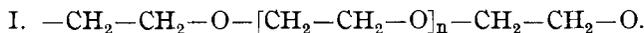


380. H. Staudinger: Über hochpolymere Verbindungen, 20. Mitteil.¹⁾: H. Staudinger und O. Schweitzer: Über die Poly-äthylenoxyde.

(Eingegangen am 5. August 1929.)

Im Zusammenhang mit den Poly-oxymethylenen wurde auch das polymere Äthylenoxyd untersucht, um über den Aufbau von hochpolymeren Verbindungen, bei denen die einzelnen Moleküle äther-artig gebunden sind, weitere Kenntnis zu erhalten. Die polymeren Kohlehydrate sind nach der früheren Auffassung Verbindungen, bei denen einzelne Zucker-Moleküle glucosid-artig, also äther-artig, zu einer langen Kette gebunden sind, eine Annahme, die mittlerweile durch die chemischen Untersuchungen von Haworth²⁾ einerseits und durch die röntgenographischen Arbeiten von K. H. Meyer und H. Mark⁴⁾ andererseits eine exaktere Formulierung erhalten hat. Das einfachste Modell der Verknüpfung von Kohlenstoffketten durch Sauerstoff-Brücken stellt das Poly-äthylenoxyd dar:



I. Historisches.

Nach den Arbeiten von Wurtz⁵⁾ bilden sich beim Erhitzen von Äthylenoxyd mit Wasser neben Glykol Poly-äthylenglykole. Diese Produkte wurden weiter auch durch Erhitzen von Glykol mit Äthylenoxyd gewonnen. Lourenço⁶⁾ stellte gleichzeitig diese Produkte durch Erhitzen von Glykol mit Äthylenbromid her. Die Autoren trennten diese Alkohole durch fraktionierte Destillation. Sie stellten dabei fest, daß der Siedepunkt beim Destillieren kontinuierlich steigt; sie geben für die isolierten Produkte folgende Eigenschaften an:

Zusammensetzung:	Eigenschaften:	Mittlerer Siedepunkt:	
HO-CH ₂ -CH ₂ -OH	viscos	180° bei 760 mm	
HO-[CH ₂ -CH ₂ -O] ₂ -H	Steigen der Viscosität ↓	250° „ 760 „	
HO-[CH ₂ -CH ₂ -O] ₃ -H		290° „ 760 „	
HO-[CH ₂ -CH ₂ -O] ₄ -H		etwa 230° „ 0.025 mm	
HO-[CH ₂ -CH ₂ -O] ₅ -H		„ 280° „ 0.025 „	
HO-[CH ₂ -CH ₂ -O] ₆ -H		sehr hochviscos	„ 325° „ 0.025 „

Diese Poly-äthylenglykole sind nicht etwa reine, einheitliche Substanzen: wie bei der Trennung des Poly-oxymethylen-diacetat-Gemisches, das Verbindungen mit 1—5 Formaldehyden in der Kette enthält, von D. Russidis⁷⁾ gezeigt wurde, gelingt die Darstellung reiner Produkte aus einem solchen Gemisch nur nach wiederholter fraktionierter Destillation; so ist zu erwarten, daß hier Gemische von Polymer-homologen vorliegen, und daß der angegebene Polymerisationsgrad nur einen Durchschnittswert darstellt.

¹⁾ Die 18. und 19. Mitteil. erscheinen gleichzeitig in *Liebigs Annalen*. 17. Mitteil.: *Ztschr. Krystallogr.* **70**, 193 [1929].

²⁾ Die Dissertation von O. Schweitzer erscheint demnächst. Die Arbeit wurde Ende 1928 abgeschlossen. ³⁾ *Helv. chim. Acta* **1928**, 534.

⁴⁾ Meyer und Mark, *B.* **61**, 593 [1928], **62**, 1103 [1929].

⁵⁾ Wurtz, *Ann. Chim. Phys.* **69**, 330 [1863].

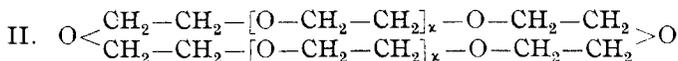
⁶⁾ Lourenço, *Ann. Chim. Phys.* **67**, 274 [1863].

⁷⁾ D. Russidis, *Dissertat.*, Freiburg 1928.

Durch Erhitzen von Äthylenoxyd mit Essigsäure-anhydrid erhielt Wurtz⁸⁾ die niederen Glieder der polymer-homologen Diacetate, die er zu Alkoholen verseifen konnte und so stellte er Beziehungen zwischen den beiden polymer-homologen Reihen her. Auch für die Ester gilt dasselbe, was für die Alkohole gesagt ist. Sie sind nicht reine Produkte, sondern Gemische von Polymer-homologen.

Es ist interessant, daß in einer weiteren Arbeit Wurtz'^{8a)} die polymer-homologe Reihe der Poly-äthylenoxyd-Hydrate mit den polymer-homologen Reihen der Kieselsäuren und Zinnsäuren vergleicht und auf Grund der Typentheorie einen ganz entsprechenden Aufbau dieser anorganischen und organischen polymer-homologen Verbindungen annimmt. Dies stimmt mit den heutigen Auffassungen über die Konstitution der Kieselsäure, wie sie z. B. von Willstätter⁹⁾ vertreten werden, weitgehend überein.

