

auf 58 % steigen. Arine vom Typus des 1,2-Naphth-ins (II) liefern die isomeren Phenylierungsprodukte in charakteristischen Verhältnissen.

Der Austausch des Cl gegen n-Butyl bedarf keiner Amin-Katalyse; die Reaktion des n-Butyl-lithiums mit Chlor-Aromaten ist genügend rasch. Das Fehlen eines Einflusses des sek. Amins auf die Reaktion des 9-Chlor-anthracens mit Phenyl-lithium legt nahe, daß hier nicht ein entsprechendes 9,10-Anthrac-in (III) als Zwischenstufe auftritt; hier handelt es sich um eine „direkte“ Substitution über eine primäre Anlagerung des Anions.

Eingegangen am 29. März 1957 [Z 448]

Ringschlußreaktionen über Arine

Von Prof. Dr. R. HUISGEN und H. KÖNIG

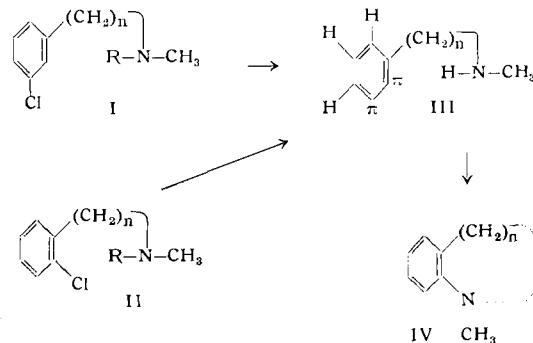
Institut für Organische Chemie der Universität München

Die neueren Erkenntnisse zum Chemismus nucleophiler aromatischer Substitutionen¹⁾ eröffnen neue präparative Möglichkeiten. Versetzt man die siedende, ätherische Lösung von I (n = 2, R = H) (c = 25 mMol/l) innerhalb 10 h mit 3 Äquivalenten Phenyl-lithium, so lassen sich 58 % d.Th. an N-Methyl-2,3-dihydro-indol (IV, n = 2) isolieren. An die Metallierung des Amins zu I, R = Li schließt sich die mit dem Amid bevorzugt²⁾ ablaufende Eliminierung zum Arin III (n = 2) an, die noch durch die Möglichkeit des intramolekularen Ablaufs zusätzlich gefördert wird. Die ebenfalls intramolekulare nucleophile Addition führt zum Ringschlußprodukt (IV, n = 2). Die isomere o-Chlor-Verbindung II (n = 2, R = H), die nach dem „klassischen“ Substitutionsablauf allein IV liefern sollte, gibt sogar eine geringere Ausbeute, da sich hier der

¹⁾ R. Huisgen u. H. Rist, Naturwissenschaften 41, 358 [1954]; J. D. Roberts, H. E. Simmons, L. A. Carlsmith u. C. W. Vaughan, J. Amer. chem. Soc. 75, 3290 [1953].

²⁾ R. Huisgen, J. Sauer u. A. Hauser, diese Ztschr. 69, 267 [1957].

Übergang in III nur intermolekular vollziehen kann. Die folgende Übersicht — alle Versuche unter obigen Standardbedingungen — schließt noch die analoge Cyclisierung zum Kairolin (IV, n = 3) ein.



Sek. Amin (R = H)	Produkt	Ausb. in % d. Th.	% Ausg. material zurück	% Ersatz Cl gegen H
I, n = 2	IV, n = 2	58	0	0
I, n = 3	IV, n = 3	28	13	4
II, n = 2	IV, n = 2	35	23	0
II, n = 3	IV, n = 3	7	59	11

Der erfolgreiche Ringschluß der sek. Amino mit Natrium-hydrid oder Natrium-amid in siedendem Anisol erweitert die präparativen Möglichkeiten. Die Reaktion wird nach verschiedenen Richtungen weiter untersucht. Wir haben auch Heteroatome in die Brücke zwischen aromatischem Kern und sekundärer Amino-Gruppe eingebaut.

Eingegangen am 1. April 1957

[Z 451]

Versammlungsberichte

Erweitertes Makromolekulares Kolloquium, Freiburg

vom 7. bis 9. März 1957

Aus den Vorträgen:

am 7. März 1957

G. V. SCHULZ, Mainz: Ideale und pseudoideale Lösungen.

Der osmotische Druck π idealer Lösungen gehorcht der Van't-Hoff'schen Gleichung $\pi = RTc/M$, wobei c die Konzentration und M das Molekulargewicht der gelösten Substanz ist. Nichtideale Lösungen kann man durch Einführung des 2. Virialkoeffizienten B^* in der Form

$$\frac{\pi}{c} = -\frac{RT}{M} + B^* \quad (1)$$

schreiben (wobei die höheren Virialkoeffizienten C^* usw., im folgenden vernachlässigt werden). Trägt man die reduzierten osmotischen Drücke π/c eines Polymeren in verschiedenen Lösungsmitteln gegen c auf, so erhält man einen Fächer von (annähernden) Geraden, die sich alle in einem Punkt der Ordinate schneiden. Allgemein tritt also erst bei verschwindender Konzentration Idealität ein. Unter den Kurven findet man in der Regel auch solche, die annähernd horizontal verlaufen; für ein solches Lösungsmittel ist also $B^* = 0$. Ist eine derartige Lösung auch bei endlichen Konzentrationen ideal? Es wird gezeigt, daß hochpolymere Lösungen dieser Art extrem unideal sind.

Die thermodynamischen Bedingungen der idealen Lösung sind: Verdünnungswärme $\Delta h_1 = 0$ und Verdünnungsentropie $\Delta s^{\text{id}} = Rlnx_1$ (x_1 = Molenbruch des Lösungsmittels). Daraus folgt das Van't-Hoff'sche Gesetz. Abweichungen davon sind durch endliche Verdünnungswärme und Zusatzentropie Δs^E möglich. Es ist dann $\Delta h_1 \neq 0$ und $\Delta s^{\text{id}} = \Delta s^{\text{id}} + \Delta s^E$. In diesem Fall gilt für den 2. Virialkoeffizienten in Gl. (1)

$$B^* = \frac{T\Delta s_1^E - \Delta h_1}{\bar{v}_1 c^2} \approx B_S^* + B_H^* \quad (2)$$

(\bar{v}_1 = partielles Molvolumen des Lösungsmittels). B^* setzt sich also aus dem Entropieterm $B_S^* = T\Delta s^E/\bar{v}_1 c^2$ und dem Energieterm $B_H^* = -\Delta h_1/\bar{v}_1 c^2$ zusammen. In der idealen Lösung sind beide

Terme einzeln gleich 0. In der pseudoidealen Lösung sind Δs^E und Δh_1 verschieden von 0, es gilt aber $T\Delta s^E = \Delta h_1$, somit $B_S^* + B_H^* = B^* = 0$.

