

381. H. Staudinger: Über hochpolymere Verbindungen, 21. Mitteil.¹⁾: H. Staudinger und V. Wiedersheim: Über die Reduktion des Poly-styrols.

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

(Eingegangen am 14. August 1929.)

In einer früheren Mitteilung²⁾ wurde gezeigt, daß nicht ein Poly-styrol existiert, sondern daß man je nach den Bedingungen, unter denen die Polymerisation vorgenommen wird, die verschiedensten Poly-styrole herstellen kann. Diese unterscheiden sich in Löslichkeit und Viscosität der Lösung, Zähigkeit des festen harzigen Produktes, und zwar konnte nachgewiesen werden, daß mit zunehmendem Molekulargewicht, also zunehmender Kettenlänge, die physikalischen Eigenschaften sich derart ändern, daß die Löslichkeit abnimmt, die Viscosität der Lösung steigt und die Zähigkeit des Produktes zunimmt. Die physikalischen Eigenschaften der hochpolymeren Substanzen sind also wie die der niedermolekularen von der Molekülgröße abhängig.

Für diese Beweisführung war es wichtig, daß in dieser polymer-homologen Reihe relativ niedermolekulare Glieder hergestellt werden konnten, hemikolloide Poly-styrole, die ein Molekulargewicht von 1000—10000 haben. Bei diesen konnte das Durchschnitts-Molekulargewicht festgestellt und so ein Zusammenhang zwischen Molekulargewicht und den oben genannten physikalischen Eigenschaften gefunden werden. Die Konstitutions-Aufklärung der Hemi-kolloide ist also für die der Eukolloide eine Voraussetzung.

Die erwähnten Zusammenhänge stehen mit vielfach ausgesprochenen Auffassungen³⁾ über die Konstitution der Kolloide im Widerspruch. Nach diesen werden die kolloiden Eigenschaften, z. B. die auffallende Viscosität der Lösung, nicht durch besonders große Moleküle, sondern durch Assoziationen, Micellbildungen⁴⁾ verursacht. Man überträgt also Erfahrungen, die man bei kolloiden Lösungen, z. B. von Seifen, gemacht hat, auf das Gebiet der hochpolymeren Substanzen.

Ein sicherer Beweis, daß in den hochpolymeren Substanzen tatsächlich Moleküle der angegebenen Größenordnung vorliegen, läßt sich einwandfrei dadurch erbringen, daß es gelingt, mit diesen Substanzen chemische Umsetzungen derart vorzunehmen, daß die Molekülgröße erhalten bleibt. Zu solchen Versuchen wurden zuerst Hemi-kolloide, also Produkte mit dem Durchschnitts-Molekulargewicht 1000—10000, herangezogen. Über einige Resultate ist schon berichtet worden, so z. B. über die Umwandlung der Poly-vinylacetate in Poly-vinylalkohole und die Rückwandlung dieser Alkohole in Acetate, die derart verläuft, daß man aus Acetaten, die hochviscose Lösungen geben, Alkohole erhält, die sich ebenfalls hochviscos lösen⁵⁾. Doch ließ sich hier der Beweis nicht einwandfrei führen, da die Umsetzungen, hauptsächlich die Wiederacetylierung der Poly-vinylalkohole, nicht quantitativ durchzuführen waren.

¹⁾ 20. Mitteilung voranstehend; die 18. und 19. Mitteilung, erscheinen gleichzeitig in Liebigs Annalen.

²⁾ B. 62, 2041 [1929].

³⁾ vergl. die Auffassungen von R. Pummerer, K. Hess, M. Bergmann.

⁴⁾ vergl. K. H. Meyer, Ztschr. angew. Chem. 41, 939 [1928]; Biochem. Ztschr. 208, 1 [1929].

⁵⁾ H. Staudinger, K. Frey und W. Starck, B. 60, 1782 [1927].

