

### 375. W. Hieber und F. Sonneckalb: Reaktionen und Derivate des Eisencarbonyls, III.: Pyridin-haltige Eisencarbonyle.

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

(Eingegangen am 15. Oktober 1928.)

In einer früher erschienenen Mitteilung<sup>1)</sup> konnten wir zeigen, daß bei der Reaktion von Eisenpentacarbonyl mit Äthylendiamin bei Verwendung von Pyridin als Lösungsmittel Derivate des Eisencarbonyls entstehen, in denen das CO teilweise durch das Diamin ersetzt ist. So stellt die charakteristische Verbindung  $\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{en}_2$ <sup>2)</sup> ein Derivat des Eisennona-carbonyls,  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ , dar: 2 Mol. CO sind 1 Mol. Diamin chemisch äquivalent. Die Möglichkeit einer derartigen Substitution des CO gerade durch dieses Amin wurde auf die ausgeprägte Bildungs-Tendenz cyclischer Nebervalenz-Verbindungen zurückgeführt, d. h. auf eine aus rein sterischen Gründen verursachte Erhöhung der „spezifischen Affinität“<sup>3)</sup> desamins zum Metallatom.

Es wurde nun versucht, Äthylendiamin direkt, ohne Verwendung von Pyridin als Lösungsmittel, auf Eisenpentacarbonyl einwirken zu lassen, zunächst<sup>4)</sup> in der Erwartung, daß hierbei eine noch weitergehende Verdrängung des CO unter gleichzeitigem Eintritt des Diamins stattfindet. Tatsächlich hat sich aber gezeigt, daß dies nicht der Fall ist. Vielmehr entsteht hierbei lediglich eine rotgelbe Additionsverbindung<sup>5)</sup> von Eisenpentacarbonyl mit Äthylendiamin,  $\text{Fe}(\text{CO})_5\text{en}$ , ohne Entbindung von CO.

Die Verbindung ist durch Säure-Empfindlichkeit ausgezeichnet. Verd. Säuren zersetzen aber auffallenderweise nicht nur in Äthylendiamin-Salz und Eisenpentacarbonyl, sondern es entstehen dabei, ebenso wie bei der Säure-Zersetzung der CO-ärmeren, äthylendiamin-haltigen Eisencarbonyle, auch stets Eisentetracarbonyl, Eisen(II)-Salz und in sehr geringer Menge Wasserstoff und Kohlenoxyd. Die Stabilitätsverhältnisse des ursprünglichen Pentacarbonyls, das unempfindlich gegen verd. Säuren ist, sind hiernach in dieser Molekülverbindung bereits wesentlich verändert.

Die Substituierbarkeit des CO durch Äthylendiamin ist somit von der Anwesenheit des Pyridins abhängig, das das Carbonyl gewissermaßen erst aufschließt, als „Pionier“ oder „Schrittmacher“<sup>6)</sup> für den Eintritt des Diamins fungiert. Pyridin besitzt offenbar größere spezifische Verwandtschaft zum Eisen als Äthylendiamin, und dadurch erst wird bei der früher beschriebenen Reaktion die Verdrängung des CO ermöglicht. Dies ist jedenfalls auch nicht ausschließlich durch die Dipolnatur des Pyridins bedingt, sondern in erster Linie in dem besonderen Charakter des Pyridin-Stickstoffs begründet<sup>7)</sup>.

<sup>1)</sup> B. 61, 558 [1928].

<sup>2)</sup> en = 1 Mol. Äthylendiamin.

<sup>3)</sup> Im Sinne von W. Biltz, Naturwiss. 13, 500 [1925]; Biltz und Grimm, Ztschr. anorgan. Chem. 145, 63 [1925].

<sup>4)</sup> l. c. S. 561, 564.

<sup>5)</sup> Eine (grüne) Molekülverbindung des  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  mit Indigo haben Kunz und Krell, B. 60, 373 [1927], eine solche mit  $\text{HgCl}_2$  kürzlich Hock und Stuhlmann, B. 61, 2097 [1928], beschrieben.

<sup>6)</sup> vergl. diese Ausdrücke bei W. Biltz, l. c.

