

## 72. H. Staudinger und W. Kern: Über hochpolymere Verbindungen, 76. Mittel.<sup>1)</sup>: Viscositäts-Messungen an Lösungen von Fadenmolekülen mit verzweigten Ketten.

[Aus d. Chem. Universitäts-Laborat., Freiburg i. Breisg.]

(Eingegangen am 16. Januar 1933.)

In einer früheren Mitteilung<sup>2)</sup> wurde ausgeführt, daß die Viscosität von Lösungen von Paraffinen und Paraffin-Derivaten, deren Moleküle fadenförmige Gestalt haben, sich in einfacher Weise berechnen läßt. Es ist die spezifische Viscosität  $\eta_{sp}$  von Kohlenwasserstoffen in 1-grundmolarer, also 1,4-proz. Lösung:

$$\eta_{sp}(1.4\%) = n \cdot y \dots\dots\dots (1)$$

und von Estern und Ketonen:

$$\eta_{sp}(1.4\%) = n \cdot y + x \dots\dots\dots (2)$$

wobei  $y$  der Viscositäts-Betrag für das einzelne Ketten-Kohlenstoffatom bzw. eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe,  $x$  derjenige für das Ketten-Sauerstoffatom ist;  $n$  bedeutet die Anzahl der Ketten-Kohlenstoffatome im Molekül. Neue Untersuchungen ergaben, daß der Viscositäts-Betrag für ein Ketten-Sauerstoffatom annähernd der gleiche ist wie der für eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe. Deshalb ist es nicht notwendig, die Berechnung der spezif. Viscosität z. B. von Estern nach Gleichung (2) vorzunehmen; man kann die Gleichung (1) benutzen. Dabei wird unter  $n$  die Zahl aller Ketten-Atome einschließlich der Ketten-Sauerstoffatome verstanden. Der Wert für  $y$ , also der Viscositäts-Betrag für ein Ketten-Atom, sei es C oder O, wurde in Tetrachlorkohlenstoff<sup>3)</sup> zu  $1.5 \times 10^{-3}$  und in Benzol und Dioxan zu  $1.3 \times 10^{-3}$  gefunden, wobei Abweichungen bis zu 10% noch möglich sind.

Nach dem Viscositäts-Gesetz<sup>4)</sup> für Lösungen von Fadenmolekülen haben gleichkonzentrierte Lösungen von Molekülen gleicher Länge die gleiche spezif. Viscosität, unabhängig von der Zahl der Moleküle, die in Lösung sind. Es ist demnach für den Viscositäts-Wert gleichgültig, ob bei gleicher Konzentration viele Moleküle mit kleinem oder wenige Moleküle mit großem Durchmesser, aber stets gleicher Länge, vorhanden sind. Wenn aber in gleichprozentigen Lösungen die Zahl der Moleküle sich dadurch verringert, daß längere Moleküle gelöst werden, so nimmt die spezif. Viscosität der Lösung proportional der Länge der Moleküle zu. Wenn dagegen die

<sup>1)</sup> 75. Mittel.: B. 66, 76 [1933].

<sup>2)</sup> H. Staudinger, B. 65, 267 [1932]; H. Staudinger u. E. Ochiai, Ztschr. physikal. Chem. (A) 158, 35 [1931]; H. Staudinger u. R. Nodzu, B. 63, 721 [1930]; H. Staudinger: Die hochmolekularen organischen Verbindungen — Kautschuk und Cellulose — (Verlag Springer, Berlin 1932), S. 60. (Im folgenden als „Buch“ zitiert.)

<sup>3)</sup> Aus den in der ersten Arbeit, vergl. H. Staudinger u. R. Nodzu, B. 63, 721 [1930], angegebenen Messungen berechnet sich der Wert  $y$  zu  $1.55 \times 10^{-3}$ . Nach H. Staudinger u. E. Ochiai, Ztschr. physikal. Chem. (A) 158, 35 [1931], ist der Wert  $y = 1.6 \times 10^{-3}$ . Dieser Wert verringert sich etwas, da wir bei neuen Messungen das spez. Gewicht der Lösung in Rechnung gesetzt haben, während wir bei den früheren Berechnungen den geringen Unterschied im spezifischen Gewicht der Lösung und des Lösungsmittels vernachlässigt haben. Bei Viscositäts-Messungen an sehr verdünnten Lösungen hochpolymerer Stoffe kann auch so verfahren werden, nicht aber bei Messungen an relativ konzentrierten Lösungen niedermolekularer Verbindungen.

