

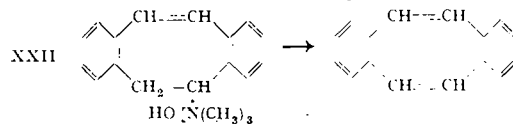
ist wahrscheinlich, daß bei der Umsetzung mit Phenyllithium nur Amine auf dem Wege der Ylid-Reaktionen entstanden sind.

Das Brommethylat des N-Methyl-1-aza-dibenzo-cyclononatriens (XIX) wurde nun mit Phenyl-lithium umgesetzt, wobei den Erwartungen entsprechend über das nicht faßbare Ylid das Dibenzo-cyclooctatrienyl-dimethylamin XXI entsteht²³⁾. Im Sinne der Stevensschen Umlagerung hat sich also der Neunring zu einem Achtring verengt. Auch unter den Bedingungen des Hofmannschen Abbaus wird das tertiäre Amin XXI gebildet, wobei aber nebenher unter Abspaltung von Methanol die Ausgangsbasis XIX entsteht. Zum gleichen Amin XXI, dessen Pikrat bei 209° schmilzt, gelangt man bei der thermischen Zersetzung des aus dem Jodmethylat vom Amin XX gewonnenen Ammoniumhydroxydes. Aber auch bei der Einwirkung von Phenyl-lithium auf das Brommethylat desamins XX gewinnt man – wenn auch in schlechterer Ausbeute – das ungesättigte Amin XXI. Für diesen Befund, der als einziger unseren bisher gemachten Erfahrungen widerspricht, haben wir noch keine befriedigende Erklärung finden können. Es wäre möglich, daß die Protonen der beiden tertiären CH-Gruppen ihrer Abspaltung einen größeren Widerstand entgegensetzen als die der Methylen-Gruppen. Eine Ylid-Bildung im Sinne unserer S. 15 gebrachten Definition kann die Entstehung desamins XXI jedenfalls nicht verständlich machen.

Daß dem auf den verschiedenen Wegen erhaltenen Amin die gebrachte Konstitution XXI zukommen muß, ließ sich – sofern nicht schon seine Bildungsweisen als genügende Garantie für die

²³⁾ Cl. Schöpf (Experientia, 1. c.) hat bereits beim quartären Salz des N-Methyl-pavins seine stufenweise Überführung in das Tetramethoxydibenzo-cyclooctatetraen diskutiert und die Bearbeitung des Problems in Aussicht gestellt.

Zusammensetzung erscheinen – schließlich damit beweisen, daß sein Brommethylat XXII nach der Überführung in das gehörige Ammoniumhydroxyd beim Hofmannschen Abbau in befriedigender Ausbeute das 1.2.5.6-Dibenzo-cyclooctatetraen liefert:



Der bei 109° schmelzende farblose Kohlenwasserstoff gab mit dem bereits nach L. Fieser und M. M. Pechet²⁴⁾ auf ganz anderem Wege synthetisierten Vergleichspräparat keine Schmelzpunktsdepression bei der Mischprobe. Bei der Einwirkung von Phenyl-lithium auf das Brommethylat des Dibenzo-cyclooctatrienyl-dimethylamins (XXI) hingegen wurde der ungesättigte Kohlenwasserstoff nicht erhalten. Statt dessen bildet sich ein Amin-Gemisch unbekannter Zusammensetzung. Hier folgt also das unterschiedliche Verhalten des Hydroxyl- und Phenyl-Anions der Regel, daß jenes bevorzugt ein Proton der dem Stickstoff nicht benachbarten Methylen-Gruppe entzieht, während das Phenyl-Ion des metallorganischen Reagenzes Protonen aus der unmittelbar mit dem Stickstoff verknüpften Methylen-Gruppe abspaltet.

Überblickt man die Gesamtheit der hier gebrachten Reaktionen, so folgt daraus als das Gemeinsame, daß die Phenyl-, Alkoholat- und Hydroxyl-Anionen unter den gewählten Versuchsbedingungen ausgezeichnete Acceptoren für Protonen darstellen, und daß das durch Protonenabgabe anionisierte Substrat sich, sofern es nicht in der Ylid-Form beständig ist, zu neuen Verbindungen stabilisiert.

