

97. H. Staudinger: Über hochpolymere Verbindungen, 89. Mitteil.¹⁾: Die Poly-oxymethylene als Modell der Cellulose, (Bemerkungen zu einer Arbeit von K. Hess und Mitarbeitern²⁾).

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

(Eingegangen am 17. Februar 1934.)

I. Vor über 10 Jahren wurde die Konstitutions-Aufklärung der Poly-oxymethylene in Angriff genommen, weil aus „ihrer Untersuchung eventl. neue Gesichtspunkte über die Konstitution von anderen wichtigen, hochpolymeren Stoffen, z. B. der Cellulose, resultieren konnten³⁾“. Bei dem einfachen Bau der Poly-oxymethylene wurde das Ziel auch erreicht⁴⁾. Die Konstitution einer hochpolymeren Substanz konnte so zum ersten Mal völlig aufgeklärt werden⁵⁾, weiter auch ihr Krystallbau, was damals gerade für die Beurteilung röntgenographischer Untersuchungen auf dem Gebiet der Cellulose von entscheidender Bedeutung war⁶⁾. Durch Untersuchung anderer synthetischer, hochmolekularer Stoffe, hauptsächlich der Poly-styrole⁷⁾, wurde die Natur der kolloiden Lösungen von Hochmolekularen aufgeklärt⁸⁾. Aufgrund dieser Arbeiten konnte dann weiter die Konstitution

¹⁾ 88. Mitteil.: Chemiker-Ztg. 1934, Heft 14.

²⁾ Motoi Wadano, Carl Trogus u. Kurt Hess, B. 67, 174 [1934].

³⁾ Zitiert aus H. Staudinger u. M. Lüthy, Helv. chim. Acta 8, 41 [1925].

⁴⁾ vergl. H. Staudinger u. M. Lüthy, Helv. chim. Acta 8, 41, 67 [1925]; H. Staudinger u. Mitarbeiter, A. 474, 145 [1929]; H. Staudinger u. W. Kern in: Die hochmolekularen organischen Verbindungen — Kautschuk und Cellulose (Verlag Springer, Berlin 1932), S. 224. Im folgenden als „Buch“ zitiert.

⁵⁾ Wenn K. Hess in der eben erschienenen Arbeit sagt: „Wir wenden uns damit erstmalig einer Arbeitsrichtung zu, die bisher von H. Staudinger, W. H. Carothers, H. Hibbert u. a. zur Erschließung der natürlichen hochpolymeren Stoffe eingeschlagen worden ist“, so sei hier darauf hingewiesen, daß zwischen den Arbeiten der genannten Autoren ein recht erheblicher Zeitabstand besteht. Die erste Arbeit von H. Staudinger über Polymerisation wurde B. 53, 1073 [1920] veröffentlicht. Die Konstitution der Poly-oxymethylene war 1923 im wesentlichen aufgeklärt; vergl. Dissertat. M. Lüthy, Zürich 1923, ferner Helv. chim. Acta 8, 41 [1925]. Die grundlegenden Arbeiten über synthetische Hochpolymere waren 1926 abgeschlossen; vergl. H. Staudinger: Die Chemie der Hochmolekularen im Sinne der Kékulé'schen Strukturlehre, B. 59, 3019 [1926]. Die erste Arbeit von W. H. Carothers über Polymerisationsvorgänge ist dagegen im Journ. Amer. chem. Soc. 51, 2548 [1929] veröffentlicht; von H. Hibbert im Journ. Amer. chem. Soc. 50, 1411 [1928]. Die Konstitution von synthetischen und auch natürlichen Hochpolymeren (Kautschuk) (vergl. Kautschuk 1925, Heft 1 u. 2) war schon weitgehend klargelegt, als die beiden letztgenannten Autoren mit ihren Arbeiten auf diesem Gebiet begannen.