<sup>4)</sup> H. Staudinger, B. 65, 267 [1932] und im Buch, S. 69.



sind die beiden Molekül-Formen für den Dicetyl-essigsäure-methylester und für das 18-Phenyl-pentatriacontan angegeben.

Berechnet man die Viscosität dieser Verbindungen mit verzweigten Ketten für die Formel I mit der größeren Kettengliederzahl  $n_1$  und für die Formel II mit der kleineren Kettengliederzahl  $n_2$  und vergleicht sie mit den experimentell gefundenen Werten, so stimmt nach den Messungen, die in Tabelle I wiedergegeben sind, die gefundene spezif. Viscosität mit der für Formel I berechneten überein.

Tabelle I: Viscositäts-Messungen an 2-grundmolaren (2,8-proz.) Lösungen in  $\text{CCl}_4$  ( $\gamma = 1,5 \times 10^{-3}$ ), Benzol (B), Dioxan (D), und Essigsäure-äthylester<sup>7)</sup> (E) ( $\gamma = 1,3 \times 10^{-3}$ ), bei 20°.

Substanz	Lösungsmittel	$\eta_r$	$\eta_{sp}$ (1,4 %) gefunden	Zahl der Ketten-Atome $n_1$ (Formel I)	$\eta_{sp}$ (1,4 %) = $n_1 \cdot \gamma$	Zahl der Ketten-Atome $n_2$ (Formel II)	$\eta_{sp}$ (1,4 %) = $n_2 \cdot \gamma$
Pentatriacontan . . . . .	$\text{CCl}_4$	1.054 <sup>8)</sup>	0.054	35	0.053		
18-Äthyl-pentatriacontan . . . . .	$\text{CCl}_4$	1.100	0.050	35	0.053	20	0.030
18-Phenyl-pentatriacontan <sup>9)</sup> . . . . .	$\text{CCl}_4$	1.117	0.059	35	0.053	22	0.039 <sup>9a)</sup>
Dicetyl-malonsäure-dimethylester <sup>9)</sup> . . . . .	$\text{CCl}_4$	1.110	0.055	33	0.050	20	0.030
Dicetyl-malonsäure-diäthylester <sup>9)</sup> . . . . .	$\text{CCl}_4$	1.105	0.053	33	0.050	21	0.032
Dicetyl-essigsäure-methylester <sup>9)</sup> . . . . .	$\text{CCl}_4$	1.107	0.054	33	0.050	20	0.030
18-Äthyl-pentatriacontan . . . . .	B	1.087	0.044	35	0.045	20	0.026
Dicetyl-malonsäure-dimethylester <sup>9)</sup> . . . . .	B	1.094	0.047	33	0.043	20	0.026
Dicetyl-essigsäure-methylester <sup>9)</sup> . . . . .	B	1.092	0.046	33	0.043	20	0.026
18-Äthyl-pentatriacontanol-(18) . . . . .	D	1.094	0.047	35	0.045	20	0.026
18-Phenyl-pentatriacontanol-(18) <sup>9)</sup> . . . . .	D	1.102	0.051	35	0.045	22	0.035 <sup>9a)</sup>
Dicetyl-malonsäure-dimethylester . . . . .	D	1.088	0.044	33	0.043	20	0.026
18-Äthyl-pentatriacontan . . . . .	E	1.098	0.049	35	0.045	20	0.026

<sup>7)</sup> Der  $\gamma$ -Wert in Essigester als Lösungsmittel ist noch nicht genau bekannt.

<sup>8)</sup> Messung in 1,4-proz. Lösung bei 25°.

