

Nach der ersten Art reagieren vor allem Elemente, die nur in einer Oxidationsstufe vorkommen. Im allgemeinen wird die Reaktionsgeschwindigkeit nur wenig erhöht; das Nachweisvermögen beträgt nur 10^{-4} bis 10^{-7} g/ml. Ein bekanntes Beispiel ist die katalytische Bestimmung der Jodidionen mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Molybdän, Zirkonium, Hafnium, Niob und Tantal, die mit Wasserstoffperoxid Komplexe bilden.

Zur Bildung eines Ladungsübertragungs-Komplexes ist eine Überlappung der freien Orbitale des Reagens mit den besetzten Orbitalen des Katalysators oder umgekehrt notwendig. Bevorzugt sind aus diesem Grunde Elemente mit teilweise besetzter d-Schale, die mit aromatischen Anionen und Phenolen in charakteristischer Weise derartige Komplexe bilden. Dabei läßt sich ein Nachweisvermögen von 10^{-9} bis 10^{-12} g/ml erreichen. Soll ein Katalysator Radikale bilden, so muß er leicht zu oxidieren oder zu reduzieren sein und dabei ein Elektron abgeben bzw. aufnehmen. Die gebildeten Radikale sind äußerst reaktionsfähig, und dadurch wird die Reaktionsgeschwindigkeit sehr erhöht. Das ist der Grund für das außerordentlich gute Nachweisvermögen, welches hier im Picogramm-Bereich liegt. Beispiele sind die katalytischen Nachweisreaktionen mit Wasserstoffperoxid im alkalischen Medium, die Oxidation von Thiosulfat zum Tetrathionat und die Reduktion des Peroxodisulfats zum Sulfat.

Bekannt sind zur Zeit katalytische Nachweisreaktionen für 35 Elemente. Spezifische Reaktionen gibt es nur für Kupfer^[33] und Kobalt. Kupfer(II)-Salze reagieren spezifisch mit *p*-Dimethylamino- α -benzoylaminozimtsäure; in Gegenwart von Kupfer fluoresziert diese Verbindung grün. Es lassen sich 0,001 µg Cu/ml bestimmen. Dieses Verfahren findet bereits Anwendung bei der Bestimmung sehr geringer Kupfergehalte in reinster Salzsäure und Chlorsilanen.

Wesentlich größer ist die Zahl der selektiven katalytischen Nachweisreaktionen, wenn wir unter Selektivität die gleiche Reaktion bei drei bis fünf anderen Elementen verstehen. Solche Reaktionen gibt es für Chrom, Molybdän, Wolfram, Uran, Mangan, Rhenium, Eisen, Nickel, Ruthenium, Palladium, Vanadium, Platin, Gold, Quecksilber, Fluor, Brom, Jod, Schwefel, Selen und Tellur. Weniger selektive Reaktionen sind für Titan, Zirkonium, Hafnium, Thorium, Niob, Tantal, Zink, Cadmium, Germanium, Silicium und Phosphor bekannt. Allerdings läßt sich bei den zuletzt genannten Elementen durch vorhergehende Komplexbildung des einen oder anderen Begleitelementes bereits in einigen Fällen die Selektivität erheblich verbessern.

Diese und weitere neue Ergebnisse berechtigen für die Zukunft der Spurenanalyse durch katalytische Nachweisreaktionen zu einem gewissen Optimismus. Das gilt besonders für die Spurenanalyse von Reinststoffen.

Eingegangen am 14. August 1967 [A 626]

[33] E. A. Bozevol'nov, S. U. Krejngol'd, R. P. Lastovskij u. V. V. Sidorenko, Doklady Akad. Nauk SSSR 153, 97 (1963).

Über Poly- β -amide^[**]

VON H. BESTIANI^[*]

Hochmolekulare Poly- β -amide mit faserbildenden Eigenschaften (Struktureinheit: $-\text{NH}-\text{CR}_2-\text{CR}_2-\text{CO}-$) unterscheiden sich von den Polyamiden der Nylonreihe durch eine wesentlich dichtere Folge der Amidgruppen und stehen damit unter den synthetischen Polyamiden der Naturseide am nächsten. Die Herstellung der Poly- β -amide wurde durch eine neue β -Lactamsynthese aus Olefinen und Chlorsulfonyl-isocyanat ermöglicht. Die anionische Polymerisation der β -Lactame liefert Poly- β -amide, die bis zu 10000 Monomereinheiten in der Kette enthalten. Das Molekulargewicht kann durch Start- und Abbruchmittel beliebig geregelt werden; die Eigenschaften sind durch Wahl des β -Lactams oder durch Mischpolymerisation mehrerer β -Lactame in weiten Grenzen variierbar. Bemerkenswerte Unterschiede werden beobachtet, wenn die Struktureinheit in der threo- oder erythro-Form vorliegt. Die Poly- β -amide können zu Fäden mit wertvollen textilen Eigenschaften verarbeitet werden.

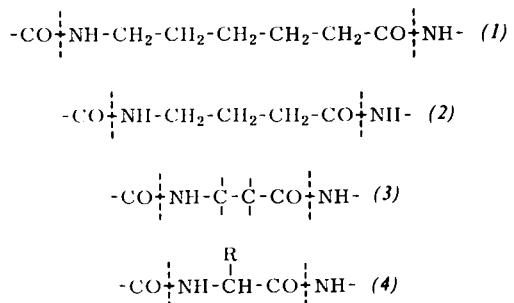
1. Einleitung

Hochmolekulare Poly- β -amide mit faserbildenden Eigenschaften waren vor wenigen Jahren noch weithin unbekannt. Diese Polyamide, die als Struktureinheit das Skelett einer β -Aminosäure enthalten, unterscheiden sich von den Polyamiden der Nylonreihe durch

eine wesentlich dichtere Folge der Amidgruppen und stehen damit den Polypeptiden, insbesondere dem Seidenfibrioin nahe. Man findet in der Literatur auch die Bezeichnung Poly- β -peptide, die wir nicht übernommen haben, da der Name Polypeptide nur für polymere α -Aminosäuren verwendet werden sollte. In Schema 1 sind einige Polyamide zusammengestellt.

[*] Dr. H. Bestiani
Farbwerke Hoechst AG
623 Frankfurt/M.-Höchst

[**] Nach einem Vortrag vor der 104. Versammlung der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte am 27. September 1966 in Wien.



Schema 1. Strukturelemente einiger Polyamide. (1): Polycaprolactam (Nylon 6); (2): Polypyrrolidon (Nylon 4); (3): Poly-β-amide; (4): Polypeptide, z.B. Seidenfibrin.

Während die Polyamide mit sechs und mehr Kohlenstoffatomen im Monomeren nach ihrer Entdeckung durch *W. H. Carothers* aus den ω -Aminocarbonsäuren oder deren Lactamen schnell zugänglich gemacht werden konnten, standen der Synthese hochmolekularer

amide^[1-4]. *Birkhofer* und *Modic*^[5] gelang es, die den Leuchsschen Verbindungen analogen *N*-Carboxy- β -aminosäureanhydride (z.B. *N*-Carboxy- β -alanin-anhydrid) herzustellen und Poly- β -amide zu synthetisieren, die bis zu 100 Aminosäure-Bausteine enthalten. Eine Sonderstellung nehmen die α,α -disubstituierten β -Aminosäuren ein. Hier ist die β -Eliminierungsreaktion, die zur Abspaltung von Ammoniak oder Spaltung der Polymerketten führen kann, unterbunden. So gelang es *Linkolin*^[6], die Aminopivalinsäure in Kresol bei 190 °C in Polyamide überzuführen, aus deren Viskosität auf ein Molekulargewicht von 5000 bis 10000 geschlossen werden kann.

