

Kunststoffadditive

3. Symposium über makromolekulare Stoffe

veranstaltet vom Schweizerischen Chemiker-Verband am 16. und 17. Oktober 1964 in Zürich

III. Reaktionsmechanismen – Modifizierung von Polymeren

Über die ionische Polymerisation von Acrolein¹

Von ROLF C. SCHULZ

Organisch-Chemisches Institut der Universität Mainz (BRD)

Einleitung

Die technisch wichtigsten und wissenschaftlich am ausführlichsten untersuchten Monomeren enthalten nur eine polymerisationsfähige Gruppe im Molekül, und zwar meist eine C–C-Doppelbindung. Beispiele sind: Äthylen, Propylen, Styrol, Vinylchlorid, Vinylacetat, Methacrylsäuremethylester usw. Durch die Wahl der Initiatoren und der Polymerisationsbedingungen können zwar die Molgewichte, Verzweigungen, Endgruppen und die Taktizität der hieraus erhaltenen Polymeren und damit deren physikalische Eigenschaften erheblich variiert werden, aber auf die Struktur der Grundbausteine und die chemische Natur der Makromoleküle haben die Katalysatoren normalerweise keinen Einfluß*.

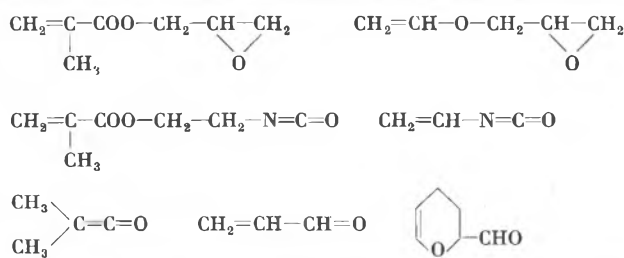
Bei Monomeren mit zwei konjugierten Doppelbindungen bestehen mehrere Möglichkeiten zur Anordnung der Grundbausteine im Makromolekül. Das bekannteste Beispiel hierfür ist Butadien. Tatsächlich gelingt es, durch Auswahl der Versuchsbedingungen die Wachstumsschritte so zu steuern, daß das Monomere entweder ausschließlich in 1,4- oder vorwiegend in 1,2-Stellung polymerisiert. Darüber hinaus kann man in diesem Fall auch

die sterische Anordnung der Grundbausteine (*cis*, *trans*, isotaktisch, syndiotaktisch) regulieren. Befinden sich die beiden Doppelbindungen in isolierter Stellung (wie z. B. im Acrylsäureanhydrid), so können unter Umständen durch intra-intermolekulare Wachstumsschritte zyklisierte Grundbausteine entstehen.

Eine größere Vielfalt von Möglichkeiten zum Aufbau von Makromolekülen ergibt sich aber, wenn man von Monomeren ausgeht, die im gleichen Molekül zwei verschiedene polymerisationsfähige Gruppen möglichst unterschiedlicher Reaktivität enthalten. Einige Beispiele für solche Verbindungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Im Gegensatz zu den obengenannten Monomeren sind bei diesen Verbindungen der Katalysator und die Polymerisationsbedingungen entscheidend für die chemische Struktur der entstehenden Polymeren. Je nach der Art des Initiators können aus ein und demselben Monomeren chemisch ganz verschiedene Polymerisate entstehen

Tabelle 1. Monomere mit zwei verschiedenen polymerisationsfähigen Gruppen



* Ausnahmsweise kann bei einigen Monomeren (z. B. Acrylamid², 3-Methylbuten-1³) mit bestimmten ionischen Katalysatoren während der Wachstumsreaktion eine Wasserstoffwanderung eintreten. Hierdurch entstehen Polymere mit andersartigen Grundbausteinen.

¹ Vorgetragen anlässlich des 3. Symposiums über makromolekulare Stoffe in Zürich am 17. Oktober 1964; 32. Mitteilung über Polymere aus Acrolein; 31. Mitt. *Makromol. Chem.* 76 (1964) 99.

² D. S. BRESLOW, G. E. HULSE und A. S. MATLACK, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 3760.

³ J. P. KENNEDY und A. W. LANGER jr., *Fortschr. Hochpolym.-Forsch.* 3 (1964) 523–38.

beeinflussen zwar das Molgewicht, nicht aber die chemische Struktur der Polymerisate. In jedem Fall entstehen Polymere mit seitenständigen Aldehydgruppen. Diese liegen zwar nicht in freier Form vor, sondern bilden entweder Aldehydhydrate oder reagieren mit zwei bis drei Nachbargruppen zu zyklischen Hemialdalen (Tetrahydropyranringe)^{23, 24}.