Die statistische Thermodynamik zeigt, daß in hochpolymeren Lösungen stets endliche positive Werte von Δs^E auftreten, daß also $B_S^* > 0$ ist. Damit $B^* = 0$ wird, muß somit $B_H^* < 0$ werden; d.h. Δh_1 muß einen positiven Wert annehmen (endotherme Lösung). Daraus ergibt sich zunächst, daß ideale Lösungen, für die $\Delta h_1 = 0$ Bedingung ist, im makromolekularen Bereich nicht möglich sind. Darüber hinaus findet man, daß bei zunehmendem Δh_1 zugleich Δs^E anwächst, was auf die zunehmende Assoziationsneigung der Polymer-Moleküle zurückzuführen ist. In Lösungen für welche $B^* = 0$ ist nehmen daher B_S^* und $-B_H^*$ extrem hohe, entgegengesetzte gleiche Werte an. Pseudoideale Lösungen sind also extrem unideal.

Beispiele: 1.) Polystyrol-Lösungen in Cyclohexan sind bei 22 °C pseudoideal; bei höheren Temperaturen wird B^* positiv. Nähert man sich von höheren Temperaturen her dieser Temperatur (der O-Temperatur nach Flory) so wachsen B_S^* und $-B_H^*$ stark an, wobei gleichzeitig Assoziate nachweisbar sind (Lichtstreuungsmessungen von H.-J. Cantow). 2.) Der B^* -Wert von Polystyrol-Lösungen in Benzol läßt sich durch Zusatz von Methanol stetig vermindern. Auch hierbei erhöhen sich sehr stark B_S^* und $-B_H^*$ (G. V. Schulz, unveröffentl.). 3.) Vergleicht man Lösungen von Polystyrol und Polymethacrylat in verschiedenen Lösungsmitteln, so zeigt sich, daß die höchsten B_S^* - und $-B_H^*$ -Werte dann auftreten, wenn sich B^* dem Wert 0 nähert.

Protein-Lösungen sind oft in der Nähe des isoelektrischen Punktes mit guter Näherung scheinbar ideal. Lichtstreuungsmessungen von H. Ende (Dissertation, Mainz 1956) an Fibrinogen-Lösungen ergeben jedoch, daß auch hier ausgeprägt pseudoideale Verhalten vorliegt. Man findet beispielsweise $B^* = 1,1$ (Atm·cm⁶·g⁻²), während $B_S^* = 25$ und $B_H^* = -24$ ist. Es wird vermutet, daß der pseudoideale Lösungszustand für Protein-Lösungen charakteristisch und von physiologischer Bedeutung ist.

MARTIN HOFFMANN, Leverkusen: *Der Einfluß der Molekelgröße und Verzweigung auf die Konzentrationsabhängigkeit der Viscosität von Fadenmolekülen.*

Die Konzentrationsabhängigkeit der Viscosität unverzweigter Fadenmolekülen gehorcht im idealen Lösungsmittel ($B_{\text{osm}} = 0$) einem Gesetz von Arrhenius: $\ln \eta_r = (\eta)_0 \cdot c$. In anderen Lösungsmitteln treten Abweichungen ($\frac{\ln \eta_r}{c} - (\eta)_0$) auf, die mit wachsendem $\ln \eta_r$ exponentiell abnehmen. Ihre Größe, ausgedrückt durch das Verhältnis der Viscositätszahlen $(\eta)_0$ und (η) , bestimmt allein den Zahlenwert der Huggins-Konstante bzw. der um 0,5 negativeren Arrhenius-Konstante K_1 . Diese für Fadenmolekülen allgemein gültige Beziehung wird graphisch angegeben. Im Zusammenhang damit wird eine in guten Lösungsmitteln bis $\eta_r \approx 10^6$ geltende Gleichung für die Konzentrationsabhängigkeit der Viscosität entwickelt. Mit Hilfe von (η) und K_1 kann man die stoffcharakteristische Viscositätszahl $(\eta)_0$ ermitteln. Die Ermittlung von Viscositätszahlen aus Einpunktmessungen wird besprochen.

Mit Glykol-dimethacrylat verzweigte Polymethacrylsäureester zeigen, daß sich die Art der Konzentrationsabhängigkeit mit wachsender Verzweigung grundlegend ändert. Die verkleinerten Arrhenius-Konstanten entsprechen dem verringerten Lösungsmitteneinfluß auf die Viscosität verzweigter Fadenmolekülen. Aus der veränderten Konzentrationsabhängigkeit oder dem Unterschied der Arrhenius-Konstanten verzweigter und unverzweigter Molekülen kann man in guter Näherung den Verzweigungsgrad bestimmen. Diese Methode ist für die Überwachung der Verzweigung bei der Dien-Polymerisation geeignet. Die theoretische Beziehung zwischen B_{osm} und K_1 folgt daraus, daß der Expansionsfaktor α der Knäuelmolekülen wegen einer bei der Konzentrierung der Lösung zu leistenden Exzeß-Arbeit abnimmt. Die Güte eines Lösungsmittels (z. B. $K_1 = 0$) hängt vom Molgewicht ab.

H. G. ELIAS, TH. RITSCHER und F. PATAT, München: *Das Problem der Membran bei osmotischen Messungen an Hochpolymeren II¹.*

Die Diskrepanzen bei osmotischen Messungen hängen nicht nur von der Membran ab, sondern auch von der bei einer bestimmten Membran benutzten Meßtechnik und den verwendeten Osmometern²). Die zur Bestimmung der sog. Membranfehler geeigneten Methoden wurden kritisch untersucht. Es wurde gezeigt, daß durch Kombination von Messungen der Durchlässigkeit für das reine Lösungsmittel, der Asymmetrie, der Adsorption und des Testes auf permeierte Anteile verlässliche Aussagen über die Zuverlässigkeit osmotischer Messungen erhalten werden können.

Die als Membran-Asymmetrie beschriebenen Effekte lassen sich in der Regel auf Trivialfehler zurückführen. Bei Messungen an 5 Membran-Typen und 15 Lösungsmitteln wurde bei Beachtung der Fehlerquellen keine Membran-Asymmetrie für das reine Lösungsmittel gefunden. Bei Stoffen ohne permeierende Anteile ergab sich der osmotische Druck innerhalb des Meßfehlers von $\pm 2 \cdot 10^{-3}$ em als unabhängig vom Typ der Membran.

