrie, Leverkusen für die entgegenkommende Unterstützung, die sie unseren Arbeiten über die Konstitution des Kautschuks zuteil werden ließ, unseren verbindlichsten Dank aussprechen.

447. Heinz Ohle und Rudolf Lichtenstein:

Über die Aceton-Verbindungen der Zucker und ihre Derivate,
XVII.: Umwandlung der Monoaceton-glucose in eine neue Amino-
und Anhydro-hexose. Mit einem Beitrag zur Acylwanderung¹⁾.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 17. Oktober 1930.)

Von Aminoderivaten der *d*-Glucose sind bisher die vier bekannt: Das Glucosyl-1-amin²⁾ oder Iso-glucosamin von Lobry de Bruyn³⁾, das Glucosamin oder Chitosamin mit 2-ständiger Aminogruppe, das Glucosyl-3-amin von Freudenberg⁴⁾ und das Glucosyl-6-amin von Fischer und Zach⁵⁾.

Im Hinblick auf das Tautomerie-Problem der Zucker war der Versuch von besonderem Interesse, das Glucosyl-5-amin darzustellen. Als ein geeignetes Ausgangsmaterial für die Gewinnung dieser Base erschien die 5-*p*-Toluolsulfo-6-benzoyl-monoaceton-glucofuranose (I), deren Konstitution in der vorhergehenden Mitteilung dieser Reihe¹⁾ sichergestellt worden war. Nachdem bisher alle Versuche, durch partielle Hydrolyse dieser Verbindung zur 5-*p*-Toluolsulfo-monoaceton-glucofuranose zu gelangen, fehlgeschlagen waren, weil gleichzeitig mit der Benzoylgruppe auch die Toluolsulfogruppe abgespalten wird, haben wir I direkt der Einwirkung von methylalkoholischem Ammoniak ausgesetzt.

Der Reaktionsverlauf kann dabei mehrere Wege beschreiten. In allen Fällen ist im Einklang mit den alkalischen Hydrolysen anzunehmen, daß

³²⁾ H. Staudinger, B. **59**, 3031 [1926].

¹⁾ XVI. Mitteil.: B. **62**, 2885 [1929].

²⁾ Statt der Bezeichnung „Amino-glucose“, die nach der bestehenden Nomenklatur der organischen Chemie ein falsches Bild von der Konstitution dieser Verbindungen geben würde, und des richtigen, aber schleppenden Namens Desoxy-amino-glucose dürfte es sich vielleicht empfehlen, die obige Bezeichnungsweise einzuführen.

³⁾ vergl. Schmuck, B. **56**, 1817 [1923].

⁴⁾ B. **59**, 714 [1926].

⁵⁾ B. **44**, 132 [1911].