<sup>7)</sup> Im Unterschied vom Stickstoff in primären aliphatischen Aminen oder Ammoniak. — Die schon mehrfach hervorgehobenen Zusammenhänge zwischen „spezifischer Affinität“ und Ringschluß gelten natürlich für den Fall des Äthylendiamins nur im Vergleich mit Ammoniak und primären (aliphatischen) Aminen; B. 61, 555, 2149 [1928].

Bereits früher<sup>8)</sup> wurde die Löslichkeit des Eisencarbonyls in Pyridin auf die besonders ausgeprägte Affinität des Eisens gegenüber dem Pyridin-Stickstoff zurückgeführt, die hierbei auftretende Rotfärbung unter gleichzeitiger, relativ lebhafter CO-Entbindung, wie sie zuerst von Kunz und Kreß<sup>9)</sup> beobachtet wurde, als Substitutionsreaktion gedeutet. Es liegt daher die Vermutung nahe, daß auch stöchiometrisch zusammengesetzte Derivate des Eisencarbonyls existieren, in denen CO durch Pyridin ersetzt ist.

Um dies zu prüfen, wurde zunächst untersucht, ob die Menge des CO, die Eisenpentacarbonyl in Pyridin-Lösung insgesamt<sup>10)</sup> abgibt, begrenzt und stöchiometrisch bestimmt ist. Tatsächlich zeigte sich, daß unter den im experimentellen Teil näher beschriebenen Bedingungen bei 80° maximal annähernd genau 3 Mol. CO pro Mol. Fe(CO)<sub>5</sub> frei werden, solange Pyridin in großem Überschuß zugegen ist. Bei Anwesenheit der nur 5-fach molekularen Menge Pyridin auf 1 Mol. Carbonyl erfolgt die CO-Entbindung in demselben Betrag sogar noch viel rascher; bei gewöhnlicher Temperatur ist sie stets nur sehr gering. Von besonderem Interesse ist der Einfluß des Lichtes, das auch hier<sup>11)</sup> die Reaktion erheblich beschleunigt und bereits bei gewöhnlicher Temperatur die Entbindung von 2 Mol. CO verursacht.

Zur Isolierung der entstehenden Reaktionsprodukte werden am besten auf 1 Mol. Pentacarbonyl 5 Mol. Pyridin verwandt. Mitunter scheiden sich aus einer solchen Lösung bereits nach mehreren Stunden tiefrote Krystalle der Zusammensetzung Fe(CO)<sub>5</sub>Pyr aus. Es liegt also eine Additionsverbindung des Eisenpentacarbonyls mit Pyridin vor. Gewöhnlich krystallisiert jedoch erst nach wenigen Tagen in reichlicher Menge das Tetracarbonyl-Pyridin-Eisen, Fe(CO)<sub>4</sub>Pyr. Schließlich tritt weitere Substitution unter Bildung des in charakteristischen Pyramiden krystallisierenden Tricarbonyl-Dipyridin-Eisens, Fe(CO)<sub>3</sub>Pyr<sub>2</sub>, nach Verlauf von wenigstens 10—14 Tagen ein. Die Substitution von 3 Mol. CO durch Pyridin konnte bisher präparativ nicht realisiert werden, obwohl die bei 80° quantitativ verfolgte CO-Entbindung (s. o.) darauf hinweist, daß eine solche prinzipiell stattfindet. Es gelingt gut, unter Feuchtigkeits- und Luft-Ausschluß die genannten Verbindungen, die sich bereits äußerlich durch ihre Formen deutlich unterscheiden, getrennt voneinander zu isolieren. Jedenfalls findet in primärer Reaktion Addition der beiden Komponenten statt, darnach erst tritt Substitution ein. Bemerkenswerterweise entstehen aber die Substitutionsprodukte nur, wenn man dafür sorgt, daß das freiwerdende CO auch entweichen kann; im eingeschmolzenen Röhrchen tritt im Licht lediglich Rotfärbung ohne Krystall-Ausscheidung auf, und im Dunkeln erfolgt selbst nach Wochen überhaupt keinerlei Veränderung. Dies spricht für das Vorliegen einer Gleichgewichtsreaktion, z. B. nach  $\text{Fe(CO)}_5 + x\text{Pyr} \rightleftharpoons \text{Fe(CO)}_{5-x}\text{Pyr}_x + x\text{CO}$  ( $x < 5$ ).