G. MEYERHOFF, Mainz: *Zum Membranproblem bei osmotischen Messungen.*

Zur Messung osmotischer Molekulargewichte benötigt man semipermeable Membranen, die den gelösten Stoff nicht, das Lösungsmittel aber möglichst ungehindert passieren lassen. Um zu untersuchen, welche Molekelgrößen von den einzelnen Membrantypen zurückgehalten werden, ermittelten wir die effektiven Porenweiten von einigen Membranen nach zwei Methoden. Einmal benutzten wir ein sehr uneinheitliches Polymer (Polystyrol) dessen Molekulargewichtsverteilung möglichst genau bestimmt wurde. Je nach der Enge der Membran werden verschiedene Polymerisationsgrade durch sie hindurchdefinieren. Für die Permeationsgrenze G gilt

$$P_{\text{gem}} = \sum_{P=G}^{\infty} m_P \left/ \sum_{P=G}^{\infty} \frac{m_P}{P} \right.$$

wenn P_{gem} der osmotisch gemessene (scheinbare) Polymerisationsgrad ist. Die Massenanteile m_P jedes einzelnen Polymerisationsgrades P sind der Verteilungskurve zu entnehmen, wobei die Summen von der Permeationsgrenze G bis ∞ zu bilden sind. Dieses Verfahren arbeitet wie ein Universalindikator, man erhält durch eine Messung an einem Polymeren bereits eine quantitative Aussage über die ungefähre Durchlässigkeitsgrenze der Membran.

Das zweite Verfahren, das wir anwandten, benutzt Polymere von großer Einheitlichkeit zum Testen der Membran. Hierbei prüft man die Membran mit verschiedenen Lösungen derselben polymer-

homologen Reihe. Man wählt hierbei immer niedriger werdende Polymerisationsgrade, bis schließlich eine Permeation auftritt. Dieses Verfahren ist umständlicher, dafür aber auch genauer als das erstgenannte. Bisher standen allerdings noch keine geeigneten genügend einheitlichen Polymeren zur Verfügung. Erst nachdem M. Szwarc die anionische Polymerisation von Styrol und anderen Monomeren entwickelt hat, kann das Membranproblem auch von dieser Seite angegriffen werden. Über Testversuche mit derartigen Szwarc'schen Polystyrolen wurde berichtet. Die Ergebnisse werden mit denen am extrem uneinheitlichen Polystyrol verglichen.

am 8. März 1957

A. PRIETZSCHK, Dormagen: *Die Kristallstruktur des Polycarbonates aus 4,4'-Dioxydiphenyl-2,2-propan.*

Einer der interessantesten aromatischen Polyester der Kohlensäure, die nach H. Schnell⁴) durch Phosgenierung z. B. von 4,4'-Dioxy-diphenylalkanen leicht zugänglich geworden sind, und die sich durch ihre hohen Schmelztemperaturen auszeichnen, ist das Polycarbonat aus 4,4'-Dioxy-diphenyl-2,2-propan ($T_E = 150^\circ\text{C}$; $F_p > 220^\circ\text{C}$)⁴). Nach Röntgenmessungen entspricht sein kristalliner Anteil größtenteils dem gebräuchlichen Faserstoffen. Das Polycarbonat läßt sich innerhalb der Gegebenheiten seines hochpolymeren Charakters kristallisieren und auch orientieren, was geringere Löslichkeit und verbesserte Festigkeit zur Folge hat. Damit besitzt das Polycarbonat die strukturellen Voraussetzungen für die verschiedensten Anwendungsbereiche.

Die 28 Reflexe seines hoehorientierten Röntgenfaserdiagramms können innerhalb der Meßfehler als Reflexe eines rhombischen Gitters ($a = 11,9$; $b = 10,1$; $c = 21,6$; wahrscheinlichste Raumgruppen: D_{22} ; D_{23}) indiziert werden. Die Kristalldichte $\rho_{\text{kr}} = 1,30$ ist um ca. 8 % größer als die makroskopische Dichte $\rho = 1,20$. Als wahrscheinlichstes Strukturmodell wird eine Elementarzelle angesehen, durch die 4 Moleküle als Zickzackketten mit je 2 Grundeinheiten hindurchgehen, deren Länge und gegenseitige Lage durch ihre Form und durch überstehende Atomgruppen einerseits und die Atomgruppen aufnehmenden Mulden andererseits bestimmt sind.

Das ineinandergreifen der großen Zickzackketten mit ihren aromatischen Ringen und die Steifheit der Moleküle^{4, 5)} werden als Ursachen für die hohen Umwandlungstemperaturen angesehen.

A. WEIDINGER, D. HEIKENS und P. H. HERMANS, Utrecht: *Neue Ergebnisse über die Kleinwinkelstreuung von Cellulosefasern* (vorgetr. von A. Weidinger).

Für die quantitative Vermessung der Kleinwinkelstreuung einer Reihe von Reyonfasern in absoluten Einheiten wurde eine evakuierbare Spaltenkamera verwendet. Eine Hilfsvorrichtung zur Bestimmung der Absorption der Präparate ermöglichte es, ihre nach Porod und Stern definierte Streukraft zunächst auf einheitliche Präparatdicke und Primärstrahlintensität zu normalisieren und dann mit Aufnahmen von kolloiden Edelmetallösungen, deren Streukraft in absolutem Maß berechenbar ist, in Elektroneneinheiten auszudrücken.

Wenn man die Ergebnisse mit der Streukraft für lufttrockene Cellulose-Fasern vergleicht, die auf Grund der Vorstellung eines submikroskopischen Zweiphasensystems (bestehend aus kristallinen Anteilen eingebettet in einem homogenen Gemisch von nichtkristalliner Substanz und Sorptionswasser) berechnet wurde, so ergibt sich, daß nur bei einer unter mehr als 15 Reyonfasern, die Streukraft mit $4 \cdot 10^{-4} \text{ el}^2 \text{ \AA}^{-6}$ dem berechneten Wert von $1 - 3 \cdot 10^{-4}$ annähernd entspricht. Die anderen Präparate ergeben höhere Streukräfte, bis zu $20 \cdot 10^{-4}$.

Eine fast lineare Beziehung zwischen Streukraft und Dichte der Faser (zunehmende Streukraft bei abnehmender Dichte), legt den Schluß nahe, daß die Fasern gasgefüllte submikroskopische Vakuolen enthalten, die einen Beitrag zur Streuung liefern und diese sogar meistens überwiegend bestimmen.

Aus den Dichtemessungen folgt, daß etwa $4/5$ des Hohlraumes auf Vakuolen entfällt, die so groß sind, daß sie nicht mehr im vermeßbaren Kleinwinkelbereich streuen.

