

Mitteilung aus dem Vierjahresplaninstitut für organische Chemie, Danzig

## Über die Autoxydation von $\alpha$ -Olefinketonen

### I. Peroxybildung und Assoziationsvorgänge

Von H. Albers und W. Schmidt

Mit 9 Abbildungen

(Eingegangen am 1. Dezember 1942)

Die Reaktionsfähigkeit der Doppelbindung in den  $\alpha$ -Olefinketonen  $R-CH=CH-CO-R'$  läßt erwarten, daß sie Autoxydationsreaktionen<sup>1)</sup> leicht zugänglich ist. Dabei bietet der Übergang zu Diolefinketonen  $R-CH=CH-CH=CH-CO-R'$  Vergleichsmöglichkeiten zum Chemismus des Trocknungsvorganges ungesättigter Öle, soweit die einfach gebauten, ungesättigten Verbindungen dahingehende Schlußfolgerungen zulassen. Die einfachsten Vertreter der substituierten Olefinketone sind das Äthylidenaceton  $CH_3-CH=CH-CO-CH_3$  und das Heptadien-(2,4)-on-6  $CH_3-CH=CH-CH=CH-CO-CH_3$ , auch Sorbinsäuremethylketon oder Crotylidenaceton genannt.

Jene Ketone entstehen bei der alkalischen Kondensation von Acetaldehyd<sup>2)</sup> bzw. Crotonaldehyd<sup>3)</sup> mit Aceton neben einer

<sup>1)</sup> Vgl. Claisen, Liebigs Ann. Chem. **306**, 327 (1899); Wallach, Liebigs Ann. Chem. **258**, 325 (1890); Franke u. Kohn, Mh. Chem. **20**, 879 (1899); Dautwitz, Mh. Chem. **27**, 775 (1906); Bouveault, C. R. heb. Séances Acad. Sci. **120**, 1270 (1895); Meerwein, Liebigs Ann. Chem. **358**, 86 (1908).

<sup>2)</sup> Äthylidenaceton wurde erstmalig durch saure Kondensation gewonnen. Claisen, Ber. dtsh. chem. Ges. **25**, 3166 (1892); Wohl u. Maag, Ber. dtsh. chem. Ges. **43**, 3284 (1910); vgl. Claisen, Liebigs Ann. Chem. **306**, 327 (1899); Pauly u. v. Berg, Ber. dtsh. chem. Ges. **34**, 2092 (1901).

<sup>3)</sup> Meerwein, Liebigs Ann. Chem. **358**, 76 (1908); vgl. Claisen, Liebigs Ann. Chem. **223**, 139 (1884).

Reihe anderer niedermolekularer<sup>4)</sup> und polymerer Kondensationsprodukte von öligem Charakter, Polyaldene genannt, die von H. Albers und E. Grams<sup>5)</sup> näher untersucht wurden.

Polyaldene entstehen, wie sich später zeigte<sup>6)</sup>, allgemein unter bestimmten Bedingungen als Hauptprodukte der Kondensation von aliphatischen Aldehyden mit aliphatischen oder alicyclischen Ketonen; sie zeigen, insbesondere wenn sie ungesättigte Komponenten enthalten, unter der Einwirkung des Sauerstoffs der Luft trocknende Eigenschaften. Analytisch sind sie nichteinheitliche Gemische, deren Summenformeln auf Polymerhomologe eines Grundkörpers (Aldehyd + Keton—H<sub>2</sub>O) hinweisen, etwa Äthylidenaceton C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O oder Heptadienon C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O. Die höheren Polymeren sind feste Harze, bei ihrer Bildung sind weitere Kondensationsreaktionen zu beobachten unter Entstehung z. B. eines Grundmoleküls (C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O).

Das Heptadien(2,4)-on-6, eine leichtbewegliche Flüssigkeit von stechem Geruch, bildet beim Ausstreichen in dünner Schicht an der Luft alsbald einen Film, dessen Charakter — im technischen Sinne — der eines Harzes ist. Das nächstniedere homologe Olefinketon, das Äthylidenaceton, zeigt keine Verfestigung mehr, sein bei Zimmertemperatur schon merklicher Dampfdruck bewirkt größtenteils ein Verdampfen der Flüssigkeitsschicht unter Rücklassung eines äußerst dünnen, weichen Films. Orientierende Analysen zeigen, daß die Verfilmung des Heptadienons nicht eine einfache Polymerisationsreaktion des Grundkörpers darstellt, sondern daß Sauerstoff maßgeblich dabei mitwirkt.

Zur Gewinnung experimenteller Angaben über den Anfangsverlauf der oxydativen Polymerisation wurde reiner, trockener Sauerstoff in feiner Zerteilung durch eine Flüssigkeitssäule des Olefinketons gepreßt; den Oxydationsansätzen wurden nach bestimmten Zeiten Analysenproben entnommen. So war zu erwarten, daß ein die Primärstufe der Oxydation überschreitender Abbau (unter Zerschlagung der Kohlenstoffkette) weitgehend vermieden wird.

<sup>4)</sup> H. Albers u. G. Rätzel, unveröffentlichte Versuche.

<sup>5)</sup> H. Albers u. E. Grams, unveröffentlichte Versuche.

<sup>6)</sup> H. Albers mit A. Staller, K. Beyersdorfer, M. Deutsch, Fr. Franck, A. Hödl, Fr. Poschmann, B. Schaefer, G. Schwartzkopf; unveröffentlichte Versuche. Diese Versuche wurden erweitert und fortgeführt in Zusammenarbeit mit den Chemischen Fabriken Knoll A.-G., Ludwigshafen a. Rh.

Die Versuchsanordnung war folgende:

Ein Reagenzglas ( $3,2 \times 30$  cm) wird zu etwa  $\frac{2}{5}$  mit dem im Vakuum sorgfältig fraktionierten Untersuchungsgut beschickt und mit einem Stopfen verschlossen, durch dessen eine Bohrung ein Einleitungsrohr mit Glasfritte (Schott u. Gen., Nr. 33 c G 1 bzw. 33 c G 2) und durch dessen andere Bohrung ein Capillarrohr geht. Das Glas wird in einen Thermostaten gehängt und während des Versuchs auf  $20^{\circ}$  ( $\pm 0,05$ ) gehalten. Durch die Fritte wird über eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure und 2 Chlorcalciumrohre ein trockener Strom reinen Sauerstoffs mit einer Geschwindigkeit von 2 Litern in der Stunde in die Flüssigkeit gepreßt. Die entnommenen Proben werden mit Hilfe von Verbrennungen<sup>7)</sup>, von Peroxyd- und Molekulargewichtsbestimmungen untersucht. Die Peroxydbestimmungen werden nach dem bewährten<sup>8)</sup>, in der Fettechemie üblichen Verfahren nach Lea<sup>9)</sup> durch Bestimmung des aus Kaliumjodid freigesetzten Jods<sup>10)</sup> ausgeführt. — Das Jod kann dabei allenfalls mit noch vorhandenen Doppelbindungen reagieren, doch ist aus den vorliegenden und aus den eigenen Erfahrungen nicht anzunehmen, daß diese Nebenreaktion ein beträchtliches Ausmaß annimmt.

Der Sauerstoff befindet sich bei den Strömungsversuchen in ständigem Überschuß; ein Einfluß der Belichtung auf den Oxydationsverlauf besteht beim Heptadienon, wie in Parallelversuchen festgestellt wurde, merkwürdigerweise nur in untergeordnetem Maße; die Autoxydation geht auch bei völligem Lichtausschluß mit praktisch der gleichen Geschwindigkeit wie im diffusen Tageslicht vor sich. Diese die Untersuchung wesentlich vereinfachende Feststellung war nicht zu erwarten; nach den vorliegenden Erfahrungen bei anderen Autoxydationen hätte man mit einem fördernden Einfluß des Lichtes rechnen sollen.