Die Substanzen sind sämtlich pyrophor; sie verglimmen beim Liegen an der Luft unter Bildung von Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, das dann pseudomorph nach der betr. ursprünglichen Carbonylverbindung ist. Ferner zeichnen sie sich durch große Säure-Empfindlichkeit aus. Die bei der Säure-Zersetzung auf-

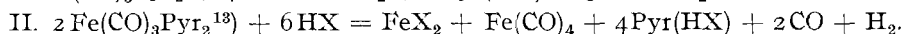
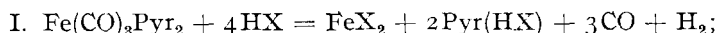
<sup>8)</sup> l. c., Anm. 1.

<sup>9)</sup> B. 60, 372 [1927].

<sup>10)</sup> Sie beträgt nach Kunz und Kreß in den ersten Stunden der Reaktion durchschnittlich 3 ccm/30 Min. bei 70—80°.

<sup>11)</sup> vergl. B. 61, 1718 [1928].

tretenden Erscheinungen entsprechen im ganzen den früher<sup>12)</sup> beschriebenen Beobachtungen und charakterisieren förmlich durch die gleichzeitige Entstehung von Wasserstoff, Kohlenoxyd und Eisen(II)-Salz die Substanzen als reine Koordinationsverbindungen. Im Gegensatz zu derselben Reaktion beim  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ en<sub>2</sub> wechselt jedoch der Anteil des Eisens, der in Eisen(II)-Ion übergeht, je nach den Bedingungen, und der Rest erscheint stets als Eisentetracarbonyl. Bei der Zersetzung der Tricarbonyl-Verbindung tritt die Bildung des letzteren zugunsten des Eisen(II)-Ions erheblich mehr zurück (I), ohne aber völlig auszubleiben (II):



Daß die Wasserstoff-Menge, die frei wird, im Unterschied von den analogen Versuchen mit der Äthylendiamin-Verbindung<sup>12)</sup> wesentlich geringer ist als die des CO, ist leicht verständlich (s. Gleichungen); sie bleibt aber auch noch hinter der zum gebildeten Ferrosalz äquivalenten Menge merklich zurück. Dies beruht auf der Reduktion des CO durch den naszierenden Wasserstoff; denn gleichzeitig ist auch die auftretende Menge CO gegenüber der theoretisch zu erwartenden (Gleichung I oder II) erheblich vermindert. Nach bisherigen, in dieser Richtung angestellten Versuchen scheint diese Sekundärreaktion zu ähnlichen Produkten zu führen, wie sie aus hydroxylierten Polychinonen bzw. „Kohlenoxyd-Kalium“ unter gleichen Bedingungen entstehen<sup>14)</sup>; außerdem kommt hier noch eine Hydrierung des anwesenden Pyridins in Betracht.

Die beschriebenen Verbindungen erscheinen als Derivate des Eisentetracarbonyls und zeigen, daß 1 Mol. CO 1 Mol. Pyridin äquivalent ist. Berücksichtigt man noch die früheren Resultate bei der Reaktion des Tetracarbonyls mit Äthylendiamin, so ergibt sich die Äquivalenz von 2 Mol. CO und 1 Mol. Diamin, während sich aus der Existenz der Tricarbonyl-Eisen(II)-halogenide<sup>15)</sup> die Ersetzbarkeit von 1 Mol. CO durch 1 Mol. Halogen ableiten läßt. Solche Substitutionsreaktionen lassen zwar, wie bereits<sup>16)</sup> betont, noch keine Rückschlüsse auf speziellere Bindungs- und Konstitutions-Verhältnisse des  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , z. B. die Anordnung der einzelnen CO-Moleküle, zu; sie werden jedoch zwanglos und ohne besondere Hilfshypothesen nur durch die (heute wohl ziemlich allgemein angenommene) Anschauung erklärt, daß die Metallcarbonyle selbst „reine Koordinationsverbindungen“<sup>17)</sup> mit direkt mit dem Metall verbundenen CO-Molekülen sind<sup>18)</sup>.