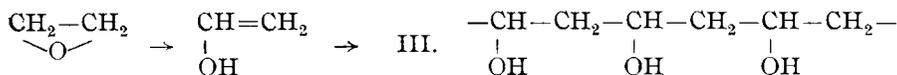
Später beobachtete Wurtz¹⁰⁾ die Bildung von festem polymerem Äthylenoxyd beim Stehen des Monomeren mit einer Spur Ätzkali oder Chlorzink. Dieses Poly-äthylenoxyd schmilzt bei 56⁰, ist löslich in Wasser und Alkohol und unlöslich in Äther. Nach einer Untersuchung von Roithner¹¹⁾ verläuft die Polymerisation rascher, wenn man Äthylenoxyd mit einem Tropfen Ätzkali zusammenbringt und auf 50—60⁰ erhitzt. Das Produkt schmilzt tiefer, ist also nicht so hochpolymer. Auf Grund von Molekulargewichts-Bestimmungen mit einem nach Wurtz dargestellten Produkt nimmt er an, daß ca. 30 Einzelmoleküle in einem Poly-äthylenoxyd-Molekül vereinigt sind. Da er mit Acetylchlorid in diesem Produkt keine Hydroxylgruppen nachweisen konnte, so schlägt er für dieses Poly-äthylenoxyd eine ringartige Konstitution vor, wie sie folgende Formel zum Ausdruck bringt:



Diese Untersuchungen können wir im wesentlichen bestätigen.

2. Über die Polymerisation des Äthylenoxyds.

Für die Polymerisation des Äthylenoxyds gibt es zwei Möglichkeiten: Einmal kommt eine äther-artige Verknüpfung der einzelnen Moleküle in Betracht entsprechend Formel I. Ferner kann man, da sich das Äthylenoxyd bei höherer Temperatur in Acetaldehyd umlagert, als Zwischenprodukt bei dieser Umlagerung Vinylalkohol annehmen, der sich bei tiefer Temperatur zu einem Poly-vinylalkohol polymerisieren könnte:



Dieser Poly-vinylalkohol ist mittlerweile bekannt geworden¹²⁾. Wir versuchten darum erneut die Polymerisation des Äthylenoxyds, um zu sehen,

⁸⁾ Wurtz, *Ann. Chim. Phys.* **69**, 334 [1863].

^{8a)} Wurtz, *Ann. Chim. Phys.* **69**, 369 [1863].

⁹⁾ Willstätter, *B.* **58**, 2280 [1928]; vergl. Staudinger, Signer, die Arbeit erscheint demnächst in *Liebigs Annalen*.

¹⁰⁾ Wurtz, *B.* **10**, 90 [1879]; *Bull. Soc. chim. France* [2] **29**, 530 [1878].

¹¹⁾ Roithner, *Monatsh. Chem.* **15**, 679 [1894].

¹²⁾ W. Hermann und W. Haehnel, *B.* **60**, 1658 [1927]; vergl. H. Staudinger, K. Frey und W. Starck, *B.* **60**, 1782 [1927].

ob sie in der einen oder andern Richtung zu leiten sei, konnten aber immer nur Produkte erhalten, bei denen die Äthylendioxyd-Moleküle äther-artig, also entsprechend Formel I, verknüpft sind. Und zwar erhielten wir im wesentlichen die gleichen Produkte, einerlei, ob wir basische Katalysatoren, wie tertiäre Amine oder Alkalimetalle, oder saure Katalysatoren, wie Metallchloride, z. B. SnCl_4 , anwandten. Ungefähr 1% Trimethylamin oder 1% metallisches Kalium kann Äthylendioxyd nach mehrtägigem Stehen in ein festes Polymerisationsprodukt verwandeln. Auch Zinntetrachlorid erwies sich als geeigneter Katalysator. Nach mehrmonatlichem Stehen mit 1% dieses Katalysators ging das Produkt in eine feste, weiße Masse über. Die Polymerisations-Dauer ist dabei sehr verschieden. Einzelne Ansätze waren bei der gleichen Konzentration des Katalysators schon in wenigen Tagen polymerisiert.

Diese Polymerisationsversuche wurden mit Mengen von 20–50 g Substanz in Bombenröhren durchgeführt. Dabei beobachtet man öfters starke Explosionen, häufig erst nach mehrtägigem Stehen. Diese erklären sich so, daß die Polymerisation autokatalytisch gesteigert wird. Die entstehende Polymerisationswärme, die pro Mol. schätzungsweise 20 bis 30 Calorien betragen mag, wird so rasch frei, daß das unpolymersierte Produkt plötzlich verdampft und so außerordentlich starke Drucke in den Röhren entstehen¹³⁾. Die Verdampfungswärme des Äthylendioxyds beträgt 6.1 Calorien.

