

252. Herstellung einiger verzweigter Paraffine im oligomeren Bereich

von Peter Zeltner, Gustav A. Huber, Reinhard Peters, Ferenc Tátrai, László Boksányi
und Ervin sz. Kováts

Laboratoire de Chimie technique de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, CH-1015 Lausanne

(18. VII. 79)

Synthesis of some branched paraffins of high molecular weight

Summary

Synthesis and properties of two series of branched paraffins of high molecular weight are described. In the course of the preparation of one of the starting materials the *Wolff-Kishner* reduction of a sterically hindered ketone, unstable in basic medium, has been elaborated.

Im Rahmen unserer Arbeiten über Eigenschaften von hochmolekularen Lösungsmitteln stellten wir uns die Aufgabe, einige verzweigte Paraffine mit einem Molekulargewicht über 500, die praktisch noch unbekannt sind, rein herzustellen und zu untersuchen. Über ihre Verwendung als stationäre Phasen für die Gas-Chromatographie haben wir bereits berichtet [1] [2]. Die Kohlenwasserstoffe können auch als Oligomere des Niederdruck-Polyäthylens angesehen werden. In der folgenden Arbeit wird die systematische Änderung der physikalischen Eigenschaften innerhalb der zwei hergestellten homologen Reihen diskutiert.

Resultate. - Da die Reinigung von nahe verwandten hochmolekularen Verbindungen schwierig ist, wurden für ihre Synthese nur reine, isomerenfreie Ausgangsmaterialien eingesetzt und einfache Reaktionsschritte gewählt, bei denen die Nebenprodukte durch präparative Chromatographie relativ leicht entfernt werden konnten. Schliesslich wurden nur achirale Paraffine hergestellt, um die Bildung von Diastereomerengemischen auszuschliessen. Für die erste, weniger verzweigte Serie von Kohlenwasserstoffen diente Adipinsäure-dimethylester (1) als Reaktand, für die zweite, stärker verzweigte Reihe 4-Acetyl-4-äthylpimelodinitril (2), das seinerseits durch Cyanoäthylierung von 2-Pentanon erhalten wurde [3].

Die Reduktion der Acetylgruppe von 2 bereitete Schwierigkeiten, da diese Substanz in basischem Milieu durch Umkehr der Cyanoäthylierung wieder zerfällt. Es wurde deshalb, gemäss dem Vorschlag von Nagata & Itazaki für die *Wolff-Kishner*-Reduktion von sterisch gehinderten Verbindungen [4], zunächst mit einem Hydrazinüberschuss ohne starke Base das entsprechende Hydrazon bereitet, und dann die eigentliche Reduktion in einem zweiten Schritt durchgeführt. Verbindung 2 wurde dazu in Triäthylenglycol mit einem achtfachen Überschuss von

Schema 1

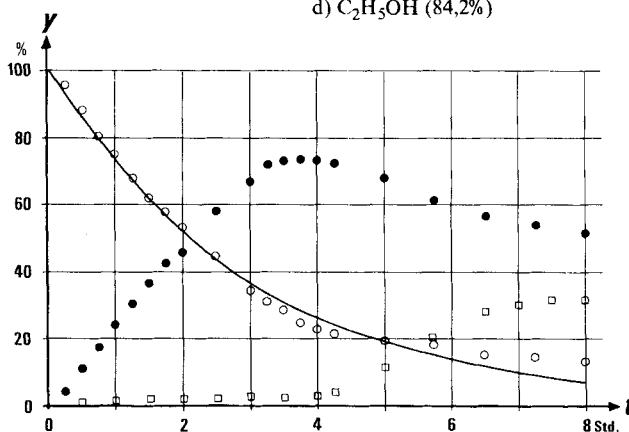
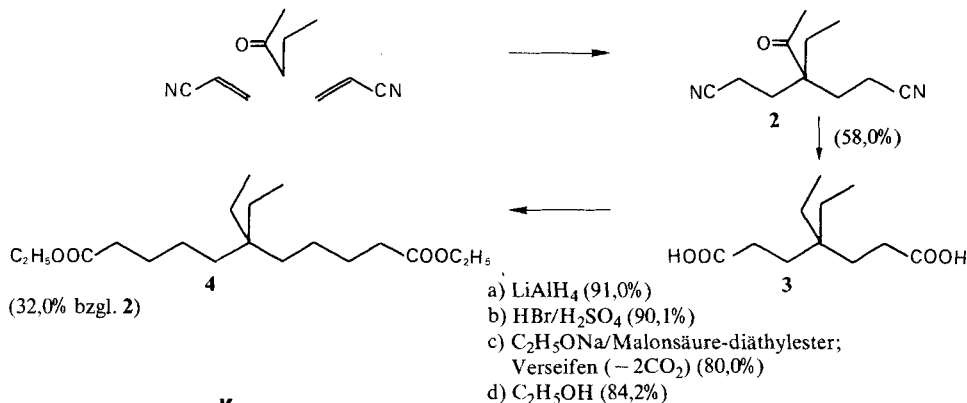


Fig. 1. Abnahme des 4-Acetyl-4-äthylpimelodinitrils (2; Kreise) und Bildung seines Hydrazons (Punkte). Reaktionsbedingungen: 9,1proz. Lösung von 2 in Triäthylenglycol, versetzt mit 8 mol-Äquiv. Hydrazinhydrat; 133° . Die Kurve zeigt das Zeitgesetz 1. Ordnung mit $t_{1/2} = 2,0$ Std. Zerfallsprodukte (als Differenz errechnet) sind durch Quadrate gekennzeichnet.

Hydrazinhydrat versetzt und das Gemisch unter Rückfluss erhitzt (133°). Die Figur 1 zeigt, dass unter diesen Bedingungen die Konzentration von 2 etwa nach dem Zeitgesetz erster Ordnung abnimmt ($t_{1/2} = 2,0$ Std.). Das gebildete Hydrazone muss in einer langsamen Folgereaktion zerfallen, die Ausbeute wies nach etwa 3–4 Std. ein Optimum von 75% auf. Versuche mit wasserfreiem Hydrazin gaben ähnliche Resultate, jedoch mit einer etwas höheren optimierten Ausbeute von 80%. Für die eigentliche Synthese wurde auf diese Verbesserung verzichtet, um das Arbeiten mit wasserfreiem Hydrazin zu vermeiden. Bei der eigentlichen Reduktion des isolierten Hydrazonodinitrils mit einer Alkoholatlösung aus Natrium und Triäthylenglycol erfolgte die gleichzeitige Verseifung der Cyanogruppen nur in Anwesenheit der notwendigen stöchiometrischen Menge Wasser ($\text{RCN} + \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^- = \text{RCOO}^- + \text{NH}_3$). Die Figur 2 zeigt, dass optimale Ausbeuten (70%) an 3 dann erhalten werden, wenn das Reaktionsgemisch weder überschüssiges Alkoholat

