

Synthese und Eigenschaften von *p*-Oligophenylenen mit *p*-Xylol und mit Durool als Grundbausteinen

16. Mitteilung¹

Von H. O. WIRTH, F. U. HERRMANN² und W. KERN

(Eingegangen am 31. März 1964)

ZUSAMMENFASSUNG:

Zur Erweiterung der Systematik in der Klasse der *p*-Oligophenylene, insbesondere zum vertieften Studium des Zusammenhanges zwischen Konstitution und physikalischen Eigenschaften, wurden homologe *p*-Oligophenylene mit *p*-Xylol und mit Durool als Grundbausteinen dargestellt. Die Synthese erfolgte überwiegend durch Anwendung der homo- und cokondensierenden ULLMANN-Reaktion. Die dazu erforderlichen Jodverbindungen waren durch direkte Jodierung mit Jod/Jodsäure zugänglich oder konnten über die Nitroverbindungen erhalten werden.

Das Schmelz- und Löslichkeitsverhalten dieser methylsubstituierten *p*-Oligophenylene wird vergleichend diskutiert. In beiden Reihen ist mit steigendem Kondensationsgrad ein Anstieg der Schmelzpunkte und ein Abfall der Löslichkeit festzustellen. Im Vergleich mit den unsubstituierten Oligomeren sind die Schmelzpunkte jedoch stark verändert, und die Löslichkeit ist mehr oder weniger erhöht. Bei der Beurteilung des Löslichkeitsverhaltens muß auch noch der Einfluß des Lösungsmittels berücksichtigt werden; dies geschieht an Hand eines Lösungsmittelschemas. Damit kann gezeigt werden, daß die *p*-Oligophenylene mit zunehmender Substitution durch Methylgruppen mehr und mehr aliphatische Löslichkeitseigenschaften annehmen.

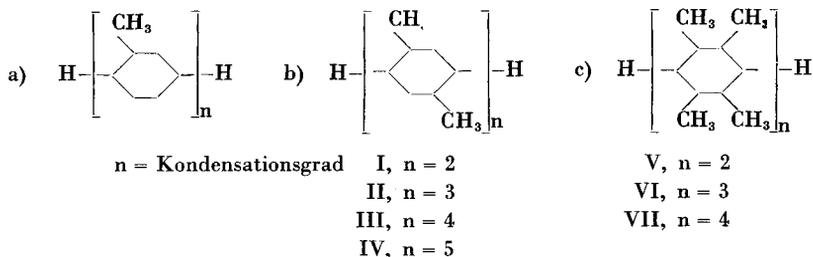
SUMMARY:

For a systematic expansion in the class of *p*-oligophenylenes, especially for ~~profound~~ studies in the relation between constitution and physical properties some homologous *p*-oligophenylenes with *p*-xylene and durene as base units were prepared. The synthesis was carried out mainly by homo- and cocondensing ULLMANN reaction. The necessary iodo-compounds were obtained by direct iodination with iodine/iodic acid or *via* the nitro compounds.

The melting points and the solubility of these methyl substituted *p*-oligophenylenes are compared and discussed. In both series the melting point increases and the solubility decreases with increasing degree of condensation. In comparison with the unsubstituted oligomeres the melting points have changed much and the solubility is more or less increased. For evaluation of the solubility behaviour the influence of the solvent has to be considered; this can be realized by means of a solvent-scheme. In this way it can be shown that *p*-oligophenylenes receive more and more aliphatic solubility-properties with an increasing substitution by methyl groups.

A. Einleitung

Abgesehen von den Reihen der unsubstituierten und der pro Benzolkern zweifach methoxy-substituierten³⁾ *p*-Oligophenylene, ist noch keine weitere, streng homologe Reihe in dieser Substanzklasse bekannt. Im Hinblick auf eine Erweiterung der Systematik erschienen folgende Reihen als erstrebenswert:



Sie bieten die Möglichkeit, die Veränderung von physikalischen Eigenschaften, wie Löslichkeit, Schmelzpunkt und UV-spektroskopisches Verhalten, mit dem Kondensationsgrad (Molekulargewicht) und dem Substitutionsgrad (Anzahl der substituierenden Methylgruppen) zu studieren. Mit dem Substitutionsgrad gehen nämlich eine mehr oder weniger definierte Konformationsänderung und eine sterische Beeinflussung der Drehbarkeit um die Biarylbindungen einher, was sowohl bei Löslichkeit und Schmelzpunkt als aber auch in den Elektronenspektren charakteristische Veränderungen erwarten läßt.

Die Elektronenspektren sind ihrerseits entscheidend für die Verwendbarkeit derartigen Substanzen als Solute für flüssige Szintillatoren. Daraus ergibt sich eine zweite Zielsetzung dieser Arbeit, die in einem gewissen Rahmen auch den Zusammenhang zwischen Konstitution und Szintillationsfähigkeit verfolgt.

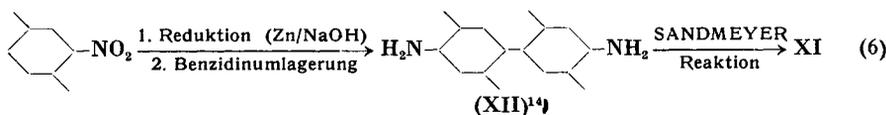
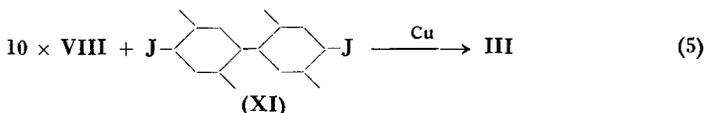
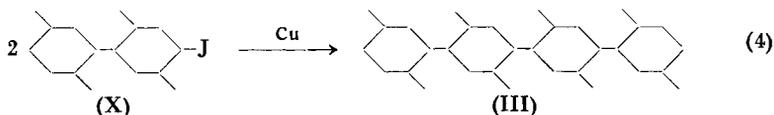
Die synthetischen Arbeiten in der Reihe a)⁴⁾ sind noch nicht abgeschlossen; dagegen können die Ergebnisse der Reihe b) bis $n = 5$ und der Reihe c) bis $n = 4$ mitgeteilt werden.

Zur Nomenklatur: Entsprechend der Bezeichnungsweise der Literatur (Bimesityl⁵⁾, Biduryl⁶⁾) werden in dieser Arbeit folgende Namen verwendet: Bi-*p*-xylyl (I), *p*-Ter-*p*-xylyl (II), *p*-Quater-*p*-xylyl (III), *p*-Quinqui-*p*-xylyl (IV), Biduryl (V), Terduryl (VI) und Quaterduryl (VII).

