

dem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol bei 215° zersetzten und mit dem Ausgangsmaterial keine Depression ergaben.

Desoxy- α -tetrahydro-santonin.

3 g α -Tetrahydro-santonin wurden mit 8 g amalgamiertem Zink und 20 ccm Salzsäure (1:2) 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach je 1 Stde. wurden noch 5 ccm Salzsäure hinzugefügt. Das Reaktionsprodukt wurde nach dem Erkalten mit Chloroform ausgeschüttelt, die Chloroform-Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol lag der Schmelzpunkt des Desoxy- α -tetrahydro-santonins konstant bei 153–154°. Der Misch-Schmp. mit α -Tetrahydro-santonin lag bei 139°¹⁵⁾.

5.152 mg Sbst.: 14.390 mg CO₂, 4.61 mg H₂O.

C₁₈H₂₄O₂ (236.2). Ber. C 76.21, H 10.24. Gef. C 76.18, H 10.02.

Das Desoxy- α -tetrahydro-santonin reagiert weder mit Hydroxylamin, noch mit Phenyl-hydrazin. Bei der Behandlung mit Chlor in chloroformischer Lösung findet keine Einwirkung statt.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir für die Mittel zur Beschaffung von Santonin, ebenso der I. D. Riedel-de Haen A.-G., Berlin-Britz, für ihr Entgegenkommen bei der Lieferung.

59. H. Staudinger, R. Signer²⁾ und O. Schweitzer³⁾: Über hochpolymere Verbindungen, 49. Mitteil.³⁾: Über die Einwirkung von Basen auf Formaldehyd-Lösungen.

[Aus d. Chem. Universitäts-Laborat. Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 24. Dezember 1930.)

Die Einwirkung von Alkalien auf Formaldehyd-Lösungen ist schon öfters untersucht worden. Durch die Arbeiten von Butlerow, Tollens, Löw, E. Fischer und H. und A. Euler weiß man, daß entweder eine Cannizzarosche Reaktion unter Bildung von Ameisensäure und Methylalkohol eintritt, oder daß Aldol-Kondensation erfolgt, wobei ein Gemisch von Zuckerarten, die Formose, entsteht. C. Mannich⁴⁾ fand dann weiter, daß bei Einwirkung von geringen Mengen von Basen, z. B. 1–4-proz. calcinierter Soda, 0.3% Natriumhydroxyd oder 0.3% Calciumoxyd auf eine 30–35-proz. Formaldehyd-Lösung ein anderer Reaktionsverlauf stattfindet unter Bildung eines Poly-oxymethylens, das mit dem von

¹⁵⁾ In ihrer letzten Mitteilung (Journ. chem. Soc. London 1930, 2579) beschreiben R. R. Clemo und R. D. Haworth ebenfalls ein Desoxy-tetrahydro-santonin, dessen Schmp. jedoch bei 141–142° liegt. Den von uns gefundenen höheren Schmelzpunkt führen wir darauf zurück, daß wir von reinem α -Tetrahydro-santonin, das frei von β -Tetrahydro-santonin war, ausgegangen sind. Das reine Desoxy- β -tetrahydro-santonin wird nach getroffenem Übereinkommen Hr. H. Wienhaus, Leipzig, beschreiben.

¹⁾ 48. Mitteil.: B. 63, 3132 [1930].

²⁾ vergl. R. Signer, Dissertat., Zürich 1927.

³⁾ vergl. O. Schweitzer, Dissertat., Freiburg i. B. 1929.

⁴⁾ B. 52, 160 [1919].

Auerbach und Barschall⁵⁾ beschriebenen α -Poly-oxymethylen identisch ist. Letzteres ist nach neueren Untersuchungen⁶⁾ ein hochmolekulares Poly-oxymethylendihydrat vom Durchschnitts-Polymerisationsgrad 100.