Radikalpolymerisate aus Acrolein sind bei Zimmertemperatur in allen organischen Lösungsmitteln unlöslich und zersetzen sich ohne zu schmelzen oberhalb 200°C.

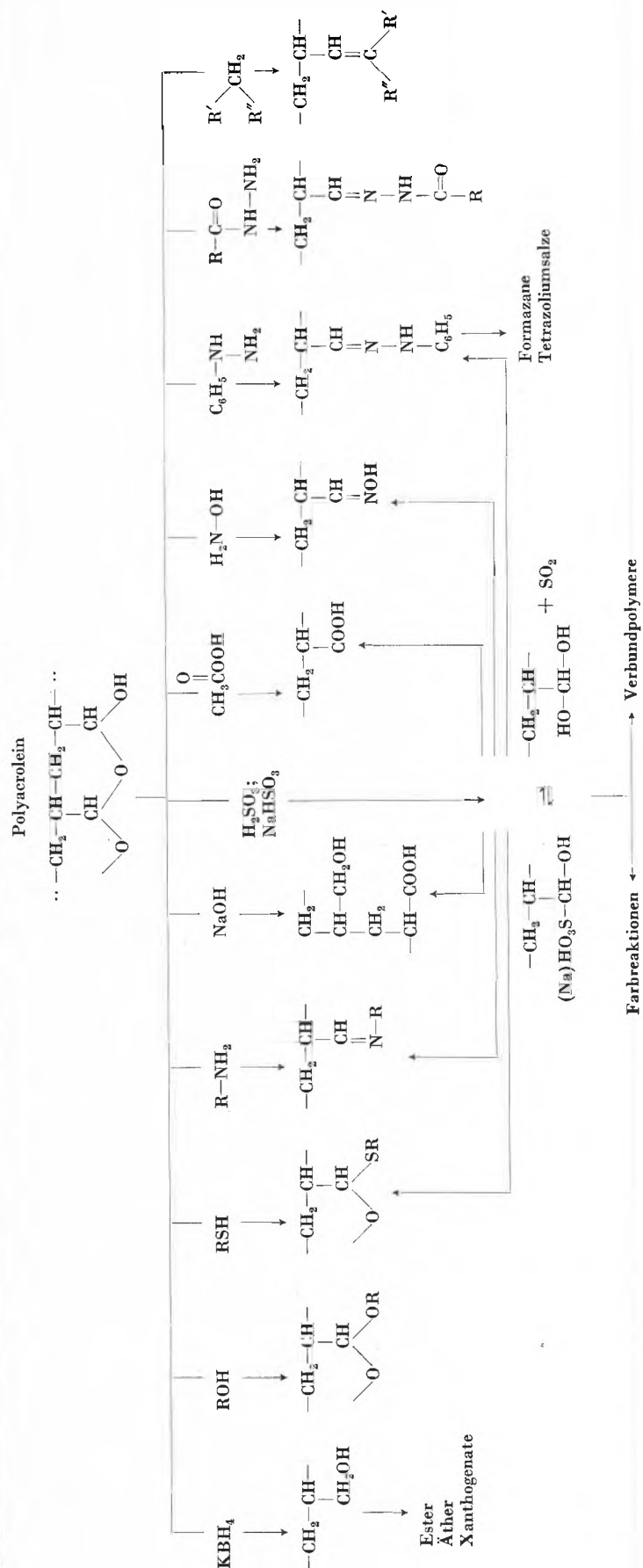
Die Aldehydgruppen dieser Polyacroleine sind zwar maskiert, aber trotzdem sehr reaktionsfähig. Über die mannigfaltigen chemischen Umsetzungen wurde schon mehrfach ausführlich berichtet²⁴. Einige Beispiele für polymere Derivate aus radikalisch hergestellten Polyacroleinen sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Kationische Polymerisation

Bekanntlich sind bei ionischen Polymerisationen strengste Anforderungen an die Reinheit der Monomeren und der Lösungsmittel zu stellen. Für die gebräuchlichen Lösungsmittel ebenso wie für viele Monomere sind heute gute Reinigungs- und Trocknungsmethoden bekannt. Acrolein enthält, gleichgültig nach welcher Methode es hergestellt wurde, außer Wasser eine ganze Reihe von Nebenprodukten. Die Reinigung und Trocknung ist wegen der großen Reaktionsfähigkeit und Polymerisationsneigung dieses Monomeren ziemlich schwierig. Für unsere Zwecke verwendeten wir ein Monomeres, das gemäß gaschromatographischer Analyse weniger als $10^{-2}\%$ Verunreinigungen enthält. Alle ionischen Polymerisationen wurden in Ampullen unter Reinstickstoff nach der Injektionstechnik ausgeführt.