B. Die Synthese von *p*-Oligophenylene mit *p*-Xylol als Grundbaustein

Auf Grund der guten Erfahrungen mit der ULLMANN-Reaktion, sowohl in der Ausführung als Homokondensation^{7,8)} als auch als Cokon-

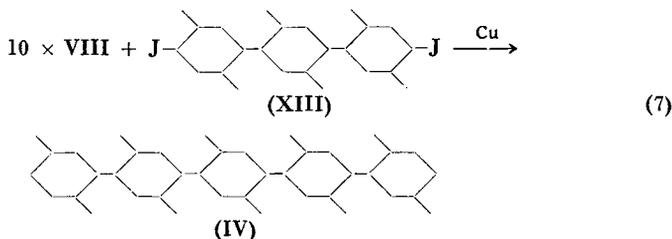
p-Oligophenylene mit *p*-Xylol und Durol als Grundbausteinen



tion (5) mit großem Überschuß von VIII angewandt. Die direkte Jodierung von I lieferte in guter Ausbeute XI, dessen Struktur durch Parallelsynthese nach (6) gesichert wurde. Der Identitätsbeweis konnte durch IR-Spektren und durch Dünnschichtchromatographie (Trägermaterial: Kieselgel G, Elutionsmittel: CCl₄/*n*-Hexan 1:9, Anfärbung mit SbCl₅) erbracht werden.

4. *p*-Quinqui-*p*-xylyl (IV, 1^{2,5},2^{2,5},3^{2,5},4^{2,5},5^{2,5}-Decamethyl-*p*-quinqui-phenyl)

Die naheliegende Cokondensation gemäß (7) wurde zunächst nicht angewandt, da zur Darstellung von XIII eine größere Menge an *p*-Ter-*p*-



xylyl (II) erforderlich gewesen wäre. Dagegen versprach in diesem Falle die Metallorgano-Carbonylreaktion (8 a–d) bessere Erfolgsaussichten. Allerdings war dazu die Reindarstellung des *p*-Jod-bi-*p*-xylyls (X) unumgänglich. Versuche zur direkten Jodierung von I lieferten ein hochviskoses Öl, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte und dessen IR-Spektrum Zweifel an der Einheitlichkeit aufkommen ließ. Die Tetratzotierung des schon bekannten 2,5,2',5'-Tetramethylbenzidins

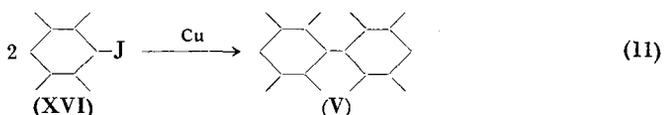
Der Strukturbeweis für das so erhaltene *p*-Quinqui-*p*-xylyl (IV) gelang durch Parallelsynthese gemäß (7), nachdem eine ausreichende Menge an II zur Überführung in das Dijod-*p*-ter-*p*-xylyl (XIII) zur Verfügung stand. Daß bei der direkten Jodierung von II tatsächlich die zu den Verknüpfungsstellen *p*-ständigen Positionen erfaßt werden, kann auf Grund der beim Bi-*p*-xylyl (I) gemachten Erfahrungen als gesichert gelten.

C. Die Synthese von *p*-Oligophenolenen mit Durol als Grundbaustein

Auch in dieser Reihe wurde die Biarylverknüpfung mittels der ULLMANN-Reaktion bewerkstelligt.

1. Biduryl (V, 2,3,5,6,2',3',5',6'-Oktamethylbiphenyl)

Durch Einwirkung von wasserfreiem Kobaltbromid (CoBr₂) auf Durylmagnesiumbromid wurde diese Verbindung erstmals von MARCUS und Mitarbeitern⁶⁾ dargestellt. Diese Reaktion erwies sich jedoch, wie eigene Versuche zeigten, zur Synthese der höheren Glieder als nicht geeignet.



Die Biarylverknüpfung gemäß (11) mit Kupferpulver ist verständlicherweise sterisch stark gehindert, so daß die Standardbedingungen der ULLMANN-Reaktion¹⁸⁾ etwas abgeändert werden mußten. Wie aus Tab. I

Tab. 1. Synthese des Biduryls (V)
[Reakt.-Temp.: 180 °C (4 Stdn.), 220 °C (1 Stde.) und 240 °C (1 Stde.)]

Cu/J-Verhältnis in g-Atomen	Zusatz von Quecksilber	Ausbeute (%)
3,5	—	19
5,0	—	39
3,5	5 Tropfen	46
5,0	5 Tropfen	60

hervorgeht, konnte durch Erhöhung des Cu/J-Verhältnisses eine beachtenswerte Ausbeutesteigerung erreicht werden. Darüber hinaus erwies sich der Zusatz von etwas Quecksilber als sehr vorteilhaft. Das Quecksilber übt offensichtlich eine katalytische Wirkung aus. Wie sich inzwischen gezeigt hat, kann die Quecksilberkatalyse für alle ULLMANN-Reaktionen ausgenutzt werden¹⁸⁾.

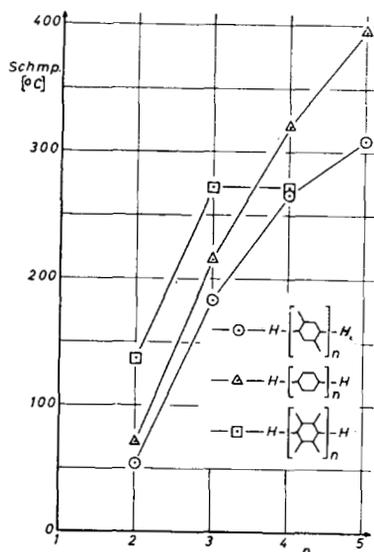


Abb. 1. Abhängigkeit der Schmelzpunkte homologer *p*-Oligophenylene vom Kondensationsgrad *n*

Der Substituenteneinfluß läßt sich am besten an Hand der Beziehung (15) verstehen:

$$T_s = \frac{\Delta H_s}{\Delta S_s} \quad (15)$$

(T_s = Schmelztemperatur in °K, ΔH_s = Schmelzenthalpie, ΔS_s = Schmelzentropie)

Danach wird die Schmelztemperatur bzw. der Schmelzpunkt durch den Quotienten zwischen Schmelzenthalpie und -entropie bestimmt. Die Wirkung der CH_3 -Substituenten auf die beiden Größen ΔH_s und ΔS_s und damit auf den Schmelzpunkt muß als Überlagerung mehrerer Effekte aufgefaßt werden, die nur qualitativ differenziert werden können.

Die Substitution des Benzolkernes hat bei diesen Verbindungen in zweifacher Hinsicht eine Symmetriestörung zur Folge, die sich in einer Entropiezunahme ΔS_s und damit in einer Schmelzpunktssenkung äußern muß. Einmal bringt die Substitution an sich eine Symmetrieabnahme mit sich, zum anderen wird durch die innere Molekülbeweglichkeit um die Biarylbindungen eine weitere Symmetriestörung hervorgerufen.

Schließlich wird durch die Substitution auch die Molekülperrigkeit erhöht, was durch Kalottenmodelle anschaulich belegt werden kann.