H. und A. Euler⁷⁾ nehmen auf Grund von kryoskopischen Untersuchungen an alkalischen Formaldehyd-Lösungen an, daß Formaldehyd eine schwache Säure ist, welche mit starken Basen Salze bildet. Nach neueren Erfahrungen⁸⁾ liegt in einer Formaldehyd-Lösung ein Gemisch von Methylendihydrat mit Dioxymethylenhydrat und höheren Polymeren vor; deshalb können die Beobachtungen von H. und A. Euler auch anders gedeutet werden.

Eine größere Reihe unlöslicher Salze des Formaldehyds, und zwar Erdalkalisalze, ferner ein Blei-, Kupfer- und Zinksalz werden von H. Franzen und L. Hauck beschrieben⁹⁾. Die Erdalkalisalze und das Bleisalz sollen durch direkte Einwirkung der betreffenden Hydroxyde auf Formaldehyd-Lösung entstehen; das Kupfer- und das Zinksalz werden dadurch hergestellt, daß eine 40-proz. alkalische Formaldehyd-Lösung mit dem betreffenden Metallsalz versetzt und so der Niederschlag erzeugt wird. Diese ganzen Angaben sind zu streichen: die Niederschläge stellen nicht die vermeintlichen Salze dar, sondern sind Gemische von α -Poly-oxymethylen mit den entsprechenden Metallhydroxyden. Aus den Versuchen von C. Mannich geht hervor, daß aus einer Formaldehyd-Lösung durch Basen α -Poly-oxymethylen gefällt wird.

Da Iso-polysäuren stärker sauer sind, als Monosäuren, so glaubten wir, daß die Poly-oxymethylendihydrate event. schwach saure Eigenschaften zum Unterschied vom Methylendihydrat besitzen können. Wir nahmen nämlich an, daß in den von C. Mannich hergestellten Niederschlägen nicht α -Poly-oxymethylen vorliegt, sondern Salze desselben, also Salze des Poly-oxymethylendihydrats, denn die Niederschläge enthalten geringe Mengen Alkali, die durch langes Auswaschen und auch durch Elektrodialyse nicht zu entfernen sind. Das Kaliumsalz z. B. könnte dann folgendermaßen formuliert werden:

Kaliumsalz

des Polyoxymethylens: $\text{KO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot [\text{CH}_2 \cdot \text{O}]_x \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OK}$.

Wenn diese Auffassung richtig wäre, dann müßte auf Grund des Metallgehaltes des Poly-oxymethylen-Niederschlages sich der Durchschnitts-Polymerisationsgrad des Poly-oxymethylendihydrats bestimmen lassen, der bisher nicht genau festgestellt werden konnte¹⁰⁾. Wir stellten deshalb die vermeintlichen Salze nochmals her, und zwar brachten wir 0.05 Äquivalente von Alkali- und Erdalkalihydroxyden, ferner von Thallohydroxyd auf eine 30-proz. Formaldehyd-Lösung zur Einwirkung. In den nach mehrtägigem Stehen entstandenen Niederschlägen wurde nach dem Auswaschen und event. auch Elektrodialysieren der Metallgehalt bestimmt. Der Glührückstand, also die Menge von Metallcarbonat resp. Metalloxyd, schwankt beim vermeintlichen Lithiumsalz zwischen 0.06 und 0.01%. Beim Calciumsalz war

⁵⁾ Auerbach u. Barschall, Arb. Reichs-Gesundheitsamt 27, 183 [1908].

⁶⁾ H. Staudinger u. M. Lüthy, Helv. chim. Acta 8, 41 [1925]; vergl. ferner A. 447, 145 [1929].

⁷⁾ B. 38, 2551 [1905].

⁸⁾ vergl. Auerbach u. Barschall, Arb. Reichs-Gesundheitsamt 22, Heft 3 [1905], 27, 183 [1908]; vergl. A. 474, 220 [1929].

⁹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 91, 261 [1915].