⁶⁾ Man vergl. die Resultate folgender Arbeiten: H. Staudinger, H. Johner, R. Signer, G. Mie u. J. Hengstenberg, Ztschr. physikal. Chem. 126, 425 [1927]; J. Hengstenberg, Ann. Physik 84, 245 [1927]; H. Staudinger u. R. Signer: Über den Krystallbau hochmolekularer Verbindungen, Ztschr. Krystallogr. 70, 193 [1929]; A. 474, 169 [1929]; Buch, S. 118 und 244; H. W. Kohlschütter, A. 482, 75 [1930]; H. W. Kohlschütter u. L. Sprenger, Ztschr. physikal. Chem. (B) 16, 284 [1932]; E. Sauter, Ztschr. physikal. Chem. (B) 18, 417 [1932], 21, 186 [1933] — mit folgender Bemerkung von K. Hess, um die Einseitigkeit seiner Aussagen zu erkennen: „Man ist auf die Deutung der Eigenschaften von Präparaten angewiesen, die durch chemischen oder „physikalischen“ Abbau aus den unlöslichen Stoffen hervorgehen, oder auf eine mehr oder weniger willkürliche Interpretation von Röntgen-Bildern polykrystalliner Präparate mit nur wenigen charakteristischen Interferenzen beschränkt.“

⁷⁾ vergl. H. Staudinger u. W. Heuer, Buch, S. 157.

⁸⁾ Buch, S. 123.

der Cellulose⁹⁾ ermittelt werden. Diese Ergebnisse sind heute gesichert, nachdem einige Einwände in Bezug auf Molekulargewichts-Bestimmungen der Cellulose aus Viscositäts-Messungen sich als gegenstandslos erwiesen haben¹⁰⁾.

Nur K. Hess hält merkwürdigerweise unverändert daran fest, daß die Cellulose niedermolekular sei¹¹⁾, obwohl seine Beweise für diese Auffassung widerlegt und unhaltbar sind¹²⁾. Auf zahlreiche Beweise, die gegen seine Auffassung sprechen und die den hochmolekularen Bau der Cellulose dartun, ist aber K. Hess nicht eingegangen; seine Stellungnahme denselben gegenüber ist durch folgendes Zitat gekennzeichnet¹³⁾: „Die verblüffende und manchen Forscher zunächst überzeugende Übereinstimmung der Molekülgröße (der Cellulose) ist zufällig. Derartige Zufälligkeiten sind für die außerordentlichen experimentellen Schwierigkeiten auf diesen Gebieten (der hochmolekularen Verbindungen) charakteristisch. Sie sind z. T. dadurch bedingt, daß nahezu alle Eigenschaften, die diese Stoffe zeigen, komplexer Natur sind und auf einem Zusammenspiel von Einzelerscheinungen beruhen, die nur schwer gegeneinander abgegrenzt werden können“.

Gelegentlich einer früheren Diskussion¹⁴⁾ über die Konstitution der Cellulose habe ich K. Hess darauf aufmerksam gemacht, daß er auch die Ergebnisse bei synthetischen Hochpolymeren beachten müsse, speziell die bei den Poly-oxymethylenen erhaltenen. In der im letzten Heft der Berichte¹⁵⁾ veröffentlichten Untersuchung über wäßrige Formaldehyd-Lösungen sucht aber K. Hess den Eindruck zu erwecken, als seien diese früheren Ergebnisse auf dem Gebiet der Poly-oxymethylene unsicher. Er sagt z. B.: „... muß man sich doch vergegenwärtigen, daß die bisherigen Ergebnisse durch Methoden vermittelt worden sind, die nicht jeder Kritik Stand halten“. Hiermit wird eine Behauptung aufgestellt, die in keiner Weise bewiesen wird, durch die aber versucht wird, eine große Reihe von Arbeiten zu diskreditieren¹⁶⁾. Weiter sagt er: „Wesentlich aufschlußreicher für die Ermittlung von Molekülgröße und Art der Bindungskräfte zwischen den sich zu größeren Aggregaten zusammenschließenden Atomgruppen

⁹⁾ vergl. H. Staudinger u. O. Schweitzer, B. **63**, 3132 [1931]; ferner H. Staudinger u. H. Freudenberg, Buch, S. 446; H. Staudinger u. H. Scholz, Buch, S. 483; ferner den zusammenfassenden Artikel Chemiker-Ztg. **1934**, Heft 14.