Da Äthylendioxyd, in Stahlflaschen komprimiert, vielfach in größeren Mengen zur Verwendung kommt, so ist das Arbeiten damit mit Gefahr verbunden, da durch eine Verunreinigung eine solche autokatalytische Polymerisation einsetzen könnte. Es ist deshalb Vorsicht geboten. Solche Polymerisationen, die explosions-artig verlaufen, sind schon bei der Blausäure festgestellt worden¹⁴⁾. Hier beobachtet man, daß nach wochen- oder monate-langem Stehen die Blausäure sich unter Bildung einer schwarzen Masse plötzlich polymerisiert. Die Polymerisationswärme kann dabei so groß sein, daß eine Explosion des Gefäßes erfolgt. Auch bei einfachen Butadien-Derivaten sind solche explosions-artigen Polymerisationen nicht ausgeschlossen. Die Polymerisation des flüssigen Formaldehyds erfolgt bekanntlich immer explosions-artig¹⁵⁾.

Mit Sonnenlicht, ultraviolettem Licht, ebenso Florida-Erde konnte eine Polymerisation des Äthylendioxyds nicht herbeigeführt werden. Äthylendioxyd im Gaszustand wird mit Zinntetrachlorid-Dämpfen in das feste Polyäthylendioxyd übergeführt; daneben bildet sich auch Dioxan.

3. Eigenschaften der Poly-äthylendioxyde.

Die Poly-äthylendioxyde sind viel beständiger, als die Poly-oxymethylene. Letztere, vor allem das α -Poly-oxymethylen, spaltet bei schwachem Er-

¹³⁾ Da diese Explosionen bisher nur beim Stehen der Bombenröhren bei Zimmer-Temperatur beobachtet wurden, so wurden die weiteren Polymerisationsversuche im Eiskeller vorgenommen; auch wurde die Stahlflasche mit Äthylendioxyd im Eiskeller aufbewahrt.

¹⁴⁾ E. Pollacci, C. 1907, 1403.

¹⁵⁾ Die Polymerisationswärme wurde in zahlreichen Fällen durch Bestimmung der Verbrennungswärme des monomeren und polymeren Produkts festgelegt. Diese Versuche wurden von Prof. Schlöpfer in Zürich vorgenommen.

hitzen schon Formaldehyd ab. Alle Poly-oxymethylene zersetzen sich bei ca. 170° völlig in monomeren Formaldehyd. Die Poly-äthylenoxyd-Kette zerfällt erst über 300°. Dabei erhält man nicht etwa monomeres Äthylenoxyd zurück, sondern ein Gemisch von zum Teil leicht flüchtigen Verbindungen, in denen sich Acetaldehyd und weiter Acrolein nachweisen ließ. Die Bildung letzteren Stoffes zeigt, daß der Zerfall kein einfacher ist. Weiter bildet sich ein Gemisch von höhersiedenden ungesättigten Zersetzungsprodukten.

Die Poly-äthylenoxyde sind in Wasser und in organischen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Benzol, Chloroform, sehr leicht löslich, unlöslich sind sie nur in Petroläther und auffallenderweise in Äther. Man sollte erwarten, daß dieser äther-artige hochpolymere Körper gerade in Äther gelöst wird. Daß sich die hochmolekularen Poly-äthylenoxyde in Wasser leicht lösen, ist verständlich, da sie gewissermaßen als eine aneinandergereihte Kette von Dimethyläthern aufgefaßt werden können und die einfachen Dimethyläther, wie Dioxan, Glycerin-dimethyläther, Cellulose-trimethyläther, in Wasser leicht löslich sind, wohl infolge Bildung labiler Oxoniumhydrate¹⁶⁾. Daß die hochmolekularen Poly-äthylenoxyde mit ca. 100 Einzelgliedern in in der Kette und einem Molekulargewicht von über 4000 sich so leicht lösen, ist sehr auffallend, da die Poly-oxymethylene, die eine solche Kettenlänge haben, völlig unlöslich sind, ebenso wie Paraffin-Ketten von dieser Länge. Paraffine mit 60 Kohlenstoffatomen, wie z. B. das Dimyricyl (Mol.-Gew. 842), sind schon sehr schwer löslich; Poly-oxymethylen-dimethyläther mit 50¹⁷⁾ Formaldehyden (Mol.-Gew. 1500) in der Kette löst sich nur in hochsiedenden Lösungsmitteln unter Zersetzung auf.

4. Fraktionierung der Poly-äthylenoxyde.

Die Poly-äthylenoxyde sind keine einheitlichen Stoffe, sondern sie sind polymer-einheitlich, sie bestehen also aus einem Gemisch von Polymerhomologen, ähnlich wie die Poly-styrole¹⁸⁾, Poly-vinylacetate¹⁹⁾ und Polyindene²⁰⁾ und andere Hochpolymere. Auch hier läßt sich das Gemisch der Polymerhomologen in einzelne Fraktionen zerlegen, die sich im Durchschnitts-Polymerisationsgrad unterscheiden, und zwar haben die höhermolekularen Stoffe einen höheren Schmelzpunkt, geringere Löslichkeit und eine höhere Viscosität der Lösung als die niedermolekularen Stoffe. Man macht also die gleichen Erfahrungen wie bei der Trennung anderer polymerhomologer Gemische, und es bestätigt sich hier von neuem, daß von dem Durchschnitts-Molekulargewicht die physikalischen Eigenschaften bedingt sind.

Zu dieser Trennung wurde bisher ein mit Zinntetrachlorid hergestelltes Poly-äthylenoxyd verwandt, das ein Durchschnitts-Molekulargewicht von

¹⁶⁾ vergl. K. Fréy, Dissertat., Zürich 1926, S. 19.