¹⁰⁾ vergl. A. 474, 244 [1929].

die Menge des Calciumoxyds auch nach wiederholtem Auswaschen ziemlich konstant, ca. 0.1%. Dies sprach für die Annahme, daß das Metall chemisch gebunden ist. Wenn man aus dem Metallgehalt der verschiedenen Produkte das Durchschnitts-Molekulargewicht des Poly-oxymethylens errechnet, so ist dasselbe beim Lithiumsalz zwischen 15000 und 25000, beim Calciumsalz ca. 25000. Diese Produkte besäßen danach einen Polymerisationsgrad von 500—1000. Auf Grund der Analyse des Thalliumsalzes müßte sogar ein Polymerisationsgrad von ca. 4000 angenommen werden. Danach würde das unlösliche Poly-oxymethylendihydrat einen gleich hohen Polymerisationsgrad besitzen, wie Kautschuk¹¹⁾ und Cellulose¹²⁾. Bei dem γ -Poly-oxymethylen, dem unlöslichen Poly-oxymethylendimethyläther, wurde dagegen ein Polymerisationsgrad von nur 100 nachgewiesen. Die ersten Annahmen¹³⁾ über die Konstitution der Formaldehyd-Salze und über die Rückschlüsse auf das Molekulargewicht des Poly-oxymethylens bedurften also einer Nachprüfung¹⁴⁾.

Die Bestimmung des Molekulargewichts durch Endgruppen.

Um aus dem Metallgehalt der Poly-oxymethylen-Niederschläge Rückschlüsse auf das Molekulargewicht zu ziehen, muß nachgewiesen werden, daß tatsächlich Salze entsprechend obiger Formulierung vorliegen. Dazu muß gezeigt werden, daß die Niederschläge polymer-einheitlich zusammengesetzt sind, daß alle Moleküle die gleiche Bauart haben, also am Ende Metalle salzartig gebunden enthalten. Da in den Poly-oxymethylen-Niederschlägen nur sehr kleine Mengen Metalloxyd nachgewiesen wurden, so ist es möglich, daß dasselbe nicht entsprechend unserer obigen Auffassung chemisch gebunden ist, sondern daß die Krystalle des Poly-oxymethylendihydrats geringe Mengen von Metallhydroxyd eingeschlossen enthalten.

Ein Nachweis für die chemische Bindung des Metalls würde sich ergeben, wenn Unterschiede zwischen den verschiedenen Metallsalzen beständen, und wenn weiter polymer-homologe Reihen von Salzen zu gewinnen wären. Bei den niederen Gliedern müßte dann nachgewiesen werden, daß diese Salze entsprechend obiger Formel zusammengesetzt sind, daß also ein Zusammenhang zwischen Metallgehalt und Molekulargewicht besteht. Dann hätte die obige Schlußfolgerung Berechtigung, daß bei den sehr hochmolekularen Verbindungen aus dem Metallgehalt das Molekulargewicht errechnet werden kann.

Man müßte hier ähnlich vorgehen, wie bei der Konstitutions-Aufklärung des γ -Poly-oxymethylens, für das die Konstitution eines Poly-oxymethylendimethyläthers vom Polymerisationsgrad 100 nachgewiesen wurde¹⁵⁾. Es konnte hier eine polymer-homologe Reihe von Dimethyläthern hergestellt werden, deren Glieder alle die gleiche Eigenschaft zeigen, nämlich sich zum Unterschied von den Poly-oxymethylendihydraten nicht in Natronlauge zu lösen. Bei den niederen löslichen Gliedern konnte nachgewiesen werden, daß die Methoxylgruppen am Ende der langen Ketten gebunden sind, daß also Poly-oxymethylendimethyläther vorliegen. Wegen des gleichen

¹¹⁾ H. Staudinger, B. **63**, 921 [1930].

¹²⁾ H. Staudinger u. O. Schweitzer, B. **63**, 3132 [1930].

¹³⁾ vergl. Dissertat. R. Signer, Zürich 1927.

¹⁴⁾ vergl. Dissertat. O. Schweitzer, Freiburg i. B. 1929.

