

DIE ROLLE DER AMIDIN-ENDGRUPPEN IM BILDUNGSMECHANISMUS DES POLYCAPROLACTAMS, I

Von

Z. CSÚRÖS,* GY. BERTALAN,* J. NAGY* and J. KÖRÖSI**

Lehrstuhl für Organisch-Chemische Technologie, Technische Universität, Budapest

(Eingegangen am 23. Juni 1969)

In letzter Zeit sind mehrere Arbeiten über den Nachweis der Amidin-
gruppen und über ihren mutmaßlichen Bildungsmechanismus in der Herstel-
lung des Polycaprolactams erschienen [1—4]. Nachdem SCHLACK bzw. CSÚRÖS
und Mitarb. [2, 4] die Entstehung amidinartiger Verbindungen bei der Bildung
des Polycaprolactams unabhängig von einander eindeutig nachgewiesen hatten,
blieb noch die Frage offen, welche Rolle jene Verbindungen in der Bildung des
Polycaprolactams innehaben, die entständige Amidin-Gruppen enthalten.

Um die Probleme umreißen zu können, müssen jene wichtigsten Ergeb-
nisse herangezogen werden, die auf dem Gebiete der Bildung von Polycaprolac-
tam nach kationischem Mechanismus grundlegend akzeptiert worden sind.

Bei der Bildung des Polycaprolactams nach kationischem Mechanismus
unterscheidet man in Abhängigkeit von den Initiatoren drei Gruppen [3, 5, 6, 7]:

- a₁) Hydrolytisch initiierte Polymerisation
- a₂) Mit den Salzen acylierbarer Aminoverbindungen initiierte Polyme-
risation
- a₃) Mit starken Protonsäuren initiierte Polymerisation.

Nach ROTHE [7] weichen die Mechanismen der Polymerbildung in den
drei Gruppen nur in der Auslösung der Reaktion voneinander ab, der Ketten-
wachstumsmechanismus — die an den $-\overset{\oplus}{\text{N}}\text{H}_3$ Endgruppen sich abspielende
reversible Lactam-Addition — ist einheitlich [8—19].

a₁) Die Polycaprolactambildung nach dem hydrolytischen Mechanismus
kann aufgrund der Arbeiten von WILOTH [13—15] und holländischer Forscher
[8—12] in ihren wesentlichsten Zügen als geklärt betrachtet werden. Die Rolle
des Wassers liegt hier in erster Linie darin, daß es im Zuge der Reaktion zur
Entstehung der die Polymerbildung auslösenden $-\overset{\oplus}{\text{N}}\text{H}_3$ Gruppen führt. Die
wichtigste Reaktion — nämlich die an den $-\overset{\oplus}{\text{N}}\text{H}_3$ Endgruppen ablaufende
reversible Lactam-Addition — verbraucht um eine Größenordnung mehr

* Institut für Organisch-Chemische Technologie der Technischen Universität, Buda-
pest XI., Műgyetem.

** Vereinigte Heil- und Nahrungsmittelwerke, Budapest X., Keresztúri út 30/38.

Lactam, als die Polykondensation [8, 9]. Bei diesem Mechanismus verlaufen die Lactam-Hydrolyse, Polykondensation und Polyaddition als nicht katalysierte und als katalysierte Reaktionen, die Geschwindigkeitskonstanten der letzteren sind um mehrere Größenordnungen größer. Die Lactam-Hydrolyse und -Poladdition und möglicherweise auch die Polykondensation wird durch Carboxyl-Endgruppen katalysiert.

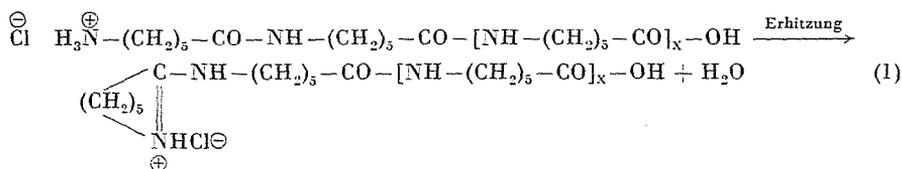
a₂) In diesem Falle werden die zur Addition notwendigen —NH_3^{\oplus} Endgruppen dem System als Initiatoren zugeführt [5, 6, 20].

a₃) Für diesen Mechanismus haben ROTHE und Mitarb. eine Theorie der Entstehung der zur Addition notwendigen endständigen —NH_3^{\oplus} Gruppen ausgearbeitet [7, 21].

In letzter Zeit wurde in die Untersuchung des Bildungsmechanismus des Polycaprolactams mit dem Problem der Rolle der Amidin-Endgruppen ein wesentliches neues Element eingeführt. Zwar hatte SCHLACK [22] die semicyclischen Amidin-Verbindungen bereits zur Zeit der Entdeckung des Polycaprolactams untersucht, war von ihrer eventuellen Rolle in der Bildung des Polycaprolactams lange Zeit hindurch nicht die Rede. Die Untersuchungen zum Nachweis der Amidin-Gruppen und zur Klärung ihrer Rolle nahmen im Jahre 1963 ihren Anfang. Das Vorhandensein semicyclischer Amidin-Endgruppen im Zuge der Bildung von Polycaprolactam mit kationischem Mechanismus haben SCHLACK bzw. CSÜRÖS und Mitarb. voneinander unabhängig und mit ganz verschiedenen Methoden nachgewiesen [1, 3, 4].

SCHLACK führte den Nachweis durch Abspaltung mit Hydroxylamin von den Polymerketten und nachfolgender chromatographischer Identifizierung des gebildeten Caprolactam-oxims [1, 3] während CSÜRÖS und Mitarb. [4] stöchiometrische Gemische von Butylaminhydrochlorid und Caprolactam dünn-schichtchromatographisch untersuchten. An dieser Stelle sei bemerkt, daß KÖRÖSI [2] die Amidinverbindung bei der Untersuchung der Reaktion von Caprolactam mit ϵ -Aminocaprönsäure nicht direkt, sondern in Form der ninhydrin-positiven Aminocaprönsäure nachgewiesen hatte, die sich bei der Entwicklung mit Ninhydrin aus der Amidinverbindung sekundär, in geringer Menge bildet.

SCHLACK konzentrierte sein Interesse bei der Untersuchung der Rolle der semicyclischen Amidinverbindungen in erster Reihe auf die Frage, auf welche Weise sich bei der Einrollung der —NH_3^{\oplus} Endgruppe der Polymerketten nach Reaktionsgleichung (1) Amidin-Endgruppen bilden.



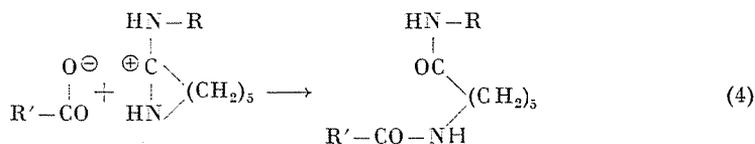
Csűrös und Mitarb. [4] fanden mit Hilfe kinetischer Messungen, daß die kinetische Kurve der Polymerbildung unabhängig davon, ob als Initiator ein acylierbares Aminsalz oder ein Amidinsalz + Wasser System mit »ebenso großem Wassergehalt« (siehe Reaktion (3)) verwendet wird, gleichartig verläuft. Nach der Reaktion (3) liefert 1 Mol N-[1-Aza-cyclohepten-(1)-yl-(2)]-butylamin. HCl + 1 Mol H₂O nach a) und nach b) insgesamt 1 Äquivalente[⊕] NH₃ Endgruppen. Hieraus gelangten die erwähnten Autoren zu dem Schluß, daß die mit b) bezeichnete Stufe der Reaktion (3), genauer gesagt der Vorgang nach dem unteren Pfeil bei a) bzw. nach dem oberen Pfeil bei b) d. h. die Hydrolyse des Amidins nicht der geschwindigkeitsbestimmende Prozeß sein kann. Ähnlich wie frühere Arbeiten [25], hatten ROTHE und Mitarb. [24] bei der Untersuchung von ω-Aminoacyl-lactamen die Bildung von cyclischen Amidinen nachgewiesen. Von den eine N-terminale Amidin-Gruppe enthaltenden Verbindungen stellten sie fest, daß diese zur Initiierung der Polycaprolactambildung nicht geeignet sind [26].