Die Sauerstoffaufnahme sowie die Peroxydbildung des Äthylidenacetons<sup>11)</sup> zeigen die folgenden Tab. 1 und 2 und die Abb. 1.

7) Für die Ausführung der Analysen sind wir den Chemischen Fabriken Knoll A.-G., Ludwigshafen a. Rh. zu Dank verpflichtet.

8) Vgl. H. Schmalfuß, Vorratspflege u. Lebensmittelforsch. **1**, 98 (1936); Franke u. Jerchel, Liebigs Ann. Chem. **533**, 46 (1937).

9) C. Lea, Proc. Roy. Soc. (London) Ser. B. **108**, 175 (1931); J. chem. Soc. (London) **53**, 388 (1934).

10) Vgl. Goldschmidt u. Freudenberg, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 1589 (1934).

11) Die Sauerstoffaufnahme des Äthylidenacetons beobachtete bereits Claisen, Liebigs Ann. Chem. **306**, 327 (1899).

Tabelle 1  
Die Sauerstoffaufnahme des Äthylidenacetons

Std.	Analysenwerte in %			Summenformel ber. auf O <sub>1</sub>	Summenformel ber. auf C <sub>5</sub>
	C	H	O		
0	(71,43)	(9,52)	(19,05)	(C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O)	(C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O)
10	65,86	9,40	24,74	C <sub>3,54</sub> H <sub>6,06</sub> O	C <sub>5</sub> H <sub>8,54</sub> O <sub>1,41</sub>
24	63,80	9,31	26,89	C <sub>3,17</sub> H <sub>5,54</sub> O	C <sub>5</sub> H <sub>8,75</sub> O <sub>1,58</sub>
48	63,25	9,02	27,73	C <sub>3,05</sub> H <sub>5,21</sub> O	C <sub>5</sub> H <sub>8,54</sub> O <sub>1,64</sub>
72	63,92	9,06	27,02	C <sub>3,15</sub> H <sub>5,36</sub> O	C <sub>5</sub> H <sub>8,52</sub> O <sub>1,59</sub>
96	64,04	9,38	26,58	C <sub>3,22</sub> H <sub>5,65</sub> O	C <sub>5</sub> H <sub>8,76</sub> O <sub>1,55</sub>
144	63,88	9,16	26,96	C <sub>3,15</sub> H <sub>5,42</sub> O	C <sub>5</sub> H <sub>8,62</sub> O <sub>1,59</sub>
213	62,80	9,42	27,78	C <sub>3,02</sub> H <sub>5,42</sub> O	C <sub>5</sub> H <sub>8,98</sub> O <sub>1,66</sub>

Tabelle 2

Std.	Lea-Zahl <sup>12)</sup>	Peroxyd-O in mg pro 1 g Substanz	A.	% über- schüssiger O bezogen auf C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O	B.	B. 100
			Äquivalente über- schüssiger O bezogen auf C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sup>13)</sup>		Äquivalente Peroxyd-O bezogen auf C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O	A % Peroxyd-O vom über- schüssig auf- genommenen O
24	30	0,48	0,58	11,0	0,0025	0,43
48	54	0,86	0,64	12,1	0,0045	0,70
72	66	1,06	0,59	11,2	0,0056	0,95
120	78	1,25	0,59	11,2	0,0066	1,12
196	82	1,31	0,66	12,6	0,0069	1,05

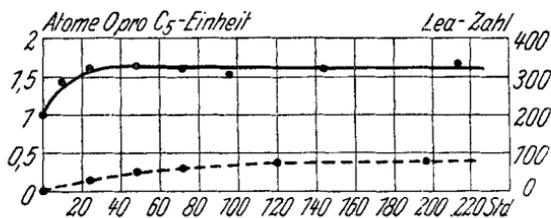


Abb. 1

— Sauerstoffaufnahme des Äthylidenacetons

----- Lea-Zahl (Peroxydwert) des Äthylidenacetons (vgl. Tab. 2)

<sup>12)</sup> 1 g Substanz wird in genau 20 ccm Eisessig-Chloroformgemisch (2:1) in der Kälte gelöst und die Lösung nach Zugabe von 1 g gepulvertem KJ auf dem Wasserbad kurz zum Sieden erhitzt. Nach raschem Abkühlen werden 25 ccm einer 1%-igen KJ-Lösung und 2 ccm einer 0,2%-igen Stärkelösung zugesetzt. Titriert wird mit n/500-Thiosulfat. Der Verbrauch pro 1 g Substanz entspricht der Lea-Zahl; 1 ccm n/500-Thiosulfat entspricht 0,016 mg Sauerstoff.

<sup>13)</sup> Vgl. Analysenzahlen Tab. I und Abb. I.

Es wird pro Molekül Äthylidenaceton etwa  $\frac{1}{2}$  Atom Sauerstoff aufgenommen; die Peroxydwerte sind niedrig, nur etwa 1% des aufgenommenen Sauerstoffs liegt peroxydisch vor<sup>14)</sup> (vgl. Tab. 2). Die Analysenzahlen und die aus ihnen errechneten Formeln zeigen, daß bereits Abbauvorgänge statthatten. In der Tat findet man, daß Acetaldehyd<sup>15)</sup> in deutlichen Mengen vom überschüssigen strömenden Sauerstoff abgeführt wird. — Für einen oxydativen Abbau sprechen auch die gemessenen mittleren Molekulargewichte (Tab. 3), die für einen eingebauten Sauerstoffanteil zu niedrig sind.

Tabelle 3

Stunden . .	0	96	213
Mol.-Gew. . .	84,0	86,5	90,3

Eine merkbare Viscositäts­erhöhung tritt beim Äthylidenaceton während des Oxydationsverlaufes nicht auf.

Das Heptadienon  $\text{CH}_3\text{—CH=CH—CH=CH—COCH}_3$ <sup>16)</sup> neigt wesentlich stärker zur Autoxydation als das Äthylidenaceton. Über seine Sauerstoffaufnahme gibt die Tab. 4 Auskunft.

Tabelle 4

Std.	Analysenwerte in %			Summenformel ber. auf O <sub>1</sub>	Summenformel ber. auf C <sub>7</sub>
	C	H	O		
0	(76,36)	(9,09)	(14,55)	(C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O)	(C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O)
5	74,56	9,31	16,13	C <sub>8,15</sub> H <sub>9,22</sub> O	C <sub>7</sub> H <sub>10,46</sub> O <sub>1,14</sub>
7	72,71	8,31	18,98	C <sub>5,09</sub> H <sub>7,0</sub> O	C <sub>7</sub> H <sub>9,58</sub> O <sub>1,36</sub>
24	66,36	8,18	25,45	C <sub>3,48</sub> H <sub>5,14</sub> O	C <sub>7</sub> H <sub>10,33</sub> O <sub>2,01</sub>
48	64,03	7,75	28,22	C <sub>3,03</sub> H <sub>4,40</sub> O	C <sub>7</sub> H <sub>10,16</sub> O <sub>2,31</sub>
72	63,49	7,69	28,82	C <sub>2,93</sub> H <sub>4,37</sub> O	C <sub>7</sub> H <sub>10,21</sub> O <sub>2,39</sub>
96	62,69	7,58	29,46	C <sub>2,85</sub> H <sub>4,12</sub> O	C <sub>7</sub> H <sub>10,13</sub> O <sub>2,46</sub>
120	62,62	7,63	29,75	C <sub>2,81</sub> H <sub>4,10</sub> O	C <sub>7</sub> H <sub>10,21</sub> O <sub>2,49</sub>
168	60,65	7,40	31,95	C <sub>2,59</sub> H <sub>3,70</sub> O	C <sub>7</sub> H <sub>10,25</sub> O <sub>2,77</sub>
192	60,63	7,41	31,96	C <sub>2,59</sub> H <sub>3,70</sub> O	C <sub>7</sub> H <sub>10,25</sub> O <sub>2,77</sub>
216	60,72	7,42	31,86	C <sub>2,54</sub> H <sub>3,75</sub> O	C <sub>7</sub> H <sub>10,29</sub> O <sub>2,76</sub>
240	60,90	7,41	31,69	C <sub>2,57</sub> H <sub>3,74</sub> O	C <sub>7</sub> H <sub>10,17</sub> O <sub>2,72</sub>

<sup>14)</sup> Genauer ausgedrückt: 1% hat mit Jodwasserstoff unter Freilegung von Jod reagiert. Die Diskussion der Jodwasserstoffreaktion wird später gegeben.

