

SYNTHETISCHE LINEARE POLYMERE X*

RICINOLSÄURE ENTHALTENDE UNGESÄTTIGTE POLYESTERHARZE UND IHRE COPOLYMERE

Von

E. KÓMÜVES und I. GÉCZY

Lehrstuhl für die Kunststoff- und Gummiindustrie an der Technischen Universität, Budapest

(Eingegangen am 10. September, 1960)

Vorgelegt vom Vorstand des Lehrstuhls Dr. GY. HARDY

Einleitung

Die ungesättigten Polyesterharze verbreiteten sich im großen und ganzen in den letzten anderthalb Jahrzehnten. Die industriell wertvollen ungesättigten Polyesterharze sind die Polydiäthylenglykolmaleate, welche man allgemein mit Styrol copolymerisiert.

Theoretisch ist auch das Äthylenglykol als bifunktionaler Alkohol zu verwenden, aber die aus Polyäthylenglykolmaleat mit Styrol-Comonomer hergestellten Harze [1] haben sich in der industriellen Anwendung nicht bewährt, einerseits infolge der Sprödigkeit und geringen Bruchfestigkeit des erhaltenen Produktes, andererseits infolge der ungünstigen gegenseitigen Löslichkeit des ungesättigten Polyesters und des Comonomers. Die meisten ungesättigten Polyesterharze sind nämlich wegen der entlang der Kette auftretenden bedeutenden sekundären Kräfte und der partiellen Orientierung der Ketten bei Zimmertemperatur hochviskos und beinahe feste, in Monomeren schlecht oder gar nicht lösliche Stoffe. Die Substitution des Äthylenglykols mit Diäthylenglykol, bzw. eines Teiles des Maleinsäureanhydrides mit Phthalsäureanhydrid [2, 3] vermindert die Orientierung des gebildeten Harzes. So können mit der zweckmäßigen Auswahl der Art und des Mengenverhältnisses der Ausgangskomponenten die durch diese Orientierung oben angedeuteten ungünstigen Eigenschaften, in einem nach Wunsch gewählten Maßstab ausgeschaltet werden.

Vom Standpunkte der Entstehung der dreidimensionalen Struktur des Harzes ist die Art und die Menge des Comonomers von Bedeutung, sowie die entsprechende Auswahl der Copolymerisationsverhältnisse [3, 4].

Als Comonomer wird — hauptsächlich aus wirtschaftlichen Gründen — im allgemeinen Styrol verwendet, Methylmethacrylat, — welches einigen Forschern nach viel langsamer copolymerisiert — wird jedoch selten gebraucht [5]. In neuerer Zeit wurde nachgewiesen, daß bei Verwendung einer Mischung beider Comonomere im Verhältnis 1 : 1, die mechanischen Eigenschaften der

* Synthetische lineare Polymere IX.: Somogyi, Á., Géczy, I., Dobó, J.: Magy. Tud. Ak. Kém. Tud. Oszt. Közl. 15, 17 (1961).

erhaltenen Produkte jene der nur mit Styrol oder nur mit Methylmethacrylat als Comonomer erzeugten Produkte übertreffen [6].

Eigene Versuche

Im Verlauf unserer Versuche setzten wir uns zum Ziel, durch Anwendung von Äthylenglykol ein solches ungesättigtes Polyesterharz zu erzeugen, in welchem die Orientierung der Ketten geringer ist, infolgedessen die Sekundärkräfte schwächer sind und daher das Harz in den üblichen Monomeren, hauptsächlich in Styrol gut löslich ist. Das geschilderte Ziel wünschten wir derart zu erreichen, daß wir in das Molekül des aus Maleinsäureanhydrid (Dicarbonsäure) und aus Äthylenglykol (Dialkohol) erzeugtem Polyesterharz Ricinolsäure (Oxysäure) einbauten. Mit dieser Modifikation konnte man die Veränderung der Eigenschaften des entstehenden Harzes in die erwünschte Richtung erreichen. Im Verlauf unserer Versuche untersuchten wir auch, inwiefern die verschiedenen Mengen der in das ungesättigte Polyester-molekül eingebauten Ricinolsäure die räumliche Vernetzung, sowie die mechanischen Eigenschaften des vernetzten Produktes beeinflussen.