¹⁷⁾ Versuch von W. Kern, aus dem hiesigen Laboratorium.

¹⁸⁾ vergl. H. Staudinger, M. Brunner, K. Frey, P. Garbsch, R. Signer und S. Wehrli, B. **62**, 241 [1929].

¹⁹⁾ H. Staudinger, K. Frey und W. Starck, B. **60**, 1782 [1927]. Ferner Dissertat. W. Starck und Dissertat. A. Schwalbach, Freiburg 1928.

²⁰⁾ Dissertat. S. Wehrli, Zürich 1926; vergl. ferner eine demnächst in den Helv. chim. Acta erscheinende Arbeit.

3000 hatte. Durch fraktionierte Ausfällung der Benzol-Lösung mit Äther wurde das Gemisch in 3 Fraktionen zerlegt. In der Mutterlauge blieb ein Teil gelöst, der wieder in 2 Fraktionen zerlegt wurde. Die niedermolekularsten Anteile sind in Äther löslich; die physikalischen Eigenschaften der verschiedenen Fraktionen sind in folgender Tabelle angegeben:

Vergleichende Übersicht der Molekulargewichte, Schmelzpunkte, Viscositäten und Löslichkeiten der verschiedenen Poly-äthylenoxyd-Fraktionen.

Mol.-Gew.	Polymerisat.-Grad ca.	Schmp.	Relative Viscosität in Wasser	Relative Viscosität in Benzol	Löslichkeit in Äther
			in 1-molarer Lösung		
4650 4900	110	ca. 59°	1.6312	1.5376	unlöslich
3280 3200	75	„ 56°	1.4587	1.3919	unlöslich
1720 1550	35	„ 50°	1.3425	1.2770	unlöslich
1230 1350	30	„ 35°	1.2518	1.2075	löslich in warmem Äther
440 430	10	flüssig	—	—	löslich in kaltem Äther

Interessant ist, daß die relative Viscosität der Poly-äthylenoxyde in Wasser höher ist als in Benzol. Die Viscosität einer Lösung hochmolekularer Stoffe hängt danach nicht nur von der Länge der Moleküle, sondern auch von den angewandten Lösungsmitteln ab. Gleiche Beobachtungen wurden bei den Poly-styrolen, Poly-vinylacetaten und beim Kautschuk gemacht. Die relative Viscosität einer Poly-äthylenoxyd-Lösung in Benzol ist viel geringer, als die von Poly-styrolen, Poly-vinylacetaten und Poly-indenen vom gleichen Durchschnitts-Polymerisationsgrad. Da bei gleichem Durchschnitts-Polymerisationsgrad die Kettenlängen dieser Stoffe ungefähr gleich sind, so ergibt sich daraus, daß die Viscosität nicht nur von der Kettenlänge abhängt. Vergleicht man weiter Poly-äthylenoxyd-Lösungen mit Poly-styrol- und Poly-vinylacetat-Lösungen von gleichem Durchschnitts-Molekulargewicht, so sind wieder die Poly-äthylenoxyd-Lösungen besonders niederviscos.

Vergleichende Übersicht der relativen Viscositäten bei annähernd gleichem Polymerisationsgrad.

(1-molar in Benzol)				
	Polymerisat.-Grad	Relative Viscosität	Polymerisat.-Grad	Relative Viscosität
Poly-äthylenoxyd	30	1.20	75	1.39
Poly-styrol	30	2.0	55	2.6
Poly-inden	24	1.87	60	2.92
Poly-vinylacetat	29	1.63	65	2.19

Vergleichende Übersicht der relativen Viscositäten bei annähernd gleichem Molekulargewicht.

(1-molar in Benzol)

	Polymerisat.- Grad	Molekular- gewicht	Relative Viscosität
Poly-äthylenoxyd	75	3300	1.39
Poly-styrol	30	3000	2.0
Poly-inden	24	2800	1.87
Poly-vinylacetat	35	3050	1.79

Die Viscosität dieser Lösungen ist also von der Gestalt der Moleküle mitbedingt; wahrscheinlich geben symmetrisch gebaute Moleküle ohne Seitenketten besonders niederviscose Lösungen.

5. Über den Krystallbau der Poly-äthylenoxyde.

Beim Erkalten der Schmelzen von Poly-äthylenoxyden krystallisieren dieselben. Die Krystallisation verläuft ähnlich, wie das Erstarren von geschmolzenen Paraffinen. Sie beginnt an einzelnen Krystallisationskeimen und breitet sich konzentrisch nach allen Seiten aus. Die festen Poly-äthylenoxyde erinnern im Aussehen an Paraffine, sie sind also geschmeidige Massen. Nach röntgenographischen Untersuchungen sind die Poly-äthylenoxyde genau so wie die Poly-oxymethylene und Paraffine gut krystallisiert²¹⁾.

