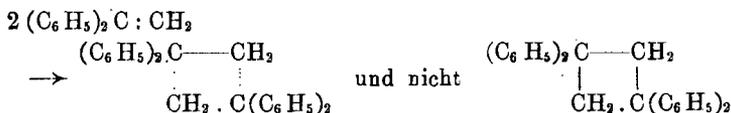


## 125. H. Staudinger: Über Polymerisation.

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Eidgen. Techn. Hochschule, Zürich.]  
(Eingegangen am 13. März 1920.)

Vor einiger Zeit hat G. Schroeter<sup>1)</sup> interessante Ansichten über die Zusammensetzung von Polymerisationsprodukten, speziell über die Konstitution der polymeren Ketene veröffentlicht. Danach sollen diese Verbindungen Molekülverbindungen darstellen und sollen keine Cyclobutan-Derivate sein, wie früher angenommen wurde<sup>2)</sup>; denn diese polymeren Ketene unterscheiden sich nach den Schroeterschen Untersuchungen in wesentlichen Punkten von Cyclobutan-Derivaten, die durch Synthese aus Aceton-dicarbonester-Derivaten zugänglich sind.

Die gleichen Ansichten über die Zusammensetzung von Polymerisationsprodukten hat schon im Jahre 1909 H. Hildebrand in einer im Thieleschen Laboratorium ausgeführten Dissertation ausgesprochen<sup>3)</sup>, anschließend an eine Untersuchung über die Polymerisation des *asymm.* Diphenyl-äthylens. Das dimolekulare Polymerisationsprodukt soll nicht das Tetraphenyl-cyclobutan darstellen, sondern es soll eine Molekülverbindung sein, bei der Partialvalenzen den Zusammenhalt der ungesättigten Moleküle herbeiführen:



Solche Annahmen sind heute in der organischen Chemie sehr verlockend, nachdem eine große Anzahl gut charakterisierter Verbindungen, z. B. die Chinhydrone, nach den Untersuchungen von Pfeiffer<sup>4)</sup> als Molekülverbindungen, die durch Nebenvalenzen zusammengehalten werden, aufgefaßt werden. Und doch glaube ich, daß nach dem vorliegenden Beobachtungsmaterial solche Annahmen zur Erklärung des Entstehens der Polymerisationsprodukte nicht gemacht zu werden brauchen; vielmehr können die verschiedenartigsten Polymerisationsprodukte, wie ich im Folgenden zeigen möchte, durch normale Valenzformeln eine genügende Erklärung finden;

<sup>1)</sup> B. 49, 2697 [1916].

<sup>2)</sup> Vergl. H. Staudinger, Die Ketene, Verlag F. Enke, Stuttgart 1912, 46.

<sup>3)</sup> H. Hildebrand, Über die Polymerisation des *asymm.* Diphenyl-äthylens, Dissert., Straßburg 1909.

<sup>4)</sup> A. 412, 253 [1917]; 404, 1 [1914].

und gerade in der organischen Chemie wird man so lange wie möglich sich bemühen, die Eigenschaften der Verbindungen durch Formeln mit Normalvalenzen wiederzugeben.

Bevor ich auf die spezielle Frage der Konstitution der polymeren Ketene eintrete, möchte ich im Folgenden allgemein einige Ansichten über den Polymerisationsprozeß wiedergeben, wie ich sie auf Grund einer Reihe von Arbeiten in den letzten Jahren entwickelt habe, und wie sie zum Teil schon in den Arbeiten von L. Lautenschläger<sup>1)</sup> und E. Suter<sup>2)</sup> niedergelegt sind.

### Allgemeines über Polymerisationsvorgänge.

Die Begriffe »Polymerisationsprozeß« und »Polymerisationsprodukte« werden in der Chemie nicht gleichmäßig verwandt, wie die Bemerkungen von A. Franke in Weyls »Methoden der organischen Chemie« zeigen<sup>3)</sup>. Holleman<sup>4)</sup> bezeichnet als Polymerisationsprozesse solche Vorgänge, bei denen zwei oder mehr Moleküle eines Körpers in der Weise verkettet sind, daß diese wieder daraus regeneriert werden können. Wie nachher noch ausführlich gezeigt werden soll, ist gerade dieses letztere Kriterium für den Polymerisationsprozeß nicht wesentlich. Die Polymerisationsprodukte können je nach ihrer Konstitution einen ganz verschiedenen Grad der Zersetzlichkeit aufweisen.