Weiter wurden von G. Schiemann Poly-indene von verschiedenem Durchschnitts-Molekulargewicht bei Gegenwart von Nickel als Katalysator zu hydrieren versucht, um so Hydro-polyindene zu erhalten, deren Durchschnitts-Molekulargewicht bei der Reduktion nicht verändert wäre. Diese Versuche, über die schon vorläufig berichtet worden ist⁶⁾, hatten ebenfalls nicht den gewünschten Erfolg. Man erhält nur dann Produkte von ungefähr gleichem Molekulargewicht wie das Ausgangsprodukt, wenn nicht vollständig reduziert wird. Um die G. Schiemann'schen Resultate zu verbessern, wurde von J. Johner und weiter von V. Wiedersheim die Reduktion des Poly-indens erneut vorgenommen, mit dem Resultat, daß eine völlige Reduktion ohne Verkracken der Moleküle sich nicht durchführen läßt⁷⁾.

Viel günstiger liegen die Verhältnisse beim Poly-styrol. Über die Reduktion des Poly-styrols zum Hexahydro-polystyrol ist schon berichtet worden⁸⁾. Durch Reduktion von eukolloidem Poly-styrol erhält man ein Hexahydro-polystyrol, das hemi-kolloiden Charakter hat. Es ist dies nicht auffallend und steht mit der Auffassung der Eukolloide nicht im Widerspruch; denn bei der hohen Temperatur (270⁰), bei der die Reduktion vorgenommen wurde, tritt ein starkes Verkracken der Moleküle ein. Durch Untersuchungen von W. Heuer, über die später berichtet werden soll, ist nachgewiesen worden, daß dagegen hemi-kolloide Poly-styrole, also Produkte vom Molekulargewicht 1000 bis 5000, beim Erhitzen in Lösung auf 200⁰ beständig sind und nicht resp. nicht wesentlich abgebaut werden. Wenn sich nun hemi-kolloide Poly-styrole von verschiedenstem Durchschnitts-Molekulargewicht in Lösung quantitativ in Hexahydro-polystyrole überführen lassen, derart, daß das Durchschnitts-Molekulargewicht nicht geändert wird, dann ist ein sicherer Beweis dafür gegeben, daß die Hemi-kolloide als Moleküle in Lösung gehen, und daß an diesen Molekülen in Lösung Umsetzungen vorgenommen werden können, wie bei den niedermolekularen Substanzen.

Die Reduktion des hemi-kolloiden Poly-styrols in Lösung ließ sich in der Kälte mit Platin (nach Willstätter), Platinoxyd⁹⁾ und Nickel¹⁰⁾ (nach G. Schroeter) als Katalysator nicht durchführen; also das polymere Produkt wird nicht reduziert unter Bedingungen, unter denen Styrol resp. Äthylbenzol glatt in das Hexahydroprodukt übergeführt wird. Dagegen gelang die Reduktion mit einem nach Vorschrift von Kelber¹¹⁾ dargestellten Nickel bei 200⁰ in Dekalin-Lösung. Bei diesen Versuchen wurde natürlich genau darauf geachtet, daß die Poly-styrole völlig reduziert wurden. Die Hexahydro-polystyrole wurden analysiert und weiter durch Behandeln mit konz. Salpetersäure und Tetranitro-methan geprüft, ob noch unhydrierte aromatische Kerne vorhanden sind. Die reinen Hexahydro-polystyrole reagieren als Cycloparaffin-Kohlenwasserstoffe nicht mit konz. Salpetersäure und geben mit Tetranitro-methan keine Färbung¹²⁾.

6) H. Staudinger, B. **59**, 3033^{*} [1926].

7) Über diese Versuche wird gleichzeitig in Helv. chim. Acta berichtet.

8) H. Staudinger, E. Geiger und E. Huber, B. **62**, 263 [1929].

9) Adams und Shreiner, Journ. Amer. chem. Soc. **45**, 2171 [1923].

10) G. Schroeter, A. **426**, I [1921]. ¹¹⁾ B. **49**, 55 [1916], **57**, 136 [1924].