¹⁰⁾ H. Staudinger, B. **67**, 92 [1934].

¹¹⁾ vergl. A. **504**, 81 [1933]; Forsch. u. Fortschr. **9**, 268 [1933].

¹²⁾ vergl. H. Staudinger, B. **64**, 1688 [1931]; ferner K. Freudenberg, E. Bruch u. H. Rau, B. **62**, 3078 [1929]; vergl. dazu K. Hess, B. **63**, 518 [1930]; ferner K. Freudenberg u. E. Bruch, B. **63**, 535 [1930]; vergl. weiter H. Staudinger u. Mitarbeiter, B. **63**, 2313 [1930].

¹³⁾ Zitiert aus einem Aufsatz von K. Hess in Forsch. u. Fortschr. **9**, 268 [1933], 2. Spalte; vergl. dazu H. Staudinger, Forsch. u. Fortschr. **9**, 219 [1933].

¹⁴⁾ B. **64**, 1688 [1931].

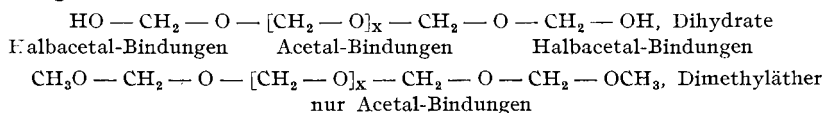
¹⁵⁾ B. **67**, 174 [1934].

¹⁶⁾ K. Hess hat schon früher Ergebnisse, die seinen Anschauungen widersprechen, ohne Beweis als unrichtig hingestellt. So sagt er in seinem Buch: Die Chemie der Cellulose, Leipzig 1928, S. 578, Anm. 1: „Ob aber die Poly-oxymethylene mit dem Paraformaldehyd, den sie konstitutionell erklären sollen, in unmittelbarer Beziehung stehen und nicht in sekundärer Reaktion durch Aufbau entstanden sind, erscheint mir noch nicht genügend geklärt zu sein.“ Ein Beweis für diese Behauptung, welche die früher in Helv. chim. Acta **8**, 41 ff. [1925] veröffentlichten Ergebnisse anzweifelt, ist damals nicht erbracht worden und wird auch in der jetzigen Arbeit nicht gegeben!

erscheint eine nähere Untersuchung der Bildung dieser Körper, für die in erster Linie kinetische und thermische Untersuchungen in Frage kommen“. Man sollte danach erwarten, daß im Folgenden der experimentelle Beweis für diese weitgehenden Behauptungen angetreten wird. Dies ist aber nicht der Fall. Die Arbeit bringt im wesentlichen nur eine Bestätigung der früheren Formulierung der Poly-oxymethylene. Molekülgrößen der hochmolekularen Poly-oxymethylene können nach der angegebenen Methode nicht bestimmt werden. Daß K. Hess dieses nicht erkennt, liegt daran, daß er die neuere Literatur über die Poly-oxymethylene nicht beachtet¹⁷⁾. Wenn dies in Zukunft geschehen würde, so würde viel nutzlose Diskussion gespart, vor allem auch auf dem Gebiet der Cellulose, und dieses wäre für Wissenschaft und Technik gleich förderlich¹⁸⁾.