Als kationische Initiatoren wurden außer den obengenannten noch Zinkchlorid, Antimontrichlorid, Antimonpentafluorid, Lithium- oder Magne-

Tabelle 4. Übersicht über Umsetzungen mit Polyacrolein, das durch Redox-Polymerisation gewonnen wurde



²³ R. C. SCHULZ und W. KERN, *Makromol. Chem.* 18/19 (1956) 4.

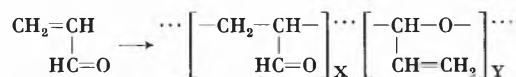
²⁴ R. C. SCHULZ, *Angew. Chem.* 76 (1964) 357, *Internat. Ed.* 3 (1964) 416.

siumperchlorat und Jod angewandt¹¹. Sie erwiesen sich aber als wenig oder gar nicht aktiv. Da Borfluoridätherat der bei weitem wirksamste Katalysator ist, wurden die meisten Versuche hiermit ausgeführt. Die Polymerisationstemperaturen variierten zwischen +18 und -60 °C. Es zeigte sich ein sehr großer Einfluß des Lösungsmittels auf die Polymerisationsgeschwindigkeit. Die höchsten Umsätze pro Zeiteinheit wurden in Nitrobenzol und Nitromethan erzielt. Außerdem wurden noch aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe sowie Chlorkohlenwasserstoffe eingesetzt. Für die Brauchbarkeit eines Lösungsmittels ist aber nicht allein die Dielektrizitätskonstante maßgebend, sondern auch die chemische Struktur; das gilt in besonderem Maße für die ionische Polymerisation von Acrolein wegen seiner stark polarisierten Carbonylgruppe.

Im Gegenwart kleiner Mengen Tetrahydrofuran oder Benzonitril ist keine kationische Polymerisation von Acrolein möglich.

Die mit Borfluoridätherat initiierten Polymerisationen verlaufen – im Gegensatz zu den radikal-induzierten – in homogener Phase. Es entstehen Polymere, die sich durch ihre Löslichkeit und ihre Schmelzbarkeit (Erweichungspunkte je nach Polymerisationsbedingungen 105 bis 120 °C) erheblich von den Radikalpolymerisaten unterscheiden.

Die IR-Spektren dieser Polymeren zeigen die Anwesenheit von Carbonyl- und Vinylgruppen an. Demnach kann die Struktur durch folgende Formel beschrieben werden:



Durch Umsetzung mit Phenylhydrazin erhält man polymere Phenylhydrazone, aus deren Stickstoffgehalt man den Gehalt an Carbonylgruppen berechnen kann. Er liegt zwischen 9 und 15 Mol-%. Die Doppelbindungen können durch quantitative Hydrierung bestimmt werden.

Rein formal sind also die ionischen Acrolein-Polymerisate als Kopolymere zu betrachten, denn die Makromoleküle sind aus zwei verschiedenen Grundbausteinen aufgebaut. Diese sind zwar isomer, aber trotzdem wird durch den unterschiedlichen Einbau des Monomeren die chemische Struktur des Polymeren weitgehend verändert, sowohl bezüglich der Seitengruppen (Aldehyd- und Vinylgruppen) als auch bezüglich der Hauptkette (C-C- und C-O-Bindungen).

Kopolymerisation

Acrolein läßt sich mit vielen Vinyl- und Acrylverbindungen in der üblichen Weise kopolymerisieren. Man kann in wäßrigem²⁵ oder organischem Medium²⁶ mit

²⁵ R. C. SCHULZ, H. CHERDRON und W. KERN, *Makromol. Chem.* 28 (1958) 197, 29 (1959) 190.

²⁶ R. C. SCHULZ, E. KAISER und W. KERN, *Makromol. Chem.* 58 (1962) 160, 76 (1964) 99.