12) Über die farbigen Additionsprodukte von Tetranitro-methan mit aromatischen Kohlenwasserstoffen vergl. A. Werner, B. **42**, 4325 [1909]. Auch Poly-styrol bildet solche farbigen Additionsprodukte mit Tetranitro-methan.

Es wurden 3 verschiedene hemi-kolloide Poly-styrole, die von W. Heuer durch Fraktionierung eines mit Zinntetrachlorid gewonnenen hemi-kolloiden Poly-styrol-Gemisches hergestellt waren, unter den genannten Bedingungen hydriert. Wie folgende Tabelle zeigt, wird das niedermolekulare Produkt vom Durchschnitts-Molekulargewicht 1800 reduziert, ohne daß sich sein Durchschnitts-Molekulargewicht ändert. Ebenso bleibt die Viscosität der Lösung gleich. Poly-styrole von höherem Durchschnitts-Molekulargewicht sind nach den Versuchen von W. Heuer etwas empfindlicher und werden leichter beim Erhitzen verkrackt, als die niedermolekularen Produkte. Bei der Reduktion erhält man deshalb auch niedermolekulare Bruchstücke, die durch Umfällen aber entfernt werden können. Die Hauptmenge des Produktes wird dabei reduziert, ohne einen Zerfall zu erleiden, wenn man rasch reduziert, also genügende Menge wirksamen Katalysators anwendet; denn die Hexahydro-polystyrole sind als Cycloparaffin-Derivate weit beständiger, als die Polystyrole, und einmal gebildetes Hydroprodukt ist vor weiterem Zerfall geschützt¹³⁾. Auch bei der Reduktion der höhermolekularen Produkte hat nach Entfernen der niedermolekularen Anteile das Durchschnitts-Molekulargewicht, ebenso die Viscosität der Lösung ungefähr dieselbe Größe, wie die des Ausgangsmaterials. Dabei ist zu beachten, daß es sich hier immer um Gemische handelt. Die hochmolekularen Bestandteile derselben haben Einfluß auf die Viscosität der Lösung, die niedermolekularen auf die Größe des Durchschnitts-Molekulargewichtes; also das Durchschnitts-Molekulargewicht kann durch die niedermolekularen Anteile stark herabgedrückt werden, während die Viscosität nur wenig beeinflußt wird (vergl. Versuch 7).

Die wesentlichen Ergebnisse der Arbeit sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Hydrierung von Poly-styrolen
in Methyl-cyclohexan-Lösung mit Nickel bei 200°.

	Durchschnitts-Molekulargewicht		Ausflußzeiten einer 2-n. Lösung im Ostwaldschen Viscosimeter in Sekunden.				
	der Poly-styrole	der Hexahydro-polystyrole	der Hexahydro-polystyrole:				
			der Poly-styrole	1-mal umgefällt	2-mal umgefällt	3-mal umgefällt	
Versuch 1	1800	1800	1-mal umgefällt	70.3	71.8	—	—
Versuch 2	1800	1800	1-mal „	70.3	70.6	—	—
Versuch 3	3000	3300	3-mal „	96.8	—	—	114.3
Versuch 4	5000	4500	2-mal „	143.0	128.9	142.2	—
Versuch 5	5000	4500	2-mal „	143.0	123.4	139.7	—
Versuch 6	5000	4100	3-mal „	143.0	123.4	133.5	146.2
Versuch 7	5000	3000	1-mal „	143.0	140.7	—	—

Durch diese Versuche wird zum erstenmal der Beweis geführt, daß man mit hochmolekularen Polymerisationsprodukten chemische Umsetzungen vornehmen kann, ohne daß sich das Durchschnitts-Molekulargewicht ändert. Damit ist bewiesen, daß hier nicht Assoziationen vorliegen, sondern Moleküle, und weiter, daß das Durchschnitts-Molekulargewicht dieser Produkte richtig bestimmt ist. Es lassen sich also nach der kryoskopischen Methode Molekulargewichte in dieser

¹³⁾ vergl. H. Staudinger, E. Geiger und E. Huber, B. **62**, 263 [1929].