Diese Molekülperrigkeit kommt durch die gehinderte koplanare Einstellung der Benzolringe zustande und bedeutet eine Verringerung der Packungsdichte im Gitter und damit der Schmelzenthalpie ΔH_s . Gemäß (15) wird dadurch ebenfalls der Schmelzpunkt erniedrigt. Daneben darf aber nicht unberücksichtigt bleiben, daß die mit der Substitution verbundene Molekulargewichtserhöhung auch einen gewissen Einfluß auf die Schmelzenthalpie haben wird.

In der *p*-Xylol-Reihe führt die Überlagerung dieser Effekte im Vergleich zu der unsubstituierten Reihe zu tieferen Schmelzpunkten, wofür wohl in erster Linie die Entropieeffekte verantwortlich zu machen sind. Immerhin ist auch mit einer erhöhten Molekülperrigkeit (Erniedrigung von ΔH_s) zu rechnen.

Die Durol-Reihe dagegen zeigt, abgesehen von dem anomalen Verhalten des Quaterduryls (VII), höhere Schmelzpunkte als die unsubstituierte Reihe. Man muß dies wohl hauptsächlich auf eine starke Verminderung der Schmelzentropie ΔS_s zurückführen, da einerseits die Substitution völlig symmetrisch und andererseits eine Ringrotation ausgeschlossen ist. Die Ringebenen stehen fast senkrecht zueinander und können sich kaum noch aus ihrer Lage entfernen*). Die dadurch ebenfalls erhöhte Molekülperrigkeit, die eigentlich niedrigere Schmelzpunkte erwarten ließe, scheint hier nur eine untergeordnete Rolle zu spielen.

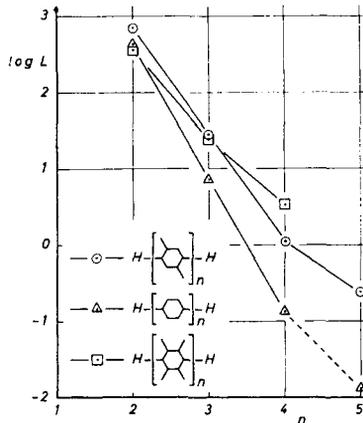


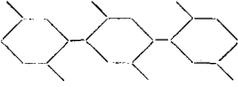
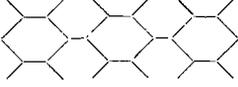
Abb. 2. Abhängigkeit der Logarithmen der Löslichkeit (L in g/l bei $20^\circ C$ in Toluol) homologer *p*-Oligophenylene vom Kondensationsgrad n

*) Diese Vorstellungen stehen mit den bisherigen Ergebnissen der UV-spektroskopischen Untersuchungen im Einklang.

Zu einem tiefer gehenden Verständnis dieser Zusammenhänge wird man erst dann kommen, wenn die eingangs erwähnte homologe Reihe mit *einer* Methylgruppe pro Benzolkern zur Verfügung steht.

Wegen der engen Korrelation zwischen Schmelzpunkt und Löslichkeit sind für diese in ähnlicher Weise die oben genannten Effekte maßgebend (vgl. auch ¹⁰). Daneben spielt aber auch noch das Lösungsmittel eine ausschlaggebende Rolle. Die Abb. 2 gibt das Löslichkeitsverhalten in Toluol wieder. Ein Vergleich der Reihen untereinander ist insofern fragwürdig, als Toluol nicht für alle drei Reihen das strukturanaloge Lösungsmittel darstellt*). Die zunehmende Anzahl von Methylgruppen pro Grundbaustein läßt nämlich den aromatischen Charakter zurücktreten, wie nachfolgend gezeigt werden soll.

Tab. 3. Löslichkeit zunehmend methylsubstituierter *p*-Terphenyle in verschiedenen Lösungsmitteln in g/l bei 20°C

Lösungsmittel Substanz	Chloro- form	Dioxan	Dimethyl- formamid	Toluol	Cyclo- hexan	<i>n</i> - Propanol
 (XXIII)	21	12,7	7,6	7,4	1,3	0,5
 (XXVI)	123	40,4	23	41	8,0	1,6
 (II)	136	18,8	3,2	28	18,3	1,2
 (VI)	163	8,8	2,5	24	39	5,0

In Tab. 3 ist die Löslichkeit von vier *p*-Terphenylen, die in zunehmendem Maße methylsubstituiert sind, in verschiedenen Lösungsmitteln zusammengestellt. Zur übersichtlichen Darstellung dieser Werte eignet sich am besten ein Schema, in dem der Logarithmus der Löslichkeit gegen die auf einer Skala aufgereihten Lösungsmittel aufgetragen ist (Abb. 3).

*) Daß die Löslichkeit sehr stark vom Lösungsmittel abhängt, wurde schon in der 15. Mitt.¹⁾ bei nitro-substituierten *p*-Oligophenylenen gezeigt.

p-Oligophenylene mit *p*-Xylol und Durol als Grundbausteinen

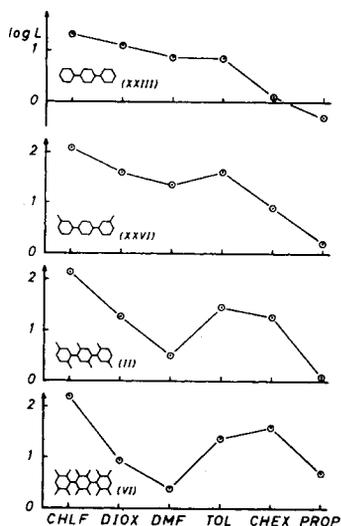


Abb. 3. Löslichkeit methylsubstituierter *p*-Terphenyle in verschiedenen Lösungsmitteln bei 20 °C
 (CHLF = Chloroform, DIOX = Dioxan, DMF = Dimethylformamid, TOL = Toluol, CHEX = Cyclohexan und PROP = *n*-Propanol)

Die Reihenfolge der Lösungsmittel wird durch ihr Lösevermögen für das als Bezugssubstanz gewählte unsubstituierte *p*-Terphenyl bestimmt. Die mit zunehmendem Substitutionsgrad einhergehende Abweichung der Kurven von der des *p*-Terphenyls (XXIII) darf als charakteristisch bezeichnet werden. So ist die mit zunehmender Methylsubstitution des *p*-Terphenyls ansteigende Löslichkeit in Cyclohexan ein Kriterium dafür, daß diese Verbindungen hinsichtlich der Löslichkeit einen zunehmend aliphatischen Charakter annehmen. Im Falle des Terduryls (VI) wird das Löslichkeitsverhalten überwiegend von den Methylgruppen geprägt; die aromatischen Ringe sind weitgehend abgeschirmt. Daß diese Erschei-

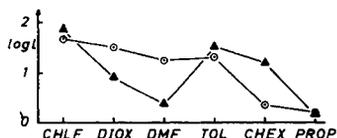


Abb. 4. Löslichkeit von Triphenylen (—○—) und Dodecahydrotriphenylen (—△—) in verschiedenen Lösungsmitteln bei 20 °C
 (Die Lösungsmittelabkürzungen sind in der Legende zu Abb. 3 erläutert)

nung nicht nur auf *p*-Oligophenylene beschränkt ist, mag das Beispiel Triphenylen/Dodecahydrotriphenylen erhärten. Aus Abb. 4 ist ersichtlich, daß auch hier das Löslichkeitsverhalten des Dodecahydrotriphenylens ähnliche Abweichungen von dem des Triphenylens zeigt, wie sie beim Terduryl (VI) und dem unsubstituierten *p*-Terphenyl (XXIII) beobachtet werden. Die Hydrierung der äußeren Ringe des Triphenylens ergibt also auch hier in bezug auf die Löslichkeit einen aliphatischen Charakter.

