

Versuch 5: 4.506 mg Sbst.: 14.375 mg CO<sub>2</sub>, 5.18 mg H<sub>2</sub>O. Gef. C 87.10, H 12.87. — 0.1870 g Sbst.:  $\Delta = 0.012^0$ . Molgew. gef. 4500. — 0.5238 g Sbst.:  $\Delta = 0.033^0$ . Molgew. gef. 4500.

Versuch 6: 3.294 mg Sbst.: 10.50 mg CO<sub>2</sub>, 3.80 mg H<sub>2</sub>O. Gef. C 86.94, H 12.97. — 0.1791 g Sbst.:  $\Delta = 0.013^0$ . Molgew. gef. 4000. — 0.3818 g Sbst.:  $\Delta = 0.026^0$ . Molgew. gef. 4200.

Versuch 7: 4.760 mg Sbst.: 15.235 mg CO<sub>2</sub>, 5.49 mg H<sub>2</sub>O. Gef. C 87.29, H 12.91. — 0.1759 g Sbst.:  $\Delta = 0.019^0$ . Molgew. gef. 2700. — 0.3906 g Sbst.:  $\Delta = 0.033^0$ . Molgew. gef. 3400.

Zum Schluß sei der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft der wärmste Dank ausgesprochen, daß sie uns Mittel zur Anschaffung der für diese Arbeit benötigten Hochdruck-Autoklaven zur Verfügung stellte.

---

### 382. H. Staudinger und H. F. Bondy: Über Isopren und Kautschuk, 16. Mitteil.<sup>1)</sup>: Über die Konstitution des Kautschuks.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Freiburg i. B.]  
(Eingegangen am 14. August 1929.)

Beim Abbau des Kautschuks resp. bei der Guttapercha erhält man Produkte, die hemi-kolloiden Charakter zeigen. Solche Abbauprodukte können durch Erhitzen<sup>2)</sup>, vor allem durch Einwirkung von Zink und Chlorwasserstoff, also beim Cyclisieren, erhalten werden<sup>3)</sup>. Die Cyclo-kautschuke sind weiße Pulver, die ähnliche physikalische Eigenschaften haben, wie die hemi-kolloiden Poly-styrole. Sie sind also leicht löslich, und ihre Lösungen sind relativ niederviscos. Die Cycloprodukte, die bei verschiedenen Temperaturen aus Kautschuk resp. Guttapercha erhalten wurden, haben verschiedene Durchschnitts-Molekülgröße; die Lösungen dieser Produkte zeigen entsprechende Unterschiede in der Viscosität<sup>4)</sup>. Da Kautschuk und Guttapercha ganz andere Eigenschaften haben, z. B. viel höher viscosen Lösungen geben als diese Abbauprodukte, so wurde der Schluß gezogen, daß beide viel höhermolekular sein müssen, da bei diesen Stoffen mit steigendem Molekulargewicht die Viscosität gleichkonzentrierter Lösungen wächst. Dieser Beweis ist nur dann gültig, wenn die Konstitution der Abbauprodukte sicher feststeht, wenn also nicht etwa schon in diesen Assoziationsprodukten vorliegen. Es sollte deshalb versucht werden, hemi-kolloide Abbauprodukte des Kautschuks und der Guttapercha zu reduzieren, um zu sehen, ob diese Reduktion ohne Veränderung des Durchschnitts-Molekulargewichts vorgenommen werden kann. Die Durchführung dieser Versuche stieß aber bisher auf Schwierigkeiten, auf die später eingegangen werden soll.

Bei dem Cyclo-kautschuk und den Cyclo-guttaperchen glückte es aber, auf ganz anderem Wege zu beweisen, daß hier Produkte von dem angegebenen Durchschnitts-Molekulargewicht vorliegen. Diese Cycloprodukte

<sup>1)</sup> 15. Mitteilung: Ztschr. Kautschuk **1929**, Heft 5 und 6.

<sup>2)</sup> H. Staudinger und H. F. Bondy, A. **463**, 1.

<sup>3)</sup> H. Staudinger und W. Widmer, Helv. chim. Acta **9**, 529 [1926].

<sup>4)</sup> H. Staudinger und H. F. Bondy, l. c. S. 12.

