

374. H. Staudinger und W. Kern: Über hochpolymere Verbindungen, 84. Mitteil.¹⁾: Über die Konstitution der Poly-oxymethylene.

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

(Eingegangen am 6. November 1933.)

In der kürzlich erschienenen Arbeit von Fr. Walker²⁾ über die Eigenschaften des wasser-freien Formaldehyds und seiner Polymerisationsprodukte werden einige unserer früheren Versuche wiederholt³⁾. Die theoretische Deutung der Ergebnisse weicht aber von der unsrigen ab. Wir sehen uns deshalb genötigt, mit einigen Worten nochmals auf den Konstitutions-Beweis der Poly-oxymethylene hinzuweisen, um nicht den Eindruck aufkommen zu lassen, als ob wir den Ansichten von Fr. Walker zustimmten; denn die Frage nach der Konstitution der Poly-oxymethylene ist sehr wichtig, weil an diesem einfachen Beispiel zum erstenmal⁴⁾ der Aufbau einer hochpolymeren Substanz in allen Einzelheiten geklärt werden konnte⁵⁾.

Nach Fr. Walker sind die polymeren Formaldehyde in zwei Gruppen einzuteilen, die der Autor wie folgt unterscheidet: Die erste Gruppe sind die Para-formaldehyde, die zwischen 120⁰ und 130⁰ oder tiefer schmelzen und eine große Lösungs-Geschwindigkeit in Wasser zeigen. Diese Produkte werden als Poly-oxymethylen-Dihydrate aufgefaßt. Von diesen scharf unterschieden sind die bei 170–175⁰ schmelzenden Poly-oxymethylene, die sich langsam in Wasser lösen. Sie entstehen nach Auerbach und Barschall⁶⁾ durch Polymerisation von wäßrigen Formaldehyd-Lösungen mit Schwefelsäure oder nach C. Mannich⁷⁾ mit Basen oder endlich durch Polymerisation von wasser-freiem Formaldehyd; diese sind nach dem Autor hochmolekulare cyclische Produkte.

Es wurde von dem einen von uns schon früher in Betracht gezogen⁸⁾, daß die Hochmolekularen aus sehr vielgliedrigen Ringen aufgebaut sein könnten; doch hat sich diese Annahme nicht bestätigt⁹⁾ und trifft auch für die Poly-oxymethylene¹⁰⁾ nicht zu. Die α -Poly-oxymethylene,

¹⁾ 83. Mitteil.: R. Signer u. H. Groß, Ztschr. physikal. Chem. (A) **165**, 161 [1933].

²⁾ Frederic Walker, Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 2821 [1933]; C. **1933**, II 1333.

³⁾ vergl. H. Staudinger u. W. Kern im Buch von Staudinger: Die hochmolekularen organischen Verbindungen — Kautschuk und Cellulose (Verlag Springer, Berlin 1932), S. 224–287; im folgenden als „Buch“ zitiert; H. Staudinger u. Mitarbeiter, A. **474**, 145 [1929]; W. Kern, Kolloid-Ztschr. **61**, 308 [1932].

⁴⁾ H. Staudinger u. M. Lüthy, Helv. chim. Acta **8**, 41 [1925]. Eine Zusammenstellung der Poly-oxymethylen-Arbeiten von H. Staudinger u. Mitarbeitern findet sich im Buch S. 225.

⁵⁾ Die grundlegende Bedeutung der Poly-oxymethylen-Arbeiten wird heute noch vielfach übersehen; vergl. z. B. den Streit über die Ketten-Struktur der Cellulose. Die Autoren, die für die Ketten-Struktur der Cellulose eintreten, stützen sich indirekt auf die sicheren Beweise, die für die Konstitution der Poly-oxymethylene vorliegen.

⁶⁾ Auerbach u. Barschall, Arb. Kaiserl. Gesundheits-Amt **27**, 183 [1907]; C. **1907**, II 1734; vergl. H. Staudinger u. M. Lüthy, Helv. chim. Acta **8**, 62 [1925].

⁷⁾ C. Mannich, B. **52**, 160 [1919]; vergl. H. Staudinger, R. Signer u. O. Schweitzer, B. **64**, 398 [1931].

