

Größe und Gestalt ihrer Makromoleküle bedingt ist<sup>33)</sup>. Vor allem ermöglichen Viscositäts-Messungen eine einfache Bestimmung des Molekulargewichts von Kautschuk<sup>34)</sup> und Cellulose<sup>35)</sup>.

Wenn nun K. H. Meyer versucht, diese Ergebnisse des Freiburger Laboratoriums als ungeklärt und ungesichert hinzustellen, da es sich um keine Präzisionsmessungen handeln soll, so kann diesen erneuten<sup>36)</sup>, unbegründeten Ausführungen K. H. Meyers, die geeignet sind, in dem Gebiet der Hochmolekularen abermals Verwirrung zu stiften, nicht scharf genug entgegen getreten werden.

### 36. H. Staudinger und H. Moser: Über hochpolymere Verbindungen, 133. Mitteil.<sup>1)</sup>: Viscositäts-Untersuchungen an Lösungen von Glykolestern und Dicarbonsäure-estern.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Freiburg/Brsg.]  
(Eingegangen am 17. Dezember 1935.)

#### I) Viscositäts-Messungen an langkettigen Glykolestern und Dicarbonsäureestern.

In einer größeren Reihe von Arbeiten wurde gezeigt, daß die spezif. Viscosität der Lösungen von Stoffen mit Faden-Molekülen mit ihrer Kettenglieder-Zahl in folgender einfacher Beziehung steht:

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

Dabei bedeutet  $\eta_{sp}(1.4\%)$  die spezif. Viscosität einer Lösung, die 1.4 g in 100 ccm Lösung gelöst enthält;  $n$  ist die Kettenglieder-Zahl,  $y$  eine Konstante, die für Benzol  $1.3 \times 10^{-3}$ , für Tetrachlorkohlenstoff  $1.5 \times 10^{-3}$  beträgt. Die Gültigkeit des Gesetzes wurde für einheitliche Verbindungen, wie Paraffin-Kohlenwasserstoffe, Ester, Mono- und Dicarbonsäure-ester, Amine, Nitrile bewiesen<sup>2)</sup>; weiter wurde am Beispiel der Cellulose und Cellulose-Derivate gezeigt, daß dieses Gesetz auch für Hemi-, Meso- und Eu-kolloide Gültigkeit besitzt<sup>3)</sup>. Bei der Bedeutung dieser Beziehungen zwischen Viscosität und

<sup>33)</sup> vergl. Einteilung der Kolloide, B. 68, 1682 [1935].

<sup>34)</sup> Buch, S. 378; Chem.-Ztg. 58, 225 [1934], Kautschuk 1934, 157, 170, 192.

<sup>35)</sup> vergl. Buch, S. 483; ferner H. Staudinger, Naturwiss. 22, 797 [1934].

<sup>36)</sup> vergl. die früheren Diskussionen über die Berechtigung der Micellartheorie: K. H. Meyer, Ztschr. angew. Chem. 41, 935 [1928]; Naturwiss. 16, 781 [1928], 17, 255 [1929], B. 64, 1999 [1931] und die Entgegnungen H. Staudingers: Ztschr. angew. Chem. 42, 37, 67 [1929]; Naturwiss. 17, 141 [1929]. Über die Wandlungen der Micellartheorie K. H. Meyers, B. 64, 2721 [1931].

<sup>1)</sup> 132. Mitteil. voranstehend.

<sup>2)</sup> vergl. H. Staudinger u. E. Ochiai, Ztschr. physikal. Chem. (A) 158, 35 [1931]; H. Staudinger u. W. Kern, B. 66, 373 [1933]; H. Staudinger u. R. Bauer, Helv. chim. Acta 16, 418 [1933]; H. Staudinger u. A. Steinhof, B. 68, 471 [1935]; H. Staudinger u. F. Staiger, A. 517, 67 [1935]; H. Staudinger u. H. Schwalenstöcker, B. 68, 727 [1935]; H. Staudinger u. E. O. Leupold, Helv. chim. Acta 15, 221 [1932].