Eingeg. am 11. Mai 1950.

[A 287]

²⁴⁾ J. Amer. Chem. Soc. 68, 2577 [1946].

Aliphatische Diazo- und Azoverbindungen in der Kunststoffchemie

Von Dr. E. MÜLLER und Dr. S. PETERSEN, Leverkusen

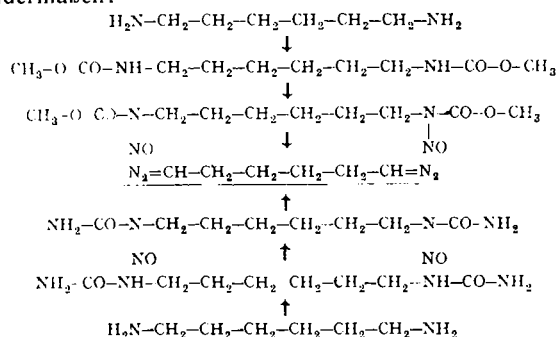
Aus dem wissenschaftlichen Hauptlaboratorium der Farbenfabriken Bayer, Leverkusen

Aliphatische Diazo- und Azo-Verbindungen sind wegen ihrer vernetzenden Wirkung auf hochmolekulare Stoffe bzw. ihres thermischen Zerfalls unter Bildung poröser Kunststoffe von großem Interesse. Einige wichtige Typen, ihre Herstellung, Eigenschaften und Verwendung werden beschrieben.

Bisdiazoalkane, Herstellung und Verwendung

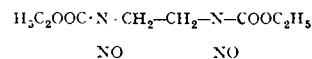
Den vorliegenden Untersuchungen lag der Gedanke zugrunde, außerhalb der Isocyanat-Chemie reaktionsfähige, polyfunktionelle Verbindungen herzustellen. Besonderes Interesse kam dabei solchen polyfunktionellen Verbindungen zu, die ähnlich den Diisocyanaten in der Lage sind mit Carboxyl- und Hydroxyl-Gruppen zu reagieren. Diese Arbeitsrichtung führte zu den Bisdiazoalkanen, das sind Verbindungen, welche die Diazogruppe 2mal in der Molekel enthalten.

Es sind bifunktionelle Diazomethan-Derivate und ihre Herstellung erfolgt auch ähnlich der des Diazomethans, das bekanntlich aus Nitrosomethylharnstoff oder Nitrosomethylurethan durch Behandlung mit Alkalilauge erhalten wird. Die Bisdiazoalkane werden aus den Nitroso-Verbindungen der entspr. bifunktionellen Urethane bzw. Harnstoffe durch alkalische Spaltung hergestellt. Beim Bisdiazohehexan(1,6) verläuft die Reaktion folgendermaßen:



Die als Ausgangsmaterialien verwandten Bisurethane lassen sich außerdem aus Diisocyanaten und Alkohol herstellen. Die Ni-

trosierung wird mit Nitrit in salzsaurer wäßriger Lösung ausgeführt. Bei schwerlöslichen Urethanen ist es vorteilhaft, die wäßrige Lösung der salpetrigen Säure mit der toluolischen Lösung des Urethans zu überschichten, um eine glatte Nitrosierung durchzuführen. Die Bisnitrosourethane stellen z. Teil fleischfarbige gelbe Öle dar, wie z. B. das Äthan-1,2-bisnitrosourethan



oder das Pentan-1,5-bisnitrosourethan, während das entspr. 1,4-Butan- sowie die 1,6-Hexan-Derivate kristallisierte schwach gelb gefärbte Produkte darstellen. Sie sind bei Zimmertemperatur unverändert lagerfähig und neigen erst bei erhöhter Temperatur zum Zerfall. Die Zerfallserscheinungen sind um so ausgeprägter je geringer der Abstand der beiden Nitrosourethan-Gruppen ist. So verpufft beispielsweise das Äthan-1,2-bisnitrosoäthylurethan bei dem Versuch einer Vakuumdestillation. Die Zerfallstemperaturen der verschiedenen Produkte bewegen sich in einem Temperaturintervall von 90–180°. Führt man die Zersetzung in einem indifferenten Lösungsmittel wie Chlorbenzol oder o-Dichlorbenzol aus, so beobachtet man eine starke Gasentwicklung und wie die Untersuchung des abgespaltenen Gases ergab, entsteht ein aus etwa gleichen Volumteilen bestehendes Gemisch von Kohlensäure und Stickstoff.