<sup>15)</sup> Nachgewiesen als Dinitrophenylhydrazon.

<sup>16)</sup> Das Heptadienon entstammt den gesammelten Vorläufen der Polyaldenherstellung. Es wurde im Vakuum fraktioniert. — Seine Autoxydationsneigung beobachtete zuerst Meerwein, Liebigs Ann. Chem. 358, 86 (1908).

Man ersieht aus der letzten Spalte, daß bei Erhaltung der C- und H-Atome nur der Sauerstoffgehalt pro C<sub>7</sub>-Einheit zunimmt. Es tritt also lediglich eine Anlagerung oder Einlagerung von Sauerstoff und höchstens in untergeordnetem Maß ein Molekülabbau auf, denn dieser hätte sich in den H-Werten verraten müssen. In erster Näherung ist es also zulässig, die aus den gewonnenen empirischen C<sub>7</sub>-Formeln herzuleitenden Schlüsse als Ausdruck der Veränderung des Heptadienon-Moleküls selber zu betrachten. — Daß ein geringfügiger Abbau<sup>17)</sup> statthat, zeigt der nachweisliche Gehalt des strömenden Sauerstoffs an CO<sub>2</sub> (all-

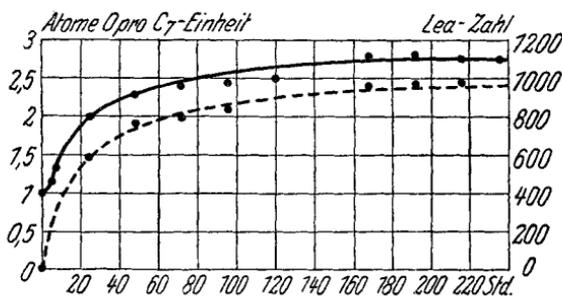


Abb. 2

— Sauerstoffaufnahme des Heptadienons  
 - - - - Lea-Zahl (Peroxydwerte)

mähliche Trübung von Barytwasser) und an Acetaldehyd (nachgewiesen als 3,5-Dinitrophenylhydrazon).

Die Kurve der Sauerstoffaufnahme (Abb. 2) zeigt, daß in Analogie zu anderen Autoxydationsreaktionen in einer anfänglich raschen Reaktion<sup>18)</sup> die Aufnahme von etwa 1 Atom Sauerstoff pro C<sub>7</sub>-Einheit statthat, und daß danach die Aufnahme langsamer verläuft, um schließlich bei etwa 1,75—1,8 Atomen aufgenommenen Sauerstoffs haltzumachen.

<sup>17)</sup> Die Säurezahlen beim Äthylidenaceton und beim Heptadienon betragen nach 240-stündiger Sauerstoffeinwirkung 32 bzw. 23; beweisend für die primäre Entstehung von sauren Gruppen sind sie nicht, denn COOH-Gruppen können aus den Molekülen des Peroxyds mit Kaliumhydroxyd entstehen.

<sup>18)</sup> Ob die geringe anfängliche Induktionsperiode reell ist, bleibt dahingestellt. Sie tritt bei trocknenden Ölen oft sehr ausgeprägt auf.

Im Verlauf dieser Sauerstoffaufnahme ist die vorher leicht bewegliche, hellgelbe Flüssigkeit in ein dickes, orangefarbenes Öl übergegangen, dessen Viscosität so hoch ist, daß sich der Sauerstoff bei der Temperatur von 20° kaum noch hindurchpressen läßt. Die naheliegende Anwendung höherer Temperaturen zur Verringerung der Viscosität und damit zur weiteren Verfolgung des Autoxydationsverlaufes kann nicht in Betracht gezogen werden, da sich das Oxydationsöl bei erhöhter Temperatur sehr merklich — schließlich sogar explosionsartig — zersetzt. Die niedere Temperatur mußte also im Interesse einer Gewinnung der Primärprodukte der Oxydation beibehalten werden.

Die erwähnte explosionsartige Zersetzung bei erhöhter Temperatur deutet auf die zu erwartende Entstehung von Peroxyden<sup>19)</sup> hin. Die Messung der Peroxydwerte nach der Methode von Lea<sup>9)</sup> ergibt die in der Tab. 5 zusammengestellten Werte, die kurvenmäßig in der Abb. 2 aufgetragen sind.

Tabelle 5

Std.	Lea-Zahl	Peroxyd-O in mg pro 1 g Substanz	A.		B.	
			Äquivalente überschüssiger O bezogen auf C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O <sup>20)</sup>	% überschüssiger O bezogen auf C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O	Äquivalente Peroxyd-O; bezogen auf C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O	B. 100 A % Peroxyd-O vom überschüssig aufgenommenen O
24	594	9,50	1,01	14,7	0,065	6,44
48	774	12,38	1,31	19,1	0,085	6,49
72	806	12,90	1,39	20,2	0,089	6,40
96	839	13,42	1,46	21,2	0,092	6,30
(120)	(970)	(15,52)	(1,49)	(21,7)	(0,107)	(7,18)
168	960	15,36	1,77	25,7	0,106	6,00
192	970	15,52	1,77	25,7	0,107	6,05
216	980	15,68	1,76	25,6	0,108	6,14

Die Kurve der Peroxydwerte erreicht gemeinsam mit der Kurve der Sauerstoffaufnahme ihr Maximum; bei einer Änderung der Maßstäbe fallen die beiden Kurven praktisch zusammen.

<sup>19)</sup> „Moloxyle“ nach Engler u. Weissberg, Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation, 1904; Staudinger, Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 1075 (1925).

<sup>20)</sup> Vgl. die Analysenzahlen der Tab. 4.

Der jeweilige prozentuale Peroxydgehalt — bezogen auf den überschüssig aufgenommenen Sauerstoff — ist also über den Reaktionsverlauf konstant; das zeigt rechnerisch auch die letzte Spalte der Tab. 5.

Eine wesentliche Fälschung des Peroxydwertes durch eine Weiterreaktion des durch das Peroxyd aus Kaliumjodid freigelegten Jods mit vorhandenen Doppelbindungen dürfte danach nicht vorliegen, denn dann sollte man erwarten, daß am Anfang der Sauerstoffeinwirkung der Überschuß der noch vorhandenen (d. h. noch nicht oxydierten) Doppelbindungen das Jod besonders schnell und reichlich bindet und so ein kleinerer Peroxydwert vorgetäuscht würde.

Die Konstanz des anteiligen Peroxydwertes führt zu dem Schluß, daß entweder das an sich vorliegende Peroxyd nur zu einem Teil mit Jodwasserstoff zu reagieren vermag, oder daß eine gegen Jodwasserstoff reaktionslose Form, etwa ein Polymeres, im Gleichgewicht steht mit der reaktionsfähigen Form, etwa dem Monomeren<sup>21)</sup>.