¹⁵⁾ vergl. Helv. chim. Acta **8**, 41, 65 [1925]; A. **474**, 145 [1929].

chemischen Verhaltens der hochmolekularen unlöslichen Poly-oxymethylen-dimethyläther ist man berechtigt, bei diesen ein gleiches Bauprinzip wie bei den niedermolekularen anzunehmen. Der geringe Methoxylgehalt von ungefähr 1% ist deshalb nicht auf eine zufällige Verunreinigung zurückzuführen, z. B. auf einen Einschluß von Methylalkohol in die Krystalle des γ -Poly-oxymethylens, sondern der Methylalkohol ist auch hier am Ende der Ketten gebunden. Da weiter polymer-einheitliche Verbindungen hochmolekularer Dimethyläther im γ -Poly-oxymethylen vorliegen müssen — α -Poly-oxymethylen-dihydrate, die beigemischt sein könnten, würden durch Natronlauge zerstört —, so kann man hier auf Grund des Methoxylgehaltes das Molekulargewicht errechnen.

Um nachzuweisen, ob das Metall in den Poly-oxymethylen-dihydraten gebunden oder in den Krystallen eingeschlossen ist, stellten wir die Niederschläge mit verschiedenen Alkalien und Erdalkalien her. Da die Erdalkalisalze von Kohlensäure und Carbonsäuren schwerer löslich sind, als die Alkalisalze, so könnte man erwarten, daß die Erdalkalisalze des Poly-oxymethylen-dihydrates besonders schwer löslich sind, und daß sie sich deshalb reichlicher bilden, als die Alkalisalze.

Um die Niederschlags-Bildung mit verschiedenen Basen zu studieren, wurde zu einer 40-proz. Formaldehyd-Lösung, die durch Auflösen von Paraformaldehyd in Wasser gewonnen wurde, das betreffende Metallhydroxyd in fester Form zugesetzt, und zwar ein Äquivalent Base auf 500 Mol. Formaldehyd. Die Ausbeuten an Poly-oxymethylen nach 4-wöchigem Stehen im Eisschrank waren dabei folgende:

LiOH	49.8%
NaOH	50.6%
KOH	51.6%
RbOH	63.2%
MgO	11.2%
CaO	41.4%
BaO	42.8%

Mit Bleihydroxyd, das nach dem Verfahren von Franzen und Hauck¹⁶⁾ hergestellt war, das also relativ wenig ausgewaschen wurde und noch geringe Mengen Alkali enthielt, entstand ebenfalls entsprechend den Angaben dieser Autoren ein Niederschlag. Mit ganz reinem Bleihydroxyd, wie man es nach der Reinigung durch Elektrodialyse erhält, konnte keine Fällung erzeugt werden. Die Fällungen, die von Franzen und Hauck als Bleisalze beschrieben wurden, sind durch den geringen Alkaligehalt ihres Präparates hervorgerufen und bestehen aus Mischungen von Bleihydroxyd und α -Poly-oxymethylen-dihydrat.

Nach obigen Versuchen scheidet sich das Poly-oxymethylen in umso größerer Menge aus, je stärker die Base ist, also die Polymerisation und die Niederschlags-Bildung hängen von der Menge der Hydroxyl-Ionen ab. Es treten die erwarteten Unterschiede in der Löslichkeit der Salze nicht auf. Die erhaltenen Niederschläge wurden analysiert. Der Formaldehyd-Gehalt schwankte zwischen 98—99.5%. Der Metalloxyd-Gehalt schwankte zwischen 0.1—0.2%. Danach ist die Summe von Formaldehyd-Gehalt und Metalloxyd-Gehalt nicht 100, sondern die Niederschläge enthalten noch ca. $\frac{1}{2}$ — $1\frac{1}{2}$ % Wasser; die Produkte sind mithin nicht polymer-einheitlich. Somit ist es nicht möglich, aus dem Metallgehalt, auch wenn das Metall