Die Umwandlung der Bisnitroso-Verbindungen in Bisdiazo-Verbindungen erfolgt am einfachsten (nach Staudinger), indem man die Bisnitrosourethane (oder auch Harnstoffe) in kaltem Alkohol mit geringen Mengen Kaliumcarbonat zersetzt. Die erhaltenen Lösungen sind wenig gefärbt und einige Zeit beständig. Eine Ausnahme bildet das Bisdiazoäthan, das sich sofort unter Bildung von Stickstoff und Acetylen zersetzt. Die Lösungen der Bisdiazoalkane reagieren wie das Diazomethan

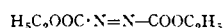
mit Verbindungen, die ein saures Wasserstoff-Atom enthalten z. B. Phenole und Carbonsäuren sowie Oxyverbindungen. Im Gegensatz zu den Isocyanat-Reaktionen verlaufen diese Umsetzungen nicht additiv, sondern unter Abspaltung von Stickstoff. So entstehen z. B. aus einwertigen Phenolen bzw. Carbonsäuren die zweiseitigen Äther bzw. Ester. Beim Übergang zu zweiwertigen Carbonsäuren bzw. Phenolen müssen höhermolekulare lineare Produkte entstehen und sobald mehr als zwei funktionelle mit Bisdiazalkanen reagierende Gruppen pro Mol vorhanden sind, müssen Vernetzungen auftreten. Das ist z. B. der Fall bei der Einwirkung von Bisdiazalkanen auf Nitrocellulose. Hängt man einen Nitrocellulosefilm in eine alkoholische Bisdiazalkan-Lösung, so verliert er nach kurzer Zeit seine Löslichkeit in Aceton, ist also vernetzt. Es müssen daher genügend H-Atome der Nitrocellulose mit der Bisdiaz-Verbindung in Reaktion getreten sein. Ob es sich dabei um die nach der Nitrierung übrig gebliebenen H-Atome der Hydroxyl-Gruppe handelt, die durch die Nitrierung eine hinreichende Acidität erhalten haben, sei zur Diskussion gestellt.

Auch für den Textilsektor spielen derartige Vernetzungsreaktionen eine Rolle. So beobachtete *Kirst*¹⁾ bei der Einwirkung von Bisdiazohexan auf Wolle eine erhebliche Verbesserung der Alkalibeständigkeit der Wolle, die durch die Einführung stabiler Brückenglieder unter Verknüpfung von Hydroxyl- oder Carboxyl-Gruppen des Wollproteins erreicht wird.

Nach dem am 21. April 1941 erfolgten Referateaustausch wurden unsere Arbeiten I. G. intern bekannt. 1949 hat sich *Lettré*²⁾ mit der Darstellung von Bisdiazalkanen befaßt. Ebenso erschien vor kurzem eine von *Lieser* und *Beck*³⁾ durchgeführte Arbeit gleichen Inhalts.

Aliphatische Azoverbindungen, Herstellung, Eigenschaften und Verwendung

Eine zweite Körperklasse, die in den Rahmen unserer Untersuchungen einbezogen wurde, waren die aliphatischen Azo-Verbindungen, deren einfachster Vertreter der Azodicarbonsäure-diäthylester ist.