<sup>3)</sup> vergl. H. Staudinger: Die hochmolekularen organischen Verbindungen Kautschuk und Cellulose — (Verlag J. Springer, Berlin 1932); im folgenden als „Buch“ zitiert; vergl. ferner B. 67, 92 [1934]; H. Staudinger u. G. V. Schulz, B. 68, 2320 [1935]; H. Staudinger u. H. Lohmann, B. 68, 2313 [1935].

Kettenlänge für die Erforschung der Hochmolekularen schien es uns tunlich, durch Untersuchung möglichst langkettiger niedermolekularer Verbindungen die Gültigkeit dieses Gesetzes weiter zu prüfen. Da höhermolekulare normale Paraffine nur sehr schwer löslich sind und sich deshalb zur Untersuchung weniger eignen, untersuchten wir einige langkettige Ester von Glykolen und Dicarbonsäuren, da diese infolge des etwas unregelmäßigeren Baues ihrer Faden-Moleküle sich in organischen Lösungsmitteln leichter lösen als die normalen Paraffin-Kohlenwasserstoffe<sup>4)</sup>. Wir stellten so einige Ester von 1.10-Dekandiol mit höheren Fettsäuren her und prüften die Viscosität ihrer verdünnten Lösungen in Tetrachlorkohlenstoff und Benzol<sup>5)</sup>. Die in 1.4-proz. Lösung gefundene spezif. Viscosität stimmt mit der berechneten auf 1—3% überein, wie folgende Tabelle zeigt, ein Resultat, das nach den früheren Versuchen zu erwarten war. Wir bestimmten weiter die Viscosität außer bei 20° auch bei 60° und berechneten daraus die Temperatur-Abhängigkeit, die die gleiche ist wie bei anderen, ähnlich gebauten, aliphatischen Verbindungen.

Tabelle 1.  
Viscositäts-Messungen an Dekandiol-estern bei 20°.

	n	Lösungs- mittel	Konz. in %	$\gamma_r = \frac{t_2 d_2}{t_1 d_1}$	$\eta_{sp}$ (1.4 %)		Abwei- chung in %	$\eta_{sp}$ (60°) $\eta_{sp}$ (20°)
					gef.	ber.		
Dekandiol	36	Bzl.	2.86	1.0944	0.0462	0.0468	—1.3	0.85
-dilaurinat		CCl <sub>4</sub>	2.92	1.1122	0.0538	0.0540	—0.4	0.87
-dimyristinat	40	Bzl.	2.79	1.1011	0.0506	0.0520	—2.7	0.85
		CCl <sub>4</sub>	2.88	1.1202	0.0584	0.0600	—2.7	0.83
-dipalmitat.	44	Bzl.	2.71	1.1084	0.0561	0.0572	—2.0	0.85
		CCl <sub>4</sub>	2.51	1.1151	0.0642	0.0660	—2.7	0.88

Das gleiche Ergebnis erhielten wir bei den Cetylestern der Sebacinsäure und der Thapsiasäure. Bei dem Thapsiasäure-dioleyl-ester ist die Abweichung im Mittel etwa 5%<sup>6)</sup>.

Aus den vorstehenden Messungen kann man ersehen, daß zwei Ester ganz verschiedenen Baues, nämlich der Sebacinsäure-dicetyl-ester und das Dekandiol-dipalmitat, gleiche spezif. Viscosität bei gleicher Konzentration aufweisen, da beide die gleiche Zahl von Ketten-Kohlenstoffatomen besitzen;

<sup>4)</sup> Durch Einführung von Seitenketten, z. B. von Methyl- und Äthylgruppen, kann die Löslichkeit dieser langkettigen Verbindungen bekanntlich erhöht werden; vergl. H. Staudinger u. E. O. Leupold, *Helv. chim. Acta* 15, 221 [1932]; H. Staudinger u. F. Staiger, *B.* 68, 707 [1935].