Aufgrund der bisherigen Literaturangaben kann festgestellt werden, daß die Amidin-Endgruppen in zwei Richtungen weiter reagieren können:

1) In Gegenwart von Wasser hydrolysieren sie zu den die —NH₃[⊕] Gruppe enthaltenden Verbindungen [2, 4].

2) In Gegenwart von Carboxylgruppen »disproportionieren« sie, wobei in der Reaktion der Carboxyl- und Amidin-Endgruppe eine Säureamid-Bindung zustande kommt [3, 27].

Obzwar beide Reaktionen eindeutig bewiesen wurden, ist es heute noch nicht geklärt, welche Rolle die Amidin-Gruppen enthaltenden Verbindungen im Mechanismus und in der Kinetik der Bildung von Polycaprolactam spielen. Wenig beachtet wurde besonders jene wichtige Feststellung WICHTERLES und Mitarb. [27], wonach die Reaktion der Carboxyl- und Amidin-Gruppen größenordnungsmäßig mit der gleichen Geschwindigkeit abläuft, wie die mit Natrium-monoäthyl-carbonat katalysierte anionische Polymerisation des Caprolactams:



Aus den erwähnten Ergebnissen folgt eindeutig, daß es weiterer Untersuchung zur Klärung der Rolle des Amidins bei der Polymerbildung unter Anwendung der zur Gruppe a₂) und a₃) gehörenden Initiatoren bedarf, besonders aber bei den zur Gruppe a₁) gehörenden Initiatoren, d. h. bei der Bildung von Caprolactam nach dem hydrolytischen Mechanismus. In diesem Falle

kann sich nämlich nicht nur die durch KÖRÖSI untersuchte Amidin-Hydrolyse abspielen, sondern auch die zwischen den Amidin- und Carboxyl-Endgruppen mit großer Geschwindigkeit ablaufende Reaktion nach Gleichung (4).

Wahl der Untersuchungsmethode und Reaktionsbedingungen zur Untersuchung der Rolle der Amidin-Endgruppen

Früher hat die Methode der kinetischen Messungen im Studium der Polycaprolactam-Bildung eine entscheidende Rolle gespielt. Man bestimmte mit diesen Untersuchungen in den meisten Fällen die Brutto-Polymerisationsgeschwindigkeit bzw. die Konzentration der verschiedenen Endgruppen als Funktion der Polymerisationszeit und verwendete die so erhaltenen Ergebnisse zur Klärung der Fragen der Kinetik und des Mechanismus [8—19].

Zwar hat sich mit der Polycaprolactam-Bildung nach dem hydrolytischen Mechanismus bisher eine große Zahl von Publikationen beschäftigt, findet man unter diesen doch kaum eine solche, die über eine direkte Verfolgung der Polymerbildung im Bereich der von einander noch gut trennbaren Oligomere mit Hilfe des Nachweises der einzelnen Glieder der homologen Reihe der Oligomere berichtet (für lineare Oligomere siehe [32]). Bisher ist noch keine einzige solche Arbeit veröffentlicht worden, die die Reaktion der ϵ -Aminocapronsäure und des Caprolactams mit den Methoden der Oligomer-Chemie (Anwendung annähernd molarer Gemische des Initiators und Monomers) systematisch untersucht hätte. In unseren vorliegend beschriebenen Untersuchungen haben wir die in letzter Zeit erfolgreich angewandte Methode der Oligomer-Chemie [4, 7, 29, 30, 33, 34] zur Klärung der Rolle der Amidin-Endgruppen in der Bildung des Polycaprolactams verwendet. Wir haben die Rolle der Amidin-Endgruppen in erster Linie im Zusammenhange mit dem Kettenwachstum und Kettenabbruch untersucht.

Da die Kettenwachstumsreaktion — die sich an den —NH_3^{\oplus} Endgruppen abspielende reversible Lactam-Addition — in der Polymerbildung in bezug auf ihren Mechanismus in der Reaktion (5) sich bei jedem Wert von »n« auf die gleiche Weise abspielen muß, schien es vom Gesichtspunkte der Methodik vorteilhaft zu sein, den am einfachsten zu handhabenden Reaktionsbereich, nämlich die Anfangsphase der Polymerbildung, zu untersuchen. Entscheidend war bei diesen Untersuchungen die entsprechende Wahl der Reaktionsbedingungen und -Parameter, um beim Übergang des Polymerisationsgrades ($n \rightarrow n + 1$) nach Möglichkeit die Bildung aller Reaktionsprodukte verfolgen zu können. Die Wahl dieser Kriterien ist umso mehr wichtig, als die Oligomer-Versuche in einem vom Gleichgewicht fern liegenden Bereich durchgeführt wurden. Aus thermodynamischen Gründen dominieren hier deshalb aus der Reihe aller möglichen elementaren Reaktionstypen, in erster Linie jene Reak-

tionen, die das System dem Gleichgewicht zuführen, das sind also die Kettenwachstumsreaktionen.



Um weitere unerwünschte Kettenwachstumsreaktionen auszuschalten und alle Produkte des Überganges $n \rightarrow n + 1$ (siehe Gleichung (5)) in den Vordergrund zu bringen, wählten wir für die Oligomer-Versuche die folgenden Bedingungen und Parameter:

1) Wir hielten das Verhältnis der ϵ -Aminocaprönsäure und des Caprolactams sowie des Am_1 und des Wassers bei einem von der Polymerisation abweichenden molaren Wert (von 1 : 1 bis 1 : 4). Zur Vermeidung der Homokondensation der ϵ -Aminocaprönsäure wurde das Caprolactam in 1- bis 4-fachem Überschuß angewandt.

2) Die Reaktionstemperatur wurde bei einem entsprechend niedrigen Wert gehalten. Dieses Kriterium kann auch irreführende Ergebnisse zur Folge haben. Die Temperaturkoeffizienten der verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeiten können nämlich sehr verschieden sein und demzufolge kann sich die Rolle der einzelnen Reaktionen bei einem vieltieferen Temperaturwert als die Temperatur der Polymerbildung grundlegend verschieden gestalten.

3) Die Reaktionsdauer wurde so gewählt, daß alle gebildeten Reaktionsprodukte gut untersucht werden konnten.

4) Zur Ausschaltung der unerwünschten Nebenreaktionen des Wassers wurden die zu den Oligomer-Versuchen verwendeten Komponenten sorgfältig getrocknet. Hierzu möchten wir bemerken, daß es nach den Ergebnissen unserer eigenen Untersuchungen nicht notwendig ist, während der Reaktion Stickstoff durch das Reaktionsgemisch zu leiten, die Reaktionsprodukte sind die gleichen, die auch in den Versuchen in geschlossenen Ampullen erhalten wurden. Der eingeleitete Stickstoff kann, bei zu intensivem Gasstrom das Reaktionsgemisch auch abkühlen.

Untersuchungsmethode

Als am besten geeignet für die Verfolgung der Reaktionsabläufe in den Oligomer-Versuchen erwies sich die Dünnschichtchromatographie.

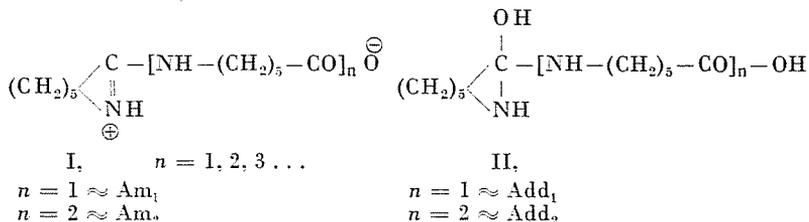
Als Adsorbens wurde Kieselgel G (Merck) angewandt. Abweichend von der üblichen Methode (ohne Wärmebehandlung bei höherer Temperatur) ließen wir die Platten (ähnlich wie bei der Untersuchung der Aminosäuren bzw. Peptide: [31]) einen Tag lang an der Luft trocknen und führten die Wärmebehandlung kürzere Zeit und bei niedrigerer Temperatur durch, als üblich; dann wurden die Platten in einer Atmosphäre mit bestimmtem Feuchtigkeitsgehalt (über Silikagel) gelagert.

