

0.03 g kolloidalem Palladium (Kalle & Co.) versetzt und in einer Schüttel-ente unter Durchleiten eines Wasserstoffstromes 6 Stdn. geschüttelt. Nach Stehen über Nacht unter Wasserstoff wurde in Wasser gegossen und mit Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Lösungsmittels lieferte die fraktionierte Destillation im Vakuum der Volmer-Pumpe 4 farblose, stickstoff-freie Fraktionen:

Fraktion 1.	3.5 g	vom Drehwert α_D	+ 0.12°
Fraktion 2.	2.2 g	„ „ „	+ 0.32°
Fraktion 3.	1.0 g	„ „ „	+ 0.58°
Fraktion 4.	1.3 g	„ „ „	+ 5.50°

Weitere 11.3 g vom Drehwert α_D = +1.20°, 12.4 g vom Drehwert α_D = +0.50° und 2 g vom Drehwert α_D = +0.92° wurden in der gleichen Weise hydriert und aufgearbeitet. Aus sämtlichen Fraktionen erhielten wir schließlich durch fortgesetzte fraktionierte Destillationen im Hochvakuum die folgenden farblosen, stickstoff-freien Produkte:

5.5 g	vom Drehwert α_D	0.00°	1.0 g	vom Drehwert α_D	+ 3.7°
15.9 g	„ „ „	+ 0.05°	0.4 g	„ „ „	+ 7.92°
3.2 g	„ „ „	+ 0.6°	0.5 g	„ „ „	+ 8.06°

Analysen der beiden letzten Fraktionen. 5.290 mg Sbst.: 9.769 mg CO₂, 3.414 mg H₂O. C₈H₁₄O₈ (Äpfelsäure-diäthylester). Ber. C 50.50, H 7.42. Gef. C 50.36, H 7.22. 4.986 mg Sbst.: 9.193 mg CO₂, 3.272 mg H₂O. — Gef. C 50.28, H 7.34.

Die beiden letzten Fraktionen wurden 1 Stde. mit etwa 5 ccm 10-proz. Salzsäure am Rückflußkühler gekocht und dann abgedampft. Der krystalline Rückstand gab die weiter oben angeführten Reaktionen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Notgemeinschaft) sagen wir für die Gewährung eines Stipendiums an den einen von uns (Bach) ergebensten Dank, der Vereinigung von Förderern und Freunden der Universität Leipzig für Übernahme eines Teiles der entstandenen Unkosten.

59. H. Staudinger:

Über hochpolymere Verbindungen, 60. Mitteil.¹⁾: Über Beziehungen zwischen der Kettenlänge von Fadenmolekülen und der spezifischen Viskosität ihrer Lösungen²⁾.

[Aus d. Chem. Universitäts-Laborat., Freiburg/Brsg.]

(Eingegangen am 14. Dezember 1931.)

Eine Reihe hochpolymerer synthetischer Produkte, wie auch hochpolymerer Naturprodukte, z. B. Kautschuk und Cellulose, lösen sich makro-molekulardispers. Ihre verdünnten Lösungen enthalten isolierte Fadenmoleküle, deren Kettenlänge nach der Formel $\eta_{sp}/c = K_m \cdot M$ bestimmt werden kann²⁾, wobei c die Konzentration der grundmolaren Lösung ist, K_m eine für jede polymer-homologe Reihe charakteristische Konstante, die bei den hemi-kolloiden Gliedern der betreffenden Reihe bestimmt wird.

¹⁾ 59. Mitteil.: *Helv. chim. Acta* **15**, Februarheft [1932]. 58. Mitteil.: *Helv. chim. Acta* **14**, 1370 [1931].

²⁾ H. Staudinger u. W. Heuer, *B.* **63**, 222 [1930]; H. Staudinger, *Kolloid-Ztschr.* **51**, 71 [1930]; *Ztschr. physikal. Chem. (A)* **153**, 391 [1931].

Als Beispiel für die Bedeutung dieser Konstante sei hier angeführt, daß $K_m \times 10^4$ die spezif. Viscosität eines hochpolymeren Stoffes vom Molekulargewicht 10000 in grundmolarer Lösung ($c = 1$) ist.

I. Konstante für ketten-äquivalente Lösungen.

Eine größere Anzahl von K_m -Konstanten ist bisher in verschiedenen polymer-homologen Reihen bestimmt worden. Es ergaben sich dabei überraschend einfache Beziehungen zwischen den K_m -Konstanten der verschiedenen Kohlenwasserstoff-Reihen, der Paraffine³⁾, Polyprene⁶⁾, Polyprane⁶⁾, Poly-isobutylene⁷⁾, Poly-styrole⁸⁾ und Poly-indene⁹⁾, und der Kettenlänge ihrer Grundmoleküle.

Bisher wurden nur Produkte der gleichen polymer-homologen Reihe miteinander verglichen. Bei diesen wächst das Molekulargewicht proportional mit der Kettenlänge. Jetzt sollen Produkte aus verschiedenen polymer-homologen Reihen miteinander verglichen werden, die bei gleichem Molekulargewicht verschiedene Kettenlänge haben können.

Die K_m -Konstanten der genannten Kohlenwasserstoff-Reihen sind verschieden. Verschieden ist aber auch die Zahl der C-Atome, die in den Grundmolekülen dieser Stoffe am Aufbau der Ketten unmittelbar beteiligt sind. Betrachtet man in den einzelnen Grundmolekülen nur diejenigen C-Atome, welche solche Ketten-C-Atome sind, und dividiert das Gewicht des Grundmoleküls durch die Zahl dieser Ketten-C-Atome, so wird damit eine gleichmäßige Verteilung des Grundmolekulargewichts auf die einzelnen Ketten-C-Atome erreicht. Das sich so ergebende „Gewicht“ eines Ketten-C-Atoms soll im folgenden als Ketten-äquivalentgewicht bezeichnet werden. Dieses ist umso größer, je mehr C-Atome in den Seitenketten des langen Moleküls stehen. Deshalb haben Moleküle aus verschiedenen polymer-homologen Reihen bei gleicher Länge, also gleicher Zahl der Ketten-C-Atome, ein verschiedenes Molekulargewicht, und umgekehrt bei gleichem Molekulargewicht eine verschiedene Länge; je größer bei einem gegebenen Molekulargewicht das Ketten-äquivalentgewicht ist, um so kürzer ist das Molekül. Die Kettenlänge von verschiedenen Kohlenwasserstoffen mit gleichem Molekulargewicht ist indirekt proportional dem Ketten-äquivalentgewicht. Es ist also: Zahl der Ketten-C-Atome (Moleküllänge) = Molekulargewicht / Ketten-äquivalentgewicht.