<sup>5)</sup> Über die Ausführung der Messungen vergl. H. Staudinger u. F. Staiger, *B.* 68, 708 [1935].

<sup>6)</sup> Möglicherweise ist der Ester nicht ganz rein. Vergl. Versuchs-Teil. K. H. Meyer u. A. van der Wyck, *Helv. chim. Acta* 18, 1074 [1935], finden für  $\eta_{sp}$  (1.4 %) = 0.0760 für CCl<sub>4</sub>-Lösung.

Tabelle 2.  
Viscositäts-Messungen an Estern zweibasischer Säuren bei 20°.

	n	Lösungs- mittel	Konz. in %	$\eta_{ir} = \frac{t_2 d_2}{t_1 d_1}$	$\eta_{sp}$ (1.4%)		Abwei- chung in %	$\eta_{sp}$ (60°) $\eta_{sp}$ (20°)
					gef.	ber.		
Sebacinsäure- dicetylexer	44	Benzol	2.60	1.1060	0.0570	0.0572	-0.4	0.88
		Benzol	2.68	1.1078	0.0563	0.0572	-1.6	0.89
		CCl <sub>4</sub>	2.61	1.1234	0.0662	0.0660	+0.3	0.88
		CCl <sub>4</sub>	2.71	1.1283	0.0662	0.0660	+0.3	0.87
Thapsiasäure- dicetylexer	50	Benzol	1.46	1.0658	0.0631	0.0650	-2.9	0.89
		Benzol	2.40	1.1105	0.0645	0.0650	-0.8	0.89
		CCl <sub>4</sub>	1.39	1.0726	0.0731	0.0750	-2.5	0.89
		CCl <sub>4</sub>	2.44	1.1313	0.0754	0.0750	+0.5	0.88
Thapsiasäure- dioleylexer	54	Benzol	1.47	1.0691	0.0658	0.0702	-6.3	0.84
		Benzol	1.43	1.0684	0.0670	0.0702	-4.5	0.86
		CCl <sub>4</sub>	1.40	1.0780	0.0780	0.0810	-3.7	0.89
		CCl <sub>4</sub>	1.51	1.0838	0.0778	0.0810	-4.0	0.88

dies zeigt erneut, daß die spezif. Viscosität einer Lösung im wesentlichen von der Länge der Moleküle abhängt, und ihr spezieller Bau keinen Einfluß ausübt.

Tabelle 3.  
Vergleich der Viscositäts-Messungen zweier Ester der gleichen  
Kettengliederzahl: n = 44.

	Lösungs- mittel	$\eta_{sp}$ (1.4%)		Differenz .10 <sup>-3</sup>
		gef.	ber.	
Sebacinsäure-dicetylexer.....	Benzol	{ 0.0570	0.0572	-0.2
		{ 0.0563		-0.9
		{ 0.0561		-1.1
Dekandiol-dipalmitat .....	CCl <sub>4</sub>	{ 0.0662	0.0660	+0.2
		{ 0.0662		+0.2
Dekandiol-dipalmitat .....		0.0642		-1.8

## II) Viscositäts-Messungen an 1.3-Propylen-glykolestern.

In einer früheren Mitteil.<sup>7)</sup> wurde nachgewiesen, daß bei Estern von höhermolekularen Glykolen die nach der Gleichung (1) berechnete spezif. Viscosität mit der gefundenen übereinstimmt. Zum gleichen Ergebnis kommen auch die im ersten Abschnitt angeführten Untersuchungen. Bei Estern des Äthylen- und Propylenglykols war dagegen in Benzol- und Chloroform-Lösung die spezif. Viscosität einer 1.4-proz. Lösung um den Betrag von 3.10<sup>-3</sup> bis 5.10<sup>-3</sup> geringer als der berechnete. Es wurde deshalb die Vermutung ausgesprochen, daß diese Ester nicht eine gerade Kette besitzen, sondern daß diese mäander-förmig gekrümmt sei, und zwar kann eine Anziehung der Sauerstoffatome durch Nebenvalezen dazu Anlaß geben (vergl. die Formel). In der vorigen Arbeit waren bisher nur die Ester des Äthylen-