Wahl des Fließmittels

Besonders wichtig war, ein solches Fließmittel zu finden, mit dessen Hilfe eine gute Trennung aller in der untersuchten Reaktion gebildeten Verbindungstypen und innerhalb dieser der einzelnen Glieder der homologen Reihen erreicht werden konnte. Die besten Ergebnisse erhielten wir mit einem Gemisch aus Chloroform, Methanol und konz. NH_4OH (64:36:12), mit dem sich die in den Oligomer-Reaktionen gebildeten Produkte auf folgende Weise trennen lassen.

1) In der Nähe der Front finden sich die cyclischen Oligomere und das nicht umgesetzte Caprolactam. Die homologe Reihe der cyclischen Oligomere wird durch dieses Fließmittel nicht getrennt. Zu ihrer Trennung wurde deshalb ein anderes Gemisch verwendet.

2) Ungefähr in der Mitte zwischen Start und Front findet man die Verbindungen mit cyclischen terminalen Gruppen. Es sind dies die Verbindungen mit Amidin-Endgruppe nach Formel I, bzw. die an einem Ende der Kette einen Ring enthaltenden Additionsverbindungen nach Formel II, die sich als primäre Additionsprodukte (semicyclische Verbindungen) aus Caprolactam und ϵ -Aminocaprinsäure bzw. deren linearen Oligomeren bilden:



3. Im unteren Drittel zwischen Front und Start findet man die ϵ -Aminocaprinsäure und ihre linearen Oligomere.

Aus der obigen Verteilung geht hervor, daß man mit dem angewandten Fließmittel eine solche Trennung erreichen kann, die bei einem einzigen Oligomer-Versuch einen guten Einblick in alle Einzelheiten der Kettenwachstumsreaktion vermittelt.

Wahl des Entwicklers

Im Reaktionsgemisch kommen Ninhydrin-positive (ϵ -Aminocaprinsäure und ihre linearen Oligomeren) und Dragendorff-positive Komponenten vor (Amidin, bzw. mit II bezeichnete semicyclische Additionsverbindungen sowie die linearen und cyclischen Oligomeren). Dementsprechend haben wir in den meisten Fällen beide Entwicklungsmittel verwendet, besonders dann, wenn die gebildeten Komponenten gleichzeitig Ninhydrin- und Dragendorff-positive waren (z. B. die linearen Oligomeren der ϵ -Aminocaprinsäure).

Wahl der Modellverbindungen

Bei der Wahl der Modellverbindungen waren wir bestrebt, mit solchen zu arbeiten, mit denen die bereits erwähnte, in zwei Richtungen laufende Reaktion der terminalen Amidingruppen untersucht werden konnte. Auch trachteten wir, solche Reaktionsbedingungen zu sichern, die den Bedingungen der Polycaprolactam-Bildung entsprachen, um dadurch die Rolle der terminalen Amidingruppen in der Polycaprolactam-Bildung klären zu können. Zur Bestätigung des durch uns angenommenen Mechanismus untersuchten wir die folgenden Modelle:

- I. ϵ -Aminocaprinsäure — Caprolactam
- II. N-[1-Aza-cyclohepten-(1)-yl-(2)]- ϵ -aminocaprinsäure — Wasser
- III. N-(ϵ -Aminocaproyl)- ϵ -aminocaprinsäure-Caprolactam
- IV. N-[1-Aza-cyclohepten-(1)-yl-(2)]- ϵ -aminocaprinsäure ohne Wasser.

In unserer vorliegenden Arbeit berichten wir über die Ergebnisse der mit Modellen I und II durchgeführten Versuche.

I. Oligomer-Versuche am Modell ϵ -Aminocaprinsäure—Caprolactam

Bei den mit Gemischen aus ϵ -Aminocaprinsäure und Caprolactam durchgeführten Oligomer-Versuchen eröffnen sich für die Verarbeitung bzw. für die Identifizierung der zu den verschiedenen Oligomer-Reihen gehörenden Verbindungen mehrere Möglichkeiten.

1) Nach der Entfernung der zurückgebliebenen Ausgangsverbindungen aus dem Oligomer-Gemisch können die gebildeten Verbindungsgruppen bzw. die zu den einzelnen homologen Reihen gehörenden Glieder abgesondert und identifiziert werden. Diese Methode hat den Vorteil, daß die in manchen Fällen in großen Mengen zurückbleibenden Ausgangsverbindungen (bis zu 70—80%) bei der Verarbeitung des Reaktionsgemisches nicht stören. Gleichzeitig besteht auch die Möglichkeit, daß die bisher noch unbekanntenen Komponenten in sekundären Reaktionen Umwandlungen erleiden oder, daß mit den Ausgangsverbindungen auch diese Stoffe entfernt werden, wodurch die Identifizierung der Zwischenprodukte erschwert oder gar unmöglich gemacht wird.

2) Das Oligomer-Gemisch wird in seiner ursprünglichen Form, ohne jede Reinigung oder Anreicherung verarbeitet. In diesem Falle müssen die Reaktionsbedingungen so gewählt werden, daß die Ausgangsverbindungen nicht in überwiegender Menge (höchstens bis 30—40%) zurückbleiben und die Reaktion gleichzeitig nicht so weit fortschreitet, daß die Reaktionsprodukte nicht mehr verarbeitet werden können.

Bei unseren Untersuchungen wählten wir zur Verfolgung des Fortschreitens der Reaktion die letztere Methode.

In der ersten Phase der Polymerbildung entstehen in der Reaktion der ϵ -Aminocapronsäure und des Caprolactams — wie dies aus den Literaturdaten bekannt ist [32, 35—38] — lineare und cyclische Oligomere. Es wirft sich nun die Frage auf, ob außer den erwähnten Stoffen auch andere Verbindungstypen vorkommen (z. B. eine sich primär aus den beiden erwähnten Verbindungen bildende Additionsverbindung bzw. deren homologe Reihe). Eine Frage ist ferner, ob sich die terminalen Amidgruppen ausschließlich durch die terminale Einrollung der linearen Oligomere bilden oder vielleicht schon aus der primär entstehenden Additionsverbindung durch Wasserabspaltung.

Die Frage der Rolle der terminalen Amidgruppen in der Polymerbildung hängt mit diesen Problemen zusammen. Entweder nehmen sie im Kettenwachstum teil, oder nur in der Kettenabbruchreaktion. Unter Berücksichtigung alldieser Probleme besteht nun die Frage, ob die Stichhaltigkeit einer solchen Vorstellung bewiesen werden kann, wonach sich zwischen die lineare Monoaminocapronsäure bzw. ihr Dimeres — d. h. also beim Übergang $n \rightarrow n + 1$ (siehe Reaktion (5)) — noch weitere im Mechanismus der Polycaprolactam-Bildung eine wichtige Rolle spielende Komponenten nach dem Reaktionsschema (6) einschalten.

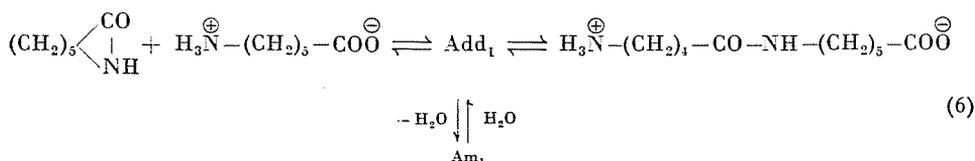


Tabelle I

Parameter der unter Anwendung von ϵ -Aminocapronsäure und Caprolactam durchgeführten Oligomer-Versuche

Abb. Nr.	Bezeichnung der Punkte auf der Abszisse	Molares Verhältnis ϵ -Aminocapronsäure zu Caprolactam	Reaktionstemperatur °C	Reaktionszeit	Menge des aufgetragenen Reaktionsgemisches
1	2,9	1 : 4	155	5 Min	80 γ
1	3,10	1 : 4	163	5 Min	80 γ
1	4,11	1 : 4	173	5 Min	80 γ
1	5,12	1 : 4	183	5 Min	80 γ
1	6,13	1 : 4	240	100 γ	
3	9,12	1 : 4	230	15 sec	80 γ
4	12	1 : 4	183	5 Min	100 γ

Die Chromatogramme der am Modell ϵ -Aminocapronsäure-Caprolactam durchgeführten Oligomer-Versuche sind in Abb. 1 gezeigt. Die bei der Herstellung der auf die einzelnen Startpunkte aufgetragenen Reaktionsgemische angewandten Parameter sind in Tabelle I zusammengestellt.