MARIANNE MARX, Mainz: *Molekulargewichtsverteilungen von Cellulosen verschiedener Herkunft.*

Die Fraktionierungen von Baumwolle und anderen Cellulosen, wenn sie dem nativen Zustand noch sehr nahe sind, zeigten einen mehr oder weniger großen Abbau, der es nicht gestattet, die Verteilungskurven als eindeutig anzusehen. In der hier referierten Arbeit wurde eine neue Verteilungskurve von Baumwolle angegeben, die nach einer verbesserten Fraktioniermethode gewonnen

¹) I. S. F. Patat, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 60, 208 [1956].

²) H. G. Elias, Chemie-Ing.-Techn. 29, 19 [1957].

⁴) H. Schnell, diese Ztschr. 68, 633 [1956].

⁵) Vgl. H. Stuart: Physik der Hochpolymeren Bd. III, § 51, Springer-Verlag 1955.

wurde und praktisch keinen Abbau mehr aufweist. Dabei wurde nach einer früher⁶ beschriebenen Methode gefällt, getrennt und gelöst, die Bestimmung des Polymerisationsgrades dagegen sofort nach Lösen der abgetrennten Fraktionen vorgenommen, ohne die Fraktion noch einmal auszutüllen, zu trocknen und zur Messung wieder aufzulösen.

Die neue Verteilungskurve von nativer Baumwolle weist keine Polymerisationsgrade über 9000 und keine unter 2000 auf, was durch besondere Versuche noch einmal erhärtet werden konnte. Die Verteilung zeigt je ein Maximum im Bereich von 6000–7000 bzw. 8000–9000.

Mit der verbesserten Fraktionierungsmethode wurde eine Verteilungskurve von weitgehendst nativem Fichtenholz bestimmt. Fichtenholzmehl wurde organisch extrahiert, heiß unter reinstem Stickstoff alkali-behandelt und anschließend zweimal nitriert. Das erhaltene Produkt war nahezu vollkommen löslich und hatte einen Polymerisationsgrad von 5300. Die Verteilungskurve weist ein diffuses Maximum zwischen 5000 und 8000 auf, das etwa 70% des Materials enthält. Im Vergleich dazu werden noch einige Verteilungskurven von verschiedenen stark aufgeschlossenen Fichtenzellstoffen gezeigt, aus denen deutlich zu erkennen ist, wie sich die Verteilung bei zunehmend verschärftem Holzaufschluß durch Abbau ändert.

H. DEUEL, Zürich: Organische Derivate von Silicaten.

Silicate werden durch verschiedene organische Reagentien, auch durch Mahlen in Gegenwart organischer Verbindungen⁷), abgebaut. Systematische Studien über den Abbau zu niedermolekularen silicium-organischen Verbindungen fehlen bisher. Unter milder Bedingungen können Silicate, die wohl an den Oberflächen stets reaktionsfähige Silanol-Gruppen tragen, in organische Derivate übergeführt werden, z. B. durch Reaktion mit Alkoholen, Diazomethan, Alkyhalogeniden, Säurechloriden, Alkylchloriden, Epoxyden und Senfgas.

Für orientierende Versuche zur Gewinnung organischer Derivate von Silicaten eignet sich der Montmorillonit (I), der wegen der kolloiden Größe der Kristalle und der iunerkrystallinen Quellung sehr große, reaktionsfähige Oberflächen besitzt. Eingehend wurde das Phenyl-Derivat des Montmorillonites (II) studiert. II wurde aus I durch Chlorierung mit SOCl_2 und durch anschließende Friedel-Crafts-Reaktion mit C_6H_6 und AlCl_3 gewonnen. II enthält 13,2% C, der durch Extraktion oder Trocknung im Hochvakuum nicht entfernt werden konnte; es ließ sich mit HSO_3Cl sulfonieren (2,8% S) und ist gegen HCl und NaOH viel stabiler als I. II besitzt eine geringere Kationenaustauschkapazität als I; es ist hydrophober und organophiler als I und besitzt geringere Absorption als I bei 3 und 6 μ . II zeigt bei der Differentialthermoanalyse exotherme Reaktionen bei 480 und 700 °C. Die 001-Röntgeninterferenz beträgt bei II 14 bis 16 Å gegenüber 10 Å bei I. II konnte mit NaOH zu niedermolekularen, in organischen Lösungsmitteln löslichen silicium-organischen Verbindungen abgebaut werden⁸). Die Abbauprodukte wurden durch Chromatographie an Al_2O_3 fraktioniert; ihre IR-Spektren zeigen eindeutig die Anwesenheit von Si-Phenyl-Bindungen.

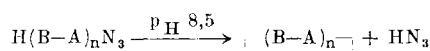
H. ZAHN, Heidelberg: Große Ringe in Polyanuiden.

I. Polyhexamethylen-adipinamid (Nylon 66)⁹)

Große Ringe der Formel $-(\text{B}-\text{A})_n-$

n	Fp °C	Ausb. % Isolierg.	Aussehen	Maxim. Netzebenenabstand, Å	Ausb. Synthese %
1	253	0,7	Nadeln	8,3	25
2	241	0,5	Nadeln u. Blättchen	12,6	60
4	266–68	0,4	Mikrokristallin	38–39	—

$\text{B} = -\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-$; $\text{A} = -\text{OC}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$; $-(\text{B}-\text{A})_2$ monokline Kristalle. $c_0 = 9,67$; $b_0 = 25,12$; $a_0 = 10,78$; $\beta = 92^\circ 22'$ (H. v. Dietrich¹⁰); $n = 1$ und $n = 2$ wurden aus Aminosäure-aziden durch intramolekulare Aminolyse unter Verdünnungsbedingungen synthetisiert analog Sheehan¹¹).



⁶) Makromolekulare Chem. 14, 52 [1954].

⁷) H. Deuel u. R. Gentili, Helv. chim. Acta 39, 1586 [1956].

⁸) R. Gentili, ebenda 40, 106 [1957].

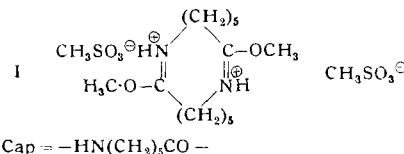
⁹) F. Schmidt, Diplomarbeit Heidelberg 1956.

¹⁰) H. v. Dietrich, H. Zahn u. F. Schmidt, Acta crystallogr. [Copenhagen], im Druck.

¹¹) J. C. Sheehan u. W. L. Richardson, J. Amer. chem. Soc. 76, 6329 [1954].