⁸⁾ B. **59**, 3019 [1926]; Helv. chim. Acta **12**, 944 [1929]; A. **474**, 258 [1929]; vergl. Buch, S. 222, 258.

⁹⁾ H. Staudinger u. W. Heuer, Buch, S. 222/223.

¹⁰⁾ H. Staudinger u. Mitarbeiter, A. **474**, 258 [1929]; H. Staudinger u. W. Kern, Buch, S. 258.

die nach Auerbach und Barschall oder nach Mannich hergestellt sind, sind ebenso wie der Para-formaldehyd, der durch Eindampfen einer Formaldehyd-Lösung gewonnen wird, Poly-oxymethylen-Dihydrate. Der Unterschied im Schmelz- bzw. Zersetzungspunkt und im Verhalten gegenüber Wasser beruht, abgesehen von morphologischen, auf Unterschieden in der Kettenlänge dieser Produkte. Die Para-formaldehyde¹¹⁾ sind relativ niedermolekular und haben einen Polymerisationsgrad von 10–50. Sie zeigen deshalb ziemlich tiefe Schmelzpunkte und werden von Wasser rasch gelöst. Die bei 160–170° unter Formaldehyd-Abspaltung sich zersetzenden α -Poly-oxymethylene sind dagegen Poly-oxymethylen-Dihydrate vom Polymerisationsgrad etwa 100¹¹⁾. Infolge des hohen Molekulargewichtes werden diese Produkte von Wasser nur langsam angegriffen; beim Kochen mit Wasser erfolgt allmählich Lösung unter Aufspaltung in niedermolekulare Produkte. Es sind alle Zwischenglieder zwischen den hoch- und niedermolekularen Poly-oxymethylen-Dihydraten herstellbar, also Produkte vom Schmp. 130°, 140°, 150° je nach Variation der Versuchsbedingungen¹¹⁾. Dies wird von Fr. Walker übersehen. Der Übergang von niedrigschmelzenden Poly-oxymethylen-Dihydraten in hochschmelzende Poly-oxymethylene erfolgt, wie Fr. Walker angibt, beim Stehen oder beim Erhitzen und ist von uns eingehend untersucht¹²⁾.

Die Konstitutions-Aufklärung des α -Poly-oxymethylens, also die Bestimmung der Molekülgröße, läßt sich nicht direkt durchführen. Es gelingt nicht, das Molekulargewicht nach der kryoskopischen Methode zu bestimmen, und auch die Endgruppen-Bestimmung ist hier sehr ungenau¹³⁾. Es existieren aber — und darauf geht der Autor überhaupt nicht ein — neben der polymerhomologen Reihe der Poly-oxymethylen-Dihydrate auch die der Poly-oxymethylen-Diacetate¹⁴⁾ und der Poly-oxymethylen-Dimethyläther¹⁵⁾, bei denen ebenfalls Produkte von niederem Polymerisationsgrad bis zu einem solchen von 100 bekannt sind. Bei den Poly-oxymethylen-Dimethyläthern vom Polymerisationsgrad 100 wurde das Molekulargewicht auf zweierlei Art ermittelt: einmal nach der kryoskopischen Methode, sodann auf chemischem Wege durch die Endgruppen-Bestimmung, nämlich durch die Bestimmung des Formaldehyd- und des Methoxygehaltes¹⁶⁾. Beide Resultate stimmten überein. Die Poly-oxymethylen-Dimethyläther sind also Verbindungen, deren Konstitution ebenso einwandfrei wie die von niedermolekularen Stoffen, z. B. den Paraffinen, aufgeklärt ist.

In allen drei Reihen der Poly-oxymethylene (Dihydrate, Diacetate und Dimethyläther) ändern sich die physikalischen Eigenschaften mit steigender Kettenlänge in ähnlicher Weise. Schon daraus kann man auf den hohen Polymerisationsgrad des α -Poly-oxymethylens schließen¹⁷⁾. Weiter sind die Bildungs-Bedingungen des α -Poly-oxymethylens (Poly-oxymethylen-Dihydrate) und des γ -Poly-oxymethylens (unreine Poly-oxymethylen-Dimethyläther)¹⁸⁾ ganz ähnlich. Daraus ergeben sich weitere Rückschlüsse auf die Konstitution des α -Poly-oxymethylens.