In Tabelle IV ist die Zahl der Ketten-C-Atome der verschiedenen Kohlenwasserstoffe vom Molekulargewicht 10000 angegeben. Man berechnet nun für die Reihen der genannten Kohlenwasserstoffe die Konstante nicht für grundmolare, sondern für solche ketten-äquivalente Lösungen. Diese Konstante für ketten-äquivalente Lösungen soll als $K_{\text{äqu.}}$ -Konstante bezeichnet werden; sie hat in den verschiedenen Reihen annähernd die gleiche Größe von 0.85×10^{-4} .

³⁾ H. Staudinger u. R. Nodzu, B. **63**, 721 [1930].

⁶⁾ H. Staudinger u. H. F. Bondy, B. **63**, 734 [1930].

⁶⁾ H. Staudinger u. R. Nodzu, Helv. chim. Acta **13**, 1351 [1930].

⁷⁾ H. Staudinger u. M. Brunner, Helv. chim. Acta **13**, 1379 [1930].

⁸⁾ H. Staudinger u. W. Heuer, B. **63**, 222 [1930].

⁹⁾ Kolloid-Ztschr. **51**, 71 [1930].

Tabelle I¹⁰⁾.

	Grund- moleküle	%-Gehalt der grundmolaren Lösung	K_m	Zahl der Ketten C-Atome im Grundmolekül	%-Gehalt der ketten-äquiv. Lösung	$K_{\text{äquiv}}$
Paraffine	CH_2	1.4 %	0.8×10^{-4}	1	1.4 %	0.8×10^{-4}
Polyprene	C_6H_8	6.8 %	3×10^{-4}	4	1.7 %	0.75×10^{-4}
Polyprane	C_6H_{10}	7.0 %	3×10^{-4}	4	1.75 %	0.75×10^{-4}
Poly-isobutylene ..	C_4H_8	5.6 %	1.75×10^{-4}	2	2.8 %	0.88×10^{-4}
Poly-styrole ¹¹⁾ ...	C_8H_8	10.4 %	1.8×10^{-4}	2	5.2 %	0.9×10^{-4}
Poly-indene ¹¹⁾	C_8H_8	11.6 %	1.8×10^{-4}	2	5.8 %	0.9×10^{-4}

Die Übereinstimmung der $K_{\text{äquiv}}$ -Konstanten bedeutet folgendes: Kohlenwasserstoffe mit fadenförmigen Molekülen von gleichem Molekulargewicht haben in ketten-äquivalenter Lösung im gleichen Lösungsmittel (Benzol oder Tetralin¹²⁾) die gleiche spezif. Viscosität, einerlei, ob sich die C-Atome in der Haupt- oder in der Seitenkette des Moleküls befinden, also ob die Kette kürzer oder länger ist, vorausgesetzt, daß verdünnte Lösungen vorliegen. In der Tabelle IV sind in Spalte 4 die spezif. Viscositäten von ketten-äquivalenten Lösungen für ein Molekulargewicht 10000 berechnet. Sie sind, wie aus dem Gesagten hervorgeht, bei den verschiedenen Kohlenwasserstoffen annähernd gleich.

Bei diesen Kohlenwasserstoff-Ketten ganz verschiedener Bauart besteht also eine überraschend einfache Beziehung zwischen ihrem Molekulargewicht und der spezif. Viscosität ihrer grundmolaren Lösungen. Auf Grund dieses Zusammenhangs kann man die spezif. Viscosität eines aus Fadenmolekülen bestehenden Kohlenwasserstoffs von bekanntem Molekulargewicht in verdünnter Tetralin-Lösung der Größenordnung nach berechnen. Es ist nämlich:

$$\eta_{\text{sp}}(\text{äquiv}) = K_{(\text{äquiv})} \cdot M = 0.85 \times 10^{-4} \cdot M \dots \dots \dots (1)$$

wobei $\eta_{\text{sp}}(\text{äquiv})$ die spezif. Viscosität einer ketten-äquivalenten Lösung bedeutet. Daraus ergibt sich die spezif. Viscosität für andere Konzentrationen, selbstverständlich nur solange sich die spezif. Viscosität proportional mit der Konzentration ändert¹³⁾.

Um ein Beispiel anzuführen, berechnet sich für eine ketten-äquivalente Lösung (1.7%) von Squalen¹⁴⁾ $\text{C}_{30}\text{H}_{50}$ (Molgew. = 410) die spezif. Viscosität zu $0.85 \times 10^{-4} \cdot 410 = 0.0349$. Eine grundmolare (6.8-proz.) Lösung sollte

¹⁰⁾ Die meisten Messungen wurden in Tetralin-Lösung, einzelne auch in Benzol-Lösung ausgeführt.

¹¹⁾ Die neue Bestimmung der Konstanten durch W. Heuer führt zu einem etwas niedrigeren Wert als früher angegeben.

¹²⁾ Dieser Satz darf vorläufig nicht verallgemeinert werden. Es ist zu untersuchen, ob er auch für andere Lösungsmittel als Tetralin und Benzol gilt; möglicherweise liegen bei Lösungen von polymeren Kohlenwasserstoffen in Kohlenwasserstoffen besonders einfache Verhältnisse vor.

¹³⁾ Über die Berechnung der Viscositäten von höher konzentrierten Lösungen wird später berichtet.

¹⁴⁾ Dieses Präparat wurde in liebenswürdiger Weise von Hrn. Prof. I. M. Heilbron zur Verfügung gestellt.

danach die spezif. Viscosität 0.139 besitzen. Gefunden wurde von E. O. Leopold¹⁵⁾ in Tetralin-Lösung bei 20° $\eta_{sp} = 0.135$.

Aus obiger Gleichung 1 ergibt sich weiter die Möglichkeit der Berechnung eines unbekannten Molekulargewichts aus Viscositätsmessungen, falls das Ketten-äquivalentgewicht des betreffenden Kohlenwasserstoffs bekannt ist, wie dies bei hochpolymeren Produkten meist der Fall ist. So läßt sich z. B. das Molekulargewicht der Balata und des Kautschuks auf Grund der früheren Viscositätsmessungen¹⁶⁾ wie folgt ermitteln:

Tabelle II.