Eine unkonventionelle Methode zum Aufbau von Poly- β -amiden wurde von *Breslow*, *Hulse* und *Matlack*^[7] mit Erfolg herangezogen. Diese Autoren konnten Acrylamid durch eine alkalisch katalysierte Polyadditionsreaktion in Poly- β -alanin umwandeln und

Tabelle 1. Herstellung von Poly- β -amiden.

Ausgangsstoff	Reaktionsbedingungen	Molekulargew.	Lit.
H ₂ N-CH ₂ -CH ₂ -COOH	Kondensation bei ≈ 200 °C		[1]
H ₂ N-CH ₂ -CH ₂ -COOC ₂ H ₅	Selbstkondensation bei 20 °C		[2]
H ₂ N-CH ₂ -CH ₂ -COCl	Therm. Kondensation im Vakuum	< 5000	[3]
HN-CH ₂ -CH ₂ -COOH	in Dioxan bei 60–80 °C;		[4]
CO-SC ₆ H ₅	Katalysator: Pyridin		
<i>N</i> -Carboxy- β -alanin-anhydrid	Therm. Zersetzung bei 150 °C	≈ 7000	[5]
H ₂ N-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -COOH	in Kresol bei 190 °C	≈ 10000	[6]
CH ₂ =CH-CO-NH ₂	in Pyridin bei 100 °C; alkal. Katalysator	76000	[7]

Polyamide mit kurzen Struktureinheiten erhebliche Schwierigkeiten im Wege, denn die dichte Folge der Amidgruppen verursacht eine geringere Löslichkeit und eine Anhebung der Schmelzpunkte in den Zersetzungsbereich. Ferner ist die geringere thermische Stabilität dieser Polyamide zu berücksichtigen. Die zwar einfache, aber wenig schonende Methode der Schmelzkondensation kann deshalb nicht verwendet werden.

In den letzten 10 bis 15 Jahren sind für jede Gruppe dieser Polymeren spezielle Herstellungsmethoden entwickelt worden. Gemeinsame und kennzeichnende Merkmale dieser Methoden sind: Anwendung alkalischer Katalysatoren, niedrige Polymerisationstemperaturen, Verwendung geeigneter Lösungs- oder Verdünnungsmittel. So gelang es, ausgehend von α -Aminosäuren über die Leuchsschen Anhydride die Gruppe der hochmolekularen Peptide synthetisch zu erschließen. Pyrrolidon konnte zu einem Polyamid (Nylon 4) polymerisiert werden, dessen hohes Molekulargewicht die Herstellung von Fäden ermöglicht.

2. Bisherige Methoden

Etwa gleichzeitig mit den Bemühungen zur Erschließung der synthetischen Polypeptide wurden Versuche unternommen, um auch die Gruppe der Poly- β -amide zugänglich zu machen (Tabelle 1).

Die Polykondensation des β -Alanins und seiner Derivate lieferte ausnahmslos niedermolekulare Poly- β -

aus dem uneinheitlich anfallenden Rohprodukt in kleiner Ausbeute ein hochmolekulares Produkt isolieren, dessen Molekulargewicht nach Streulichtmessungen 76000 beträgt. Die relativ niedrige spezifische Viskosität von 0,639 (gemessen in Ameisensäure) deutet darauf hin, daß dieses Poly- β -alanin aber nicht hinreichend hochmolekular ist, um daraus Fäden herzustellen.

3. β -Lactame als Ausgangsstoffe

1952 beobachtete *Graf*, daß bei der Vereinigung von Schwefeltrioxid und Chlorcyan ein neues Isocyanat, das *N*-Carbonyl-sulfamidsäurechlorid, gebildet wird^[8].



Die leicht zugängliche Verbindung, eine stabile, bei 108 °C siedende Flüssigkeit, enthält eine Isocyanat-

[1] *J. S. Chirtel u. A. M. Mark*, US.-Pat. 2 691 643 (1954), Transparent Package Co.; *Chem. Abstr.* 49, 14800 c (1955).

[2] *E. Abderhalden u. F. Reich*, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 178, 169 (1928).

[3] *M. Frankel, Y. Liwschitz u. A. Zilka*, J. Amer. chem. Soc. 76, 2814 (1954).

[4] *J. Noguchi u. T. Hayakawa*, J. Amer. chem. Soc. 76, 2846 (1954).

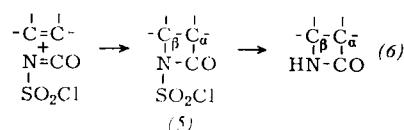
[5] *L. Birkhofer u. R. Modic*, Liebigs Ann. Chem. 628, 162 (1959).

[6] *J. Linkolin*, US.-Pat. 2 500 317 (1946), American Celanese Corp.; *Chem. Abstr.* 44, 5382b (1950).

[7] *D. S. Breslow, G. E. Hulse u. A. S. Matlack*, J. Amer. chem. Soc. 79, 3760 (1957).

[8] *R. Graf*, *Chem. Ber.* 89, 1071 (1956); *Angew. Chem.* 80, 179 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, 172 (1968).

gruppe, deren Reaktivität durch die am Stickstoff hafende Sulfonylchloridgruppe extrem gesteigert ist. Bei Versuchen, dieses Isocyanat mit Olefinen umzusetzen, entdeckte *Graf* eine neue β -Lactamsynthese^[9].



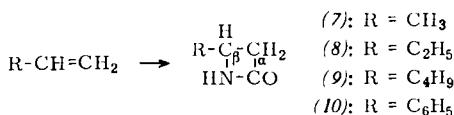
Das Isocyanat addiert sich an die olefinische Doppelbindung. Dabei entstehen *N*-Chlorsulfonyl- β -lactame (5), aus denen sich durch Abspaltung der Sulfonylchloridgruppe die freien Lactame (6) gewinnen lassen.

Die Addition erfolgt bereits unter milden Bedingungen und erfordert keine Katalysatoren. Schon bei geringem Überschuß des Olefins erreicht man einen vollständigen Umsatz des Isocyanats. Die Verwendung polarer Lösungsmittel erhöht die Geschwindigkeit der Umsetzung und erleichtert die Reaktionsführung.

Die hydrolytische Abspaltung der Sulfonylchloridgruppe unter Erhaltung des Lactamringes war zunächst problematisch. Durch den Elektronenzug der SO_2Cl -Gruppe sind die NC-Bindungen geschwächt. Im alkalischen Bereich wird der Ring zwischen N und CO, im stark sauren Bereich zwischen N und C_β geöffnet. Außerdem mußte die Empfindlichkeit der bei der Hydrolyse gebildeten β -Lactame in Betracht gezogen werden. *Graf* gelang es durch pH-kontrollierte Hydrolyse im schwach sauren Bereich, die Sulfonylchloridgruppe mit hoher Selektivität abzuspalten^[9].

Unter Verwendung dieses Syntheseweges konnten Verfahren entwickelt werden, die zahlreiche neue und in ihrem Aufbau einfache β -Lactame auch unter technischen Aspekten leicht zugänglich gemacht haben. Die folgenden Ausführungen sollen auf solche β -Lactame beschränkt werden, die aus technisch zur Verfügung stehenden Olefinen hergestellt wurden und als Ausgangsstoffe für Poly- β -amide in Betracht kommen.