## Vergleich zwischen nicht-oxydierten

Darst.- Temp.	Stoffe	Zusammensetzung			
		vor O <sub>2</sub> -Aufnahme		nach O <sub>2</sub> -Aufnahme	
		% C	% H	% C	% H
207° Tetralin	C. K.	88.13	11.86	84.84	11.08
	C. G.	88.15	11.60	84.00	11.13
142° Xylol	CKunfr. <sup>5)</sup>	88.07	11.56	85.09	11.12
	CG „	88.31	12.05	85.44	11.56
	CKäthul. <sup>5)</sup>	88.03	11.84	85.25	11.45
	CGäthul. <sup>5)</sup>	88.27	11.99	85.39	11.44
110° Toluol	CKunfr. <sup>5)</sup>	87.82	12.06	85.20	11.43
	CG „	87.26	11.99	83.25	11.09
	CGäthul. <sup>5)</sup>	87.63	11.85	83.72	11.22
80° Benzol	CKunfr. <sup>5)</sup>	88.04	11.93	84.31	11.29
	CG „	88.00	11.92	82.25	10.56

sind nach der Titration mit Brom, resp. Chlorjod ungesättigt, ohne daß sich hier genau die Zahl der Doppelbindungen bestimmen läßt<sup>6)</sup>. An der Luft autoxydieren sie. Nach ca. 2-jährigem Stehen wird auf 3—8 Isoprene ein Sauerstoffatom aufgenommen. Untersucht man Autoxydationsprodukte verschiedener Cyclokauschuke und verschiedener Cycloguttaperchen, so zeigt sich, daß bei dieser Autoxydation das Durchschnitts-Molekulargewicht sich nicht wesentlich verändert hat. Ebenso ist die Viscosität der Lösungen die gleiche. Schließlich ändert sich die Temperatur, bei der die Produkte sintern und sich verflüssigen, auch nach der Autoxydation nicht. Die Produkte mit größerem Durchschnitts-Molekulargewicht verflüssigen sich bei höherer Temperatur, als die kleineren, da die zwischenmolekularen Kräfte größer sind. Die geringfügigen Änderungen im Aufbau der Ketten durch die Autoxydation machen sich also nicht wesentlich in den physikalischen Eigenschaften bemerkbar.

Die Tabelle auf S. 2412/13 gibt eine Übersicht über die Resultate.

Da bei dieser Autoxydation sich weder das Durchschnitts-Molekulargewicht, noch wichtige physikalische Eigenschaften, wie z. B. die Viscosität, geändert haben, so betrachten wir diese Untersuchungen als einen Beweis dafür, daß die bei den Molekulargewichts-Bestimmungen der Cyclo-kauschuke erhaltenen Werte richtig sind, und nicht durch Assoziationen vorgetäuscht werden, und daß die Unterschiede in der Viscosität der Lösungen tatsächlich auf Unterschieden in der Molekülgröße und nicht des Assoziationsgrades beruhen. Da diese Cycloprodukte hemi-kolloiden Charakter zeigen, so müssen die Eukolloide Kautschuk und Guttapercha ein weit

<sup>5)</sup> CKunfr. = Cyclo-kauschuk, unfraktioniert,  
 CKäthul. = Cyclo-kauschuk, äther-löslich,  
 CGäthul. = Cyclo-guttapercha, äther-unlöslich.

<sup>6)</sup> vergl. H. Staudinger und H. F. Bondy, A. 468, 33 [1929].

und autoxydierten Cycloprodukten.