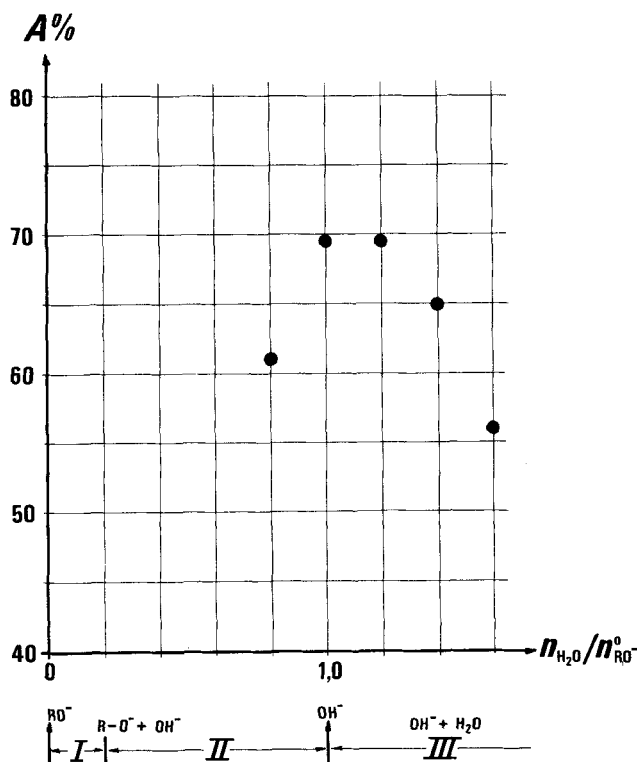
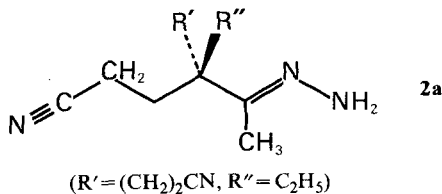


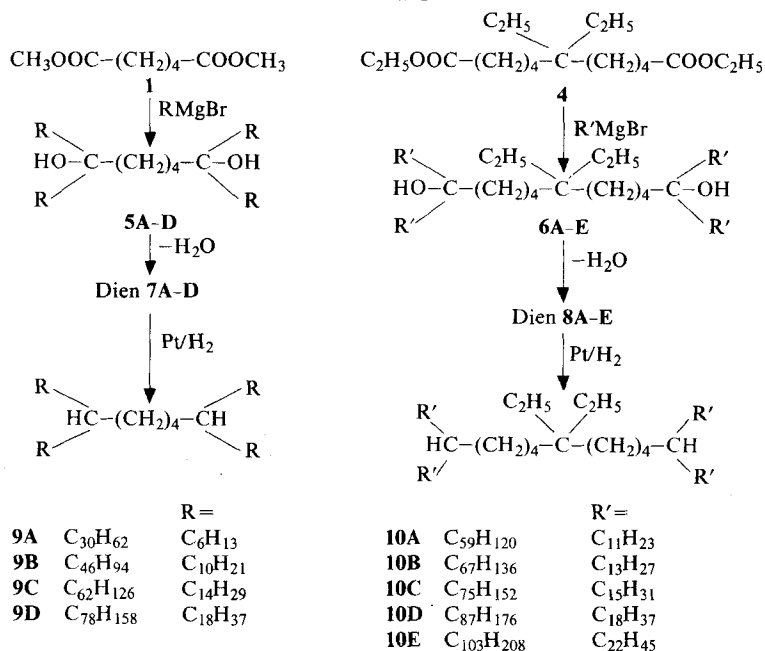
Fig. 2. Ausbeute (isoliert) A an Dicarbonsäure **3** bei der Behandlung des Hydrazons von **2** in verschiedenen Wasser/Alkoholat-Lösungen. n_{RO^-} -Alkoholkonzentration der Stammlösung in Triäthylenglykol = 2,65 mol/l. n_{H_2O} = zugesetzte Wassermenge. Reaktionsbeginn bei 150°, dann Erwärmen auf 180°; totale Reaktionsdauer: 3 Std.

(Bereich II) noch überschüssiges Wasser (Bereich III) enthält. Dabei wurde in die Wasser/Alkoholat-Lösung bei 150° soviel der Verbindung **2a** eingetragen, dass das Verhältnis totale Basenkonzentration ($OH^- + RO^-$)/Cyanogruppe 5:1 betrug (mol-Verhältnis 10:1). Die Temperatur wurde dann auf 180° gesteigert und nach 5 Std. die gebildete Dicarbonsäure **3** isoliert.

Diese Beobachtungen können wie folgt gedeutet werden: Falls Wasser im Gemisch ist, führt der nukleophile Angriff des Hydroxyl-Ions auf die Cyanogruppe der Verbindung **2a** zu deren Verseifung und ein Angriff auf die Hydrazongruppe zur Rückbildung des Ketons **2**. Die Abstraktion eines Protons in α -Stellung



Schema 2



zur Cyanogruppe führt zum Zerfall der Molekel (Umkehr der Cyanoäthylierung), und schliesslich leitet die Abstraktion eines Protons der Hydrazongruppe die *Wolff-Kishner*-Reduktion ein. Mit steigender Hydroxylkonzentration wird das Verseifen der Cyanogruppe beschleunigt, in Anwesenheit einer starken Base (Alkoholat) wird die Umkehr der Cyanoäthylierung der bevorzugte Reaktionsweg. Wenn Wasser vorhanden ist, so kann das Keton zurückgebildet werden, das dann in stark basischem Milieu durch verschiedene Reaktionen Polymerisations- oder Spaltprodukte gibt. Mit wasserfreiem Kaliumhydroxid wird die Reaktion durch Verseifen der Cyanogruppe eingeleitet und das gebildete, gegen Zerfall stabile Dicarboxylat gibt dann das gewünschte reduzierte Produkt.

Tabelle. Schmelzpunkte der höchstschmelzenden Modifikationen der Paraffine vom Typ 9 und 10, bestimmt an viermal umkristallisierten Proben

	Anzahl C-Atome	Kristallisiert aus		Schmelzpunkt (°C)
		Lösungsmittel	Schmelze	
9A	30	+	+	12,0
9B	46	+	+	48,0
9C	62	+		67,5
9D	78	+		75,0
10A	59	+		15,0
10B	67	+	+	17,3
10C	75	+		28,5
10D	87	+		39,2
10E	103	+		49,7

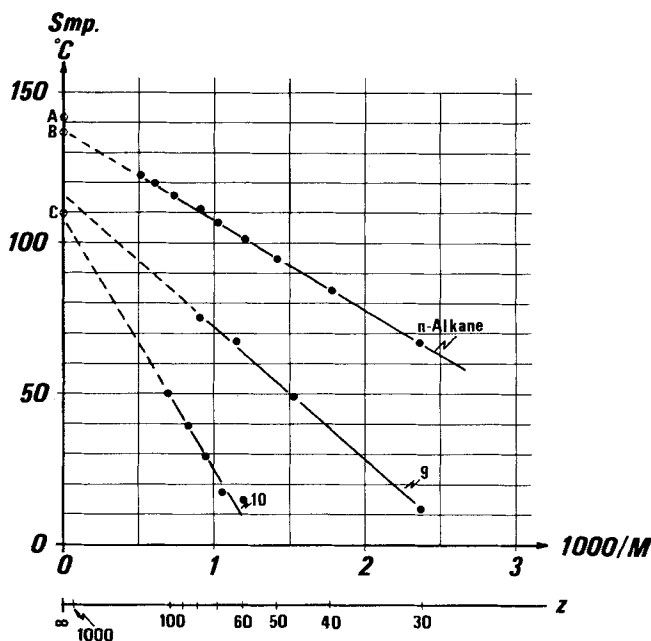


Fig. 3. Schmelzpunkte der höheren unverzweigten Alkane [5] und der höchstschmelzenden Modifikationen der verzweigten Paraffine vom Typ 9 und 10 der Elementarformel C_7H_{2Z+2} gegen das inverse Molekulargewicht ($\times 10^3$) aufgetragen. A und B: Schmelzpunkt der Kristalle von linearen Molekeln ($141,5^\circ$) bzw. der Lamellenkristalle von gewinkelten Molekeln (136°) des Hochdruck-Polyäthylens (siehe z. B. [7]). C: ungefährer Schmelzpunkt von Niederdruck-Polyäthylen [6].

