

b) Poly-propylen-sulfon. 4 g Poly-propylen-sulfon wurden mit 150 ccm Barytlaug bis zur klaren Lösung erhitzt. Hierauf wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert, wobei sich beim Abkühlen weiße Krystallnadelchen abschieden, die sich aus Wasser umkrystallisieren ließen. Die Substanz ist unlöslich in kaltem Wasser und organischen Lösungsmitteln, ziemlich schwer löslich in heißem Wasser und heißem Dioxan, dagegen leicht löslich in konzentrierter Salpetersäure, aus der sie beim Verdünnen wieder ausfällt mit dem unveränderten Schmelz- und Mischschmelzpunkt von 315°. Ausbeute 2 g.

$C_3H_6O_2S$ . Ber. C 33.96, H 5.66.  
Gef. „ 34.12, 34.20, „ 5.88, 5.86.

Das Produkt hat die Zusammensetzung des Propylen-sulfons und ist wahrscheinlich dimolekular. Wegen seiner geringen Löslichkeit konnte sein Molekulargewicht nach der kryoskopischen Methode nicht bestimmt werden. Daß es niedermolekular und wahrscheinlich dimolekular ist, folgt aus der geringen spez. Viscosität seiner Lösung in konzentrierter Schwefelsäure.  $\eta_{sp}$  einer 5.3-proz. Lösung = 0.03; danach ist  $\eta_{sp}$  einer 1.4-proz. Lösung = 0.008. Die spez. Viscosität einer 1.4-proz. Lösung des dimeren Sulfons sollte schätzungsweise betragen:  $\eta_{sp}(1.4\%)$  für vier Kettenglieder =  $0.0013 \times 4 = 0.0052$ , dazu Inkrement für einen 6-Ring 0.004, also  $\eta_{sp}(1.4\%) = 0.009$ . Auf die Übereinstimmung des gefundenen und berechneten Wertes möchten wir keinen allzu großen Wert legen, da die Viscosität eines Kettengliedes in konzentrierter Schwefelsäure, wie gesagt, nicht bekannt ist, und da weiter bei sehr niedermolekularen Verbindungen das Viskositätsgesetz nicht gilt.

Den Direktionen der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft in Leverkusen und Ludwigshafen a. Rh., die uns die Ausgangsmaterialien für diese Arbeit zur Verfügung gestellt haben, sprechen wir den besten Dank aus.

## 97. H. Staudinger und A. Steinhöfer: Über hochpolymere Verbindungen, 105. Mitteil.<sup>1)</sup>: Viskositätsmessungen an Carotinoiden.

(Eingegangen am 5. Februar 1935.)

Bei fadenförmigen organischen Molekülen gilt in verdünnter Lösung die Beziehung:

$$\eta_{sp}(1.4\%) = n \cdot \gamma$$

dabei ist  $n$  die Zahl der Kettenglieder,  $\gamma$  ist der Viscositätsbetrag für ein Kettenatom, der in Benzol  $1.3 \times 10^{-3}$ , in Tetrachlor-kohlenstoff<sup>2)</sup>  $1.5 \times 10^{-3}$  beträgt.

Diese Beziehung gilt für gesättigte und ungesättigte Verbindungen, sofern im Molekül isolierte Doppelbindungen vorhanden sind. Sind konjugierte Doppelbindungen im Faden-Molekül enthalten, so ist die spezifische Viscosität höher als berechnet und zwar ist in 1.4-proz. Lösung für jede konjugiert stehende Doppelbindung in Benzol-Lösung  $2.5 \times 10^{-3}$  und in Tetrachlor-kohlenstoff-Lösung  $4.0 \times 10^{-3}$  als Inkrement zuzuaddieren<sup>3)</sup>. Weiterhin erhöhen Benzol- und Cyclohexan-Ringe die Viscosität einer 1.4-proz. Lösung in Benzol sowohl wie in Tetrachlor-kohlenstoff<sup>3)</sup> um  $4.0 \times 10^{-3}$ .

<sup>1)</sup> 104. Mitteil. vorstehend.

<sup>2)</sup> H. Staudinger, Ztschr. Elektrochem. **40**, 434 [1934].