Es ist bekannt, daß eine ganze Reihe von Peroxyden nicht vollständig mit Jodwasserstoff reagieren<sup>22)</sup>, ja, daß sie sogar, wie das polymere *as.* Diphenyläthylenperoxyd, überhaupt nicht von ihm angegriffen werden<sup>23)</sup>. — Ein Gleichgewicht zwischen einer monomeren reaktionsfähigen Form mit einer polymeren reaktionsträgen Form nehmen Morell und Davis<sup>24)</sup> für das Peroxyd der Anlagerungsverbindungen von Maleinsäureanhydrid an  $\beta$ -Elaöstearinsäure an. Solche Gleichgewichte brauchen jedoch keineswegs immer der Anlaß für die nicht vollständige Reaktion mit Jodwasserstoff zu sein, denn beispielsweise zeigt das Diäthylperoxyd in Benzol einfache Molekulargröße trotz einer vorhandenen Reaktionsträgheit gegen Jodwasserstoff. Aufklärung über Art und Form des beim Heptadienon vorliegenden Peroxyds kann erst die Konstitutionsermittlung bringen<sup>25)</sup>.

<sup>21)</sup> Eine dritte zu erörternde Möglichkeit läge in einer zu einem Gleichgewicht führenden Umwandlung eines Peroxyds in einen Stoff nicht peroxydischen Charakters. Solche Gleichgewichte sind indessen bisher nicht bekannt.

<sup>22)</sup> Vgl. die Zusammenstellung von A. Rieche, Alkylperoxyde und Ozonide, Leipzig 1931.

<sup>23)</sup> H. Staudinger, Über Autoxydation organischer Verbindungen, Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 1075 (1925).

<sup>24)</sup> Morell u. Davis, Trans. Faraday Soc. 32, 209 (1936).

<sup>25)</sup> Darüber wird in einer folgenden Arbeit berichtet werden.

Bei der Autoxydation tritt eine Polymerisation des gebildeten Peroxyds ein, das zeigen Bestimmungen des mittleren Molekulargewichts (wegen der Zersetzlichkeit des Peroxyds hier kryoskopisch vorgenommen). Über den Gang der Oxydation hat eine stetige Vergrößerung des mittleren Molekulargewichts bis zu einem Endwert 313 statt (Tab. 6, Abb. 3). Es muß demnach zur Hauptsache das Dimere des Heptadienon-Monoperoxyds (Mol.-Gew. 142) neben einem gewissen Teil Höherpolymerer entstanden sein.

Tabelle 6

Stunden . . . . .	0	24	48	72	96	120	168
Mol.-Gew. . . . .	110	189	227	240	255	281	287
Stunden . . . . .	192	216	240	264	288	360	384
Mol.-Gew. . . . .	295	299	311	312	313	313	313

Um typische Hochpolymere im Sinne der Makromoleküle Staudingers, wie sie z. B. beim as. Diphenyläthylenperoxyd angenommen werden<sup>23)</sup>, kann es sich dabei nicht handeln; dagegen spricht die leichte Löslichkeit des Polymerengemisches in organischen Lösungsmitteln. Seine dickflüssige Konsistenz läßt jedoch auf eine starke Assoziation schließen.

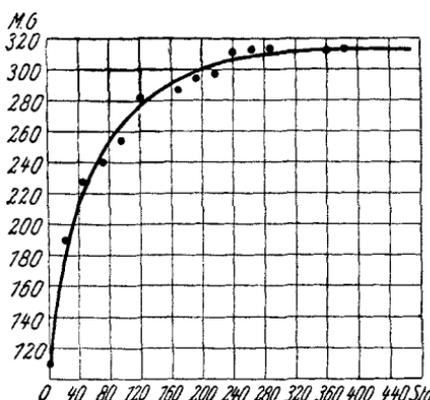


Abb. 3. Das mittlere Molekulargewicht des Gemisches Heptadienon + Peroxyd im Laufe der Oxydation

Dieses Assoziationsbestreben haben wir mit Hilfe des Höppler-Viscosimeters näher untersucht; nach der Kugelfallmethode werden die absoluten Werte der Viscosität aus der Formel:

$$\eta = F \cdot (S_k - S_f) \cdot K$$

- $\eta$  = absolute Viscosität in Centipoise
- $F$  = Fallzeit der Kugel
- $S_k$  = spez. Gewicht der Kugel
- $S_f$  = spez. Gewicht der untersuchten Flüssigkeit bei der Meßtemperatur
- $K$  = Kugelkonstante

errechnet.

Das zur Berechnung notwendige spezifische Gewicht der Flüssigkeiten wurde mit der Mohr-Westphalschen Waage bestimmt (vgl. Abb. 4).

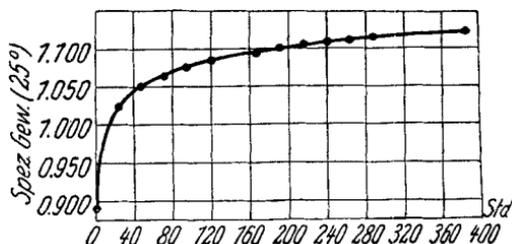


Abb 4. Spez. Gewicht des Heptadienons während des Strömungsversuches mit Sauerstoff bei 25,0°C

Die Abb. 5 und die Tab. 7 zeigt den außerordentlichen Anstieg der Viscosität auf das über 10 000-fache des für das Heptadienon gemessenen Ausgangswertes; der Kurvenverlauf zeigt darüber hinaus, daß damit keineswegs ein Endpunkt erreicht ist.

Tabelle 7

Std.	$S_{25,0^{\circ}\text{C}}$	Kugel	Fallzeit	$\eta$ in cP
0	0,892	I $s_k = 2,402$ $K = 0,007995$	121,28 } 121,38 } 121,33	1,46
24	1,024	III $s_k = 8,106$ $K = 0,1269$	53,00 } 52,00 } 52,00 51,00 }	47
48	1,051	III $s_k = 8,106$ $K = 0,1269$	240,95 } 233,63 } 230,98 230,35 } 226,63 } 223,35 }	207
72	1,066	IV $s_k = 8,106$ $K = 1,159$	53,42 } 53,30 } 53,28 53,00 } 53,00 }	435
96	1,077	IV $s_k = 8,106$ $K = 1,159$	96,24 } 95,40 } 95,55 95,40 } 95,20 }	778

Tabelle 7 (Fortsetzung)

Std.	$S_f$ 25,0 °C	Kugel	Fallzeit	$\eta$ in cP
120	1,085	IV $s_k = 8,106$ $K = 1,159$	153,00 152,80 151,10 150,00	151,73 } 1235
168	1,096	V $s_k = 8,106$ $K = 10,60$	31,80 31,60 31,64 31,73 31,50	31,36 } 2332
192	1,100	V $s_k = 8,106$ $K = 10,60$	41,60 41,60	41,60 } 3084
216	1,104	V $s_k = 8,106$ $K = 10,60$	54,20 54,00	54,1 } 4015
240	1,108	V $s_k = 8,106$ $K = 10,60$	74,60 74,30 74,00 73,70 73,50	74,02 } 5491
264	1,111	V $s_k = 8,106$ $K = 10,60$	87,90 87,80	87,85 } 6514
288	1,115	V $s_k = 8,106$ $K = 10,60$	108,50 107,50 106,50	107,50 } 7966
360	1,121	VA $s_k = 7,896$ $K = 40,10$	51,35 51,35 51,35	51,35 } 13953
384	1,123	VA $s_k = 7,896$ $K = 40,10$	54,00 53,80 53,60	53,80 } 14614

Der Viscositätsanstieg hat auch bei abgestellter Sauerstoffeinwirkung noch statt; ein 240-stündiges Stehen des in der Abb. 5 gekennzeichneten Oxydationsöles führt z. B. zu einer Erhöhung des  $\eta$ -Wertes von 14600 auf 17800 cP. Dafür könnten an sich chemische Weiterreaktionen der gebildeten Peroxyde zu größeren Molekülen hin verantwortlich gemacht werden.