	$\eta_{sp}/c = \eta_{sp}(6.8\%)$	$\eta_{sp}(1.7\%)$	$M = \frac{\eta_{sp}(1.7\%)}{0.85 \times 10^{-3}}$	$M = \eta_{sp}/c \cdot K_m$
Balata	15.4	3.85	46000	51000
Kautschuk	21.8	5.45	64000	73000

Durch diesen allgemeinen Zusammenhang ist weiter eine Kontrolle dafür gegeben, daß in jeder einzelnen polymer-homologen Reihe die Beziehungen zwischen spezif. Viscosität und Kettenlänge richtig bestimmt sind¹⁷⁾.

II. Gleiche Kettenlänge und gleiche spezifische Viscosität bei gleicher Konzentration.

Zusammenhänge zwischen Viscosität und Kettenlänge ergeben sich weiter auch, wenn die genannten Kohlenwasserstoffe als Polymere des Methylen betrachtet werden. Es enthalten Moleküle von gleicher Größe der verschiedenen Kohlenwasserstoffe annähernd die gleiche Zahl von Kohlenstoffatomen: das Molekül eines Paraffins vom Molekulargewicht 10000 enthält 714 C-Atome, dasjenige eines Poly-styrols vom gleichen Molekulargewicht 770. Diese Differenz soll vorläufig vernachlässigt werden. Wir nehmen also an, daß in einer 1.4-proz. Lösung verschiedener Kohlenwasserstoffe vom gleichen Molekulargewicht die gleiche Zahl von Kohlenstoffatomen resp. von Methylengruppen enthalten ist. Berechnet man die spezif. Viscositäten von solchen 1.4-proz. Lösungen der verschiedenen Kohlenwasserstoffe vom Molekulargewicht 10000, also von Lösungen, die ungefähr die gleiche Zahl von

¹⁵⁾ Unveröffentlichte Versuche.

¹⁶⁾ H. Staudinger u. H. F. Bondy, B. **63**, 734 [1930].

¹⁷⁾ Darauf sei hier hingewiesen, weil in der letzten Zeit eine Reihe von Forschern, die andere theoretische Ansichten über den Bau der Hochmolekularen und die Natur der kolloiden Lösungen vertreten, die gefundenen Zusammenhänge zwischen Viscosität und Molekulargewicht in Zweifel setzten, ohne daß allerdings das Versuchsmaterial bisher experimentell widerlegt worden wäre. Vergl. z. B. K. Hess, C. Trogus, L. Akim u. I. Sakurada, B. **64**, 408 [1931]; I. Sakurada, B. **63**, 2027 [1930]; I. Sakurada u. K. Hess, B. **64**, 1174 [1931]; vergl. weiter die Arbeiten aus dem Hessschen Institut: Max Uhlmann, Ztschr. physikal. Chem. (A) **156**, 419 [1931]; R. Eisenschitz u. B. Rabinowitsch, B. **64**, 2522 [1931]. Vergl. weiter K. H. Meyer u. H. Mark, B. **64**, 1999 [1931]; sowie H. Freundlich, Ztschr. angew. Chem. **44**, 523 [1931] u. Krüger u. H. Grunsky, Ztschr. physikal. Chem. (A) **150**, 115 [1930]; E. A. Büchner u. P. J. P. Samwell, Proceed. Acad. Amsterdam **33**, 749 [1930]; P. Stamberger, Kolloid-Ztschr. **53**, 90 [1930]; Vortrag auf dem Kautschuk-Kongreß, Paris 1931.

CH_2 -Gruppen enthalten, so sind diese verschieden (vergl. Spalte 5 von Tabelle IV). Das Verhältnis dieser spezif. Viscositäten ist aber dasselbe, wie das Verhältnis der Kettenlänge der verschiedenen Kohlenwasserstoffe (vergl. Spalte 7 und 8 von Tabelle IV). Danach ist also die spezifische Viscosität gleichkonzentrierter Lösungen von Kohlenwasserstoffen mit gleichem Molekulargewicht proportional den Kettenlängen der Moleküle.

Aus den in Spalte 5, Tabelle IV angegebenen η_{sp} -Werten für die 1,4-proz. Lösungen der verschiedenen Kohlenwasserstoffe vom gleichen Molekulargewicht 10000, aber verschiedener Kettenlänge wird nun weiter die spezif. Viscosität von 1,4-proz. Lösungen solcher polymer-homologen Kohlenwasserstoffe berechnet, die die gleiche Kettenlänge haben. So ist in Spalte 9 von Tabelle IV die spezif. Viscosität für 1,4-proz. Lösungen solcher Kohlenwasserstoffe berechnet, die 714 Kohlenstoffatome in der Kette enthalten, also die gleiche Zahl von Kohlenstoffatomen, wie ein Paraffin vom Molekulargewicht 10000¹⁴. Die Molekulargewichte dieser Kohlenwasserstoffe sind natürlich verschieden (vergl. Spalte 10 von Tabelle IV). Die spezif. Viscosität dieser verschiedenen Kohlenwasserstoffe mit 714 Kohlenstoffatomen in der Kette ist in gleichkonzentrierter Lösung annähernd gleich (vergl. Spalte 9 von Tabelle IV). Sie stimmt überein mit derjenigen von ketten-äquivalenten Lösungen verschiedener Kohlenwasserstoffe vom Molekulargewicht 10000, in denen also die gleich schweren Moleküle ungleicher Länge enthalten sind (vergl. Spalte 4, Tabelle IV), da Kettenlänge und Ketten-äquivalentgewichte umgekehrt proportional sind. Die Umrechnungen und Beziehungen der verschiedenen Größen lassen sich in Tabelle III verfolgen.

Tabelle III.

η_{sp}	Mol.-Gew.	Ketten- gliederzahl	Konzentration	Zahl d. Moleküle in 1 l Lösung bei d. verschied. Kohlen- wasserstoffen
0.8	10000	10000/Aequ.	Ketten-äquiva- lente Lösung	$a \times \text{Aequ.} / 14$
$0.8 \times 14 / \text{Aequ.}$	10000	10000/Aequ.	1.4 %	a
0.8	$10000 \times \text{Aequ.} / 14$	714 C	1.4 %	$a \times 14 / \text{Aequ.}$

Aequ. = Abkürzung für Ketten-äquivalentgewicht. $a = 8.5 \times 10^{20}$.