Größenordnung bei Kohlenwasserstoffen noch genau bestimmen, und es werden nicht etwa durch Solvatation oder Micellbildung falsche Werte vorgetäuscht. Weiter ergibt sich aus diesen Resultaten, daß die Viscosität der Lösungen von der Größe der langen Faden-Moleküle abhängt: diese langen Moleküle behindern die normale Bewegung der Flüssigkeits-Moleküle und verursachen so die Viscosität der Lösung, und diese ist nicht durch eine Bildung von Micellen bedingt.

Nachdem so die Konstitution der hemi-kolloiden Poly-styrole festgestellt ist, gewinnen die Rückschlüsse auf die Konstitution der eukolloiden Poly-styrole dadurch an Sicherheit und weiter auch die Rückschlüsse auf die Konstitution des Kautschuks¹⁴⁾, worauf in der auf S. 2411 folgenden Arbeit nochmals eingegangen wird.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung der Poly-styrole.

Nach den früher angegebenen Verfahren¹⁵⁾ wurde Styrol in Benzol-Lösung mit Zinntetrachlorid polymerisiert und das so hergestellte hemi-kolloide Poly-styrol von W. Heuer¹⁶⁾ nach einem abgeänderten Verfahren durch Behandeln mit Butylalkohol und Aceton in Fraktionen zerlegt. Für die vorliegende Arbeit wurden 3 Fraktionen benutzt: 1. vom Molekulargewicht 1800; 2. vom Molekulargewicht 3000 und 3. vom Molekulargewicht 5000. Die genaueren Belege werden in einer weiteren Arbeit publiziert.

Hydrierung von Poly-styrol.

Die Hydrierungen wurden in einem Dreh-Autoklaven nach Fierz vorgenommen¹⁷⁾, oder in einem ähnlich konstruierten, größeren Autoklaven der Firma Andreas Hofer. In den Autoklaven wurde ein Glas-Einsatz gegeben, der mit Ausbuchtungen versehen war, damit beim Drehen eine Durchmischung des Katalysators und der Flüssigkeit eintrat. Das Glasgefäß war mit einem eingeschliffenen Glasstopfen mit feiner Öffnung versehen, die so angebracht war, daß die Flüssigkeit nicht auslaufen konnte.

In das Einsatz-Gefäß wurden bei den meisten Versuchen 1 g Poly-styrol, 2 g Nickel-Katalysator nach Kelber und 20 ccm gereinigtes Dekalin gebracht. Der Autoklav wurde nach Entfernen der Luft mit Wasserstoff bis auf ca. 60–80 Atmosphären gefüllt, dann wurde er unter langsamem Rotieren mit einem Brenner auf 200° geheizt, was ca. $\frac{3}{4}$ Stdn. beanspruchte, und 1 Stde. bei 200° belassen. Das Manometer stieg dabei auf 100–140 Atm. Nach dieser Zeit ist fast in allen Fällen völlige Reduktion des Poly-styrols eingetreten.

Der Inhalt des Glasgefäßes wurde darauf mit Benzol in eine Extraktionshülle gespült und diese durch Einhängen in einen Kolben mit siedendem Benzol extrahiert. Das Benzol wurde dann im Vakuum fast völlig abgedampft und die eingeeengte Lösung in Methylalkohol unter Umrühren eingetroppt. Dabei fiel das Hexahydro-polystyrol als blendend weißes Pulver aus, das ab-

¹⁴⁾ H. Staudinger und Mitarbeiter, B. 62, 241 [1929].

¹⁵⁾ vergl. B. 62, 259 [1929].

¹⁶⁾ vergl. Dissertat. W. Heuer, die demnächst erscheint.