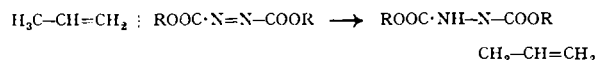


Er wird bekanntlich nach *Curtius* und *Heydenreich*⁴⁾ durch Umsetzung von Hydrazin mit Chlorameisensäureester erhalten, wobei sich zunächst der Hydrazoester bildet, der in zweiter Phase durch Oxydation mit Salpetersäure in den Azoester übergeht. Von dieser labormäßig geläufigen Methode läßt sich die zweite Stufe technisch nicht durchführen. Bei größeren Ansätzen führt die exotherm verlaufende Oxydation mit Salpetersäure zu heftigen Detonationen. Da wir während des Krieges größere Mengen des Produktes benötigten, waren wir gezwungen, andere Oxydationsmittel zu verwenden. Zum Ziele führte die Oxydation des Hydrazo-dicarbonesters mittels Chlor in neutralem, wäßrigem Medium. Man erhält nahezu quantitativ den Azodicarbonsäure-diäthylester, wenn man den gemahlene Hydrazoester in gesättigter Kochsalzlösung suspendiert, sodann fein gemahlene CaCO_3 zusetzt, mit Tetrachlorkohlenstoff unterschichtet und nun solange unter Rühren Chlor einleitet, bis die letzten Reste des CaCO_3 in Lösung gegangen sind. Der Azoester ist dann in dem Tetrachlorkohlenstoff gelöst und kann nach dem Verdampfen desselben im Vakuum in reiner Form gewonnen werden.

Azodicarbonsäure-diäthylester ist bekanntlich ein rotes Öl und besitzt ebenso wie die oben erwähnten Nitroso-Verbindungen die Eigenschaft, sich bei höherer Temperatur unter Gasentwicklung zu zersetzen. Diese Zersetzung, die beim Überhitzen des Esters explosionsartig vor sich geht, verläuft allmählich, wenn man den Ester in einem indifferenten Lösungsmittel löst und dann erhitzt. Der Zerfall verläuft wahrscheinlich in Analogie zu dem von *Ziegler* und Mitarbeitern⁵⁾ am Azodiisobuttersäurenitril durchgeführten Untersuchungen über freie Radikale. Diese Eigenschaft, die auch die übrigen Azodicarbonester sowie die

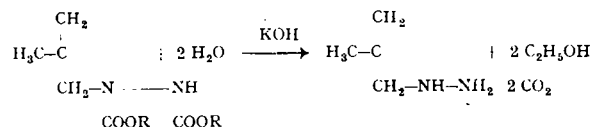
substituierten Azodicarbonamide besitzen, wurde dazu benutzt, Kunststoffe mit poröser Struktur herzustellen⁶⁾.

Chemisch stellt der Azoester eine äußerst reaktionsfähige Substanz dar. Die verschiedenartigsten Anlagerungsreaktionen sind Gegenstand zahlreicher Arbeiten. Er addiert sich sowohl an Dienkohlenwasserstoffe nach *Diels-Alder*⁷⁾, wie auch an einfache aromatische⁸⁾, sowie cycloaliphatische- und ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe. Uns interessierten besonders die auch von *Alder* untersuchten Additionsprodukte von Azodicarbonestern und ungesättigten Kohlenwasserstoffen wie Isobutylen, Diisobutylen, Amylen usw. Derartige Reaktionen verlaufen nach *Alder* infolge substituierender Addition unter Bildung von N-Alkylen-N'-dicarbonsäureester. Im Falle des Propylens verläuft die Reaktion nach folgendem Schema:

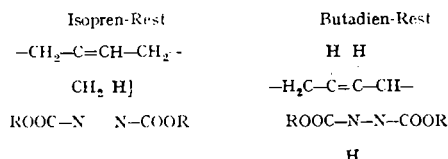


Diese Umsetzungen vollziehen sich unter milden Bedingungen oft schon bei Zimmertemperatur ohne Zusatz von Katalysatoren. (Wahrscheinlich ist die polymerisationsregelnde Wirkung der Azodicarbonsäure-Derivate, die wir im Verlaufe unserer Arbeiten beobachteten⁹⁾, auf Reaktionen ähnlicher Art zurückzuführen). Die Ausbeuten an Additionsprodukten sind nahezu quantitativ und das Ende der Reaktion wird durch Entfärbung des Azoesters angezeigt. Derartige Additionsprodukte sind, wie wir fanden, wertvolle Ausgangsmaterialien zur Herstellung ungesättigter Hydrazine, die als Zwischenprodukte für die verschiedenartigsten Synthesen von Interesse sind¹⁰⁾.