Es ergibt sich also folgendes einfache Gesetz für Kohlenwasserstoffe mit Fadenmolekülen in Tetralin-(Benzol)-Lösungen: Äquiviscose Lösungen gleicher Konzentration von Kohlenwasserstoffen enthalten Fadenmoleküle ungefähr gleicher Kettenlänge. Die Molekulargewichte dieser Kohlenwasserstoffe gleicher Kettenlänge stehen im Verhältnis der Ketten-äquivalentgewichte (vergl. Spalte 10, Tab. IV). Daraus folgt weiter: Zeigen verschiedene Kohlenwasserstoffe in gleicher Konzentration die gleiche spezifische Viscosität, so stehen ihre Molekulargewichte im Verhältnis der Ketten-äquivalentgewichte.

¹⁴ Also aus den Werten der Spalte 5 und 6 in Tabelle IV berechnen sich die Werte der Spalte 9.

Ta-

1	2	3	4	5
	Ketten- äquivalente	Ketten- äquivalen- gewichte	η_{sp} bei Molekular- gewicht 10000 in ketten-äquiv. Lösungen	η_{sp} bei Molekular- gewicht 10000 in 1.4-proz. Lösung
Paraffine	CH_2	14	0.8	0.8
Polyprene	$\text{C}_6\text{H}_8/4$	17	0.75	0.62
Polyprane	$\text{C}_8\text{H}_{10}/4$	17.5	0.75	0.60
Poly-isobutylene	$\text{C}_4\text{H}_8/2$	28	0.88	0.44
Poly-styrole	$\text{C}_8\text{H}_8/2$	52	0.9	0.24
Poly-indene	$\text{C}_8\text{H}_8/2$	58	0.9	0.22

Es läßt sich danach die spezif. Viscosität eines Kohlenwasserstoffes in verd. Lösung berechnen, wenn die Gesamt-kettenlänge desselben bekannt ist, ohne Kenntnis des Ketten-äquivalentgewichtes, wie es bei Formel 1 nötig ist. Ein normaler Paraffin-Kohlenwasserstoff mit n CH_2 -Gruppen hat in 1.4-proz. Tetralin-Lösung die spez. Viscosität:

$$\eta_{sp} (1.4\%) = K_{\text{aequ}} \cdot 14 \cdot n = 0.85 \times 10^{-4} \cdot 14 \cdot n = 1.19 \times 10^{-3} \cdot n \quad (2)$$

Die gleiche spezif. Viscosität besitzt jeder Kohlenwasserstoff mit beliebigem Ketten-äquivalentgewicht — also beliebigen Seitenketten — wenn die Kohlenstoffkette die gleiche Gliederzahl n besitzt. Gleichung 2 ergibt sich dabei aus Gleichung 1 durch folgende Umrechnung:

$$\eta_{sp} (\text{aequ}) \cdot 14 / \text{Aequ.} = K_{\text{aequ}} \cdot M / \text{Aequ.} \quad (3)$$

Da $\eta_{sp} (\text{aequ}) \cdot 14 / \text{Aequ.} = \eta_{sp} (1.4\%)$ und $M / \text{Aequ.} = n$ = der Zahl der Ketten-C-Atome ist, so ist Gleichung 3 identisch mit Gleichung 2.

Für Squalen $\text{C}_{30}\text{H}_{50}$ mit 24 Ketten-C-Atomen berechnet sich für eine 1.4-proz. Lösung:

$$\eta_{sp} (1.4\%) = 1.19 \times 10^{-3} \cdot 24 = 0.0285,$$

also für eine grundmolare 6.8-proz. Lösung = 0.138; gefunden wurde von E. O. Leupold in Tetralin-Lösung 0.135.

Aus diesen Zusammenhängen ergibt sich eine andere Berechnungsweise des Molekulargewichts von Fadenmolekülen bei Kohlenwasserstoffen.

Da

$$\eta_{sp} (1.4\%) / 1.19 \times 10^{-3} = n \quad (4)$$

ist, so kann nach dieser Formel die Kettenlänge n von hochmolekularen Kohlenwasserstoffen aus der spezif. Viscosität errechnet werden. Das Molekulargewicht ergibt sich dann als Produkt dieser Gliederzahl n mit dem Ketten-äquivalentgewicht.

Für Polyprene ergeben sich folgende Werte, die mit denen der Tabelle II übereinstimmen (vergl. Gleichung 3); da Gleichung (4) sich aus Gleichung (1) berechnen läßt.

belle IV.

6	7	8	9	10	11
10000/Ketten- äquivalentgewicht = Zahl der C-Atome bei Molekular- gewicht 10000 = n	Verhältnis der C-Atome in der Kette	Verhältnis der η_{sp} (1.4 %)- Werte	η_{sp} (1.4 %) bei 714 C-Atomen in der Kette	Molgew. = Ketten- äquivalent- gewicht $\times 714$	Verhältnis der Zahl der Moleküle in 1.4-proz. Lösung. Molgew. Spalte 10
714	100	100	0.80	10000	100
588	82	78	0.75	12000	82
572	80	75	0.75	12500	80
357	50	55	0.88	20000	50
192	27	30	0.89	37000	27
172	24	28	0.91	41500	24

Tabelle V.

	$\eta_{sp}/c = \eta_{sp}$ (6.8 %)	η_{sp} (1.4 %)	n	Molgew. = $n \times 17$	Molgew. ¹⁹⁾ = $\eta_{sp}/c \cdot K_m$
Balata	15.4	3.2	2700	46000	51000
Gereinigter Kautschuk ..	21.8	4.5	3800	64000	73000

Da sich nach den Formeln 1 und 2 die Kettenlänge resp. das Molekulargewicht von allen homologen bzw. polymer-homologen Kohlenwasserstoffen unabhängig vom Bau berechnen läßt, so kann man das Molekulargewicht des Kautschuks und der Balata bestimmen, ohne die K_m -Konstante der Polyprene zu kennen. Die Werte für das Molekulargewicht dieser Kohlenwasserstoffe in Tabelle II und V lassen sich durch Bestimmung der Konstante $K_{sp/c}$ an Lösungen von Paraffinen berechnen. Es kann sich dabei nur um eine größenordnungsmäßige Bestimmung des Molekulargewichts handeln, aber eine solche ist wichtig, da bis vor kurzem 3 Auffassungen über das Molekulargewicht des Kautschuks bestanden. Nach Pummerer²⁰⁾ ist es auf Grund von Molekulargewichts-Bestimmungen des Isokautschuk-nitrons $(C_5H_8)_8$, nach K. H. Meyer²¹⁾ auf Grund der Krystallit-größen-Bestimmung $(C_5H_8)_{50}$ bis $(C_5H_8)_{100}$; aus Viscositätsmessungen ergibt sich der Wert $(C_5H_8)_{1000}$, der mit den durch osmotische Bestimmungen erhaltenen Werten in der Größenordnung übereinstimmt²²⁾. Daß es sich dabei um das normale Molekulargewicht und nicht um ein Micellgewicht des Kautschuks handelt, geht aus den Untersuchungen an der polymer-homologen Reihe der Polyprene hervor.