Polymerisationsprozesse im weiteren Sinn sind alle Prozesse, bei denen zwei oder mehrere Moleküle sich zu einem Produkt mit gleicher Zusammensetzung, aber höherem Molekulargewicht, vereinigen. Diese Vorgänge lassen sich aber in zwei Untergruppen einteilen:

1. Einmal finden wir Polymerisationsprozesse, bei denen das Polymerisationsprodukt noch die gleiche Bindungsart der Atome wie der monomolekulare Körper hat.

Beispiele hierfür sind: die Bildung von Hexaphenyl-äthan aus Triphenylmethyl, die des Paraldehyds aus Acetaldehyd, der Cyclobutandion-Derivate aus den Ketenen; ferner gehört hierher die Umwandlung von Styrol in Meta-Styrol, von Isopren in Kautschuk, von Formaldehyd in Paraformaldehyd. Wir schlagen vor, diese Prozesse als echte Polymerisationsprozesse zu bezeichnen, die dabei

<sup>1)</sup> L. Lautenschläger, vergl. Autoxydation und Polymerisation ungesättigter Kohlenwasserstoffe, Dissertation, Karlsruhe 1913.

<sup>2)</sup> E. Suter, Über den Einfluß von Substituenten auf die Kohlenstoff-doppelbindung, Dissertation, Zürich 1920.

<sup>3)</sup> Vergl. II. Teil, S. 268.

<sup>4)</sup> Holleman, Lehrbuch der organischen Chemie, 13. Aufl., S. 115.



Im Folgenden sollen nur die echten Polymerisationsprozesse behandelt werden. Solche Vorgänge können bei Molekülen stattfinden, die ein ungesättigtes Atom haben (ein Beispiel hierfür ist die Polymerisation des Triphenylmethyls zu Hexaphenyl-äthan) oder — und das ist weitaus der wichtigste Fall — bei Verbindungen mit einer Lückenbindung; endlich haben noch unbeständige Ringsysteme die Tendenz, durch Polymerisation in stabile höhermolekulare Produkte überzugehen.

Die echten Polymerisationsprozesse von Körpern mit Lückenbindungen können zu Ringsystemen, zu 4-, 6- event. 8-Ringen führen, oder es bilden sich Polymerisationsprodukte mit sehr hohem Molekulargewicht.

Unter welchen Bedingungen Ringbildung eintritt, und wann hochmolekulare Polymerisationsprodukte entstehen, darüber ist nach dem jetzt vorliegenden Material keine Klarheit zu gewinnen. Geringe konstitutive Änderungen veranlassen oft schon einen andern Polymerisationsverlauf. Zimtsäure<sup>1)</sup> z. B. polymerisiert sich zur Truxillsäure, während Zimtsäure-ester<sup>2)</sup> in hochmolekulare Produkte übergehen.

Phenyl-äthylen (Styrol) verwandelt sich in das hochmolekulare Metastyrol, das *asymm.* Diphenyl-äthylen dagegen in ein Cyclobutan-Derivat. Butadien-Derivate endlich können in dimolekulare Polymerisationsprodukte übergehen, und zwar in Cyclobutan-Derivate oder in Cyclohexen-Ringe, oder sie können zu hochmolekularen Produkten polymerisiert werden.

Bei den Äthylen-Verbindungen endlich ist, wie E. Suter in seiner Dissertation gezeigt hat, kein Zusammenhang zwischen Konstitution und Neigung zur Polymerisation zu finden.

Dagegen lassen sich ganz allgemein einige Feststellungen über die Beständigkeit der Polymerisationsprodukte und ihre Tendenz zur Depolymerisation machen. Vierringe sind allgemein unbeständiger als die Sechsringe; und gerade in den letzten Jahren sind anschließend an die Untersuchungen der Ketene eine große Reihe von Beobachtungen über den Zerfall von Vierring-Derivaten gemacht worden<sup>3)</sup>. Die Baeyersche Spannungstheorie fand dadurch eine weitgehende Bestätigung. Wie schon früher erwähnt, ist die Tendenz zum Zerfall abhängig von der Art der Ringglieder; heterocyclische Vierringe, besonders wenn sie mehrere Heteroatome ent-

<sup>1)</sup> Riiber, B. 35, 2908 [1902]. Vergl. H. Stobbe, B. 52, 666 und 1021 [1919]; R. Störmer, B. 52, 497 und 1255 [1919].