II. Was nun die experimentelle Arbeit von Hess und Mitarbeitern über wäßrige Formaldehyd-Lösungen betrifft, so sind eine Reihe seiner Ergebnisse bereits bekannt; so z. B. daß die polymeren Formaldehyde, die in konz. wäßrigen Lösungen vorhanden sind, acetal-artige resp. halbacetal-artige Bindungen im Molekül haben. Diese Feststellung stimmt mit den früher gegebenen Formeln für α -, β - und γ -Poly-oxymethylen überein¹⁹⁾. Es ist übrigens die Formulierung, die schon von Delépine²⁰⁾ für die niederen Poly-oxymethylen-dihydrate (Paraformaldehyd) vorgeschlagen wurde.

Ebenso ist das weitere Ergebnis der Arbeit nicht neu, daß Wasserstoff- und Hydroxyl-Ionen die Bildung und Spaltung von Poly-oxymethylen-dihydraten katalytisch beeinflussen²¹⁾. Die Autoren führen diese von ihnen genauer untersuchte Katalyse auf Substanz-Ionen des Methylenglykols resp. der Poly-oxymethylen-dihydrate zurück. Diese Erklärung ist aber in der angegebenen Form für die Poly-oxymethylene unrichtig, wie sich aus folgenden Tatsachen ergibt: die Poly-oxymethylen-dihydrate (α -Poly-oxymethylene) besitzen in ihrem Molekül Acetal-Bindungen neben Halbacetal-Bindungen. Die Poly-oxymethylen-dimethyläther (γ -Poly-oxymethylene²²⁾) besitzen dagegen nur Acetal-Bindungen, wie aus folgenden Formeln hervorgeht:



H⁺- und OH⁻-Ionen wirken auf Acetal- und Halbacetal-Bindungen ganz verschieden ein, katalysieren also in ganz verschiedener Weise die Bildung und Zersetzung der beiden polymer-homologen Reihen von Poly-oxymethylenen.

¹⁷⁾ Literatur-Zusammenstellung vergl. Buch, S. 225, Anm. 2.

¹⁸⁾ Wie sich derartige Diskussionen in der technischen Literatur auswirken, zeigt als Beispiel das Buch von D. Krüger über Acetyl-cellulose (Verlag Th. Steinkopff, Dresden 1933). Die Autorin hat kritiklos jeden Einwand gegen die Molekulargewichts-Bestimmungen der Acetyl-cellulosen durch Viscositäts-Messungen aufgegriffen. So ist das Buch in mancher Hinsicht bereits beim Erscheinen überholt. Vergl. dazu B. 67, 92 [1934].

¹⁹⁾ H. Staudinger u. M. Lüthy, *Helv. chim. Acta* 8, 41 [1925].

²⁰⁾ *Compt. rend. Acad. Sciences* 124, 816, 1454, 1525 [1897]; *Bull. Soc. chim. Paris* [3] 17, 856 [1897].

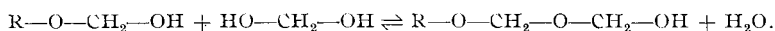
²¹⁾ vergl. z. B. H. Staudinger, R. Signer u. O. Schweitzer, B. 64, 398 [1931].

²²⁾ Über die genauere Konstitutions-Aufklärung des γ -Poly-oxymethylens vergl. Buch, S. 230.

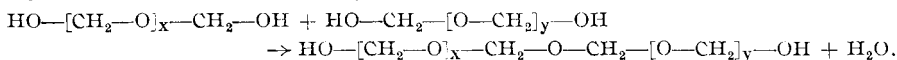
Wasserstoff-Ionen katalysieren das Schließen und Lösen von Acetal-Bindungen wie von Halbacetal-Bindungen, ebenso von glucosidischen Bindungen. Dabei ist anzunehmen, daß sich die Säure unter Oxoniumsalz-Bildung an die Sauerstoffatome anlagert. Demnach werden sowohl die Poly-oxymethylen-dihydrate wie die Poly-oxymethylen-dimethyläther durch verd. Säuren gespalten, und zwar kann die Spaltung der langen Faden-Moleküle an jeder Sauerstoff-Brücke eintreten.

