

**218. H. Staudinger: Über Isopren und Kautschuk, 33. Mitteil.<sup>1)</sup>:  
Über Endgruppen im Kautschuk.**

[Aus d. Chem. Universitäts-Laborat. Freiburg i. Br.]  
(Eingegangen am 4. Mai 1931.)

In einer eben erschienenen Arbeit versuchen R. Pummerer, G. Ebermayer und H. Gerlach<sup>2)</sup> durch Ozon-Abbau Endglieder im Kautschuk-Molekül zu erkennen und so zu einer chemischen Molekulargewichts-Bestimmung des Kautschuks zu kommen. Sie sagen dazu: „Voraussetzung für die Gültigkeit von Rückschlüssen aus Spaltstücken auf die mittlere Kettenlänge des Kautschuks ist allerdings, daß dieser Kohlenwasserstoff keine struktur-fremden Verunreinigungen enthält, sondern grundsätzlich aus gleichartig gebauten, wenn auch in der Länge vielleicht verschiedenen Molekülen besteht.“<sup>3)</sup> R. Pummerer verläßt somit seine frühere Ansicht, nach der Kautschuk aus einem einheitlichen Grundmolekül aufgebaut ist<sup>4)</sup>, zugunsten von Auffassungen, wie sie von mir seit Jahren über die Konstitution des Kautschuks und anderer hochpolymerer Stoffe vertreten werden: wie zuerst an synthetischen Produkten bewiesen wurde<sup>5)</sup> und wie an der Balata<sup>6)</sup> und am Kautschuk gezeigt werden konnte, bestehen dieselben aus einem Gemisch von gleichartig gebauten Molekülen verschiedener Länge, also aus einem Gemisch von Polymer-homologen. Dieser Auffassung schließt sich Pummerer jetzt an, dagegen besteht noch keine Übereinstimmung in der Frage des Molekulargewichtes.

Es ist nun in manchen Fällen möglich, das Durchschnitts-Molekulargewicht von solchen langen Faden-Molekülen durch chemische Methoden zu bestimmen, nämlich dann, wenn diese eine charakteristische Endgruppe besitzen, wobei Voraussetzung ist, daß alle Moleküle im Gemisch der Polymer-homologen gleichartig mit derselben Endgruppe besetzt sind. Bei der Konstitutions-Aufklärung der Poly-oxymethylene wurde diese Arbeitsweise zum ersten Male angewandt<sup>7)</sup>. Beim Kautschuk hat dagegen dieses Verfahren keine Aussicht auf Erfolg, denn dort liegen so lange Faden-Moleküle vor, daß eine Endgruppe analytisch nicht sicher bestimmt werden kann, da sie einen zu kleinen Teil des Moleküls ausmacht. Das Molekulargewicht des gereinigten Kautschuks ist ca. 68000; es sind also im Durchschnitt im Kautschuk-Molekül ca. 1000 Isopren-Reste zu einer langen Kette gebunden<sup>8)</sup>. Wenn zwei endständige Isopren-Reste als Endgruppen eine etwas andere Gruppierung als die ca. 1000 mittleren Glieder haben, so können erstere, da sie nur 0.2% des

<sup>1)</sup> 32. Mitteil.: *Kolloid-Ztschr.* **54**, 129 [1931].      <sup>2)</sup> *B.* **64**, 809 [1931].

<sup>3)</sup> vergl. dazu meine Ausführungen zu dieser Methode, *Kolloid-Ztschr.* **54**, 132 [1931]: „Ein solches Vorgehen (Bestimmung des Molekulargewichts durch Endgruppen) hat nach dem Gesagten nur dann Aussicht auf Erfolg, wenn eine polymer-homologe Reihe von Verbindungen gleicher Bauart vorliegt, bei deren niederen Gliedern der Nachweis geführt ist, daß das auf kryoskopischem Wege bestimmte Molekulargewicht mit dem nach dem Endgruppen-Verfahren ermittelten übereinstimmt; ferner, daß die „Fremdgruppe“ wirklich eine Endgruppe ist.“

<sup>4)</sup> vergl. *B.* **60**, 2167 [1927], **61**, 1591 [1928].      <sup>5)</sup> vergl. *B.* **59**, 3019 [1926].

<sup>6)</sup> vergl. H. Staudinger u. H. F. Bondy, *B.* **63**, 724 [1930].