<sup>9)</sup> Die geringe viscositäts-erhöhende Wirkung der Seitenketten im Phenyl-pentatriacontan, in den Dicetyl-malonsäure- und Dicetyl-essigsäure-estern läßt sich auf Grund des bisherigen Materials nicht beurteilen.

<sup>9a)</sup> Für die Phenylgruppe als Kettenglied ist ein Viscositäts-Betrag von 0.006 dazu zu addieren, vergl. Buch, S. 63.

Die Viscositäts-Messungen beweisen also, daß auch Moleküle mit verzweigter Kette in Lösung die Tendenz haben, eine möglichst langgestreckte Form anzunehmen. Die Viscosität verdünnter Lösungen ist weiter bei gleicher Kettenlänge unabhängig vom Bau der Moleküle, wie der Vergleich vom Dicytyl-malonester mit dem Dicytyl-essigester zeigt. So geben die Messungen eine Bestätigung für die Gültigkeit des anfangs angeführten Viscositäts-Gesetzes, nach dem die spezif. Viscosität von Lösungen bei gleicher Konzentration und gleicher Länge der gelösten Moleküle unabhängig von der Zahl derselben die gleiche ist.

An diesen Stoffen, die aus Molekülen mit verzweigten Ketten bestehen, werden Untersuchungen ausgeführt, die entscheiden sollen, ob auch im Krystall die Moleküle in der langgestreckten Form vorliegen; denn dadurch würde auch bei diesen Stoffen der frühere Befund bestätigt werden, daß die Form der Moleküle im festen Zustand und in Lösung annähernd dieselbe ist<sup>10)</sup>. Es eröffnet sich hier ein neues Gebiet der Stereochemie. Es ist bei Fadenmolekülen mit Seitenketten nicht nur die Konstitutionsformel von Bedeutung, sondern auch die Gestalt der Moleküle ist wesentlich, denn von ihr hängen die physikalischen Eigenschaften des Stoffes ab, wie z. B. die Viscosität der Lösung. Es wäre interessant, wenn weitere Untersuchungen ergeben würden, daß ein Molekül z. B. in den beiden isomeren Formen, die durch Formel I und II angegeben sind, auftreten könnte<sup>11)</sup>.

Die Viscositäts-Messungen wurden außer in verschiedenen Lösungsmitteln auch bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt. Bei 60° ist die spezif. Viscosität kleiner als bei 20°, und zwar nimmt sie in allen Fällen um etwa 10—15 % ab<sup>12)</sup>. Diese Viscositäts-Änderungen hängen damit zusammen, daß bei höherer Temperatur die Moleküle einen größeren Abstand haben, also beweglicher werden<sup>13)</sup>. Es wird ja auch die absolute Viscosität der Lösungsmittel kleiner. So nimmt die absolute Viscosität von Tetrachlorkohlenstoff und Benzol bei Temperatur-Erhöhung von 20° auf 60° im Verhältnis 100:60 ab.

Die Tatsache, daß Stoffe mit verschieden gebauten, aber gleich langen Molekülen in gleichkonzentrierter Lösung die gleiche spezif. Viscosität haben, ist besonders auffallend, wenn man andere physikalische Eigenschaften dieser Verbindungen vergleicht. So weist die absolute Viscosität der oben untersuchten Paraffin-Derivate große Unterschiede auf; sehr verschieden sind

---

<sup>10)</sup> vergl. Buch, S. 79. Die Mäander-Form der Poly-äthylenoxyd-Kette, die sich aus Viscositäts-Messungen ergeben hatte, wurde von E. Sauter auch röntgenographisch nachgewiesen, vergl. Buch, S. 293. Dadurch werden die Bemerkungen von W. Carothers, Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 4469 [1932], hinfällig.

<sup>11)</sup> In der Arbeit von H. Staudinger u. E. Ochiai, Ztschr. physikal. Chem. (A) **158**, 35 [1931], wurde angenommen, daß die Moleküle des Dioctyl-essigesters die langgestreckte Form haben, entsprechend Formel I, während das Pyridinsalz der Dioctyl-essigsäure wahrscheinlich entsprechend Formel II gebaut ist.