In unseren Versuchen wurden verschieden gereinigte Ricinolsäuren verwendet.

1/ Die technische Ricinolsäure wurde aus den bei der Verseifung des Ricinusöls erhaltenen Fettsäuren gewonnen und aus denselben in einer methanolischen Lösung 1:1 die gesättigten Fettsäuren ausgefroren. Die dabei zurückbleibende, ungefähr 92% Ricinolsäure enthaltende Mischung wurde zur Herstellung der ungesättigten Polyester benützt. Die derart gewonnene technische Ricinolsäure hatte als Jodzahl: 92—93 und als Säurezahl 193.

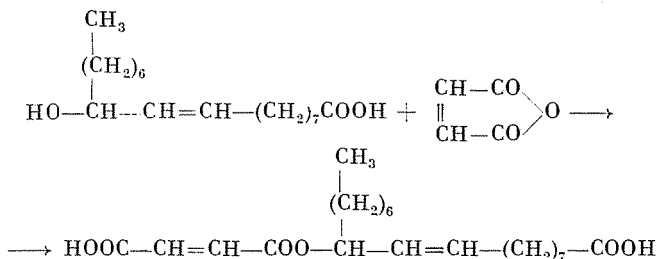
2/ Gereinigte Ricinolsäure: Das nach Punkt 1/ gewonnene Produkt wurde mit Flüssigkeitsextraktion weiter gereinigt und hernach ein auf der selektiven Löslichkeit der Pb- und Ba-Salze der Ricinolsäure beruhendes, bei der Durchkristallisierung dieser Metallseifen gebräuchliches Reinigungsverfahren benützt. Die charakteristischen Angaben der so gewonnenen Ricinolsäure waren folgende: Jodzahl 85,7, Säurezahl 186, n_{21} : 1,4731.

Nachdem die Eigenschaften der im Verlauf der Versuche aus der mit verschiedenen Methoden gereinigten Ricinolsäure gewonnenen Endprodukte praktisch beinahe alle gleichartig waren, wurde zu unseren Versuchen die nach Methode 1/ hergestellte Ricinolsäure benützt.

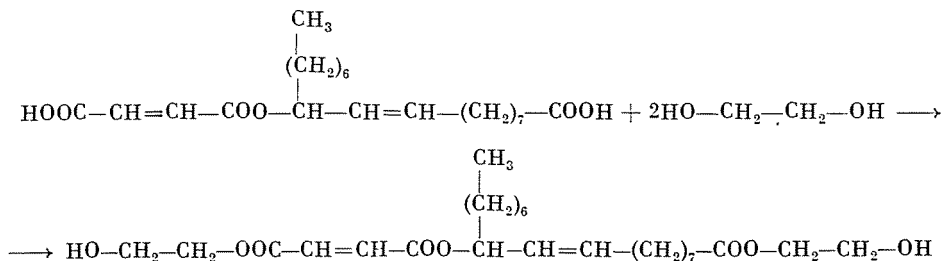
Im folgenden wurde aus Ricinolsäure, Maleinsäureanhydrid und aus Äthylenglykol ein Polyester mit einem Ricinolsäuregehalt von 4,8, 9,2, 13,4, 16,8, 21,2, 26,3, 31,0 resp. 34,7 Gewichtsprozent — berechnet auf die Ausgangsmaterialien — bereitet, welche 1,4, 2,64, 3,92, 5,11, 6,8, 8,7, 10,6 resp. 12,5 Molprozenten entsprechen. Das Verhältnis zwischen dem Maleinsäurean-

hydrid und dem Äthylenglykol war bei allen Versuchen äquimolekular. Der Polyester wurde in drei Stufen hergestellt.