¹⁶⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 91, 261 [1915].

chemisch gebunden wäre, auf die Molekülgröße zu schließen. Um die chemische Bindung des Metalls festzustellen, wurde bei den Niederschlägen untersucht, wie schnell sie sich in verd. Natronlauge resp. Salzsäure unter Zersetzung in monomolekularen Formaldehyd lösen, und mit α -Poly-oxymethylen verglichen. Dabei werden die Niederschläge durch die Reagenzien alle gleich schnell zersetzt, wie das α -Poly-oxymethylen. Nur im Wasser lösen sich die mit Metallhydroxyd erhaltenen Niederschläge leichter, als α -Poly-oxymethylen, das mit Säure gefällt ist. Dies rührt von dem geringen Metallhydroxyd-Gehalt der Präparate her, denn geringe Mengen von Hydroxyl-Ionen begünstigen katalytisch die Spaltung des Poly-oxymethylendihydrats zu Formaldehyd, wie nachher noch ausgeführt wird. Tiefergreifende Unterschiede zwischen den einzelnen Fällungen, und dies ist das Wesentliche, wurden nicht beobachtet. Es sind nicht etwa die Erdalkalisalze schwerere angreifbar, als die Alkalisalze. So ergibt sich aus diesen Versuchen kein Argument für die chemische Bindung des Metalls, allerdings auch kein Beweis dagegen, denn bei der Größe der Moleküle könnte der Unterschied zwischen den einzelnen Salzen sehr gering sein.

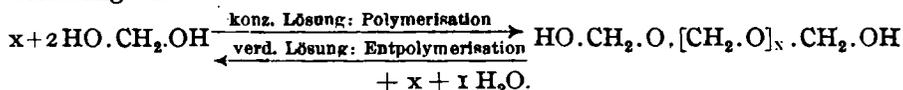
Um eine polymer-homologe Reihe von Salzen herzustellen, wurde eine 40 proz. methylalkohol-freie Formaldehyd-Lösung, die, wie oben beschrieben, durch Lösen von Paraformaldehyd hergestellt war, bei 0° mit wechselnden Mengen festem Ätzkali versetzt, und zwar wurde die Ätzkali-Menge zwischen 1 Mol. auf 1 Mol. Formaldehyd und $\frac{1}{10000}$ Mol. Alkali auf 1 Mol. Formaldehyd variiert. Wie die nachfolgende Tabelle zeigt, entstehen mit großen Mengen Alkali keine Niederschläge von α -Poly-oxymethylen. Hier tritt vor allem eine Cannizzarosche Reaktion unter Bildung von Methylalkohol und Ameisensäure ein. Diese verläuft in der Regel stürmisch, so daß sie auch durch Kühlung nicht gemäßig werden kann, und die Flüssigkeit zersetzt sich unter Aufkochen.

Mit geringer Menge Ätzkali erfolgt vor allem Polymerisation, und die Cannizzarosche Umlagerung tritt zurück. Die besten Ausbeuten werden nach untenstehender Tabelle erhalten, wenn auf 20–100 Mol. Formaldehyd 1 Mol. Kaliumhydroxyd angewandt wird. Merkwürdig ist, daß auch eine sehr geringe Menge des Katalysators ($\frac{1}{5000}$ Mol.) noch eine erhebliche Polymerisation hervorruft. Erst bei $\frac{1}{10000}$ Mol. Ätzkali-Zusatz bleibt die Niederschlags-Bildung aus.