E. Experimenteller Teil

1. 2-Jod-*p*-xylyl (VIII)

242 g (1,91 g-Atom) Jod, 103 g 85-proz. Braunstein, 300 ml Eisessig, 115 ml konz. Schwefelsäure, 75 ml Wasser und 30 ml Tetrachlorkohlenstoff werden $\frac{1}{2}$ Stde. bei gutem Rühren auf 80–85°C erwärmt. Bei Zimmertemperatur werden dann 250 g (2,35 Mol) *p*-Xylol zugesetzt. Nach 5-stündigem Erhitzen auf 85°C unter intensivem Durchmischen wird das Reaktionsprodukt mit Wasser ausgeschieden, in Chloroform aufgenommen, mit Bisulfitlösung, verdünnter Natronlauge und Wasser durchgeschüttelt, getrocknet und durch Destillation vom Lösungsmittel und überschüssigem *p*-Xylol befreit. Die Destillation im Vakuum führt schließlich zu 378 g (85% d. Th., bezogen auf eingesetztes Jod) 2-Jod-*p*-xylyl; Sdp.₁₂: 103,5–105,5°C (Lit.²¹) Sdp.₁₃: 106–108°C).

2. 2,5-Dijod-*p*-xylyl (IX)

In 50 ml Eisessig, 5 ml konz. Schwefelsäure, 5 ml Wasser und 5 ml Tetrachlorkohlenstoff werden 10,6 g (0,1 Mol) *p*-Xylol, 20,3 g (0,16 g-Atom) Jod und 7,8 g (0,044 Mol) Jodsäure unter intensivem Rühren ca. 4 Stdn. auf 85°C erwärmt. Das Reaktionsprodukt wird durch Eingießen in NaHSO₃-haltiges Wasser ausgeschieden, abfiltriert, mit Methanol gewaschen und zweimal aus Essigester/Methanol umkristallisiert. Farblose Prismen; Schmp.: 103°C (Lit.²²) Schmp.: 104°C); Ausb. 29,5 g (82% d. Th.).

3. 2,5,2',5'-Tetramethylbiphenyl (I, Bi-*p*-xylyl)

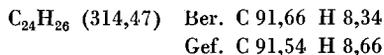
In einem Reaktionsgefäß für ULLMANN-Synthesen²³) werden 56 g (0,24 Mol) 2-Jod-*p*-xylyl (VIII) mit 53,5 g (0,84 g-Atom) Kupferpulver*) 20 Min. auf 220°C und 1 Stde. auf 240°C erhitzt. Das Reaktionsgut wird mit Benzol extrahiert, die Lösung über HCl-beladenem Aluminiumoxid chromatographiert und das Lösungsmittel entfernt. Die aus dem Rückstand durch Vakuumdestillation erhaltene Fraktion vom Sdp.₁₃: 130–160°C erstarrt beim Erkalten kristallin. Nach zweimaliger Umkristallisation (Kühlen auf –18°C) aus Alkohol werden 17,8 g (70% d. Th.) I vom Schmp.: 53–54°C (Lit.¹²) Schmp.: 50°C) erhalten.

4. 1^{2,5},2^{2,5},3^{2,5}-Hexamethyl-*p*-terphenyl (II, *p*-Ter-*p*-xylyl)

Das Gemisch von 47 g (0,2 Mol) 2-Jod-*p*-xylyl (VIII), 7,2 g (0,02 Mol) 2,5-Dijod-*p*-xylyl (IX) und 53,5 g (0,84 g-Atom) Kupferpulver wird der ULLMANN-Reaktion unterworfen

*) Es kann erwartet werden, daß auch hier metallisches Quecksilber einen günstigen katalytischen Einfluß ausübt (vgl. Abschn. C 1).

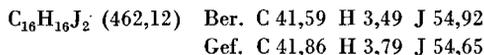
(4 Stdn. 180 °C, 1 Stde. 200 °C und 1 Stde. 240 °C). Nach der Benzolextraktion wird über HCl-beladenem Aluminiumoxid chromatographiert, das Lösungsmittel abgezogen und das als Nebenprodukt gebildete Bi-*p*-xylyl (I) durch Vakuumdestillation (vgl. E 3) abgetrennt (Ausb. 10 g, d.i. 47% d.Th.). Der Rückstand wird in einer Spezialapparatur²⁴⁾ bei 180 °C/10⁻³ Torr sublimiert, in Cyclohexan über saurem Aluminiumoxid chromatographiert und zweimal aus Essigester/Methanol umkristallisiert. Farblose Blättchen vom Schmp.: 182 bis 183 °C; Ausb. 2,35 g (37% d.Th., bezogen auf die Dijodverbindung).



5. 4,4'-Dijod-2,5,2',5'-tetramethylbiphenyl (XI, 4,4'-Dijod-bi-*p*-xylyl)

a) Durch direkte Jodierung des Bi-*p*-xylyls (I)

21 g (0,1 Mol) Bi-*p*-xylyl (I), 20 g (0,16 g-Atom) Jod, 7,8 g (0,044 Mol) Jodsäure, 180 ml Eisessig, 14 ml Wasser, 10 ml konz. Schwefelsäure und 15 ml Tetrachlorkohlenstoff reagieren bei 85 °C unter intensivem Rühren in ca. 6 Stdn. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter E 1 beschrieben. Das nach Abdampfen des Chloroforms erhaltene Öl wird in Äther gelöst und durch Zusatz von Methanol zur Kristallisation gebracht. Farblose Nadeln, die noch dreimal auf diese Weise umkristallisiert werden. Ausb. 22,7 g (49% d.Th.); Schmp.: 110 °C.



b) Durch SANDMEYER-Reaktion aus dem 2,5,2',5'-Tetramethylbenzidin (XII)

31,3 g (0,1 Mol) 2,5,2',5'-Tetramethylbenzidin-dichlorhydrat werden in 250 g Eisbrei suspendiert; nach Zusatz von 18 ml konz. Salzsäure wird mit 14,5 g (0,21 Mol) Natriumnitrit in 40 ml Wasser tetrazotiert. Der Überschuß an Nitrit wird durch Zufügen von Harnstoff entfernt. Sodann wird eine Lösung von 33 g (0,22 Mol) Natriumjodid in wenig Wasser innerhalb von 10 Min. hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wird einige Stdn. bei Zimmertemperatur aufbewahrt und schließlich auf dem Wasserbad erwärmt, bis die Stickstoffentwicklung beendet ist. Das abgeschiedene Öl wird in Äther aufgenommen, mit verdünnter Natronlauge, 2 n Schwefelsäure und Wasser geschüttelt und getrocknet. Wie unter E 5 a) beschrieben, wird aus der ätherischen Lösung das reine Produkt gewonnen. Schmp.: 110 °C; Ausb. 29,2 g (63% d.Th.).

