

Der so erhaltene Farbstoff (48 mg) bestand aus orangefarbenen, vielfach büschelig vereinigten Nadeln, die unter gekreuzten Nicols gerade Auslöschung zeigten. Schmp. 276° (Berl-Block, unt. Zers., nach vorangehender Dunkel-färbung).

Zur Analyse wurde bei 100° über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> im Hochvakuum getrocknet. 2.888 mg Sbst.: 5.73 mg CO<sub>2</sub>, 1.43 mg H<sub>2</sub>O. — 2.283 mg Sbst.: 0.290 ccm N (25°, 756 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 54.23, H 5.36, N 14.89.

Gef. „ 54.20, „ 5.54, „ 14.47.

In wäßriger Lösung war wie bei Lacto-flavin aus Milch kein Drehungsvermögen zu erkennen ( $c = 0.088\%$ ,  $l = 1$  dm,  $\alpha_D^{20} = -0.01^\circ$ ). In  $n/20$ -Natronlauge fanden wir:

$$[\alpha]_D^{20} = (-0.155^\circ \times 100) : (0.132 \times 1) = -118^\circ \pm 10^\circ.$$

Lacto-flavin aus Milch zeigte unter gleichen Bedingungen:

$$[\alpha]_D^{20} = (-0.13^\circ \times 100) : (0.103 \times 1) = -126^\circ \pm 10^\circ.$$

Die licht-elektrische Photometrie ( $c = 0.088\%$ , Wasser) ergab im Verlauf der Absorptionskurve und in der Lage der Maxima vollkommene Übereinstimmung mit Lacto-flavin<sup>14)</sup>. Der Misch-Schmelzpunkt mit Lacto-flavin aus Milch vom Schmp. 276° lag bei genau gleicher Temperatur.

Der I.-G. Farbenindustrie A.-G., Werk Elberfeld, sprechen wir für die freundliche Unterstützung der vorliegenden Arbeit unseren besten Dank aus.

### 347. H. Staudinger und B. Ritzenthaler: Über hochpolymere Verbindungen, 102. Mitteil.<sup>1)</sup>: Über Poly-isopropenyl-methyl-keton<sup>2)</sup>.

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

(Eingegangen am 25. September 1934.)

Zur Aufklärung der Konstitution von hochmolekularen kolloid-löslichen Substanzen, wie Kautschuk, wurde als Modell vor allem das Poly-styrol<sup>3)</sup> untersucht. Dort konnte durch Herstellung einer polymer-homologen Reihe der Zusammenhang zwischen Molekülgröße und „hochmolekularen Eigenschaften“, z. B. Kolloidlöslichkeit, ermittelt werden. Durch solche Untersuchungen wurde der Beweis geliefert, daß die Kolloidteilchen des Eu-poly-styrols in Lösungen nicht micellar, sondern makro-molekular gelöst sind. Ein direkter Beweis für die makro-molekulare Struktur im Sinne der klassischen organischen Chemie konnte dort nicht erbracht werden; denn es gelang nicht, das eu-kolloide Poly-styrol in polymer-analoga<sup>4)</sup> Produkte überzuführen, wie dies beim Kautschuk<sup>5)</sup> und der Cellulose<sup>6)</sup> der Fall ist.

<sup>14)</sup> vergl. die Abbild. B. 66, 1034 [1933].

<sup>1)</sup> 101. Mitteil. erscheint gleichzeitig in der Ztschr. für physikal. Chem., 100. Mitteil. in Naturwiss.; 99. Mitteil.: B. 67, 1242 [1934].

<sup>2)</sup> Vorstehende Arbeit wurde vor 3 Jahren experimentell abgeschlossen.

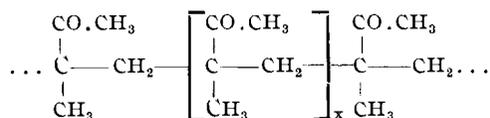
<sup>3)</sup> vergl. die Mitteilungen über das Poly-styrol im Buch von H. Staudinger: Die hochmolekularen organischen Verbindungen — Kautschuk und Cellulose (VerlagSpringer, Berlin 1932), S. 157 ff; im folgenden als „Buch“ zitiert.

<sup>4)</sup> vergl. H. Staudinger u. H. Scholz, B. 67, 85 [1934].

<sup>5)</sup> vergl. H. Staudinger u. E. O. Leupold, B. 67, 304 [1934].

<sup>6)</sup> vergl. H. Staudinger u. H. Scholz, B. 67, 84 [1934].

Das Isopropenyl-methyl-keton liefert nun sehr leicht hochmolekulare Polymerisationsprodukte von eu-kolloidem Charakter, die, wie nachher gezeigt werden soll, folgendermaßen zu formulieren sind:



Wir hofften nun, daß durch Umsetzungen an der Carbonylgruppe sich so die hochmolekularen Poly-isopropenyl-methyl-ketone leicht in polymer-analoge Produkte überführen lassen könnten, um an einem weiteren einfachen Beispiel die Identität der Makro-moleküle mit den Kolloidteilchen auf chemischem Wege exakt zu beweisen. Leider scheiterten diese Versuche an der Reaktions-Trägheit dieser Verbindungen; so konnte auch hier nur indirekt durch Viscositäts-Untersuchungen der makro-molekulare Bau dieser Polymeren bewiesen werden.