<sup>3)</sup> Siehe H. Staudinger u. A. Steinhöfer, A. im Druck.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
	Lösungs- mittel	Konzentration der Lösung in %	$\eta_r = \frac{t_2 d_2}{t_1 d_1}$	$\eta_{sp}$ (1.4%) gefunden	$\eta_{sp}$ (1.4%) berechnet	$\gamma \cdot 10^6$	n	Anzahl der konj. Doppel- bindgg.
$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{C} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{C} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} = \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_2$	CCl <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0.752 0.485	1.051 1.025	0.095 0.072	0.092 0.069	1.5 1.3	32 32	11 11
$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{C} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} = \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} \right]_2$	CCl <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0.934 0.812	1.055 1.038	0.082 0.066	0.083 0.064	1.5 1.3	26 26	9 9
$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{C} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{C} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} = \\   \quad   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} \right]_2$	CCl <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0.580 0.468	1.025 1.017	0.060 0.051	0.064 0.049	1.5 1.3	21 21	7 7
$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{O} \quad \text{C} \\   \quad    \\ \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_2 \left[ \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \end{array} \right]_2 \left[ \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \end{array} \right]_2 \left[ \begin{array}{c} \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3 \\    \\ \text{C} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{C} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{C} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} = \\   \quad   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} \right]_2$	CCl <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	2.000 2.928	1.097 1.125	0.068 0.060	0.069 0.060	1.5 1.3	46 46	— —
$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{O} \quad \text{C} \\   \quad    \\ \text{C} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{C} \cdot \text{CH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_2 \left[ \begin{array}{c} \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_2 \left[ \begin{array}{c} \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_2 \left[ \begin{array}{c} \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3 \\    \\ \text{C} \cdot \text{CH} \cdot \text{C} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_2$	CHCl <sub>3</sub>	0.842	1.047	0.078	0.072	1.5	24	9
$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_2 \left[ \begin{array}{c} \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_2 \left[ \begin{array}{c} \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_2 \left[ \begin{array}{c} \text{C} = \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_2$	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	2.8	1.047	0.0235	0.022	1.3	17	—
$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_2 \left[ \begin{array}{c} \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_2 \left[ \begin{array}{c} \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_2 \left[ \begin{array}{c} \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_2 \left[ \begin{array}{c} \text{C} = \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_2$	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	3.0	1.119	0.055	0.049	1.3	38	—

In den Carotinoiden liegen Stoffe mit stabförmigen Molekülen vor, die eine große Anzahl von Doppelbindungen und teilweise auch Ringe in der Kette enthalten. Es war uns deshalb besonders wertvoll, durch das Entgegenkommen von Hrn. Prof. Richard Kuhn, Heidelberg, diese Stoffe untersuchen zu können, um die Gültigkeit des Viscositäts-Gesetzes erneut beweisen zu können.

Die Viscositäts-Messungen<sup>4)</sup> wurden in verdünnter Lösung in Benzol und Tetrachlor-kohlenstoff ausgeführt und so die spezifische Viscosität einer 1.4-proz. Lösung ermittelt.  $\beta$ -Methyl-bixin mußte wegen seiner Schwerlöslichkeit in diesen Lösungsmitteln in Chloroform gemessen werden. Die Berechnung der spezifischen Viscosität einer 1.4-proz. Lösung geschieht unter Berücksichtigung der angeführten Inkremente nach der obigen Formel. Als Beispiel sei die Berechnung der spezifischen Viscosität von  $\beta$ -Carotin in Benzol-Lösung ausgeführt.

Das  $\beta$ -Carotin hat 26 Kohlenstoffatome in der Kette, worin die  $2 \times 4$  C-Atome für die beiden Cyclohexen-Ringe eingerechnet sind, 9 konjugiert stehende Doppelbindungen in der Kette und 2 Cyclohexen-Ringe. Also ist in Benzol:

$$\begin{aligned}\eta_{sp} (1.4\%) &= 26 \times 1.3 \times 10^{-3} + 9 \times 2.5 \times 10^{-3} + 2 \times 4 \times 10^{-3} \\ &= 64.3 \times 10^{-3} = 0.064\end{aligned}$$

In der Tabelle ist in Spalte 3 die Konzentration der Lösung, in Spalte 4 die gefundene relative Viscosität  $\eta_r$  angegeben. Durch einfache Umrechnung ergibt sich dann daraus die spezifische Viscosität einer 1.4-proz. Lösung ( $\eta_{sp} 1.4\%$ ) der Spalte 5. Zur Berechnung von  $\eta_{sp} (1.4\%)$  wurde in Spalte 8 die Kettengliederzahl, in Spalte 9 die Anzahl der konjugierten Doppelbindungen angegeben, wozu beim  $\beta$ -Carotin und beim Azafrin-methylester noch Ringinkremente kommen.

Bei den untersuchten Produkten stimmt die gefundene Viscosität einer 1.4-proz. Lösung mit der nach obiger Formel berechneten sehr gut überein, womit an einem weiteren Beispiel gezeigt wird, daß einfache Gesetzmäßigkeiten zwischen der spezifischen Viscosität und der Länge der Fadenmoleküle bestehen. Aus einer früheren Arbeit ist in die Tabelle noch Dibixan<sup>5)</sup> aufgenommen, weiter noch das Phytol, das von R. Ch. Bauer† gemessen wurde.

Interessant ist, daß die Säure Perhydrobixin, wie alle Fettsäuren<sup>6)</sup>, nicht monomolekular, sondern dimolekular gelöst ist. Für die Berechnung muß deshalb die doppelte Kettengliederzahl angenommen werden.

Wir hoffen, daß diese neue Methode der Kettenlängen-Bestimmung bei der Konstitutions-Aufklärung von Naturprodukten von Nutzen sein wird.

Zum Schluß möchten wir noch Hrn. Prof. R. Kuhn für die Überlassung der Präparate unseren herzlichen Dank aussprechen.

4) Einzelheiten über die Methode siehe H. Staudinger u. F. Staiger, Ztschr. phys. Chem. (A) im Druck.

5) H. Staudinger u. E. O. Leupold, Helv. chim. Acta **15**, 221 [1931].

6) H. Staudinger u. E. Ochiai, Ztschr. physikal. Chem. (A) **158**, 45 [1931], dasselbst Angabe der früheren Literatur.