6. 1^{2,5},2^{2,5},3^{2,5},4^{2,5}-Oktamethyl-*p*-quaterphenyl (III, *p*-Quater-*p*-xylyl)

Die kokondensierende ULLMANN-Reaktion wird mit 47 g (0,2 Mol) 2-Jod-*p*-xylyl (VIII), 9,2 g (0,02 Mol) 4,4'-Dijod-bi-*p*-xylyl (XI) und 53,5 g (0,84 g-Atom) Kupferpulver 3 Stdn. bei 180 °C und je 1 Stde. bei 200 °, 220 ° und 240 °C durchgeführt. Nach der Benzolextraktion und einer chromatographischen Reinigung der Lösung an HCl-beladenem Aluminiumoxid wird das Lösungsmittel entfernt und mittels einer Vakuumdestillation (vgl. E 3) das als Nebenprodukt entstandene Bi-*p*-xylyl (I) (8,2 g, d.i. 39% d.Th.) gewonnen. Der braune Rückstand wird durch abwechselnde Sublimation bei 240 °C/10⁻² Torr und Umkristallisation aus hochsiedendem Petroläther oder Xylol weiter gereinigt. Die Chromatographie in Cyclohexan (Säulenfüllung von unten nach oben: je ein Viertel neutrales, basisches, neutrales und HCl-beladenes Aluminiumoxid) und die anschließende Umkristallisation aus

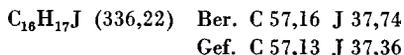
hochsiedendem Petroläther erbringen farblose Blättchen, die bei 264–266 °C schmelzen. Ausb. 1,8 g (21% d.Th., bezogen auf die eingesetzte Dijodverbindung).



7. 4-Jod-2,5,2',5'-tetramethylbiphenyl (X, 4-Jod-bi-p-xylyl)

a) Aus 2,5,2',5'-Tetramethyl-benzidin (XII)

In 700 ml Wasser werden 93,9 g (0,3 Mol) 2,5,2',5'-Tetramethyl-benzidin-dichlorhydrat suspendiert. Nach Zusatz von 60 ml konz. Salzsäure wird bei 0 °C mit 41,4 g (0,6 Mol) Natriumnitrit – gelöst in 120 ml Wasser – tetrazotiert. Der Überschuß an Nitrit wird durch Zusatz von Harnstoff beseitigt. Unter intensivem Rühren wird dann eine Lösung von 49,8 g (0,3 Mol) Kaliumjodid und 450 g Natriumhypophosphit*) in 450 ml Wasser bei 5 °C zuge tropft. Nach Zusatz von 400 ml Benzol setzt eine stürmische Stickstoffentwicklung ein, die nach zweistündigem Rühren praktisch beendet ist. Das Reaktionsgemisch wird 36 Stdn. bei 3 °C und danach noch 24 Stdn. bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Die organische Phase wird mit Alkali behandelt, mit konz. Salzsäure und Wasser durchgeschüttelt, getrocknet und über HCl-beladenem Aluminiumoxid chromatographiert. Das nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibende Öl wird im Hochvakuum mehrfach destilliert, wobei eine größere Fraktion mit dem Sdp._{0,02}: 112–120 °C gewonnen wird. In Petroläther aufgenommen, scheiden sich aus ihr bei –18 °C farblose Nadeln aus, die nochmals destilliert und aus Äther/Methanol bei –18 °C umkristallisiert werden. Schmp.: 43–44 °C; Ausb. 19,5 g (19% d.Th.).



b) Durch partielle Enthalogenieierung des 4,4'-Dijod-bi-p-xylyls (XI)

In der Schüttelente einer Hydrierapparatur werden etwa 15 g RANEY-Nickel, 2,8 g (0,05 Mol) Kaliumhydroxyd und 150 ml Äthanol mit Wasserstoff gesättigt. Dazu wird eine Lösung von 23,1 g (0,05 Mol) 4,4'-Dijod-bi-p-xylyl (XI) – gelöst in 200 ml Pyridin – gegeben. Die Reaktion setzt unter Wasserstoffaufnahme sofort ein und ist bei Zimmertemperatur nach etwa 4 Stdn. beendet. Nach Abfiltration des Katalysators wird die Lösung im Vakuum eingeeengt und das gebildete Kaliumjodid abgetrennt. Der aus der Lösung gewonnene ölige Rückstand wird in Chloroform aufgenommen, filtriert und destilliert. Die Fraktion vom Sdp._{0,02}: 113–119 °C wird, wie unter E 7 a) beschrieben, in Äther/Methanol durch Animpfen zur Kristallisation gebracht. Schmp.: 43–44 °C; Ausb. 5 g (30% d.Th.).

c) Durch direkte Jodierung des Bi-p-xylyls (I)

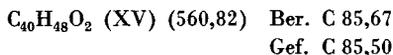
Die Mischung von 21 g (0,1 Mol) Bi-p-xylyl (I), 10,2 g (0,08 g-Atom) Jod, 3,9 g (0,022 Mol) Jodsäure, 50 ml Eisessig, 4 ml Wasser und 3 ml konz. Schwefelsäure wird unter Zusatz von einigen ml Tetrachlorkohlenstoff bei intensivem Rühren auf 85 °C erwärmt. Nach etwa 5 Stdn. ist die Jodfarbe verschwunden. Es wird, wie unter E 1 beschrieben, aufgearbeitet, wobei in petrolätherischer Lösung eine chromatographische Reinigung an NH₃-beladenem Aluminiumoxid angeschlossen wird. Destillation und Kristallisation wie unter E 7 b). Schmp.: 43–44 °C; Ausb. nach Aufarbeitung der Mutterlaugen: 14,8 g (44% d.Th.).

*) Fa. Merck, Darmstadt.

8. $1^{2,5}, 2^{2,5}, 3^{2,5}, 4^{2,5}, 5^{2,5}$ -Decamethyl-*p*-quinquiphenyl (IV, *p*-Quinqui-*p*-xylyl) durch Metallorgano-Carbonylreaktion

a) Metallorgano-Carbonyladdition

16,8 g (0,05 Mol) 4-Jod-*bi-p*-xylyl (X) werden in 30 ml Äther gelöst und innerhalb von 1,5 Stdn. bei Zimmertemperatur zu 0,7 g (0,10 g-Atom) Lithiumdraht in 30 ml Äther unter Stickstoffatmosphäre zuge tropft. Zum Starten der Reaktion wird etwas erwärmt. Nach vierstündigem Nachrühren ist das Lithium fast völlig verschwunden. Der mit 250 ml Äther verdünnten Lösung werden bei 0°C unter gutem Rühren 3,5 g (0,025 Mol) 2,5-Dimethylcyclohexandion-1,4 (XIV) – gelöst in 50 ml absolutem Tetrahydrofuran – im Verlaufe von 2 Stdn. zugesetzt. Bei Zimmertemperatur wird noch 12 Stdn. nachgerührt und dann kurzzeitig zum Sieden erhitzt. Unter Kühlung wird mit Wasser hydrolysiert, die organische Phase abgetrennt und getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der harzige Rückstand aus hochsiedendem Petroläther und dann aus Essigester umkristallisiert. Farblose Blättchen, Schmp. 214–216°C*); Ausb. 2,87 g (20% d. Th., bezogen auf XIV).