### 1) Polymerisation von Isopropenyl-methyl-keton.

Es ist bekannt, daß das Isopropenyl-methyl-keton, welches durch Wasser-Abspaltung aus Methyl-keto-butanol<sup>7)</sup> hergestellt wird, sehr leicht in ein hochmolekulares Produkt übergeht<sup>8)</sup>. Schon innerhalb von 4—6 Wochen verwandelt sich das flüssige Keton bei Zimmer-Temperatur in eine äußerst zähe und harte, glas-ähnliche Masse, während man beim Styrol auf 60—70° erwärmen muß, um denselben Effekt zu erzielen. Die Polymerisation erfolgt in beiden Fällen derart, daß durch Zusammentritt der Äthylen-Gruppe durch Ketten-Reaktion<sup>9)</sup> ein hochmolekulares Paraffin-Derivat entsteht. Interessant ist, daß das Propenyl-methyl-keton, ebenso wie das Mesityl-oxyl, unter gleichen Bedingungen nicht polymerisiert. Dies steht mit allgemeinen Erfahrungen über Polymerisationen von Äthylen-Derivaten im Einklang. Während bekanntlich einfache Äthylen-Derivate, wie Äthylen, Propylen und Isobutylen, sehr schwer und nur in der Hitze oder bei Gegenwart von starken Katalysatoren, wie Borfluorid<sup>10)</sup>, polymerisieren, erfolgt die Polymerisation von Äthylen-Derivaten mit ungesättigter Seitenkette, also von Verbindungen mit konjugierter Doppelbindung, häufig spontan oder bei schwachem Erwärmen. Hierher gehören Butadien, Acrolein, Acrylsäure, Acrylsäure-ester und Styrol. Bei allen diesen Produkten wird durch Substitution einer Methylgruppe in  $\alpha$ -Stellung die Polymerisation erschwert, während sie bei Substitution in  $\beta$ -Stellung meist erleichtert wird<sup>11)</sup>.

<sup>7)</sup> vergl. Dtsch. Reichs-Pat. 222 551 (Friedl., Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. 10, 1008 [1910]).

<sup>8)</sup> vergl. Dtsch. Reichs-Pat. 309 224 (Friedl., Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. 13, 643 [1917]).

<sup>9)</sup> vergl. Buch S. 149.

<sup>10)</sup> vergl. Dtsch. Reichs-Pat. 492 345, C. 1933, II 2308; ferner Französ. Pat. 695 125.

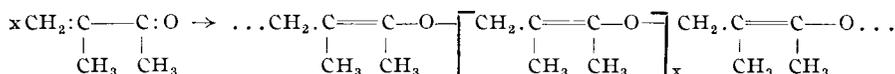
<sup>11)</sup> A. Michael, Journ. prakt. Chem. [2] 60, 409 [1899]; vergl. L. Lautenschläger, Dissertat. Karlsruhe [1913], S. 36; ferner E. Suter, Dissertat. Zürich [1920], S. 33.

Tabelle I: Polymerisations-Fähigkeit verschiedener Äthylen-Derivate.

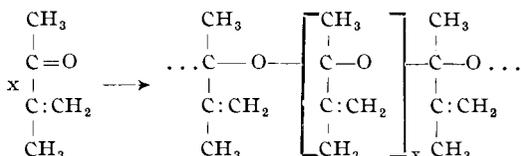
| Grundkörper<br>polymerisiert  | Methylgruppe<br>in $\alpha$ -Stellung<br>polymerisiert nicht<br>oder schwer                          | Methylgruppe<br>in $\beta$ -Stellung<br>polymerisiert leicht  |
|---|--|---|
| $\text{CH}_2:\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}_2$                                 | $\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}_2$<br>$\dot{\text{C}}\text{H}_3$                            | $\text{CH}_2:\text{C}:\text{CH}:\text{CH}_2$<br>$\dot{\text{C}}\text{H}_3$                            |
| $\text{CH}_2:\text{CH}:\text{CH}:\text{O}$                                    | $\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}:\text{O}$<br>$\dot{\text{C}}\text{H}_3$                               | $\text{CH}_2:\text{C}:\text{CH}:\text{O}$<br>$\dot{\text{C}}\text{H}_3$                               |
| $\text{CH}_2:\text{CH}:\text{C}:\text{O}$<br>$\dot{\text{O}}\text{H}$         | $\text{CH}:\text{CH}:\text{C}:\text{O}$<br>$\dot{\text{C}}\text{H}_3 \quad \dot{\text{O}}\text{H}$   | $\text{CH}_2:\text{C}:\text{C}:\text{O}$<br>$\dot{\text{C}}\text{H}_3 \quad \dot{\text{O}}\text{H}$   |
| $\text{CH}_2:\text{CH}:\text{C}:\text{O}^{12)}$<br>$\dot{\text{C}}\text{H}_3$ | $\text{CH}:\text{CH}:\text{C}:\text{O}$<br>$\dot{\text{C}}\text{H}_3 \quad \dot{\text{C}}\text{H}_3$ | $\text{CH}_2:\text{C}:\text{C}:\text{O}$<br>$\dot{\text{C}}\text{H}_3 \quad \dot{\text{C}}\text{H}_3$ |