Aufgrund dieser Versuchsreihe wurde die Reaktion $2 \rightarrow 3$ folgendermassen durchgeführt: Nach der Herstellung des Hydrazonodinitrils mit einem Hydrazin-Überschuss (3 Std.) wurde überschüssiges Hydrazin und das gebildete Wasser durch Destillation entfernt und das Gemisch mit wasserfreiem Kaliumhydroxyd versetzt. Die Totalausbeute betrug 58% in guter Übereinstimmung mit den Resultaten der Vorversuche (75 bzw. 70%, Totalausbeute 52,5%).

Wegen sterischer Hinderung der Carboxylgruppen der Dicarbonsäure **3** ist diese Verbindung für *Grignard*-Synthesen ungeeignet. Beidseitige Kettenverlängerung von **3** mit Hilfe klassischer Reaktionsschritte (s. *Schema 1*) gab den Diäthylester **4**, welcher zur Synthese der hochmolekularen Kohlenwasserstoffe verwendet wurde.

Der Aufbau der hochmolekularen verzweigten Kohlenwasserstoffe erfolgte auf dem in *Schema 2* angegebenen Weg. Die für die *Grignard*-Reaktionen $1 \rightarrow 5$ bzw. $4 \rightarrow 6$ eingesetzten 1-Bromalkane waren alle reiner als 99,7%. Auch längerkettige 1-Bromalkane bildeten das *Grignard*-Reagens in Ausbeuten von über 90%, wobei die Bildung des *Wurtz*-Produktes im allgemeinen unter 5% war (s. exper. Teil). Zur Herstellung reiner Endprodukte mussten auf der Diol-Stufe **5** bzw. **6** alle paraffinischen Verunreinigungen entfernt werden, damit dann alle polaren Verunreinigungen durch Chromatographie an Silicagel nach der Dehydatisierung zum Dien **7** bzw. **8** abgetrennt werden können. Bei der Hydrierung bildeten sich deshalb

die bereits fast reinen Kohlenwasserstoffe **9** und **10**, welche durch Umkristallisieren weitergereinigt wurden.

Die erhaltenen Produkte sind durch reiche Polimorphie charakterisiert. Aus verschiedenen Lösungsmitteln oder aus der Schmelze kristallisieren die Verbindungen in Kristallformen von verschiedenen Schmelzpunkten. Der Schmelzpunkt der höheren Kohlenwasserstoffe hängt sogar von der mechanischen Manipulation der Proben ab. Die *Tabelle* zeigt die mit Hilfe eines Differentialkalorimeters erhaltenen Schmelzpunkte der höchstschmelzenden Modifikationen. Es ist interessant, dass die Schmelzkurven auch der reinsten Proben einen unscharfen Phasenübergang zeigen, sodass die Reinheit dieser Verbindungen aus solchen Kurven nicht abgeleitet werden kann.

In *Figur 3* sind die in der *Tabelle* zusammengestellten Schmelzpunkte gegen das inverse Molekulargewicht aufgetragen. Der Zusammenhang ist linear, wie es für unverzweigte Paraffine beobachtet wurde [5]. Auf das unendliche Molekulargewicht extrapolierte Schmelzpunkte liegen im Bereich, der für Niederdruck-Polyäthylen beobachtet wurde [6].

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass Verbindungen vom Typ **9** und **10** bereits thermische Eigenschaften zeigen, die an Polymere erinnern. Aus der *Tabelle* ist auch ersichtlich, dass die höchstschmelzende Modifikation immer durch Umkristallisation aus einem Lösungsmittel erhalten wurde; die gleiche Modifikation kristallisierte aus der Schmelze nur in einigen Fällen (**9A**, **9B** und **10B**).

Diese Arbeit ist ein Teil eines Projektes, das vom *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der Wissenschaftlichen Forschung* unterstützt wurde. Wir danken Herrn G. Tarján für Mithilfe bei einigen Experimenten.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. Die verwendeten Ausgangsverbindungen stammten von der Firma *Fluka AG* (Buchs). Die zur *Grignard*-Synthese verwendeten 1-Bromalkane $C_nH_{2n+1}Br$ mit $n = 6, 10, 11, 13, 14, 15$ und 18 wurden über eine *Vigreux*-Kolonnen bei geeignetem Druck destilliert, wobei ein Vorlauf von 15% und ein Rückstand von 20% verworfen wurden (enthaltend die Homologen, die durch Kristallisation nicht entfernt werden konnten). Dann wurde die Mittelfraktion des Bromalkans mit $n = 10, 14$ und 18 bei -80 , -60 und -15° aus Äther (25proz. Lösung) umkristallisiert: Reinheit der Bromalkane $\geq 99,9\%$. Für die Herstellung des Bromalkans mit $n = 22$ wurde 1-Docosanol wie oben destilliert und die Mittelfraktion aus Äthanol/Äther 1:3 (v/v) umkristallisiert. Das reine 1-Docosanol (99%) wurde dann nach der üblichen Methode (H_2SO_4/HBr) in das Bromid übergeführt, dasselbe in Cyclohexan durch die 2,5fache Gewichtsmenge Silicagel filtriert und dann aus Äthanol/Äther 1:3 umkristallisiert: 72% 1-Bromdocosan, Reinheit 99,2% gemäss GC. Die Reinheit des verwendeten Adipinsäure-dimethylesters betrug, nach Destillation, $\geq 99,9\%$. – Das für die chromatographischen Reinigungen verwendete Silicagel stammte von der Firma *Merck* (Darmstadt). Die Reinheit der Diole **5** und **6** sowie der Diene **7** und **8** wurde im DC. auf Kieselgel 60 F_{254} (*Merck*) kontrolliert: Laufmittel Benzol, Entwicklung mit I_2 (Flecken im UV.-Licht sichtbar), R_f der Diole 0,5–0,7, R_f der Diene 0,8–0,95. – Der verwendete Kalorimeter war ein «Differential Scanning Calorimeter» der Firma *Perkin-Elmer* (Modell DSC-2; Probenmenge 1–2 mg). Die Struktur der synthetisierten Produkte wurde in jedem Falle durch ihre 1H -NMR.- (*Varian*, Modell T-60), IR.- (*Perkin-Elmer*, Modell 700),

UV.- (Varian, Modell 636) -Spektren und, wenn flüchtig, durch ihr Massenspektrum (*Atlas*, CH-4) bestätigt. – Die *Elementaranalysen* wurden im organisch-chemischen Laboratorium der ETH-Zürich von Herrn W. Manser durchgeführt. Die Dichten der Zwischenprodukte sind vakuum-korrigierte Mittelwerte zweier Messungen an einer Probe von ca. 100 mg. Die *Dichten* der Kohlenwasserstoffe **9** und **10** wurden in einem A.S.T.M.-Piknometer (Typ D 941-47T) an einer Probe von ca. 5 ml bestimmt. Die *Schmelzpunkte* sind unkorrigiert mit Ausnahme der Phasenumwandlungspunkte der Kohlenwasserstoffe **9** und **10**.