<sup>7)</sup> H. Staudinger u. H. Schwalenstöcker, B. 68, 727 [1935].

glykols, des 1.2-Propylenglykols und des 1.3-Butylenglykols geprüft worden. Es war deshalb von Interesse, auch Ester des 1.3-Propylenglykols, also Ester des Trimethylenglykols, zu untersuchen, um zu sehen, ob auch bei diesen die gefundene spezif. Viscosität in 1.4-proz. Lösung kleiner ist als die berechnete. Dies ist in der Tat der Fall, wie Tabelle 4 zeigt, und zwar ist auch bei diesen 1.3-Propylenglykol-Derivaten die Viscosität annähernd um den gleichen Betrag niedriger als die berechnete, ebenso wie bei den 1.3-Butylenglykol-estern und den Äthylenglykol-estern<sup>6)</sup>. Die Temperatur-Abhängigkeit ist dieselbe wie bei den anderen Verbindungen. Wir halten es also für möglich, daß diese Ester der niederen Glykole eine Verkürzung der Kette erfahren, die durch nebenstehende Formel angegeben werden kann:

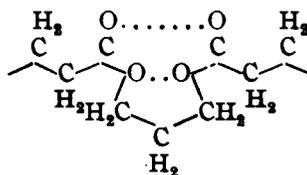


Tabelle 4.

Viscositäts-Messungen an 1.3-Propylenglykol-estern.

Stoff	n	Lösungs- mittel	Konz. in %	$\frac{t_2 d_2}{t_1 d_1}$	$\eta_{sp}$ (1.4 %)		Diff. .10 <sup>-3</sup>	$\eta_{sp}$ (60°)	
					gef.	ber.		$\eta_{sp}$ (20°)	
1.3-Propylenglykol -dilaurinat	29	Benzol	2.78	1.0683	0.0344	0.0377	-3.3	0.88	
		CCl <sub>4</sub>	2.81	1.0774	0.0386	0.0435	-4.9	0.91	
-dimyristinat	33	Benzol	3.38	1.0946	0.0392	0.0429	-3.7	0.85	
		CCl <sub>4</sub>	2.94	1.0957	0.0456	0.0495	-3.9	0.89	
-dipalmitat	37	Benzol	2.86	1.0939	0.0460	0.0481	-2.1	0.88	
		CCl <sub>4</sub>	2.76	1.1011	0.0512	0.0555	-4.3	0.89	

**Beschreibung der Versuche.**

## Herstellung der 1.10-Dekandiolester.

Das 1.10-Dekandiol wurde durch Reduktion von Sebacinsäure-diäthylester nach Bouveault und Blanc gewonnen<sup>6)</sup>; Schmp. 71.5 bis 72.5°. Die Ester wurden dann durch Erhitzen von 2 Mol. Säure-chlorid mit 1 Mol. Glykol hergestellt und aus Aceton mehrmals umkrystallisiert. Ihre Löslichkeit nimmt mit steigendem Molekulargewicht ab; in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff sind diese Ester viel leichter löslich als normale Paraffine mit der gleichen Kettenglieder-Zahl. Infolge des unregelmäßigen Baues ihrer Faden-Moleküle sind auch die Schmelzpunkte dieser Ester um etwa 20°—30° tiefer als die der normalen Paraffine mit gleicher Kettenglieder-Zahl.

Tabelle 5.

Schmelzpunkte und Analyse der Dekandiol-ester.