## 2) Polymerisations-Verlauf.

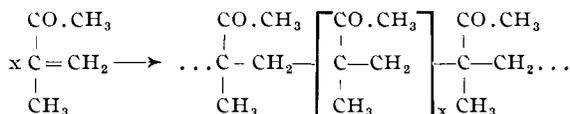
Die Polymerisation des Isopropenyl-methyl-ketons kann in 3 Richtungen verlaufen: 1) kann die Polymerisation in 1,4-Stellung eintreten; das Polymerisat wäre dann wie der Natur-Kautschuk aufgebaut<sup>13)</sup>:



2) Das Polymerisat kann weiter analog dem Poly-oxymethylen gebaut sein:



3) Die Polymerisation erfolgt an der Äthylen-Bindung; das Produkt ist dann ein hochmolekulares Paraffin-Derivat:



4) Endlich sind noch Komplikationen im Polymerisations-Verlauf dadurch möglich, daß die Bindung sowohl über die Äthylen-, als auch über die Carbonyl-Bindung verläuft. Dadurch entstehen 3-dimensionale Moleküle

<sup>12)</sup> vergl. E. Blaise u. M. Maire, Compt. rend. Acad. Sciences **142**, 217 [1906].

<sup>13)</sup> Die Polymerisation von Butadien erfolgt nicht regelmäßig in 1,4-Stellung, sondern in 1,2- und in 1,4-Stellung; vergl. H. Staudinger u. W. Heuer, B. **67**, 1171 [1934].

hochmolekularer Produkte, die unlöslich und unquellbar sind<sup>14</sup>). In dem unlöslichen Poly-acrolein liegt voraussichtlich ein derartiges Produkt vor.

Da das Polymerisat löslich ist, kann es nur aus Faden-Molekülen aufgebaut sein, entsprechend der Formulierung 1, 2 oder 3. Durch Reduktion des Poly-ketons mit Jodwasserstoffsäure und Arsen läßt sich nachweisen, daß die Formeln 1 und 2 nicht in Frage kommen können; denn dabei müßten die Äther-Bindungen aufgesprengt werden, und es müßte ein niedermolekularer Kohlenwasserstoff entstehen. Tatsächlich bildet sich ein hochmolekularer Kohlenwasserstoff, dessen Entstehung nur nach Formel 3 verständlich ist.

### 3) Physikalische Eigenschaften der polymeren Isopropenyl-methylketone.

Durch Polymerisation des Isopropenyl-methyl-ketons bei gewöhnlicher Temperatur erhält man ein Polymerisat von eu-kolloidem Charakter. Es ist eine sehr zähe, harte, glas-ähnliche Masse, ähnlich wie Eu-poly-styrol. Wie dieses löst es sich in organischen Lösungsmitteln unter starken Quellungs-Erscheinungen und bildet hochviscose Lösungen, die dem Hagen-Poiseuilleschen Gesetz nicht gehorchen. Nach Viscositäts-Messungen hat das Produkt einen Durchschnitts-Polymerisations-Grad von etwa 1400. Polymerisiert man Styrol unter ähnlichen Bedingungen, so erhält man ein Produkt von ähnlichem Polymerisations-Grad<sup>14a</sup>)<sup>15</sup>).

Interessant ist, daß beide Produkte, das Eu-poly-styrol und das Eu-poly-isopropenyl-methyl-ke-ton in der Kälte außerordentlich zäh sind, und kompakte Stücke sich bei mechanischer Bearbeitung kaum zertrümmern lassen. Beim Erwärmen werden beide Produkte elastisch und kautschuk-ähnlich<sup>16</sup>). Hierdurch ist ein weiteres Beispiel geliefert, daß bei hochmolekularen Produkten unter bestimmten Bedingungen elastische Eigenschaften auftreten<sup>17</sup>).

Das eu-kolloide Poly-isopropenyl-methyl-ke-ton unterscheidet sich vom Eu-poly-styrol lediglich in der Löslichkeit; es gleicht darin dem Eu-poly-vinylacetat. Wie an anderer Stelle gezeigt wird, zeigen die Hochmolekularen viel charakteristischere Unterschiede in der Löslichkeit als die Monomeren<sup>18</sup>). Während das monomere Ke-ton wie das Styrol in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich oder mischbar ist, ist dies bei Poly-styrol und Poly-isopropenyl-methyl-ke-ton nicht mehr der Fall, sondern die Polymeren unterscheiden sich sehr erheblich in der Löslichkeit: das Poly-isopropenyl-methyl-ke-ton ist in einer Reihe von Lösungsmitteln unlöslich, die gute Lösungsmittel für Kohlenwasserstoffe sind; dagegen löst es sich leicht z. B. in Aceton, das hochmolekulare Kohlenwasserstoffe nicht löst.

<sup>14</sup>) vergl. H. Staudinger, Ztschr. angew. Chem. **42**, 72 [1929]; ferner H. Staudinger u. W. Heuer, B. **67**, 1164 [1934].

<sup>14a</sup>) im folgenden zu Pol.-Grad abgekürzt.

<sup>15</sup>) Unter Ausschluß von Sauerstoff gelingt es, sehr hochmolekulare Poly-styrole zu erhalten. Nach den später gemachten Erfahrungen lassen sich voraussichtlich auch hier höhermolekulare Ketone gewinnen, wenn man unter völligem Sauerstoff-Ausschluß arbeitet.

<sup>16</sup>) vergl. H. Staudinger, B. **59**, 3036 [1926].