Herstellung von 4-Acetyl-4-äthylpimelodinitril (2) (nach [3]). Eine Mischung von 5,0 g KOH, 15,0 ml Methanol, 60,0 g (0,70 mol) 2-Pentanon und 100 g *t*-Butylalkohol wurde auf 5–10° gekühlt und unter Rühren tropfenweise mit einem Gemisch von 74,0 g (1,40 mol) Acrylonitril und 50 g *t*-Butylalkohol versetzt. Nach beendeter Zugabe (2,0 Std.) wurde weitere 2,0 Std. bei 10° stehen gelassen, mit Salzsäure neutralisiert und filtriert: 74,5 g kristallines Rohprodukt vom Smp. 108°. Nach Umkristallisation aus abs. Äthanol: 70,8 g (53%) **2** als farblose, blättrige Kristalle vom Smp. 109°, Reinheit 99,85 mol-% (kalorimetrisch).

Herstellung von 4,4-Diäthylpimelinsäure (3). In einem 2 l-Rundkolben (ca. siebenfaches Volumen des Reaktionsgemisches) wurde unter Rühren und unter N₂ eine Suspension von 38,45 g (0,20 mol) **2** in 300 ml Triäthylenglycol mit 80,0 g (1,60 mol) Hydrazinhydrat versetzt und erhitzt. Das Dinitril ging bei 80° Innentemp. in Lösung, das Gemisch begann bei 133° zu kochen. Nach 3,5 Std. Kochen unter Rückfluss (133–135°) wurden bei 12 Torr Wasser und Hydrazin abdestilliert (ca. 1 Std.; die Innentemp. sollte nicht unter 100° sinken). Bei 100° wurde die Mischung unter starkem Rühren in einem Mal mit 112,4 g (2,0 mol) KOH versetzt (Temp. stieg auf 140°). Bei 120° begann eine heftige Gas-Entwicklung (NH₃ und N₂). Während 2 Std. wurde langsam auf 180° aufgeheizt (weitere gleichmässige N₂-Entwicklung). Das Gemisch wurde nach einiger Zeit dickflüssig und schäumte sehr stark. Nach 1 Std. bei 180° wurde auf 90° abkühlen gelassen und mit 400 ml Wasser versetzt. Die hellgelbe Lösung wurde unter Rühren und Kühlen mit konz. Salzsäure bis pH 1 angesäuert, wobei weisse, pulverige Kristalle ausschieden (34,3 g). Umkristallisation aus 2300 ml Wasser ergab 25,1 g (58%) **3** als weisse, nadelige Kristalle vom Smp. 128,3°, Reinheit 99,4 mol-% (kalorimetrisch). Die Löslichkeit in Wasser ist durch folgenden Ausdruck gegeben: $\log c = -0,711 + 0,0209t$, wobei *c* die Konzentration (g/l) und *t* die Temperatur (°C) bedeutet.

C₁₁H₂₀O₄ (216,28) Ber. C 61,09 H 9,32% Gef. 61,00 H 9,24%

Herstellung von 4,4-Diäthylheptan-1,7-diol. Eine Lösung von 300 g Natrium-bis(2'-methoxyäthoxy)-aluminat in 1300 ml Benzol wurde bei Siedetemp. portionenweise mit einer Suspension von 50,5 g (0,233 mol) **3** in 250 ml Benzol versetzt. Nach beendeter Zugabe wurde die Lösung noch 1 Std. unter Rückfluss gehalten, abgekühlt und unter ständigem Rühren und Kühlen vorsichtig mit 1600 ml 20proz. H₂SO₄-Lösung versetzt. Nach Abtrennen der organischen Phase wurde die wässrige Phase 3mal mit je 100 ml Äther ausgeschüttelt, die vereinigte organische Phase über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel abgedampft. Die Destillation des Rückstandes über eine Vigreux-Kolonnen gab bei 140°/0,5 Torr 40,0 g (91%) 4,4-Diäthylheptan-1,7-diol als hochviskoses Öl, d₂₀²⁰ = 0,953 g/cm³, n_D²⁰ = 1,4700, Reinheit 99,0% (GC.).

C₁₁H₂₄O₂ (188,31) Ber. C 70,16 H 12,85% Gef. C 70,02 H 12,68%

Herstellung von 1,7-Dibrom-4,4-diäthylheptan. In einem Rundkolben, der in einem Eisbad langsam gedreht wurde, wurden 94,0 g (0,50 mol) 4,4-Diäthylheptan-1,7-diol tropfenweise mit 48,0 g konz. H₂SO₄-Lösung versetzt. Nach Zugabe von 172 ml wässriger 48proz. HBr-Lösung (1,55 mol) wurde 6 Std. unter Rückfluss erhitzt. Die wässrige Phase wurde 2mal mit je 250 ml Dichlormethan ausgeschüttelt, die organische Lösung mit konz. NaHCO₃-Lösung, dann mit Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Abdampfen des Lösungsmittels ergab: 153,7 g braunes, viskoses Öl (GC.: 9,1% Pik A und 90,9% Pik B). Nach Verdünnen mit 120 ml Cyclohexan wurde an 200 g Silicagel chromatographiert: 138,3 g ölige Fr.1 (700 ml Cyclohexan) und 13,8 g ölige Fr.2 (700 ml Äther), im GC. Pik B bzw. Pik A entsprechend. Getrennte Destillation über eine Vigreux-Kolonnen ergab bei 125°/0,2 Torr 13,0 g (8,5%) 7-Brom-4,4-diäthyl-1-heptanol als farbloses Öl, d₂₀²⁰ = 1,172 g/cm³, n_D²⁰ = 1,4907.

C₁₁H₂₃BrO (251,21) Ber. C 52,59 H 9,23 Br 31,81% Gef. C 52,52 H 9,17 Br 31,67%

Bei 108°/0,005 Torr wurden 137,0 g (90,1%) 1,7-Dibrom-4,4-diäthylheptan als farbloses Öl erhalten, $d^{20}_D = 1,368$ g/cm, $n^{20}_D = 1,5075$, Reinheit 99,2%.