Die leichte Krystallisation dieser Poly-äthylenoxyde ist interessant, denn, wie im Abschnitt 4 nachgewiesen, bestehen die Poly-äthylenoxyde aus einem Gemisch von Polymer-homologen, und zwar können in einem dieser Stoffe ca. 60—80 Molekülsorten verschiedener Länge vorhanden sein. Diese längeren Moleküle sind schon in der Schmelze teilweise parallel angeordnet; beim Erstarren werden die langen Faden-Moleküle in ein Krystallgitter eingelagert. Wir haben also hier ein wichtiges Beispiel dafür, daß Stoffe, die aus einem Gemisch von polymer-homologen Faden-Molekülen bestehen, krystallisieren können. Früher hatte man vielfach die Meinung, daß nur völlig einheitliche Stoffe krystallisieren können. Hier zeigt sich, daß wie bei den Paraffinen und Poly-oxymethylenen die Krystallisation dann möglich ist, wenn Moleküle ungleicher Länge, aber von gleichem Bauprinzip vorliegen. Wie an anderer Stelle auseinander gesetzt wurde²²⁾, werden solche Krystallgitter, die aus ungleich langen, einheitlich gebauten Molekülen entstehen, Makro-molekül-gitter genannt, um sie von den gewöhnlichen Molekül-gittern zu unterscheiden, die aus einheitlichen Molekülen aufgebaut sind.

Die Krystallisation von Cellulose-Derivaten, wie z. B. von Cellulose-acetaten, kann also kein Beweis dafür sein, daß das Produkt aus einheitlichen kleinen Molekülen aufgebaut ist, sondern Faden-Moleküle von Cellulose-acetaten können sich aus einer Lösung derart abscheiden, daß eine gittermäßige Anordnung der Moleküle erfolgt. Ebenso darf man aus der Krystallisation des Kautschuks keine Rückschlüsse darauf ziehen, daß derselbe aus einheitlich kleinen Grundmolekülen aufgebaut ist.

²¹⁾ Über die röntgenographischen Untersuchungen, die noch nicht abgeschlossen sind, soll an anderer Stelle berichtet werden.

²²⁾ H. Staudinger und R. Signer, *Ztschr. Krystallogr.* **70**, 183 [1929].

6. Über die Konstitution der Poly-äthylenoxyde.

Die bisherigen Untersuchungen über die Poly-äthylenoxyde haben sich noch nicht mit der Frage befaßt, ob das Polymerisationsprodukt nur aus Äthylenoxyd-Molekülen sich aufbaut, oder ob die Endvalenzen der Ketten durch andere Gruppen, wie z. B. Hydroxylgruppen, besetzt sind. Im letzteren Falle stellten die Poly-äthylenoxyde hochmolekulare Poly-oxyäthylen-Dihydrate vor und wären als hochmolekulare Glieder der von Lourenço und Wurtz hergestellten Alkohole zu betrachten. Im ersteren Falle sind die Poly-äthylenoxyde hochmolekulare Ringe, wie sie schon von Roithner vermutet worden sind, und wie sie in den Poly-styrolen vorliegen. In bezug auf die Krystallisationsmöglichkeit besteht kein Unterschied, ob das Poly-äthylenoxyd ein Faden-Molekül oder ein hochmolekulares Ring-Molekül ist; denn bei einem solch hochmolekularen Ring legen sich die beiden Hälften des Ringes parallel, wie es Katz²³⁾ an den von Ruzicka hergestellten hochmolekularen Ketonen zeigte. Wenn auch diese Frage also für den Krystallbau der Poly-äthylenoxyde nicht von Bedeutung ist, so wird sie doch zur definitiven Konstitutions-Aufklärung noch weiter behandelt.

Beschreibung der Versuche.

Poly-äthylenoxyd.

I. Über die Polymerisation des flüssigen Äthylenoxyds²⁴⁾.

Unter dem Einfluß von Licht polymerisiert sich flüssiges Äthylenoxyd nicht. Als die Substanz in einer Bombenröhre mehrere Monate auf dem Dach der Einwirkung der Sonne ausgesetzt wurde, blieb sie unverändert. Auch beim Belichten von flüssigem Äthylenoxyd mit ultravioletem Licht der Quarzlampe trat während 2 Tage keine Polymerisation ein.

Florida-Erde, die auf viele ungesättigte Verbindungen nach Versuchen von Lebedeff²⁵⁾ leicht polymerisierend wirkt, polymerisierte Äthylenoxyd nicht. Wir benutzten dabei eine Florida-Erde, die auf Styrol sehr lebhaft polymerisierend einwirkte, die also sehr aktiv war.

Zinntetrachlorid, das sehr viele ungesättigte Kohlenwasserstoffe, wie Styrol, Inden, Anäthol, Isopren und Cyclopentadien, leicht polymerisiert²⁶⁾, wirkt auch auf Äthylenoxyd stark ein. Versetzt man 5 ccm von einem auf -80° gekühlten Äthylenoxyd mit $\frac{1}{2}$ ccm wasser-freiem Zinntetrachlorid, so erfolgt die Mischung unter Zischen; die Flüssigkeit färbt sich dunkel und erwärmt sich rasch. Die Polymerisation endet schließlich mit explosionsartiger Heftigkeit. Mit kleinen Mengen Katalysator konnte dagegen in der Regel die Polymerisation so geleitet werden, daß man ohne starke Erwärmung zu einem festen Polymerisationsprodukt gelangte.