¹⁷⁾ vergl. H. E. Fierz, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, Tafel 15.

gesaugt und mit Methylalkohol ausgewaschen wurde. Nach 24-stdg. Trocknen bei 100° im Hochvakuum war das Produkt gewichtskonstant. Die Hexahydro-Produkte verflüssigen sich etwas höher als die unhydrierten Produkte, zwischen 150° und 200°, während der Verflüssigungspunkt der unhydrierten Produkte je nach dem Durchschnitts-Molekulargewicht zwischen 100° und 160° liegt. Die Unterschiede in den Verflüssigungs-Temperaturen der Hydro-polystyrole mit höherem und niederem Durchschnitts-Molekulargewicht sind hier nicht so charakteristisch wie bei den Poly-styrolen. Proben der hydrierten Produkte wurden mit rauchender Salpetersäure gekocht, dann wurde eine Probe mit einem Tropfen Tetranitro-methan zusammengebracht. Weiter untersucht wurden nur solche Produkte, bei denen keine Färbungen eintraten, die also vollständig hydriert waren. Bei den höhermolekularen Produkten wurde das Umfällen mehrere Male wiederholt, um die niedermolekularen Anteile zu entfernen, und zwar wurde hier so verfahren, daß nur soviel Methylalkohol zu einer Benzol-Lösung zugegeben wurde, daß die Hauptmenge des Produktes ausfiel, während die niedermolekularen Produkte in Lösung blieben.

Die Ausfluß-Geschwindigkeit wurde in einem kleinen Ostwaldschen Viscosimeter bei 20° gemessen, und zwar in doppelt-normaler Benzol-Lösung; denn bei höherer Konzentration sind die Unterschiede in der Ausfluß-Geschwindigkeit von Produkten mit hohem und niederem Durchschnitts-Molekulargewicht weit größer, als bei niederen Konzentrationen, wie z. B. schon früher veröffentlichte Kurven zeigen¹⁸⁾.

Die Molekulargewichts-Bestimmungen wurden in der früher beschriebenen Weise¹⁹⁾ im Beckmannschen Apparat vorgenommen und jedesmal 20 ccm Benzol von 10° = 17.65 g als Lösungsmittel verwandt.

Bélege²⁰⁾ 21).

Für Hexahydro-polystyrol, $[C_8H_{14}]_x$ berechnet C 87.18, H 12.82.

Hydrierung von Poly-styrol vom Molekulargewicht 1800.

Versuch 1: 4.882 mg Sbst.: 15.620 mg CO₂, 5.61 mg H₂O. Gef. C 87.28, H 12.86. — 0.2078 g Sbst.: $\Delta = 0.034^0$. Molgew. gef. 1770. — 0.4189 g Sbst.: $\Delta = 0.065^0$. Molgew. gef. 1860.

Versuch 2: 4.500 mg Sbst.: 14.210 mg CO₂, 5.07 mg H₂O (0.042 mg Rückstand). Gef. C 86.95, H 12.73. — 0.3005 g Sbst.: $\Delta = 0.046^0$. Molgew. gef. 1890.

Hydrierung von Poly-styrol vom Molekulargewicht 3000.

Versuch 3: 4.900 mg Sbst.: 15.680 mg CO₂, 5.61 mg H₂O. Gef. C 87.28, H 12.81. — 0.3063 g Sbst.: $\Delta = 0.028^0$. Molgew. gef. 3100. — 0.4805 g Sbst.: $\Delta = 0.039^0$. Molgew. gef. 3500.

Hydrierung von Poly-styrol vom Molekulargewicht 5000.

Versuch 4: 3.290 mg Sbst.: 10.48 mg CO₂, 3.73 mg H₂O. Gef. C 86.89, H 12.69. — 0.2574 g Sbst.: $\Delta = 0.017^0$. Molgew. gef. 4400. — 0.4549 g Sbst.: $\Delta = 0.029^0$. Molgew. gef. 4500.

¹⁸⁾ vergl. H. Staudinger, B. 59, 3031 [1926].

¹⁹⁾ vergl. H. Staudinger und H. F. Bondy, A. 468, 32 [1929].

²⁰⁾ Die Mikroanalysen wurden im mikro-analytischen Laboratorium von Dr. A. Schoeller in Berlin ausgeführt.

²¹⁾ Bei den Molekulargewichts-Bestimmungen: Benzol = 17.63 g.