<sup>2)</sup> Liebermann und Zsuffa, B. 44, 841 [1911].

<sup>3)</sup> H. Staudinger, Über die Bildung und Spaltung von Vierringen, B. 44, 526 [1911].

halten, sind in der Regel nicht so stabil wie Cyclobutan-Derivate, wo wir feste Kohlenstoffbindungen haben. Die Beständigkeit, speziell auch die der Cyclobutan-Derivate, wird durch Substituenten sehr stark modifiziert, und das Ringsystem kann stark gelockert werden, z. B. durch Einführung mehrerer Phenylgruppen oder von Carbonylresten. Wir machen also hier die gleiche Erfahrung wie bei der offenen Kohlenstoffkette, von der bekannt ist, daß ihre Festigkeit durch Phenylsubstitution herabgesetzt wird. Ferner sind bekanntlich Moleküle unbeständig, bei denen zwei oder mehrere Carbonylgruppen an einem Kohlenstoff stehen.

Im Vergleich zu den Vierringen sind Sechsring-Derivate, hauptsächlich isocyclische Sechsringe, stabil; bei heterocyclischen treten häufiger Spaltungen ein.

Bei den hochmolekularen Polymerisationsprodukten ändert sich die Beständigkeit ebenfalls sehr stark mit der Zusammensetzung und den Substituenten.

Ob glatte Entpolymerisation zu monomolekularen Körpern eintritt, wird in allen Fällen nicht nur von der Zersetzungstemperatur des Polymerisationsproduktes bedingt sein, sondern auch von der Stabilität des monomolekularen Körpers abhängen.

Wie im Folgenden gezeigt werden soll, können unter Berücksichtigung dieser Gesichtspunkte wohl alle bisher bekannten stabilen Polymerisationsprodukte durch Formeln mit Normalvalenzen wiedergegeben werden<sup>1)</sup>.

### Vierringe.

Heterocyclische Vierringe sind als Polymerisationsprodukte von ungesättigten Verbindungen noch wenig beobachtet. Wie früher schon ausgeführt worden ist, gehören die dimolekularen Nitrosoverbindungen hierher, deren leichter Zerfall verständlich ist, weil die N-O-Bindung wenig stabil ist<sup>2)</sup>; weiter noch z. B. das wenig untersuchte dimolekulare Polymerisationsprodukt des Thio-acetons<sup>3)</sup>, ferner des Phenylisocyanats<sup>4)</sup>, das bei hoher Temperatur durch Vierring-spaltung wieder entpolymerisiert wird.

<sup>1)</sup> Zur Erklärung von Assoziationsprodukten, z. B. bei der Essigsäure, müssen natürlich immer Nebervalenzen angenommen werden.

<sup>2)</sup> Die N:N-Gruppe (Azogruppe) neigt gar nicht zur Polymerisation, weil hier Bindung von drei Stickstoffatomen eintreten müßte, die sehr wenig stabil ist.

<sup>3)</sup> Wislicenus, Z. 1869, 324. E. Baumann und E. Fromm, B. 22, 1040 [1899].

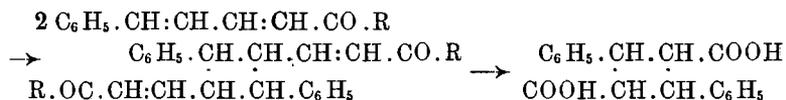
<sup>4)</sup> A. W. Hofmann, B. 4, 246 [1871].

Häufiger dagegen ist die Vierring-Bildung bei der Polymerisation von Äthylen-Derivaten beobachtet worden; um Beispiele zu nennen, verweise ich auf die Polymerisation der Zimtsäure zur Truxillsäure, des *asymm.* Diphenyl-äthylens zu Tetraphenyl-cyclobutan <sup>1)</sup>, ferner des Dibenzal-acetons <sup>2)</sup>, der Methylene-malonsäure <sup>3)</sup> und des Dicarboxylglutaconsäure-esters <sup>4)</sup>. Die Konstitution der dimolekularen Polymerisationsprodukte ist in einigen Fällen durch eingehende Untersuchungen bewiesen <sup>5)</sup>.