Stoff	Schmp.	Formel	berechnet		gefunden	
			C	H	C	H
Dekandiol-dilaurinat . . . . .	47.0—48.0°	C <sub>24</sub> H <sub>44</sub> O <sub>4</sub>	75.84	12.37	76.27	12.33
Dekandiol-dimyristinat . . . . .	56.0—57.0°	C <sub>32</sub> H <sub>74</sub> O <sub>4</sub>	76.65	12.50	76.34	12.19
Dekandiol-dipalmitat . . . . .	62.0—63.0°	C <sub>42</sub> H <sub>82</sub> O <sub>4</sub>	77.40	12.70	77.89	12.59

<sup>6)</sup> Die Abweichungen der berechneten von den gefundenen Werten betragen hier 5—10%, sind also größer als die durch Meßfehler bedingte.

<sup>7)</sup> vergl. C. 1929 II, 2994; Compt. rend. Acad. Sciences, 187, 328 [1903]; Monatsh. Chem. 48, 523 [1927].

Sebacin- und Thapsiasäure-ester<sup>10)</sup>.

Die Sebacin- und Thapsiasäure-Ester wurden aus den Säurechloriden und Cetylalkohol hergestellt. Die Cetylester der Thapsiasäure und Sebacinsäure wurden durch Zusammenschmelzen von 2 Mol. Alkohol und 1 Mol. des entsprechenden Säure-chlorids hergestellt und aus Aceton umkrystallisiert. Zur Herstellung des Oleylesters wurde Oleylalkohol verwendet, der nach mehrmaliger Fraktionierung im Hochvakuum bei 15—16° schmolz<sup>11)</sup>. Zur Herstellung des Thapsiasäure-dioleylesters ließen wir Alkohol und Säurechlorid bei Gegenwart von trockenem Pyridin aufeinander einwirken, um die Anlagerung von Chlorwasserstoff an Oleylalkohol zu verhindern. Der so gewonnene Thapsiasäure-dioleylester schmilzt<sup>12)</sup> nach mehrfachem Umkrystallisieren bei 35—35.5°.

Tabelle 6.

Schmelzpunkte und Analyse der Ester zweibasischer Säuren.

Stoff	Schmp.	Formel	berechnet		gefunden	
			C	H	C	H
Sebacinsäure-dicetylester . . . . .	53.5—54.5°	C <sub>48</sub> H <sub>98</sub> O <sub>4</sub>	77.40	12.70	77.79	12.79
Thapsiasäure-dicetylester . . . . .	62.5—63.0°	C <sub>48</sub> H <sub>94</sub> O <sub>4</sub>	78.40	12.90	78.72	12.99
Thapsiasäure-dioleylester . . . . .	35.0—35.5°	C <sub>82</sub> H <sub>98</sub> O <sub>4</sub>	79.30	12.55	79.60	12.88

## 1.3-Propylenglykol-ester.

Diese Ester wurden aus 2 Mol. Säure-chlorid und 1 Mol. 1.3-Propylenglykol in Pyridin-Lösung hergestellt, und mehrfach aus Aceton umkrystallisiert.

Tabelle 7.

Schmelzpunkte und Analyse der 1.3-Propylenglykol-ester.

Stoff	Schmp.	Formel	berechnet		gefunden	
			C	H	C	H
1.3-Propylen-dilaurinat . . . . .	38.0—39.0°	C <sub>37</sub> H <sub>78</sub> O <sub>4</sub>	73.58	11.90	73.66	11.94
1.3-Propylen-dimyristinat . . . . .	49.0—49.5°	C <sub>51</sub> H <sub>100</sub> O <sub>4</sub>	75.00	12.14	75.04	12.03
1.3-Propylen-dipalmitat . . . . .	54.5—55.5°	C <sub>53</sub> H <sub>108</sub> O <sub>4</sub>	76.00	12.40	76.11	12.48

Die 1.3-Propylenglykol-ester sind schwerer löslich als die 1.3-Butylenglykol-ester und 1.2-Propylenglykol-ester. Bei letzteren bewirkt die seitensständige Methylgruppe größere Löslichkeit, wie das in zahlreichen anderen

<sup>10)</sup> Die Thapsiasäure wurde uns durch Vermittlung von Hrn. Prof. L. Ruzicka, Zürich, von der Firma Naef & Co., Genf, zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank aussprechen.