<sup>12)</sup> In der früheren Arbeit, vergl. H. Staudinger u. E. Ochiai, wurde angegeben, daß die Viscosität des Pentatriacontans bei verschiedenen Temperaturen ungefähr dieselbe ist. Tatsächlich verhält sich aber das Pentatriacontan wie andere Kohlenwasserstoffe. Diese Temperatur-Abhängigkeit zeigen alle Stoffe, z. B. auch die Acetyl-cellulose, vergl. B. **66**, 76 [1933].

<sup>13)</sup> vergl. Buch, S. 59.

Tabelle 2: Viscositäts-Messungen bei verschiedenen Temperaturen in CCl<sub>4</sub>, Benzol (B), Dioxan (D) und Essigsäure-äthylester (E).

	Lösungs- mittel	Kon- zen- tration in Gd.- Mol.	$\eta_{sp}$ (1.1%) gefunden			$\eta_{sp}$ (1.1%) prozentuale Abnahme		
			20°	40°	60° <sup>14)</sup>	20°	40°	60°
Pentatriacontan . . . . .	CCl <sub>4</sub>	1	0.054*	0.050	0.047	100	93	87
18-Äthyl-pentatriacontan . . . . .	CCl <sub>4</sub>	1	0.050	0.048	0.044	100	96	88
18-Äthyl-pentatriacontan . . . . .	CCl <sub>4</sub>	2	0.050	0.047	0.043	100	94	86
18-Äthyl-pentatriacontan . . . . .	CCl <sub>4</sub>	3	0.053	0.048	0.045	100	91	85
18-Phenyl-pentatriacontan . . . . .	CCl <sub>4</sub>	2	0.059	0.054	0.050	100	92	85
Dicetyl-malonsäure-dimethyl- ester . . . . .	CCl <sub>4</sub>	2	0.055	0.051	0.049	100	93	89
Dicetyl-essigsäure-methylester	CCl <sub>4</sub>	2	0.054	0.050	0.046	100	93	85
18-Äthyl-pentatriacontan . . . . .	B	2	0.044	0.042	0.041	100	95	93
Dicetyl-malonsäure-dimethyl- ester . . . . .	B	2	0.047	0.044	0.042	100	94	89
Dicetyl-essigsäure-methyl- ester . . . . .	B	2	0.046	0.044	0.042	100	96	91
18-Äthyl-pentatriacontan- ol-(18) . . . . .	D	2	0.047	0.044	0.040	100	94	85
18-Phenyl-pentatriacontan- ol-(18) . . . . .	D	2	0.051	0.047	0.043	100	92	84
Dicetyl-malonsäure-dimethyl- ester . . . . .	D	2	0.044	0.041	0.036	100	93	82
18-Äthyl-pentatriacontan . . . . .	E	2	0.049	0.047	0.043	100	96	83

\* Messung bei 25°.

weiter Schmelzpunkt und Löslichkeit, und zwar ist bei den Verbindungen mit verzweigter Kette der Schmelzpunkt tiefer, die Löslichkeit größer als bei den entsprechenden normalen Paraffin-Kohlenwasserstoffen.

Tabelle 3.

Substanz	Schmelzpunkt	Löslichkeit in Benzol
Pentatriacontan . . . . .	75°	schwer löslich
18-Äthyl-pentatriacontan . . . . .	27—28°	sehr leicht löslich
18-Phenyl-pentatriacontan . . . . .	50—51°	leicht löslich

Dieser Einfluß der Gestalt der Moleküle auf Schmelzpunkt und Löslichkeit ist schon mehrfach beobachtet<sup>15)</sup>.

### Beschreibung der Versuche.

18-Äthyl-pentatriacontanol-(18) aus Stearon durch Grignardierung mit einem großen Überschuß an Äthyl-magnesiumjodid. Destillation im Hochvakuum. Extraktion mit tiefsiedendem Petroläther und Umkrystallisation aus Äthanol. Schmp. 38—41°.

C<sub>37</sub>H<sub>76</sub>O. Ber. C 82.7, H 14.3. Gef. C 83.5, H 14.4.