Bei Säure-Zusatz zu konz. Lösungen von reinem Formaldehyd bilden sich die Poly-oxymethylen-dihydrate; bei Gegenwart von Methylalkohol entstehen die Dimethyläther (γ -Poly-oxymethylene) neben Methylätherhydraten und -dihydraten, ein Gemisch, aus dem durch Natronlauge die Dimethyläther isoliert werden können²³⁾. Bei Gegenwart von Äthyl- oder Propylalkohol werden bei Säure-Zusatz zu konz. Formaldehyd-Lösungen die entsprechenden Äther gewonnen²⁴⁾.

Hydroxyl-Ionen wirken zum Unterschied von den Wasserstoff-Ionen nur auf die Halbacetal-Bindungen katalytisch, nicht dagegen auf die Acetal-Bindungen²⁵⁾. Ob bei der Hydroxyl-Ionen-Katalyse eine schwach saure Natur des Methylenglykols resp. der Poly-oxymethylen-dihydrate eine Rolle spielt, wurde schon früher diskutiert²⁶⁾, ohne daß dafür Beweise erbracht werden konnten²⁷⁾. Man kann nur sagen, daß sich die reversible Katalyse durch Hydroxylgruppen auf Reaktionen folgenden Schemas beschränkt:



Wahrscheinlich wird auch das Zusammentreten zweier höhermolekularer Hydrate durch Alkali einseitig katalysiert:

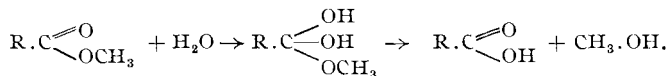


Beim Stehen von niedermolekularen Hydraten in Glasgefäßen gehen nämlich diese in höhermolekulare Hydrate über: sie altern²⁸⁾.

Da Glucoside nur acetal-artige Bindungen haben, katalysieren Basen weder ihre Bildung, noch ihre Spaltung zum Unterschied von Säuren.

²³⁾ vergl. H. Staudinger, H. Johner u. R. Signer, A. **474**, 216 [1929]; H. Staudinger u. W. Kern, Buch, S. 243. ²⁴⁾ A. **474**, 230 [1929].

²⁵⁾ Deshalb wird auch die Mutarotation von Säuren und Basen katalysiert; vergl. H. v. Euler u. B. af Ugglas, Ztschr. physiol. Chem. **65**, 124 [1910]; R. Kuhn u. P. Jacob, Ztschr. physikal. Chem. **113**, 403 [1924]. Da die Ester-Verseifung durch H^+ - und OH^- -Ionen in gleicher Weise katalysiert wird, vergl. K. G. Karlsson, Ztschr. anorgan. Chem. **145**, 1 [1925], so muß man annehmen, daß primär bei der Verseifung folgendes Anlagerungsprodukt mit OH-Gruppen entsteht:



²⁶⁾ H. Staudinger, R. Signer u. O. Schweitzer, B. **64**, 398 [1931].

²⁷⁾ Es ist dabei wahrscheinlich, daß die hydroxyl-haltigen Verbindungen entsprechend den Eulerschen Untersuchungen sich als amphotere Elektrolyte verhalten, also bei der Hydroxyl-Ionen-Katalyse als schwache Säuren reagieren. Bei der Wasserstoff-Ionen-Katalyse erfolgt dagegen nicht ein Abdissoziieren von OH-Ionen, sondern eine Anlagerung von Säuren unter Bildung von Oxoniumsalzen; darum können durch H^+ -Ionen Ester- und Äther-Bindungen katalysiert werden.

²⁸⁾ H. Staudinger u. W. Kern, Buch, S. 251; A. **474**, 239 [1929].