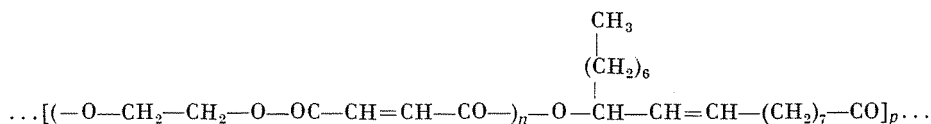
1/ Die Ricinolsäure ließ man bei 120° C unter einem Rückflußkühler mit dem Maleinsäureanhydrid reagieren:



2/ Die derart gewonnene Esterdicarbonsäure wurde mit dem überflüssigen Äthylenglykol bei 160° C in Stickstoffatmosphäre kondensiert.



3/ Zum Schluß wurde die Kondensation auch in Stickstoffatmosphäre bei 160° C bis zur Erreichung der Säurezahl 40 mit weiterer Zugabe von Maleinsäureanhydrid fortgesetzt. Die Struktur des so entstandenen Makromoleküls ist folgende:



Unseren Versuchen nach vermindert sich die Viskosität der Polyesterharze mit der Zunahme des Ricinolsäuregehaltes.

Das nur aus Maleinsäureanhydrid und aus Äthylenglykol hergestellte ungesättigte Polyesterharz — welches sich mit Styrol praktisch nicht mischt — wird infolge des Einbaues der Ricinolsäure mit dem Zunehmen des eingebauten Ricinolsäuregehaltes in Styrol immer mehr und mehr lösbar.

Tabelle I zeigt auf Grund unserer Versuche die prozentuale Verteilung der noch eben mischbaren Mengen von Harz und Styrol als Funktion des Ricinolsäuregehaltes des Harzes.

Tabelle I

Löslichkeit der Polyäthylenglykolmaleatharze in Styrol als Funktion der verwendeten Ricinolsäuremenge

Gewichts-% Ricinolsäure	Menge des Harzes Gewichtsteile	Styrolmenge Gewichtsteile
0	98—99	1—2
4,8	92—94	6—8
9,2	79—80	20—21
13,4	67—69	31—33
16,8	57—60	40—43
>44,7	in allen Verhältnissen mischbar	

Die ungesättigten Polyester wurden in einem Gewichtsverhältnis von 70 : 30 mit den verschiedenen Monomeren in Gegenwart von Initiator-Aktivator-Systemen copolymerisiert. Es wurden folgende Monomere verwendet:

Styrol,

Methylmethacrylat,

Styrol-Methylmethacrylat, Gewichtsverhältnis 1 : 1,

Methylacrylat,

Äthylacrylat,

Acrylnitril.

Die Gelierungszeit des 26,3 bzw. 34,7 Gewichtsprozent Ricinolsäure enthaltenden Polyesterharzes, mit den einzelnen Comonomeren, in Gegenwart von gleichen Mengen der Initiator-Aktivatoren [0,5 Gewichts-% (= $2,5 \cdot 10^{-2}$ mol/l) Dibenzoylperoxyd und 0,125 Gewichts-% (= $1,25 \cdot 10^{-2}$ mol/l) Dimethylanilin] bei Zimmertemperatur ist aus Tabelle II ersichtlich.

Tabelle II

Abhängigkeit der Gelierungszeit des 26,3 bzw. 34,7 Gewichts-% enthaltenden ungesättigten Polyesterharzes als Funktion der benützten Comonomeren (Temperatur 22°C, Verhältnis des Polyester-Comonomers 70 : 30, Initiator: 0,5 Gewichts-% Dibenzoylperoxyd, Aktivator: 0,125 Gewichts-% Dimethylanilin)

Monomer	Gelierungszeit, in Min.	
	26,3 Gewichts-%	34,7 Gewichts-%
Styrol	40	89
Methylmethacrylat	65	95
Styrol-Methylmethacrylat (1 : 1)	68	101
Methylacrylat	87	100
Äthylacrylat	122	162
Acrylnitril	144	185

Mit der Steigerung der in den ungesättigten Polyester eingebauten Ricinolsäuremenge verlangsamt sich die Copolymerisation. Die Geschwindigkeit der Copolymerisation vermindert sich auch dann, wenn man das Styrol mit einem anderen Monomer ersetzt.