relat. Viscosität in 1-mol. Lösung <sup>7)</sup>		Molekulargew.		Sinterungs-Anfang		Verflüssig.-Anfang	
vor O <sub>2</sub> - Aufnahme	nach O <sub>2</sub> - Aufnahme	vor O <sub>2</sub> - Aufnahme	nach O <sub>2</sub> - Aufnahme	vor O <sub>2</sub> - Aufnahme	nach O <sub>2</sub> - Aufnahme	vor O <sub>2</sub> - Aufnahme	nach O <sub>2</sub> - Aufnahme
1.63	1.58	2 500	2 900	105 <sup>0</sup>	110 <sup>0</sup>	125 <sup>0</sup>	132 <sup>0</sup>
1.65	1.59	2 500	3 400	105 <sup>0</sup>	112 <sup>0</sup>	125 <sup>0</sup>	132 <sup>0</sup>
2.45	2.39	8 100	8 100	115 <sup>0</sup>	118 <sup>0</sup>	140 <sup>0</sup>	142 <sup>0</sup>
1.75	1.69	3 300	3 700	105 <sup>0</sup>	115 <sup>0</sup>	130 <sup>0</sup>	136 <sup>0</sup>
2.91	2.90	12 500	12 000	136 <sup>0</sup>	128 <sup>0</sup>	160 <sup>0</sup>	158 <sup>0</sup>
1.65	1.55	2 800	2 900	106 <sup>0</sup>	114 <sup>0</sup>	130 <sup>0</sup>	135 <sup>0</sup>
2.69	2.63	13 500	14 500	125 <sup>0</sup>	124 <sup>0</sup>	165 <sup>0</sup>	159 <sup>0</sup>
2.27	2.20	10 000	9 500	120 <sup>0</sup>	112 <sup>0</sup>	160 <sup>0</sup>	155 <sup>0</sup>
2.62	2.56	12 000	12 500	135 <sup>0</sup>	137 <sup>0</sup>	160 <sup>0</sup>	163 <sup>0</sup>
2.93	2.90	über 15 000		140 <sup>0</sup>	150 <sup>0</sup>	190 <sup>0</sup>	193 <sup>0</sup>
2.50	2.50	über 15 000		135 <sup>0</sup>	140 <sup>0</sup>	165 <sup>0</sup>	170 <sup>0</sup>

höheres Molekulargewicht haben, ein solches weit über 10000, wie früher schon auseinandergesetzt wurde<sup>8)</sup>).

Dieser Beweis hat Interesse, da neuerdings nach einer Anschauung von K. H. Meyer und H. Mark<sup>9)</sup> der Kautschuk aus Micellen aufgebaut ist; diese Micellen sollen aus Bündeln von Hauptvalenz-Ketten bestehen, die eine Länge von 300—600 Å haben, also aus 75—150 Isopren-Resten aufgebaut sind. Ketten von dieser Länge haben also nach den Anschauungen dieser Autoren so starke zwischenmolekulare Kräfte, daß sie sich zu Micellen zusammenlagern, aus denen sich weiter der Kautschuk aufbaut. Diese Annahme ist aber nicht richtig: die oben beschriebenen Cycloprodukte vom Molekulargewicht 5000—10000 haben Ketten von dieser Größe, ebenso wie die hemi-kolloiden Poly-styrole. In Lösung bilden diese Produkte aber keine Micellen, sondern bleiben molekular gelöst. Erst weit größere Moleküle bauen, wie gesagt, den Kautschuk auf, erst diese haben so starke zwischenmolekulare Kräfte, daß sie die charakteristischen Eigenschaften hervorrufen. Diese sind durch die Größe der Moleküle und nicht durch einen besonderen micellaren Charakter bedingt.

Bei der Autoxydation der Cycloprodukte, die in festem Zustand erfolgt, ist merkwürdig, daß keine Verknüpfung einzelner Ketten durch Sauerstoff-Brücken eintritt; denn dann müßten aus diesen löslichen Fadenmolekülen sich unlösliche 3-dimensionale Moleküle bilden. Eine solche Verkettung erfolgt möglicherweise bei dem Übergang des Kautschuks zu unlöslichen Kautschuk-oxiden, ferner bei der Autoxydation des Poly-cyclopentadien-Kautschuks.

<sup>7)</sup> 1-mol. Lösung = 1 Grundmolekül in Liter = 68.064 g im Liter.

<sup>8)</sup> H. Staudinger und J. Fritschi, *Helv. chim. Acta* 5, 794 [1922] u. folg. Arbeiten.

<sup>9)</sup> K. H. Meyer und H. Mark, *B.* 61, 1939 [1928].

**Beschreibung der Versuche.**

## Methodisches.

Die Darstellung dieser Cycloprodukte wurde in der Arbeit von Staudinger und Bondy: Über den Abbau von Kautschuk und Guttapercha<sup>10)</sup> beschrieben. Die Cycloprodukte blieben nach der Darstellung 2 Jahre im luft-gefüllten Exsiccator über Phosphorpentoxyd stehen. In dieser Zeit hatten sie 4–6% Sauerstoff aufgenommen, was durch Mikro-analyse<sup>11)</sup> nachgewiesen wurde. Äußerlich haben sich die Produkte nicht verändert. Vor der weiteren Untersuchung wurden sie wieder im Hochvakuum auf Gewichtskonstanz getrocknet.