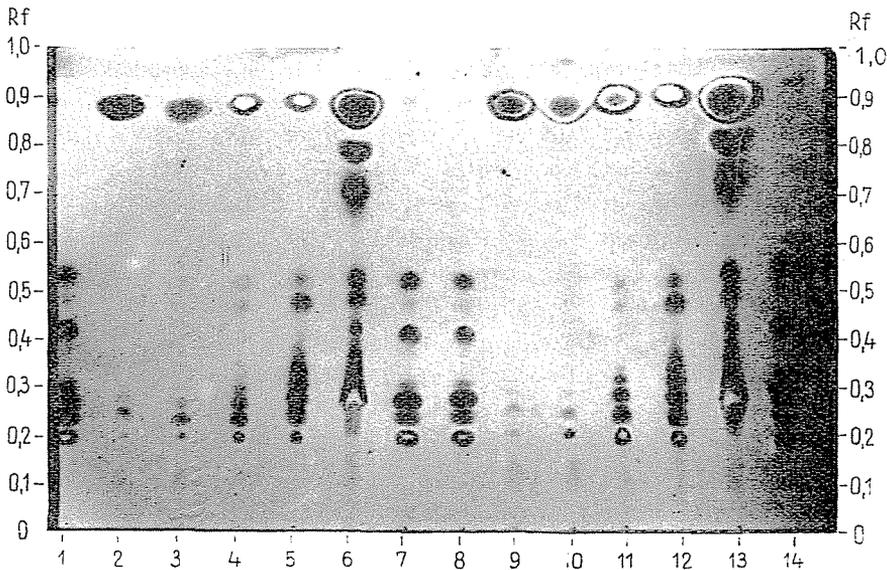


Abb. 1. Chromatogramme der Reaktionsgemische der unter Anwendung von ϵ -Aminocapronsäure und Caprolactam durchgeführten Oligomer-Versuche (Reaktionsparameter siehe in Tabelle 1)

Auf die Punkte 1, 7, 8, 14 wurden authentische Tests* aufgetragen.

* Die authentischen Tests der linearen Oligomeren der ϵ -Aminocapronsäure hat uns Herr Dr. K.-D. SCHWENKE freundlichst zur Verfügung gestellt [28].

Die Reihenfolge der aufgetragenen authentischen Tests war — von unten nach oben — die folgende:

lineare Oligomere der ϵ -Aminocaprönsäure:

lineares Dimeres:	$R_f = 0,2$
lineares Trimeres:	$R_f = 0,23$
lineares Tetrameres:	$R_f = 0,28 - 0,30$
semicyclische Verbindungen: Am_1 :	$R_f = 0,41 - 0,43$
X:	$R_f = 0,48 - 0,51$
Am_2 :	$R_f = 0,54 - 0,56$

Cyclische Verbindungen: Caprolactam: $R_f = 0,9$

Cyclisches Dimeres: $R_f = 0,9$

Zwischen den Verbindungen Am_1 und Am_2 findet man selbst in den authentischen Tests noch einen mit X bezeichneten blassen Fleck, mit dessen wahrcheinlicher Identifizierung wir uns später befassen.

Das Fortschreiten der Reaktion kann auf Grund der Chromathogramme der auf die verschiedenen Punkte aufgetragenen Reaktionsgemische gut verfolgt werden.

Auf den Punkten 2 und 9 (Reaktionsparameter siehe auf Tabelle 1), d. h. bei der tiefsten Temperatur, sieht man außer den Ausgangsverbindungen nur das lineare Dimere, Trimere und Tetramere. Ein ähnliches Bild sieht man auch auf den Punkten 3 und 10, wo im durchfallenden Licht auf der Platte auch schon der Fleck vom Am_2 sichtbar wird. Auf den Punkten 4 und 11 sieht man deutlich das lineare Dimere, Trimere und Tetramere sowie aller Wahrscheinlichkeit nach auch das Pentamere und Hexamere (die authentischen Tests dieser letzteren standen uns nicht zur Verfügung). Deutlich sichtbar ist das lineare Heptamere auf der Platte nur in durchfallendem Licht. Gut sichtbar ist auch die mit X bezeichnete Verbindung sowie Am_2 und in durchfallendem Licht auch Am_1 . Die Chromatogramme der auf die Punkte 5 und 12 aufgetragenen Reaktionsgemische weichen von den vorangehenden insoweit ab, als in der homologen Reihe der Oligomere auch Komponenten mit höherem Polymerisationsgrad vorkamen und außerdem auch die Konzentration von X und Am_2 stark zugenommen hat.

Die Chromatogramme der auf die Punkte 6 und 13 aufgetragenen Reaktionsgemische sind von den bisher erwähnten stark abweichend. Auffallend ist, daß bei einer Temperatur, die der technischen Polymerherstellung schon ziemlich nahe liegt (240 °C), sich schon im Laufe von 10 Sekunden eine so große Menge eines linearen Oligomer-Gemisches mit hohem Polymerisationsgrad bildet, die mit dem gegebenen Fließmittel nicht mehr getrennt werden kann. Demgegenüber ist das obere und mittlere Drittel des Chromatogramms besonders beachtenswert. Man sieht im mittleren Drittel das eindeutig identi-

fizierbare Am_1 (unterer Fleck), das X (mittlerer Fleck) und das Am_2 (oberer Fleck); ihre konzentrationsmäßige Verteilung ist folgende:

$$[Am_1] < [X] \approx [Am_2]$$

Dieser Zusammenhang gilt übrigens auch für niedrigere Temperaturen. (Mit der Identifizierung der im oberen Drittel zwischen dem Fleck von Am_2 und des Caprolactams bei $R_f = 0,7$ und $0,8$ sichtbaren Flecke werden wir uns in einer späteren Arbeit beschäftigen. Es sei bemerkt, daß wir neben den erwähnten Dragendorf-positiven Flecken auf gleicher Höhe auch einen Ninhydrin-positiven Fleck gefunden haben.)

Auf Abb. 1 sieht man in der Nähe der Front bei $R_f = 0,9$ überall die Flecken von Caprolactam bzw. anderer cyclischer Oligomere. Aus der Reihe der höhermolekularen Oligomeren erscheint das cyclische Dimere in der gleichen Höhe. Die einzelnen Glieder der homologen Reihe der cyclischen Oligomeren trennten wir mit einem anderen Fließmittel (das in einer späteren Arbeit beschrieben werden soll).

Um die Reproduzierbarkeit unserer Oligomer-Versuche zu prüfen, führten wir unter Anwendung der gleichen Reaktionsparameter Parallelversuche durch. Auf Abb. 1 wurden die in Parallelversuchen hergestellten Reaktionsgemische auf die Punkte 2, 9; 3, 10; usw. aufgetragen (siehe Tabelle 1). Aufgrund der Abbildung 1 ist als erwiesen zu betrachten, daß die Oligomer-Versuche selbst bei extrem kurzen Zeiten (10 sec, siehe Punkt 6, und 13) gut reproduziert werden können, sofern man auf die Einhaltung der Versuchsbedingungen bei der Herstellung der Oligomer-Gemische sorgfältig achtet.

II. Oligomer-Versuche unter Anwendung des Modells N-[1-Aza-cyclohepten-(1)-yl-(2)]-ε-aminocaprinsäure (= Am_1)-Wasser

In Kapitel I wurde eindeutig bewiesen, daß sich in der Polycaprolactam-Bildung, bei Temperaturen, die den technischen Bedingungen nahe liegen (230—240 °C), schon während sehr kurzer Zeit ein Reaktionsgemisch mit einem bedeutenden Gehalt an terminalen Amidgruppen bildet (es entsteht in erster Linie Am_1 und Am_2). Zumal die ersten beiden Glieder der entsprechenden homologen Reihe eindeutig nachgewiesen werden konnten, darf behauptet werden, daß es sich im vorliegenden Fall nicht nur um eine Nebenreaktion handelt, sondern um die Bildung von Oligo-Aminocaprinsäuren mit N-terminalen Amidgruppen im Mechanismus der Polycaprolactam-Bildung.