Sie werden durch Verseifung der N-Alkylenhydrazin-N'-dicarbonsäureester mit Kali- oder Natronlauge in wäßrig-alkoholischer Lösung erhalten. Nach 5–10-stündigem Kochen unter Rückfluß entstehen unter Abspaltung von Kohlensäure und Alkohol die ungesättigten Monohydrazine in guter Ausbeute. Die Reaktion vollzieht sich am Beispiel des N-Isobutylens-N'-dicarbonsäureesters nach folgendem Schema:



In gleicher Weise wurden die Monoalkylenhydrazine des Diisobutylens, Amylens, Isododecylens hergestellt. Die Produkte stellen farblose Öle dar, die durch Destillation gereinigt werden können und die für Hydrazine charakteristischen Reaktionen aufweisen. Sie sind auf andere Weise, wie z. B. durch Umsetzung von Alkylenhalogeniden mit Hydrazin nur schwierig zugänglich, da die Reaktion nicht bei den Monoprodukten stehen bleibt, so daß meistens Gemische von Mono- und Di-alkylenhydrazinen entstehen. Die Reaktionsfähigkeit des Azodicarbonsäureesters beschränkt sich jedoch nicht nur auf die oben erwähnten einfachen, ungesättigten, niedermolekularen Kohlenwasserstoffe, sondern läßt sich auch noch nach *Alder* und *Meyer*¹¹⁾ auf hochmolekulare, ungesättigte Kohlenwasserstoffe, wie sie beispielsweise im natürlichen und synthetischen Kautschuk vorliegen, übertragen. Den Reaktionsverlauf hat man sich folgendermaßen vorzustellen:



⁶⁾ Anm. Le 3698, Erf. Müller, Höchtlen, v. 22. 1. 1943.

⁷⁾ Liebigs Ann. Chem. 443, 242 [1925].

⁸⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 1061 [1924]; J. prakt. Chem. 111, 167 [1925].

⁹⁾ Anm. Le 3810 v. 17. 6. 1943, „Polymerisationsregler“, Erf. W. Graulich, E. Müller, S. Petersen.

¹⁰⁾ Anm. Le 3677 v. 18. 12. 1942, Erf. E. Müller, S. Petersen.

¹¹⁾ Unveröffentl. Arbeiten aus dem Wiss. Hauptlaboratorium der Farbenfabriken Bayer aus dem Jahre 1937.

¹⁾ Melliand-Textilber. 29, 236 [1948].

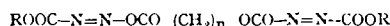
²⁾ Naturwiss. 36, 57 [1949].

³⁾ Chem. Ber. 83, 137 [1950].

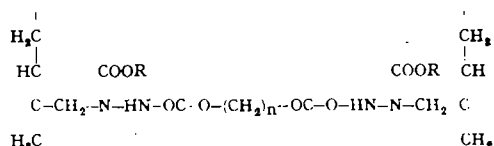
⁴⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 27, 774 [1894].

⁵⁾ Liebigs Ann. Chem. 567, 141 [1950]; vgl. diese Ztschr. 62, 418 [1950].

Quantitative Messungen ergaben, daß pro Isopren- bzw. Butadien-Molekel 1 Mol Azoester verbraucht wird. Auch diese Umsetzungen verlaufen oft schon bei Zimmertemperatur ohne Katalysator. Der Azoester lagert sich also an die ungesättigten Kohlenwasserstoff-Ketten an, ohne daß eine Verknüpfung der Ketten untereinander, die einer Vulkanisation gleichbedeutend wäre, stattfindet. Anders liegen die Verhältnisse, wenn man an Stelle des einfachen Azodicarbonesters solche Verbindungen verwendet, die die Azo-Gruppierung zwei- oder mehrere Male in der Molekel enthalten, z. B.