$C_{11}H_{22}Br_2$ (314,12) Ber. C 42,06 H 7,06 Br 50,88% Gef. C 42,22 H 7,08 Br 50,97%

Herstellung von 5,5-Diäthylnonan-1,1,9,9-tetracarbonsäure. In 900 ml abs. Äthanol wurden 30,0 g (1,30 mol) Natrium aufgelöst, bei Rückfluss mit 238,0 g (2,24 mol) Malonsäure-diäthylester und dann tropfenweise mit 176,0 g (0,560 mol) 1,7-Dibrom-4,4-diäthylheptan versetzt. Nach insgesamt 4 Std. Kochen unter Rückfluss wurden 400 ml Äthanol abdestilliert. Der kalte Kolbeninhalt wurde mit äthanolischer HCl-Lösung auf pH 4 gebracht und die kalte Lösung (10°) filtriert. Das Filtrat wurde mit alkoholischer KOH-Lösung auf pH 9 gebracht, das restliche Äthanol bei 12 Torr abdestilliert, das viskose Öl mit einer Lösung von 320 g KOH in 870 ml Äthanol/Wasser 1:2 versetzt und 1 Std. unter Rückfluss gekocht. Unter Zutropfen von 1000 ml Wasser wurde das Äthanol abdestilliert (*Vigreux*-Kolonnen; 4 Std.) Der kalte Kolbeninhalt wurde unter Kühlung mit 400 ml konz. HCl-Lösung versetzt, wobei ein anfangs ausgeschiedenes schmieriges Produkt wieder in Lösung ging. Die saure Lösung (pH $\approx$ 0) wurde 3mal mit 400 ml Äther extrahiert, die organische Lösung über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft: 227 g rohe 5,5-Diäthylnonan-1,1,9,9-tetracarbonsäure als gelbes viskoses Öl, das direkt weiter eingesetzt wurde.

Herstellung von 5,5-Diäthylnonan-1,9-dicarbonsäure. Die oben erhaltene Tetracarbonsäure wurde in einem 1-l-Rundkolben mit 30 g Glaspulver 3 Std. auf 160°/760 Torr, dann 1,0 Std. auf 180°/12 Torr erhitzt. Die erstarrte Kristallmasse wurde in 1000 ml 3,7M $KHCO_3$ gelöst, filtriert und 3mal mit je 200 ml Dichlormethan ausgezogen (8,0 g gelbes, zähes Öl, das verworfen wurde). Durch die wässrige Lösung wurde während 12 Std. Luft durchgeblasen (Entfernen des gelösten Dichlormethans). Anschliessend wurde bei 0° langsam mit 300 ml konz. HCl-Lösung versetzt: 139,8 g gelbliche Kristalle vom Smp. 91° (im GC. des Methylesters eine Nebenkomponente von 0,3%). Umkristallisation aus Toluol/Hexan 1:9 bei 20° ergab 119,0 g (80% bzgl. 1,7-Dibrom-4,4-diäthylheptan) 5,5-Diäthylnonan-1,9-dicarbonsäure als weisse Kristalle vom Smp. 93,5°, Reinheit 99,4% (kalorimetrisch).

$C_{15}H_{28}O_4$ (272,39) Ber. C 66,14 H 10,36% Gef. C 66,23 H 10,39%

Die Mutterlauge der Kristallisation mehrerer Ansätze wurde mit Äthanol verestert (*p*-Toluolsulfonsäure) und das gebildete Öl über eine hochwirksame Kolonne destilliert: 2,5 g Öl, das zu 94% aus dem Äthylester der Nebenkomponente bestand. Die spektroskopischen Daten (IR., UV., NMR., MS.) waren mit der Struktur des Äthylesters von 8-Äthoxy-4,4-diäthyl-octan-1-carbonsäure vereinbar.

Herstellung des Diäthylesters der 5,5-Diäthylnonan-1,9-dicarbonsäure (4). Eine Lösung von 115,0 g (0,423 mol) 5,5-Diäthylnonan-1,9-dicarbonsäure, 4,3 g *p*-Toluolsulfonsäure in 160 ml Tetrachlorkohlenstoff und 68 g abs. Äthanol wurde 6 Std. unter Rückfluss gekocht (Wasserabscheider). Nach Aufarbeiten und Abdampfen des Lösungsmittels gab die Destillation des Rückstandes über eine *Vigreux*-Kolonnen bei 50–135°/0,03 Torr 4,75 g Öl der Reinheit 99,2% und bei 135°/0,03 Torr 117,0 g (84,2%) Diäthylester 4; der Reinheit 99,9%, $d^{20}_D = 0,954$ g/cm, $n^{20}_D = 1,4518$.

$C_{19}H_{36}O_4$ (328,49) Ber. C 69,47 H 11,05% Gef. C 69,30 H 11,00%

Herstellung der Diole 5A–D. Die Vorschrift für Diol 5A gilt allgemein. – 7,12-Dihexyl-7,12-octadecandiol (5A). In einem Vierhalskolben wurden 100 g (4,1 mol) Mg-Späne nach [8] aktiviert (30 Min. erhitzen auf 200° in N_2 -Atmosphäre), abgekühlt und mit 200 ml Äther überschichtet. Dazu wurde unter Rühren eine Lösung von 128,8 g (0,780 mol: 10% Überschuss) 1-Bromhexan in 300 ml Äther getropft. Nach beendeter Zugabe (5 Std.) wurde $\frac{1}{2}$ Std. unter Rückfluss gekocht, abgekühlt und die Lösung filtriert. Zum Filtrat wurde unter leichtem Rückflusskochen eine Lösung von 30,9 g (0,177 mol) Adipinsäure-dimethylester (1) getropft und noch 12 Std. weitergekocht. Das Gemisch wurde auf 200 g Eis gegossen und mit 1 l ges. NH_4Cl -Lösung versetzt, die ätherische Lösung mit ges. $NaHCO_3$ -Lösung und Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft: 78,2 g Kristallbrei. Nach 4maliger Umkristallisation aus Petroläther 48,5 g (60,1% bzgl. 1) reines 5A vom Smp. 66–66,5°.

$C_{30}H_{62}O_2$ Ber. C 79,22 H 13,74% Gef. C 79,24 H 13,66%

11,16-Didecyl-11,16-hexacosandiol (5b). Zur Grignard-Lösung aus 100 g (4,1 mol) Mg-Spänen, 78,2 g (0,783 mol; 10% Überschuss) 1-Bromdecan und 200 ml Äther wurden 31,0 g (0,178 mol) 1

in 60 ml Äther gegeben. Nach Aufarbeiten 126,9 g Kristallbrei. Nach 4maliger Umkristallisation aus 1,5 l Äthanol/Wasser 9:1 76,2 g Kristalle (Smp. 47–48°), die in Cyclohexan gelöst und an Kieselgel (700 g) chromatographiert wurden. Eluieren mit 2 l Cyclohexan ergab 2,7 g Öl, das aus abs. Äthanol umkristallisiert bei 37–38° schmolz: 1,70 g Eicosan (GC., IR., NMR., MS.). Die mit Äther eluierte zweite Fraktion (73,5 g) wurde 3mal aus Äthanol/Wasser 9:1 umkristallisiert: 68,0 g (56,2%) reines **5B** vom Smp. 55,5–56,5°.