Siliciumtetrachlorid, das auf die oben genannten Kohlenwasserstoffe nicht polymerisierend wirkt, ist auch auf Äthylenoxyd bei Zimmer-Temperatur ohne Einwirkung. Ebenso Essigsäure-anhydrid.

²³⁾ J. R. Katz, Ztschr. angew. Chem. **1929**, 485.

²⁴⁾ Eine Bombe mit Äthylenoxyd wurde uns in liebenswürdiger Weise von der I.-G. Farbenindustrie A.-G. Ludwigshafen für unsere Versuche zur Verfügung gestellt. Wir möchten auch an dieser Stelle für dieses Entgegenkommen unsern herzlichsten Dank aussprechen.

²⁵⁾ Lebedeff, B. **58**, 163 [1925].

²⁶⁾ vergl. Dissertat. Bruson, Zürich 1925, ferner Staudinger und Bruson, A. **447**, 110 [1926], ferner B. **62**, 442 [1929].

Sehr leicht wird flüssiges Äthylenoxyd durch metallisches Natrium, vor allem durch metallisches Kalium, weiter durch Natriumoxyd polymerisiert²⁷⁾. Hauptsächlich mit metallischem Kalium endet die Polymerisation nach Versuchen von H. Lohmann unter Explosion, auch wenn nur geringe Mengen des Metalls (1%) zugesetzt werden. Weiter polymerisiert Trimethylamin recht rasch. Nach 2–3 Tagen ist das Äthylenoxyd in ein festes Polymeres verwandelt. Auch hier kann die Polymerisation explosionsartig erfolgen. Triäthylphosphin, das Cyansäure leicht polymerisiert²⁸⁾, ist hier unwirksam. Pyridin polymerisiert nur langsam.

II. Darstellung des Poly-äthylenoxyds mit Zinntetrachlorid.

Für die weiter unten beschriebenen Versuche wurde ein durch Polymerisation mit Zinntetrachlorid dargestelltes Poly-äthylenoxyd verwandt.

In Bombenröhren wurden zu 30 ccm auf -60° bis -80° gekühltes Äthylenoxyd 0.2 ccm Zinntetrachlorid zugesetzt und durch gutes Umschütteln für eine gleichmäßige Verteilung des Katalysators gesorgt. An den Stellen, wo der Katalysator eintropfte, trat Braunfärbung auf; beim Umschütteln färbte sich die ganze Flüssigkeit schwach gelb. Diese Röhren blieben bei -20° 24 Stdn. mit einem Chlorcalcium-Rohr verschlossen stehen, dann wurden sie zugeschmolzen und im Kühlraum bei $4-5^{\circ}$ mehrere Tage sich selbst überlassen. Nach weiteren 24 Stdn. war die Flüssigkeit schon dicker geworden und schäumte stark; ihre Viscosität nahm stark zu, und bei längerem Stehen (nach einer Woche bis einem Monat, in manchen Fällen auch erst nach 3 Monaten), war der ganze Röhren-Inhalt zu einer festen Masse erstarrt. Läßt man die Flüssigkeit nach dem Zinntetrachlorid-Zusatz bei Zimmertemperatur stehen, so verläuft die Polymerisation weit schneller, aber in manchen Fällen explodierten die Röhren unter lautem Knall, da plötzlich eine autokatalytische Steigerung der Polymerisation eintrat. Bei Anwendung größerer Mengen von Äthylenoxyd (von 100–150 ccm) trat diese Explosion immer ein.

Nach beendeter Polymerisation wurde der Röhren-Inhalt in Benzol gelöst und das Polymerisationsprodukt mit Äther ausgefällt. Auch nach mehrmaligem Umfällen konnte so das Produkt nicht völlig zinn-frei erhalten werden. Deshalb wurde bei weiteren Versuchen in Wasser gelöst und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff das Zinn als Zinnsulfid ausgefällt. Nach dem Aufkochen flockte das anfangs kolloid gelöste Zinnsulfid aus und ließ sich abfiltrieren. Das wäßrige Filtrat wurde eingedampft, der wachs-artige Rückstand in Benzol aufgenommen und mit Äther gefällt. Noch günstiger ist es, um von Zinn zu befreien, die wäßrige Lösung aufzukochen; dabei scheidet sich das Zinn als Zinnhydroxyd ab, das abfiltriert wird. Dann wird wieder eingedampft, in Benzol aufgenommen und wieder gefällt.

III. Eigenschaften des Poly-äthylenoxyds.

Das gefällte Poly-äthylenoxyd schmolz unscharf bei ungefähr $45-50^{\circ}$ zu einer schwach gelben Schmelze. Diese Schmelze erstarrte beim Erkalten

²⁷⁾ Natriumoxyd stellte mir Hr. Direktor Dr. Pflieger, Frankfurt a. Main, zur Verfügung, dem ich hier dafür meinen besten Dank aussprechen möchte. (Staudinger).