Die auffallenden Unterschiede zwischen α - und γ -Poly-oxymethylen, die von Auerbach und Barschall²⁹⁾ aufgefunden worden sind, sind heute verständlich, nachdem die Konstitution dieser Produkte aufgeklärt ist³⁰⁾. Das γ -Poly-oxymethylen, ein Gemisch von polymer-homologen Poly-oxymethylen-dimethyläthern, wird durch Alkalilauge nicht abgebaut, da keine freien Hydroxylgruppen im Molekül vorhanden sind, sondern nur acetalartige Bindungen. Daraus ist weiter zu folgern, daß der Abbau der Poly-oxymethylen-dihydrate durch Alkali nur vom Ende der Faden-Moleküle her erfolgt, derart, daß eine Formaldehydgruppe nach der anderen aus denselben abgespalten wird. Auf diesen merkwürdigen Einfluß einer kleinen Endgruppe auf den Abbau des gesamten Moleküls wurde schon verschiedentlich aufmerksam gemacht³¹⁾. Da Hydroxylgruppen die Bildung von Acetal-Bindungen nicht katalysieren, so entstehen bei Zusatz von Alkali zu einer konz. Formaldehyd-Lösung auch bei Gegenwart von Methylalkohol nur Poly-oxymethylen-dihydrate, nicht aber Poly-oxymethylen-dimethyläther.

K. Hess spricht von α -, β - und γ -Poly-oxymethylenen so, als ob ihre Konstitution noch unbekannt wäre. So ist seine Arbeit in wesentlichen Punkten überholt.

98. H. Staudinger und E. O. Leupold: Über hochpolymere Verbindungen, 90. Mitteil.¹⁾: Über das Cellopentaose-acetat und die Konstitution der Cellulose.

[Aus d. Chem. Universitäts-Laborat. Freiburg i. Brsg.]

(Eingegangen am 14. Februar 1934.)

1. Viscositäts-Messungen an Cellopentaose-acetaten.

In früheren Mitteilungen²⁾ wurde nachgewiesen, daß zwischen der spezifischen Viscosität einer gd-molaren = 28,8-proz. Lösung³⁾ von Cellulose-acetaten und ihrem Molekulargewicht folgender einfacher Zusammenhang besteht:

$$\eta_{sp}/c = \eta_{sp}(28,8\%) = K_m \cdot M \dots\dots\dots (I)$$

Für Cellulose, gelöst in Schweizers Reagens, ergab sich eine analoge Beziehung⁴⁾:

$$\eta_{sp}/c = \eta_{sp}(16,2\%) = K_m \cdot M \dots\dots\dots (II)$$

²⁹⁾ Auerbach u. Barschall, Arbb. Kaiserl. Gesundh.-Amt. **27**, 183 [1907].

³⁰⁾ H. Staudinger u. M. Lüthy, Helv. chim. Acta **8**, 41 [1925].

³¹⁾ A. **474**, 161 [1929]; Buch, S. 152.

¹⁾ 89. Mitteilung voranstehend. 88. Mitteil.: H. Staudinger, Chem.-Ztg. **1934**, Nr. 14. Zugleich 12. Mitteil. über Cellulose; 11. Mitteil. über Cellulose vergl. B. **67**, 84 [1934].

²⁾ vergl. die Arbeiten von H. Staudinger u. H. Freudenberger, B. **63**, 2331 [1930]; A. **501**, 162 [1933]; H. Staudinger u. O. Schweitzer, B. **63**, 3132 [1930]; ferner die Arbeiten dieser Autoren in H. Staudinger: Die hochmolekularen organischen Verbindungen — Kautschuk und Cellulose (Verlag J. Springer, Berlin 1932); im folgenden als „Buch“ zitiert.

³⁾ Es sei nochmals darauf hingewiesen, daß man bei den Messungen natürlich keine gd-molaren Lösungen benutzt, sondern die Viscositäts-Messungen werden an ganz niederviscosen Lösungen ausgeführt, und zwar an Lösungen, deren η_{sp} -Werte zwischen 0,05 und 0,3 liegen. Daraus werden durch Umrechnung die η_{sp} -Werte von gd-molaren Lösungen erhalten.

⁴⁾ H. Staudinger u. H. Scholz, Buch, S. 483.