Als Initiator wurde auch 1-Oxycyclohexylhydroperoxyd-1 untersucht.

Tabelle III enthält die Gelierungszeiten der 26,3 Gewichts-% Ricinolsäure enthaltenden Polyester, die mit Styrol und Methylmethacrylat Monomeren in Gegenwart von 1-Oxycyclohexylhydroperoxyd-1 und Cobalt-Naphthenat Initiator-Aktivator-System polymerisiert wurden, als Funktion der Menge des Initiators, bzw. des Aktivators, sowie der Temperatur.

Tabelle III

Abhängigkeit der Gelierungszeit von der Initiator-Aktivatormenge, sowie von der Temperatur. (26,3 Gew.-% Ricinolsäure enthaltendes Polyester, Comonomer: Styrol, bzw. Methylmethacrylat, Initiator: CHHP*, Aktivator: Co-Naphthenat, Temperatur: 22 °C, bzw. 37,5 °C)

Initiator: CHHP	Aktivator Gewichts-% Co-Naphthenat	Gelierungszeit in Minuten			
		mit Styrol		mit Methylmethacrylat	
		22° C	37,5° C	22° C	37,5° C
1,5 Gewichts-% (1,42 · 10 ⁻² Mol/l)	0,25	6	4	51	21
	0,125	8	6	82	28
	0,0625	24	15	103	54
1,0 Gewichts-% (0,95 · 10 ⁻² Mol/l)	0,25	10	8	58	25
	0,125	24	11	103	36
	0,0625	80	36	161	61

Die Gelierungs- bzw. Härtezeit im Fall von Styrol-Comonomer bei Verwendung gleicher Mengen von Initiator-Aktivatoren (1 Gewichts-% CHHP und 0,0625 Gewichts-% Co-Naphthenat) bei 22° C als Funktion des Ricinolsäuregehaltes ist aus Tabelle IV zu ersehen.

Die Änderung der Gelierungszeit als Funktion des Ricinolsäuregehaltes von Polyesterharzen mit einer Mischung von Styrol-Methylmethacrylat (1 : 1), in Anwesenheit eines Initiator-Aktivator-Systems von konstanter Menge Bz₂O₂-DMA, zeigen die Angaben der Tabelle V.

Die Ergebnisse der Tabellen III, IV und V entsprechen in allem den Erwartungen und benötigen daher keine weitere Erklärung. Beim Vergleich der Tabelle II mit IV, bzw. der Tabelle IV mit V ergab sich, daß zwischen den verwendeten zwei Initiator-Aktivator-Systemen kein beachtenswerter Unterschied besteht.

* Im weiteren: CHHP = 1-Oxycyclohexylhydroperoxyd-1, Bz₂O₂ = Dibenzoylperoxyd, DMA = Dimethylanilin.

Tabelle IV

Abhängigkeit der Gelerungs-, bzw. Härtezeit vom Ricinolsäuregehalt in Anwesenheit von CHHP-Cobaltnaphthenat Initiator-Aktivator-System
(Comonomer: Styrol, Temperatur: 22° C, Initiator: 1 Gewichts-% CHHP, Aktivator: 0,0625 Gewichts-% Co-Naphthenat)

Ricinolsäuregehalt Gewichts-%	Gelerungszeit in Minuten	Härtezeit in Minuten
13,4	27	45
16,8	33	65
23,3	59	120
33,7	105	300

Tabelle V

Abhängigkeit der Gelerungszeit vom Ricinolsäuregehalt des Polyesterharzes bei Initiierung mit Bz_2O_2 -DMA
(Comonomer: Styrol-Methylmethacrylat [1 : 1], Temperatur: 22° C, bzw. 30° C, Initiator: 0,5 Gewichts-% Bz_2O_2 , Aktivator: 0,125 Gewichts-% DMA)