<sup>17</sup>) H. Staudinger, Buch S. 123.

<sup>18</sup>) vergl. die demnächst erscheinende 101. Mitteil. in der Ztschr. physikal. Chem.

Tabelle II: Löslichkeit von Eu-poly-styrol, Eu-poly-isopropenyl-methylketon und Eu-poly-vinylacetat.

| Lösungsmittel                 | Poly-styrol | Poly-isopropenyl-methylketon | Poly-vinylacetat |
|-------------------------------|-------------|------------------------------|------------------|
| Schwefelkohlenstoff . . . . . | l. l. *)    | u. l.                        | u. l.            |
| Tetrachlorkohlenstoff . . .   | l. l.       | u. l.                        | u. l.            |
| Benzol . . . . .              | l. l.       | u. l.                        | l.               |
| Tetralin . . . . .            | l. l.       | u. l.                        | u. l.            |
| Dekalin . . . . .             | u. l.       | u. l.                        | u. l.            |
| Dioxan . . . . .              | l. l.       | l. l.                        | l. l.            |
| Aceton . . . . .              | u. l.       | l. l.                        | l. l.            |
| Pyridin . . . . .             | l.          | l. l.                        | l. l.            |

\*) l. l. = leicht löslich; l. = löslich; u. l. = unlöslich.

Es sei darauf hingewiesen, daß die erstaunlich große Löslichkeit dieser hochmolekularen Produkte auf die unregelmäßige Gestalt ihrer Moleküle zurückzuführen ist: hochmolekulare Paraffin-Derivate mit Seitenketten sind zum Unterschied von normalen höhermolekularen Paraffinen in organischen Lösungsmitteln löslich<sup>19)</sup>.

#### 4) Versuch zur Herstellung von polymer-homologen Ketonen.

Beim Styrol wurde nachgewiesen, daß sich um so niederermolekulare Produkte bilden, je schneller die Polymerisation verläuft, daß also höchstmolekulare Poly-styrole bei langsamer Polymerisation in der Kälte resp. bei 60° entstehen, während bei rascher Polymerisation bei 150° Meso-kolloide<sup>20)</sup> und bei sehr rascher Polymerisation mit Katalysatoren Hemi-kolloide gewonnen werden<sup>21)</sup>.

Polymerisiert man nun analog das Isopropenyl-methylketon bei 100°, dann bildet sich fast ausschließlich ein dimeres Produkt, das 2.6-Dimethylocten-(1)-dion-(3.7)<sup>22)</sup>,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2$ . Es erfolgt also unter diesen Bedingungen keine Ketten-Polymerisation<sup>23)</sup>, sondern eine kondensierende Polymerisation<sup>24)</sup>. Es ist hier merkwürdig, daß der Polymerisations-Verlauf sich bei Temperatur-Steigerung vollkommen ändert. Das Dimere ist aber keine Zwischenstufe; denn mit Monomerem geht es in der Kälte nicht in das hochpolymere Produkt über. Es läßt sich also auch an diesem Stoff zeigen, daß die Ansicht von Whitby<sup>25)</sup> über den Polymerisations-Vorgang unzutreffend ist; denn der Forscher nahm an, daß aus dem Monomeren erst das Dimere, Trimere usw. entstehe, und daß sich so das Hochpolymere bilde.

<sup>19)</sup> vergl. H. Staudinger u. E. O. Leupold, *Helv. chim. Acta* **15**, 225 [1932].

<sup>20)</sup> vergl. H. Staudinger, Vortrag auf d. 9. Internat. Chemiker-Kongreß 1934, S. 41. Meso-kolloide sind die Kolloide vom Molekulargewicht etwa 10000 bis etwa 150000.

<sup>21)</sup> vergl. H. Staudinger u. W. Heuer, Buch S. 159.

<sup>22)</sup> vergl. Dtsch. Reichs-Pat. 227 176 (Friedl., Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. **10**, 1040 [1910]).

<sup>23)</sup> vergl. Buch S. 149.

<sup>24)</sup> vergl. H. Staudinger, *B.* **53**, 1075 [1920].

<sup>25)</sup> vergl. Whitby, G. S. u. M. Katz, *Journ. Amer. chem. Soc.* **50**, 1160 [1928]; vergl. auch W. Gallay, *Kolloid-Ztschr.* **57**, 2 [1931].

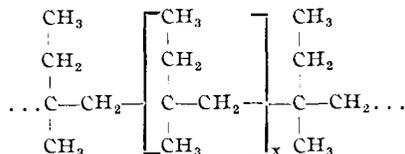
Bei der Polymerisation mit Zinntetrachlorid konnten keine hemi-kolloiden Polymerisate erhalten werden, sondern es resultierten schwarze, schmierige Produkte, die nicht weiter untersucht wurden. Florida-Erde, die Styrol spontan zu Hemi-kolloiden polymerisiert<sup>26)</sup>, ist ebenfalls ohne Einwirkung. Dieselbe Passivität gegenüber diesem Katalysator wurde auch beim Acrylsäure-ester festgestellt. Dagegen gelang es, durch Belichtung des Monomeren mit der Quecksilber-Lampe ein Produkt vom Durchschnitts-Pol.-Grad von etwa 480 zu erhalten. Dieses Polymerisat löst sich nur unter geringen Quellungs-Erscheinungen. Es ist weiter auch nicht so hart wie das Eu-kolloid und nach dem Lösen in Aceton und Ausfällen mit Methanol etwas pulverig, während das Hochpolymere faserig ausfällt. Die physikalischen Eigenschaften der polymeren Ketone sind also gleich denen der polymer-analogen Poly-styrole.