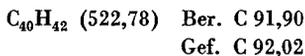


b) Dehydratisierung

Das nach E 8 a) erhaltene Dicarbinol (XV) wird in 70 ml Acetylchlorid 18 Stdn. unter Rückfluß erhitzt; nach Abdestillieren des Acetylchlorids werden die letzten Reste mit Methanol und Chloroform herausgeschleppt. Der in Benzol aufgenommene Rückstand wird über basisch eingestelltem Aluminiumoxid chromatographiert und das Lösungsmittel entfernt. Die Verbindung läßt sich aus Essigester/Methanol umkristallisieren. Farblose Nadeln vom Schmp.: 234–236°C; Ausb. 2,70 g.

c) Aromatisierung

2,7 g des nach E 8 b) erhaltenen Produktes werden zusammen mit 2 g 10-proz. Palladium/Tierkohle unter Stickstoffatmosphäre 8 Stdn. auf 300°C erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird mit 1 l Benzol ausgekocht, die Lösung bei 50°C im Trockenschrank über neutralem Aluminiumoxid chromatographiert und auf etwa 200 ml eingengt. Der ausgefallene Niederschlag wird durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Xylol und Sublimieren bei 270°C/10⁻² Torr gereinigt. Farblose Blättchen, Schmp.: 307–309°C; Ausb. 0,41 g (3% d. Th., bezogen auf das unter a) eingesetzte Diketon XIV)**).

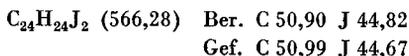


*) Diese Verbindung besitzt vier asymmetrische C-Atome im Ring 3. Welchem der möglichen Isomeren der Schmelzpunkt des isolierten Produktes zuzuordnen ist, kann nicht entschieden werden.

**) Aus der benzolischen Mutterlauge können durch Zusatz von Methanol 1,1 g der zur Aromatisierung eingesetzten Verbindung zurückgewonnen werden. Das bedeutet, daß die Aromatisierung nur zu etwa 60% erfolgt ist. Die Schwierigkeiten bei der Aromatisierung können in den sterischen Verhältnissen oder einer eventuell nur einseitig erfolgten Wasserabspaltung bei der Reaktion mit dem Acetylchlorid begründet liegen.

9. *1,3⁴-Dijod-1^{2,5},2^{2,5},3^{2,5}-hexamethyl-p-terphenyl (XIII, 1¹,3⁴-Dijod-p-ter-p-xylyl)*

22,2 g (0,071 Mol) *p*-Ter-*p*-xylyl (II), 14,4 g (0,114 g-Atom) Jod und 5,64 g (0,032 Mol) Jodsäure werden zusammen in 150 ml Eisessig, 150 ml Nitrobenzol, 30 ml Wasser und 15 ml konz. Schwefelsäure bis zum Verschwinden der Jodfarbe (*ca.* 4 Stdn.) unter gutem Rühren auf 90 °C erwärmt. Nach Wasserzusatz wird die schon teilweise vorher ausgeschiedene Jodverbindung abfiltriert und mit Methanol gewaschen. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus hochsiedendem Petroläther und Benzol erhält man farblose Nadeln vom Schmp.: 254–255 °C. Ab 230 °C ist Sublimation zu beobachten. Ausb. 19,1 g (48% d.Th.).

10. *1^{2,5},2^{2,5},3^{2,5},4^{2,5},5^{2,5}-Decamethyl-p-quinquiphenyl (IV, p-Quinqui-p-xylyl) durch ULLMANN-Reaktion*

Die ULLMANN-Cokondensation von 46,6 g (0,2 Mol) 2-Jod-*p*-xylyl (VIII) und 11,4 g (0,02 Mol) 1,3⁴-Dijod-*p*-ter-*p*-xylyl (XIII) wird mit 55 g (0,87 g-Atom) Kupferpulver und 5 Tropfen Quecksilber bei folgenden Temperaturen durchgeführt: 3 Stdn. 200 °C, je 2 Stdn. 230 ° und 250 °C. Das Reaktionsgut wird im Mörser mit etwas Aluminiumoxid vermischt und mit Chloroform extrahiert. Der nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird bei 260 °C/10⁻² Torr sublimiert und aus Xylol umkristallisiert. Durch mehrmaliges Wiederholen dieser Operationen erhält man die reine Verbindung vom Schmp.: 307–309 °C; Ausb. 4,2 g (40% d.Th., bezogen auf XIII).

11. *1-Jod-2,3,5,6-tetramethylbenzol (XVI, Joddurol)*

Bei 75 °C wird die Mischung von 50 g (0,37 Mol) Durol, 38 g (0,30 g-Atom) Jod, 14,5 g (0,082 Mol) Jodsäure, 120 ml Eisessig, 4 ml konz. Schwefelsäure, 20 ml Wasser und 10 ml Tetrachlorkohlenstoff *ca.* 8 Stdn. intensiv gerührt. Die noch warme Reaktionsmischung wird in NaHSO₃-haltiges Wasser eingegossen, wobei sich die Jodverbindung kristallin abscheidet. Sie wird durch eine Wasserdampfdestillation gereinigt; der erste halbe Liter Destillat enthält dabei das nicht umgesetzte Durol, während die 6 folgenden Fraktionen zu je 1 l reine Monojodverbindung liefern. Farblose Nadeln aus Alkohol; Schmp.: 80 °C; (Lit.²⁵ Schmp.: 80 °C); Ausb. 81 g (84% d.Th.)

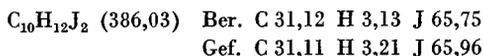
12. *2,3,5,6,2',3',5',6'-Oktamethylbiphenyl (V, Biduryl)*

52 g (0,2 Mol) Joddurol (XVI) werden zusammen mit 63,5 g (1,0 g-Atom) Kupferpulver unter Zusatz von 5 Tropfen Quecksilber 4 Stdn. auf 180 °C und je 1 Stde. auf 220 ° bzw. 240 °C erhitzt. (Das während der Reaktion an kältere Teile der Apparatur hochsublimierte Joddurol muß von Zeit zu Zeit abgeschmolzen, d.h. dem Reaktionsgemisch wieder zugeführt werden.) Die durch Benzolextraktion gewonnene Lösung wird über HCl-beladenem Aluminiumoxid gereinigt und vom Lösungsmittel befreit. Durch eine Wasserdampfdestillation werden die nicht umgesetzte Jodverbindung und das durch Jodeliminierung zurückgebildete Durol abgetrennt. Der Rückstand wird im Hochvakuum bis 250 °C/10⁻² Torr destilliert, aus Alkohol umkristallisiert und in petrolätherischer Lösung über saurem Aluminiumoxid chromatographiert. Nach Abdampfen des Lösungsmittels hinterbleiben farb-

lose prismatische Kristalle, die nach Erweichung bei 125–127°C (vermutlich eine Modifikationsumwandlung) wieder fest werden und bei 136–137°C schmelzen (Lit.⁶) Schmp.: 136–138°C; Ausb. 15,9 g (60% d. Th.).