Auch zahlreiche Butadien-Derivate gehen durch Polymerisation in Cyclobutan-Derivate über; z. B. die Cinnamyliden-malonsäure <sup>6)</sup>, ferner das Cinnamyliden-benzylcyanid <sup>7)</sup>, das Cinnamyliden-acetophenon <sup>8)</sup>, das Cinnamyliden-acetylaceton <sup>9)</sup>, die  $\alpha$ -Methyl-cinnamyliden-essigsäure <sup>10)</sup>.

Die Konstitution einer Reihe dieser Polymerisationsprodukte ist durch Oxydation bewiesen, wobei  $\alpha$ -Truxillsäure erhalten wurde.

Die Polymerisation aller dieser Butadien-Derivate verläuft also nach folgender allgemeinen Gleichung:



Diese Cyclobutan-Derivate lassen sich alle mehr oder weniger leicht entpolymerisieren. Diese Tendenz wird aber ebenso, wie die Tendenz der monomolekularen Körper zur Polymerisation, durch kleine Änderungen der Konstitution oft stark beeinflusst, wie z. B. die interessanten Untersuchungen von H. Stobbe zeigen <sup>11)</sup>. Allgemein wird bei allen diesen Produkten die Stabilität des Cyclobutan-Ringes durch die Phenylgruppe resp. die Carboxalkylgruppe herabgesetzt, so daß diese Cyclobutan-Derivate sich schon bei niederer Temperatur

<sup>1)</sup> vergl. Hildebrand, Dissertat., Straßburg 1909.

<sup>2)</sup> P. Prätorius und Fr. Korn, B. 43, 2744 [1910].

<sup>3)</sup> vergl. Bottomley und W. H. Perkin, Soc. 77, 294 [1900].

<sup>4)</sup> Guthzeit, Weiß und Schäfer, J. pr. [2] 80, 393 [1909].

<sup>5)</sup> Das dimolekulare Polymerisationsprodukt des Benzyliden-acetophenons, das Wieland, B. 37, 1147 [1904], beschreibt, muß noch genauer untersucht werden; es könnte hier auch ein kondensiertes Polymerisationsprodukt vorliegen.

<sup>6)</sup> Liebermann, B. 28, 1440 [1895]. C. N. Riiber, B. 35, 2411 [1902].

<sup>7)</sup> H. Stobbe, B. 45, 3397 [1911].

<sup>8)</sup> H. Stobbe und C. Rücker, B. 44, 869 [1911].

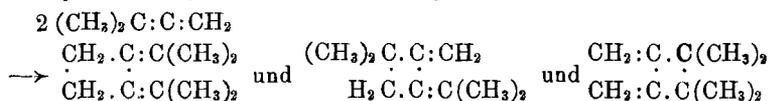
<sup>9)</sup> Ruhemann, Soc. 85, 1453. (C. 1905, I 171).

<sup>10)</sup> A. L. Macleod, C. 1910, II 1706.

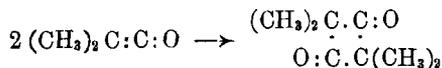
<sup>11)</sup> Vergl. Stobbe, B. 45, 3401 [1912].

spalten, während der Zerfall des Cyclobutans in Äthylen erst bei hohem Erhitzen eintritt<sup>1)</sup>.

Zu Cyclobutan-Derivaten polymerisieren sich auch die Allene und Ketene, beides Körper mit Zwillingsdoppelbindung. Über die Polymerisation der Allene liegen in den letzten Jahren schöne Untersuchungen von Lebedew<sup>2)</sup> vor, welche zeigten, daß z. B. das Dimethyl-allen folgende Polymerisationsprodukte liefert:



Über das Verhalten dieser Cyclobutan-Derivate bei hoher Temperatur wird in diesen Arbeiten nichts erwähnt, voraussichtlich sind diese Verbindungen im Vergleich zu den Cyclobutandion-Derivaten, den Polymerisationsprodukten der Ketene, sehr beständig; letztere Verbindungen haben durch die zwei Carbonylgruppen ein viel labileres Ringsystem. Über die Cyclobutandion-Derivate soll in einem besonderen Abschnitt gesprochen werden; hier sei nur auf die ganz analoge Polymerisation der beiden Klassen mit Zwillingsbindungen hingewiesen:



### Sechs- und Achtringe.

Sechsringe als Polymerisationsprodukte sind bei Aldehyden (Paraldehyd), bei Schiffschen Basen (Formaldehyd-anilin), hauptsächlich bei Thio-aldehyden und Thio-ketonen, schließlich bei Cyansäure-Derivaten (Cyanursäure) erhalten worden. Diese Polymerisationsprodukte lassen sich zum Teil wieder beim Erhitzen in die monomolekularen Körper zurückverwandeln.