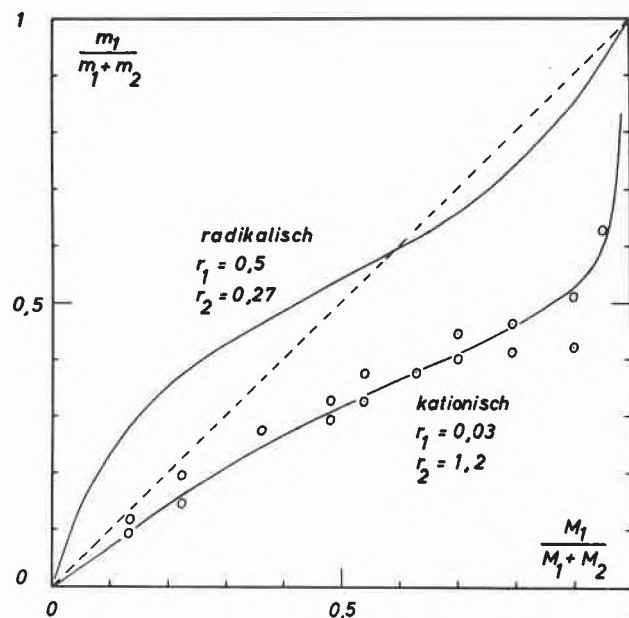


Abb.1. Kopolymerisationsdiagramm für die radikalische und die kationische Kopolymerisation von Styrol (1) mit Acrolein (2)

Redoxsystemen bzw. Azoisobuttersäurenitril arbeiten. Bei unseren Untersuchungen verwendeten wir als Komonomere: Acrylnitril, Methacrylnitril, Vinylacetat, Acrylamid, Styrol und Methacrolein. Die meisten Kopolymerisate sind ebenso unlöslich wie das radikalisch hergestellte Polyacrolein. Nur die Kopolymeren aus Acrolein und Methacrylnitril sowie aus Acrolein und Methacrolein sind in organischen Lösungsmitteln löslich.

Bezüglich der Kopolymerisationsparameter sowie der Q- und e-Werte verhält sich Acrolein in diesen Fällen wie eine Acrylverbindung. Durch spektroskopische Untersuchungen wurde sichergestellt, daß bei diesen radikalischen Kopolymerisationen Acrolein nur an der Doppelbindung polymerisiert. Ganz andere Verhältnisse ergeben sich bei der kationischen Kopolymerisation¹¹. Als Beispiel hierfür wurde insbesondere das Monomerenpaar Acrolein-Styrol mit Borfluoridätherat als Katalysator studiert. Der Styrolgehalt in den Kopolymerisaten wurde aus den Elementaranalysen sowie aus den UV-Spektren berechnet. Die Bruttozusammensetzung als Funktion der Ausgangsmischung ist in Abb.1 dargestellt. Zum Vergleich wurde die Kurve für die radikal-induzierte Kopolymerisation mit eingezeichnet*. Derartige Unterschiede zwischen radikalisch und ionisch initiierten Kopolymerisationen sind auch bei anderen Monomerenpaaren seit langem bekannt. Wie sich aber aus den IR-Spektren und den chemischen Carbonylgruppenbestimmungen ergibt, enthalten die kationischen Acrolein-Styrol-Kopolymerisate drei verschiedene Grundbausteine, nämlich Styrol, Acrolein als Grundbaustein I und als Grundbaustein III. Da nur zwei Monomere eingesetzt

* Da die radikalischen Acrolein-Styrol-Kopolymerisate unlöslich sind, ist die analytische Bestimmung der Zusammensetzung unsicher. Die angegebenen r_1 - und r_2 -Werte wurden daher aus den genau bekannten Q- und e-Werten berechnet.

Tabelle 5. Beispiele für die anionische Polymerisation von Acrolein

Lösungsmittel	Initiator	Mol-%*	Temperatur °C	Zeit Min.	Ausbeute %
Toluol	<i>n</i> -Butyl-Lithium	1	+20	600	91**
Äther	Natriummethylat	1	-30	240	46**
Acetonitril	Natriummethylat	1	-35	25	48
Tetrahydrofuran	Naphthalin-Natrium	1	-60	240	66
Tetrahydrofuran	Tributylphosphin	0,1	-60	30	62
Dimethylformamid	Triphenylphosphin	0,1	-40	45	24

* Bezogen auf Monomeres.

