

steht fast ausschließlich aus unveränderter Dianilino-dicarbonsäure. Man kann auch das vom Aluminiumchlorid durch Eis und Salzsäure befreite Rohprodukt in heißem Ammoniak lösen, die violette siedende Lösung stark salzsauer machen und dies so oft wiederholen, als noch ein grünes Filtrat entsteht. Die grünen Filtrate werden auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, die Eindampfrückstände mit so wenig kaltem Wasser verrührt, daß die anorganischen Salze eben in Lösung gehen, während das Coerbiamidinumchlorid in länglichen, violetten Krystallen zurückbleibt (7.5 g, neben 6.2 g unveränderter Dianilino-dicarbonsäure). Für die Analyse wurde das Chlorid in 100 Tln. siedender Salzsäure (1 Vol. konz. Salzsäure: 1 Vol. Wasser) gelöst und das von etwas Ungelöstem durch eine Glasfritte abgesaugte Filtrat auf  $\frac{1}{10}$  eingeeengt. Nach 24 Stdn. war das Chlorid in grünmetallisch glänzenden, violettblauen Blättern oder Nadeln auskrystallisiert und wurde über Ätzkali getrocknet. Die Lösung in Natronlauge ist erst grün, wird aber beim Erwärmen rasch blau.

0.1027 g Sbst.: 0.0571 g AgCl.

$C_{28}H_{16}O_4N_2Cl_2$ . Ber. Cl 13.77. Gef. Cl 13.76.

Zur Darstellung der freien Base lösten wir 1 g des Chlorids in wenig verd. Ammoniak, kochten aus dem Filtrate das überschüssige Ammoniak weg und machten eben salzsauer. Der Niederschlag ist dunkelblaugrün (0.84 g) und löst sich in Natronlauge und Ammoniak blau. Er ist chlor-frei.

0.1244 g Sbst. (nach Abzug von 0.0010 g Asche): 0.3194 g  $CO_2$ , 0.0400 g  $H_2O$ .

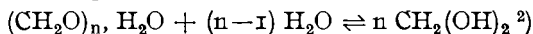
$[C_{28}H_{16}O_4N_2]_2OH$ . Ber. C 70.27, H 3.79. Gef. C 70.00, H 3.60.

Die Base löst sich in konz. Schwefelsäure grün. Mit alkalischem  $Na_2S_2O_4$  gibt sie eine luft-empfindliche Küpe von blaugrüner Farbe und roter Fluoreszenz, aus der die Küpen-Säure durch Essigsäure als blauer Niederschlag ausgeschieden wird, wahrscheinlich Coerbiamiden-dicarbonsäure (XI), dessen Luft-Empfindlichkeit der des Dihydro-phenazins an die Seite gestellt werden kann.

### 117. K. Hess: Zu H. Staudingers 89. Mitteilung über hochpolymere Verbindungen.

(Eingegangen am 10. März 1934.)

In einer vorangehenden Untersuchung<sup>1)</sup> wurde die Einstellung des von F. Auerbach und H. Barschall in wäßrigen Formaldehyd-Lösungen angenommenen Gleichgewichts:



auf interferometrischem Wege kinetisch verfolgt. Dabei ergab sich, daß die Reaktion katalytisch stark durch  $H^+$  und  $OH^-$  beeinflusst wird, und daß ein iso-elektrisches Gebiet besteht ( $P_H = 3-4$ ), in dem die Reaktionskonstante ein Minimum durchläuft. Dadurch war zum ersten Mal der amphotere Charakter der in Wasser gelösten Formaldehyd-Moleküle streng erwiesen<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> M. Wadano, C. Trogus u. K. Hess, B. **67**, 174 [1934]; M. Wadano, B. **67**, 191 [1934].

<sup>2)</sup> Druckfehler-Berichtigung: Auf S. 183 unserer Mitteilung ist in den Gleichungen I, II und III selbstverständlich jeweils der Faktor 3 zu streichen.