¹⁹⁾ H. Staudinger u. H. F. Bondy, B. **63**, 734 [1930].

²⁰⁾ vergl. R. Pummerer, H. Nielsen, W. Gündel, B. **60**, 2167 [1927]; R. Pummerer u. W. Gündel, B. **61**, 1591 [1928]; vergl. dazu H. Staudinger u. H. Joseph, B. **63**, 2888 [1930]. ²¹⁾ K. H. Meyer u. H. Mark, B. **61**, 1939 [1928].

²²⁾ H. W. Caspari, Journ. chem. Soc. London **105**, 2139 [1914]; Wo. Ostwald, Kolloid-Ztschr. **49**, 60 [1929].

III. Diskussion der Resultate.

In Tabelle I schwankt die Konstante der ketten-äquivalenten Lösungen um einen geringen Betrag. Weiter zeigen Ketten gleicher Länge der verschiedenen Kohlenwasserstoffe in gleicher Konzentration nur annähernd die gleiche spezif. Viscosität (vergl. Tabelle IV). Dies rührt erstens daher, daß nicht alle Kohlenwasserstoffe Polymere des Methylens sind, sondern daß gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe miteinander verglichen werden. So sind in einem Poly-styrol vom Molekulargewicht 10000 etwas mehr Kohlenstoffatome enthalten, als in einem Paraffin vom gleichen Molekulargewicht. Man könnte diesen Fehler dadurch verringern, daß man die spezif. Viscositäten von solchen Lösungen vergleicht, die genau die gleiche Anzahl von Kohlenstoffatomen enthalten, und nicht die von gleichprozentigen Lösungen. Dadurch wird z. B. die Übereinstimmung der K_{aequ} -Konstanten besser als nach Tabelle I. Es soll aber hier davon abgesehen werden, diese Umrechnungen anzugeben, weil die Übereinstimmung der K_{aequ} -Werte bei der angegebenen einfachen Berechnungsweise völlig genügt, um die allgemeinen Zusammenhänge zu erkennen.

Zweitens beruhen die Schwankungen der K_{aequ} -Konstanten auf besonderen experimentellen Schwierigkeiten in diesem Gebiet. Denn es wurde schon öfter darauf hingewiesen, daß es sich bei diesen Polymeren nicht um einheitliche Produkte handelt, sondern um Gemische von Polymer-homologen²³⁾. Bei solchen Gemischen wird das Durchschnitts-Molekulargewicht durch einen Gehalt an höhermolekularen Anteilen relativ wenig beeinflußt, während die Viscosität der Lösung sehr erheblich erhöht wird. So ist z. B. die Gegenwart von 1% eines Polymeren vom Molekulargewicht 100000 in einem Produkt vom Molekulargewicht 1000 durch eine Molekulargewichts-Bestimmung auf kryoskopischem Wege nicht nachweisbar. Eine einfache Rechnung zeigt aber, daß die spezif. Viscosität der Lösungen durch diesen geringen Zusatz des hochpolymeren Produktes auf das Doppelte erhöht wird. Es können also Gemische von Polymer-homologen, welche gleiches Durchschnitts-Molekulargewicht haben, sich in der spezif. Viscosität ihrer Lösungen erheblich unterscheiden²⁴⁾, so daß sich scheinbar kein einfacher Zusammenhang zwischen spezif. Viscosität und Kettenlänge ergibt²⁵⁾.

Es müssen deshalb zu diesen Untersuchungen polymer-homologe Stoffe von möglichst einheitlicher Zusammensetzung durch häufiges Fraktionieren hergestellt werden. Erst dann können die geschilderten Zusammenhänge zwischen spezif. Viscosität und Molekulargewicht in jeder einzelnen polymer-homologen Reihe erhalten werden²⁶⁾. Für die spezif. Viscosität ist weiter die Natur des Lösungsmittels von Bedeutung. Die meisten der angegebenen Viscositätsmessungen sind in Tetralin ausgeführt, einige ältere, wie die der Polyprene und Poly-indene, auch in Benzol. Nach zahlreichen Erfahrungen ist die spezif. Viscosität eines hochmolekularen Kohlenwasserstoffes in diesen

²³⁾ B. 59, 3019 [1926]; Ztschr. angew. Chem. 42, 69 [1929].

²⁴⁾ vergl. H. Staudinger, A. A. Ashdown, M. Brunner, H. A. Bruson, S. Wehrli, Helv. chim. Acta 12, 942 [1929]; H. Staudinger u. R. Nodzu, Helv. chim. Acta 13, 1350 [1930]. ²⁵⁾ vergl. Helv. chim. Acta 12, 942 [1929].

²⁶⁾ Die abweichenden Ergebnisse vieler Autoren sind möglicherweise darauf zurückzuführen, daß zu wenig einheitliche Fraktionen zur Untersuchung kamen.

Lösungsmitteln nicht sehr verschieden. Für genaue Vergleiche müßten aber alle Messungen in ein und demselben Lösungsmittel vorgenommen werden²⁷⁾.

IV. Beziehungen zwischen Viscosität und Kettenlänge bei anderen Verbindungen.

Die beschriebenen Gesetzmäßigkeiten gelten nur für Lösungen von polymeren Kohlenwasserstoffen in Kohlenwasserstoffen als Lösungsmittel. Um weitere Zusammenhänge zu finden, wurden ferner sauerstoff-haltige Verbindungen mit Kohlenstoffketten untersucht. Solche liegen in den Poly-vinylacetaten vor. Dort ist die $K_{\text{äqu}}$ -Konstante höher als bei Kohlenwasserstoffen: Sie beträgt 1.5×10^{-4} , statt 0.8×10^{-4} ²⁸⁾. Auch bei Poly-anetholen ist diese Konstante größer als bei den Poly-styrolen: sie beträgt 2.2×10^{-4} , statt 0.9×10^{-4} ²⁹⁾³⁰⁾.