### 5) Versuch zur Überführung des Isopropenyl-methyl-ketons in polymer-analoge Verbindungen.

Wie anfangs gesagt, hofften wir, die Poly-isopropenyl-methyl-ketone in polymer-analoge Verbindungen überführen zu können. Mit stickstoff-haltigen Keton-Reagenzien, wie Phenyl-hydrazin und Anilin, ließ sich aber keine Umsetzung erreichen. Die Reaktions-Trägheit der Carbonylgruppe ist nicht weiter auffallend; denn auch der Poly-acrylsäure-ester läßt sich im Gegensatz zum monomeren nur außerordentlich schwer verseifen<sup>27)</sup>. Die einzige Umsetzung, die bisher erreicht werden konnte, ist die Reduktion des polymeren Ketons zu einem polymeren Kohlenwasserstoff; dabei wurde mit Jodwasserstoffsäure und Arsen reduziert und ähnlich verfahren wie bei der Reduktion des Poly-vinylchlorides<sup>28)</sup>, da bei Behandlung mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor phosphor-haltige Produkte resultieren.

Der erhaltene Kohlenwasserstoff ist stark abgebaut; er hat einen Pol.-Grad von ungefähr 15. Eine solche Sprengung einer langen Paraffin-Kette mit Jodwasserstoff ist auch in anderen Fällen beobachtet worden<sup>28)</sup>.

Der erhaltene Kohlenwasserstoff hat nicht die Zusammensetzung  $[C_5H_{10}]_x$ , sondern  $[C_5H_8]_x$ . Dieser Befund läßt sich dadurch erklären, daß neben der Reduktion gleichzeitig eine Cyclisierung stattgefunden hat, eine Reaktion, wie sie bei der Reduktion von Kautschuk-Hydrochlorid<sup>29)</sup> und bei der eines aus Poly-acrylsäure-methylester erhaltenen Alkohols<sup>30)</sup> ebenfalls eintritt. Schon die physikalischen Eigenschaften dieses Produktes zeigen, daß es sich nicht um ein Paraffin folgender Formulierung:



<sup>26)</sup> vergl. H. Staudinger u. W. Heuer, Buch S. 159.

<sup>27)</sup> vergl. H. Staudinger u. E. Urech, Helv. chim. Acta **12**, 1107 [1929].

<sup>28)</sup> vergl. H. Staudinger, M. Brunner u. W. Feist, Helv. chim. Acta **13**,

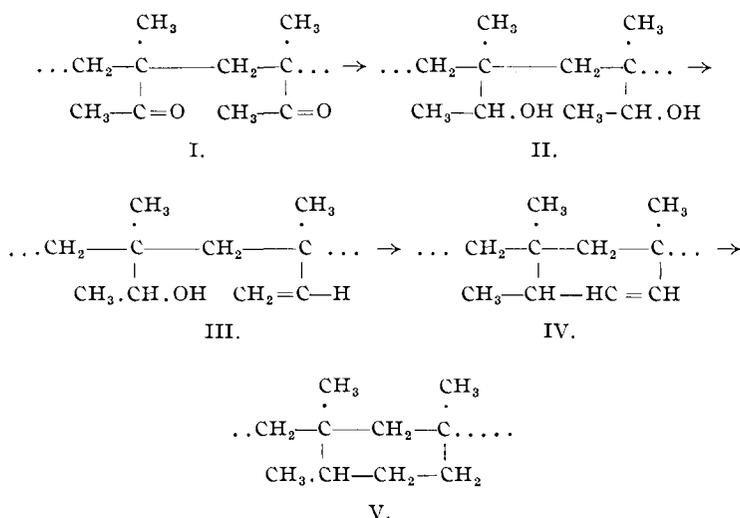
818 [1930].

<sup>29)</sup> H. Staudinger u. W. Widmer, Helv. chim. Acta **9**, 529 [1926].

<sup>30)</sup> H. Staudinger u. E. Urech, l. c.

handeln kann; denn ähnlich gebaute hemi-kolloide Paraffine sind schmierige, zähflüssige Massen, wie z. B. die Poly-isobutylene<sup>31)</sup>.

Die mehr blättchen-förmige Gestalt der Moleküle macht es verständlich, daß die physikalischen Eigenschaften des Reduktionsproduktes, ebenso wie die der hemi-kolloiden Cyclo-kautschuke von denen der substituierten Paraffine abweichen, nämlich daß das Produkt pulverig ist und den hohen Verflüssigungspunkt von 205° hat. Die Reduktion verläuft eventuell folgendermaßen:



Das äußere Aussehen des Kohlenwasserstoffes ist das einer krystallinen Verbindung; trotzdem ist nach der röntgenographischen Untersuchung das Produkt amorph<sup>32)</sup>. Obwohl also starke zwischen-molekulare Kräfte zwischen den Blättchen-Molekülen vorhanden sind, wie der hohe Verflüssigungspunkt zeigt, kommt eine Krystallisation nicht zustande, wohl weil der Kohlenwasserstoff nicht einheitlich gebaut ist.