Aus den α -Olefinen Propylen, 1-Buten, 1-Hexen und Styrol sind die β -Lactame 4-Methyl- (7), 4-Äthyl- (8), 4-Butyl- (9) bzw. 4-Phenyl-2-azetidinon (10) erhältlich. In Analogie zu den bekannten elektrophilen

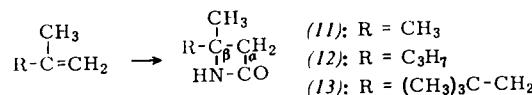


Additionen tritt die Carbonylgruppe des Isocyanats an das Kohlenstoffatom der Doppelbindung, das die größere Elektronendichte aufweist. Die Synthese liefert also die Lactame der unverzweigten β -Aminocarbonsäuren. Das in jüngster Zeit aus Propylen leicht zugänglich gewordene β -Butyrolactam (7) hat unser besonderes Interesse für den Aufbau von Poly- β -amiden gefunden.

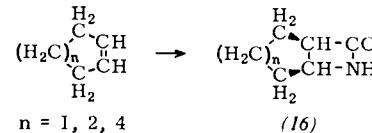
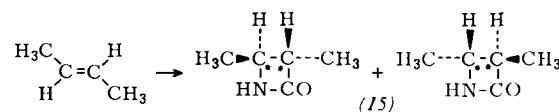
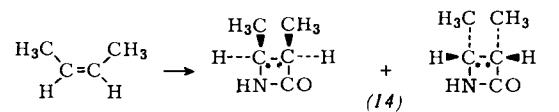
Olefine des Vinylidentyps – Isobutylen, 2-Methyl-1-penten und Diisobutylethen (2,4,4-Trimethyl-1-penten) als Beispiele – sind wesentlich reaktionsfähiger. Die Addition des Isocyanats an Isobutylen gelingt bereits unter 0 °C mit großer Geschwindigkeit. Die Anlagerungsrichtung entspricht der bei den α -Olefinen. Aus diesen Olefinen entstehen die Lactame von β -

[9] *R. Graf*, Liebigs Ann. Chem. 661, 111 (1963).

Methyl- β -aminocarbonsäuren [(11), (12) bzw. (13)]. Diese Lactame sind gegen Sauerstoff sehr beständig, eine Eigenschaft, die nach der Umwandlung in Poly- β -amide erhalten bleibt.



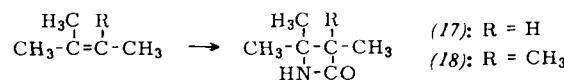
β -Lactame lassen sich auch aus Olefinen herstellen, die eine Doppelbindung in der Kette oder im Ring enthalten^[10]. Die Anlagerung des Isocyanats an 2-Buten



verläuft mit hoher Stereoselektivität als *cis*-Addition. *cis*-2-Buten liefert in 98–99-proz. Reinheit *cis*- α -Methyl- β -butyrolactam (14). In der gleichen Reinheit wird das *trans*-isomere Lactam (15) bei der Umsetzung von *trans*-2-Buten erhalten. Die α - und β -Kohlenstoffatome in diesen Lactamen sind Zentren ungleicher Asymmetrie. Beide Lactame fallen also als Racemate an. Aus den Antipoden sollten sich isotaktische Poly- β -amide mit zwei Chiralitätszentren in der Struktureinheit aufbauen lassen (s. Abschnitt 5).

Ausgehend von den cyclischen Olefinen mittlerer Ringgröße liefert die Synthese bicyclische β -Lactame (16) mit *cis*-Verknüpfung der Ringe. Diese Verbindungen sind interessante Modelle für den Aufbau von Poly- β -amiden, deren Kettenbaustein durch Überbrückung an den α - und β -Kohlenstoffatomen in der Beweglichkeit eingeschränkt ist.

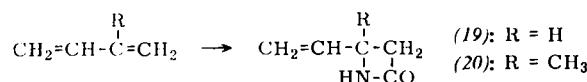
β -Lactame mit drei und vier Methylgruppen [(17), (18)] sind nach der *Graf*-Methode leicht und in vorzüglicher Ausbeute aus 2-Methyl- bzw. 2,3-Dimethyl-2-butene erhältlich.



In den methylsubstituierten Butenen stehen die π -Elektronen für den nucleophilen Angriff des Isocyanats leichter zur Verfügung als im Buten. Trotz der sterischen Behinderung durch die Methylgruppen verläuft die Addition des Isocyanats bei Raumtemperatur schnell und in hoher Ausbeute.

[10] *H. Biener*, Belg. Pat. 662 258 (1965), Farbwerke Hoechst AG; Chem. Abstr. 64, 8134 (1966).

Als letzte β -Lactame, die für den Aufbau von Poly- β -amiden untersucht wurden, sind die Vinyl- β -lactame (19) und (20) zu nennen.



Alle hier angeführten β -Lactame sind trotz des gespannten Ringes durchaus beständig. Sie können durch Destillation oder Kristallisation in der Reinheit hergestellt werden, die für den Aufbau hochmolekularer Verbindungen erforderlich ist. Das IR-Spektrum zeigt eine kräftige Carbonylbande bei $5,7 \mu\text{m}$; γ - und δ -Lactame absorbieren bei $5,9 \mu\text{m}$.

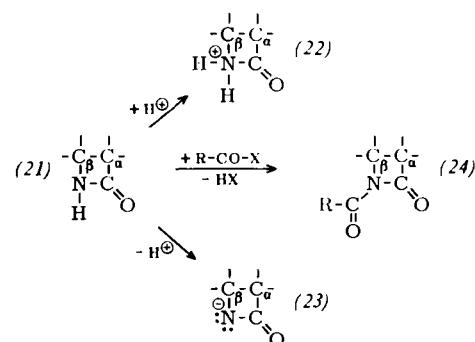
Unter den neuen β -Lactamen vermisst man die unsubstituierte Ringverbindung, das β -Propiolactam. Diese Verbindung konnte bisher nach der Graf-Methode wegen der Reaktionsträchtigkeit des Äthylens nicht erhalten werden. Wir haben das β -Propiolactam, das erstmals von Holley^[11] aus β -Alaninester mit 0,7 % Ausbeute erhalten wurde, nach einer neuen Methode in ausreichender Menge hergestellt, damit auch das über den Lactamweg aufgebaute Poly- β -alanin untersucht werden konnte. Der neue Syntheseweg geht von *N*-Benzyl- β -alaninester aus, der aus Acrylester und Benzylamin leicht erhältlich ist. Durch Cyclisierung dieses Benzylesters mit Äthylmagnesiumbromid erhält man *N*-Benzyl- β -propiolactam, das durch reduktive Abspaltung des Benzylrestes mit Natrium in Ammoniak in das unsubstituierte β -Propiolactam übergeht. Die Gesamtausbeute beträgt 50 %.

4. Polymerisation der β -Lactame

Die synthetische Erschließung der am Stickstoff nicht substituierten β -Lactame ermöglichte den Aufbau hochmolekularer Poly- β -amide^[12]. Die Ringspannung der β -Lactame erleichtert die Ringöffnung an der Amidbindung. Die Kopf-Schwanz-Verknüpfung dieser viergliedrigen Bausteine führt ausschließlich zur kettenförmigen Anordnung und nicht zu cyclischen Oligomeren, die den Aufbau der hochmolekularen Verbindungen beeinträchtigen würden. Aus der hohen Ringspannung der β -Lactame ergibt sich zwangsläufig, daß das Gleichgewicht Monomer \rightleftharpoons Polymer für β -Lactame im Gegensatz zu den homologen Lactamen mit fünf, sechs und sieben Ringgliedern keiner Beachtung bedarf. Die Rückbildung des β -Lactamrings aus den Poly- β -amiden durch Depolymerisation wurde nicht beobachtet.