** Polymeres ist unlöslich.

wurden, kann man zwar rein formal die Parameter r_1 und r_2 für dieses Kopolymerisationssystem berechnen, muß sich aber bewußt sein, daß diese Zahlen nur rechnerische, aber keine kinetische Bedeutung haben. Die Berechnung von relativen Reaktivitäten oder von Q - und e -Werten aus diesen r -Werten ist nicht sinnvoll, da die chemischen Voraussetzungen für die Gültigkeit der üblichen Gleichungen nicht erfüllt sind.

Entsprechend dem andersartigen chemischen Aufbau unterscheiden sich die kationischen von den radikalischen Acrolein-Styrol-Kopolymerisaten sehr weitgehend, unabhängig von der Bruttozusammensetzung. Die kationischen Kopolymerisate sind z.B. in organischen Lösungsmitteln löslich.

Anionische Polymerisation

Außer den oben unter c) genannten Initiatoren wurden noch sehr viele andere Verbindungen auf ihre katalytische Wirksamkeit bei der Polymerisation von Acrolein untersucht. Die Versuchstechnik war ganz ähnlich wie bei der kationischen Polymerisation. Auch hier wurden außer den Katalysatoren die Lösungsmittel und die Temperaturen variiert, um den Einfluß dieser Parameter auf die Struktur der Polymerisate zu studieren. Einige Beispiele für typische Polymerisationsbedingungen sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Um eventuelle Zusammenhänge zwischen der Struktur der Katalysatoren und ihrer Wirksamkeit zu erkennen, wurden bei Aminen und Phosphinen die Substituenten variiert²⁷. Während Ammoniak, Triäthylamin und Piperidin brauchbare Katalysatoren sind, ist Tribenzylamin, Triphenylamin, ebenso wie Triphenylarsin, unwirksam. Für die Phosphine ergibt sich, nach fallender Wirksamkeit geordnet, folgende Reihe: Tripropyl- > Tributyl- > Diphenylmethyl- > Triphenylphosphin. Es zeigt sich hierbei, daß für die katalytische Aktivität der Phosphine offensichtlich nicht allein das Dipolmoment (als Ausdruck der Polarität) maßgebend ist, sondern auch die Raumerfüllung eine wesentliche Rolle spielt. Die Phosphinoxyde sind ebenso wie die Aminoxyde vollkommen unwirksam; das dürfte jedoch mit der andersartigen Elektronenstruktur dieser Verbindungen zusammenhängen.

Bei den durch Phosphine ausgelösten Polymerisationen ergibt sich die Frage nach dem Startschritt. Es ist bekannt, daß Phosphine sich sowohl an C-C-Doppelbindungen als auch an Carbonylgruppen addieren; Angaben über die Reaktion mit α,β -ungesättigten Aldehyden liegen aber nicht vor. Entsprechend der Elektronenverteilung im Acrolein ist bei der Umsetzung mit z.B. Triphenylphosphin mit folgenden Reaktionen zu rechnen:

Tabelle 6

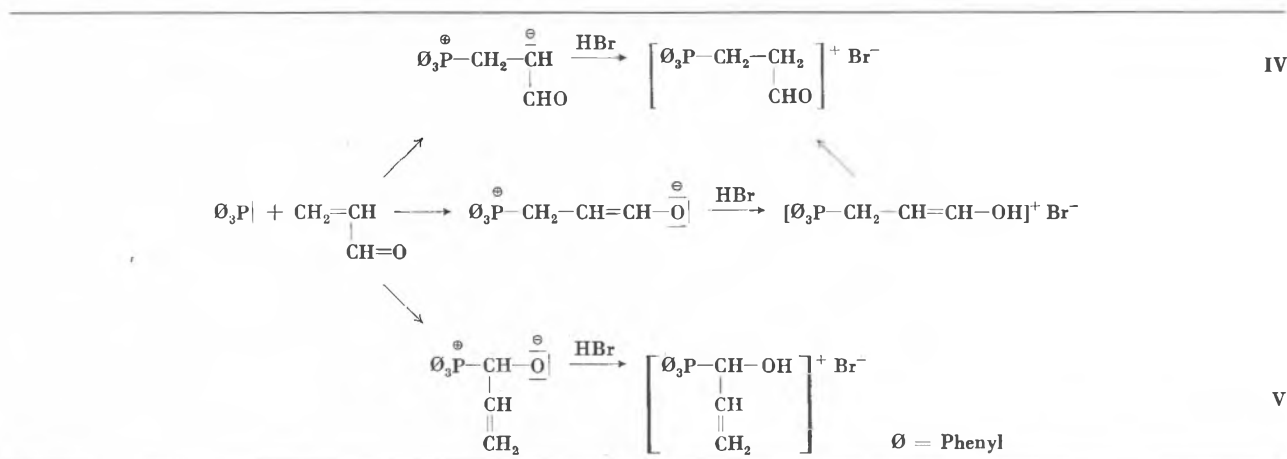
²⁷ G. WEGNER, unveröffentlichte Versuche, Mainz 1964.