Ricinolsäuregehalt Gewichts-%	Gelerungszeit in Minuten	
	22° C	30° C
21,2	43	37
26,3	68	52
31,0	82	76
34,7	101	92

Prüfung der mechanischen Eigenschaften der gewonnenen Produkte

Bei Zimmertemperatur wurden in Anwesenheit des Initiator-Aktivator-Systems Bz_2O_2 -DMA aus 70 Gewichtsteilen Polyesterharz und 30 Gewichtsteilen Monomermischung Blöcke hergestellt, welche 16 Stunden einer Temperatur von 80° C und hernach 5 Stunden einer Wärmenachbehandlung von 120° C unterworfen wurden. Von den Blöcken wurden mittels mechanischer Bearbeitung Probestücke gefertigt. Diese wurden dann folgenden Untersuchungen unterworfen:

- Schlagbiegefestigkeit (Dynstat),
- Biegefestigkeit (Dynstat),
- Härte (Brinell),
- Druckfestigkeit.

Die Änderungen der mechanischen Eigenschaften der mit 0,5 Gewichts-% Bz_2O_2 und 0,125 Gewichts-% DMA-Initiator-Aktivator-System aus 26,3

Gewichts-% Ricinolsäure enthaltenden Harz hergestellten Copolymerblöcke als Funktion der verwendeten Comonomere sind aus Tabelle VI ersichtlich.

Tabelle VI

Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften der Ricinolsäure enthaltenden Gießharze von der Art des verwendeten Comonomers
(Rizinolsäuregehalt: 26,3 Gewichts-%; Initiator: 0,5 Gewichts-% Bz_2O_2 ; Aktivator: 0,125 Gewichts-% DMA; Temperatur 22° C; Polyester-Monomer-Verhältnis: 70 : 30)

Monomer	Schlagbiegefestigkeit cmkg/cm ²	Biegefestigkeit kg/cm ²	Druckfestigkeit kg/cm ²	Brinell-Härte kg/cm ²
Styrol	8,3	158	1628	1520
Methylmethacrylat	9,8	—	2500	750
Styrol: Methylmethacrylat (1 : 1) ..	9,9	196,4	2475	—
Mit dem Initiator-Aktivator-System 1,0 Gewichts-% CHHP und 0,0625 Gewichts-% Co-Naphthenat wurden mit Styrol-Comonomer folgende Werte erhalten:				
Styrol	5,7	136	1613	1240

Wie ersichtlich, kann man die optimalen mechanischen Eigenschaften auch beim ungesättigten Polyesterharz von dieser Zusammensetzung mit der Verwendung der Comonomer-Mischung Styrol-Methylmethacrylat 1 : 1 erreichen.

Die Änderungen der mechanischen Eigenschaften als Funktion des Ricinolsäuregehaltes des ungesättigten Polyesterharzes mit dem Initiator-Aktivator-System: 1 Gewichts-% CHHP und 0,0625 Gewichts-% Cobalt-Naphthenat zeigt die Tabelle VII. (Die Probe enthielt das Verhältnis von Polyester-Styrol: 70—30.)

Tabelle VII

Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften der ungesättigten Polyester gießharze vom Ricinolsäuregehalt
(Harz-Comonomer Verhältnis: 70 : 30, Comonomer: Styrol, Temperatur: 22° C, Initiator: 1 Gewichts-% CHHP, Aktivator: 0,0625 Gewichts-% Co-Naphthenat)

Ricinolsäuregehalt, Gewichts-%	Schlagbiegefestigkeit nach Dynstat, cmkg/cm ²	Biegefestigkeit nach Dynstat, kg/cm ²	Druckfestigkeit kg/cm ²
4,8	1,7	109	—
9,2	5,0	—	—
13,4	8,3	148	854
16,8	8,9	118	—

Tabelle VIII stellt die Änderungen der mechanischen Eigenschaften der erhaltenen Blöcke ebenfalls als Funktion des Ricinolsäuregehaltes dar, doch

mit 30% der Mischung von Styrol-Methylmethacrylat-Monomer (1:1) in Anwesenheit des Initiator-Aktivator-Systems: 0,5 Gewichts-% Bz_2O_2 und 0,125 Gewichts-% DMA.