Nachdem das Vorhandensein terminaler Amidgruppen im Mechanismus der hydrolytischen Polycaprolactam-Bildung eindeutig nachgewiesen werden konnte, wirft sich nun die Frage auf, was wohl die Ursache dessen sein konnte, daß diese N-terminalen Amidgruppen in den bisherigen Untersuchungen nicht beachtet wurden. Dies ist umso mehr unverständlich wenn

man berücksichtigt, daß die Amidin-Endgruppen in letzter Zeit in erster Linie als Kettenabbrucher betrachtet wurden, man sah sie also als solche Gruppen an, die unter den Bedingungen der Polymerbildung stabil sind. Dieser Widerspruch kann unserer Ansicht nach dann beseitigt werden, wenn man gerade davon ausgeht, daß die Amidin-Endgruppen in der Polycaprolactam-Bildung nach dem hydrolytischen Mechanismus in mehrererlei Reaktionen teilnehmen; ihre Gleichgewichtskonzentration ist also außerordentlich niedrig.

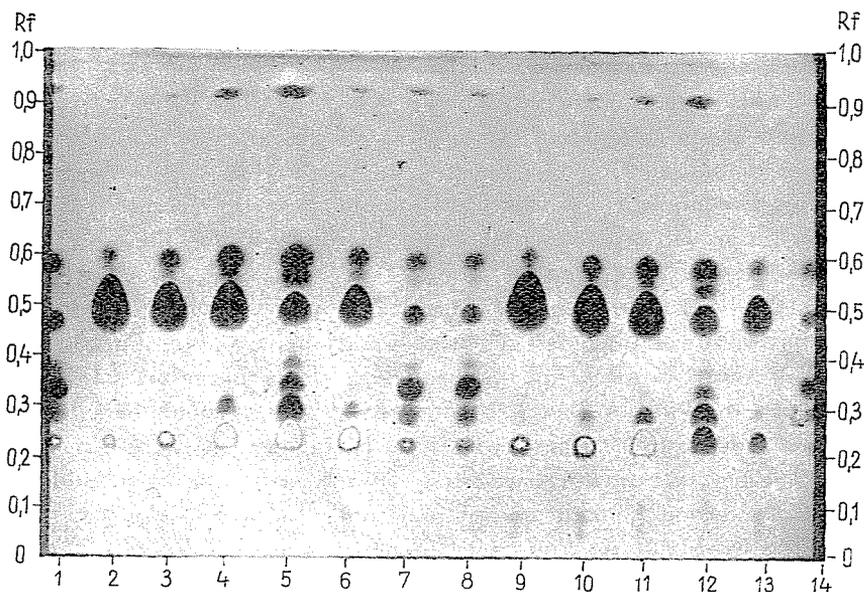


Abb. 2. Chromatogramme der Reaktionsgemische der unter Anwendung von N-[1-Aza-cyclohepten-(1-yl-(2)]- ϵ -aminocapronsäure (= Am₁) und Wasser durchgeführten Oligomer-Versuche

oder sie können auch ganz verschwinden. Ausgehend aus dieser Überlegung untersuchen wir nun gerade jene Frage, welche Reaktionen sich in einem Gemisch aus ϵ -Aminocapronsäure und Caprolactam abspielen können, bei denen die Amidin-Endgruppen verschwinden und an ihrer Stelle die in der Polycaprolactam-Bildung bereits wohlbekannten Gruppen erscheinen. Den eingangs bereits erwähnten Reaktionsmöglichkeiten entsprechend beschäftigen wir uns mit der Hydrolyse der Amidin-Endgruppen und mit ihrer Reaktion mit dem Carboxylgruppen. Zuerst sollen nun die bei der Hydrolyse von Am₁ gebildeten Verbindungen dünn-schicht-chromatographisch untersucht werden.

Die Chromatogramme der am Modell Am₁ — Wasser durchgeführten Oligomer-Versuche sind auf Abb. 2 gezeigt. Die bei der Herstellung der auf die einzelnen Punkte aufgetragenen Reaktionsgemische gewählten Parameter sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle II

Parameter der unter Anwendung von N-[1-Aza-cyclohepten-(1)-yl-(2)]- ϵ -aminocapronsäure (= Am₁) und Wasser durchgeführten Oligomer-Versuche

Abb. Nr.	Bezeichnung der Punkte auf der Abszisse	Molares Verhältnis Am ₁ : Wasser	Reaktionstemperatur °C	Reaktionszeit Min.	Menge des aufgetragenen Reaktionsgemisches
2	2.9	1 : 1	125	15	100 γ
2	3.10	1 : 1	135	15	100 γ
2	4.11	1 : 1	145	15	100 γ
2	5.12	1 : 1	155	15	100 γ
2	6.13	1 : 1	155	15	100 γ
3	5.10	1 : 1	155	15	100 γ
4	5	1 : 1	155	15	100 γ
4	9	Am ₁ - ϵ -ACS 1 : 1	155	15	150 γ
4	6	Am ₁	155	15	100 γ

Auf Abb. 2 sind auf den Punkten 1, 7, 8 und 14 die Chromatogramme authentischer Teste zu sehen. Ihre Reihenfolge ist die gleiche, wie auf Abb. 1.

Wie aus Tabelle 2 hervorgeht, arbeiteten wir mit relativ hohen Wasserkonzentrationen (50 Mol% bzw. mehr). Dies war in erster Linie deshalb notwendig, um das Fortschreiten der Polymerbildung möglichst in den Hintergrund zu drängen und dadurch die Komponenten des gebildeten Reaktionsgemisches leichter identifizieren zu können. Mit der Rolle der unter den Bedingungen der Polymerbildung üblichen (oder noch niedrigere) Wasserkonzentration (z. B. Wasserspuren) werden wir uns in einer späteren Arbeit, bei der Untersuchung der »Disproportionierung« von Am₁, beschäftigen.

Aufgrund von Abb. 2 kann die Hydrolyse von Am₁ eindeutig beurteilt werden. Je nach dem Reaktionsparametern bilden sich verschiedene lineare Oligomere der ϵ -Aminocapronsäure (siehe das untere Drittel des Chromatograms). Bei 125 °C (Punkte 2 und 9) erscheint eindeutig nur das lineare Dimere während die Menge des Trimeren nur ganz minimal ist. Bei 135 °C (Punkte 3 und 10) ist außer dem linearen Dimeren und Trimeren in durchfallendem Licht auch das Tetramere schon sichtbar. Noch deutlicher wird dieses Tetramere neben den vorerwähnten Verbindungen bei 145 °C sichtbar (Punkte 4 und 11). Bei 155 °C (Punkte 5 und 12) erscheint außer den obigen auch das lineare Pentamere und Hexamere.

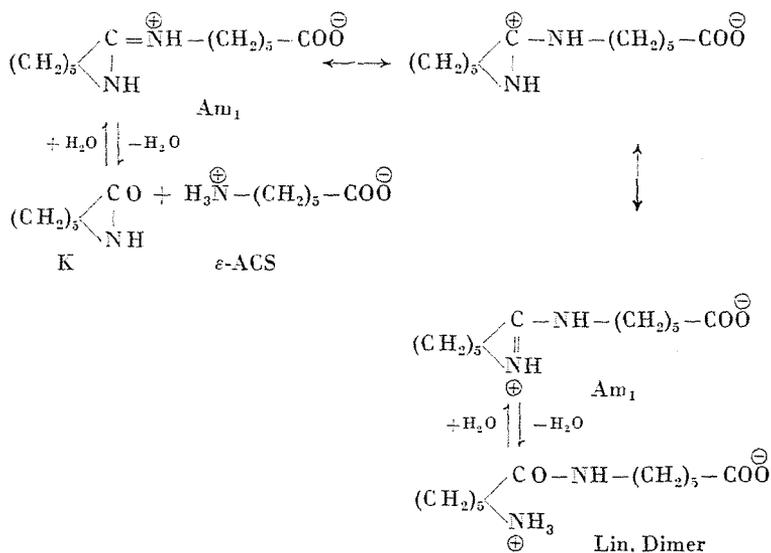
Der Fleck der ϵ -Aminocapronsäure war mit Ninhydrin in jedem Falle nachweisbar. Auf den Punkten 5 und 10 auf Abb. 3 erscheint der Fleck der ϵ -Aminocapronsäure bei $R_f = 0,1$ auch mit Dragendorf-Reagens. Die Erklärung dieser Erscheinung liegt aller Wahrscheinlichkeit nach darin, daß sich aus der

ϵ -Aminocaprönsäure nach der Besprühung mit dem Entwickler auf Wirkung der 20% igen Schwefelsäurelösung in einer Sekundärreaktion im Laufe von ungefähr einem Tag eine solche Verbindung bildet, die gleichfalls Dragendorff-positiv ist.