Bei Äthylen Derivaten ist die Zusammenlagerung von 3 Mol. zu einem Cyclohexan-Ring nicht beobachtet worden. Butadien-Derivate können dagegen Cyclohexen-Derivate durch Zusammenlagern von 2 Mol. liefern<sup>3)</sup>.

Es lagert sich dabei 1 Mol. in 1.2-Stellung an ein anderes Mol. in 1.4-Stellung an. Bei Phenyl-butadien<sup>4)</sup> tritt eine derartige Poly-

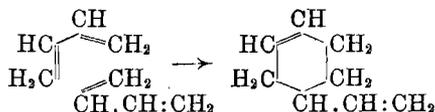
<sup>1)</sup> W. I. Perkin und H. Colmans, Soc. 51, 228 [1887]; vergl. ferner die Zusammenstellung von Willstätter und I. Bruce, B. 40, 3979 [1907].

<sup>2)</sup> C. 1914, I 1402; 1911, II 1915; 1912, I 1695.

<sup>3)</sup> Vergl. Lebedew, C. 1914, I 1402.

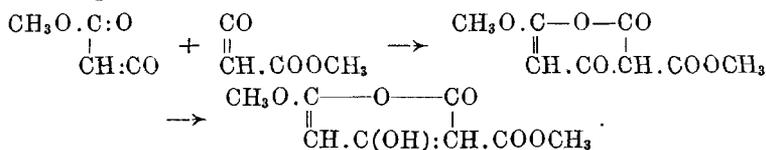
<sup>4)</sup> Vergl. Lebedew, C. 1914, I 1402, die gleiche Säure, die dort Lebedew als Oxydationsprodukt des Cyclohexen-Derivates beschreibt, hat schon Riiber, B. 37, 2272 [1904], der sich ebenfalls mit der Konstitutionsaufklärung des dimolekularen Phenyl-butadiens befaßt hat, in der Hand gehabt.

merisation als Hauptreaktion ein, bei Butadien und Isopren<sup>1)</sup> nur in untergeordnetem Maße:



Diese Polymerisationsprodukte sind recht beständig. Beim Dipenten ist nachgewiesen, daß es sich bei hoher Temperatur zu Isopren entpolymerisieren kann<sup>2)</sup>.

Schließlich polymerisieren sich noch carbonyl-substituierte Ketene zu Sechsringen, zu Pyronon-Derivaten, die sich allerdings sekundär umlagern<sup>3)</sup>.



Die Polymerisation zu Sechsringen durch Zusammenlagern von 3 Mol. ist endlich für Acetylen-Derivate typisch, die dabei beständige, nicht depolymerisierbare Benzol-Derivate liefern.

Achtringe sollten gemäß den früher von Harries gemachten Annahmen<sup>4), 5)</sup> durch Polymerisation von Butadienen entstehen können. Hierher kann auch die Bildung von Dianthracen aus Anthracen gerechnet werden, wenn man die in dem Lehrbuch von Meyer-Jacobson<sup>6)</sup> aufgestellte Formel akzeptiert.

Endlich kann dieser Gruppe von Polymerisationsvorgängen die Bildung einer Reihe von Sechs- und Achtringen angereicht werden, die als dimolekulare Produkte von unbeständigen Drei- und Vierringen aufgefaßt werden können, z. B. das Disalicylid<sup>7)</sup>.

<sup>1)</sup> Lebedew, C. 1910, II 1744; 1918, I 1002.

<sup>2)</sup> Staudinger und H. W. Klever, B. 44, 2212 [1911]; C. Harries und K. Gottlob, A. 383, 228 [1911].

<sup>3)</sup> Vergl. H. Staudinger und H. Becker, B. 50, 1016 [1917].

<sup>4)</sup> Harries, B. 38, 1195 [1905].