²⁸⁾ A. W. Hofmann, B. 3, 765 [1870].

wieder zu einer wachs-artigen Masse. Beim Eindunsten einer Benzol- oder wäßrigen Lösung bleibt eine hochviscose Flüssigkeit zurück, die schließlich, nachdem die letzten Reste des Lösungsmittels im Exsiccator verdampft sind, krystallisiert, und zwar derart, daß an einzelnen Punkten die Krystallisation ansetzt und schließlich eine wachs-artige Masse entsteht, die aus Sphärolithen zusammengesetzt ist. Beim Ausfällen der Benzol-Lösung mit Äther wird sie als weißes, flockiges Pulver erhalten. Beim Abfiltrieren des mit Äther gefällten Produktes muß man für Feuchtigkeits-Ausschluß sorgen, da sonst die Masse zusammenbackt.

Beim Erhitzen auf 140–150° tritt keine merkbare Zersetzung der Poly-äthylenoxyde ein, wenigstens ließ sich bei dieser Temperatur keine Gewichtsabnahme feststellen. Beim höheren Erhitzen entweichen unter Verkracken flüchtige Bestandteile. Um die Spaltstücke kennen zu lernen, wurden 6 g Poly-äthylenoxyd in einem Destillierkolben im Metallbade zersetzt; dabei trat erst bei 320–330° starke Zersetzung ein. Im Kolben verblieb ein verkohlter Rückstand. Die leicht flüchtigen Zersetzungsprodukte, ca. 0.3 g, wurden in einer auf –80° gekühlten Vorlage aufgefangen und hier durch Überführung in das *p*-Nitrophenyl-hydrazon Acetaldehyd nachgewiesen. In einer mit Luft gekühlten Vorlage sammelten sich 4 g der schwerer flüchtigen Verkrackungsprodukte, die sehr unscharf zwischen 50–210° destillierten. In den tiefsiedenden Anteilen ließ sich durch Geruch, ferner durch die Blaufärbung mit Nitroprussidnatrium und Piperidin Acrolein nachweisen. Sämtliche Destillate sind stark ungesättigt.

IV. Zerlegung der Poly-äthylenoxyde in einzelne Fraktionen.

10 g Poly-äthylenoxyd wurden in Benzol gelöst und vorsichtig mit Äther versetzt, bis etwa $\frac{1}{3}$ der Substanz ausgefallen war. Die ausgeschiedene Substanz wurde abgenutscht, mit Äther nachgewaschen und zur Gewichtskonstanz im Hochvakuum getrocknet.

Fraktion I = 3.7 g. Dieses Produkt hat das höchste Durchschnittsmolekulargewicht ca. 5000. Die Lösungen zeigen die höchste Ausflußzeit; der Schmelzpunkt dieses Produktes ist ca. 59–60°.

Bei weiterem Zusatz von Äther wurde die Fraktion II in Mengen von 2.5 g erhalten. Das Produkt hat das Durchschnittsmolekulargewicht 3200. Schmp. ca. 56°.

Die in den Mutterlaugen verbleibenden Anteile wurden mit einem großen Überschuß von Äther gefällt. Fraktion III = 2 g. Dieses Produkt schmilzt bei ca. 50°; Molekulargewicht 1500.

In den Mutterlaugen (ca. 2 l) verbleiben die niedermolekularsten Anteile. Um diese zu gewinnen, wurden der Äther und das Benzol abdestilliert und von mehreren Trennungen die Rückstände gesammelt. So wurden 10 g einer öligen Flüssigkeit erhalten, die zu einer wachs-artigen Masse vom Schmp. 30–35° in der Kälte erstarren. Dieses Produkt löst sich in warmem Äther auf. Beim Abkühlen scheidet sich ein Teil als Flocken aus, Fraktion IV. Schmp. 35°. Das Produkt hat das Molekulargewicht 1300 und ist zum Unterschied von den höhermolekularen Produkten in viel Äther löslich. Durch Abdampfen der ätherischen Mutterlaugen bleibt eine ölige Flüssigkeit, von der ein Teil im Hochvakuum unzersetzt destilliert werden konnte. Siedepunkt sehr unscharf zwischen 120–250°, bei 0.01 mm. Dieses flüssige Pro-

dukt hat ein Durchschnitts-Molekulargewicht von 430. Im Destillationskolben blieb ein beträchtlicher Rückstand von höhermolekularen Produkten, der nicht mehr unzersetzt zu destillieren war und nicht untersucht wurde.

Elementaranalysen der Poly-äthylenoxyde²⁹⁾.

Die Elementaranalysen geben nicht die theoretischen Werte. Es ist möglich, daß die Substanzen nicht ganz rein sind, wahrscheinlich ist aber auch, daß nicht reine Poly-äthylenoxyde vorliegen, sondern Poly-äthylenoxyd-Dihydrate. Die niedermolekularen Produkte sind entsprechend kohlenstoff-ärmer, als die höhermolekularen. Doch stimmt die durch die Analysen gefundene Zusammensetzung nicht mit der aus dem Molekulargewicht berechneten überein.

I. Poly-äthylenoxyd, durch Aufkochen mit Wasser von Zinn befreit und umgefällt, Schmp. ca. 55°.

3.560 mg Sbst.: 7.020 mg CO₂, 2.940 mg H₂O.

[C₂H₄O]_x. Ber. C 54.5, H 9.09. Gef. C 53.78, H 9.24.

II. Poly-äthylenoxyd, mit Trimethylamin polymerisiert, durch Aufkochen mit Wasser gereinigt.

3.696 mg Sbst.: 7.240 mg CO₂, 3.040 mg H₂O.