Dann aber müßten auch die gemessenen Molekulargewichte mit den Viscositäten eine weiterhin steigende Tendenz aufweisen. Das ist jedoch nicht der Fall (vgl. Tab. 6, Abb. 3), vielmehr nimmt die Viscositätserhöhung — wie deutlich die Abb. 6 zeigt — über die schließlich erreichte Konstanz des Molekulargewichtes (und über die schließliche Konstanz der Analysenzahlen, Tab. 4) hinaus ihren Fortgang<sup>26)</sup>. Die Erhöhung der Viscosität<sup>27)</sup> ist

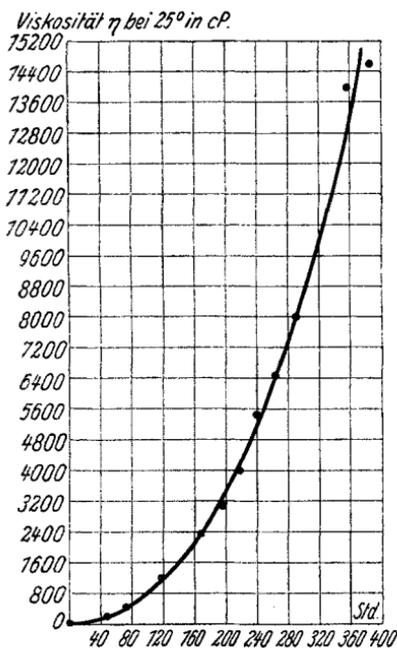


Abb. 5

Abb. 5. Viskosität des Heptadienons während des Strömungsversuches mit Sauerstoff

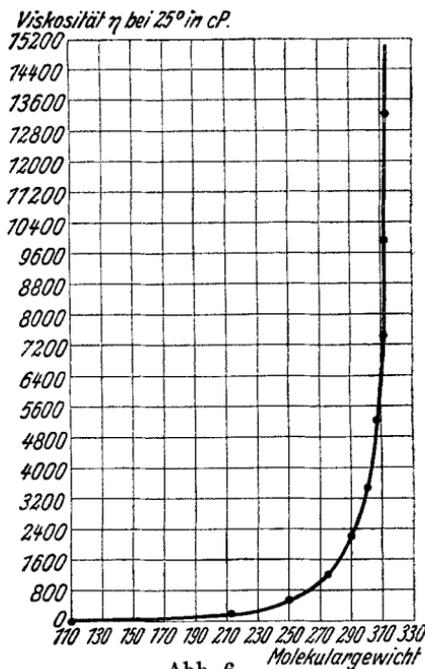


Abb. 6

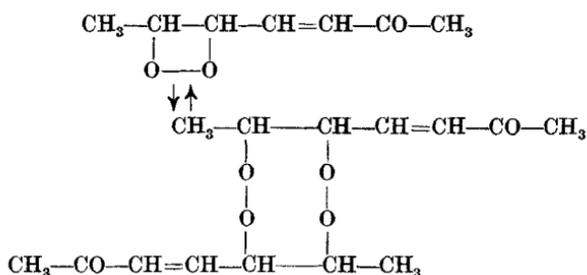
Abb. 6. Molekulargewichts-Viskositätskurve des oxydierten Heptadienons

<sup>26)</sup> Morell u. Davis [Trans. Faraday Soc. **32**, 212 (1936); Soc. Chem. Ind. Victoria [Proc.] **55**, 237, 261, 265 T (1936)] fanden bei der Untersuchung ungesättigter Fettsäuren, daß die höchsten Werte für die Peroxydhaltigkeit und für die Viscosität gleichzeitig erreicht wurden.

<sup>27)</sup> Die statthabende Verflüchtigung von Anteilen des Oxydationsgemisches kann wesentlich zu diesem Effekt nicht beigetragen haben, sonst dürften die Molekulargewichte und die Analysenzahlen schließlich nicht konstant bleiben.

also nicht mehr auf chemische Änderungen oder hauptvalenzmäßige Polymerisationen, sondern auf Assoziationen<sup>28)</sup> der gebildeten Peroxyde zurückzuführen.

Die mit Kaliumjodid bestimmbaren Peroxydwerte zeigten vorher (Tab. 5, letzte Spalte) mit etwa 6% eine Konstanz über den Reaktionsverlauf; sie führten zu der Annahme, daß ein monomeres Peroxyd im Gleichgewicht stünde mit einem Polymeren. Errechnet man unter Zugrundelegung eines Gehaltes von 6% an Monomerem das Molekulargewicht für den Zustand der 20-stündigen Oxydation, bei der gerade die Hälfte des für ein Monoperoxyd anzunehmenden Sauerstoffs aufgenommen ist, so erhält man mit den Werten: 50% unverändertes Heptadienon, 3% monomeres Peroxyd, 47% dimeres Peroxyd ein Molekulargewicht von 192. Gefunden wird der Wert 189. Die Übereinstimmung stützt die vorher erhobene Gleichgewichtsannahme; so ist die Peroxydbildung in ihrem chemischen Vorgang — unter Vorwegnahme experimenteller Ergebnisse der Konstitutionsaufklärung<sup>29)</sup> — durch die Formulierung



wiederzugeben.

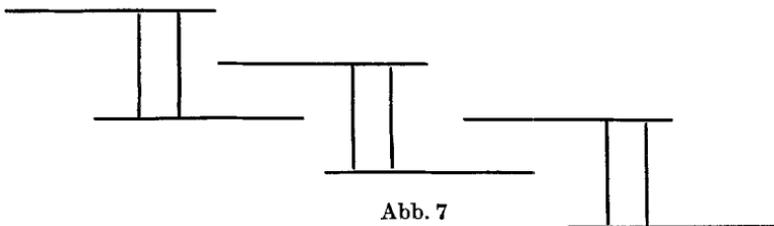
Das trans-Dimere<sup>30)</sup> kann sich auf Grund seines gestreckten Molekülbaues und auf Grund seiner assoziationsfördernden CO-Gruppen und der Doppelbindungen zu Assoziaten zusammenschließen. Deren kettenförmiger Bau — schematisch wiedergegeben durch die Abb. 7 — erklärt zwanglos die bei ihrem Auf-

<sup>28)</sup> Einen Hinweis auf vorliegende Assoziate bieten schwache Thixotropieerscheinungen, die beim wiederholten Fallen der Kugel durch die Flüssigkeitssäule des Viscosimeters zu beobachten sind (Tab. 7: Abnahme der Fallzeiten bei den Zeiten 24, 48, 96, 120 und 240 Stunden).

<sup>29)</sup> Über sie wird später berichtet.

<sup>30)</sup> Das cis-Dimere liegt in geringerer Menge ebenfalls vor.

treten beobachtete starke Viscositätserhöhung, die sich wohl nach der Viscositätsformel Staudingers für Fadenmoleküle, nicht aber nach der Formel für kugelförmige Aggregate zwanglos deuten läßt. Man kann daher von Faden- oder Kettenassoziaten<sup>31)</sup> sprechen, wie man in ähnlicher Weise die Begriffe Ketten- und Fadenmoleküle gebildet hat.