Da die Ringöffnung den Ablauf der Polyreaktion entscheidend beeinflußt, sollen die an der Polyreaktion beteiligten Strukturen des β -Lactamrings hier diskutiert werden (Schema 2).

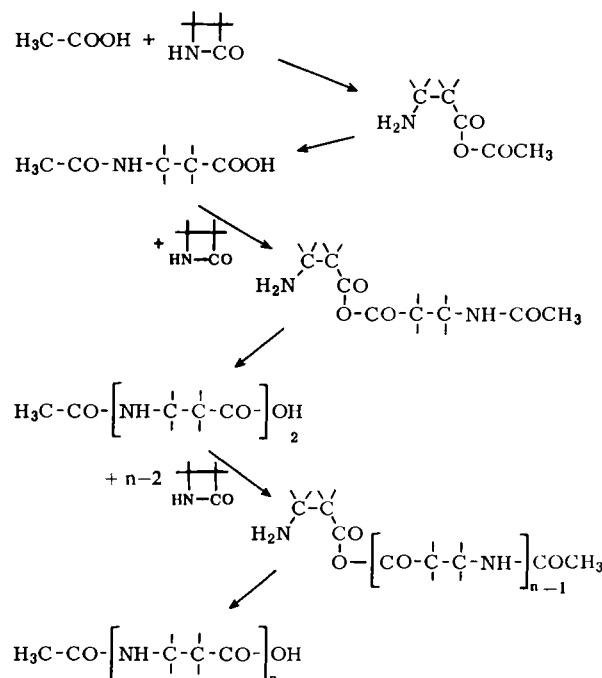
Die Ringöffnung bei der sauren Polymerisation kann am besten durch Protonierung am Stickstoff gedeutet werden. Dabei wird die Amidbindung der Onium-Form (22) gespalten. Für die Auslösung der alkali-



Schema 2. An der Polyreaktion beteiligte Strukturen des β -Lactamrings.

schen Polymerisation ist die Bildung des Lactamat-Anions (23) erforderlich. Der β -Lactamring ist in der Lactamatstruktur – im Gegensatz zur Oniumstruktur – beständig. Die Lactame (21) und besonders (24) werden durch nucleophilen Angriff des Lactamat-Anions (23) an der Amidbindung geöffnet (s. Abschnitt 4.1).

Die durch Säuren eingeleitete Polymerisation verläuft als schrittweise Polyaddition, wie am Beispiel der Essigsäure gezeigt werden kann (Schema 3). Bei Ver-



Schema 3. Polyaddition von β -Lactamen an Essigsäure.

wendung stöchiometrischer Mengen Säure und Lactam entsteht ein Gemisch, das neben der Acetylaminocarbonsäure große Anteile der oligomeren Verbindungen mit zwei, drei und vier Bausteinen enthält.

Zur Deutung des Reaktionsablaufs kann angenommen werden, daß bei der Addition von Essigsäure das gemischte Aminosäureanhydrid entsteht, das sich sofort in die Acetylaminocarbonsäure umwandelt. Die Reaktion mit noch nicht umgesetztem Lactam führt – wiederum über die Anhydride – zum schrittweisen Aufbau der oligomeren β -Aminocarbonsäuren. Das Gemisch der oligomeren β -Amide kann nach Veresterung durch Vakuumdestillation getrennt werden. Die Methode bietet eine bequeme Möglichkeit, die dimeren und trimeren Verbindungen im präparativen Maßstab herzustel-

[11] R. W. Holley u. A. D. Holley, J. Amer. chem. Soc. 71, 2129 (1949).

[12] R. Graf, G. Lohaus, K. Börner, E. Schmidt u. H. Bestian, Angew. Chem. 74, 523 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 481 (1962).

len und ist von der Seite der Ausgangsstoffe außerordentlich variationsfähig.

Es konnte erwartet werden, daß nach dem für die stöchiometrische Reaktion aufgezeigten Polyadditionsschema auch Poly- β -amide mit höheren Polymerisationsgraden aufgebaut werden können, wenn man die β -Lactame bei 100–150 °C mit unterstöchiometrischen Mengen Carbonsäure reagieren läßt. Diese Erwartung trifft auch für den Aufbau von Poly- β -amiden mit mittleren Polymerisationsgraden bis etwa 50 zu. In diesem Bereich ist die Polyaddition der β -Lactame an Carbonsäuren die Methode der Wahl. Das mittlere Molekulargewicht wird durch die Menge der eingesetzten Carbonsäure geregelt.

Hochmolekulare Poly- β -amide waren nach dieser Methode nicht erhältlich. Der schrittweise Aufbau des Polymoleküls durch Addition des Lactams an die Carboxygruppe ist eine langsame Reaktion; bei sehr geringer Konzentration an Carboxygruppen ist eine Erhöhung der Reaktionstemperatur erforderlich. Dadurch werden Nebenreaktionen – vermutlich die Ringöffnung zwischen N und C β – ausgelöst, die das Wachstum der Polymerkette unterbrechen.

4.1. Anionische Polymerisation

Erheblich günstigere Voraussetzungen für den Aufbau von Poly- β -amiden mit hohen Polymerisationsgraden sind bei der Anwendung solcher alkalischer Katalysatoren gegeben, die auch die Polymerisation der höhergliedrigen Lactame beschleunigen. Eingehende Untersuchungen haben gezeigt, daß β -Lactame die idealen Bausteine für die Synthese der gewünschten hochmole-

kularen Poly- β -amide sind. Die Polymoleküle bilden sich mit hoher Geschwindigkeit bereits bei Raumtemperatur unter vollständigem Verbrauch des eingesetzten Lactams. Um die Abführung der Reaktionswärme zu erleichtern, kann die Polymerisation in Lösungs- oder Verdünnungsmitteln ausgeführt werden.

Zur Ausarbeitung optimaler Polymerisationsverfahren wurden systematische Untersuchungen über alle Parameter durchgeführt, die die Polyreaktion beeinflussen. Die günstigen Reaktionsbedingungen und ausgewählte Modellverbindungen ermöglichen kinetische Messungen und gezielte Experimente^[12]. Diese Untersuchungen erlauben es, eingehende Vorstellungen über den Verlauf der Polyreaktion zu entwickeln (Schema 4).

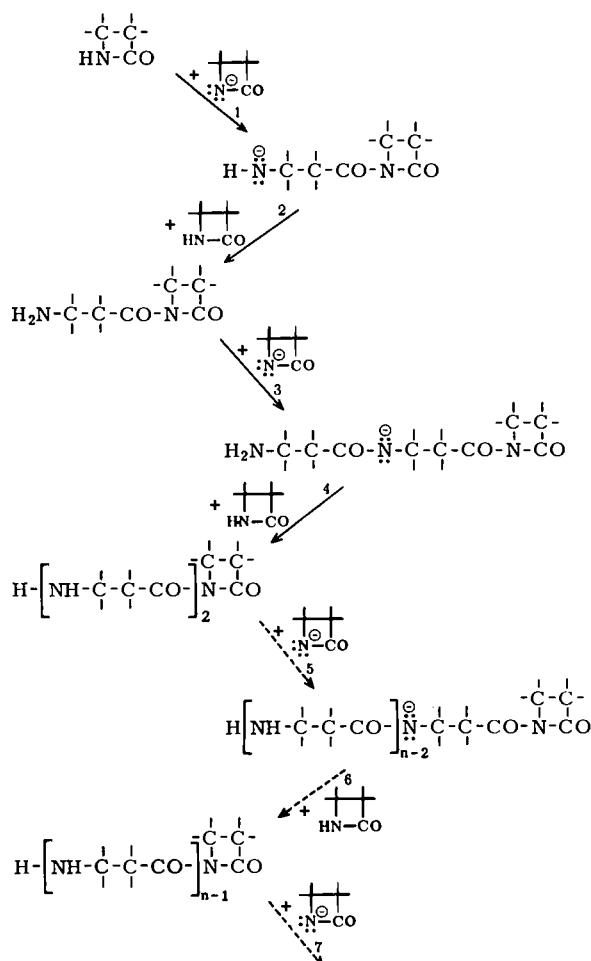
Die Polyreaktion kann am besten durch einen anionischen Polyadditionsmechanismus gedeutet werden. Voraussetzung für den glatten Verlauf ist die ständige Anwesenheit von Lactamat-Anionen, die als Alkalilactamate direkt eingeführt oder bei Beginn der Reaktion aus den β -Lactamen erzeugt werden. Das β -Lactam reagiert mit seinem Anion unter Ringöffnung. Das bei dieser verhältnismäßig langsamen Startreaktion gebildete anionische Zwischenprodukt wird im zweiten, schnell folgenden Schritt vom Lactam protoniert. Dabei entsteht das dimere Lactam unter Rückbildung des Lactamat-Anions. Der gleiche Vorgang wiederholt sich dann fortlaufend, ausgehend vom dimeren Lactam, und führt zu einem schnellen Aufbau der Polymerkette.