13. 1,4-Dijod-2,3,5,6-tetramethylbenzol (XVII, Dijoddurol)¹⁹

Bei intensivem Rühren werden 27 g (0,2 Mol) Durol, 41 g (0,32 g-Atom) Jod und 15,8 g (0,09 Mol) Jodsäure in 180 ml Eisessig, 10 ml Wasser und 6 ml konz. Schwefelsäure ca. 9 Stdn. auf 75°C erwärmt. Das Reaktionsprodukt wird durch Eingießen in NaHSO₃-haltiges Wasser ausgeschieden und zweimal aus Essigester umkristallisiert. Farblose Nadeln, Schmp.: 140°C; Ausb. 62 g (80% d. Th.).



14. 1,2,3,5,6,2,3,5,6,3,2,3,5,6-Dodecamethyl-*p*-terphenyl (VI, Terduryl)

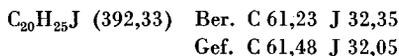
Die Kokondensation wird bei einem Ansatz von 52 g (0,2 Mol) Joddurol (XVI), 7,8 g (0,02 Mol) Dijoddurol (XVII), 76 g (1,2 g-Atom) Kupferpulver und 5 Tropfen Quecksilber unter denselben Bedingungen wie unter E 12 vorgenommen. Das mit Chloroform extrahierte Produkt wird zur Abtrennung von zurückgebildetem Durol und nicht umgesetztem Monojoddurol einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Bei der anschließenden Hochvakuumdestillation bis 250°C/10⁻² Torr gehen das als Nebenprodukt gebildete Biduryl (V) und das erstrebte Terduryl (VI) gemeinsam über. Mit heißem Äthanol läßt sich das erstere herauslösen, das, wie unter E 12 beschrieben, weiter gereinigt werden kann (11,5 g, d. i. 43% d. Th.). Der Rückstand wird aus Essigester/Methanol umkristallisiert, in benzolischer Lösung über HCl-beladenem Aluminiumoxid chromatographiert und wiederholt bei 240°C/10⁻³ Torr sublimiert. Farblose Prismen, Schmp.: 270–272°C; Ausb. 2,5 g (31% d. Th.).



15. 4-Jod-2,3,5,6,2',3',5',6'-oktamethylbiphenyl (XVIII, 4-Jod-biduryl)

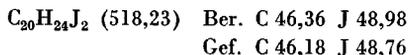
19,3 g (0,072 Mol) Biduryl (V) werden in 150 ml Eisessig gelöst und 7,35 g (0,055 g-Atom) Jod, 2,8 g (0,016 Mol) Jodsäure, 9 ml Wasser, 4,5 ml konz. Schwefelsäure und 10 ml Tetrachlorkohlenstoff hinzugefügt. Nach 7-stündigem intensivem Rühren bei 75°C ist die Reaktion beendet. Die Jodverbindung wird nach Eingießen in NaHSO₃-haltiges Wasser isoliert und in benzolischer Lösung über NH₃-beladenem Aluminiumoxid chromatographiert. Das Benzol wird abdestilliert und der Rückstand zur Trennung von der Dijodverbindung im SOXHLET-Apparat mehrere Tage mit Äthanol extrahiert. Die aus der Extraktionslösung auskristallisierenden Nadelchen schmelzen bei 195–200°C und haben eine Reinheit von etwa 96%; Ausb. 22,8 g (78% d. Th.).

Eine kleine Probe wird durch fraktionierte Sublimation im Wasserstrahlvakuum bei 175°C weiter gereinigt. Nach Umkristallisation aus hochsiedendem Petroläther und Essigester wird ein Schmelzpunkt von 201–202°C erhalten.



16. *4,4'-Dijod-2,3,5,6,2',3',5',6'-oktamethylbiphenyl*
(*XIX, 4,4'-Dijod-biduryl*)²⁰⁾

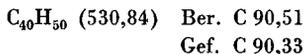
In 70 ml Eisessig, 1 ml konz. Schwefelsäure, 3 ml Wasser und 5 ml Tetrachlorkohlenstoff werden 13,3 g (0,05 Mol) Biduryl (V), 10,2 g (0,08 g-Atom) Jod und 3,9 g (0,022 Mol) Jodsäure unter gutem Rühren *ca.* 5 Stdn. auf 95 °C erhitzt. Durch Zusatz von NaHSO₃-haltigem Wasser wird das Reaktionsprodukt ausgeschieden, abfiltriert, mit Methanol gewaschen und zweimal aus Essigester oder Chloroform umkristallisiert. Die farblosen prismatischen Kristalle zersetzen sich ab 260 °C; völliges Aufschmelzen zwischen 289–293 °C. Ausb. 18,9 g (73 % d. Th.).



17. *1²,3,5,6,2²,3,5,6,3²,3,5,6,4²,3,5,6-Hexadecamethyl-p-quaterphenyl*
(*VII, Quaterduryl*)

a) Durch Cokondensation

Unter den üblichen Bedingungen wird mit 26,0 g (0,1 Mol) Joddurol (XVI), 5,2 g (0,01 Mol) 4,4'-Dijod-biduryl (XIX), 38,5 g (0,6 g-Atom) Kupferpulver und 5 Tropfen Quecksilber eine ULLMANN-Cokondensation durchgeführt, wobei die Temperatur je 2 Stdn. auf 180 °, 220 ° und 240 °C gehalten wird. Das mit Aluminiumoxid vermischte Reaktionsgut wird 48 Stdn. mit Benzol extrahiert und die erhaltene Lösung bei 60 °C im Trockenschrank über neutralem Aluminiumoxid chromatographiert. Das nicht umgesetzte Joddurol und das gebildete Durool werden nach Entfernen des Lösungsmittels mit Hilfe einer Wasserdampfdestillation und das entstandene Biduryl (V) durch Hochvakuumdestillation (vgl. E 12) abgetrennt. Ausb. an Biduryl 4,9 g (37 % d. Th., bezogen auf XVI). Der Destillationsrückstand wird in Benzol gelöst, über HCl-beladenem Aluminiumoxid chromatographiert und nach Entfernen des Lösungsmittels bei 260 °C/10⁻² Torr sublimiert. Zur weiteren Reinigung wird die Substanz in CCl₄/*n*-Hexan (1:9) gelöst, über Kieselgel (0,05–0,2 mm) chromatographiert und schließlich wiederholt aus hochsiedendem Petroläther umkristallisiert und sublimiert. Aus Chloroform/Methanol erhält man nadelige, aus hochsiedendem Petroläther prismatische Kristalle. Schmp.: 270–272 °C; Ausb. 0,8 g (15 % d. Th., bezogen auf XIX).



b) Durch Homokondensation

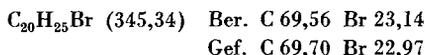
20 g (*ca.* 0,05 Mol) 4-Jod-biduryl (XVIII) – Reinheit *ca.* 96 % (vgl. E 15) – werden mit 20 g Biphenyl als Lösungsmittel, 25,4 g (0,40 g-Atom) Kupferpulver und 5 Tropfen Quecksilber 3 Stdn. auf 180 °C und je 2 Stdn. auf 200 ° bzw. 230 °C erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter E 17 a) beschrieben, wobei auf eine Hochvakuumdestillation verzichtet werden kann. Schmp.: 270–272 °C; Ausb. 3,1 g (23 % d. Th.).