#### 6) Viscositäts-Untersuchungen.

a) Abweichung vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz: Bei Viscositäts-Untersuchungen an Lösungen der beiden polymeren Isopropenyl-methylketone wurden in Bezug auf die Gültigkeit des Hagen-Poiseuilleschen Gesetzes dieselben Erfahrungen wie bei den polymer-analogen Poly-styrolen<sup>33)</sup> gemacht. Das meso-kolloide Produkt vom Pol.-Grad 480 zeigt auch in relativ hochviscosen Lösungen keine Abweichung vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz. Beim eu-kolloiden Produkt vom Pol.-Grad 1400 sind die Abweichungen in niederviscosen Lösungen so gering, daß sie die Berechnungen des Molekulargewichts aus Viscositäts-Messungen nicht beeinflussen. In höherviscoser

<sup>31)</sup> H. Staudinger, M. Brunner u. W. Feist, *Helv. chim. Acta* **13**, 818 [1930].

<sup>32)</sup> Ausgeführt von E. Sauter.

<sup>33)</sup> vergl. H. Staudinger u. W. Heuer, *Buch S. 188*; ferner H. Staudinger u. H. Machemer, *B. 62*, 2921 [1929].

Lösung dagegen sind Abweichungen bemerkbar, und ungefähr von derselben Größe wie bei einem Poly-styrol vom gleichen Pol.-Grad.

Tabelle III:  $\eta_{sp}$  einer 0.5-gd-mol.  
Aceton-Lösung = 4.2 % des Prod. vom  
Pol.-Grad 480 bei 20°.

Druck in cm

| Hg  | $\eta_{sp}$ |
|-----|-------------|
| 7.5 | 7.59        |
| 10  | 7.43        |
| 15  | 7.47        |
| 20  | 7.40        |

Tabelle IV:  $\eta_{sp}$  einer 0.015-gd-mol.  
Aceton-Lösung = 0.13 % des Prod. vom  
Pol.-Grad 1400 bei 20°.

Druck in cm

| Hg | $\eta_{sp}$ |
|----|-------------|
| 5  | 0.36        |
| 10 | 0.36        |
| 15 | 0.35        |
| 25 | 0.34        |

Tabelle V:  $\eta_{sp}$  einer 0.125-gd-mol.  
Aceton-Lösung = 1.5 % des Produktes vom  
Pol.-Grad 1400 bei 20°.

Druck in cm

| Hg  | $\eta_{sp}$ |
|-----|-------------|
| 7.5 | 5.51        |
| 10  | 5.15        |
| 15  | 5.08        |
| 25  | 4.79        |

b) Viscosität bei verschiedenen Konzentrationen: Um die Natur der Kolloidteilchen in den Lösungen des Poly-isopropenyl-methyl-ketons aufzuklären, wurde die Viscosität verschieden konzentrierter Lösungen vom Poly-keton mit dem Pol.-Grad 480 und dem Pol.-Grad 1400 ermittelt.

Tabelle VI:  $\eta_{sp}/c$  in Aceton-Lösung vom Produkt mit Pol.-Grad 480  
bei 20°.

| Konzentration |            | $\eta_{sp}/c$ |
|---------------|------------|---------------|
| in %          | in Gd-mol. |               |
| 0.21          | 0.025      | 7.5           |
| 0.42          | 0.05       | 7.8           |
| 1.05          | 0.125      | 7.5           |
| 2.1           | 0.25       | 10.9          |
| 4.2           | 0.5        | 14.9          |

Tabelle VII:  $\eta_{sp}/c$  in Aceton-Lösung vom Produkt mit Pol.-Grad 1400  
bei 20°.

| Konzentration |            | $\eta_{sp}/c$ |
|---------------|------------|---------------|
| in %          | in Gd-mol. |               |
| 0.1312        | 0.0156     | 22            |
| 0.2625        | 0.03125    | 23            |
| 0.525         | 0.0625     | 26            |
| 1.05          | 0.125      | 38            |
| 2.1           | 0.25       | 75            |
| 4.2           | 0.5        | 246           |

In verdünnten Lösungen, im Gebiet der Sol-Lösung, ist  $\eta_{sp}/c$  annähernd konstant, während die  $\eta_{sp}/c$ -Werte in höheren Konzentrationen, im Gebiet

der Gel-Lösungen<sup>34)</sup>, ansteigen. Die Poly-ketone verhalten sich also wie die polymer-analogen Poly-styrole; daraus kann man schließen, daß die Kolloidteilchen beider Stoffe analog gebaut, also Makro-moleküle, sind.

c) Viscosität bei verschiedenen Temperaturen: Vom Keton vom Pol.-Grad 1400 wurde die Viscosität bei 20, 40 und 60° gemessen.

Tabelle VIII:  $\eta_{sp}/c$  einer 0.2-gd-mol. Aceton-Lösung vom Produkt vom Pol.-Grad 1400 bei verschiedenen Temperaturen.

| Temperatur        | $\eta_{sp}/c$ |
|-------------------|---------------|
| 20°               | 48            |
| 40°               | 49            |
| 60°               | 48            |
| abgekühlt auf 20° | 48            |

Ein Poly-styrol vom gleichen Pol.-Grad zeigt ebenfalls keine Temperatur-Abhängigkeit<sup>35)</sup>, während die Viscosität einer Lösung eines hemi-kolloiden Poly-styrols bei 60° um 10% geringer ist als bei 20°. Es ist interessant, daß zwei verschieden gebaute Produkte, wie Poly-isopropenyl-methyl-keton und Poly-styrol, die die gleiche Länge der Kohlenstoffkette haben, sich gleichartig in Bezug auf die Viscosität ihrer Lösungen verhalten.