<sup>14)</sup> Beim Abkühlen auf 20° steigt die Viscosität in allen Fällen auf den ursprünglichen Betrag.

<sup>15)</sup> vergl. den Unterschied zwischen normalen und methyl-substituierten Paraffinen, H. Staudinger u. E. O. Leupold, Helv. chim. Acta 15, 221 [1932].

18-Äthyl-pentatriacontan aus dem tertiären Carbinol durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor. Destillation bei 0.5 mm Druck und 260—265°. Wird bei Zimmer-Temperatur gerade fest. Schnp. 20—21°; nach längerem Stehen im festen Zustand: 27—28°; bei sofortiger Wiederholung: 20—21°.

$C_{37}H_{76}$ . Ber. C 85.3, H 14.7. Gef. C 85.4, H 14.5.

18-Phenyl-pentatriacontanol-(18) aus Stearon durch Grignardierung mit einem großen Überschuß an Phenyl-magnesiumbromid. Destillation im Hochvakuum. Umkrystallisation aus Äthanol. Schmp. 50—51°.

$C_{41}H_{76}O$ . Ber. C 84.1, H 13.1. Gef. C 84.7, H 13.2.

18-Phenyl-pentatriacontan aus dem tertiären Carbinol durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor. Umkrystallisation aus Aceton. Schmp. 61—62°.

$C_{41}H_{76}$ . Ber. C 86.5, H 13.5. Gef. C 86.6, H 13.6.

Der Dicetyl-malonsäure-dimethylester wurde nach der Malonester-Synthese aus Malonsäure-dimethylester mit Natrium und Cetyl-bromid gewonnen, letzteres aus einem besonders gereinigten Cetylalkohol hergestellt. Umkrystallisation aus Methylalkohol. Schmp. 30—34°.

$C_{37}H_{72}O_4$ . Ber. C 76.5, H 12.5. Gef. C 76.5, H 12.6.

Der Dicetyl-malonsäure-diäthylester<sup>16)</sup> wurde in entsprechender Weise gewonnen. Schmp. 39—42°.

$C_{39}H_{76}O_4$ . Ber. C 76.9, H 12.6. Gef. C 77.4, H 12.6.

Der Dicetyl-essigsäure-methylester wurde aus der Dicetyl-malonsäure durch  $CO_2$ -Abspaltung und Veresterung mit Methylalkohol hergestellt. Destillation im Hochvakuum. Umkrystallisation aus Aceton. Schmp. 47—49°.

$C_{35}H_{70}O_2$ . Ber. C 80.4, H 13.5. Gef. C 80.5, H 13.6.

### 73. Burckhardt Helferich und Ernst Schmitz-Hillebrecht: Eine neue Methode zur Synthese von Glykosiden der Phenole<sup>1)</sup>.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Leipzig.  
(Eingegangen am 26. Januar 1933.)]

In den Acetaten der reduzierenden Zucker ist das am reduzierenden Kohlenstoffatom haftende Acetyl besonders reaktionsfähig. Dies ist z. B. erkennbar bei der in verschiedener Form ausführbaren Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren, die zur Entstehung der Aceto-halogenzucker führt, den bisher wichtigsten Ausgangsmaterialien für die Darstellung von Glykosiden überhaupt, auch von solchen der Phenole<sup>2)</sup>.

<sup>16)</sup> M. Guthzeit, A. **206**, 362 [1881].

<sup>1)</sup> Dissertat. E. Schmitz-Hillebrecht, Leipzig 1933.

<sup>2)</sup> Michael, B. **12**, 2260 [1879]; Amer. chem. Journ. **1**, 367 [1879], **5**, 171 [1883]. — Königs u. Knorr, B. **34**, 964 [1901]. — E. Fischer u. Armstrong, B. **34**, 2885 [1901], **49**, 2813 [1916]. — Helferich u. Mitarbeiter, A. **447**, 27 [1926]. — Hickinbottom, Journ. chem. Soc. London **1928**, 3140. — Robertson, Journ. chem. Soc. London **1930**, 2729 u. vorhergehende Veröffentlichungen. — Zemplén, B. **63**, 368 [1930].