Die Poly-oxymethylene³¹⁾ und Poly-äthylenoxyde³²⁾ bestehen aus Ketten, die außer Kohlenstoffatomen auch Sauerstoffatome als Kettenglieder besitzen. Letztere können bei den vorläufigen Berechnungen CH_2 -Gruppen gleichgesetzt werden, da die Gewichte annähernd gleich sind, und man kann weiter annehmen, daß ein Sauerstoffatom ungefähr denselben Raum in der Kette beansprucht wie eine CH_2 -Gruppe. Vergleicht man bei beiden polymeren Produkten die spezif. Viscosität von ketten-äquivalenten Lösungen, so hat die Konstante annähernd den gleichen Betrag wie bei den Kohlenwasserstoffen, ein Zeichen, daß auch bei diesen Ketten im wesentlichen nur die Zahl der Moleküle und ihre Länge die Viscosität beeinflussen, und sogar die Art der Kettenglieder keine wesentliche Rolle spielt. Dagegen ist die $K_{\text{äqu}}$ -Konstante von Poly-triacetyl-celloglucan-diacetaten³³⁾ in *m*-Kresol und die von Cellulose in Schweizers Reagens³⁴⁾ wesentlich höher. Nach dem bisherigen Versuchsmaterial läßt es sich aber noch nicht beurteilen, ob die verketteten Ringe, die in diesen Verbindungen vorliegen, die Viscosität anders beeinflussen als aliphatische Ketten, oder ob die Estergruppen resp. die Hydroxylgruppen die hohe Viscosität der Lösung verursachen³⁵⁾. Der Vergleich der verschiedenen Viscositätsmessungen untereinander ist hier dadurch erschwert, daß die Messungen in ganz verschiedenartigen Lösungsmitteln vorgenommen wurden.

²⁷⁾ Die Viscositäts-Untersuchungen der letzten Jahre wurden in Tetralin ausgeführt, da dort sich bequem Messungen bei verschiedenen Temperaturen ausführen lassen. Die Viscositäts-Untersuchungen der Polyprene und Poly-indene, die in Benzol durchgeführt sind, sollten in Tetralin nachgeprüft werden. Die Herstellung und die Fraktionierung, vor allem die Trocknung der Präparate im Hochvakuum, verbunden mit den nötigen Molekulargewichts- und Viscositäts-Bestimmungen, erfordert eine monatelange Arbeit. In Tetrachlorkohlenstoff-Lösung ist die Viscosität höher als in Benzol oder Tetralin, so daß Messungen in diesem Lösungsmittel nicht mit denen in Tetralin und Benzol verglichen werden können.

²⁸⁾ vergl. H. Staudinger u. A. Schwalbach, A. 488, 8 [1931].

²⁹⁾ Kolloid-Ztschr. 51, 78 [1930].

³⁰⁾ Die K_m -Konstante der Poly-vinylacetate und der Poly-anethole ist möglicherweise zu hoch

³¹⁾ Versuche von W. Kern. ³²⁾ Versuche von H. Lohmann.

³³⁾ H. Staudinger u. H. Freudenberger, B. 63, 2331 [1930], 64, 1695 [1931].

³⁴⁾ H. Staudinger u. O. Schweizer, B. 63, 3132 [1930].

³⁵⁾ Auch Lösungen von aromatischen Verbindungen sind höher viscos, als man nach der Länge der Moleküle erwarten sollte.

Tabelle VI.

	Grund- molekül	Lösungs- mittel	K _m	Zahl der Ketten- atome	K _{aequ}
Poly-vinylacetate .	C ₄ H ₈ O ₂	Benzol	3×10^{-4}	2	1.5×10^{-4}
Poly-anethole	C ₁₀ H ₁₂ O	Benzol	4.5×10^{-4}	2	2.2×10^{-4}
Poly-oxymethylen:	CH ₂ O	Chloroform	2.2×10^{-4}	2	1.1×10^{-4}
Poly-äthylenoxyde.	C ₂ H ₄ O	Benzol	1.8×10^{-4}	3	0.6×10^{-4}
Triacetyl-cellulosen	C ₁₂ H ₁₄ O ₈	m-Kresol	12×10^{-4}	5	2.4×10^{-4}
Cellulosen	C ₆ H ₁₀ O ₅	Schweizer-Lösg.	12×10^{-4} ³⁶⁾	5	2.4×10^{-4}

Da die Konstanten für ketten-äquivalente Lösungen auch von sauerstoffhaltigen Verbindungen in der Größenordnung übereinstimmen, so ergibt sich auch hier der Schluß, daß die Beziehungen zwischen Viscosität und Molekulargewicht, z. B. bei den Acetyl-cellulosen und Cellulosen, richtig erforscht sind. Danach ist die Cellulose wie der Kautschuk ein außerordentlich hochmolekularer Stoff, in dessen Molekülen ca. 1000 Glucose-Einheiten zu einer langen Kette verbunden sind.

V. Bedeutung der Länge und des Durchmessers der Moleküle für die Viscosität.

Gleichkonzentrierte Lösungen von polymeren Kohlenwasserstoffen, welche gleiche spezif. Viscosität aufweisen, enthalten nach Abschnitt II Moleküle gleicher Kettenlänge. Das Molekulargewicht dieser gleichlangen Moleküle ist aber nicht gleich, sondern es nimmt proportional mit dem Ketten-äquivalentgewicht zu. Die Moleküle gleicher Länge haben also einen unterschiedlichen Durchmesser. Danach ist die Zahl dieser gleichlangen Moleküle in Lösungen gleicher Konzentration bei den einzelnen Kohlenwasserstoffen eine verschiedene, und zwar nimmt ihre Anzahl umgekehrt proportional mit dem Ketten-äquivalentgewicht des Kohlenwasserstoffs ab. Aus Spalte IV in Tabelle III ersieht man, daß a Moleküle eines Paraffins mit dem Ketten-äquivalentgewicht 14 in gleichkonzentrierter Lösung die gleiche Viscosität hervorrufen, wie $a \times 14/\text{Aequ.}$ Moleküle vom Ketten-äquivalentgewicht Aequ., falls ihre Fadenmoleküle gleiche Länge haben. Mit anderen Worten: Kohlenwasserstoffe gleicher Kettenlänge haben in gleichkonzentrierter Lösung dieselbe spezifische Viscosität, unabhängig von der Zahl der Moleküle.