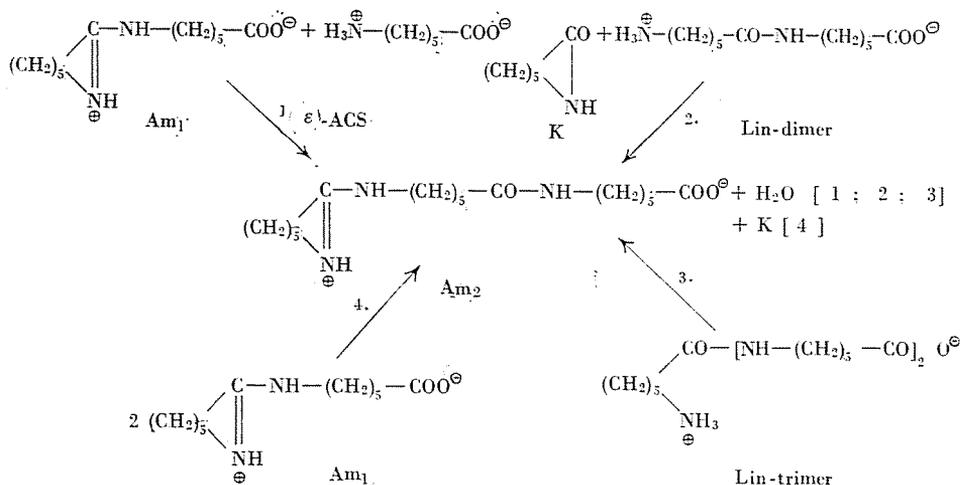
Im mittleren Drittel auf Abb. 2 erscheint im Bereich der semicyclischen Verbindungen außer der Ausgangsverbindung Am_1 (unterer Fleck im mittleren Drittel) in jedem Falle auch X (mittlerer Fleck) und Am_2 (oberer Fleck). Im allgemeinen kann festgestellt werden, daß die konzentrationsmäßige Verteilung der beiden letztgenannten Verbindungen die folgende ist:

$$[X] \leq [Am_2]$$

Im oberen Drittel der Chromatogramme kann bei den R_f -Werten von 0,90—0,92 bei fast allen Reaktionsparametern Caprolactam beobachtet werden, woraus eindeutig folgt, daß Am_1 nach dem Reaktionsschema (7) in zwei Richtungen reagiert:



Beachtenswert ist, daß sich bei fast jedem Reaktionsparameter aus der Reihe aller entstehenden Komponenten in der höchsten Konzentration Am_2 bildet — wobei gleichzeitig auch die Konzentration des begleitenden X nicht vernachlässigt werden kann. Wir wollen deshalb die möglichen Wege der Bildung von Am_2 im Reaktionsgemisch untersuchen. Unter Berücksichtigung der Ausgangsverbindungen sowie der bei der Hydrolyse von Am_1 entstehenden Produkte kann sich Am_2 (nach Reaktionsschema (8)) in den folgenden Prozessen bilden:



In der Reaktion (1) kann sich aus Am_1 und aus der bei der Hydrolyse von Am_1 entstehenden ϵ -Aminocapronsäure (ϵ -ACS) Am_2 bilden (siehe Reaktionsschema (6)), und zwar dann, wenn es in der Seitenkette zur Kondensation der semicyclischen Verbindung kommt.

Bei der Reaktion (2) bildet sich die terminale Amidgruppe aus dem linearen Dimeren der ϵ -ACS und aus Caprolactam. Beide Komponente entstehen als Hydrolyseprodukte von Am_1 (siehe Reaktionsschema (6)). Die terminale Amidgruppe bildet sich im Zuge dieser Reaktion.

Bei der Reaktion (3) entsteht das Am_2 aus dem als Hydrolyseprodukt von Am_1 gebildeten linearen Trimeren der ϵ -ACS. Zur Bildung der terminalen Amidgruppe kommt es im Zuge der Reaktion und zwar durch die Einrollung des linearen Trimeren der ϵ -ACS.

In der Reaktion (4) kann sich Am_2 aus der Disproportionierung von Am_1 bilden (mit den Fragen dieser Disproportionierung werden wir uns in der nächsten Arbeit dieser Reihe eingehend beschäftigen).

Infolge der vielen Reaktionsmöglichkeiten scheint eine nähere Untersuchung dessen notwendig zu sein, in welchem Maße die besprochenen Reaktionen zur Bildung von Am_2 beitragen. In diesem Falle entscheiden außer den jeweiligen Konzentrationen der einzelnen Komponenten die Reaktionsgeschwindigkeiten die Frage, wie viel Am_2 sich in den Reaktionen (1)–(4) bildet. Zur qualitativen Auswertung können die von holländischen Forschern und die von WILOTH angegebenen Geschwindigkeitskonstanten herangezogen werden [8, 9, 11, 14, 15]. In den erwähnten Arbeiten werden für die Kondensationsreaktion (1) zwischen dem Carboxyl und dem —NH_3^{\oplus} sowie für die Additionsreaktion zwischen Caprolactam und —NH_3^{\oplus} (2) — besonders wenn man die in der Gesamtkonversion eine ausschlaggebende Rolle spielenden kataly-

sierten Reaktionen vor Augen hält — annähernd gleich große Geschwindigkeitskonstanten angegeben. Demnach entscheiden also in erster Linie die Konzentrationen der im System vorhandenen Komponenten, welche der im Reaktionsschema (3) angegebenen beiden Reaktionsmöglichkeiten (1) und (2) in höherem Maße zur Bildung von Am_2 beiträgt. Hierzu soll bemerkt werden, daß sich die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion zwischen dem $—NH_3^{\oplus}$ und dem Caprolactam auf das durch Addition zustande kommende Kettenwachstum bezieht, in unserem Falle hingegen auf die Bildung der terminalen Amidgruppe. Da es nicht zu erwarten ist, daß sich aus dem primären Additionsprodukt (gebildet aus den zwei Komponenten) durch Wasserverlust quantitative die terminale Amidinverbindung bildet, muß in unserem Falle der Wert der Geschwindigkeitskonstante kleiner sein, als der Wert der Geschwindigkeitskonstante der Additionsreaktion.

Entscheidend für die Bildung des Am_2 ist bei der Reaktion von Am_1 und Wasser hinsichtlich der Konzentrationen die Reaktion (1), da eine der Ausgangskomponenten das Am_1 ist. Die zweite Komponente, die ϵ -ACS, entsteht durch Hydrolyse des Am_1 nach dem Reaktionsschema (7). Ihre Menge im Reaktionsgemische beträgt ca. 10% (siehe die Punkte 5 und 10 auf Abb. 3). Wenn tatsächlich die Reaktion (1) die ausschlaggebende Rolle in der Bildung von Am_2 spielt, so müßte mit zunehmender Konzentration der ϵ -ACS proportional auch die Konzentration von Am_2 steigen. Demgegenüber kommt es nur zu einem unbedeutenden Konzentrationsanstieg von Am_2 , wenn an Stelle des Systems Am_1 —Wasser (in dem die ϵ -ACS in ca. 10% vorhanden ist) unter übrigen gleichen Reaktionsbedingungen das System Am_1 — ϵ -ACS angewandt wird. (Das Chromatogramm des ersterwähnten Reaktionsgemisches ist auf Punkt 5, das des letzteren auf Punkt 9 in Abb. 4 zu sehen.) Die Rolle der Reaktion (1) in der Bildung von Am_2 verliert noch weiter an Bedeutung, wenn man berücksichtigt, daß sich unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie oben, auch aus der Ausgangsverbindung Am_1 eine bedeutende Menge Am_2 bildet (siehe Punkt 6 auf Abb. 4).

Beide Ausgangskomponente der Reaktion (2) bilden sich nach dem Schema (7) als Produkte der Hydrolyse von Am_1 . Wenn man also die Konzentrationen betrachtet, so muß die Rolle dieser Reaktion bedeutend untergeordneter sein, als die der Reaktion (1). Da die Rolle der Reaktion (2) nicht nur in der Bildung von Am_2 , sondern auch darüber hinausgehend wichtig ist, werden wir uns mit ihr in einer späteren Arbeit noch separat beschäftigen.