<sup>12)</sup> I. c. S. 559f.

<sup>13)</sup> Die Annahme einer bimolekularen Konstitution für diese Verbindung, wie sie formal möglich ist, erscheint uns auf Grund dieser Reaktion noch nicht zwingend.

<sup>14)</sup> Hierüber berichten wir später. — Die I. c. S. 560, 565 ausgesprochene Ansicht bedarf einer Motivierung im angedeuteten Sinne.

<sup>15)</sup> B. 61, 1717 [1928].

<sup>16)</sup> I. c. S. 1719.

<sup>17)</sup> Wir haben diese Bezeichnung (auch schon früher) dem Ausdruck „nullwertige Metalle“ u. dergl. stets vorgezogen, denn die Bindung von CO an Metall ist doch wohl irgendwie valenzmäßig, wenn auch in anderem Sinne als gewöhnlich, zu deuten. Sie muß auch nicht notwendig wesensgleich mit der Bindung des  $\text{NH}_3$  in Metallhexaminen, wie z. B.  $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_6]$ , sein; I. c. S. 561.

<sup>18)</sup> Diese und noch folgende experimentelle Ergebnisse meiner Arbeiten sind zugleich die Antwort an H. Reihlen, A. 465, 72, 83ff. [1928], und ich kann es im übrigen wohl den Lesern überlassen, zwischen der von mir vertretenen Auffassung und der H. Reihlens zu entscheiden.

Wir beabsichtigen, unsere schon seit längerer Zeit im Gang befindlichen Untersuchungen über Derivate und Reaktionen von Metallcarbonylen — speziell mit Halogenen, sowie Ammoniak, Aminen u. a. Verbindungen — unter den bereits wiederholt hervorgehobenen Gesichtspunkten wesentlich weiter auszubauen, und bitten, uns dieses Gebiet vorläufig noch zu überlassen.

### Beschreibung der Versuche.

Direkte Einwirkung von Äthylendiamin auf Eisenpentacarbonyl.  
(Bearbeitet von G. Bader.)

Als Reaktionsgefäß dient ein mit Hahn verschließbares Glasfilter-Röhrchen, das zunächst mit trockenem Stickstoff gefüllt wird. Man verwendet auf 2 g Pentacarbonyl 0.7 g wasser-freies Äthylendiamin und erwärmt, nachdem das ganze Gefäß gut verschlossen ist (Feuchtigkeits-Ausschluß!) in einem Wasserbade auf 70°. Die Komponenten mischen sich nur sehr langsam unter Bildung eines tief rotbraunen Sirups. Die ausgeschiedenen, rotgelben, prismatischen Krystalle werden nach 3-stdg. Erwärmen unter Stickstoff sorgfältig abgesaugt und sehr kurz mit kaltem Pyridin, schließlich mit absol. Äther, gewaschen. Die Verbindung ist dann annähernd analyserein.

0.1086 g Sbst.: 0.0334 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . —  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$ . Ber. Fe 21.81. Gef. Fe 21.46.

Um einwandfrei festzustellen, daß hier ein Anlagerungsprodukt vorliegt, wurde noch besonders gezeigt, daß die CO-Menge, die während des Versuchs allmählich frei wird, nicht größer ist, als dem Selbstzerfall des  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  unter gleichen Bedingungen entspricht:

0.400 g Pentacarbonyl + 0.07 bis 0.14 g en:	15.4 ccm CO;
0.400 g „ ohne Zusatz	: 14.8 „ CO.

Bei dem früher<sup>19)</sup> beschriebenen Versuch in Pyridin-Lösung entgegen dagegen — nach Abzug der CO-Menge, die das Carbonyl für sich schon unter denselben Bedingungen entwickelt — 2.5 Mol. CO auf 1 Mol.  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  (= 112 ccm bei 0.4 g Carbonyl).

Die Säure-Zersetzung des Anlagerungsproduktes wurde bereits (S. 2421) beschrieben.

Messung der CO-Entbindung bei der Einwirkung von Pyridin auf Pentacarbonyl.