#### 7) Berechnung der Molekülgröße.

Das Durchschnitts-Molekulargewicht von hochpolymeren Verbindungen läßt sich auf Grund des Viscositäts-Gesetzes<sup>36)</sup> bestimmen, welches in zwei Formulierungen vorliegt:

1) Ketten-äquivalente Lösungen von polymeren Stoffen gleichen Molekulargewichts besitzen die gleiche spezifische Viscosität:

$$\eta_{sp}(\text{aequ}) = 0.93 \times 10^{-4} \times M.$$

2) Gleichprozentige Lösungen haben bei gleicher Kettengliederzahl gleiche spezifische Viscosität:

$$\eta_{sp}(1.4\%) = 1.3 \times 10^{-3} \times n.$$

Tabelle IX: Molekulargewichts-Berechnung von Poly-isopropenyl-methyl-keton.

| Produkt                    | $\eta_{sp}(4.2\%)$ | M =  | $\eta_{sp}(1.4\%)$ | n =   | M =    | Pol.-<br>Grad | K <sub>st</sub> | M = $\frac{K_{st} - 0.17}{1.5 \times 10^{-5}}$ |
|----------------------------|--------------------|--|--------------------|---|--------|---------------|-----------------|--|
|                            |                    | $\frac{\eta_{sp}(4.2\%)}{0.93 \times 10^{-4}}$ |                    | $\frac{\eta_{sp}(1.4\%)}{1.3 \times 10^{-3}}$ |        |               |                 |  |
| Im Licht polymerisiert     | 3.75               | 40300  | 1.25               | 960   | 40400  | 480           | 0.68            | 34000  |
| In der Kälte polymerisiert | 11.0               | 118000   | 3.75               | 2800  | 118000 | 1400          | 2.14            | 131000   |

Aus der Kettengliederzahl n läßt sich durch Multiplikation mit dem Ketten-Äquivalentgewicht A das Molekulargewicht berechnen. Bei dem Poly-isopropenyl-methyl-keton beträgt:

$$A = M/2 = 84/2 = 42.$$

<sup>34)</sup> vergl. H. Staudinger, Buch S. 131.

<sup>35)</sup> H. Staudinger u. W. Heuer, Buch S. 191.

<sup>36)</sup> Buch S. 60.

Die Berechnungen nach 1 und 2 führen natürlich zum gleichen Ergebnis, da sich die Konstante der Gleichung 2 durch Umrechnung von der von 1 ergibt.

Bei Poly-styrolen bestehen nach Untersuchung von W. Heuer folgende Beziehungen zwischen den spezifischen Viscositäten bzw. verschiedenen Konzentrationen und dem Molekulargewicht<sup>37)</sup>:

$$\frac{\log \eta_{sp}/c}{c} = K_{st} \cdot c + [\log \eta_{sp}/c] c \rightarrow 0$$

und

$$M = K_{st} - 0.17/1.5 \times 10^{-5}$$

Bei dem ähnlichen Bau von Poly-styrolen und Poly-isopropenyl-methylketonen wurde versucht, ob man auch nach diesen Gleichungen für das Molekulargewicht der Poly-ketone die gleichen Werte wie nach der ersten Berechnungsart erhält. Wie die beiden letzten Spalten der Tabelle IX zeigen, ist dies tatsächlich der Fall; danach ist die Größe der Steigungskonstante ( $K_{st}$ ) bei gleicher Länge der Faden-Moleküle unabhängig von ihrem speziellen Bau die gleiche<sup>38)</sup>.

### Beschreibung der Versuche.

Darstellung von Isopropenyl-methyl-keton<sup>39)</sup>.

Spaltet man aus dem  $\beta$ -Methyl-keto-butanol durch Erhitzen mit Kaliumpyrosulfat Wasser ab, so erhält man das obige Keton in einer Ausbeute von etwa 75 %, neben harzigen Massen. Mit wasser-freier Oxalsäure und Zinkchlorid wurden im wesentlichen dieselben Resultate erhalten. Das erhaltene Keton ist etwas kohlenstoff-ärmer und wasserstoff- und sauerstoff-reicher als der Formel entspricht. Wahrscheinlich ist das technische Methyl-keto-butanol aus nicht ganz reinen Materialien hergestellt. Das Äthyl-methyl-keton, das zu dessen Herstellung verwendet wird, dürfte mit Aceton verunreinigt gewesen sein, und so enthält das Isopropenyl-methyl-keton auch Vinyl-methyl-keton.

0.2078, 0.1089 g Sbst.: 0.5409, 0.2832 g CO<sub>2</sub>, 0.1846, 0.0894 g H<sub>2</sub>O.  
C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O. Ber. C 71.43, H 9.52. Gef. C 70.87, 70.93, H 9.94, 9.2.