Am_2 kann sich auch nach der Reaktion (3) bilden. Dieser Prozeß darf jedoch vernachlässigt werden, wenn man berücksichtigt, daß die Konzentration des linearen Trimeren in den Oligomer-Versuchen nicht bedeutend ist (höchstens 5%; siehe die Punkte 5 und 12 in Abb. 2), und daß es im Reaktionsgemisch

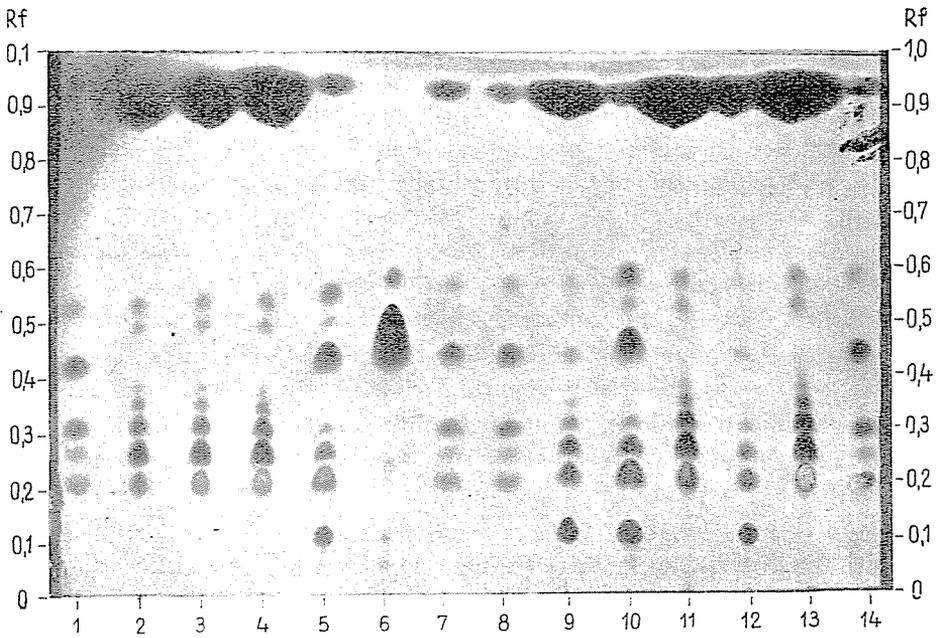


Abb. 3. Chromatogramme der Reaktionsgemische der unter Anwendung von ϵ -Aminocapronsäure und Caprolactam bzw. Am_1 und Wasser durchgeführten Oligomer-Versuche

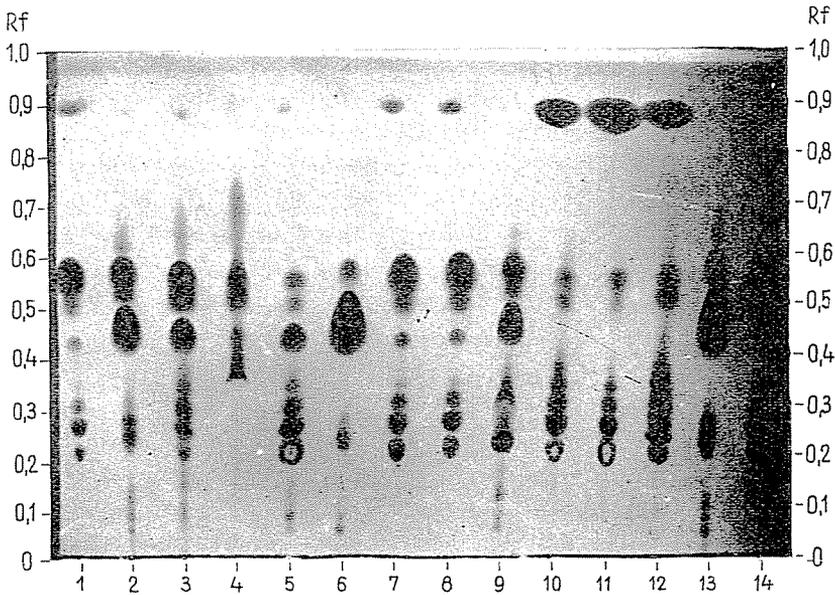


Abb. 4. Chromatogramm des Reaktionsgemisches Am_1 — ϵ -Aminocapronsäure (Reaktionsparameter siehe in Tabelle 2)

auch in zahlreichen anderen, simultan ablaufenden Reaktionen teilnehmen kann.

Nach den Ergebnissen unserer Untersuchungen kann sich Am_2 auch als Produkt der Disproportionierung von Am_1 bilden (siehe Punkt 6 und Abb. 4). Da diese Art der Disproportionierung von Am_1 — nach der Reaktion (4) — zwecks ihres Mechanismus bisher grundsätzlich noch nicht untersucht wurde, werden wir uns mit ihrer Rolle in einer späteren Arbeit beschäftigen.

Die Reaktionen (1)—(4) im Reaktionsschema (8) vermitteln ein anschauliches Bild darüber, in welchem Falle sich die unter Bildung von Am_2 ablaufende Reaktion so abspielt, daß die Umwandlung auf der Seitenkette der semicyclischen Verbindung bzw. auf ihrer terminalen Amidgruppe vor sich geht. Das weitere Studium der Reaktionen (1)—(4) macht es auch möglich, die wahrscheinliche Struktur der in Begleitung von Am_2 dauernd vorhandenen Verbindung anzugeben. Wir stützen uns darin auf die Beobachtung, daß zwischen den Konzentrationen von X und Am_2 sowohl auf Abb. 1 als auch auf Abb. 2 eine Proportionalität festgestellt werden kann. Da die Menge von X neben der Menge von Am_2 in der Reaktion (1) nicht bedeutend ist (siehe Punkt 9 in Abb. 4) die Reaktion (3) zur Bildung von Am_2 nur unbedeutend beiträgt und X bei der Reaktion (4) nicht oder nur in sehr geringer Menge neben dem Am_2 nachgewiesen werden kann (siehe Punkt 6 in Abb. 4), ist es wahrscheinlich, daß die Reaktion (2) — d. h. die Reaktion zwischen dem linearen Dimeren von ϵ -ACS und Caprolactam — in erster Linie dafür verantwortlich ist, daß sich neben Am_2 auch X bildet. Mit dieser Reaktion werden wir uns daher in einer späteren Arbeit beschäftigen.

An dieser Stelle soll bemerkt werden, daß wir nur auf jene Chromatogramme in den Abbildungen 3 und 4 eingehen, die mit dem Kapiteln I und II in engem Zusammenhang stehen. Mit der eingehenden Erörterung der auf den übrigen Punkten befindlichen Chromatogramme beschäftigen wir uns in einer späteren Arbeit. Ähnlich wie auf Abb. 1 und 2 wurden auf die Punkte 1, 7, 8 und 14 auch auf Abb. 3 und 4 authentische Tests aufgetragen. Die Reihenfolge der Tests von unten nach oben ist die gleiche, wie auf Abb. 1.

Ergebnisse und Diskussion

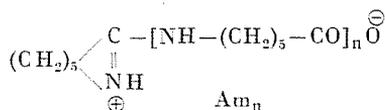
Aufgrund der Ergebnisse der mit den Modellen ϵ -Aminocapronsäure-Caprolactam und Am_1 -Wasser durchgeführten Oligomer-Versuche können mehrere wichtige Schlüsse über die Rolle der Amidin-Endgruppen in der Polycaprolactam-Bildung nach kationischem Mechanismus gezogen werden. Man kann vor allem feststellen, daß sich die terminale Amidgruppen enthaltenden ersten beiden Glieder der Oligomer-Reihe — Am_1 und Am_2 — bei Temperaturen, die den technischen Bedingungen nahe liegen (230 — 240°), in einem molaren Gemisch aus ϵ -Aminocapronsäure und Caprolactam in nicht unbe-

deutender Konzentration (ca. 10%) nachweisen lassen. Unter den Bedingungen der Polymerbildung sind diese Verbindungen nicht stabil, auf Wirkung von Wasser bilden sich aus ihnen — in Übereinstimmung mit unseren früheren Feststellungen (4) — schon bei wesentlich niedrigerer Temperatur als die der Amidinbildung, die gleichen Produkte wie aus ϵ -ACS und Caprolactam. Dieser Umstand scheint jene Annahme zu bestätigen, daß die terminalen Amidin-gruppen die wachsende Kette in der Polycaprolactam-Bildung nach dem hydrolytischen Mechanismus nicht abbrechen, sondern auch selbst aktiv in der Polymerbildung teilnehmen. Hieraus folgt, daß man für die Polycaprolactam-Bildung nach dem hydrolytischen Mechanismus einen solchen Reaktionsablauf annehmen müßte, in dem auch jene Verbindungen eine wesentliche Rolle spielen, die Amidin-Endgruppen enthalten. Die Identifizierung der in Begleitung von Am_2 immer vorhandenen, mit X bezeichneten Verbindung kann weitere Beiträge zur Bestätigung eines solchen Mechanismus liefern, der zu einem Teil im Reaktionsschema (6) gezeigt wurde.