II. Polycaprolactam

a) Isolierung von $(\text{Cap})_n$, $n = 4$ und $5^{12})$: Aus einem eingedampften Heißwasserextrakt wurde $-(\text{Cap})_4-$ erstmals herausdestilliert (285 °C; 10^{-3} Torr, Kurzwegdestillation nach Entfernung der niedrigeren Ringoligomeren). Aus dem Rückstand wurde erstmals $(\text{Cap})_5$ isoliert (Fp 253 °C). $(\text{Cap})_2$ liefert bei 5 h Erhitzen mit Dimethylsulfat auf 100 °C das monomethyl-schweifelsaure Salz eines Imidoesters I vom Zers.-P. 175 °C. I ist in Wasser leicht löslich und aus Methanol umkristallisierbar.



b) Cyclische Amine der Formel $[(\text{CH}_2)_6\text{NH}]_n$ ¹³) wurden aus Heißwasserextrakten von Polycaprolactam oder aus den reinen Ringoligomeren (vgl. a und c) durch Reduktion mit LiAlH_4 gewonnen.

n	Mol. Kri- stall- wasser	Fp °C	Pikrat Fp °C	Benzoyl- Derivat Fp °C	Pk in 50 proz. Äthanol	Größter Netzebe- nenab- stand Å
1	—	fl.	146	37	8,53	7,8
2	—	72	252	138	8,73	10,6
3	1	42	166	fl.	8,58	17,8
4	1	60	201	117	8,66	22,3
5	2	45	101	—	8,54	31,5
6	2	67	—	—	—	—

Die Hydrate von $n = 4,5$ und 6 sind wahrscheinlich molekulare Einschlußverbindungen, da das Wasser über KOH selbst bei 0,1 Torr nicht abgegeben wird. Mit Hilfe der cyclischen Amine gelingt die Analyse der cyclischen Amide in dem Polymeren. Gefunden wurden z. B. in einem Methanol-Extrakt, alles bezogen auf das Gesamtpolymerisat, 8,4% $-(\text{Cap})_1-$, 1,3% $-(\text{Cap})_2-$, $-(\text{Cap})_3-$, 0,56% $-(\text{Cap})_4-$, 0,48% $-(\text{Cap})_5-$ und 0,76% $-(\text{Cap})_6-$ eindeutig nicht identifizierte Verbindungen.

c) Synthese von $-(\text{Cap})_n$, $n = 2-6^{14}$).

H. KÄMMERER, Mainz: Molekulargewichtsverteilungen bei Phenol-Formaldehydkondensaten.

2,6-Dioxy-methyl-4-methylphenol wird zu p-Kresol-Formaldehydkondensaten bei 130 °C derart kondensiert, daß hierbei Polyoxy-benzyläther entstehen. Diese Polyäther-Ketten zeigen in ihrer Äther-Konstitution nur außerordentlich wenig Abweichungen, wie durch die quantitative Bestimmung der Spaltprodukte bei der Polykondensation und durch die Brom-Werte der HBr-Hydrolysaten der Polykondensate nachgewiesen werden kann. Verhältnismäßig hochmolekulare Polyoxy-benzyläther lassen sich in Benzol als Lösungs- und mit Petroläther als Fällungsmittel durch Fällungstitration in Fraktionen zerlegen, wobei jeder Fraktion eine Fällbarkeit S^* zugeordnet werden kann. Für diese Fraktionen gilt

$$\log M = a - b \cdot \gamma^*$$

(M = Molekulargewicht; a , b = Konstanten) im Molekulargewichtsbereich von 2500 bis 20000. Die Molekulargewichte wurden mit einem Osmometer nach Owens und Immergut¹⁵) osmotisch bestimmt. Sind die Polyoxy-benzyläther hochmolekulär genug, so können unter Vernachlässigung der Anteile mit Molekulargewicht unter 2500 ($P = 17$) integrale und differentielle Massenverteilungen ermittelt werden. Es läßt sich nicht eindeutig feststellen, ob oder wie stark die experimentell ermittelten von statistischen differentiellen Massenverteilungen abweichen.

ROLF C. SCHULZ, Mainz: Herstellung und Reaktionen polymerer Acroleine¹⁶).

Acrolein bildet je nach dem Katalysator und den Reaktionsbedingungen verschiedenartige Polymerisationsprodukte, über deren Struktur und Polymerisationsgrade bisher keine Aussagen gemacht werden konnten. Es wurde gezeigt, daß bestimmte Polyacroleine, entgegen älteren Befunden, eine Reihe typischer Alde-

¹²) J. Kunde, Diplomarbeit Heidelberg 1957, in Vorbereit.

¹³) H. Spoor, Dissert. Heidelberg 1957, in Vorbereit.

¹⁴) H. Determann, Diplomarbeit Heidelberg 1957, in Vorbereit.; vgl. diese Ztschr. 69, 239 [1957]; vgl. hierzu auch M. Rothe u. F. W. Kunitz, diese Ztschr. 68, 414 [1956].

¹⁵) H. Mark, Kunststoffe 44, 577 [1954].

¹⁶) Vgl. diese Ztschr. 69, 163 [1957].

hyd-Reaktionen eingehen. Diese Aldehyd-Derivate (Acetale, Mercaptale, Oxime, Phenylhydrazone, Bisulfit-Verbindungen u.a.) sind im Gegensatz zu den Ausgangsprodukten in verschiedenen Lösungsmitteln löslich. Hierdurch ist es möglich, osmotische Molekulargewichtsbestimmungen auszuführen und den makromolekularen Aufbau zu beweisen. Aus den Umsetzungen wird der Gehalt reaktionsfähiger Aldehyd-Gruppen berechnet (maximal 70–80 Mol %). Auf Grund der beschriebenen Reaktionen wird eine Strukturformel für Spontan- und Redox-Polymerisate diskutiert. Es wird angenommen, daß die Aldehyd-Gruppen als Aldehydhydrate, Halbacetale und Aldehydhydrat-äther vorliegen.

K.-H. KAHRIS, Frankfurt/M.-Hoechst: *Umsetzung mit Polyvinylalkohol.*

Die wirtschaftlichere Gewinnung von Polyvinylalkohol, besonders für die Fabrikation der Polyvinylalkohol-Faser von Interesse, wird durch Dispersionsverscifung angestrebt. Die Essigsäure läßt sich durch kontinuierliche Extraktion mit Hilfe von Lösungsmitteln wie z. B. Tributylphosphat wiedergewinnen. Sehr reiner Polyvinylalkohol, z. B. für die Photoindustrie, wird nach neueren Patenten über ein Gel hergestellt. Bei der Synthese des Gels scheidet sich ein Flüssigkeitsgemisch ab. Das Gel ist in Wasser bis zu 50 °C schwer löslich und kann gut ausgewaschen werden. Die Synthese hochviscos löslicher Polyvinylalkohole gelang durch Polymerisation von Vinylacetat in Gegenwart von Ölsäureperoxyd oder ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit 12–18 Kohlenstoff-Atomen und endständigen Doppelbindungen, z. B. Octadecen-1, und anschließender Alkoholyse.