$C_{46}H_{94}O_2$ (679,25) Ber. C 81,34 H 13,95% Gef. C 81,40 H 13,96%

15,20-Ditetradecyl-15,20-tetatriacontandiol (5C). Zur Grignard-Lösung aus 100 g (4,1 mol) Mg-Spänen überdeckt mit 200 ml Äther und 216,2 g (0,780 mol; 10% Überschuss) 1-Bromtetradecan in 200 ml Äther wurden 29,9 g (0,177 mol) **1** in 60 ml Äther gegeben. Nach Aufarbeiten 162,2 g Kristallbrei vom Smp. 61–64°. Nach 3maligem Umkristallisieren aus Äther 98,5 g Kristalle vom Smp. 69–72°, die in Cyclohexan an 800 g Silicagel chromatographiert wurden. Mit Cyclohexan (1,5 l) wurden 5,0 g Öl (Gemisch von Tetradecan und Octacosan) eluiert. Die 2. Fraktion (93,5 g), die mit Äther eluiert wurde, gab nach 3maliger Umkristallisation aus Äther 81,6 g (51%) reines **5C** als farbloses Kristallpulver vom Smp. 72–73°.

$C_{62}H_{126}O_2$ (903,68) Ber. C 82,40 H 14,05% Gef. C 82,50 H 13,82%

19,24-Dioctadecyl-19,24-dotetracontandiol (5D). Zur Grignard-Lösung aus 100 g (4,1 mol) Mg-Spänen überdeckt mit 200 ml Äther und 250,8 g (0,780 mol; 10% Überschuss) 1-Bromoctadecan in 300 ml Äther wurden 31,0 g (0,178 mol) **1** in 60 ml Äther gegeben. Nach Aufarbeiten 191,7 g Kristallbrei, nach Umkristallisieren aus 2,0 l Äther 130,5 g Kristalle vom Smp. 69–75°. Der Inhalt der Mutterlauge (14,9 g) wurde in Cyclohexan gelöst und an Silicagel (100 g) chromatographiert. Mit Cyclohexan wurden 3,8 g Öl, mit Äther 11,1 g Kristalle eluiert. Letztere wurden mit dem Produkt der ersten Kristallisation vereinigt und 9mal aus Cyclohexan/Petroläther 1:1 umkristallisiert: 83,2 g (41,4%) reines **5D** vom Smp. 74,5–75,0°.

$C_{78}H_{158}O_2$ (1128,11) Ber. C 83,05 H 14,12% Gef. C 83,04 H 13,99%

Herstellung der Diole 6A–E. Die Vorschrift für Diol **6A** gilt allgemein. – **17,17-Diäthyl-12,22-diundecyl-12,22-tritriacontandiol (6A).** In einem 5-l-Rundkolben wurden 25,8 g (1,06 mol) Mg-Späne in N_2 -Atmosphäre 30 Min. auf 200° erhitzt, dann abgekühlt und mit 200 ml Tetrahydrofuran bedeckt. Dazu wurden in ca. 10 Min. unter Rühren 75,2 g (0,40 mol) 1,2-Dibromäthan getropft (Äthylenentwicklung und Erwärmung). Bei Rückflusstemperatur wurde in $\frac{3}{4}$ Std. eine Lösung von 233,8 g (0,994 mol) 1-Bromundecan in 600 ml Tetrahydrofuran zugetropft und dann noch $\frac{1}{2}$ Std. unter Rückfluss gekocht. Umsatz 97,0% (0,964 mol Reagens; 45% Überschuss bzgl. 4). – Zum so bereiteten Reagens wurde in 36 Min. eine Lösung von 54,42 g (0,166 mol) 5,5-Diäthylnonan-1,9-dicarbonsäure-diäthylester (**4**) getropft. Nach 16 Std. Kochen unter Rückfluss wurden 700 ml Tetrahydrofuran abdestilliert, das Gemisch wurde abgekühlt und mit 1200 ml Cyclohexan/ges. NH_4Cl -Lösung versetzt. Die wässrige Phase wurde nochmals mit 200 ml Cyclohexan ausgezogen. Die vereinigte organische Phase wurde mit ges. NH_4Cl -Lösung, Wasser, ges. $NaHCO_3$ -Lösung, dann 2mal mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft: 198,2 g gelbes Öl. Das Produkt wurde in 1 l Cyclohexan gelöst und an Silicagel (1200 g) chromatographiert. Cyclohexan (3,6 l) eluierte 49,2 g Wachs (Gemisch von Undecan und Docosan). Mit Äther (5,8 l) wurden 128,9 g (91%) rohes **6A** eluiert. Nach Umkristallisation aus 1,0 l Tetrahydrofuran/Äthanol 4:96 82,0 g (57,3%) reines **6A** als wachsartige Kristalle vom Smp. 49–50°.

$C_{59}H_{120}O_2$ (861,61) Ber. C 82,25 H 14,04% Gef. C 81,91 H 14,05%

19,19-Diäthyl-14,24-ditridecyl-14,24-heptatriacontandiol (6B). Grignard-Reagens aus 23,7 g (0,980 mol) Mg-Spänen überdeckt mit 200 ml Tetrahydrofuran, 12,2 g (0,07 mol) 1,2-Dibromäthan und 240,0 g (0,910 mol) 1-Bromtridecan in 850 ml Tetrahydrofuran. Umsatz 98,0% (0,960 mol Reagens; 47% Überschuss bzgl. 4). Dazu wurden 53,5 g (0,160 mol) **4** in 300 ml Tetrahydrofuran gegeben. Nach Aufarbeiten 200,0 g rötliches Wachs, das an 1100 g Silicagel chromatographiert wurde. Mit 3,0 l Cyclohexan eluierten 40,0 g Gemisch von Tridecan und Hexacosan mit 3,0 l Äther 155,6 g (99,8%) rohes **6B**. Umkristallisation aus 1075 ml Tetrahydrofuran/abs. Äthanol 7:93 ergab 136,2 g (87,9%) reines **6B** vom Smp. 52,5–55°.

$C_{67}H_{136}O_2$ (973,82) Ber. C 82,64 H 14,08% Gef. C 82,18 H 14,19%

21,21-Diäthyl-16,26-dipentadecyl-16,26-hentetracontandiol (6C). Grignard-Reagens aus 18,33 g (0,754 mol) Mg-Spänen überdeckt mit 290 ml Tetrahydrofuran, 9,5 g (0,05 mol) 1,2-Dibromäthan und 205,0 g (0,704 mol) 1-Brompentadecan in 850 ml Tetrahydrofuran. Umsatz: 97,6% (0,687 mol Reagens; 25,4% Überschuss bzgl. 4). Dazu wurden 45,0 g (0,137 mol) 4 in 250 ml Tetrahydrofuran gegeben. Nach Aufarbeiten 175,7 g gelbes Wachs. Chromatographie an 1000 g Silicagel ergab mit 3,2 l Cyclohexan 35,8 g Gemisch von Pentadecan und Triacontan und mit 3,0 l Äther 145,1 g (97,5%) rohes 6C als weisses Wachs. Umkristallisation aus 1287 ml Tetrahydrofuran/abs. Äthanol 8:92 lieferte 111,0 g (75%) reines 6C als weisses Kristallpulver vom Smp. 59,5–60,5°.