Polymerisation von Isopropenyl-methyl-keton.

a) Poly-keton vom Pol.-Grad 1400: Das Isopropenyl-methyl-keton polymerisiert beim Stehen unter Stickstoff innerhalb von 8—10 Wochen zu einer harten, durchsichtigen Masse. Durch Lösen in Aceton und Ausfällen mit Methylalkohol erhält man ein faseriges Produkt. Es hat dieselbe Zusammensetzung wie das Monomere.

0.1412, 0.1780 g Sbst.: 0.3660, 0.4611 g CO<sub>2</sub>, 0.1242, 0.1544 g H<sub>2</sub>O.  
[C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O]<sub>x</sub>. Ber. C 71.43, H 9.52. Gef. C 70.70, 70.65, H 9.84, 9.71.

Ein von der Technik zur Verfügung gestelltes Produkt hatte die gleiche Zusammensetzung.

3.91 mg Sbst.: 10.15 mg CO<sub>2</sub>, 3.33 mg H<sub>2</sub>O. — Gef. C 70.8, H 9.53.

b) Poly-keton vom Pol.-Grad 480: Belichtet man Isopropenyl-methyl-keton an der Quarz-Lampe, dann wird es nach 2 Tagen viscos und ist nach

<sup>37)</sup> vergl. H. Staudinger u. W. Heuer, Ztschr. physikal. Chem. (im Druck).

<sup>38)</sup> Die Frage wird noch an anderen Beispielen untersucht.

<sup>39)</sup> Dtsch. Reichs-Pat. 222551 (Friedl., Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. 10, 1008 [1910]).

5 Tagen vollkommen fest. Durch Lösen in Aceton und Fällen mit Methylalkohol erhält man ein farbloses, pulveriges Produkt.

3.833 mg Sbst.: 9.90 mg CO<sub>2</sub>, 3.210 mg H<sub>2</sub>O.

[C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O]<sub>x</sub>. Ber. C 71.43, H 9.52. Gef. C 70.43, H 9.37.

#### Reduktion von Poly-isopropenyl-methyl-keton.

Mit 70-proz. Jodwasserstoffsäure und Phosphor erhält man Produkte, die auch durch wiederholtes Lösen in Benzol und Fällen mit Aceton nicht phosphor-frei erhalten werden können. Mit 70-proz. Jodwasserstoffsäure und Arsen bei 160° gewinnt man aber einen Kohlenwasserstoff, der nach dem Umfällen aus Benzol-Lösung vollkommen arsen-frei ist. Verflüssigungspunkt etwa 205°.

0.059, 0.081 g Sbst.<sup>40</sup>): 0.1850, 0.2596 g CO<sub>2</sub>, 0.059, 0.086 g H<sub>2</sub>O.

[C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>]<sub>x</sub>. Ber. C 88.24, H 11.76. Gef. C 87.52, 87.41, H 11.4, 11.96.

0.0214, 0.0188, 0.0190 g Sbst. in 0.2404, 0.3124, 0.4172 g Campher: Δ = 2.7, 2.3, 1.8°; M.-G. = 1000.

0.100 g Sbst. in 19.15 g Benzol: Δ = 0.028°. M.-G. = 1000.

Der Direktion der I.-G. Farbenindustrie, Werk Leverkusen, die uns in entgegenkommender Weise das Ausgangsmaterial zur Verfügung gestellt hat, sprechen wir auch an dieser Stelle den wärmsten Dank aus.

### 348. R. Malachowski und J. Jankiewiczówna: Zur Kenntnis der Hexahydro-terephthalsäuren.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Universität Lwów.]

(Eingegangen am 24. September 1934.)

Die Hexahydro-terephthalsäuren sind trotz mehrfacher Angaben über ihre Bildung bisher nur schwer zugänglich. Die bekannte Baeyersche Methode<sup>1)</sup> ist zur Beschaffung größerer Mengen, insbesondere der *cis*-Säure, wenig geeignet. Mit der katalytischen Hydrierung der Terephthalsäure hat man ebenfalls keine guten Erfahrungen gemacht<sup>2)</sup>.

Dagegen erhält man sehr befriedigende Resultate, wenn man die Terephthalsäure nach Baeyer mit Natrium-Amalgam bis zur Tetrahydro-säure reduziert, die Tetrahydro-säure verestert und den Ester in Eisessig mit Platinoxid nach Adams katalytisch hydriert. Die Wasserstoff-Aufnahme erfolgt glatt und quantitativ; störende Nebenreaktionen, die von Zelinsky und Glinka<sup>3)</sup> bei Anwendung von kolloidalem Palladium beobachtet wurden, treten hierbei in nennenswertem Umfange nicht ein. Durch Verseifung und Trennung mit Chloroform erhält man die *cis*- und die *trans*-Hexahydro-säure im Verhältnis von 5 zu 1.

Die auf diese Weise gewonnene *cis*-Säure krystallisiert aus Wasser bei schnellem Abkühlen in 6-eckigen Blättchen, die sich beim Stehen in Tafeln verwandeln. Sie schmilzt bei 166–167° (Baeyer: 162°, Zelinsky: 168 bis 169°). Der Schmelzpunkt und die Krystallform werden durch weiteres

<sup>40)</sup> Die Substanz ist sehr schwer verbrennbar.

<sup>1)</sup> A. **245**, 138 [1888].

<sup>2)</sup> R. Kuhn u. A. Wassermann, *Helv. chim. Acta* **11**, 61 [1928].

<sup>3)</sup> B. **44**, 2305 [1911].