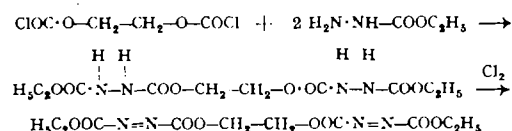


Derartige Bisazoester stellen bifunktionelle Verbindungen dar, die nun in der Lage sind, in der oben angedeuteten Reaktionsweise 2 Kohlenwasserstoffketten untereinander zu verknüpfen. Sie wurden auf Veranlassung von Prof. Bayer dargestellt und erstmalig für Vernetzungsreaktionen herangezogen:



Dieser Verknüpfungsvorgang, der mit einer beachtlichen Molekelvergrößerung verbunden ist, kann sich nun an den verschiedensten Stellen über die ganze Makromolekel ausdehnen und zu einem dichten Netzwerk führen. Die Bisazo-Verbindungen stellen also eine neue Gruppe von Vernetzungsmitteln dar, die auf alle diejenigen höhermolekularen Stoffe anwendbar sind, die mit Azodicarbonsäureestern unter Wasserstoffverschiebung Anlagerungsverbindungen ergeben¹²⁾.

Die Herstellung von Bisazo-Verbindungen erfolgt durch die Umsetzung von Polychlorkohlensäureestern mit Aryl- bzw. Alkylhydrazinen oder Hydrazin-monocarbonsäureestern. Die hierzu erforderlichen Polychlorkohlensäureester entstehen bekanntlich durch Einwirkung von Phosgen auf Glykole bei niederen Temperaturen. So erhält man z. B. aus Äthylenglykol und Phosgen den Äthylen-dichlorkohlensäureester, der dann nach der Umsetzung mit Hydrazin-monocarbonsäureester zunächst die Bishydrazo-Verbindung liefert, die durch Oxydation mittels Chlor, Salpetersäure oder KMnO_4 in die entsprechende Bisazo-Verbindung übergeht.



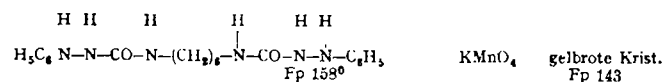
Der Hydrazin-monocarbonsäureester ist nach *Diels*¹³⁾ durch Einwirkung von Diäthylcarbonat auf Hydrazin leicht zugänglich. Die Umsetzung mit den Dichlorkohlensäureestern wird in sodalalkalischer Lösung vorgenommen. Folgende Produkte wurden hergestellt:

Bishydrazo-Verbindung	Oxydationsmittel	Bisazo-Verb.
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C}_2\text{OOC-N-N-COO(CH}_2)_2\text{OOC-N-N-COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$ Fp 114°	Cl_2	rotes Öl
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C}_2\text{OOC-N-N-COO(CH}_2)_4\text{OOC-N-N-COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$ Fp 176°	Cl_2	gelbe Krist. Fp 42°
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C}_6\text{-N-N-COO(CH}_2)_2\text{OOC-N-N-C}_6\text{H}_5 \end{array}$ Fp 165°	KMnO_4	rotes Öl
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C}_4\text{-N-N-COO(CH}_2)_4\text{OOC-N-N-C}_6\text{H}_5 \end{array}$ Fp 178°	KMnO_4	gelbe Krist. Fp 94°

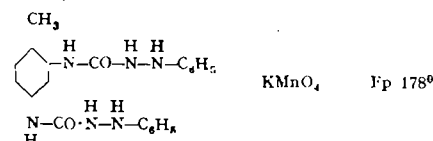
¹²⁾ Anm. Le. 3699, Erf. E. Müller, O. Bayer.

¹³⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 47, 2183 [1914].