$C_{75}H_{152}O_2$ (1086,04) Ber. C 82,94 H 14,11% Gef. C 82,98 H 14,18%

24,24-Diäthyl-19,29-dioctadecyl-19,29-heptatetracontandiol (6D). Grignard-Reagens aus 15,8 g (0,650 mol) Mg-Spänen überdeckt mit 250 ml Tetrahydrofuran, 4,0 g (2 mmol) 1,2-Dibromäthan und 208,4 g (0,625 mol) 1-Bromoctadecan in 670 ml Tetrahydrofuran. Umsatz 98,0% (0,613 mol Reagens; 13,7% Überschuss bzgl. 4). Dazu wurden 44,55 g (0,136 mol) 4 in 270 ml Tetrahydrofuran gegeben. Nach Aufarbeiten 200,0 g weisses Wachs. Chromatographie an 1200 g Silicagel ergab mit 4,0 l Cyclohexan 36,3 g Gemisch von Octadecan und Hexatricosan und mit 3,0 l Äther 159,5 g (93,6%) rohes 6D. Umkristallisation aus Tetrahydrofuran/abs. Äthanol 15:85 lieferte 135,5 g (79,5%) reines 6D vom Smp. 59°.

$C_{87}H_{176}O_2$ (1254,36) Ber. C 83,30 H 14,14% Gef. C 83,35 H 14,11%

28,28-Diäthyl-23,33-didocosyl-23,33-pentapentacontandiol (6E). Grignard-Reagens aus 15,40 g (0,590 mol) Mg-Spänen überdeckt mit 250 ml Tetrahydrofuran, 8,0 g (4,0 mmol) 1,2-Dibromäthan und 230,0 g (0,590 mol) 1-Bromdocosan in 1300 ml Tetrahydrofuran. Umsatz 91,0% (0,537 mol Reagens; 39,8% Überschuss bzgl. 4). Dazu wurden 31,5 g (0,096 mol) 4 in 150 ml Tetrahydrofuran gegeben. Nach Aufarbeiten 203 g weisses Wachs. Chromatographie an 1100 g Silicagel ergab mit 3,7 l Cyclohexan 52,0 g Gemisch von Docosan und Tetratetracontan und mit 3,5 l Äther 144,0 g rohes 6E. Umkristallisation aus Tetrahydrofuran/abs. Äthanol 12:88 lieferte 130,0 g (91,9%) reines 6E als Kristallpulver vom Smp. 65–66°.

$C_{103}H_{208}O_2$ (1478,80) Ber. C 83,66 H 14,18% Gef. C 83,50 H 14,02%

Herstellung der Diene 7A–D. Die Vorschrift für Dien 7A gilt allgemein. Alle Diene stellten Gemische von Doppelbindungsisomeren dar. – *7,12-Dihexyloctadecadien (7A).* Katalysator: 20 g $KHSO_4$ wurden mit 60 g Pyrex-Glaspulver geschmolzen, dann im Mörser zerrieben. In einem Rundkolben wurden 35,2 g (0,0773 mol) 5A und 3,0 g Katalysator vorgelegt, der Kolben unter 12 Torr bei ständigem Drehen auf 140° erhitzt (die übrigen Diole 7B–D wurden bei 0,01 Torr dehydratisiert). Nach 3 Std. wurde erkalten gelassen, das Produkt in Äther aufgenommen, die organische Lösung mit ges. $NaHCO_3$ -Lösung und Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft: 32,4 g Öl, das in wenig Petroläther gelöst an der 5fachen Menge Silicagel chromatographiert wurde. Petroläther (1,5 l) eluierte 30,8 g (95,4%) 7A als farbloses Öl.

$C_{30}H_{58}$ (418,79) Ber. C 86,04 H 13,95% Gef. C 86,10 H 13,90%

11,16-Didecylhexacosadien (7B). Aus 54,4 g 5B und 5,0 g Katalysator. Nach Chromatographie 50,7 g (98,5%) 7B als farblose, viskose Flüssigkeit.

$C_{46}H_{90}$ (643,23) Ber. C 85,90 H 14,10% Gef. C 85,86 H 14,18%

15,20-Ditetradecyltetratriacontadien (7C). Aus 68,3 g 5C und 5,0 g Katalysator. Nach Chromatographie 64,1 g 7C als farbloses Wachs vom Smp. 29–39°.

$C_{62}H_{122}$ (867,66) Ber. C 85,83 H 14,17% Gef. C 86,00 H 13,99%

19,24-Dioctadecyldotetracontadien (7D). Aus 70,5 g 5D und 5,0 g Katalysator. Nach Chromatographie 66,9 g 7D als farbloses Wachs vom Smp. 44–51°.

$C_{78}H_{154}$ (1092,10) Ber. C 85,79 H 14,21% Gef. C 85,73 H 14,24%

Herstellung der Diene 8A–E. Die Vorschrift für Dien 8A gilt allgemein. Alle Diene stellten Gemische von Doppelbindungsisomeren dar. – *17,17-Diäthyl-12,22-diundecyltriacontadien (8A).* In

einem 2-l-Rundkolben wurden 4,0 g (21 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat in 150 ml Benzol 1 Std. unter Rückfluss und unter dem Wasserabscheider gekocht. Dazu wurde eine Lösung von 74,0 g (86 mmol) **6A** in 500 ml Benzol gegeben und 3 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach Abkühlen (Kristallisation der *p*-Toluolsulfonsäure) wurde das kalte Filtrat je 2mal mit ges. NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft: 65,0 g farbloses Öl. Das Öl wurde in wenig Petroläther gelöst und an der 4fachen Menge Silicagel chromatographiert. Eluierung mit 1,2 l Petroläther ergab 54,0 g (75,5%) reines **8A** als farbloses Öl.

C₅₉H₁₁₆ (825,58) Ber. C 85,85 H 14,16% Gef. C 85,65 H 14,26%

19,19-Diäthyl-14,24-ditridecylheptatriacontadien (8B). Aus 8,5 g *p*-Toluolsulfonsäure in 200 ml Benzol und 130,0 g (133 mmol) **6B** in 900 ml Benzol. Eluieren mit 2,1 l Petroläther gab 101,0 g (81%) reines **9B** als farbloses Öl.

C₆₇H₁₃₂ (804,74) Ber. C 85,81 H 14,19% Gef. C 85,75 H 13,93%

21,21-Diäthyl-16,26-dipentadecylhentetracontadien (8C). Aus 6,0 g *p*-Toluolsulfonsäure in 200 ml Benzol und 105,0 g (96,7 mmol) **6C** in 900 ml Benzol. Eluieren mit 2,5 l Petroläther ergab 86,7 g (85,4%) reines **8C** als farbloses Öl.

C₇₅H₁₄₈ (1050,01) Ber. C 85,79 H 14,21% Gef. C 85,63 H 14,04%

24,24-Diäthyl-19,29-dioctadecylheptatetracontadien (8D). Aus 4,0 g *p*-Toluolsulfonsäure in 250 ml Benzol und 105,0 g (85 mmol) **6D** in 900 ml Benzol. Eluieren mit 1,8 l Petroläther ergab 94,3 g (92,4%) reines **8D** als weisses Wachs vom Smp. 24–25°.