Nach der Einsteinschen Formel ist die spezif. Viscosität unabhängig vom Verteilungsgrad, wie dieses auch für kugelförmige Moleküle nachgewiesen ist³⁷⁾. Hier gilt also die Beziehung $\eta_{sp}/c = K$. Bei langen Molekülen gilt diese Formel nur in bezug auf ihren Durchmesser, d. h. gleichkonzentrierte Lösungen, welche Moleküle verschiedenen Durchmessers, aber gleicher Kettenlänge enthalten, haben dieselbe spezifische Viscosität. Dagegen gilt die Einsteinsche Formel nicht mehr, wenn bei gleicher Konzentration Moleküle verschiedener Länge vorliegen. Dann ist die neue Beziehung gültig $\eta_{sp}/c = K_m \cdot M$; die spezif. Viscosität einer

³⁶⁾ Nach neuen Messungen von H. Scholz.

³⁷⁾ vergl. H. Staudinger u. W. Heuer, B. **63**, 230 [1930]; ferner H. Staudinger u. E. Ochiai, Ztschr. physikal. Chem. (A) **158**, 51 [1931].

Lösung nimmt also bei gleicher Konzentration und gleichem Durchmesser der Moleküle proportional mit der Kettenlänge zu.

An den seit langem benutzten Modellen³⁸⁾ für hochmolekulare Verbindungen läßt sich diese Gesetzmäßigkeit bequem veranschaulichen. Eine bestimmte Zahl gleich langer, dünner Holzstäbe ruft in „Lösung“ die gleiche spezif. Viscosität hervor, einerlei ob diese Stäbe einzeln in Lösung sind, oder ob je 2 oder 3 zu einem Stab größeren Durchmessers zusammengefaßt sind. Die Verringerung der Zahl dieser Moleküle auf $\frac{1}{2}$ oder $\frac{1}{3}$ durch Zusammenfassen zu Bündeln hat also auf die spezif. Viscosität keinen Einfluß. Macht man dagegen aus je zwei dieser Holzstäbe ein doppelt so langes „Fadenmolekül“, so ist, trotzdem jetzt die Zahl dieser „Fadenmoleküle“ in Lösung bei gleichbleibender Konzentration auf die Hälfte gesunken ist, die spezif. Viscosität doppelt so hoch, wie die der Ausgangslösung, da der Wirkungsbereich eines Moleküls im Quadrat mit der Moleküllänge wächst, wie sich als Konsequenz der Beziehungen zwischen Viscosität und Kettenlänge ergibt.

Der Wirkungsbereich³⁹⁾ eines Fadenmoleküls kann entsprechend den früheren Darlegungen⁴⁰⁾ rechnerisch dem Inhalt eines flachen Zylinders gleichgesetzt werden, dessen Durchmesser die Moleküllänge l ist und dessen Höhe gleich dem Durchmesser des Moleküls d ist. Verringert man die Zahl der Moleküle um die Hälfte dadurch, daß je 2 Mol. ein Fadenmolekül von doppeltem Durchmesser geben, so ist der Gesamtwirkungsbereich entsprechend nachstehender Formel unverändert, und damit ist auch die spezif. Viscosität die gleiche:

$$\text{Ges.-Wirk.} = n \cdot (l/2)^2 \cdot \pi \cdot d = n/2 \cdot (l/2)^2 \cdot \pi \cdot 2d.$$

Verringert man dagegen die Zahl der Moleküle dadurch auf die Hälfte, daß man ihre Länge verdoppelt, so ist der Gesamt-Wirkungsbereich doppelt so groß, und die spezif. Viscosität hat hier den doppelten Betrag:

$$\text{Ges.-Wirk.} = n/2 \cdot (2 l/2)^2 \cdot \pi \cdot d = 2 n \cdot (l/2)^2 \cdot \pi \cdot d.$$

VI. Über die Natur der kolloiden Lösung.

Die gesetzmäßigen Änderungen des Wirkungsbereiches eines Fadenmoleküls mit zunehmender Länge finden eine Erklärung durch die Annahme, daß sie auf Schwingungen der Fadenmoleküle beruhen, die mit zunehmender Länge derselben gesetzmäßig anwachsen. Solche Schwingungen können durch die freie Drehbarkeit der einfach gebundenen C-Atome in der Kohlenstoffkette zustande kommen. Dabei ist eine gestreckte fadenförmige Anordnung der Atome die stabilste Mittellage, die sich immer wieder zurückbildet, wenn Teile der Fadenmoleküle daraus abgelenkt werden. Der Wirkungsbereich umfaßt also die Summe der Schwingungen, die ein Fadenmolekül ausführen kann⁴¹⁾. Diese Bewegungen der Fadenmoleküle sind umso größer, je länger letztere sind⁴²⁾.

³⁸⁾ vergl. H. Staudinger, Ztschr. angew. Chem. **42**, 71 [1929]; vergl. ferner Ztschr. physikal. Chem. **126**, 435 [1927]. ³⁹⁾ B. **63**, 929 [1930].

⁴⁰⁾ Zusammengefaßt in Ztschr. physikal. Chem. (A) **153**, 418 [1931].

⁴¹⁾ Ztschr. physikal. Chem. (A) **153**, 406 [1931]; vergl. H. Staudinger u. O. Schweitzer, B. **63**, 3152 [1930].

⁴²⁾ Bei sehr langen Molekülen führen solche Schwingungen endlich zu einem Zerreißen der Kette. Die Unbeständigkeit der höchstmolekularen Produkte mit Fadenmolekülen, welche 2000 und mehr Kettenglieder enthalten, wird dadurch verständlich. B. **59**, 3042 [1926].

Infolge dieser Schwingungen nimmt der Wirkungsbereich proportional mit dem Quadrat der Länge zu, während das Eigenvolumen nur proportional der Länge des Moleküls zunimmt. Bei einem Fadenmolekül, das 1000-mal länger als breit ist, ist also der Wirkungsbereich 1000-mal größer als sein Eigenvolumen.

Bei kugelförmigen Molekülen ist dagegen der Wirkungsbereich gleich dem Eigenvolumen.

Infolge dieser großen Raum-Beanspruchung der Fadenmoleküle sind bereits niederprozentige Lösungen hochmolekularer Stoffe keine gewöhnlichen Lösungen mehr; denn der Gesamtwirkungsbereich der gelösten Moleküle ist größer, als das zur Verfügung stehende Volumen. So resultiert ein eigentümlicher Lösungszustand, der sich bei niedermolekularen Stoffen, bei denen die Moleküle annähernd kugelförmige Gestalt haben, nicht vorfindet, nämlich der Zustand der Gel-Lösung, in dem die langen Moleküle zwar gelöst sind, aber nicht unbeschränkte Beweglichkeit haben. Solche Lösungen sind deshalb schon in geringer Konzentration hochviscos. Damit ist die Natur der kolloiden Lösungen hochmolekularer Stoffe aufgeklärt⁴³⁾. Sie hängt mit dem großen Wirkungsbereich der fadenförmigen Moleküle derselben zusammen. Stoffe mit kugelförmigen Molekülen können in geringer Konzentration keine hochviscosen Lösungen geben.