Versuch 5: 4.506 mg Sbst.: 14.375 mg CO₂, 5.18 mg H₂O. Gef. C 87.10, H 12.87. — 0.1870 g Sbst.: $\Delta = 0.012^0$. Molgew. gef. 4500. — 0.5238 g Sbst.: $\Delta = 0.033^0$. Molgew. gef. 4500.

Versuch 6: 3.294 mg Sbst.: 10.50 mg CO₂, 3.80 mg H₂O. Gef. C 86.94, H 12.97. — 0.1791 g Sbst.: $\Delta = 0.013^0$. Molgew. gef. 4000. — 0.3818 g Sbst.: $\Delta = 0.026^0$. Molgew. gef. 4200.

Versuch 7: 4.760 mg Sbst.: 15.235 mg CO₂, 5.49 mg H₂O. Gef. C 87.29, H 12.91. — 0.1759 g Sbst.: $\Delta = 0.019^0$. Molgew. gef. 2700. — 0.3906 g Sbst.: $\Delta = 0.033^0$. Molgew. gef. 3400.

Zum Schluß sei der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft der wärmste Dank ausgesprochen, daß sie uns Mittel zur Anschaffung der für diese Arbeit benötigten Hochdruck-Autoklaven zur Verfügung stellte.

382. H. Staudinger und H. F. Bondy: Über Isopren und Kautschuk, 16. Mitteil.¹⁾: Über die Konstitution des Kautschuks.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Freiburg i. B.]
(Eingegangen am 14. August 1929.)

Beim Abbau des Kautschuks resp. bei der Guttapercha erhält man Produkte, die hemi-kolloiden Charakter zeigen. Solche Abbauprodukte können durch Erhitzen²⁾, vor allem durch Einwirkung von Zink und Chlorwasserstoff, also beim Cyclisieren, erhalten werden³⁾. Die Cyclo-kautschuke sind weiße Pulver, die ähnliche physikalische Eigenschaften haben, wie die hemi-kolloiden Poly-styrole. Sie sind also leicht löslich, und ihre Lösungen sind relativ niederviscos. Die Cycloprodukte, die bei verschiedenen Temperaturen aus Kautschuk resp. Guttapercha erhalten wurden, haben verschiedene Durchschnitts-Molekülgröße; die Lösungen dieser Produkte zeigen entsprechende Unterschiede in der Viscosität⁴⁾. Da Kautschuk und Guttapercha ganz andere Eigenschaften haben, z. B. viel höher viscosen Lösungen geben als diese Abbauprodukte, so wurde der Schluß gezogen, daß beide viel höhermolekular sein müssen, da bei diesen Stoffen mit steigendem Molekulargewicht die Viscosität gleichkonzentrierter Lösungen wächst. Dieser Beweis ist nur dann gültig, wenn die Konstitution der Abbauprodukte sicher feststeht, wenn also nicht etwa schon in diesen Assoziationsprodukten vorliegen. Es sollte deshalb versucht werden, hemi-kolloide Abbauprodukte des Kautschuks und der Guttapercha zu reduzieren, um zu sehen, ob diese Reduktion ohne Veränderung des Durchschnitts-Molekulargewichts vorgenommen werden kann. Die Durchführung dieser Versuche stieß aber bisher auf Schwierigkeiten, auf die später eingegangen werden soll.

Bei dem Cyclo-kautschuk und den Cyclo-guttaperchen glückte es aber, auf ganz anderem Wege zu beweisen, daß hier Produkte von dem angegebenen Durchschnitts-Molekulargewicht vorliegen. Diese Cycloprodukte

¹⁾ 15. Mitteilung: Ztschr. Kautschuk **1929**, Heft 5 und 6.

²⁾ H. Staudinger und H. F. Bondy, A. **463**, 1.

³⁾ H. Staudinger und W. Widmer, Helv. chim. Acta **9**, 529 [1926].

⁴⁾ H. Staudinger und H. F. Bondy, l. c. S. 12.