<sup>3)</sup> vergl. dazu schon die Vermutung von H. Euler u. T. Lövgren, Ztschr. anorgan. Chem. **147**, 123 [1925].

und die Grundlage für ein Reaktionsschema der Polymerisation und der Depolymerisation bei Formaldehyd gegeben.

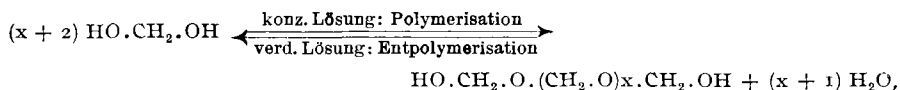
Andererseits ermöglichten diese Feststellungen eine Auswertung der bereits von M. Delépine bestimmten Wärme-Tönungen beim Verdünnen konz. Formaldehyd-Lösungen mit Wasser bzw. verd. Alkali im Sinne einer Schätzung der Bindungs-Energie der C-O-Bindung in den polymeren Formaldehyd-Molekülen (etwa 15 kcal).

In einer soeben erschienenen Mitteilung erhebt H. Staudinger<sup>4)</sup> einen Prioritäts-Anspruch auf die Feststellung, „daß Wasserstoff- und Hydroxyl-Ionen die Bildung und Spaltung von Poly-oxymethylen-dihydraten katalytisch beeinflussen“.

In der von H. Staudinger zur Begründung seiner Priorität angeführten Abhandlung<sup>5)</sup> wird im wesentlichen der bekannte Befund von C. Mannich<sup>6)</sup> bestätigt, daß sich aus konz. Formaldehyd-Lösungen Poly-oxymethylene auch auf Zusatz von Alkali abscheiden. Angaben von kinetischen Messungen, die doch ausschließlich nur für einen Prioritäts-Anspruch gegenüber unseren Versuchs-Ergebnissen in Frage kämen, finden sich in dieser Abhandlung, sowie auch in anderen Abhandlungen Staudingers nicht. Allerdings fallen in der angeführten Abhandlungen Staudingers einige Sätze auf, die offenbar der Anlaß für den Prioritäts-Anspruch von Hrn. Staudinger sind und die wir daher nicht mehr übergehen wollen. Staudinger schreibt wörtlich: „Die Gleichgewichts-Einstellung zwischen monomerem Formaldehyd in Lösung, also dem Methylendihydrat, und den unlöslichen Poly-oxymethylen-dihydraten wird durch Hydroxyl-Ionen katalytisch beeinflusst. Bei hoher Konzentration des Formaldehyds bildet sich das unlösliche Polymere, das sich ausscheidet. Bei geringer Formaldehyd-Konzentration in der wäßrigen Lösung wird dagegen das Polymere wieder abgebaut, also durch Zugabe von Wasser zu den Fällungen werden dieselben wieder gelöst“.

Inwiefern der Inhalt der beiden letzten Sätze eine katalytisch beeinflusste Gleichgewichts-Einstellung begründet, ist unverständlich. Katalytisch beeinflusst kann doch nur die Geschwindigkeit der Einstellung eines Gleichgewichtes sein, nicht seine Lage!

Diese Äußerungen Staudingers werden auch nicht durch die anschließend folgenden Sätze verständlicher: „Es liegt also eine umkehrbare Reaktion im Sinne folgender Gleichung vor:



Die Polymerisation des Formaldehyds zum Poly-oxymethylen-dihydrat wie auch die Entpolymerisation des letzteren zu dem monomeren Produkt werden nicht nur durch Hydroxyl-Ionen, sondern auch durch Wasserstoff-Ionen katalytisch beeinflusst, denn in konzentrierter Lösung fallen Säuren aus einer Formaldehyd-Lösung Poly-oxymethylen-dihydrat aus; bei Zusatz

<sup>4)</sup> H. Staudinger, B. **67**, 475 [1934].

<sup>5)</sup> H. Staudinger, R. Signer u. O. Schweitzer, B. **64**, 398 [1931].