Zur Verwendung kamen bei diesen Versuchen jeweils 0.292 g  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ; 1 Mol. CO entsprechen 33.3 ccm (reduz.). Es wurde zunächst festgestellt, daß bei Anwesenheit von sehr viel Pyridin (25 ccm) bei ca. 80° nach 44 Stdn. 2 Mol., nach über 140 Stdn. annähernd 3 Mol. CO entbunden sind. Gleichzeitig wird die Lösung tiefrot.

Den genauen Verlauf der CO-Entwicklung zeigt die folgende Tabelle (s. Fig., Kurve I):

Stdn. ....	6	12	24	40	50	60	80	110	120	146	180
ccm CO (red.) .....	20	30	48	64	72	76	83	91	93	95	95.4

<sup>19)</sup> l. c. S. 564. — Die schon dort erwähnte Einwirkung von Pyridin auf die sirupöse Lösung der Komponenten bei 70—80° wird noch untersucht.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist unter denselben Bedingungen die CO-Entbindung minimal (Kurve II):

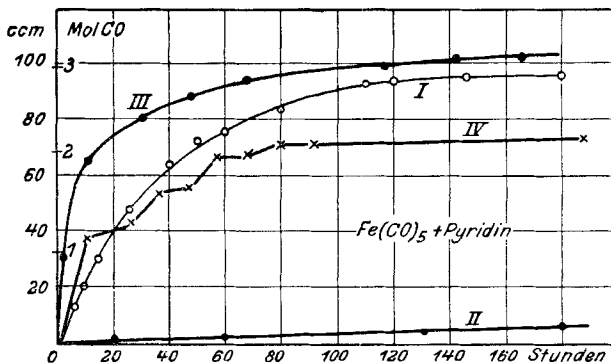
Std. ....	20	60	132	180
ccm CO ...	1	2	4	6

Arbeitet man im mol. Verh. 1  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ :5 Pyr unter Verwendung von nur 0.6 ccm Pyridin, so ist die Gasentbindung bei Zimmer-Temperatur ebenso gering wie bei dem vorigen Versuch (Kurve II). Bei ca. 80° dagegen werden bereits nach 10 Std. 2 Mol. CO frei, die weitere CO-Entbindung erfolgt langsamer, erreicht aber schließlich einen noch etwas höheren Wert als bei dem gleichen Versuch mit sehr viel Pyridin (Kurve III):

Std. ....	2	10	30	46	68	118	142	166
ccm CO .....	30	65	80	87	94	99	101	102

Die Kurve IV zeigt bei demselben Versuch, jedoch bei 25°, den reaktionsbeschleunigenden Einfluß des direkten Sonnenlichts:

Std. ....	8 (B)	24	32 (B)	45	55 (B)	68	78 (B)	90	188 (B)
ccm CO .....	39	44	54	56	67	68	72	72	73



Während der Belichtung tritt jeweils viel lebhaftere CO-Entwicklung auf (Ablesung nach den mit „B“ bezeichneten Zeiten), wie die steil verlaufenden Teile der Kurve zeigen, nach Aufhören der Belichtung (über Nacht) ist die Entbindung minimal.

Läßt man eine Lösung von 1 Mol. Pentacarbonyl in 5 Mol. Pyridin in einem mit CO gefüllten eingeschmolzenen Stickstoff-Röhrchen vor direktem Licht geschützt stehen, so tritt auch nach Tagen keinerlei Veränderung auf. Erst im Sonnenlicht wird die Lösung bald tiefrot, sie bleibt jedoch völlig klar.

#### Darstellung der pyridin-haltigen Eisencarbonyle.

Es wurden stets 2 g Pentacarbonyl (1 Mol.) und 4 ccm Pyridin (5 Mol.) in kleinen, mit einem Korkstopfen nur lose verschlossenen Erlenmeyer-Kölbchen bei gewöhnl. Temperatur (20–25°) stehen gelassen. Die Isolierung der Verbindungen muß unter peinlichem Feuchtigkeits-Ausschluß im sauerstoff-freien Stickstoffstrom vorgenommen werden. Zur Entfernung des Pyridins wird mit absol. Äther gewaschen. Solange sich die Substanzen unter der Mutterlauge befinden, ist die Empfindlichkeit gegen Luft nur gering.