Gef. C 53.44, H 9.20.

Analysen der Fraktionen.

Unfraktionierte Substanz, Schmp. 55°. 3.400 mg Sbst.: 6.635 mg CO₂, 2.785 mg H₂O.

Gef. C 53.22, H 9.16.

Fraktion I³⁰⁾: 4.740 mg Sbst.: 9.408 mg CO₂, 3.87 mg H₂O.

[C₂H₄O]₁₀₅ + H₂O³¹⁾. Ber. C 54.4, H 9.07. Gef. C 54.13, H 9.13.

Fraktion II: 4.960 mg Sbst.: 9.720 mg CO₂, 4.07 mg H₂O.

[C₂H₄O]₇₂ + H₂O. Ber. C 54.2, H 9.08. Gef. C 53.45, H 9.18.

Fraktion III: 3.820 mg Sbst.: 7.55 mg CO₂, 3.13 mg H₂O.

[C₂H₄O]₃₅ + H₂O. Ber. C 53.9, H 9.18. Gef. C 53.90, H 9.16.

Aus der Mutterlauge erhaltenes niedermolekulares Poly-äthylenoxyd, Fraktion V:

4.660 mg Sbst.: 8.590 mg CO₂, 3.69 mg H₂O.

[C₂H₄O]₉ + H₂O. Ber. C 52.2, H 9.2. Gef. C 50.28, H 8.86.

Molekulargewichts-Bestimmungen der Poly-äthylenoxyde.

Durchschnitts-Molekulargewicht der unfraktionierten Substanz, mit Zinntetrachlorid polymerisiert und gereinigt.

Kryoskopisch in Benzol: jeweils 30 ccm Benzol = 26.45 g:

I. Einwage: 0.2390 g Sbst.: Δ = 0.014°; M = 3200.

II. „ 0.2862 g Sbst.: Δ = 0.021°; M = 2700.

III. „ 0.2285 g Sbst.: Δ = 0.014°; M = 3100.

²⁹⁾ Die nachstehenden Analysen wurden im hiesigen Laboratorium von Frl. E. Thaler ausgeführt.

³⁰⁾ Die nun folgenden Analysen wurden im analytischen Laboratorium von Dr. Schoeller in Berlin ausgeführt.

³¹⁾ Das aus den Molekulargewichts-Bestimmungen errechnete Molekulargewicht diente zur Berechnung der Analysen unter der Annahme, daß Poly-äthylenoxyd-Hydrate vorlagen.

Molekulargewichte der einzelnen Fraktionen:

Fraktion I, Schmp. ca. 59°:

I. Einwage: 0.1697 g Sbst.: $\Delta = 0.007^0$; $M = 4650$.II. „ 0.2554 g Sbst.: $\Delta = 0.010^0$; $M = 4900$.

Polymerisationsgrad ca. 110.

Fraktion II, Schmp. ca. 56°:

I. Einwage: 0.2776 g Sbst.: $\Delta = 0.016^0$; $M = 3280$.II. „ 0.2521 g Sbst.: $\Delta = 0.015^0$; $M = 3200$.

Polymerisationsgrad ca. 75.

Fraktion III, Schmp. ca. 50°:

I. Einwage: 0.1792 g Sbst.: $\Delta = 0.020^0$; $M = 1720$.II. „ 0.1774 g Sbst.: $\Delta = 0.022^0$; $M = 1550$.

Polymerisationsgrad ca. 35.

Fraktion IV, Schmp. ca. 35°:

I. Einwage: 0.2222 g Sbst. in 17.63 g Benzol: $\Delta = 0.053^0$; $M = 1230$.II. „ 0.1144 g Sbst. in 17.63 g Benzol: $\Delta = 0.024^0$; $M = 1350$.

Polymerisationsgrad ca. 30.

Fraktion V, flüssig:

I. Einwage: 0.3546 g Sbst. in 17.63 g Benzol: $\Delta = 0.236^0$; $M = 440$.II. „ 0.2852 g Sbst. in 17.63 g Benzol: $\Delta = 0.187^0$; $M = 430$.

Polymerisationsgrad ca. 10.

Relative Viscositäten der Poly-äthylenoxyde in Benzol
(grundmolare Lösungen).

Viscosimeter-Konstante für Benzol 103.0.

	Druck in cm Hg	Ausflußzeit in Sek.	Druck \times Ausflußzeit	Relative Viscosität
Fraktion I	5.13 cm	31.0	159.2	1.5376
Fraktion II	4.33 „	33.4	144.2	1.3919
Fraktion III	2.39 „	55.2	132.3	1.2770
Fraktion IV	5.10 „	24.6	125.1	1.2075

Relative Viscositäten der Poly-äthylenoxyde in Wasser
(grundmolare Lösungen).

Viscosimeter-Konstante für Wasser 160.

	Druck in cm Hg	Ausflußzeit in Sek.	Druck \times Ausflußzeit	Relative Viscosität
Fraktion I	4.75 cm	55.4	261	1.6312
Fraktion II	5.15 „	45.6	233.4	1.4587
Fraktion III	5.34 „	40.2	214.8	1.3425
Fraktion IV	5.30 „	37.8	200.3	1.2518