Die japanische Polyvinylalkohol-Faser wird durch Formalisierung sowie durch Tempern unlöslich gemacht. Nach Ansicht japanischer Forscher tritt hierbei eine geringe Ketalisierung ein. Von den löslichen Umsetzungsprodukten des Polyvinylalkohols sind die durch Acetalisierung mit Formaldehyd oder Butyraldehyd erhaltenen Polyvinylacetale auf dem Lacksektor, als Sicherheitsglas-Zwischenstrich, vor allem aber als Wash Primer¹⁷⁾ technisch von Bedeutung.

Eine besonders interessante Neuentwicklung sind die durch Acetalisierung mit Crotonaldehyd und Schwefeldioxyd hergestellten Polyvinyl-acetale mit Sulfosäure-Gruppierung.

Die Addition von Polyvinylalkohol an ungesättigte Verbindungen wie Vinylmethylketon, Acrolein usw. ist durch Addition an ungesättigte fluor-haltige Verbindungen weiter entwickelt worden und hat zu Polyvinylalkohol-Derivaten mit hohem Fluor-Gehalt geführt. Sehr wichtig ist die Synthese eines wasserlöslichen Polyvinylphosphats, aus dem sich eine Polyvinylphosphorsäure isolieren läßt¹⁸⁾.

F. WILOTH, Obernburg, Ufr.: *Neuere Vorstellungen über den Mechanismus der ϵ -Caprolactam-Polymerisation und ihre Bestätigung auf einer Elektronen-Rechenmaschine.*

Es wird ein erweitertes Reaktions-System für die Caprolactam-Polymerisation in Gegenwart von Wasser aufgestellt.

Der Caprolactam-Umsatz besteht weit überwiegend in reversiblen Umanidierungsreaktionen, von denen der Lactam-Anbau an Endgruppen im Vordergrund steht. Parallel hierzu geht eine reversible Endgruppenkondensation. Alle Reaktionen verlaufen zugleich unkatalysiert und durch Endgruppen katalysiert. Bei den Umanidierungsreaktionen läßt sich die Endgruppenkatalyse so deuten, daß der Lactam-Umsatz in der Art einer ionogenen Stufenreaktion — quasi an Salzkomplexen — geschieht. Daraus ergibt sich eine Sonderstellung für kurzkettige, lineare Moleküle, die einer intramolekularen Salzbildung fähig sind, insbes. für die Aminocapronsäure. Der Lactam-Anbau an die intramolekulare ionisierte Aminocapronsäure stellt die eigentlich treibende Reaktion der Caprolactam-Polymerisation dar.

Das der erweiterten chemischen Vorstellung entsprechende Differentialgleichungssystem wurde mit neuen Reaktionskonstanten auf einer Elektronenanlage (BESK, Stockholm) integriert. Sämtliche Ergebnisse stimmen so gut mit dem Experiment überein, daß eine weitgehende Kompensation der Aktivitätseinflüsse im Bereich von 0,01–0,08 Mol Wasser pro Mol Lactam anzunehmen ist. Somit kann der Mechanismus der Caprolactam-Polymerisation in das Gebiet der Ionenreaktionen eingeordnet und als weitgehend aufgeklärt angesehen werden.

am 9. März 1957

H. THURN, Ludwigshafen/Rh.: *Charakterisierung thermischer Übergangsbereiche in Hochpolymeren mit Hilfe von magnetischen Kernresonanzversuchen.*

Bei den üblichen Meßverfahren zur Beobachtung thermischer Übergänge rufen die sekundären Übergänge, welche beim Beweglichwerden von speziellen Molekulteilen auftreten, meist kleinere

¹⁷⁾ Vgl. auch diese Ztschr. 68, 746 [1956].

¹⁸⁾ G. C. Daul, J. D. Reid u. R. M. Reinhardt, Ind. Engng. Chem. 46, 1042 [1954].

Effekte hervor als der Hauptübergang, der im allgem. mit der Überwindung der Hauptzusammenhaltskräfte zwischen den Molekülen zusammenfällt. Dagegen liefert die Kernresonanzmethode Effekte gleicher Größenordnung für alle Übergangsbereiche. Diese Methode ist zur Untersuchung von Hochpolymeren anwendbar, da bei den Temperaturen, bei denen Molekulteile mehr als etwa 10⁴ Platzwechsel pro sec ausführen, eine Herausmittelung der Wechselwirkung zwischen den Spins benachbarter Atomkerne eintritt. Diese Herausmittelung bewirkt eine Verkleinerung der Halbwertsbreite der Kernresonanzlinie. Man mißt deshalb die Halbwertsbreite der Protonenresonanzlinie als Funktion der Temperatur und stellt die Temperatur fest, bei der sich diese Halbwertsbreite ändert. Es wurde an Polyvinyläthern und an Polymethacrylsäuremethylester gezeigt, daß die so für die Frequenz 10⁴ Hz gewonnenen Übergangstemperaturen gut mit den durch dynamisch-mechanische Messungen zwischen 0 und 10⁶ Hz bestimmten Übergangsbereichen übereinstimmen, wenn man sie gemeinsam in ein Temperatur-Frequenzdiagramm einträgt. So kann z. B. gezeigt werden, daß Polymethyl-methacrylat neben den beiden bekannten Übergangsbereichen noch zwei weitere bei tiefen Temperaturen besitzt.

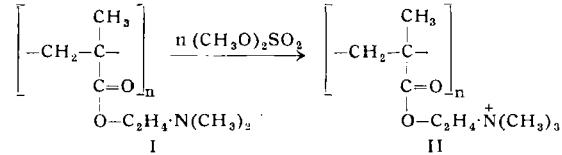
G. BIER, Hoechst: *Beitrag zur Polymerisation von Acrylnitril.*

Voraussetzung für ein technisches Polymerisationsverfahren ist weitgehende Reproduzierbarkeit. Die Hauptquelle von Störungen bei technischen Polymerisationen sind Spuren-Verunreinigungen im Monomeren. In einem technischen Acrylnitril wurden als Spuren-Verunreinigungen Divinyl-acetylen und Methyl-vinylketon gefunden. An einem Polymerisationstest, der die Inkubationszeit und Zeit-Umsatz-Kurve ergibt, zeigte sich, daß kleine Mengen an Divinylacetylen die Polymerisation stark, kleine Mengen an Methylvinylketon die Polymerisation kaum stören.