<sup>5)</sup> Vergl. Lebedew, C. 1912, I 1440, über die Polymerisation des Butadiens.

<sup>6)</sup> Lehrbuch der organischen Chemie 2, II 515.

<sup>7)</sup> Einhorn, B. 34, 2951 [1900]. Über dimolekulare Anhydride der Anthranilsäure vergl. G. Schröter, A. 367, 101 [1909]. Die neuesten interessanten Publikationen G. Schröters, B. 52, 2224 [1919], und R. Anschütz, B. 52, 1875 [1919], sind noch nicht berücksichtigt.

### Hochmolekulare Polymerisationsprodukte.

Sehr häufig bilden sich bei Polymerisationsprozessen hochmolekulare Produkte, über deren Konstitution man bisher keinen Aufschluß hat. Diese Produkte sind amorphe, kolloidale Körper. Sie sind entweder in dem monomolekularen Körper unlöslich und scheiden sich sofort bei der Polymerisation aus. Dies beobachtet man bei der Bildung von Paraformaldehyd aus flüssigem Formaldehyd, und hierher gehört auch die Polymerisation des Vinylbromids; wir haben da eine Gruppe von Polymerisationsvorgängen, die Kronstein<sup>1)</sup> als euthymorphe Polymerisation auffaßt.

Oder es können die hochmolekularen Polymerisationsprodukte — und das ist sehr häufig der Fall — im monomolekularen Körper kolloidal gelöst sein. Das Kolloid wird erst bei Zusatz von anderen Lösungsmitteln oder durch Abdestillieren des monomolekularen Körpers ausgeschieden. Das so erhaltene Gel ist entweder auf neuen Zusatz des monomolekularen Körpers löslich, also ein reversibles Gel — hierher gehört nach Untersuchungen von Stobbe<sup>2)</sup> das Metastyrol — oder es kann das Gel nach dem Ausscheiden im monomolekularen Körper unlöslich sein, wie es scheinbar bei einigen Sorten von Kautschuk der Fall ist.

Bei allen diesen Kolloiden kann man natürlich kein Molekulargewicht angeben, und es hat auch keinen Sinn, mit solchen Substanzen Molekulargewichtsbestimmungen vorzunehmen. Man wird gewisse Gefrierpunktsdepressionen und Siedepunktserhöhungen beobachten, wenn den polymeren Körpern noch etwas von dem monomeren Dispersionsmittel, das häufig schwer zu entfernen ist, anhaftet. Die auf diesem Wege gefundenen Molekulargewichte liefern ganz auffällige, starken Schwankungen unterworfenen Zahlen. Nimmt man die Molekulargewichtsbestimmungen mit reinen, von monomolekularen Ausgangskörpern befreiten Substanzen vor, so beobachtet man keine oder nur geringe Änderungen des Gefrier- oder Siedepunktes des Lösungsmittels, wie dies z. B. Stobbe und Posniak<sup>2)</sup> für das reine Styrol, Staudinger und Ott<sup>3)</sup> für die Malonsäure-anhydride nachgewiesen haben.

Will man sich eine Vorstellung über die Bildung und die Konstitution solcher hochmolekularer Stoffe machen, so kann man annehmen, daß

<sup>1)</sup> Kronstein, B. 35, 4150 [1902]. Die dort angeführte Bildung von Cyamelid aus Cyansäure gehört wahrscheinlich nicht hierher, da nach Untersuchungen von Hantzsch, B. 38, 1013 [1905], das Cyamelid ein trimolekularer Körper ist.

<sup>2)</sup> Stobbe und Posniak, A. 371, 259 [1909].

<sup>3)</sup> Staudinger und Ott, B. 41, 2214 [1908].

primär eine Vereinigung von ungesättigten Molekülen eingetreten ist, ähnlich wie bei der Bildung von Vier- und Sechsringen, daß aber aus irgend einem, event. sterischen, Grunde der Vier- oder Sechsringschluß nicht stattfand, und nun zahlreiche, event. hunderte von Molekülen sich zusammenlagern, so lange bis sich ein Gleichgewichtszustand zwischen den einzelnen großen Molekülen, der von der Temperatur, Konzentration und dem Lösungsmittel abhängen mag, eingestellt hat.