Tabelle VIII

Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften der ungesättigten Polyester gießharze vom Ricinolsäuregehalt
(Comonomer: Styrol-Methylmethacrylat Mischung (1:1), Temperatur 22° C, Initiator: 0,5 Gewichts-% Bz_2O_2 , Aktivator: 0,125% DMA, Polyester-Monomer Verhältnis: 70:30)

Ricinolsäuregehalt Gewichts-%	Schlagbiegefestigkeit nach Dynstat cmkg/cm ²	Biegefestigkeit nach Dynstat kg/cm ²	Druckfestigkeit kg/cm ²
21,2	10,68	234,5	2620
26,3	9,91	196,4	2475
31,0	8,36	171,7	2220
34,7	5,34	142,6	2100

Aus den Tabellen VII und VIII geht deutlich hervor, daß ein Harz mit den optimalen mechanischen Eigenschaften durch Einbau von 20 Gewichts-% Ricinolsäure erzeugt werden kann.

Aus Polyesterharz mit Ricinolsäuregehalt wurde mit Anwendung von Glasgeweben ein Schichtkunststoff hergestellt. Das hierzu verwendete Harz

Tabelle IX

Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften des mit Glasgewebe erzeugten, ricinolsäurehaltigen Polyesterharzes vom angewandten Comonomer
(Harz-Comonomerverhältnis: 70%:30%, Temperatur: 22° C, Initiator: 0,5% Bz_2O_2 , Aktivator: 0,125% DMA, Copolymergehalt des geschichteten Materials: $40 \pm 5\%$, Glasfaser- \varnothing : 5 μ)

Monomer	Dynstat Schlagbiegefestigkeit cmkg/cm ²		Dynstat Biegefestigkeit kg/cm ²		Brinell-Härte kg/cm ²	
	26,3 Gew. %	34,7 Gew. %	26,3 Gew. %	34,7 Gew. %	26,3 Gew. %	34,7 Gew. %
mit ricinolsäurehaltigem Harz						
Styrol	58,5	53,6	5220	5834	2610	2512
Methylmethacrylat	58,0	—	—	—	2380	2004
Methylacrylat	48,0	54,4	—	—	3050	2755
Äthylacrylat	53,2	48,5	—	—	2010	1830
Acrylnitril	48,2	81,0	—	—	2760	2030

In Anwesenheit des Initiator-Aktivator-Systems von 1 Gewichts-% CHHP und 0,0625, Gewichts-% Cobalt-Naphthenat wurden folgende Werte erhalten:

Styrol	53,5	50,6	3960	5660	2240	1910
--------------	------	------	------	------	------	------

hatte ein Monomerverhältnis von 70 : 30 %, als Initiator wurde 0,5 % Bz_2O_2 , als Aktivator 0,125 % DMA verwendet. Das Glasgewebe war ein aus ca 5 μ starken Fasern gefertigtes 0,2 mm dickes Gespinnst mit Leinwandbindung, das 10 Schüsse und 10 Kettenfäden je 1 cm^2 enthielt.

Der Harzgehalt des Schichtstoffes betrug $40 \pm 5\%$. Das Schichten wurde zwischen Glasplatten unter einem Druck von ungefähr 0,2 Atm vorgenommen. Die Nachhärtung geschah durch eine 16stündige Wärmebehandlung bei 80° C und 5 Stunden bei 120° C. Die Änderung der mechanischen Eigenschaften der Schichtplatten als Funktion des verwendeten Monomers zeigt Tabelle IX.