Verhältnis des zugesetzten Kaliumhydroxyds zu dem in Lösung vorhandenen Formaldehyd in Mol:	Ausgefallene Menge in Prozent:
$\frac{1}{1}$	0
$\frac{1}{2}$	0
$\frac{1}{5}$	18
$\frac{1}{10}$	37
$\frac{1}{20}$	63
$\frac{1}{50}$	59
$\frac{1}{100}$	58
$\frac{1}{500}$	51
$\frac{1}{1000}$	27
$\frac{1}{2000}$	16
$\frac{1}{5000}$	14
$\frac{1}{10000}$	0

Die ausgeschiedenen Produkte haben alle die gleichen Eigenschaften und gleiche Zusammensetzung, einerlei, ob die Fällung mit viel oder wenig Alkali vorgenommen wurde. Auf diese Weise kann also nicht eine polymerhomologe Reihe von alkali-reicheren und alkali-ärmeren Verbindungen erhalten werden.

Auch in dieser Versuchsreihe hängt die Polymerisation lediglich von der Hydroxyl-Ionen-Konzentration ab. Die Gleichgewichts-Einstellung zwischen monomerem Formaldehyd in Lösung, also dem Methylendihydrat, und den unlöslichen Poly-oxymethylendihydraten wird durch Hydroxyl-Ionen katalytisch beeinflusst. Bei hoher Konzentration des Formaldehyds bildet sich das unlösliche Polymere, das sich ausscheidet. Bei geringer Formaldehyd-Konzentration in der wäßrigen Lösung wird dagegen das Polymere wieder abgebaut, also durch Zugabe von Wasser zu den Fällungen werden dieselben wieder gelöst. Es liegt also eine umkehrbare Reaktion im Sinne folgender Gleichung vor:



Die Polymerisation des Formaldehyds zum Poly-oxymethylendihydrat, wie auch die Entpolymerisation des letzteren zu dem monomeren Produkt werden nicht nur durch Hydroxyl-Ionen, sondern auch durch Wasserstoff-Ionen katalytisch beeinflusst, denn in konz. Lösung fällen Säuren aus einer Formaldehyd-Lösung Poly-oxymethylendihydrat aus; bei Zusatz von Wasser zu dem Poly-oxymethylendihydrat erfolgt dagegen auch bei Gegenwart von Säuren dessen Entpolymerisation. Die Frage, ob das Metall in den Poly-oxymethylen-Niederschlägen salzartig gebunden ist, läßt sich bisher auf Grund der Versuche nicht entscheiden. Dagegen ist sicher, daß die erste Annahme nicht mehr haltbar ist, und daß man aus dem Metallgehalt der Niederschläge auf den Polymerisationsgrad der Poly-oxymethylene keinen Rückschluß ziehen kann; denn es ist nachgewiesen, daß keine polymer-einheitlichen Verbindungen in den Niederschlägen vorliegen.

Konstitution des β -Poly-oxymethylens.

Ähnliche Verhältnisse wie hier finden sich auch bei dem β -Poly-oxymethylen. Dieses unterscheidet sich vom α -Produkt durch einen geringen Schwefelsäure-Gehalt. Es wurde deshalb früher angenommen, daß das β -Poly-oxymethylen einen hochmolekularen Schwefelsäure-ester des Poly-oxymethylendihydrats¹⁷⁾ darstellt. Man darf dabei aus dem Schwefelsäure-Gehalt auf den Polymerisationsgrad keine Rückschlüsse ziehen; denn es ist nicht nachgewiesen, daß das β -Poly-oxymethylen einheitlich aus Molekülen eines Poly-oxymethylen-schwefelsäure-esters aufgebaut ist, sondern es können hier Gemische von Poly-oxymethylendihydrat und Poly-oxymethylen-schwefelsäure-ester vorhanden sein, da das Produkt außer Schwefelsäure und Formaldehyd noch geringe Mengen Wasser enthält.

Für das Vorliegen eines Schwefelsäure-esters schien zu sprechen, daß das β -Poly-oxymethylen charakteristische Unterschiede vom α -Poly-oxymethylen zeigt. Das β -Produkt zersetzt sich beim Erhitzen unter starker

¹⁷⁾ vergl. A. 474, 328 [1929].