Bei anorganischen Kolloiden, z. B. beim kolloidalen Gold, beobachtet man, daß je nach der Bildungsart die Teilchengröße stark schwankt. In gleicher Weise werden auch die organischen Kolloide stark beeinflusst; die »verschiedenen Bildungsformen«<sup>1)</sup> kann man durch das Zusammenlagern verschieden zahlreicher einfacher Moleküle erklären.

Das Paraformaldehyd-Molekül wird z. B. durch folgende Formel wiedergegeben werden können:

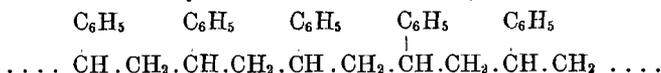


Dafür spricht das Verhalten des Paraformaldehyds gegen Salzsäure nach einer Reihe früherer Untersuchungen, z. B. den von F. M. Litterscheid und Thimme, die bei Einwirkung von Halogenwasserstoff auf Paraformaldehyd Produkte folgender Konstitution erhielten<sup>2)</sup>:

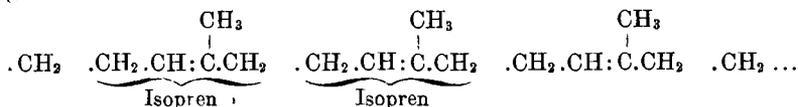


Auch bei dem Einwirken von Brom auf Paraformaldehyd, Untersuchungen, die gemeinsam mit Hrn. Jules Meyer unternommen worden sind, werden bromhaltige Körper von verschiedenem Siedepunkt und verschiedener Zusammensetzung erhalten. Dieselben zerfallen in der Hitze umso leichter unter Formaldehyd-Abspaltung, je höher molekular sie sind.

Für das Metastyrol kommt man zu folgender Formel:



Für Kautschuk hat Pickles<sup>3)</sup> schon vor einigen Jahren einen ähnlichen Vorschlag gemacht. Man kann dem Naturkautschuk folgende Formel zuerteilen:



<sup>1)</sup> Vergl. Kohlschütter, »Die Erscheinungsformen der Materie«, Verlag von G. B. Teubner (1917), ferner A. 387, 86.

<sup>2)</sup> Vergl. A. 334, 21 ff. Diese primären Produkte haben wohl folgende Konstitution:  $\text{OH.CH}_2.\text{O.CH}_2.\text{O} \dots \text{CH}_2.\text{O.CH}_2.\text{Cl}$ .

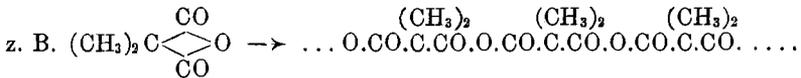
<sup>3)</sup> Pickles, Soc. 97, 1085 [1910].



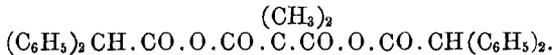
solche bei Aldehyden (Formaldehyd, Acrolein, Chloral, Glyoxal und Bernsteinsäurealdehyd), bei Cyanverbindungen (Paracyan), bei Äthylen-Derivaten (Vinylbromid, Styrol, Acrylsäureester, Zimtsäureester, Methylmalonester<sup>1)</sup>), Dibrom-cyclobutan<sup>2)</sup>, Pyrrol und Cyclopentadien, bei aliphatischen Butadien-Derivaten (Kautschuk), bei Acetylen-Verbindungen (polymeres Brom-acetylen<sup>3)</sup>) und endlich auch bei Ketenen (Polymerisationsprodukte halogen- und sauerstoff-substituierter Ketene<sup>4)</sup>).

Diese hochmolekularen Polymerisationsprodukte können sich zum Teil beim Erhitzen entpolymerisieren. Diese Reaktion verläuft beim Formaldehyd und Polyzimtsäure-äthylester<sup>5)</sup> sehr glatt; beim Kautschuk aber erhält man Isopren nur in geringer Ausbeute, weil hier die Zersetzungstemperatur sehr hoch und der monomolekulare Körper recht empfindlich ist. Das polymere Vinylbromid endlich zersetzt sich beim Erhitzen vollständig, eine Entpolymerisation ist hier nicht mehr zu erkennen.