Das Wachstum der Polymerkette erfordert also zum Anbau des Lactam-Bausteins jeweils zwei Schritte:

- a) Anbau des Lactam-Anions an den Lactamring unter Öffnung dieses Rings (Pfeile 1, 3, 5, 7, ...),
- b) Ladungsübertragung von der Kette auf das monomere Lactam unter Rückbildung des Lactamat-Anions (Pfeile 2, 4, 6, ...).

Die sehr schnelle Ladungsübertragung kann bei der kinetischen Betrachtung des Reaktionsablaufs außer acht bleiben. Der Anbau des Lactamat-Anions bestimmt die Geschwindigkeit des Wachstums der Ketten in den einzelnen Stufen. Während bei der Startreaktion das Anion an das Ausgangslactam angebaut wird, wachsen die Ketten danach durch Anbau des Anions an acyierte Lactamringe. Diese reagieren um mehrere Zehnerpotenzen schneller als das freie Lactam. Die Ketten wachsen also sehr schnell, während ihr Start verzögert ist.

Man kann diese Hemmung der Startreaktion sehr einfach beseitigen, indem man dem für die Polyreaktion eingesetzten Lactam eine kleine Menge eines Acyllactams beimischt. Durch diese Maßnahme wird ein nahezu idealer Ablauf der Polyreaktion erreicht. Das zugefügte Acyllactam reagiert sehr schnell mit den Lactamat-Anionen; die Ketten werden fast gleichzeitig gestartet. Dadurch kann eine verhältnismäßig enge Molekulargewichtsverteilung erzielt werden. Die Zahl der Kettenstarts entspricht der Konzentration des eingesetzten Acyllactams; damit wird der Ablauf der Polymerisation vom Kettenstart her geregelt, und



Schema 4. Anionische Polyaddition der β -Lactame.

das Molekulargewicht kann auf den gewünschten Bereich eingestellt werden.

Aus dem erörterten Reaktionsablauf ergeben sich auch Hinweise auf die Endgruppen. Wenn die Polymerkette vom freien Lactam aus gestartet wird, erhält man Amino-Endgruppen, die nach Zahn und Rathgeber^[13] mit Dinitrofluorbenzol nachgewiesen wurden. Entsprechend entstehen Acyl-amino-Endgruppen, wenn man die Polymerreaktion durch Acyllactam einleitet. Die andere Endgruppe wird durch Abbruchreaktionen bestimmt. In Gegenwart kleiner Mengen Wasser, die wir zur Regelung des Kettenabbruchs verwenden, wird die Acyllactamgruppe am wachsenden Kettende durch ein Hydroxidion geöffnet, so daß Carboxygruppen gebildet werden.

Eine Verzweigung des Makromoleküls könnte entstehen, wenn ein Amid-Anion in der Polymerkette mit der Acyllactam-Gruppe einer wachsenden Kette reagiert. Unsere experimentellen Befunde ergaben aber keinerlei Hinweise auf derartige Verzweigungen.

Die Geschwindigkeit des Kettenaufbaus ist – wie zu erwarten – von der Zahl und der Art der Substituenten an den α - und β -Kohlenstoffatomen des Lactamrings abhängig. Nach Beobachtungen von Hall^[14] kann das Fünfring-Lactam Pyrrolidon bereits bei Einführung einer Methylgruppe nicht mehr polymerisiert werden. Bei den Vierring-Lactamen ist die Tendenz zur Ringöffnung aber so stark, daß die anionische Polyaddition zu hochmolekularen Poly- β -amiden selbst dann glatt verläuft, wenn alle Wasserstoffatome an den α - und β -Kohlenstoffatomen substituiert sind. Mit steigender Zahl der Substituenten nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit aber ab (Tabelle 2).

Tabelle 2. Qualitativer Vergleich der Polymerisierbarkeit substituierter β -Lactame in Abhängigkeit vom Substitutionsgrad (1 = schlecht, 5 = gut polymerisierbar).

R^1	R^2	R^3	R^4	Polymerisierbarkeit
H	H	H	H	5
CH_3	H	H	H	4
CH_3	CH_3	H	H	3
CH_3	H	CH_3	H	trans: 4 cis: 3
CH_3	CH_3	CH_3	H	2
CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	1

Bei der Herstellung von Poly- β -amiden mit einheitlichen Bausteinen verursacht die unterschiedliche Reaktivität der einzelnen β -Lactame keine besonderen Schwierigkeiten. Man kann die Parameter, die die Polymerisationsgeschwindigkeit beeinflussen, auf die Reaktivität des Lactams abstimmen; die schnelle anionische Polymerisation bietet dafür genügend Spielraum. Für die Herstellung von Poly- β -amiden mit verschiedenen Bausteinen bedeutet die unterschiedliche Reaktivität eine gewisse Einschränkung. Man ist auf Komponenten mit vergleichbarer Polymerisationsgeschwindigkeit angewiesen.

Diese Bedingung ist bei den besonders leicht zugänglichen β -Lactamen, die einen oder zwei Substituenten enthalten,

[13] H. Zahn u. P. Rathgeber, Melliand Textilber. 34, 749 (1953).
[14] H. K. Hall, J. Amer. chem. Soc. 80, 6404 (1958).

noch hinreichend erfüllt. So kann man z.B. einheitliche Mischpolymerivate mit wertvollen Eigenschaften aus β -Butyrolactam und α -Methyl- β -butyrolactam herstellen. Andere Kombinationen erlauben die Herstellung von leicht löslichen Poly- β -amiden. Bei der Fülle der durch die Graf-Synthese zugänglichen β -Lactame ergibt sich trotz der genannten Einschränkung eine große Variationsbreite im Aufbau der Polyamide mit verschiedenen β -Aminosäure-Bausteinen, analog der Synthese von Polypeptiden aus α -Aminosäuren über die Leuchsschen Anhydride.

4.2. Molekulargewicht

Es wurde bereits erwähnt, daß die anionische Polymerisation die Herstellung sehr hochmolekularer Poly- β -amide mit linearem Aufbau ermöglicht und auch gestattet, den Polymerisationsgrad innerhalb eines weiten Bereichs recht genau einzustellen. In welchem Bereich die Molekulargewichte liegen, kann am Beispiel des Polyamids aus β -Methyl- β -butyrolactam gezeigt werden (Abb. 1)^[15].