Dabei ist ein Fadenmolekül als ein starres elastisches Gebilde zu betrachten. Die gefundenen Zusammenhänge zwischen Viscosität und Kettenlänge sind nur durch eine solche Form der Fadenmoleküle zu verstehen⁴⁴⁾, nicht aber bei der Annahme, daß diese Fadenmoleküle in Lösung sich krümmen oder schlängeln können⁴⁵⁾ oder spiralgig aufgewunden sind, wie man dies für Kautschuk-Moleküle öfter angenommen hat⁴⁶⁾. Ein Fadenmolekül ist also viel eher mit einem starren elastischen Glasfaden zu vergleichen, als mit einem lockeren Wollfaden, der beliebige Formen annehmen kann. Das Fadenmolekül hat in Lösung in der Mittellage dieselbe Gestalt wie im Krystall. Auf dieser Eigenschaft der Fadenmoleküle beruht auch die Krystallisationsfähigkeit hochmolekularer Substanzen aus ihrer Lösung⁴⁷⁾. Die langen Fadenmoleküle werden dabei wie ein Bündel langer Stäbe zusammengefaßt und bauen so ein Makromolekülgerüst auf.

⁴³⁾ vergl. z. B. H. Staudinger u. O. Schweitzer, B. **63**, 3152 [1930].

⁴⁴⁾ In den Kohlenstoffketten der verschiedenen polymeren Kohlenwasserstoffe muß daher der Winkel der Kohlenstoff-Valenzen auch bei verschiedener Substitution ungefähr der gleiche sein, also der Abstand eines 3. vom 1. Kohlenstoffatom annähernd derselbe sein, denn sonst könnten die Ketten gleicher Länge nicht gleiche spezif. Viscosität aufweisen; vergl. dazu Ingold u. Kane, Journ. chem. Soc. London **1928**, 2270.

⁴⁵⁾ Beweisend für die langgestreckte Form der Moleküle ist auch die Strömungsdoppelbrechung der Molekülkolloide, vergl. R. Signer, Ztschr. physikal. Chem. (A) **150**, 257 [1930]. Ferner die Versuche von I. Langmuir, N. K. Adam u. a. über Oberflächen-Filme.

⁴⁶⁾ vergl. spiralgige Modelle des Kautschuks: F. Kirchhoff, Kolloid-Ztschr. **30**, 176 [1922]; ferner H. Fikentscher u. H. Mark, Kautschuk **6**, 2 [1930].

⁴⁷⁾ H. Staudinger u. R. Signer, Ztschr. Krystallogr. **70**, 193 [1929]; H. Staudinger u. O. Schweitzer, B. **62**, 2400 [1929].

Diese langgestreckten Fadenmoleküle besitzen dieselbe Starrheit, wie wir sie bei allen organischen Molekülen annehmen müssen; ohne dieselbe wären kompliziert gebaute organische Verbindungen nicht möglich. Auf diese starre Form der Moleküle weisen heute eine ganze Reihe anderer Untersuchungen hin⁴⁸⁾.

60. Sankichi Takei, Shikiro Miyajima und Minoru Ōno:
Über Rotenon, den wirksamen Bestandteil der Derriswurzel,
VIII. Mitteil.¹⁾: Tubadiolsäure, Tetrahydro-tubasäure, Derritol und
Rotenol. Nachtrag zur Konstitution des Rotenons.

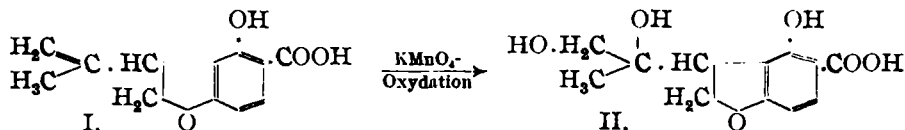
[Aus d. Agrikulturchem. Institut d. Universität Kyoto.]

(Eingegangen am 23. November 1931.)

Tubadiolsäure.

Neuerdings haben wir aus der Tubasäure, die ein wichtiges Spaltstück des Rotenons ist, zwei bemerkenswerte Derivate gewonnen; davon ist eines ein Oxydations- und das andere ein Reduktionsprodukt der Tubasäure.

Die Tubasäure ($C_{12}H_{14}O_4$, I) liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat eine Säure $C_{12}H_{14}O_6$, welche bei 201° schmilzt und mit Eisenchlorid eine rotviolette Färbung gibt, wie sie auch die Tubasäure zeigt. Die Tubasäure besitzt eine katalytisch leicht hydrierbare Doppelbindung, die neue Säure enthält sie aber nicht mehr und ist im Gegensatz zur Tubasäure in Wasser sehr leicht löslich. Nach diesen Ergebnissen glauben wir, daß in der Tubasäure bei der Kaliumpermanganat-Oxydation zwei Hydroxylgruppen an die Doppelbindung gebunden werden, wonach wir die neue Säure Tubadiolsäure (II) nennen wollen:



Diese Tubadiolsäure entsteht nicht nur aus der Tubasäure, sondern oft auch bei Kaliumpermanganat-Oxydation aus Derivaten des Rotenons, welche den Tubasäure-Rest besitzen: So haben wir aus Derritol¹⁾, wie schon mitgeteilt, bei der Kaliumpermanganat-Oxydation neben Tubasäure eine bei 199° schmelzende Säure erhalten; diese Säure schmilzt nach einiger Reinigung bei 201° und stimmt mit der Tubadiolsäure überein. Dieselbe Tubadiolsäure haben wir ferner aus der Rotenononsäure¹⁾ gewonnen.

Tetrahydro-tubasäure.

Wie schon mehrere Forscher²⁾ auf dem Rotenon-Gebiete beobachtet haben, liefert die Tubasäure (I) bei der katalytischen Hydrierung in

⁴⁸⁾ vergl. z. B. die Arbeiten von Ingold, Journ. chem. Soc. London **1931**, 2153.

¹⁾ VII. Mitteil.: B. **64**, 1000 [1931].

²⁾ T. Kariyone u. K. Atsumi, Journ. pharmac. Soc. Japan **514**, 1049 [1924]; S. Takei u. M. Koide, B. **62**, 3030 [1929]; A. Butenandt u. F. Hildebrandt, A. **477**, 245 [1930].