¹¹⁾ Buch, S. 250, 279.

¹²⁾ A. **474**, 238 [1929]; Buch, S. 251, 278.

¹³⁾ Buch, S. 228.

¹⁴⁾ A. **474**, 172 [1929]; Buch, S. 233.

¹⁵⁾ A. **474**, 205 [1929]; Buch, S. 230.

¹⁶⁾ A. **474**, 208 [1929]; Buch, S. 232.

¹⁷⁾ A. **474**, 244 [1929]; Buch, S. 251.

¹⁸⁾ Buch, S. 243.

Die Reihen der Poly-oxymethylen-Dihydrate und die der Poly-oxymethylen-Dimethyläther zeigen aber einen tiefgreifenden Unterschied, nämlich im Verhalten gegen Alkalien¹⁹⁾. Beim Kochen mit verd. Natronlauge werden nur die Poly-oxymethylen-Dihydrate unter Abbau gelöst, nicht dagegen die Poly-oxymethylen-Dimethyläther. Dies zeigt, daß die Äther-Bindungen in der Poly-oxymethylen-Kette durch verd. Natronlauge nicht gesprengt werden können; also muß der Angriff der Natronlauge beim Abbau der Poly-oxymethylen-Dihydrate von den endständigen Hydroxylgruppen aus erfolgen. Danach können cyclische Poly-oxymethylene, also Verbindungen ohne endständige OH-Gruppe, von heißer verd. Natronlauge nicht gelöst werden. Die Löslichkeit des α -Poly-oxymethylens in Alkalien beweist also, abgesehen von den übrigen Argumenten, daß hier Dihydrate vorliegen, und daß die Annahmen von Fr. Walker unrichtig sind.

Ganz andere Polymere entstehen bei der Polymerisation des flüssigen Formaldehyds²⁰⁾. Es bilden sich zähe, glasartige Produkte, die beim Erwärmen plastisch werden, oder auch Polymerisate in Form von Filmen, die ähnlich aussehen wie Acetyl-cellulose-Filme, aber leichter zerreißbar sind. Diese Produkte fassen wir als sehr hochmolekulare Poly-oxymethylene vom Polymerisationsgrad etwa 1000 auf und bezeichnen sie als Eu-poly-oxymethylene²¹⁾, gerade so wie das sehr hochmolekulare Poly-styrol als Eu-poly-styrol²²⁾ bezeichnet wird. Das Molekulargewicht dieser Polymeren läßt sich zwar experimentell nicht bestimmen; aber wenn man die Bildungsweise und die Eigenschaften der Eu-poly-oxymethylene mit denen der Eu-poly-styrole vergleicht, deren Molekulargewicht auf Grund des Viscositäts-Gesetzes durch Viscositäts-Messungen bestimmt werden kann²³⁾, dann kommt man zu dem Ergebnis, daß dieses glasige, beim Erwärmen plastisch-elastische Produkt ein sehr hohes Molekulargewicht besitzen muß. Die hemikolloiden Poly-oxymethylene wie Poly-styrole vom Polymerisationsgrad 100 sind nämlich pulverig und beim Erwärmen nicht elastisch²⁴⁾. Sie werden erhalten durch Kondensation bzw. durch Polymerisation der Monomeren mit Katalysatoren. Bei der Polymerisation von reinem, flüssigem Formaldehyd wie von reinem Styrol ohne Katalysatoren entstehen dagegen die zähen, harten, glasartigen Produkte, die beim Erwärmen elastisch werden. Da die Poly-styrol-Gläser²⁵⁾ einen Polymerisationsgrad von mindestens 1000 haben, und da in der Reihe der Polyprene²⁶⁾, der Poly-isopropenyl-methylketone²⁷⁾, der Poly-vinylacetate²⁸⁾ die zähen elastischen Stoffe einen sehr hohen Polymerisationsgrad aufweisen, schließen wir auch beim glasigen Poly-oxymethylen auf eine gleichartige Konstitution.