Die Bestimmung der relativen Viscosität, des Molekulargewichts, des Sinterungs- und Verflüssigungs-Anfangs wurde genau so vorgenommen, wie es in der oben genannten Arbeit beschrieben wurde. Die Messungen der Ausflußzeit wurden wegen Substanzmangels in einem kleineren Ostwaldschen Viscosimeter als dem früher angewandten vorgenommen. Die relativen Viscositäten dürfen also nur zum Vergleich herangezogen werden.

Cycloprodukte aus Tetralin (206.5<sup>0</sup>).

Autoxydierter Cyclokautschuk: Sinterungs-Anfang 110<sup>0</sup>, Verflüssigungs-Anf. 132<sup>0</sup>.

3.706 mg Sbst.: 11.480 mg CO<sub>2</sub>, 3.670 mg H<sub>2</sub>O.

[C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>]<sub>6</sub>O. Ber. C 84.9, H 11.3. Gef. C 84.84, H 11.08.

Autoxydierte Cycloguttapercha: Sinterungs-Anfang 112<sup>0</sup>, Verflüssigungs-Anf. 132<sup>0</sup>.

3.831 mg Sbst.: 11.810 mg CO<sub>2</sub>, 3.820 mg H<sub>2</sub>O.

[C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>]<sub>5</sub>O. Ber. C 84.3, H 11.2. Gef. C 84.00, H 11.13.

## Molekulargewichts-Bestimmungen.

Autoxydierter Cyclokautschuk: a) 0.2926 g Sbst. in 17.63 g Benzol: Δ = 0.029<sup>0</sup>. M = 2900. — b) 0.5161 g Sbst. in 17.63 g Benzol: Δ = 0.049<sup>0</sup>. M = 3000.

Autoxydierte Cycloguttapercha: a) 0.2537 g Sbst. in 17.63 g Benzol: Δ = 0.022<sup>0</sup>. M = 3300. — b) 0.5032 g Sbst. in 17.63 g Benzol: Δ = 0.043<sup>0</sup>. M = 3400.

Messungen der Ausflußzeit in 1-molarer Lösung (Benzol 46.4 Sek.)

	Ausflußzeit:	Relat. Viscosität:
Cyclokautschuk .....	73.3 Sek.	1.58
Cycloguttapercha .....	73.9 Sek.	1.59

Cycloprodukte aus Xylol (142<sup>0</sup>).

Autoxydierter Cyclokautschuk: Sinterungs-Anfang: unfrakt. 118<sup>0</sup>, äth.-unl. 128<sup>0</sup>; Verflüssigungs-Anfang unfrakt. 142<sup>0</sup>, äth.-unl. 158<sup>0</sup>.

3.500 mg\*), 3.724 mg\*\*) Sbst.: 10.920, 11.640 mg CO<sub>2</sub>, 3.480, 3.810 mg H<sub>2</sub>O.

[C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>]<sub>6</sub>O. Ber. C 84.9, H 11.3. Gef. C 85.09, 85.25, H 11.12, 11.45.

\*) = unfraktioniert; \*\*) = äther-unlöslich.

Autoxydierte Cycloguttapercha: Sinterungs-Anfang: unfrakt. 115<sup>0</sup>, äth.-lösl. 114<sup>0</sup>; Verflüssigungs-Anfang unfrakt. 136<sup>0</sup>, äth.-lösl. 135<sup>0</sup>.

3.457 mg\*), 3.628 mg\*\*) Sbst.: 10.82, 11.360 mg CO<sub>2</sub>, 3.57, 3.710 mg H<sub>2</sub>O.

[C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>]<sub>7</sub>O. Ber. C 85.4, H 11.4. Gef. C 85.44, 85.39, H 11.56, 11.44.

\*) = unfraktioniert; \*\*) = äther-löslich.

<sup>10)</sup> A. 468, 48 [1929].

<sup>11)</sup> Diese Analysen wurden von Frl. E. Thaler ausgeführt.

Molekulargewichts-Bestimmungen.

Autoxydierter Cyclokautschuk unfrakt., in 17.63 g Benzol gelöst.

a) 0.4667 g Sbst.:  $\Delta = 0.014^{\circ}$ .  $M = 7800$ . — b) 0.7702 g Sbst.:  $\Delta = 0.022^{\circ}$ .  $M = 8100$ .