<sup>11)</sup> R. Willstätter u. E. W. Mayer, B. 41, 1478 [1908], geben einen Schmp. von 0.5—5° an. H. Frey findet im hiesigen Laboratorium einen solchen von 15—17°. Die Reinheit dieses Produktes müßte immerhin genauer geprüft und vor allem untersucht werden, ob das Produkt frei von Elaidinalkohol ist.

<sup>12)</sup> K. H. Meyer u. A. v. d. Wyck, Helv. chim. Acta 18, 307 [1935], geben einen Schmp. von 46° an. Der Unterschied in den Schmelzpunkten kann darauf beruhen, daß stereoisomere Produkte vorliegen.

Fällen beobachtet ist<sup>13)</sup>. Die Schmelzpunkte der 1.3-Propylenglykol-ester sind entsprechend höher als die der 1.2-Propylen- und 1.3-Butylen-Derivate, weil bei letzteren die Krystallgitterkräfte zwischen den langgestreckten Faden-Molekülen durch die Seitenketten zerstört werden (vergl. Spalte III und IV der Tabelle 8). Die 1.3-Propylenglykol-ester schmelzen weit tiefer als die Äthylenglykol-ester, trotzdem letztere eine kürzere Kette haben als erstere (vergl. Spalte I der Tabelle 8). Auf den besonders hohen Schmelzpunkt der Äthylenglykol-ester wurde schon früher aufmerksam gemacht<sup>14)</sup>. Ebenso schmelzen die 1.3-Butylenglykol-ester tiefer als die 1.2-Propylenglykol-ester (vergl. Spalte II der Tabelle 8). Über die Schmelzpunkte der verschiedenen Verbindungen gibt folgende Tabelle 8 Aufschluß.

Tabelle 8: Vergleich der Schmelzpunkte von Glykol-estern.

		-laurinat	-myristinat	-palmitat	
I.	Äthylen-	$\begin{array}{c} \text{—O} & \text{O—} \\   &   \\ \text{C} & \text{—C} \\   &   \end{array}$	52°	63°	70.5°
	1.3-Propylen-	$\begin{array}{c} \text{—O} & \text{O—} \\   &   \\ \text{C} & \text{—C} \\ &   \\ & \text{C} \end{array}$	39°	49.5°	55.5°
	1.2-Propylen-	$\begin{array}{c} \text{—O} & \text{O—} \\   &   \\ \text{C} & \text{—C} \\ &   \\ & \text{C} \end{array}$	35°	41.5°	54.5°
II.	1.3-Butylen-	$\begin{array}{c} \text{—O} & \text{O—} \\   &   \\ \text{C} & \text{—C} \\ &   \\ & \text{C} \\ &   \\ & \text{C} \end{array}$	16.5°	31°	40°
	Äthylen-	$\begin{array}{c} \text{—O} & \text{O—} \\   &   \\ \text{C} & \text{—C} \\   &   \end{array}$	52°	63°	70.5°
III.	1.2-Propylen-	$\begin{array}{c} \text{—O} & \text{O—} \\   &   \\ \text{C} & \text{—C} \\ &   \\ & \text{C} \end{array}$	35°	41.5°	54.5°
	1.3-Propylen-	$\begin{array}{c} \text{—O} & \text{O—} \\   &   \\ \text{C} & \text{—C} \\ &   \\ & \text{C} \end{array}$	39°	49.5°	55.5°
IV.	1.3-Butylen-	$\begin{array}{c} \text{—O} & \text{O—} \\   &   \\ \text{C} & \text{—C} \\ &   \\ & \text{C} \\ &   \\ & \text{C} \end{array}$	16.5°	31°	40°

<sup>13)</sup> vergl. H. Staudinger u. E. O. Leupold, *Helv. chim. Acta* **15**, 221 [1932]; H. Staudinger u. H. Schwalenstöcker, *B.* **68**, 727 [1935].

<sup>14)</sup> H. Staudinger u. H. Schwalenstöcker, *B.* **68**, 727 [1935].