Verschiedene Polymerisationsverfahren wurden einander gegenübergestellt. In bezug auf den Durchsatz sind ein halbkontinuierliches und ein vollkontinuierliches Verfahren am wirtschaftlichsten. Bei diesen Verfahren wurde die Frage des Phasenverhältnisses und der Wärmeabführung diskutiert. Im Gegensatz zu vielen anderen Polymerisationsverfahren ist die Wärmeabführung bei der Acrylnitril-Polymerisation in H₂O kein kapazitätsbegrenzender Faktor.

T. H. VÖLKER, Darmstadt: *Lichtabbau von Polymethacryl-Verbindungen in wässriger Lösung.*

Lichtabbau tritt bei den in Lösung geknäulten Polymethacryl-Verbindungen auf und verläuft in der Nähe des Fällungspunktes mit erhöhter Geschwindigkeit. So werden die $\eta_{\text{spec}/c}$ -Werte der wässrigen Lösungen von Polymethacrylsäure oder von Mischpolymerisaten der Methacrylsäure mit z. B. Methacrylsäure-methylester im sauren Gebiet stark und um den Neutralpunkt schwächer herabgesetzt. Oberhalb p_H 8 bewirkt Tageslicht keine Viscositätsänderung. Der Abbau beruht nicht auf einer p_H-bedingten, chemischen Reaktion, denn im Gegensatz zur polymeren Säure baut das Polykation, Poly-N-dimethyl-amino-äthyl-methacrylat (I) bei p_H 1–4 nicht und bis zum Fällungspunkt (p_H 7–8) mit steigender Geschwindigkeit ab. Bei der Umsetzung von I mit Dimethylsulfat gelangt man zu der polymeren quarternären Ammonium-Verbindung II:



II ist im Gegensatz zu I ein starker Elektrolyt und in saurer wie in alkalischer Lösung vollständig dissoziiert. Der Dissoziationsgrad beeinflußt die Knäuelung von Polyelektrolyten; bei maximaler Dissoziation liegt optimale Entknäuelung vor. Der Knäuelungsgrad ist $\eta_{\text{spec}/c}$ proportional und wird hieraus ermittelt. II weist einen p_H-unabhängigen $\eta_{\text{spec}/c}$ -Wert auf und wird dementsprechend bei Lichteinstrahlung nicht abgebaut.

Der Lichtabbau von Polymethacrylsäure-Verbindungen wird im Gegensatz zum Abbau von Polyacrylsäure¹⁹⁾ im alkalischen Medium nicht durch Sauerstoff beeinflußt. Er wird als Aufspaltung der sehr sperrigen und starren Kette gedeutet, deren Beweglichkeit durch die Knäuelung noch herabgesetzt wird.

Diese Deutung wird einmal dadurch gestützt, daß gleich-zusammengesetzte Polymere verschiedener Polymerisationsgrade unter gleichen Bedingungen zu gleich großen polymer-homologen Bruchstücken abbauen und zum andern, daß bei Herabsetzung

¹⁹⁾ Vgl. H. Staudinger: Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Springer-Verlag, Berlin 1932, S. 374; E. Trommsdorff, Dissert. Freiburg 1932.

der Spannungen in der Kette, etwa durch Einbau von mehr als 30 Mol % Dimethacryloylimid, der Lichtabbau nur mehr schwach ist.

Mischpolymere aus Methacrylsäure und Acrylsäureestern bauen sowohl in der für Methacryl-Verbindungen als auch in der für Polyacrylsäure charakteristischen Weise ab. Beim Lichtabbau ist UV-Licht wirksam.

E. BARTHOLOMÉ und H. GERRENS, Ludwigshafen: *Die Beschleunigung der Emulsionspolymerisation von Styrol durch das System Kaliumpersulfat-Triäthanolamin.*

Die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit V_{Br} der mit Kaliumpersulfat angeregten Emulsionspolymerisation von Styrol erhöht sich bei Zugabe kleiner Mengen Triäthanolamin beträchtlich. Diese Beschleunigung wird im Dilatometer kinetisch untersucht. Meßreihen mit wechselnder Amin- bzw. Persulfat-Konzentration zeigen, daß die Wirkung des Triäthanolamins nur in einer Erhöhung der Startgeschwindigkeit V_{St} besteht. Wachstumsgeschwindigkeit V_w und Monomerenkonzentration C_M werden nicht beeinflußt. Nach dem bekannten Mechanismus von *Smith* und *Ewart* ergibt die Erhöhung der Startgeschwindigkeit die Bildung einer größeren Zahl N von Latexteilchen pro cm^3 und da V_{Br} proportional N ist, indirekt auch eine Erhöhung der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit. Die Startreaktion besteht in der Bildung von Radikalen aus dem Persulfat. Ihre Beschleunigung kommt dadurch zustande, daß zum monomolekularen thermischen Zerfall des Persulfates bei Anwesenheit von Triäthanolamin noch eine bimolekulare Reaktion zwischen Amin und Persulfat hinzukommt, die pro Moleköl Persulfat ein reaktionsfähiges Radikal liefert. Die Konstante k_2 der bimolekularen Reaktion wird bestimmt und ihre Temperaturabhängigkeit gemessen. Es ergibt sich $k_2 = 1,85 \cdot 10^6 \exp(-7700/RT)$ [$\text{cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$].

[VB 903]

Fortbildungslehrgang für Wasser und Abwasser, Essen

vom 15. bis 18. Januar 1957

G. MÜLLER-NEUHAUS, Essen: *Industrielle Abwasserprobleme.*

Mit der fortschreitenden Mechanisierung der Kohlengewinnung nimmt der Feinstkornanteil der Förderkohle auch im Abwasser immer mehr zu. Damit wird die Klärung dieser Abwasser schwieriger. Z. Zt. bekommen daher Fällungsverfahren zur Beschleunigung der Klärfähigkeit zunehmende Bedeutung. Großversuche mit neuen synthetischen Fällungsmitteln der Gruppen Carboxymethylcellulosen und der Polyacryl- und Maleinsäure-Derivate lieferten günstige Ergebnisse. Besonders wirksam erwiesen sich z. B. DT 120, Ekovan, Aerofloc 548 und 552 sowie Separan 2610 (alles W.Z.).

Bei den Kokereien sind noch immer die Phenole die unangenehmsten Stoffe im Abwasser. In 27 Anlagen der Emschergenossenschaft, des Lippeverbandes und des Ruhrverbandes wird das Benzol-Natrium-Phenolat-Verfahren mit bestem, technischem und wirtschaftlichem Erfolg angewandt. Die in diesen Anlagen gewonnenen Abwasser-Phenole stellen immerhin 20 % der gesamten Phenol-Produktion der Bundesrepublik dar. Bestrebungen das Verfahren zu verbessern blieben bisher erfolglos. Die in USA entwickelten Extraktions-Zentrifugen nach *Podbielniak* brauchen zwar viel weniger Raum, sind aber in Anschaffung und Betrieb noch zu teuer.