<sup>6)</sup> C. Mannich, B. **52**, 160 [1919].

von Wasser zu dem Poly-oxymethylen-dihydrat erfolgt dagegen auch bei Gegenwart von Säuren dessen Entpolymerisation.“

Diese Sätze, sowie die angeführte Gleichung der Massen-Beziehung bestätigen, daß Hr. Staudinger offenbar eine Massen-Wirkung für eine Katalyse ansieht.

Auch den Vorwurf Staudingers, unsere Versuchs-Ergebnisse seien deshalb nicht neu, da bekannt sei, „daß die polymeren Formaldehyde, die in konz. wäßrigen Lösungen vorhanden sind, acetal-artige, resp. halbacetal-artige Bindungen im Molekül haben“ weisen wir zurück, da wir ja gar keinen Anspruch auf eine Originalität dieser bereits vor Jahrzehnten von Delépine angegebenen Formulierung gemacht, sondern uns lediglich bemüht haben, die Bindungs-Verhältnisse in den in wäßriger Lösung vorhandenen Poly-oxymethylenen durch „kinetische und thermische Messungen“ etwas quantitativer zu übersehen, als es bisher möglich war.

Wir glauben, daß durch die polemischen Bemerkungen von Hrn. Staudinger einer Förderung der in Frage stehenden Probleme nicht gedient wird, und verzichten daher auf die Richtigstellung weiterer Ausführungen und Angriffe Staudingers, die sich außerdem in der in Frage stehenden Mitteilung, sowie auch in anderen Abhandlungen<sup>7)</sup> der letzten Zeit, finden.

---

<sup>7)</sup> H. Staudinger u. H. Freudenberger, B. **66**, 76 [1933]; H. Staudinger u. H. Scholz, B. **67**, 84 [1934]; H. Staudinger u. E. O. Leupold, B. **67**, 483 [1934]; H. Staudinger, B. **67**, 92 [1934]; H. Staudinger, Chem.-Ztg. **58**, 145 [1934]. — Vergl. demgegenüber auch die Abhandlungen anderer Autoren, die sich unabhängig von uns direkt gegen die Schlußfolgerungen Staudingers wenden, oder in denen Ergebnisse beschrieben sind, die diesen Folgerungen entgegenstehen, z. B. K. H. Meyer u. H. Mark, B. **64**, 1999 [1931], sowie andere Mitteilungen dieser Autoren und ihrer Mitarbeiter; E. H. Büchner u. P. J. P. Samwell, *Proced. Acad. Amsterdam* **33**, 749 [1930; *Transact. Faraday Soc.* **29**, 32 [1933]; H. Kröpelin, *Kolloid-Ztschr.* **47**, 294 [1929]; *Angew. Chem.* **45**, 539 [1932]; J. Grard, *Journ. Chim. Physique* **29**, 287 [1932]; I. Sakurada u. S. Lee, *Kolloid-Ztschr.* **61**, 50 [1932]; H. Suida, *Cellulose-Chem.* **13**, 311 [1931]; R. O. Herzog, *Cellulose-Chem.* **14**, 10 [1933]; E. Guth u. H. Mark, Die Viscosität von Lösungen usw. in *Ergebn. exakt. Naturwiss.* **12**, 134 ff. [1933]; H. Freundlich, *Angew. Chem.* **44**, 523 [1931]; E. O. Kraemer u. F. J. van Natta, *Journ. physical Chem.* **36**, 3175 [1932]; F. R. Walker, *Journ. Amer. chem. Soc.* **55**, 2821 [1933]; W. Kuhn, *Ztschr. physikal. Chem. (A)* **161**, 427 [1932]; P. Karrer u. C. Ferri, *Helv. chim. Acta* **17**, 358 [1934]. — Vergl. schließlich auch die Diskussions-Bemerkungen gelegentlich des Vortrages von H. Staudinger auf der Versammlung der Faraday-Society, Manchester 1932 (*Transact. Faraday Soc.* **1932**).

---