Hochmolekulare Körper können schließlich aus Ringsystemen entstehen, die infolge der Spannungsverhältnisse nicht existenzfähig sind. Der monomolekulare Körper ist hier, wie übrigens auch in andern Fällen<sup>6)</sup>, in der Regel nicht bekannt. Die hochmolekularen Malonsäure-anhydride z. B. gehören in diese Gruppe und sind wie folgt zu formulieren<sup>7)</sup>:



Der Vierring kann sich hier infolge der Spannungsverhältnisse nicht schließen; dagegen sind die gemischten Anhydride der Malonsäure z. B. mit Diphenylsäure<sup>8)</sup> monomolekulare, kristallisierte Körper:



<sup>1)</sup> Vergl. Haworth und W. H. Perkin, Soc. 73, 330 [1898]; Bottomley und W. H. Perkin, Soc. 77, 294 [1900].

<sup>2)</sup> Willstätter und Bruce, B. 40, 3997 [1907].

<sup>3)</sup> Vergl. Beilstein, IV. Aufl., S. 245.

<sup>4)</sup> Staudinger, E. Anthes und H. Schneider, B. 46, 3539 [1913]; ferner E. Ott, A. 401, 159 [1913].

<sup>5)</sup> Liebermann und Zsuffa, B. 44, 841 [1911].

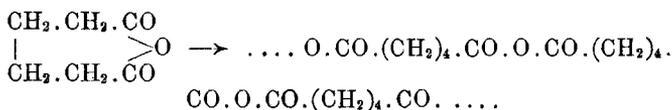
<sup>6)</sup> Z. B. kann sich Methylen, wie es scheint, zu einem hochmolekularen  $[\text{CH}_2]_n$  polymerisieren (vsrgl. Bamberger, B. 33, 956 Anm. 3 [1900]).

<sup>7)</sup> Einhorn, A. 359, 150 [1908]; Staudinger und Ott, B. 41, 2208 [1908].

<sup>8)</sup> Staudinger, E. Anthes und H. Schneider, B. 46, 3539 [1913].

Hierher gehören ferner das Polysalicylid<sup>1)</sup>, das hochmolekulare Anhydrid der Salicylsäure, weiter das Polyglycolid, ferner das hochmolekulare Diphenylketen-oxyd, das sich durch Polymerisation eines unbeständigen Dreiringes gebildet hat<sup>2)</sup>.

Aber nicht nur Ringsysteme, die infolge geringer Gliederzahl nicht existenzfähig sind, polymerisieren sich in dieser Weise, sondern auch Ringe, die wegen zu hoher Gliederzahl ungünstige Spannungsverhältnisse aufweisen. Hierher gehört z. B. das hochmolekulare Anhydrid der Adipinsäure<sup>3)</sup>:



Die hochmolekularen Verbindungen dieser letzten Gruppe verhalten sich bei chemischen Reaktionen wie die monomolekularen Verbindungen; dies ist nach den gegebenen Formulierungen leicht verständlich.

Zürich, Juli 1919.

### 126. H. Staudinger: Ketene, XXXI<sup>4)</sup>:

#### Über Cyclobutandion-Derivate und die polymeren Ketene.

[Mittel. aus dem Chemischen Institut der Eidgen. Techn. Hochschule, Zürich.]

(Eingegangen am 13. März 1920.)

Nachdem in der voranstehenden Arbeit allgemein die Polymerisationsprozesse behandelt sind, soll hier besonders die Polymerisation der Ketene besprochen werden, und zwar speziell die zu dimolekularen Produkten, welche, wie im Folgenden begründet werden soll, als Cyclobutandion-Derivate aufzufassen sind, und nicht, wie G. Schröter annimmt, Molekülverbindungen darstellen<sup>5)</sup>.

Diese Cyclobutandion-Derivate lassen sich in zwei Gruppen einteilen: Einmal in völlig substituierte (Formel I), die dimolekularen Keto-ketene, dann in solche, die noch Wasserstoff an den Ringkohlenstoffatomen besitzen (Formel II), die polymeren Aldo-ketene.

1) Anschütz, A. 273, 94 [1893].

2) vergl. K. Dyckerhoff, Dissertation Karlsruhe 1910.

3) vergl. Meyer-Jacobson, Lehrbuch der organ. Chemie, I, 2. Teil, S. 301.

4) 30. Mitteilung vergl. B. 53, 72 [1920].

5) G. Schröter, B. 49, 2697 [1916].