Für die Filmbildung des Heptadienons an der Luft ist anzunehmen, daß die gebildeten Kettenassoziate des Peroxyds<sup>32)</sup> zunächst eine völlige Immobilisierung der noch vorhandenen kleineren Molekülaggregate herbeiführen, so daß eine gelartige Erstarrung eintritt. Umwandlungen im Film führen dann zum Abbau der Peroxyde unter Bildung von Harzen. Hierbei können unter hauptvalenzmäßiger Vergrößerung der Moleküle echte Polymerisationen eintreten.

Die Kettenassoziate sind im Falle des dimeren Heptadienonperoxyds<sup>33)</sup> leicht auflösbar; das zeigen — angedeutet — die beobachteten Thixotropieerscheinungen und deutlich die Viscositätsmessungen eines Heptadienonperoxyds<sup>34)</sup> in Benzol als Lösungsmittel. Die bei 30° gemessenen Viscositäten unter-

<sup>31)</sup> K. Merkel, Nova Acta Leopoldina (N. F.) 9, 264 (1940); vgl. dazu insbesondere die Arbeiten K. L. Wolfs über Übermolekülbildungen in Flüssigkeiten [Z. physik. Chem., Abt. B 36, 237 (1937)] und G. Briegleb, Zwischenmolekulare Kräfte und Molekülstruktur, Stuttgart 1937.

<sup>32)</sup> Auch die Autoxydation und Filmbildung der natürlichen ungesättigten Fettsäureester sollte unter Berücksichtigung von Molekulargewichtsbestimmungen untersucht werden, um über die Frage einer eingetretenen hauptvalenzmäßigen Polymerisation oder einer nebenvalenzmäßig bedingten Assoziation eine Entscheidung treffen zu können; vgl. W. Treibs, Ber. dtsh. chem. Ges. 75, 331, 953, 1164 (1942).

<sup>33)</sup> Der Name wird als Sammelbegriff für das vorliegende Gemisch gebraucht, in dem jenes Peroxyd den Hauptanteil bildet.

<sup>34)</sup> Gewonnen nach 400-stündiger Sauerstoffeinwirkung; Eigenviscosität  $\eta^{30^\circ} = 10020$  cP.

Tabelle 8  
 Viscositätsmessungen und Molekulargewichtsbestimmungen von benzolischen Oxydationsöl-Lösungen

Lösung in %	$S_f$ 30°	$S_f$ 50°	Kugel	Fallzeiten bei		Viscosität $\eta$ bei		Mol.- Gew.
				30,00° C	50,00° C	30° in cP	50° in cP	
0	0,867	0,848	I $S_k = 2,402$ $K = 0,007995$	50,02 } 50,00 } 50,04 }	39,00 } 39,01 } 39,00 }	0,6139	0,4845	
1,000	0,872	0,851	desgl.	50,90 } 50,70 } 50,80 }	39,28 } 39,30 } 39,31 }	0,6214	0,4873	337 <sup>85)</sup>
2,000	0,873	0,851	"	52,50 } 52,50 } 52,50 }	39,97 } 39,97 } 39,97 }	0,6418	0,4956	340
4,000	0,875	0,856	"	54,50 } 54,50 } 54,50 }	41,00 } 41,01 } 41,00 }	0,6654	0,5068	375
8,000	0,884	0,863	"	61,20 } 61,20 } 61,21 }	45,09 } 45,10 } 45,10 }	0,7428	0,5549	410
16,000	0,903	0,882	"	83,20 } 83,20 } 83,20 }	60,02 } 60,01 } 60,03 }	0,9971	0,7294	502
32,000	0,939	0,920	"	183,9 } 183,9 } 184,0 }	117,70 } 118,35 } 118,00 }	2,1514	1,3983	—
100,00	1,181	—	V $S_k = 8,106$ $K = 10,60$	136,5 } 136,5 } 136,5 }	—	10020	—	(2000)

<sup>85)</sup> Dieses Molekulargewicht wurde in einer 1,22%igen Lösung ermittelt.

scheiden sich bis zu einer Konzentration der Lösungen von 4% kaum von der Viscosität reinen Benzols; erst bei 8% tritt eine merkbare Erhöhung ein (Tab. 8, Abb. 8).

Bei 50°C ist der Einfluß einer thermischen Dissoziation zu bemerken, die 50°-Viscositätskurve zeigt am Beginn einen flacheren

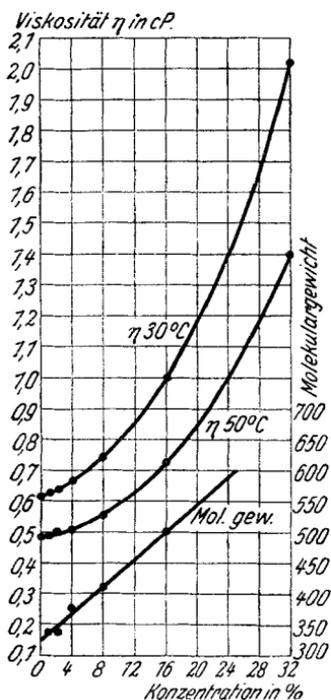


Abb. 8. Viscositäten (bei 30 und 50°) von oxydiertem Heptadienon in benzolischer Lösung und Molekulargewichte in Abhängigkeit von der Konzentration

Verlauf als diejenige bei 30°. — Durch das Lösungsmittel ist demnach das an sich hochassozierte Peroxyd weitgehend dissoziiert worden, mit Erhöhung der Konzentration tritt wieder Assoziation ein.

Die bei den niedrigen Konzentrationen praktisch gleichen Viscositätswerte des Lösungsmittels und der Lösung lassen den Schluß zu, hier das Peroxyd als vollkommen dissoziiert anzusprechen, d. h. den gemessenen Molekulargewichten reelle Bedeutung zuzumessen. Die gemessenen Molekulargewichte steigen proportional den angewendeten Konzentrationen an, das läßt ebenfalls auf eine mit wachsender Konzentration gesetzmäßig statthabende Assoziation schließen<sup>36)</sup>.

Die Assoziatketten sind im Sinne der von H. A. Stuart<sup>37)</sup> und von G. W. Stewart<sup>38)</sup> entwickelten Theorie der Flüssig-Erscheinung der „Cybotaxis“, der „örtlichen Krystallisation“, welche Gruppen von zeitlich be-

<sup>36)</sup> Versucht man, durch eine — allerdings nicht zulässige — Extrapolation der Molekulargewichtskurve auf  $c = 100$  das Teilchengewicht des reinen Assoziats zu berechnen, so erhält man einen Wert von 2000.

<sup>37)</sup> H. A. Stuart u. Rehaag, Physik. Z. **38**, 1027 (1937).

<sup>38)</sup> G. W. Stewart, Zusammenfassung in Trans. Faraday Soc. **33**, Nr. 189 (1937).

grenztem Charakter bildet, tritt hier deutlich und offenbar ohne eine kurzzeitliche Begrenzung für die Lebensdauer der Assoziante auf.

