

### 161. Über eine Deformation gelöster Polystyrolmolekeln beim Strömen

von R. Signer und Ch. Sadron.

(30. X. 36.)

Die Messung der Strömungsdoppelbrechung verdünnter Polystyrollösungen in einer neuen Apparatur hoher Leistung und Präzision<sup>1)</sup> erlaubte, einen eigentümlichen Effekt genau zu erfassen, der sich bei früheren Beobachtungen mit primitiveren Hilfsmitteln bereits andeutete<sup>2)</sup>. Der Effekt besteht in einem diskontinuierlichen Anstieg der Strömungsanisotropie und des Auslöschwinkels. Er wird im folgenden beschrieben und auf eine Deformation der Polystyrolmolekeln zurückgeführt.

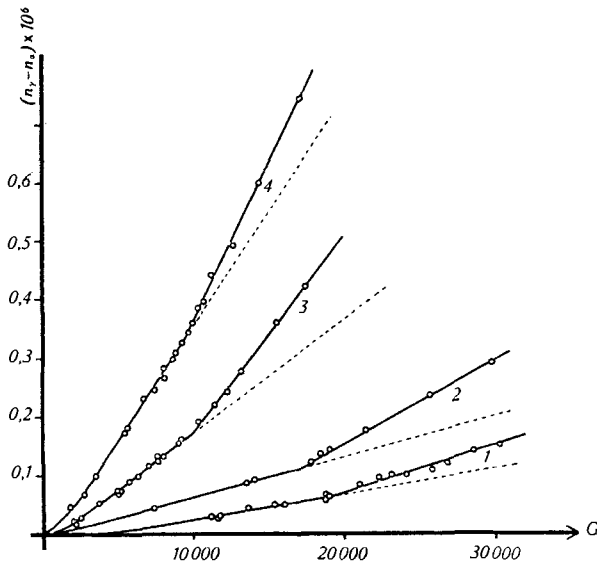


Fig. 1.

Strömungsdoppelbrechung eines hochmolekularen Polystyrols in Abhängigkeit des Strömungsgradienten. Wellenlänge = 5461 Å.

Kurve 1:	1/70	grundmolar	in Cyclo-hexanon	$t = 22^{\circ}$
„ 2:	1/40	„	„	$t = 22^{\circ}$
„ 3:	1/20	„	„	$t = 19^{\circ}$
„ 4:	1/20	„	„ Tetralin	$t = 19^{\circ}$

<sup>1)</sup> Über die Apparatur vgl. Ch. Sadron, J. Physique et Radium [7] 7, 263 (1936).

<sup>2)</sup> Vgl. R. Signer und H. Gross, Z. physikal. Ch. [A] 165 (1933), Fig. 5, S. 169.

Fig. 1 zeigt die Strömungsanisotropie eines hochmolekularen, schwach verzweigten Polystyrols<sup>1)</sup> in Tetralin und Cyclo-hexanon-lösung verschiedener Konzentration. Bei jeder Lösung wächst die Doppelbrechung zuerst etwa proportional dem Strömungsgradienten, um dann plötzlich rascher anzusteigen, so dass die Kurven einen deutlichen Knick aufweisen. Auch die Auslöschwinkel steigen mit dem Strömungsgradienten diskontinuierlich an, wie aus Fig. 2 zu entnehmen ist. Bei ein und derselben Lösung tritt die Diskontinuität in der Anisotropie beim gleichen Gradienten auf, wie die Diskontinuität im Auslöschwinkel.

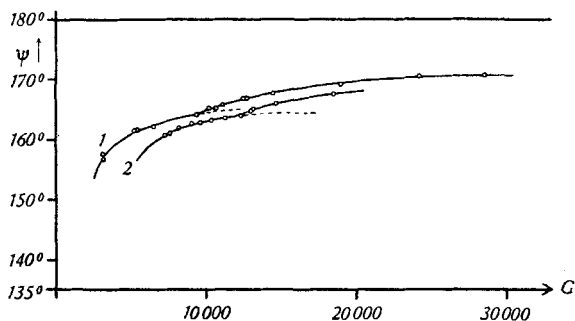


Fig. 2.

Auslöschwinkel eines hochmolekularen Polystyrols in Abhängigkeit des Strömungsgradienten.

Kurve 1: 0,05 grundmolar in Tetralin  $t = 17^\circ$   
 Kurve 2: 0,05 grundmolar in Cyclo-hexanon  $t = 20^\circ$

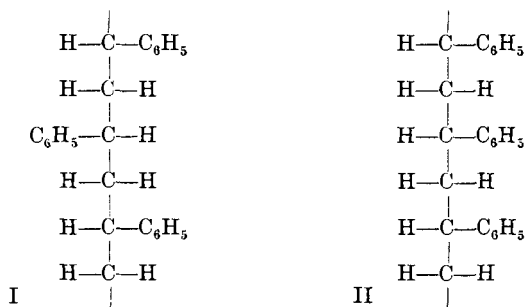
Wenn die Strömungsdoppelbrechung der Polystyrollösung ausschliesslich auf einer Orientierung starrer, gestreckter Teilchen beruhen würde, dann müssten sowohl Anisotropie wie Auslöschwinkel mit zunehmendem Strömungsgradienten kontinuierlich einem Sättigungswert zustreben, und es dürften keinerlei Knicke in den entsprechenden Kurven auftreten<sup>2)</sup>. Auch wenn die Molekeln in der ruhenden Lösung in geknäuelter Form vorlägen, die Knäuel unter dem Einfluss der Strömung aber mehr und mehr zu länglichen Gebilden deformiert würden, so würde ein Knickpunkt in den Kurven ebenfalls nicht zu erwarten sein, da die Entknäuelung mit dem Strömungsgradienten kontinuierlich erfolgen sollte. Die beobachteten Erscheinungen erklären sich aber leicht, wenn man annimmt, dass die geraden Polystyrolmolekeln bei einem bestimmten Gefälle plötzlich deformiert, und zwar verlängert werden. Die verlängerten

<sup>1)</sup> Das Polystyrol ist durch folgende Grössen charakterisiert:  $\lim. \eta_{sp}/c = 24$ . Osmotisch ermitteltes Molekelgewicht = 193 000. Vgl. *H. Staudinger* und *G. V. Schulz*, B. **68**, 2320 (1935). Über den Verzweigungsgrad dieses Produktes vgl. *Helv.* **19**, 897 (1936).