W. BUCKSTEEG, Essen: *Schädlichkeitsbewertung von Abwässern.*

Als Untersuchungsmethoden haben die Bestimmungen des biochemischen Sauerstoff-Bedarfs wie auch des Kaliumpermanganat-Verbrauchs besonderen Wert, da man hierdurch die organischen Verbindungen im Abwasser simultan erfassen und somit eine zahlenmäßige Aussage über eine sonst nicht meßbare Größe machen kann. Ein neues Bewertungsschema sollte möglichst viele Gesichtspunkte schädlicher Wirkungen berücksichtigen und so die bisherigen Mängel in den Bewertungsrichtlinien weitestgehend ausschalten. Aus der Bestimmung des biochemischen Sauerstoff-Bedarfs mittels der Direktmethode nach *Warburg* und des KMnO_4 -Verbrauchs kann die Beeinflussung der biologischen Abbauvorgänge vergleichend geprüft werden. Dabei kommt es nicht darauf an, die biologisch abbaubaren organischen Stoffe an sich zu ermitteln, sondern wie die am biologischen Reinigungsprozeß beteiligten Faktoren beeinflußt werden. Durch Zusatz der Abwässer zu einer Lösung von bekanntem biochemischem Sauerstoff-Bedarf kann die Hemmung durch Fremdstoffe an Hand des Kurvenverlaufs des biochemischen Sauerstoff-Bedarfs und des KMnO_4 -Verbrauchs bestimmt werden. Hierdurch lassen sich organisch und mineralisch verschmutzte Abwässer und ihre Auswirkung auf den Vorfluter oder eine biologische Kläranlage vergleichend prüfen.

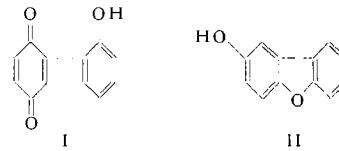
[VB 905]

Organisch-chemisches Kolloquium der Freien Universität Berlin

am 8. Februar 1957

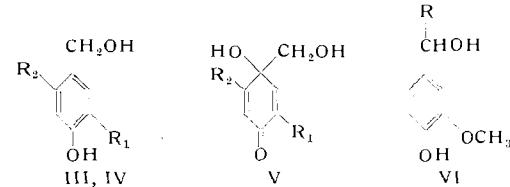
E. ADLER, Göteborg: *Reaktionen von Phenolen mit Perjodat* (gemeinsam mit S. Hernestam, R. Magnusson, L. Junghahn und U. Lindberg).

Natriumperjodat spaltet aus Monoäthern des Brenzatechins und des Hydrochinons in wässriger oder verd. essigsaurer Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur die Äther-Gruppe als Alkohol bzw. Phenol ab. Die Brenzatechin-Gruppierung wird dabei z. T. zu *cis,cis*-Muconsäure autoxydiert¹⁾, während die Hydrochinon-Gruppierung p-Chiuron liefert. p-Hydroxy-diphenyl-äther gibt als Nebenprodukt (2-Hydroxyphenyl)-p-benzochinon. Ich wird auch bei



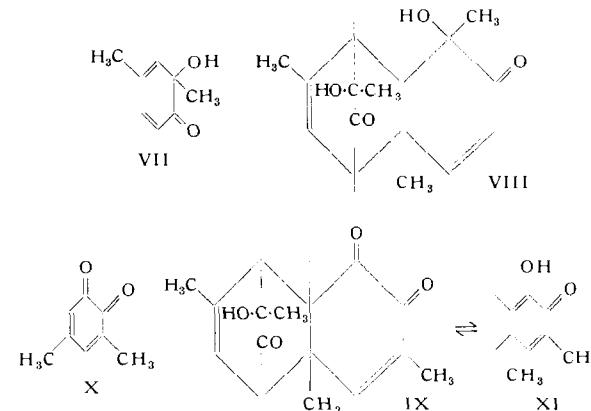
der Perjodat-Oxydation von II erhalten.

Aus p-Hydroxy-benzylalkoholen wird die Carbinol-Gruppe durch Perjodat als Aldehyd abgespalten. So liefern III ($R_1=R_2=H$) bzw. IV ($R_1=R_2=CH_3$) Formaldehyd (0,4–0,5 Mol) neben dem entspr. p-Chiuron, vermutlich über die entspr. p-Chinole V, die als α -Glykole einer Perjodat-Spaltung unterliegen. Aus m-Hydroxybenzylalkohol wird kein Formaldehyd erhalten. Dagegen entstehen nicht nur aus 4-Hydroxy-3-methoxy-benzylalkoholen (VI,



$R=H$ bzw. CH_3), sondern auch aus den isomeren 3-Hydroxy-4-methoxy-benzylalkoholen neben 0,9 Mol CH_3OH 0,5–0,6 Mol Formaldehyd bzw. Acetaldehyd. Hier dürfte die rasche Demethylierung zu einem gemeinsamen Zwischenprodukt, vielleicht dem cyclischen Perjodsäureester des entspr. Brenzatechines, führen, von dem dann die Seitenkette aboxydiert wird.

2,4-Dimethyl-phenol, $C_8H_{10}O$, gibt bei Perjodat-Oxydation das farblose, neutrale $C_{16}H_{20}O_4$ (VIII) sowie gelbes, alkali-lösliches $C_{16}H_{18}O_4$ (IX). Die Bildung von VIII wird durch Dimerisierung (Dien-Addition) von zwei Mol des primär gebildeten o-Chinols VII erklärt, während für die Entstehung von IX die Addition von o-Chinol VII (Dien) an gleichzeitig auftretendes o-Chinon X (Pholidien) anzunehmen ist.



IX läßt sich reversibel in das Enol XI (schwarzviolette FeCl_3 -Reaktion) überführen. Diese Dimeren sind analog den kürzlich durch Dimerisierung von o-Chinonen erhaltenen^{2, 3)}. Mesitol gibt nur das mit VIII homologe o-Chinol-Dimere. Aus 2,5- und 2,6-Dimethylphenol werden neben geringen Mengen der p-Chinon-Monocarbonsäuren gebildet, die durch Spaltung der α -Ketol-Brücke des zunächst gebildeten o-Chinol-Dimeren entstanden sein dürften.

¹⁾ E. Adler u. S. Hernestam, Acta chem. scand. 9, 319 [1955].

²⁾ L. Horner u. K. Sturm, Liebigs Ann. Chem. 597, 1 [1955].

³⁾ H. J. Teuber u. G. Staiger, Chem. Ber. 88, 802 [1955]; H. J. Teuber, diese Ztschr. 68, 420 [1956].