<sup>7)</sup> vergl. H. Staudinger u. M. Lüthy, *Helv. chim. Acta* **8**, 41, 65 [1925]; ferner *A.* **474**, 145 [1929]; *B.* **64**, 398 [1931].

<sup>8)</sup> vergl. H. Staudinger u. H. F. Bondy, *B.* **63**, 734 [1930].

Gesamtmoleküls ausmachen, durch chemische Methoden, wie den Ozon-Abbau, nicht erkannt werden.

Die Bestimmung der Molekülgröße auf chemischem Wege ist nur bei hemi-kolloiden Molekülen, also bei Molekülen von einem Durchschnitts-Polymerisationsgrad von ca. 100 mit Erfolg möglich, falls charakteristische Endgruppen vorliegen, denn dort machen diese Endgruppen einen analytisch nachweisbaren Betrag des Gesamtmoleküls aus. Ein so geringer Durchschnitts-Polymerisationsgrad von ca. 100 kommt aber für den Kautschuk nicht in Betracht, worauf ich schon verschiedene Male hinwies<sup>9)</sup>; Polyprene von diesem Durchschnitts-Polymerisationsgrad haben ganz andere Eigenschaften, sie zeigen hemi-kolloiden Charakter<sup>10)</sup>.

R. Pummerer läßt auch in dieser neuesten Arbeit die zahlreichen Erfahrungen über den Bau der hochmolekularen Kohlenwasserstoffe und speziell des Kautschuks unerörtert, und beschreitet darum Wege zur Ermittlung des Molekulargewichtes, die in diesem Gebiet nicht gangbar sind.

### 219. K. Warnat: Über Yohimbin und Quebrachin<sup>1)</sup>. (Bemerkung zu der Abhandlung von G. Hahn und W. Schuch<sup>2)</sup>: Über die Identität von $\alpha$ -Yohimbin mit Iso-yohimbin.)

[Aus d. Laborat. d. Firma F. Hoffman-La Roche & Co., A.-G., Basel.

(Eingegangen am 2. Februar 1931.)

Hr. G. Hahn geht in seinen Bemerkungen zu meiner Mitteilung: „Über den Schmelzpunkt des reinen Yohimbins“ auf die Hauptsache, nämlich meine Feststellung, daß die Angabe über den Schmelzpunkt des Yohimbins im Deutschen Arzneibuch, VI. Ausgabe, zu Recht besteht, gar nicht ein. Ich habe im Jahre 1926<sup>3)</sup> über zwei Alkaloide, die ich aus Rückständen der Yohimbin-Fabrikation der Firma F. Hoffmann-La Roche & Co. A.-G., Basel, isoliert habe, berichtet. Dem einen habe ich damals den Namen „Iso-yohimbin“ gegeben. Vier Monate später veröffentlichten G. Hahn und W. Brandenburg<sup>4)</sup> eine Arbeit, in der sie ihrer Meinung nach dieselben Alkaloide beschrieben. Für das eine Alkaloid übernahmen sie meine Bezeichnung Iso-yohimbin, das andere, identisch mit meinem Dihydro-yohimbin, nannten sie Allo-yohimbin. Es wäre damals Sache des Hrn. Hahn gewesen, sich Proben der Alkaloide von mir zu beschaffen und ihre Identität zu beweisen, wenn er seinem Alkaloid denselben Namen gibt. Dies wäre um so mehr seine Pflicht gewesen, wenn er, wie er jetzt sagt, meine Angaben über die Alkaloide als ungenügend betrachtet. Daß Hr. Hahn mir jetzt zumutet, ich solle mir Proben von ihm zur Verfügung stellen lassen und die Alkaloide vergleichen, ist bei dieser Sachlage unangebracht. Auf jeden Fall ist mein „Iso-yohimbin“ von 1926 mit dem  $\alpha$ -Yohimbin identisch.

<sup>9)</sup> vergl. z. B. B. 59, 3036 [1926]; ferner von neueren Arbeiten A. 468, 1 [1929]; B. 63, 734, 921, 2888 [1930]; Helv. chim. Acta 13, 1324, 1361 [1930].

<sup>10)</sup> vergl. H. Staudinger u. H. F. Bondy, A. 468, 1 [1929].

<sup>1)</sup> Auf Wunsch der Redaktion stark abgeändert und gekürzt.

<sup>2)</sup> B. 63, 2961 [1930].      <sup>3)</sup> K. Warnat, B. 59, 2388 [1926].

<sup>4)</sup> G. Hahn u. W. Brandenburg, B. 60, 669 [1927].