Die bereits erwähnte Temperaturabhängigkeit des Assoziationsgrades ergibt sich auch aus Viscositätsmessungen am dimeren Heptadienonperoxyd, die nach der auf der Grundlage der cybotaktischen Gruppen von Andrade und Sheppard<sup>39)</sup> entwickelten Beziehung ausgewertet werden:

$$(I) \quad \eta = A \cdot e^{-\frac{\epsilon}{k \cdot T_{\text{abs.}}}} = A \cdot e^{-\frac{B}{T_{\text{abs.}}}} \left( \frac{\epsilon}{k} = B \right).$$

Diese Beziehung besagt, daß der Viscositätskoeffizient  $\eta$  proportional der Wahrscheinlichkeit  $e^{-\frac{\epsilon}{k T_{\text{abs.}}}}$  ist, mit der nebeneinander liegende Moleküle von der potentiellen Energie  $\epsilon$ <sup>40)</sup> sich bei der absoluten Temperatur  $T_{\text{abs.}}$  vereinigen werden ( $k =$  Boltzmann-Konstante;  $A =$  Konstante); damit ist umgekehrt die Aktivierungsenergie bestimmt, die den Molekülen für einen Platzwechsel zugeführt werden muß. Die Beziehung lautet logarithmiert:

$$(II) \quad \log \eta = \log A + \frac{B}{T_{\text{abs.}}} \cdot \log e.$$

Trägt man nach (II) die Werte für  $\log \eta$  als Funktion von  $\frac{1}{T_{\text{abs.}}}$  auf, so müssen sich also Gerade ergeben, falls die gemessene Flüssigkeit ihren Bautypus, d. h. die Beschaffenheit der intermolekularen Felder, mit der Temperatur nicht ändert<sup>41)</sup>.

Die Messungen<sup>42)</sup> zeigen (Tab. 9, Abb. 9), daß der Wert für  $\log \eta$  keine lineare Funktion von  $\frac{1}{T_{\text{abs.}}}$  ist. Das mit Erhöhung der Temperatur im Sinne einer Dissoziation verschobene Gleichgewicht zwischen den Mehrfachmolekülen ist damit nach-

<sup>39)</sup> E. N. da Andrade, Nature [London] **125**, 580 (1930); vgl. W. F. Busse u. E. Karrer, Kolloid-Z. **65**, 211 (1933); S. E. Sheppard, J. Rheology **1**, 349 (1930); C. Drucker, Z. physik. Chem., Abt. A **92**, 287 (1918).

<sup>40)</sup> Numerisch negativ.

<sup>41)</sup> Vgl. dazu Linke, Angew. Chem. **54**, 260 (1941); F. M. Jaeger, Second Report of the Viscosity-Committee of the Konkl. Akad. Wetens, Amsterdam (1938).

<sup>42)</sup> Ausgeführt im Höppler-Viscosimeter.

Tabelle 9

Temp.	$S_f$	Kugel	Fallzeit	$\eta$	$\lg \eta$
10°	1,140	V A $s_k = 7,896$ $K = 40,10$	737,5 } 737,5 } 737,5	199825	5,301
20°	1,137	V A $s_k = 7,896$ $K = 40,10$	120,0 } 119,0 } 119,5	32394	4,510
30°	1,124	V $s_k = 8,106$ $K = 10,60$	114,3 } 114,3 } 114,3	8459	3,927
40°	1,119	V $s_k = 8,106$ $K = 10,60$	33,30 } 33,25 } 33,25 } 33,25	2463	3,391
50°	1,107	IV $s_k = 8,106$ $K = 1,159$	107,0 } 107,1 } 106,8 } 107,0	868	2,939
60°	1,099	IV $s_k = 8,106$ $K = 1,159$	45,0 } 45,0 } 44,9 } 45,00	365	2,562

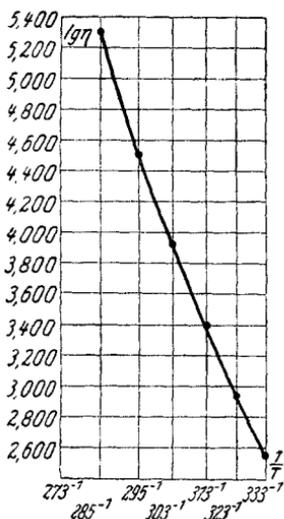


Abb. 9. Abhängigkeit der Viscosität ( $\lg \eta$ ) eines oxydierten Heptadiens von der rezipr. abs. Temperatur  $1/T$

gewiesen; ein diskreter Umwandlungspunkt, kenntlich an einem Knickpunkt der Kurve, tritt nicht auf.

Es ist verwunderlich, daß ein ungesättigtes Molekül wie das im Heptadienon vorliegende nicht bereitwilliger hauptvalenzmäßig eine Polymerisation eingeht. Seine Doppelbindungen sind durch die Nachbarstellung der CO-Gruppe aktiviert; es steht unter dem Einfluß seines Peroxydes, welches nach den vorliegenden Erfahrungen in der Lage sein sollte, eine Vinylogopolymerisation zu katalysieren. Tatsächlich bilden sich fast ausschließlich die Kettenassoziate des Peroxyds, die ebenfalls trotz der noch vorhandenen Doppelbindung nicht unter

Polymerisation abreagieren, sondern sozusagen im Zustand der Reaktionsvorstufen, der Kettenassoziate, verharren. Damit steht offenbar im Zusammenhang, daß das Heptadienonperoxyd überhaupt Vinylogenpolymerisationen nicht zu beschleunigen bzw. auszulösen vermag: monomeres Styrol, welches beim Erwärmen ( $90^{\circ}$ ) mit 2% Benzoylperoxyd in 3 Stunden zu einem festen Polystyrol erstarrt, kann selbst unter Zugabe von 4% des Heptadienonperoxyds 2 Tage lang erhitzt werden, ohne daß eine gegen den Leerversuch merkbare Viskositäts-erhöhung eintritt.

Das Vorkommen von Kettenassoziaten in rein organischen Systemen ist für viele Probleme von Bedeutung. Für wäßrige Systeme sind Assoziat-organischer Moleküle oft beschrieben worden, so bei Eiweißen, bei Polypeptiden des Glykokolls<sup>43)</sup> und des Alanins<sup>44)</sup>, bei Seifenmicellen, in den aufschlußreichen Arbeiten von G. Scheibe<sup>45)</sup> über die Assoziation gewisser Farbstoffsalze der Pseudoisocyaningruppe, die Kettenassoziate von über 1000000 Kettengliedern bilden, oder in Untersuchungen von Wulff und Hartmann<sup>46)</sup>, die sich mit der Assoziation der Wassermoleküle befassen. Assoziat-organischen System<sup>47)</sup> treten auf z. B. beim Nitrobenzol, beim Phenol<sup>48)</sup> 49), bei mehrfach phenylierten bzw. hexylierten Kohlenwasserstoffen<sup>50)</sup>, bei Alkoholen<sup>51)</sup> 48) und bei Schmierölen<sup>49)</sup>. An die Bildung von Kettenassoziaten ist auch zu denken bei der Erklärung der flüssigen Krystalle; das Stadium der flüssigkrystallinen Phase wäre hier die Vorstufe des absolut geordneten Zustandes in den Krystallen. Die Kräfte, die die Bildung von

<sup>43)</sup> Abderhalden u. Heumann, Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 1945 (1930).

<sup>44)</sup> Abderhalden u. Gohdes, Ber. dtsh. chem. Ges. **64**, 2070 (1931).

<sup>45)</sup> Vgl. Angew. Chem. **50**, 212; Naturwiss. **1939**, 499; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **47**, 73 (1941).

<sup>46)</sup> Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **47**, 858 (1941).

<sup>47)</sup> Vgl. Fußnote 31, S. 104.

<sup>48)</sup> Kempter u. Mecke, Z. physik. Chem., Abt. A **46**, 229 (1940).

<sup>49)</sup> Linke, Angew. Chem. **54**, 260 (1941).

<sup>50)</sup> Mikeska, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **28**, 970 (1936); Landa u. Cech, Coll. Czech. Chem. Comm. **6**, 423 (1934).

<sup>51)</sup> H. Dunken, Z. physik. Chem., Abt. B **45**, 201 (1940).