Nebelbildung, da offenbar die geringe Menge Schwefelsäure eine sofortige Polymerisation des gasförmigen Formaldehyds wieder veranlaßt. Beim Erhitzen von α -Poly-oxymethylen, das schwefelsäure-frei ist, erfolgt dagegen keine oder nur eine sehr geringe Nebelbildung. Durch die Schwefelsäure wird weiter als Nebenreaktion die Bildung des Tri-oxymethylens herbeigeführt, das nur aus dem β -, aber nicht aus dem α -Produkt erhalten werden kann¹⁸⁾. Da aber α - und β -Poly-oxymethylen krystallisiert sind, und da das α -Poly-oxymethylen durch Auswaschen von Schwefelsäure befreit werden kann, im Gegensatz zum β -Produkt, so wurde früher auf eine chemische Bindung der Schwefelsäure geschlossen. Ein solcher Schwefelsäure-ester des Formaldehyds ist natürlich sehr unbeständig und wird leicht verseift, so daß hierdurch die schwankenden Werte an Schwefelsäure in den verschiedenen β -Präparaten erklärt werden könnten.

Da aber nach den Versuchen von H. W. Kohlschütter¹⁹⁾ die Krystallisation des β -Poly-oxymethylens anders erfolgt, als die des α -Produktes, ist es möglich, daß die Krystalle des β -Produktes noch Schwefelsäure einschließen können, die sich durch Auswaschen nicht entfernen läßt, zum Unterschied von den Krystallen des α -Produktes.

Eine ester-artige Bindung der Schwefelsäure im β -Poly-oxymethylen steht also nicht fest. Eine polymer-homologe Reihe von Schwefelsäure-estern war bisher noch nicht herzustellen, und darum konnte an niederen Gliedern das Verhalten von solchen Schwefelsäure-estern noch nicht studiert werden. Gegen die chemische Bindung der Schwefelsäure spricht endlich die Beobachtung, daß bei sehr langsamer Krystallisation das β -Poly-oxymethylen in gut ausgebildeten, hexagonalen Tafeln oder Prismen gewonnen werden kann, die nach dem Auswaschen völlig schwefelsäure-frei erhalten werden können. Beim Erhitzen dieser Produkte tritt nicht mehr die Nebelbildung ein, ebenso nicht mehr eine Umwandlung in γ -Poly-oxymethylen, also in Poly-oxymethylendimethyläther, die Auerbach und Barschall als besonders charakteristisch für das β -Poly-oxymethylen ansahen. Es liegt also kein Grund mehr vor, α - und β -Poly-oxymethylen als ganz verschiedene Modifikationen zu unterscheiden, sondern beide sind wahrscheinlich hochmolekulare Poly-oxymethylendihydrate. Sie unterscheiden sich durch die mikroskopisch auflösbare Struktur; damit hängen geringe Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit zusammen. Ob die Unterschiede in der Krystall-Ausbildung auf Unterschieden in der Kettenlänge beruhen, kann nach den heutigen Versuchen noch nicht entschieden werden, denn sowohl α - wie β -Poly-oxymethylen kann mit einem Formaldehyd-Gehalt von 99–99.5% erhalten werden. Die Zusammensetzung ist also die gleiche, aber es wäre durchaus möglich, daß in einem Fall das Wasser zum Teil eingeschlossen ist, im anderen Fall chemisch gebunden ist. Die Produkte können trotz gleicher analytischer Zusammensetzung Unterschiede in der Kettenlänge aufweisen.

Schlußbemerkung.

Es ist also bei derartig hochmolekularen Substanzen außerordentlich schwer, definitiv zu sagen, ob geringe Mengen von Fremdstoffen chemisch gebunden oder als Beimengungen vorhanden sind, hauptsächlich sind Rück-

¹⁸⁾ A. 474, 245 [1929]; ferner H. W. Kohlschütter, A. 482, 75.