Tabelle 7. Eigenschaften von Polyacroleinen

Polymerisationsauslösung radikalisch	anionisch
unlöslich in organischen Lösungsmitteln	löslich in vielen organischen Lösungsmitteln
löslich in H ₂ SO ₃	unlöslich in H ₂ SO ₃
unschmelzbar	Schmelzbereiche zwischen 90° und 140°C
nicht autoxydierbar	autoxydierbar
Aldehydgruppengehalt 80 bis 90 % (durch Phenylhydrazonbildung)	~ 5 %
Doppelbindungsgehalt ~ 4 % (durch Hydrierung)	70–80 %

Die primär entstehenden Phosphoniumbetaine können durch Zugabe von Bromwasserstoff in die Phosphoniumbromide überführt werden. Bei Addition des Phosphins an die Vinylgruppe entsteht dasselbe Endprodukt (IV) wie bei der Addition in 1,4-Stellung. Beim nucleophilen Angriff des Phosphins am C-Atom der Carbonylgruppe erhielte man das ungesättigte Phosphoniumbromid V. Tatsächlich entsteht beim Einleiten von Bromwasserstoff in eine auf 0°C gekühlte Mischung äquimolarer Mengen Acrolein und Triphenylphosphin eine Substanz, deren Analyse- und IR-Spektrum eindeutig auf V schließen läßt. Demnach besteht der Startschritt bei der durch Phosphine initiierten Acroleinpolymerisation in einer Addition an der Carbonylgruppe²⁷.

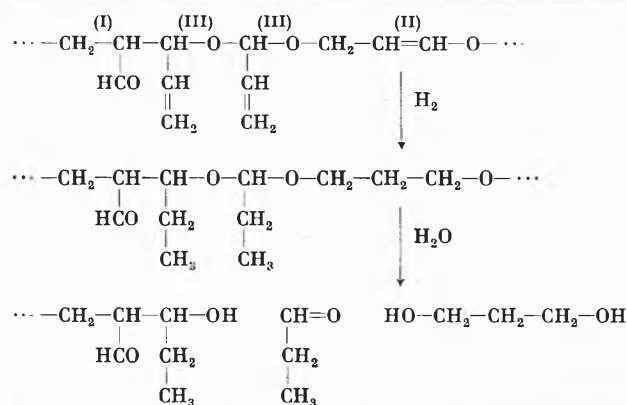
Hiermit sind aber über die anschließenden Wachstumsschritte noch keine Aussagen möglich. Diese ergeben sich erst aus einer Strukturaufklärung der Polymeren. Die Eigenschaften der anionischen Polymerisate, wie z.B. Löslichkeit und Erweichungspunkt, hängen innerhalb gewisser Grenzen von den Herstellungsbedingungen ab. Insgesamt sind sie den kationischen sehr ähnlich, unterscheiden sich aber weitgehend von den radikalischen Polymerisaten. Folgende Gegenüberstellung (Tabelle 7) soll das veranschaulichen.

Die IR-Spektren der anionischen Polymerisate sind denen der kationischen ebenfalls sehr ähnlich. Die durch Hydrierung bestimmbaren Gehalte an Doppelbindungen sind aber im allgemeinen viel höher und können über 80 Mol-% betragen.

Es war nun die Frage zu klären, ob in diesen Polymeren außer den Grundbausteinen I und III auch nachweisbare Mengen II enthalten sind. Zu diesem Zweck wurden die Polyacroleine nach der katalytischen Hydrierung einer sauren Hydrolyse unterworfen¹².

Aus dem Grundbaustein II müßte hierbei Propandiol-1,3 entstehen, aus dem Grundbaustein III aber Propionaldehyd. Tatsächlich wurde im Hydrolysat nur Propionaldehyd gefunden. Die Menge entsprach aller-

Tabelle 8



dings nicht derjenigen, die man aus der Wasserstoffaufnahme berechnen kann. Das ist verständlich, wenn man berücksichtigt, daß diejenigen Grundbausteine III, die einem Grundbaustein I benachbart sind, sich zwar hydrieren lassen, aber nicht hydrolytisch abspaltbar sind.