Autoxydierte Cycloguttapercha unfrakt., in 17.63 g Benzol gelöst.

a) 0.2273 g Sbst.:  $\Delta = 0.017^{\circ}$ .  $M = 3800$ . — b) 0.4095 g Sbst.:  $\Delta = 0.032^{\circ}$ .  $M = 3700$ .

Autoxydierter Cyclokautschuk äth.-unlös., in 17.63 g Benzol gelöst.

a) 0.1624 g Sbst.:  $\Delta = 0.004^{\circ}$ .  $M = 12000$ . — b) 0.2915 g Sbst.:  $\Delta = 0.007^{\circ}$ .  $M = 12000$ .

Autoxydierte Cycloguttapercha, äth.-lös., in 17.63 g Benzol gelöst.

a) 0.2278 g Sbst.:  $\Delta = 0.023^{\circ}$ .  $M = 2900$ . — b) 0.4749 g Sbst.:  $\Delta = 0.046^{\circ}$ .  $M = 3000$ .

Messungen der Ausflußzeit in 1-molarer Lösung (Benzol 46.4 Sek.)

	Ausflußzeit:	Relat. Viscosität
Cyclokautschuk, unfrakt. ....	111 Sek.	2.39
Cycloguttapercha, unfrakt. ....	78.5 Sek.	1.69
Cyclokautschuk, äth.-unlös. ....	135 „	2.90
Cycloguttapercha, äth.-lös. ....	71.8 „	1.55

Cycloprodukte aus Toluol (110<sup>0</sup>).

Autoxydierter Cyclokautschuk: Sinterungs-Anfang 124<sup>0</sup>, Verflüssigungs-Anfang 159<sup>0</sup>.

4.200, 4.032 mg Sbst.: 13.120, 12.650 mg CO<sub>2</sub>, 4.290, 4.000 mg H<sub>2</sub>O.

[C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>]<sub>2</sub>O. Ber. C 85.4, H 11.4. Gef. C 85.20, 85.56, H 11.43, 11.10.

Autoxydierte Cycloguttapercha: Sinterungs-Anfang unfrakt. 112<sup>0</sup>, äth.-unlös. 137<sup>0</sup>. Verflüssigungs-Anfang unfrakt. 155<sup>0</sup>, äth.-unlös. 163<sup>0</sup>.

3.673 mg\*), 3.860 mg\*\*) Sbst.: 11.090, 11.850 mg CO<sub>2</sub>, 3.610, 3.870 mg H<sub>2</sub>O.

[C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>]<sub>4</sub>O. Ber. C 83.3, H 11.1. Gef. C 83.25, 83.72, H 11.09, 11.22.

\*) = unfraktioniert; \*\*) = äther-unlöslich.

Molekulargewichts-Bestimmungen.

Autoxydierter Cyclokautschuk unfrakt., in 17.63 g Benzol gelöst.

a) 0.2196 g Sbst.:  $\Delta = 0.004^{\circ}$ .  $M = 15000$ . — b) 0.4006 g Sbst.:  $\Delta = 0.008^{\circ}$ .  $M = 14000$ .

Autoxydierte Cycloguttapercha unfrakt., in 17.63 g Benzol gelöst.

a) 0.2166 g Sbst.:  $\Delta = 0.007^{\circ}$ .  $M = 9000$ . — b) 0.3998 g Sbst.:  $\Delta = 0.012^{\circ}$ .  $M = 10000$ .

Autoxydierte Cycloguttapercha, äth.-unlös., in 17.63 g Benzol gelöst.

a) 0.1715 g Sbst.:  $\Delta = 0.004^{\circ}$ .  $M = 12000$ . — b) 0.2672 g Sbst.:  $\Delta = 0.006^{\circ}$ .  $M = 13000$ .

Messungen der Ausflußzeit in 1-molarer Lösung (Benzol 46.4 Sek.)

	Ausflußzeit:	Relat. Viscosität:
Cyclokautschuk, unfrakt. ....	122 Sek.	2.63
Cycloguttapercha, unfrakt. ....	102 „	2.20
Cycloguttapercha, äth.-unlös. ....	119 „	2.56

Cycloprodukte aus Benzol (80<sup>0</sup>).