Scheiden sich aus der Lösung der Komponenten, insbesondere bei einer Außentemperatur von 25–30° bereits nach ca. 12 Stdn. in reichlicher Menge gut ausgebildete, tiefrote, stäbchen- oder tafelförmige Krystalle aus, so erhält man die Anlagerungsverbindung  $\text{Fe}(\text{CO})_5\text{Pyr}$ . Die Substanz riecht stark nach Pyridin.

99.40 mg Sbst.: 29.21 mg  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . — 13.529 mg Sbst.: 0.599 ccm N (18°, 754 mm).

$\text{Fe}(\text{CO})_5, \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ . Ber. Fe 20.31, N 5.09. Gef. Fe 20.55, N 5.15.

Findet unter gleichen Bedingungen die Krystall-Abscheidung erst nach 3–4 Tagen statt, so bekommt man das Tetracarbonyl-Pyridin-Eisen. Beim Liegen an der Luft verglimmt die Substanz; das Eisenoxyd, das hierbei entsteht, zeigt Pseudomorphose nach der Tetracarbonylverbindung. Besonders empfindlich sind in dieser Hinsicht Produkte, die in feinsten Verteilung aus der tiefroten Lösung der Komponenten mit absol. Äther ausgefällt werden können. Die Verbindung krystallisiert in vermutlich monoklinen Blättchen.

0.1023 g Sbst.: 0.0334 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . — 5.472 mg Sbst.: 0.268 ccm N (18°, 753 mm)

$\text{Fe}(\text{CO})_4, \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ . Ber. Fe 22.63, N 5.68. Gef. Fe 22.83, N 5.70.

Das Tricarbonyl-Dipyridin-Eisen erhält man stets nach sehr langem, 10- bis 14-tägigem Stehen der genannten Lösung der Komponenten. Die zuerst krystallisierende Tetracarbonyl-Verbindung wandelt sich hierbei unter CO-Abgabe in die Tricarbonyl-Verbindung um. Gut ausgebildete, tiefrote, äußerst luft- und feuchtigkeits-empfindliche Pyramiden. Das beim Verglühen zurückbleibende Eisenoxyd ist pseudomorph nach der ursprünglichen Verbindung.

0.1197 g Sbst.: 0.0323 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . — 9.014 mg Sbst.: 0.687 ccm N (16°, 757 mm).

$\text{Fe}(\text{CO})_3, 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ . Ber. Fe 18.74, N 9.40. Gef. Fe 18.87, N 9.00.

#### Säure-Zersetzung der pyridin-haltigen Eisencarbonyle.

Die Menge des bei der Reaktion mit verd. Schwefelsäure entstehenden Eisentetracarbonyls ist bei der Penta- und Tetracarbonyl-Pyridin-Verbindung verhältnismäßig groß; die Gasentwicklung tritt entsprechend zurück. Die mit  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Pyr}$  erhaltene schwefelsaure Lösung enthielt z. B. bei einem Versuch 68% des Gesamteisens als Eisen(II)-Ion, der Rest lag quantitativ als  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  vor:

0.4634 g Sbst.: 13.25 ccm  $n_{10}\text{-MnO}_4\text{K}$ . Gef. Fe 15.9 (ber. Fe 22.63).

Bei der Tricarbonylverbindung dagegen bildet sich  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  nur in geringen Spuren, die Gasentwicklung ist wesentlich lebhafter. Zersetzung mit warmer verd. Schwefelsäure ergab z. B.:

0.1984 g Sbst.: 6.15 ccm  $n_{10}\text{-MnO}_4\text{K}$ . Gef. Fe 17.3 (ber. Fe 18.74),

d. h. 92% des Gesamteisens waren in Eisen(II)-Ion verwandelt, nur 8% liegen als Tetracarbonyl vor, das häufig nur durch Ausschütteln mit Äther nachweisbar ist.

Es wurden ferner gasanalytisch die Mengen CO und  $\text{H}_2$  bestimmt, die bei der Säure-Zersetzung dieser Verbindung (mit 10-proz. Schwefelsäure) entstehen:

0.2300 g Sbst.: 17.0 ccm CO, 6.0 ccm H (ber. für 1 Mol. 17.3 ccm);

0.1806 g Sbst.: 11.0 ccm CO, 4.0 ccm H (ber. für 1 Mol. 13.6 ccm).