<sup>2)</sup> Vgl. z. B. *P. Boeder*, *Z. Physik.* **75**, 258 (1932).

Molekeln werden stärker orientiert, was sich sowohl in der Doppelbrechung wie im Auslöschwinkel in der eingangs beschriebenen Weise ausdrücken muss. Für eine bei bestimmtem Gradienten plötzlich eintretende mechanische Streckung der Molekeln spricht auch die Tatsache, dass bei Lösungen in verschiedenen Medien und bei einer Variation der Konzentration die Knickpunkte in den Kurven gerade bei den Strömungsgradienten auftreten, bei denen die mechanische Beanspruchung der Molekeln gleich sind. Ein Mass für diese Beanspruchung ist in dem Produkt aus Strömungsgradient und Viskosität der Lösung gegeben. Diese Produkte haben für die Lösungen der Fig. 1 folgende Werte: 570 für Kurve 1, 590 für Kurve 2, 570 für Kurve 3 und 560 für Kurve 4<sup>1)</sup>.

Die Annahme einer Deformation der Molekeln erklärt also die beobachteten Erscheinungen, und es tritt die Frage auf, ob eine Änderung der Molekelgestalt bei Zugbeanspruchung mit der chemischen Konstitution in Beziehung gebracht werden kann. Von *I. H. de Boer*<sup>2)</sup> liegt eine ausführliche Arbeit darüber vor, welche gegenseitige Lage die benachbarten Teile einer Polystyrolmolekel unter dem Einfluss der *van der Waals'schen* Kräfte einnehmen. *De Boer* kommt zu dem Schluss, dass die Gestalt der Molekel folgendermassen von der Konstitution abhängt:



Wenn ein Teil der Kettenmolekel nach Formel I konstituiert ist (zwei oder mehrere aufeinander folgende  $\text{C}_6\text{H}_5$ -Gruppen liegen in der üblichen Projektionsdarstellung auf entgegengesetzten Seiten der aliphatischen C—C-Kette), dann nimmt die aliphatische Kette die bekannte Zickzackform an, wie sie die Paraffine im Krystallzustand aufweisen. Entspricht jedoch die sterische Konfiguration eines Teiles der Kette der Projektionsformel II, so ist die stabilste Form die in Fig. 3 wiedergegebene. Die aliphatische Kette liegt also durch die gegenseitige Anziehung der Phenylreste in einer etwas verkürzten Form vor.

<sup>1)</sup> Näheres hierüber vgl. eine demnächst erscheinende Publikation von *Ch. Sadron* und *R. Signer* in *J. chim. phys.*

<sup>2)</sup> *Faraday* 32, 11 (1936).

Bei der Polymerisation des Styrols entstehen die Konfigurationen I und II mit gleicher Wahrscheinlichkeit, so dass in einer fertigen Polystyrolmolekel Stücke in Zickzackform mit Stücken in der gedrängten Form abwechseln werden. Die Zickzackstücke können durch Zugbeanspruchung beim Strömen der Lösungen nicht mehr verlängert werden<sup>1)</sup>, wohl aber die gedrängten Teile.

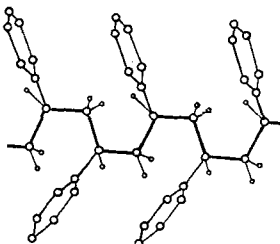


Fig. 3.

Die Verlängerung erfolgt offenbar erst, wenn die Zugbeanspruchung eine gewisse Grenze überschreitet, nämlich dann, wenn sie grösser geworden ist als die innermolekulare Anziehung durch die *van der Waals'schen* Kräfte. Es scheint uns naheliegend, die eingangs erwähnten optischen Effekte als eine Bestätigung der theoretischen Betrachtungen von *de Boer* anzusehen.

Das untersuchte Polystyrol stammt aus dem Freiburger Laboratorium, und wir sind Herrn Prof. *H. Staudinger* für dessen Überlassung zu grossem Dank verpflichtet.

Bern, Chemisches Laboratorium der Universität, organische Abt.  
Strasbourg, Laboratoire de Mécanique des fluides et Ecole  
Nationale du Pétrole.

## 162. Über die Darstellung des Amino-isatins und einiger Derivate

von *M. Hartmann* und *L. Panizzon*.

(30. X. 36.)

Durch die Arbeiten von *Erdmann*, *Baeyer*, *Sandmeyer*, *Heller* und anderen Autoren ist die Chemie des Isatins sehr umfangreich geworden; doch blieb ein einfaches Isatinderivat unbekannt, das Amino-isatin, sicher eine in mancher Hinsicht interessante Substanz. Seine Synthese zu versuchen war der Zweck unserer Arbeit.

Versuche, die wir anstellten, um direkt zum Dimethyl-amino-isatin zu gelangen, nach der Methode von *Sandmeyer*<sup>2)</sup> aus *m*-Aminodimethyl-anilin und Hydroxylamin-sulfat über den Isonitrosokörper,

<sup>1)</sup> Ausser durch Deformation des Tetraederwinkels.

<sup>2)</sup> Helv. 2, 234 (1919).