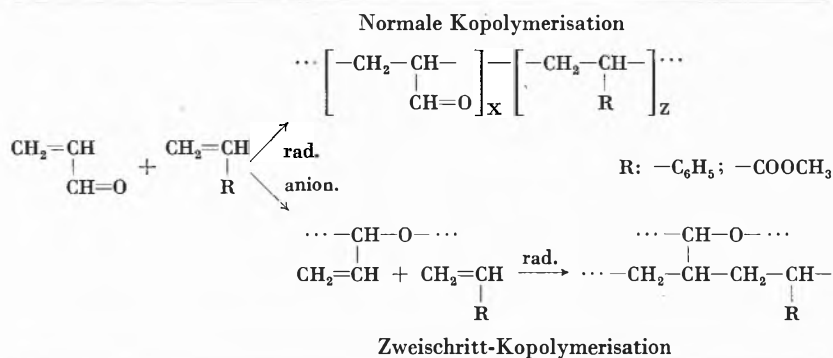
Das Verhältnis von Carbonyl- zu Vinylgruppen läßt sich durch die Wahl der Katalysatoren und der Polymerisationstemperatur beeinflussen; dementsprechend ändern sich auch die physikalischen Eigenschaften mit den Herstellungsbedingungen.

Zweischritt-Kopolymerisation

Die seitenständigen Vinylgruppen der anionisch hergestellten Polyacroleine sind noch polymerisationsfähig. Man kann diese ungesättigten Polymeren in einer Vinylverbindung, wie z.B. Styrol, lösen und nach Zusatz von Peroxyden oder Azoverbindungen Pfropfkopolymere oder räumliche Netzkopolymere erhalten.

Hieraus ergibt sich eine neue Methode zur Herstellung von Kopolymeren, die wir als «Zweischritt-Kopolymerisation» bezeichnet haben²⁸. Das Prinzip dieses Verfahrens ist in Tabelle 9 gezeigt. Eine normale Kopolymerisation besteht darin, daß einem Gemisch aus verschiedenen Monomeren nur ein Katalysator zugesetzt wird;

Tabelle 9



²⁸ R. C. SCHULZ und W. PASSMANN, *Makromol. Chem.* 72 (1964) 198.

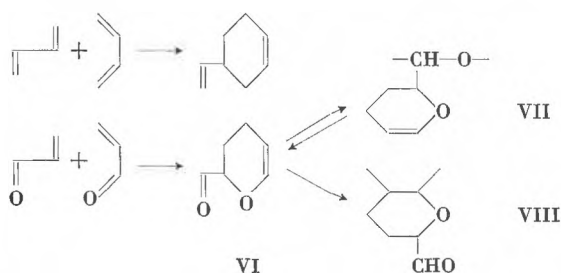
dieser bewirkt, daß sich alle anwesenden Monomeren gleichzeitig an der Wachstumsreaktion beteiligen, und zwar nach Maßgabe der jeweiligen Reaktivitäten. Bei der Zweischnitt-Kopolymerisation wird dem Gemisch aus z.B. Acrolein und Styrol zunächst ein Katalysator zugefügt, der nur Acrolein polymerisiert. Hierfür geeignet sind Alkalialkoholate. Es entsteht ein Polyacrolein, das eine gewisse Menge Vinylgruppen enthält, aber keine Styrolgrundbausteine. Das Styrol ist bei diesem ersten Reaktionsschritt nur Lösungsmittel für das ungesättigte Polyacrolein. Nachdem die anionische Polymerisation durch Zugabe einer Säure abgestoppt wurde, fügt man einen Radikal-Donator zu; dabei tritt Kopolymerisation zwischen den Vinylgruppen des Polyacroleins und dem Styrol ein. Es entstehen harte, klare Formkörper.

Die Zweischnitt-Kopolymerisation unterscheidet sich von der Härtung ungesättigter Polyester dadurch, daß 1. beide Reaktionsschritte Polymerisationsreaktionen sind (nämlich eine anionische und eine radikalische) und 2. das zur Härtung erforderliche Monomere (im genannten Beispiel Styrol) im Reaktionsgemisch von Anfang an enthalten ist.

Das geschilderte Verfahren ist auch auf andere Monomerenpaare übertragbar²⁹. Das eine Monomere muß aber zwei verschiedene polymerisationsfähige Gruppen unterschiedlicher Reaktivität enthalten.