Kettenassoziaten veranlassen, nehmen damit eine Mittelstellung ein zwischen den Gitterkräften in den Krystallen und den van der Waalsschen Kräften in Flüssigkeiten, deren letzte ebenfalls schon zu einem gewissen „quasikrystallinen“ Ordnungszustand, der Erscheinung der Cybotaxis, führen können.

Für den anfangs behandelten Verfilmungsvorgang sind die Assoziationsvorgänge insofern wichtig, als sie im Filmaufbau eine Rolle spielen können vor den hauptvalenzmäßigen Verknüpfungen, die gegebenenfalls in ihrer Folge, dann aber im bereits ausgerichteten Verband des Kettenassoziates leichter auftreten, als im ungeordneten Molekülhaufen. Tritt durch eine Grenzfläche, wie im Anstrichfilm, eine zusätzliche Orientierung in der Fläche hinzu, so könnte durch die Ausbildung eines Flächenassoziates eine schließliche hauptvalenzmäßige flächige Vernetzung eine Förderung erfahren. So ist die gute Schutzwirkung dünner, d. h. vor der Verfilmung assoziativ gut vorzuorientierender Filme verständlich. Ob die endliche ausschließlich hauptvalenzmäßige Vernetzung den Idealfall eines Anstrichfilmes darstellt, erscheint zweifelhaft; wahrscheinlicher ist es, daß die Elastizität eines Filmes durch eine gewisse Anzahl assoziativer Bindungen, die im Sinne einer Pseudovulkanisation längere Ketten brückenartig verbinden, erst hervorgerufen wird. Ein hochelastischer, noch nicht überalteter Leinölfilm z. B. zeigt ein vergleichsweise niedriges Molekulargewicht, sein Zusammenhalt ist also ebenfalls zum großen Teil auf Assoziationsvorgänge — und zwar offenbar im Sinne eines Flächenassoziates — zurückzuführen. — Auf die Bedeutung der primären Molekülorientierungen als notwendige Voraussetzung des Verfilmungsvorganges trocknender Öle hat neuerdings auf Grund sehr eingehender Untersuchungen W. Treibs<sup>52)</sup> hingewiesen; die Parallele aus den Modelluntersuchungen zu den Problemen des Öltrocknens und ihrer Auffassung als „kolloider“ Vorgänge<sup>53)</sup> ist dadurch gegeben.

Assoziationserscheinungen dürften auch mitspielen bei der Elastifizierung von Kunststoffen durch Weichmacher, wobei

---

<sup>52)</sup> W. Treibs, Ber. dtsh. chem. Ges. **75**, 203, 331, 632, 925, 953, 1164, 1373 (1942).

<sup>53)</sup> Vgl. dazu die Zusammenfassung von H. P. Kaufmann in Fette u. Seifen **49**, 109 (1942).

anzunehmen ist, daß die Weichmachermoleküle Assoziatbrücken zwischen den makromolekularen Fadenmolekülen bilden, die in ihrer Auswirkung den Schwefelbrücken im vulkanisierten Kautschuk ähnlich sind, indem sie die Makrobeweglichkeit der Fadenmoleküle unter Erhaltung der Mikrobeweglichkeit einschränken und so nach den Vorstellungen W. Kuhns<sup>54)</sup> die Ausbildung der elastischen Eigenschaften veranlassen. Auf die überaus hohe „molekulare Zerreißfestigkeit“ genügend vieler assoziativer Bindungen weist das Beispiel der Zellulose hin, deren miteinander assoziativ verkettete Moleküle nur mit besonderen Hilfsmitteln voneinander zu trennen, d. h. in molekulare Auflösung in einem Lösemittel zu bringen sind<sup>55)</sup>. — Hinzuweisen ist in diesem Zusammenhang auch auf die mögliche Bildung von linear gebauten Assoziaten beim Spinnvorgang z. B. von Cellulosederivaten. Bei einer bereits in der Spinnlösung vollzogenen Bildung von Kettenassoziaten würde eine primäre Orientierung gegeben sein vor den weiteren Orientierungen durch das Strömungsfeld in der Düse und durch die angeschlossene Streckung des Fadens. Auch für natürliche Polymerisationsvorgänge erscheint eine vorgelagerte Linearassoziation von Bedeutung; bei der Synthese fadenförmiger Eiweiße könnten ähnliche Kettenassoziate auftreten, wie sie neuerdings — im Rahmen größerer Moleküle — bei den Superpolyamiden als verantwortlich für deren große Zerreißfestigkeit angesehen werden<sup>56)</sup>.

### Anhang zur Ergänzung der Tabellen

#### Analysenzahlen

Tabelle	Stunden	mg Einwaage	mg CO <sub>2</sub>	mg H <sub>2</sub> O	% C	% H
1	10	30,26	73,07	25,42	65,86	9,40
	24	31,12	72,8	25,89	63,80	9,31
	48	16,13	37,41	13,00	63,25	9,02
	72	23,71	55,57	19,19	63,92	9,06
	96	21,03	49,38	17,63	64,04	9,38
	144	32,84	76,92	26,88	63,88	9,16
	213	30,20	69,54	25,47	62,80	9,42

<sup>54)</sup> W. Kuhn, *Angew. Chem.* **52**, 289 (1939).

<sup>55)</sup> Lieser, *Cellulosechemie* **18**, 121 (1940).

<sup>56)</sup> Brill, *Naturwiss.* **29**, 220, 221 (1941).

## Anhang (Fortsetzung)

Tabelle	Stunden	mg Einwaage	mg CO <sub>2</sub>	mg H <sub>2</sub> O	% C	% H
4	5	17,17	47,02	15,50	74,69	10,10
	7	20,58	54,86	15,28	72,71	8,31
	24	4,461	10,85	3,26	66,37	8,18
	48	6,146	14,42	4,26	64,03	7,75
	72	24,15	56,22	16,59	63,49	7,69
	96	5,665	13,07	3,84	62,96	7,58
	120	5,432	12,31	3,72	62,62	7,63
	168	5,458	12,13	6,61	60,65	7,40
	192	5,95	13,22	3,94	60,63	7,41
	216	6,05	13,46	4,01	60,72	7,42
	240	6,901	15,4	4,57	60,90	7,41
	264	6,58	14,62	4,35	60,63	7,40

## Molekulargewichtsbestimmungen

Tabelle	Stunden	Einwaage g	Gelöst in g Benzol	Depression	Mol.-Gew.
3	96	0,2009	22,680	0,512	86,5
	213	0,2564	20,230	0,702	90,3
6	24	0,2775	18,9846	0,386	189,3
		0,4244	27,210	0,412	189,3
	48	0,267	16,3821	0,358	227,6
		0,2684	16,482	0,359	226,8
	72	0,2666	18,394	0,307	236,1
		0,2663	18,394	0,296	244,6
	96	0,3037	23,318	0,245	265,8
		0,1475	18,853	0,157	249,2
		0,2575	24,920	0,207	249,6
	120	0,2230	16,951	0,234	281
	168	0,2661	15,9923	0,287	289,9
		0,1903	18,860	0,178	283,4
	192	0,1593	17,7451	0,152	295,3
	216	0,2265	22,7666	0,169	294,3
		0,2729	17,9942	0,250	303,3
	240	0,2170	20,6644	0,169	310,7
264	0,3276	21,8676	0,240	312,1	
288	0,2433	25,0716	0,155	313	
360	0,2099	18,2221	0,184	313	
384	0,1942	17,1135	0,181	313,5	
8		1,0000	49,000	0,300	340
		3,0000	72,000	0,555	375
		6,0000	69,000	1,060	410
		12,0000	63,000	1,898	502
		24,0000	51,000	—	nicht bestimmbar