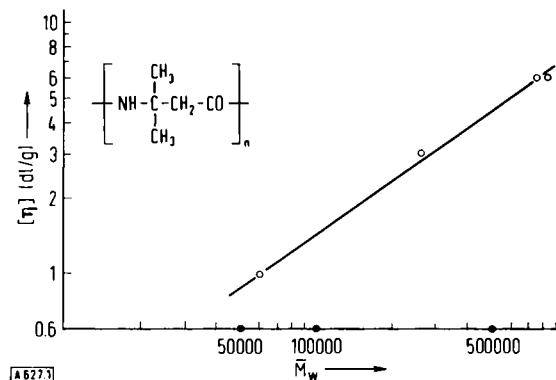


Abb. 1. Viskositäts-Molekulargewichts-Beziehung aus Streulichtmessungen. $[\eta] = 4,5 \cdot 10^{-4} \cdot M_w^{0,7}$.

Für die Messungen wurden Proben des Polyamids verwendet, deren Grenzviskositäten (dl/g in Schwefelsäure) 1 bis 6 betrugen. Das Molekulargewicht dieser Proben wurde zu 60000 bis etwa 750000 ermittelt. Die hohen Molekulargewichte sind verhältnismäßig leicht erreichbar. Die in neuerer Zeit zugänglich gewordenen Lactame aus Propylen, 2-Buten und Butadien lieferten Poly- β -amide, deren Grenzviskosität von 8–10 dl/g auf Polymerisationsgrade (P_w) von etwa 10000 schließen läßt.

Erstmals stand uns auch der Grundbaustein β -Propiolactam für die Synthese des hochmolekularen Poly- β -alanins zur Verfügung. Die anionische Polymerisation des Propiolactams verläuft sehr schnell; die Umwandlung zum Poly- β -alanin ist in Dimethylsulfoxid bei Raumtemperatur schon nach wenigen Minuten beendet. Die Grenzviskosität des mit 100 % Ausbeute anfallenden Poly- β -alanins betrug 4–5, so daß Molekulargewichte (M_w) von etwa 500000 anzunehmen sind. Dieses Ergebnis bestätigte unsere Erwartung, daß die Lactampolymerisation auch für den Aufbau des hochmolekularen Poly- β -alanins die überlegene Methode ist.

[15] E. Duch, unveröffentlicht.

5. Eigenschaften und Struktur

Die IR-Spektren des Propiolactams und des daraus hergestellten Poly- β -alanins (Abb. 2) zeigen, daß beim Übergang aus dem gespannten Ring in das offenkettige Polymere die Valenzschwingung der Carbonylgruppe deutlich nach längeren Wellen verschoben wird. Das Auftreten der starken Amid-II-Bande bei 6,5 μm im Poly- β -alanin läßt darauf schließen, daß die Amidgruppe bei der Öffnung des Ringes und der folgenden Verknüpfung zum Makromolekül von der *cis*- in die *trans*-Konfiguration übergeht.

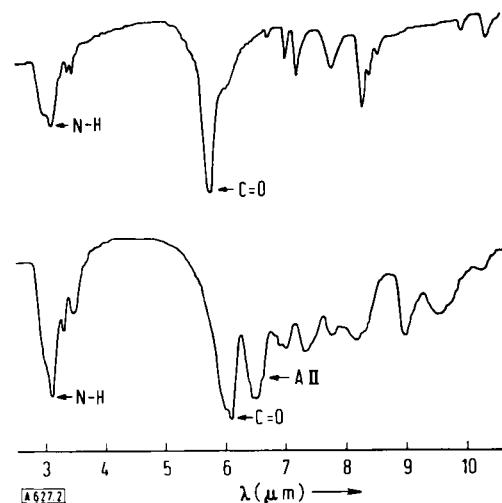
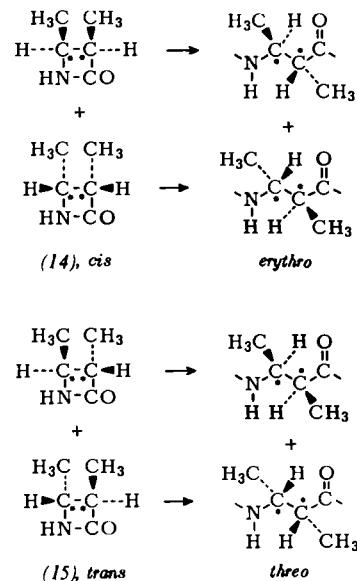


Abb. 2. IR-Spektren von Propiolactam (oben) und Poly- β -alanin (unten) in KBr. A II = Amid-II-Bande.

Die Eigenschaften der Poly- β -amide werden im wesentlichen durch die Anhäufung der Amidgruppen bestimmt, die durch Betätigung von Wasserstoffbrücken ein enges Kristallgitter bilden. In Tabelle 3 sind einige Eigenschaften einer kleinen Auswahl der von uns untersuchten Poly- β -amide zusammengestellt. Die bei der Polymerisation anfallenden Pulver und die daraus hergestellten Folien geben ausgeprägte Röntgeninterferenzen, die eine hohe Kristallinität anzeigen (s. Abb. 3). Selbst der tetramethylierte Baustein ergibt noch ein kristallines Polyamid. Substituenten mit größerer Raumerfüllung, z.B. die Phenylgruppe oder eine Propylgruppe neben einer Methylgruppe am β -Kohlenstoffatom, führen dagegen zu amorphen Produkten.

Es muß hier darauf hingewiesen werden, daß die aufgeführten Schmelzpunkte gleichzeitig Zersetzungspunkte sind. Sie wurden durch Differentialthermoanalyse bestimmt. Die Polymerkette wird beim Schmelzen des Kristalls zwischen Stickstoff und β -Kohlenstoff gespalten. Als Pyrolyseprodukte werden die Amide und Nitrile der entsprechenden α , β -ungesättigten Carbonsäuren gebildet. Die hochkristallinen Poly- β -amide zeigen eine geringere Löslichkeit als die weniger kristallinen. In Hexamethylphosphorsäuretriamid sind nur einige Poly- β -amide mit methylsubstituierter Struktureinheit löslich. Volle Löslichkeit wird durch starke organische Säuren wie Ameisensäure und Dichloressigsäure und generell durch Schwefelsäure erreicht.

Besonders interessant sind zwei Poly- β -amide, deren Baustein je eine Methylgruppe am α - und β -Kohlenstoffatom trägt. Die Kohlenstoffatome sind Zentren ungleicher Asymmetrie, so daß die Struktureinheit in zwei diastereomeren Formen – jede als Racemat – auftritt (s. auch Abschnitt 3). Die Poly- β -amide aus diesen *threo*- und *erythro*-Bausteinen^[16] haben sehr unterschiedliche Eigenschaften. Über Löslichkeit und



[16] In Anlehnung an den Nomenklaturbericht über sterische Anordnung in Hochpolymeren von M. L. Huggins, G. Natta, M. Desreux u. H. Mark (Makromolekulare Chem. 82, 1 (1965)) verwenden wir für die beiden diastereomeren Formen des neuen Grundbausteins die *threo*-*erythro*-Terminologie.

Tabelle 3. Eigenschaften einiger Poly- β -amide.