Formyldihydropyran

Eine weitere Möglichkeit, um aus Acrolein Polymere herzustellen, ergibt sich aus dessen Fähigkeit zur Bildung von Dien-Addukten. ALDER und RÜDEN³⁰ fanden, daß sich zwei Moleküle Acrolein zu 2-Formyldihydropyran (VI) dimerisieren.



Dabei fungiert ein Molekül als Dien, ein anderes als Philodien. Diese Reaktion steht in vollkommener Analogie zur Bildung von 1-Vinylcyclohexen-(3) aus zwei Molekülen Butadien. Die eingangs angedeutete Betrachtung des Acroleins als 1,3-Dien erscheint hiernach durchaus gerechtfertigt. In der Literatur sind zahlreiche weitere Diensynthesen mit Acrolein beschrieben⁸.

Formyldihydropyran enthält wiederum eine polymerisierbare C-C-Doppelbindung und eine Aldehydgruppe.

Es ist schon lange bekannt, daß diese Verbindung bei der Aufbewahrung in ein festes, klebriges Harz übergeht. Aus den IR-Spektren ergibt sich eindeutig, daß es sich hierbei fast ausschließlich um eine Polymerisation an der Carbonylbindung handelt (VII)^{31,32}. Dementsprechend ist dieses Polymere auch thermolabil und spaltet beim Erwärmen annähernd quantitativ in Formyldihydropyran zurück.

Wie OHSE und CHERDRON³³ fanden, erhält man mit Diäthylaluminiumchlorid als Katalysator sehr hochmolekulare Polymere, die nur einen geringen Gehalt an Carbonylgruppen besitzen. Demnach liegt auch hier eine Aldehydpolymerisation vor. Da diese Polymerisate aber thermisch stabil sind, muß man annehmen, daß keine freien OH-Endgruppen vorliegen. Möglicherweise enthalten die Makromoleküle auch einige Grundbausteine, die durch Vinylpolymerisation entstanden sind.

Unter der Einwirkung starker kationischer Initiatoren polymerisiert Formyldihydropyran wie ein Vinyläther (VIII)³². Die seitenständigen Aldehydgruppen können ähnlich wie beim Polyacrolein chemisch abgewandelt werden. Da sie aber nicht maskiert sind, neigen sie zu unerwünschten Nebenreaktionen, die leicht zur Vernetzung führen. Um diese Störungen zu vermeiden, haben wir uns daher zunächst dem unsubstituierten Dihydropyran zugewandt³⁴.

Die vorstehenden Ausführungen sollten zeigen, daß es möglich ist, aus Acrolein je nach Wahl der Katalysatoren und Versuchsbedingungen chemisch und physikalisch ganz verschiedene Polymere zu erhalten. Diese können sogar nachträglich noch in verschiedener Weise abgewandelt werden, da sie sehr reaktionsfähige Gruppen (Vinyl- oder Aldehydgruppen) enthalten. Die geschilderten Mannigfaltigkeiten beruhen darauf, daß das monomere Acrolein im Gegensatz zu den meisten anderen Monomeren zwei verschiedene polymerisationsfähige Gruppen enthält, zudem noch in besonders günstiger Lage zueinander.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß Acrolein auch zu Polykondensations- und Polyadditionsreaktionen eingesetzt werden kann^{35,36}.

Danksagung

Die vorgetragenen Untersuchungen wurden gemeinsam mit Herrn Prof. Dr. W. KERN, Direktor des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Mainz, geleitet. Unseren Mitarbeitern möchten wir auch an dieser Stelle herzlich danken. Unser Dank gilt ebenso der Firma Degussa, Frankfurt am Main, für großzügige finanzielle Förderung.

²⁹ R. C. SCHULZ und R. STENNER, *Makromol. Chem.* 72 (1964) 202.

³⁰ K. ALDER und E. RÜDEN, *Chem. Ber.* 74 (1941) 920.

³¹ Unveröffentlichte Versuche gemeinsam mit K. MEYERSEN, Mainz 1961.

³² S. POTNIS, K. SHOHARA, R. C. SCHULZ und W. KERN, *Makromol. Chem.* 63 (1963) 78.

³³ H. OHSE, H. CHERDRON und F. KORTE, *Makromol. Chem.* 76 (1964) 147.

³⁴ K. KAMIO, unveröffentlichte Versuche, Mainz 1963.

³⁵ H. SCHULZ und H. WAGNER, *Angew. Chem.* 62 (1950) 105.

³⁶ F. BROWN et al., *J. Chem. Eng. Data* 4 (1959) 182.