C₈₇H₁₇₂ (1218,33) Ber. C 85,77 H 14,23% Gef. C 85,88 H 14,15%

28,28-Diäthyl-23,33-didocosylpentacontadien (8E). Aus 5,7 g *p*-Toluolsulfonsäure in 200 ml Benzol und 130,0 g (88 mmol) **6E** in 1000 ml Benzol. Eluieren mit 1,8 l Petroläther ergab 110,0 g (87%) reines **8E** als weisses Wachs vom Smp. 48°.

C₁₀₃H₂₀₄ (1442,77) Ber. C 85,25 H 14,25% Gef. C 85,51 H 14,50%

Paraffine 9A–D und 10A–E. Die Vorschrift für Alkan **9A** gilt allgemein. **7,12-Dihexyloctadecan (9A)**. In einem Autoklaven wurden 3,0 g 5proz. Pt/C in 200 ml Cyclohexan vorhydriert. Dazu wurden 29,9 g (71,3 mmol) **7A** gegeben. Die H₂-Aufnahme war bei 10 atm H₂ und 20° nach 30 Min. beendet; es wurde jedoch noch 12 Std. weiterhydriert. Die Lösung wurde dann über 60 g Silicagel filtriert (2faches Gewicht von **7A**) und das Lösungsmittel abgedampft: 29,4 g (97,5%) **9A**. Nach 2maliger Umkristallisation aus Äthanol/Äther 1:1 bei –20° wurden 23,7 g (78,6%) **9A** als farblose Flüssigkeit vom Smp. 8,2–9,0° erhalten.

C₃₀H₆₂ (422,83) Ber. C 85,22 H 14,78% Gef. C 85,15 H 14,86%

11,16-Didecylhexacosan (9B). Aus 5,0 g Pt/C und 50,1 g (77,8 mmol) **7B** in 200 ml Cyclohexan bei 10 atm H₂ und 20°. Das chromatographierte Produkt (49,8 g; 98,5%) wurde 4mal aus Äthanol/Äther 1:1 umkristallisiert: 45,5 g (90,5%) **9B** als Kristalle vom Smp. 46,0–46,5°.

C₄₆H₉₄ (647,26) Ber. C 85,36 H 14,64% Gef. C 85,30 H 14,66%

15,20-Ditetradecyltetracontan (9C). Aus 6,0 g Pt/C und 63,5 g (73,1 mmol) **7C** in 200 ml Cyclohexan bei 10 atm H₂ und 30°. Das chromatographierte Produkt (62,2 g; 97,7%) wurde 4mal aus abs. Äther umkristallisiert: 53,3 g (83,6%) **9C** als Kristalle vom Smp. 65,0–66,5°.

C₆₂H₁₂₆ (871,69) Ber. C 85,43 H 14,57% Gef. C 85,44 H 14,59%

19,24-Dioctadecyldotetracontan (9D). Aus 5,0 g Pt/C und 66,1 g (60,4 mmol) **7D** in 200 ml Cyclohexan bei 10 atm. H₂ und 40°. Das chromatographierte Produkt (65,5 g; 99,1%) wurde 4mal aus Cyclohexan umkristallisiert: 59,2 g (89,6%) **9D** als Kristalle vom Smp. 72–78°.

C₇₈H₁₅₈ (1096,12) Ber. C 85,46 H 14,53% Gef. C 85,47 H 14,57%

17,17-Diäthyl-12,22-diundecyltritriacontan (**10A**). Aus 6,2 g Pt/C und 51,0 g **8A** in 200 ml Cyclohexan bei 6 atm H₂ und 40°. Das chromatographierte Produkt (400,0 g; 77,8%) wurde aus Propanol/Hexan/Äthanol 15:70:15 bei –40° umkristallisiert: 37,0 g (72,5%) **10A** als Kristalle vom Smp. 5,5–7°.

C₅₉H₁₂₀ (829,61) Ber. C 85,42 H 14,58% Gef. C 85,45 H 14,49%

19,19-Diäthyl-14,24-ditridecylheptatriacontan (**10B**). Aus 10,1 g Pt/C in 400 ml Cyclohexan und 95,0 g **8B** bei 6 atm H₂ und 40°. Das chromatographierte Produkt (83,5 g; 88,7%) wurde aus 1690 ml Propanol/Hexan/Äthanol 12:83:5 bei –30° umkristallisiert: 78,5 g (83%) **10B** als Kristalle vom Smp. 13,5–14,5°.

C₆₇H₁₃₆ (941,83) Ber. C 85,44 H 14,56% Gef. C 85,31 H 14,38%

21,21-Diäthyl-16,26-dipentadecylhentetracontan (**10C**). Aus 7,5 g Pt/C in 600 ml Cyclohexan und 80,0 g **8C** bei 6 atm H₂ und 40°. Das chromatographierte Produkt (75,0 g; 93,6%) wurde aus 1750 ml Propanol/Hexan/Äthanol 14:85:1 bei –10° umkristallisiert: 70,8 g (88%) **10C** als Kristalle vom Smp. 22,5–23,5°.

C₇₅H₁₅₂ (1054,04) Ber. C 85,46 H 14,54% Gef. C 85,17 H 14,33%

24,24-Diäthyl-19,29-dioctadecylheptatetracontan (**10D**). Aus 9,2 g Pt/C in 460 ml Cyclohexan und 113,6 g **8D** bei 10 atm H₂ und 40°. Das chromatographierte Produkt (110,8 g; 97,3%) wurde aus Propanol/Hexan/Äthanol bei 10° kristallisiert: 99,7 g (89,7%) **10D** als Kristalle vom Smp. 37,5–38,5°.

C₈₇H₁₇₆ (1222,37) Ber. C 85,48 H 14,52% Gef. C 85,40 H 14,50%

28,28-Diäthyl-23,33-didocosylpentapentacontan (**10E**). Aus 7,6 g Pt/C in 600 ml Cyclohexan und 105,0 g **8E** bei 6 atm H₂ und 40°. Das chromatographierte Produkt (92,0 g; 87,4%) wurde aus 3000 ml Propanol/Hexan/Äthanol 12:80:8 bei 10° kristallisiert: 87,0 g (82,4%) **10E** als Kristalle vom Smp. 47,5–48,5°.

C₁₀₃H₂₀₈ (1446,80) Ber. C 85,50 H 14,50% Gef. C 85,42 H 14,60%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. A. Huber & E. sz. Kováts, *Analyt. Chemistry* 45, 1155 (1973).
- [2] F. Riedo, D. Fritz, G. Tarján & E. sz. Kováts, *J. Chromatogr.* 126, 63 (1976).
- [3] H. A. Bruson & T. W. Riener, *J. Amer. chem. Soc.* 64, 2850 (1942).
- [4] W. Nagata & H. Itazaki, *Chemistry & Ind.* 1964, 1194.
- [5] W. Heitz, D. H. Wirth, R. Peters, G. Strobel & E. W. Fischer, *Makromol. Chem.* 162, 63 (1972).
- [6] D. P. Pope & H. H. Wills, *J. Polymer Sci. Pt. A-2* 14, 811 (1976).
- [7] M. Hoffmann, H. Krömer & R. Kuhn, «Polymeranalytik I», G. Thieme, Stuttgart 1977, S. 100.
- [8] D. Bryce-Smith & G. Cox, *J. chem. Soc.* 1958, 1050.