Diese hochmolekularen Produkte entstehen, wie früher ausgeführt²⁹⁾, durch eine Ketten-Reaktion dadurch, daß ein aktiviertes Molekül andere

¹⁹⁾ Buch, S. 243.

²⁰⁾ Buch, S. 257. ²¹⁾ Buch, S. 258. ²²⁾ Kolloid-Ztschr. **53**, 26 [1930].

²³⁾ Buch, S. 209.

²⁴⁾ H. Staudinger u. H. Machemer, B. **62**, 2922 [1929]; Buch, S. 123.

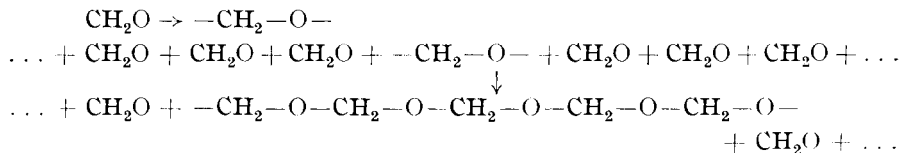
²⁵⁾ Buch, S. 209. ²⁶⁾ Buch, S. 122, 261.

²⁷⁾ Unveröffentlichte Versuche des Freiburger Instituts.

²⁸⁾ H. Staudinger u. A. Schwalbach, A. **488**, 38 [1931].

²⁹⁾ Buch, S. 149, 223, 255.

Moleküle anlagert und so ein Faden-Molekül mit angeregter Endgruppe entsteht, wie folgende Formeln veranschaulichen:



Der Abbruch der Ketten-Reaktion erfolgt durch eine Sekundärreaktion. Es ist wahrscheinlich, daß bei der Polymerisation des flüssigen Formaldehyds diese Sekundärreaktion auf einer Anlagerung von Wasser beruht; die Eu-poly-oxymethylene sind also sehr hochmolekulare Poly-oxymethylen-Dihydrate. Deshalb werden sie, wenn auch langsam, durch Natronlauge zersetzt. Daß die Zersetzung hier langsam verläuft, ist verständlich; denn die Zahl der Hydroxylgruppen in den langen Ketten ist außerordentlich gering. Zudem ist die Zersetzung mit verd. Natronlauge eine topochemische Reaktion; das feinpulverige α -Poly-oxymethylen wird rascher angegriffen als die kompakten Polymerisate aus flüssigem Formaldehyd.

Nimmt man die Polymerisation von wasser-freiem Formaldehyd in Äther oder anderen indifferenten Lösungsmitteln vor, so erhält man, wie wir früher angeben haben³⁰⁾, und wie Fr. Walker bestätigt, Produkte, die in ihrem äußeren Aussehen den α -Poly-oxymethylenen gleichen. Diese Produkte nehmen eine Mittelstellung zwischen den Hemi-kolloiden und den Eu-kolloiden ein. Auch beim Styrol wurde beobachtet, daß bei der Polymerisation in Lösung weniger hochmolekulare Produkte entstehen als im reinen Zustand³¹⁾. Die Ketten-Reaktion wird früher abgebrochen, wenn ein Lösungsmittel vorhanden ist. Die Poly-oxymethylene von mittlerem Polymerisationsgrad zwischen 200 und 500 unterscheiden sich aber von den α -Poly-oxymethylenen durch einen höheren Zers.-Pkt., der bei etwa 180° liegt, während α -Poly-oxymethylene sich bei 160—165° zersetzen, vor allem aber dadurch, daß diese Produkte beim Erhitzen auf 175° zu einer viscosen Masse zusammenschmelzen.

Das unterschiedliche physikalische Verhalten der verschiedenen Poly-oxymethylen-Dihydrate wird also sehr einfach dadurch erklärt, daß diese Produkte Unterschiede in der Kettenlänge der Moleküle aufweisen. Es existiert eine polymer-homologe Reihe der Poly-oxymethylen-Dihydrate, in der sich die physikalischen Eigenschaften der festen Stoffe mit steigendem Polymerisationsgrad in ganz ähnlicher Weise ändern wie die der verschiedenen Poly-styrole.

³⁰⁾ Buch, S. 285.

³¹⁾ B. 62, 2920 [1929]; Buch, S. 159.