¹⁹⁾ vergl. H. W. Kohlschütter, A. 484, 155 [1930].

schlüsse auf ein hohes Molekulargewicht aus dem Vorhandensein solcher Fremdstoffe nur mit größter Vorsicht zu ziehen. Sie sind nur dann möglich, wenn nachgewiesen wird, daß die Fremdstoffe Endgruppen im langen Molekül entsprechen²⁰⁾, und daß die Stoffe polymer-einheitlich sind.

Beispielsweise darf man aus dem geringen Phosphorgehalt des Amylopektins nicht ohne weiteres auf ein hohes Molekulargewicht der Stärke schließen; denn man weiß nicht, ob die Phosphorsäure das Ende vom Faden-Molekül besetzt hat, und ob das Produkt aus polymer-einheitlichen Molekülen aufgebaut ist.

60. Carl Trogus: Über ein Verfahren zur Herstellung faseriger Nitro-cellulose (Vorläufig. Mitteil.).

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem, Abteil. Hess.]

(Eingegangen am 22. Dezember 1930.)

In einer soeben erschienenen vorläufigen Mitteilung berichten E. Berl und G. Rueff¹⁾ über eine neue Methode zur bequemen und schonenden Darstellung einer stickstoff-reichen Nitro-cellulose (13.7—14.0% N), die sich leicht stabilisieren läßt, und die bei der Ausführung der Operation mit gespanntem Fasergut Nitro-cellulose-Fasern liefert, die bei der röntgenographischen Untersuchung ein scharfes Punktdiagramm zeigen. Niedere Nitrierstufen sind nach den in der Mitteilung enthaltenen Angaben bis jetzt nicht zu erhalten, und es wird bemerkt, daß das neue Nitriergemisch starke Quellung der Fasern hervorruft und dadurch leicht den Faserverband schädigt. Das Verfahren besteht darin, daß an Stelle des bekannten Nitriergemisches Salpetersäure-Schwefelsäure-Wasser ein Nitriergemisch verwendet wird, das neben Salpetersäure nur Phosphorsäure und Phosphorsäureanhydrid enthält.

Da wir im hiesigen Laboratorium schon seit längerer Zeit²⁾ zur schonenden Nitrierung von Cellulose-Fasern gleichfalls eine Nitriervorschrift verwenden, die ähnlich wie die von Berl und Rueff angegebene Methode bei Abwesenheit von Schwefelsäure arbeitet, benutzen wir die Gelegenheit, um die in Aussicht gestellte³⁾ Mitteilung zu machen, da dieses Verfahren im Gegensatz zu der Berl-Rueffschen Arbeitsweise auch die niederen Nitrierstufen bequem darzustellen gestattet, ohne daß im Verlaufe der Nitrierung eine merkliche Quellung der Fasern zu beobachten ist.

Das Wesen dieser Arbeitsweise besteht darin, daß bei praktischem Ausschluß von Wasser hochkonzentrierte Salpetersäure (z. B. $d = 1.52$) bei Gegenwart von Essigsäure auf Cellulose-Fasern zur Einwirkung kommt.

E. Berl und W. Smith jr.⁴⁾ haben vor vielen Jahren ein Nitrierverfahren ausgearbeitet, bei dem mit 88-proz. Salpetersäure ($d = 1.48$) bei

²⁰⁾ Dies gilt z. B. für die Ausführungen von R. Pummerer, *Kolloid-Ztschr.* **53**, 75, der versuchte, beim Kautschuk charakteristische Endgruppen nachzuweisen, um so das Molekulargewicht festzustellen; vergl. dazu H. Staudinger, *Kolloid-Ztschr.* **54**, Februarheft [1931].

¹⁾ B. **63**, 3212 [1930].

²⁾ *Papierfabrikant* **28**, 175 [1930]. Vortrag auf der Jahresversammlung der Zellstoff- und Papier-Chemiker und Ingenieure am 7. Dezember 1929; vergl. ferner *Ztschr. physikal. Chem.* (B) **7**, 18 [1930], Anm. 2 und (A) **151**, 147 [1930], Anm. 3.

³⁾ l. c.

⁴⁾ B. **41**, 1842 [1908].