Die für 1 Mol. jedes Gases berechneten Werte beziehen sich auf den Idealfall der quantitativen Verwandlung des Eisens in Eisen(II)-Ion (Gleichung I, S. 2423). Darnach wurden in beiden Fällen sowohl vom CO wie vom H<sub>2</sub> je nur  $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{4}$  der berechneten Menge frei, und es hat sich auf etwas mehr als 3 Mol. CO 1 Mol. H<sub>2</sub> an der genannten Sekundärreaktion beteiligt.

### 376. H. Staudinger: Über die Konstitution der Hochpolymeren (13. Mitteilung<sup>1)</sup>).

(Eingegangen am 13. Oktober 1928.)

In ihren Arbeiten über Cellulose<sup>2)</sup> und Kautschuk<sup>3)</sup> führen K. H. Meyer und H. Mark den besonderen Charakter dieser und anderer hochmolekularer Stoffe auf das Vorliegen von Hauptvalenz-Ketten zurück. Sie vertreten damit einen Standpunkt, den ich schon vor acht Jahren<sup>4)</sup> eingenommen und seither in zahlreichen Publikationen<sup>5)</sup> und Vorträgen<sup>6)</sup> vertreten habe. Es sind danach die Einzelmoleküle, die den hochmolekularen Stoff aufbauen, nicht etwa durch besondere Gitterkräfte, übermolekulare Kräfte oder Nebervalenzen gebunden, wie Karrer<sup>7)</sup>, Hess<sup>8)</sup>, Bergmann<sup>9)</sup>, Herzog<sup>10)</sup> annehmen, sondern die Einzelmoleküle sind durch normale Valenzen im Kekulé'schen Sinn, Hauptvalenzen, zu langen Ketten vereinigt.

Die Annahme von langen Ketten ist aber — und dies zeigt eine große Reihe weiterer Untersuchungen<sup>11)</sup> — nicht ausreichend, um die Eigenschaften der Hochpolymeren völlig zu erklären. Es wurde an einer Reihe von Beispielen, vor allem bei den Polyoxymethylenen nachgewiesen, daß die physikalischen Eigenschaften der Polymeren in erster Linie von der Länge der Kette abhängen, die chemischen Eigenschaften dagegen hauptsächlich von den Endgruppen der langen Ketten bestimmt werden.

Die Flüchtigkeit und Löslichkeit der Polymeren nimmt mit zunehmender Kettenlänge ab; der Schmelzpunkt steigt. Wie bei einfachen organischen Verbindungen, z. B. in den homologen Reihen der Paraffine und Fettsäuren, nehmen mit steigendem Molekulargewicht die zwischenmolekularen Kräfte zu.

Durch Vergleich der physikalischen Eigenschaften der unlöslichen Polyoxymethylene mit denen von löslichen Polyoxymethylenen, deren Molekulargewicht bestimmt werden konnte, kann man so Schlüsse auf die ungefähre Länge der Ketten ziehen, die durch chemische Untersuchungen — durch Bestimmung des Methoxyl-Gehaltes beim  $\gamma$ -Polyoxymethylen — bestätigt wurden.  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Polyoxymethylen haben die gleichen physi-

<sup>1)</sup> 12. Mitteilung erscheint gleichzeitig in der Ztschr. angew. Chem.

<sup>2)</sup> B. **61**, 593 [1928].

<sup>3)</sup> B. **61**, 1939 [1928].

<sup>4)</sup> B. **53**, 1073 [1920].

<sup>5)</sup> vergl. hochmolekulare Verbindungen 1. bis 10. Mitteilung. Über Kautschuk 1. bis 10. Mitteilung.

<sup>6)</sup> vergl. z. B. B. **59**, 3019 [1926].

<sup>7)</sup> Karrer, Polymere Kohlehydrate, Leipzig 1925.

<sup>8)</sup> Hess, Chemie d. Cellulose, Leipzig 1928.

<sup>9)</sup> Bergmann, B. **59**, 2973 [1926].

<sup>10)</sup> vergl. u. a. Naturwiss. **1924**, 955.

<sup>11)</sup> vergl. die Zusammenstellung B. **59**, 3025, 3035 [1926].