Verwendet man an Stelle der Dichlorkohlensäureester Diisocyanate, so kommt man zu den entsprechenden Bishydrazo- bzw. Bisazodicarbonamiden. So wurden z. B. aus Hexamethylen-diisocyanat und Phenylhydrazin folgende Produkte erhalten:



Aus Toluylen-diisocyanat und Phenylhydrazin:



Die neuartigen Bisazo-Verbindungen können zu den verschiedenartigsten Vernetzungsreaktionen herangezogen werden. Sie ermöglichen die Vernetzung aller höhermolekularen Stoffe, die mit Azodicarbonsäure-Derivaten unter Wasserstoff-Verschiebung Anlagerungsverbindungen ergeben. Ob eine Verbindung dieser Anforderung genügt, kann leicht durch einen einfachen Versuch festgestellt werden. Die Azodicarbonsäure-Derivate geben die Anlagerungsverbindungen oft schon beim Vermischen, schneller bei höherer Temperatur, wobei sofort Entfärbung der Azodicarbonsäure-Derivate festgestellt werden kann.

Wie schon oben erwähnt wurde, sind kautschukartige Stoffe wie Naturkautschuk oder Polymerisate von Butadienkohlenwasserstoffen für die Vernetzungsreaktion besonders geeignet. Schon beim Einmischen geringer Mengen einer Bisazo-Verbindung macht sich bei Zimmertemperatur ein starker Vulkanisationseffekt bemerkbar. In den Bisazo-Verbindungen liegt daher eine neue Gruppe von schwefel-freien Vulkanisationsmitteln vor, die besonders auch für Kaltvulkanisationsverfahren geeignet sind. Ferner sei die Umsetzung der neuen Verbindungen mit trocknenden Ölen erwähnt, wobei Stoffe mit faktisähnlichem Charakter erhalten werden. Auch modifizierte Öle wie Alkydale sind der Reaktion zugänglich, die in diesem Falle eine zusätzliche Härtung der Filme bewirkt. Besonders erwähnt sei auch die Einwirkung auf Benzylcellulose, bei der wahrscheinlich die Wasserstoffatome des Benzyl-Restes reagieren. In beiden Fällen ist die Vernetzung mit einer Herabsetzung der Wärme- und Lösungsmittlempfindlichkeit verbunden.

Die Vernetzungsreaktion kann in indifferenten Lösungsmitteln oder durch einfaches Vermischen der Komponenten ausgeführt werden. In der Regel genügen etwa 0,5–3% der Bisazo-Verbindungen, um eine ausreichende Vernetzung zu erreichen.

Am wirksamsten erwiesen sich also die Bisazo-dicarbonsäureester, die die Gruppierung OC-N=N-CO zweimal in der Molekel enthalten, während die entspr. Arylbisazoester bzw. Amide (R-N=N-CO) in ihrer Reaktionsfähigkeit erheblich zurückstehen. Man wendet die Reaktion in solchen Fällen an, bei denen andere Vernetzungsmittel wie z. B. die Diisocyanate infolge Fehlens funktioneller Gruppen versagen. Jedoch ist die Umsetzung von Azoverbindungen mit Doppelbindungen in manchen Fällen relativ träge und für die technische Verwendung z. Zt. noch nicht genügend ausgearbeitet.

Unsere Arbeiten über Azo- und Polyazoverbindungen sind niedergelegt in den Patentanmeldungen Le 3682 vom 23. 12. 1942 „Verfahren zur Herstellung von Polyazoverbindungen“. Erf. E. Müller, S. Petersen, O. Bayer.

Le 3699 v. 22. 1. 1943 „Verfahren zur Molekülvergrößerung höhermolekularer Stoffe“. Erf. E. Müller, O. Bayer.

Le 3698 v. 22. 1. 1943 „Verfahren zur Herstellung von Formstücken mit poröser bzw. schwammartiger Struktur“. Erf. E. Müller, A. Höcklen.

Von amerikanischer Seite erschien 1948 eine Arbeit von *Rabjohn*¹⁴⁾, die sich ebenfalls mit der Herstellung von Bisazoverbindungen befaßt. In einer unseren Arbeiten nachgängigen anderen Veröffentlichung von *Flory, Rabjohn und Schaffer*¹⁵⁾ wird auch der Vulkanisationseffekt auf Kautschuk eingehend untersucht.

Eingeg. am 9. August 1950

[A 305]

¹⁴⁾ J. Amer. Chem. Soc. 70, 1181 [1948].

¹⁵⁾ J. Polymer. Sci. 4, 245 [1949].