Ausführung der Versuche

Zur Bereitung des Polyesterharzes benützten wir eine beiläufig 92%ige Ricinolsäure, frei von gesättigten Fettsäuren, Maleinsäureanhydrid p. a. und Äthylenglykol mit einem Siedepunkt von 196–197° C. Die Hydroxylgruppen der Ricinolsäure wurden erst bei 120° C esterifiziert und danach das Äthylenglykol hinzugegeben. Die Esterifikation wurde bei 160° in einer durch alkalische Pyrogallollösung vom Sauerstoff befreiten und mit konzentrierter Schwefelsäure getrockneten Stickstoffatmosphäre bis zum Verschwinden der Säurezahl durchgeführt, und mit weiterer Zugabe des noch benötigten Maleinsäureanhydrids unter gleichen Umständen die Reaktion bis zur Erreichung der Säurezahl 40 fortgesetzt. Zur Copolymerisation benützten wir frisch destillierte Monomere. Den Initiator lösten wir im Monomer, den Aktivator im Harz auf. Die Gelierungszeit rechneten wir immer vom Moment des Zusammengießens. Die Mischungen wurden in Ampullen von 5 ml gegossen und die Gelierungszeit nach der von MATSUI angegebenen Methode [8] bestimmt.

Das als Initiator verwendete Benzoylperoxyd und 1-Oxycyclohexylhydroperoxyd-1, p. a. wurde nach zweimaliger Umkristallisierung verwendet, das Dimethylanilin benützten wir frisch im vakuumdestillierten Zustand. Das Co-Naphthenat mit 5% Co-Gehalt wurde in Styrollösung angewendet.

Verfasser sprechen hiermit den Chem.-Ingenieuren I. MADARÁSZ, L. ESZES, I. FÓNER, T. STRAUZS und M. S. TELEKES für ihre freundliche Mitarbeit bei einigen Versuchen ihren besten Dank aus. Das Thema der Diplomarbeiten obiger Ingenieure war dem Themenkreis dieser unserer Arbeit entnommen. Herrn Professor Dr. R. BALLÓ sind wir für sein stetes Interesse an unserer Arbeit herzlichst dankbar. Dank gebührt auch Herrn Dozenten Gy. HARDY, Vorstand des Lehrstuhls, der uns den Abschluß dieser Arbeit ermöglichte.

Zusammenfassung

Mit dem Einbau von Ricinolsäure wurde aus Äthylenglykol und Maleinsäureanhydrid ein ungesättigter Polyester hergestellt, welcher mit Monomeren, vorzugsweise mit Styrol gut mischbar ist. Derartige Gießharze härten bei Zimmertemperatur mit Hilfe von Initiator-

Aktivator-Systemen. Die Untersuchung der mechanischen Eigenschaften zeigte, daß man Produkte mit optimalen mechanischen Eigenschaften jeweils dann erhält, wenn das Harz beinahe 20% Ricinolsäure enthält und das Comonomer eine Mischung von Styrol-Methylmethacrylat (1 : 1) ist.

Literatur

1. ELLIS, C.: U. S. P. **2**, 195, 362 (1936).
2. HILL, R., WALKER, E.: E. J. pol. Sci. **3**, 609 (1948).
3. RUSZNÁK, I., GÉCZY, I., RÉPÁSI, M.: Acta chim. hung. **14**, 61 (1958).
4. PARKER, E. E., MOFFETT, E. W.: Ind. Eng. Chem. **46**, 1615 (1954).
5. FEUER, S. S. und Mitarbeiter: Ind. Eng. Chem. **46**, 1644 (1954).
6. SMITH, A. L., LOUVRY, J. R.: Mod. Plastics **35**, 134 (1958).
7. BEILSTEINS: Handbuch der Org. Chemie, Bd. III. 385.
8. MATSUI, E.: J. Soc. Chem. Ind. Jap. Suppl. Vol. **46**, 171 (1943).

Frau E. KŐMÜVES, Budapest, Műgyetem rakpart 3, Ungarn
Dr. I. GÉCZY, Budapest, I., Kuny D. u. 1. Ungarn