Struktureinheit	Kristallinität	Fp (°C) [a]	HCO ₂ H	Löslichkeit in HMPT [b]	CH ₃ OH	Netzebenenabstand (Å)
--NH-CH ₂ -CH ₂ -CO-	+	340	+	-	-	d ₁ 4,67 d ₃ 3,76 d ₂ 4,02
--NH-CH(CH ₃)-CH ₂ -CO-	+	330	+	-	-	d ₁ 5,27 d ₃ 4,37 d ₂ 4,74 d ₄ 3,35
--NH-C(CH ₃) ₂ -CH ₂ -CO-	+	296	+	+	-	d ₁ 8,48 d ₄ 3,93 d ₂ 4,95 d ₅ 3,25 d ₃ 4,74 d ₆ 2,85
--NH-CH(CH ₃)-CH(CH ₃)-CO- <i>erythro</i>	+	405	-	-	-	d ₁ 6,32 d ₃ 3,34
						d ₂ 4,50
--NH-C(CH ₃)(C ₃ H ₇)-CH ₂ -CO-	+	355	+	+	-	d ₁ 8,75 d ₂ 4,52
						+ (d ₃ 3,76)

[a] Zersetzung. [b] Hexamethylphosphorsäuretriamid.

Zersetzungspunkt unterrichtet Tabelle 3; die Röntgen-Pulverdiagramme sind in Abbildung 3d und 3e wiedergegeben.

Die cyclischen Bausteine standen in hoher Reinheit einerseits als Racemat der *cis*-Form (14) und andererseits als Racemat der *trans*-Form (15) zur Verfügung. Bei der Ringöffnung und Angliederung der Bausteine zur Kette bleibt die Konfiguration an den α - und β -Kohlenstoffatomen erhalten. Die Anordnung des Kettenbausteins in der Zick-Zack-Kombination ist begünstigt, da die Methylgruppen aus der ekliptischen Stellung im Ring in eine gestaffelte Stellung übergehen können. In den *erythro*-Bausteinen stehen die Methylgruppen in *anti*-Stellung, in den *threo*-Bausteinen in *syn*-Stellung.

Die Unterschiede der aus diesen Bausteinen bestehenden Polyamide sind beträchtlich. Das *erythro*-Poly- β -amid ist in allen für Polyamide geeigneten Lösungsmitteln – mit Ausnahme von konzentrierter Schwefelsäure – unlöslich, während das *threo*-Poly- β -amid gut löslich ist. Die Differentialthermoanalyse zeigt für das *erythro*-Polymere einen um etwa 50 °C höheren Zersetzungspunkt. Da die nach dieser Methode bestimmten Zersetzungspunkte etwa den Kristallit-Schmelzpunkten entsprechen, kann gefolgert werden, daß die Poly- β -amide aus den *erythro*-Bausteinen das thermisch beständigere Kristallgitter aufweisen.

Der Unterschied der Polyamide zeigt sich auch in den Röntgen-Pulverdiagrammen (s. Abb. 3d und 3e). Aus der Schärfe der Reflexe ist die höhere Kristallinität des *erythro*-Polyamids (Abb. 3d) ersichtlich. Beiden Polyamiden ist der starke äußere Reflex gemeinsam; er entspricht einem Netzebenen-Abstand von 4,50 Å. Der Unterschied im Kristallgitter ist deutlich aus der Lage der inneren Reflexe abzulesen. Die daraus errechneten Netzebenenabstände betragen 6,32 Å für das *erythro*- und 8,75 Å für das *threo*-Polyamid.

Die Bestimmung der Elementarzelle des Kristallgitters ist noch nicht abgeschlossen. Besonders bei *cis*-Lactamen wie (14) ist eine selektive Angliederung der Bausteine aus sterischen Betrachtungen naheliegend und läßt die Bildung diisotaktischer oder disyndiotaktischer *erythro*-Poly- β -amide ver-

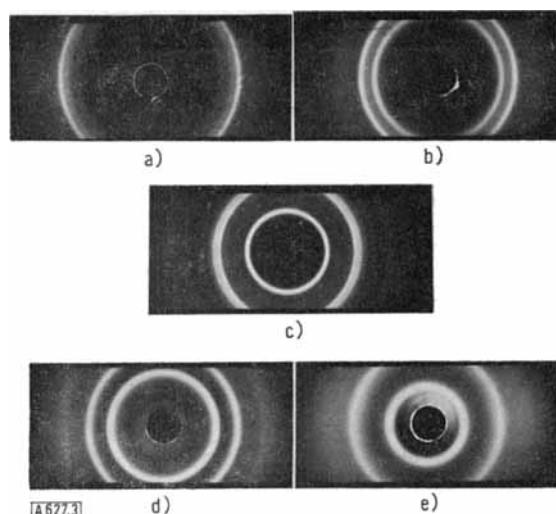


Abbildung 3. Röntgen-Pulverdiagramme von (a) Poly- β -alanin, (b) Poly- β -aminobuttersäure, (c) Poly- β -valin, (d) Poly-*erythro*- β -amino- α -methylbuttersäure, (e) Poly-*threo*- β -amino- α -methylbuttersäure.

muten. Die Trennung der *cis*-Lactame in die optischen Antipoden ist Voraussetzung für die experimentelle Klärung dieses Problems.

Die Kristallstruktur der Poly- β -amide wird in hohem Grade von den verwendeten Grundbausteinen bestimmt. Die Röntgendiagramme der pulvelförmigen Polymeren sind in Abbildung 3 wiedergegeben.

Für die Polyamide aus den methylsubstituierten Bausteinen (Abb. 3b–3e) ist ein starker äußerer Reflex charakteristisch, dessen Lage nur geringfügige Abweichungen erkennen läßt. Die Lage der inneren Reflexe ist jedoch sehr verschieden. Das Diagramm des Polymeren mit unsubstituiertem Baustein (Abb. 3a) gibt ein stark abweichendes Bild.

Wir haben uns bei der Aufklärung der Gitterstruktur zunächst auf Poly- β -aminobuttersäure beschränkt. Aus diesem Polyamid konnten gestreckte Folien hergestellt werden, die es erlaubt haben, die Elementarzelle des Kristallgitters zu bestimmen [17].

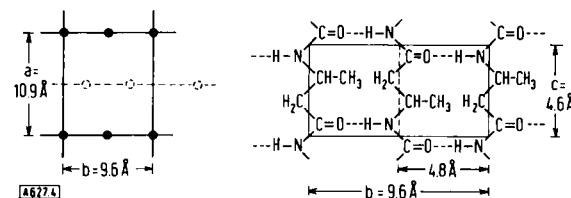


Abbildung 4. Elementarzelle von Poly- β -aminobuttersäure. Die Folie wurde in Richtung der c-Achse gestreckt.

Die Auswertung der Röntgen-Reflexe der gestreckten Folien läßt auf ein Kristallgitter mit orthorhombischer Elementarzelle der in Abbildung 4 gegebenen Abmessungen schließen. Die in der Streckrichtung der Folie – der c-Achse – gefundene Identitätsperiode beträgt 4,6 Å und entspricht damit der Länge eines β -Aminosäure-Bausteins in der fast gestreckten Polyamidkette. Die Folie zeigt im IR-Spektrum den Senkrechtdichroismus der NH-Valenzschwingung, aus dem gefolgert werden muß, daß sich die Wasserstoffbrücken zwischen benachbarten Ketten senkrecht zur Streckrichtung – in unserem Modell also in der b-Achse – bilden.

Aus den Äquator-Reflexen wurden die Netzebenenabstände in der a- und b-Achse des Gitters ermittelt. Der Wert 4,8 Å ist als Abstand der durch Wasserstoffbrücken verbundenen Ketten anzunehmen. Seine Zuordnung steht in voller Übereinstimmung mit den zahlreichen Untersuchungen an Polyamiden und am Seidenfibrin. Der Abstand benachbarter Ketten (4,8 Å) in der b-Achse kann jedoch nicht die Identitätsperiode in dieser Achse sein. Das orthorhombische Gitter erfordert die antiparallele Anordnung benachbarter Ketten, wie sie in Abbildung 4 dargestellt ist. Identität besteht also nur zur übernächsten Kette. Damit beträgt die Identitätsperiode in der b-Achse 9,6 Å.