18. *4-Brom-2,3,5,6,2',3',5',6'-oktamethylbiphenyl* (*XX, 4-Brom-biduryl*)

Zu einer Lösung von 26,7 g (0,1 Mol) Biduryl (V) in 50 ml Chloroform läßt man bei 0 °C unter Rühren 16,0 g (0,1 Mol) Brom – verdünnt mit 15 ml Chloroform – zutropfen. Danach wird 1 Stde. bei 0 °C und 2 Stdn. bei Zimmertemperatur gerührt. Die schwach gelb-

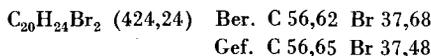
gefärbte Ausscheidung wird abfiltriert und mit Methanol gewaschen. Sie ist mit Dibromverbindung verunreinigt, deren Abtrennung durch fraktionierte Kristallisation aus Essigester gelingt. Ausb. 4,2 g 4,4'-Dibrombiduryl (vgl. E 19).

Das Filtrat des Reaktionsgemisches wird mit verdünnter Natronlauge und zweimal mit Wasser geschüttelt und getrocknet. Der nach Abdampfen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird mit der oben gewonnenen Fraktion der Monobromverbindung vereinigt, aus Essigester umkristallisiert, im Wasserstrahlvakuum bei 180 °C sublimiert und nochmals umkristallisiert. Farblose Prismen; Schmp.: 213–214 °C; Ausb. 20,8 g (60 % d. Th.).



19. *4,4'-Dibrom-2,3,5,6,2',3',5',6'-oktamethylbiphenyl*
(XXI, *4,4'-Dibrom-biduryl*)

Bei 0 °C läßt man unter Rühren zu einer Lösung von 10,7 g (0,04 Mol) Biduryl (V) in 30 ml Chloroform (versetzt mit einem Jodkristall) 14,05 g (0,088 Mol) Brom – verdünnt mit 10 ml Chloroform – zutropfen. Bei Zimmertemperatur wird 1 Stde. nachgerührt, das ausgeschiedene Produkt abfiltriert und mit Methanol gewaschen. Die Mutterlauge wird mit verdünnter Natronlauge und zweimal mit Wasser durchgeschüttelt, getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird zusammen mit dem schon gewonnenen Anteil aus viel Essigester oder hochsiedendem Petroläther mehrmals umkristallisiert. Farblose Prismen; Schmp.: 308–310 °C; Ausb. 15,5 g (91 % d. Th.).



Wir danken dem BUNDESMINISTERIUM FÜR WISSENSCHAFTLICHE FORSCHUNG, Bad Godesberg, für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen. Unser Dank gilt auch der FARBWERKE HOECHST AG., Frankfurt (M)-Höchst, der BADISCHEN ANILIN- UND SODAFABRIK, Ludwigshafen a. Rh., und den FARBENFABRIKEN BAYER, Leverkusen, für wertvolle Chemikalien. H. O. WIRTH bedankt sich ganz besonders für das KARL-WINNACKER-Stipendium der FARBWERKE HOECHST AG.

- ¹⁾ 15. Mitt. H. O. WIRTH, R. MÜLLER und W. KERN, Makromolekulare Chem. **77** (1964) 90.
- ²⁾ F. U. HERRMANN, Diplomarbeit, Univ. Mainz, 1961, und Teil der Dissertation, Univ. Mainz, 1963 (D 77).
- ³⁾ H. ERDTMANN, M. GRANATH und G. SCHULTZ, Acta chem. scand. **8** (1954) 1442.
- ⁴⁾ H. HEFNER, unveröffentlichte Versuche.
- ⁵⁾ H. GILMAN und M. LICHTENWALTER, J. Amer. chem. Soc. **61** (1939) 957.
- ⁶⁾ E. MARCUS, W. M. LAUER und R. T. ARNOLD, J. Amer. chem. Soc. **80** (1958) 3742.

- 7) W. KERN, M. SEIBEL und H. O. WIRTH, Makromolekulare Chem. **29** (1959) 164.
- 8) W. KERN, W. GRUBER und H. O. WIRTH, Makromolekulare Chem. **37** (1960) 198.
- 9) H. O. WIRTH, K. H. GÖNNER, R. STÜCK und W. KERN, Makromolekulare Chem. **63** (1963) 30.
- 10) H. O. WIRTH, K. H. GÖNNER und W. KERN, Makromolekulare Chem. **63** (1963) 53.
- 11) F. MAYER und R. SCHIFFNER, Ber. dtsh. chem. Ges. **65** (1932) 1337.
- 12) F. ULLMANN und G. M. MEYER, Liebigs Ann. Chem. **332** (1904) 46.
- 13) H. O. WIRTH, O. KÖNIGSTEIN und W. KERN, Liebigs Ann. Chem. **634** (1960) 84.
- 14) E. NOELTING und TH. STRICKER, Ber. dtsh. chem. Ges. **21** (1888) 3143.
- 15) H. KÄMMERER und M. GROSSMANN, Chem. Ber. **86** (1953) 1492.
- 16) W. HEITZ, Diplomarbeit, Univ. Mainz, 1959.
- 17) A. BAEYER, Ber. dtsh. chem. Ges. **25** (1892) 2122.
- 18) H. O. WIRTH, K. H. GÖNNER, R. STÜCK und W. KERN, Makromolekulare Chem. **63** (1963) 34.
- 19) R. PALLARES, Dissertation, Univ. Mainz, 1961, S. 107.
- 20) R. PALLARES, Dissertation, Univ. Mainz, 1961, S. 108.
- 21) K. v. AUWERS, Liebigs Ann. Chem. **422** (1921) 161.
- 22) P. S. VARMA und K. S. RAMAN, J. Indian chem. Soc. **12** (1935) 343; C.A. **29** (1935) 7297.
- 23) H. O. WIRTH, K. H. GÖNNER, R. STÜCK und W. KERN, Makromolekulare Chem. **63** (1963) 41.
- 24) H. O. WIRTH, K. H. GÖNNER, R. STÜCK und W. KERN, Makromolekulare Chem. **63** (1963) 42.
- 25) A. TÖHL, Ber. dtsh. chem. Ges. **25** (1892) 1522.