Für die freundliche Überlassung der authentischen Tests des linearen Dimeren, Trimeren und Tetrameren der ϵ -Aminocapronsäure, mit der er unsere Arbeit weitgehend erleichtert und beschleunigt hat, möchten wir Herrn Dr. K.-D. SCHWENKE auch an dieser Stelle danken.

Zusammenfassung

Verfasser setzten ϵ -Aminocapronsäure und ϵ -Caprolactam in äquivalenten Molverhältnissen unter 200° C bzw. in der Nähe von großtechnischen Temperaturen (230—240° C) um. Bei der dünn-schichtchromatographischen Prüfung der Reaktionsgemische war feststellbar, daß die gebildeten Verbindungstypen mit Chloroform-Methanol-cc. NH_4OH -Gemisch (64 : 32 : 12) trennbar sind, nämlich auf cyclischen Oligomeren, semicyclischen Verbindungen (z. B. welche terminale Amidin-gruppen enthalten), sowie auf linearen Oligomeren der ϵ -Aminocapronsäure. Dieses Laufmittel trennt sogar auch die Homologen der letzterwähnten, waren die ersten zwei Homologen, welche zur



allgemeinen Formel gehören ($n = 1$ und $n = 2$), nachweisbar. Wenn zu den Modellversuchen Am_1 und Wasser genommen wurden, konnten die Verfasser feststellen, daß die Hydrolyse von Am_1 schon viel unter deren Bildungstemperaturen vor sich gehen kann, wobei dieselben Verbindungen entstehen, wie in der Reaktion von ϵ -Aminocapronsäure mit Caprolactam. Aus den Befunden ziehen die Verfasser den Schluß, daß die terminalen Amidin-gruppen nicht kettenschließend wirken, sondern gerade im Kettenwachstum eine wichtige Rolle spielen.

Literatur

1. SCHLACK, P.: Z. Ges. Textilind. **65**, 1052 (1963)
2. KÖRÖSI, J.: J. prakt. Chem. [4] **23**, 212 (1964)
3. SCHLACK, P.: Abh. dtsh-Akad. Wiss. Berlin, Kl. Chem. Geol. Biol. Nr. 3, 9 (1965)
Vortrag, Symposium für Synthesefasern, Berlin, 30. März, 1965.

4. CsÜRÖS, Z.—BERTALAN, Gy.—NAGY, J.—TREZL, L.—KÖRÖSI, J.: IUPAC Symposium, Prag 1965, Vortrag I/lb P. 403.
5. WILOTH, F.: Makromol. Chem. **27**, 37 (1958)
6. VAN DER WANT, G. M.—KRUSSINK, CH. A.: J. Polymer Sci. **35**, 119 (1959)
7. ROTHE, M.—REINISCH, G.—JAEGER, W.—SCHOPOV, J.: Makromol. Chemie **54**, 183 (1962)
8. KRUSSINK, CH. A.—VAN DER WANT, G. M.—STAVERMAN, A. J.: J. Polymer Sci. **30**, 67 (1958)
9. HERMANS, P. H.—HEIKENS, D.—VAN WALDEN, P. F.: J. Polymer Sci. **20**, 81 (1958)
10. HEIKENS, D.—HERMANS, P. H.—SMITH, S.: J. Polymer Sci. **38**, 265 (1959)
11. HEIKENS, D.—HERMANS, P. H.: J. Polymer Sci. **44**, 429 (1960)
12. HEIKENS, D.—HERMANS, P. H.—VAN DER WANT, G. M.: J. Polymer Sci. **44**, 437 (1960)
13. WILOTH, F.: Kolloid-Z. **144**, 58 (1955)
14. WILOTH, F.: Z. Physik. Chem. N. F. **11**, 78 (1957)
15. WILOTH, F.: Makromol. Chem. **30**, 189 (1959)
16. SKURATOW, S. M.—STREPIHEJEV, A. A.—WOJEWODSKIJ, V. V.—KANARSKAJA, E. M.—MURAMOWA, R. G.: Westajik Unjiwesiteta M.G.U. **87** (1953)
17. SKURATOW, S. M.—ENJIKOLOPJAN, M. S.—BONEZKAJA, A. K.—WOJEWODSKIJ, V. V.: Wüsoikomol. Sojedjinjenjija **4**, 1770 (1962)
18. SKURATOW, S. M.—SOJEWODSKIJ, V. V.—STREPIHEJEV, A. A.: Isw. Akad. Nauk. SSSR Otd. Chim. Nauk **95**, 829 (1954)
19. ENJIKOLOPJAN, N. S.—BONEZKAJA, A. K.—SKURATOW, S. M.: Wüsoikomol. Sojedjinjenjija **4**, 1779 (1962)
20. YUMOTO, H.—OGATA, N.: Makromol. Chem. **25**, 71 (1957)
21. REINISCH, G.—JAEGER, W.: Faserforschung u. Textiltechn. **13**, 79 (1962)
22. SCHLACK, P.: U.S. Pat. **2**, 356 622 (22,8, 1944) C. A. **39**, 1420 (1945)
23. BERTALAN, Gy.: unveröffentlicht.
24. ROTHE, M.—STEFFEN, K. D.—ROTHE, I.: Angew. Chem. **77**, 1030 (1965) Vortrag, VDCh, Bonn, 13—18.9. 1965.
25. ANTONOW, V. K.—AGADSHANJAN, T. S.—TELESNINA, T. R.—SHEMIKIN, M. N.—DWORJANTSCHewa, G. G.—SWEINKER, Yu. N.: Tetrahedron Letters (1964) 727
26. ROTHE, M.—ESSIG, D.—ROTHE, I.—SCHNEIDER, H.: Angew. Chem. **78**, 151 (1966) Vortrag, VDCh., Marl.
27. ČEFELIN, P.—ŠITTLER, E.—WICHTERLE, O.: Collection Czechoslov. Commun. **25**, 2522 (1960)
28. SCHWENKE, K. D.: Faserforsch. und Textiltechn. **16**, 67 (1965)
29. ROTHE, M.—BOENISCH, H.—ESSIG, D.—GEHRKE, K.—REINISCH, G.—ROTHE, I.: Angew. Chem. **77**, 512 (1965) Vortrag, Referat, Freiburg, 11—13.3, 1965
30. ROTHE, M.—BOENISCH, H.—ESSIG, D.: Makromol. Chem. **91**, 24 (1966)
31. STAHL, E.: Dünnschichtchromatographie. Ein Laboratoriums-Handbuch, Springer-Verlag, Berlin—Göttingen—Heidelberg, 1962.
32. FRITZSCHE, E.—KÖRÖSI, J.: Faserforschung u. Textiltechn. **10**, 411 (1959)
33. REINISCH, G.—JAEGER, W.: Faserforsch. u. Textiltechn. **16**, 583 (1965)
34. ROTHE, M.—ROTHE, I.: Makromol. Chem. **85**, 307 (1965)
35. ROTHE, I.—ROTHE, M.: Chem. Ber. **88**, 248 (1955)
36. ROTHE, M.—HINZE, W.: J. Polymer Sci. **30**, 227 (1958)
37. KÖRÖSI, J.: Faserforsch. u. Textiltechn. **12**, 487 (1961)
38. YUMOTO, H.—OGATA, N.: Makromol. Chem. **25**, 91 (1957)

Prof. Dr. Zoltán CsÜRÖS }
 Dr. György BERTALAN } Budapest XI., Műegyetem rkp. 3, Ungarn
 József NAGY }
 Dr. Jenő KÖRÖSI Budapest X., Keresztúri ut 30/38, Ungarn