Die durch Wasserstoffbrücken verbundenen Ketten bilden die „Rostebenen“. Die Anordnung der Rostebenen im Kristallgitter kann am besten durch einen Schnitt senkrecht zur Streckrichtung veranschaulicht werden (s. Abb. 4, links). Hier erscheinen die Achsen

[17] H. Scherer, unveröffentlicht.

der Kettenmoleküle als Punkte. Die Rostebenen sind parallel zur b-Achse angeordnet. Der nächste Abstand für zwei identische Rostebenen im orthorhombischen Gitter wurde aus den Röntgenreflexen zu 10,9 Å berechnet.

In Analogie zum Seidenfibrin ist anzunehmen, daß auch im Gitter der Poly-β-aminobuttersäure erst die übernächste Rostebene mit der ersten identisch ist, wie es die Zeichnung andeutet. Die Elementarzelle enthält dann vier β-Aminosäure-Einheiten. Die hieraus berechnete Kristalldichte stimmt mit der beobachteten gut überein.

Die Elementarzelle des Seidenfibroins^[18, 19] enthält acht α-Aminosäureeinheiten. Der Unterschied in den Elementarzellen besteht im wesentlichen darin, daß beim Seidenfibrin erst eine Dipeptideinheit der Abmessung 7,0 Å zur Identität in der Polypeptidkette führt, während bei Poly-β-aminobuttersäure bereits nach einer Einheit des Bausteins, also im Abstand von 4,6 Å, die Identität wiederkehrt.

6. Herstellung von Fäden

Die Poly-β-amide ähneln im Aufbau der Naturseide. Auch das Molekulargewicht kann dem des Seidenfibroins (200000–300000) angepaßt werden^[20]. Die Aufgabe, aus den als Pulver anfallenden Poly-β-amiden Fäden zu spinnen, war allerdings nicht leicht zu lösen. Die Verarbeitung aus der Schmelze ist wegen der hohen, im Zersetzungsbereich liegenden Schmelzpunkte nicht möglich. Die geringe Löslichkeit in geeigneten Lösungsmitteln erschwert die Verarbeitung nach dem Trockenspinnverfahren. Die Beobachtung, daß die Poly-β-amide mit wenigen Ausnahmen in Ameisensäure oder in der Mischung Calciumisothiocyanat-Methanol gut löslich sind, ermöglichte aber die

[18] R. Brill, Z. physik. Chem. B 53, 61 (1943).

[19] R. E. Marsh, R. B. Corey u. L. Pauling, Acta crystallogr. 8, 62 (1955); Biochim. biophysica Acta 16, 1 (1955).

[20] G. Braunitzer u. D. Wolff, Z. Naturforsch. 10b, 404 (1955).

Ausarbeitung eines Spinnprozesses, der dem in der Technik für die Herstellung von Kunstseide oder Zellwolle benutzten Verfahren ähnlich ist.

Die Spinnlösungen enthalten 15–30 % Poly-β-amid. Das Fällbad besteht aus Wasser, dem gegebenenfalls ein Salz zur Beeinflussung des Koagulationsvorgangs zugefügt wird. Die Fäden können um das siebenfache verstreckt werden. Nach dieser Methode konnten einige der aus den Lactamen leicht zugänglichen Poly-β-amide zu Fäden versponnen und auf ihre Eignung als Faserrohstoffe geprüft werden.

Tabelle 4. Vergleich von Fäden aus Poly-β-amiden, Naturseide und Nylon 6.

	Poly-β-valin	Poly-β-aminobuttersäure	Naturseide	Nylon 6
Kristallit-Fp (°C)	296	340	—	215
Dichte (g/cm³)	1,11	1,16	1,37	1,14
Reißfestigkeit (g/den)	2–3	3,2–5,6	3,3–5,5	4,5–8,3
Bruchdehnung (%)	30–35	7–25	13–25	15–46
Feuchtigkeitsaufnahme (%)	4,5	8,6	9	4–4,5

In Tabelle 4 sind die Eigenschaften der Fäden aus zwei Poly-β-amiden, Naturseide und Nylon 6 zusammengestellt. Es ist bemerkenswert, daß die Fäden aus Poly-β-aminobuttersäure, die im Aufbau dem Seidenfibrin am nächsten kommen, der Naturseide auch in ihren Eigenschaften am meisten ähneln.

Gegenwärtig werden Fasern und Fäden aus Poly-β-amiden hergestellt und zu Geweben der verschiedensten Strukturen verarbeitet, um die praktische Verwendung zu prüfen. Die Erprobung dieser Waren wird zeigen, ob Poly-β-amid-Fasern oder -Fäden erfolgreich mit den herkömmlichen Fasern in Wettbewerb treten können.

Ich danke den Herren Dr. H. Biener, Dr. E. Duch, Dr. E. Höroldt, Dr. H. Jensen, Dr. W. Rupp, Dr. H. Scherer und Dr. E. Schmidt für Mitarbeit und wertvolle unveröffentlichte Beiträge.

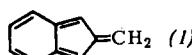
Eingegangen am 14. November 1967 [A 627]

ZUSCHRIFTEN

Isobenzofulvene

Von K. Hafner und W. Bauer^[*]

Die bisher unbekannten Isobenzofulvene (Benzo[c]fulvene) beanspruchen als Isostere des Isobenzo-furans, -thiophens und Isoindols sowie der noch hypothetischen Nonafulvene (Cyclononatetraen-fulvene) Interesse. Wie das Fulven sollte das Isobenzofulven (1) durch Elektronendonatoren am exocyclischen C-Atom stabilisiert werden^[1].



Wir konnten diese Vermutung mit der Synthese des N,N-Dimethyl-N-(1,3-diphenyl-2-indenylidenmethyl)amins (3) bestätigen^[2].

1,3-Diphenylinden^[3] reagiert mit Chlormethylen-dimethyl-iminium-chlorid in Chloroform bei 50 °C (ca. 8 Tage) zum N,N-Dimethyl-N-(1,3-diphenyl-2-indenylidenmethyl)iminium-chlorid (2) mit 83 % Ausbeute [hellgelbe Kristalle, Zers.-P. > 75 °C; UV-Spektrum in CH₂Cl₂: λ_{max} = 248 nm (ε = 9800), 270 (3200), 328 (11000), 379 (15400)]. Die Umsetzung einer Suspension von (2) in Äther/Tetrahydrofuran (1:1) mit Diisopropyläthylamin bei –35 °C liefert eine tiefblaue Lösung, aus der nach Entfernung des Lösungsmittels im Hochvakuum (3) als dunkelblaue, glänzende Prismen vom Fp = 145–147 °C (aus Äther) gewonnen wird [Ausbeute: 82%; UV-Spektrum in Tetrahydrofuran: λ_{max} = 250 nm (ε = 14900), 260 (14900), 339 (24800), 403 (26500), 593 (3540)]. Das die Struktur von (3) beweisende NMR-Spektrum (in CDCl₃ bei 37 °C) zeigt neben einem Singulett bei τ = 2,01 (Proton am exocyclischen C-Atom) und einem Multiplett zentriert bei τ = 2,63 für die zehn Phenylprotonen und vier Protonen des anellierten Benzolrings zwei Singulets bei τ = 6,89 und 7,36 für die beiden Methylgruppen der tertiären