Autoxydierter Cyclokautschuk: Sinterungs-Anfang 150<sup>0</sup>, Verflüssigungs-Anfang 193<sup>0</sup>.

3.736 mg Sbst.: 11.550 mg CO<sub>2</sub>, 3.770 mg H<sub>2</sub>O.

[C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>]<sub>3</sub>O. Ber. C 84.3, H 11.2. Gef. C 84.31, H 11.29.

Autoxydierte Cycloguttapercha: Sinterungs-Anfang 140°, Verflüssigungs-Anfang 170°.

3.760 mg Sbst.: 11.340 mg CO<sub>2</sub>, 3.550 mg H<sub>2</sub>O.

[C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>]<sub>3</sub>O. Ber. C 81.8, H 10.9. Gef. C 82.25, H 10.56.

Molekulargewichts-Bestimmungen.

Autoxydierter Cyclokauschuk wie autoxydierte Cycloguttapercha geben, in Benzol gelöst, keine Depression. Das Molekulargewicht ist also sehr hoch.

Messungen der Ausflußzeit in 1-molarer Lösung (Benzol 46.4 Sek.)

	Ausflußzeit:	Relat. Viscosität:
Cyclokauschuk .....	135 Sek.	2.90
Cycloguttapercha .....	116 „	2.50

### 383. Julius v. Braun und Karl Weissbach: Über cyclische Sulfide (IV. Mitteil.).

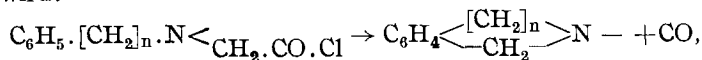
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 5. August 1929.)

Die ringförmig gebauten Sulfide, die in der monocyclischen (Reihe R<math>\langle \rangle</math>S) und in der bicyclischen Benzoreihe (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub><math>\langle \begin{smallmatrix} R \\ R' \end{smallmatrix} \rangle</math>S) von J. v. Braun und Mitarbeitern in großer Vollständigkeit dargestellt und in den drei ersten Mitteilungen<sup>1)</sup> beschrieben worden sind, haben in letzter Zeit ein besonderes Interesse durch Versuche gewonnen, welche von uns auf dem Gebiete der Spaltung quartärer Amonium- und Sulfoniumhydroxyde ausgeführt worden sind<sup>2)</sup>; denn der Vergleich des Verhaltens der einander korrespondierenden Glieder R.N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.OH und R.S(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.OH ließ es sehr wünschenswert erscheinen, diesen Vergleich auch auf einander entsprechende ringförmige Stoffe R<math>\langle \rangle</math>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.OH und R<math>\langle \rangle</math>S(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.OH, bzw. C<sub>6</sub>H<sub>4</sub><math>\langle \begin{smallmatrix} R \\ R' \end{smallmatrix} \rangle</math>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.OH und C<sub>6</sub>H<sub>4</sub><math>\langle \begin{smallmatrix} R \\ R' \end{smallmatrix} \rangle</math>S(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.OH auszudehnen.

In erster Linie interessierte uns das Verhalten des vom Iso-thiochroman (VIII) ableitbaren Methylhydroxyds und die Frage, ob es mit derselben Vollständigkeit wie das Dimethyl-tetrahydro-isochinoliniumhydroxyd eine Ringöffnung (unter Bildung der Styrol-Gruppierung) erleiden wird; da nun das Iso-thiochroman auf dem bisher von uns benutzten Wege, mit Hilfe des recht schwer zugänglichen *o*-Homo-xylylenbromids, nur äußerst mühsam in einer zur Untersuchung ausreichenden Menge zu beschaffen war, so sahen wir uns genötigt, uns nach anderen Darstellungs-Möglichkeiten umzusehen und wurden so zu den im folgenden beschriebenen Versuchen geführt.

Gemeinsam mit mehreren Mitarbeitern hat der eine von uns gezeigt<sup>3)</sup>, daß aus Derivaten des Glykokollchlorids mit fettaromatischen Resten C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. [CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>—, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. [CH<sub>2</sub>]<sub>3</sub>— und C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. [CH<sub>2</sub>]<sub>4</sub>— am N, beim Ringschluß mit AlCl<sub>3</sub> in außerordentlich glatter Weise Kohlenoxyd herausgespalten wird:



<sup>1)</sup> B. 43, 545, 3220 [1910], 58, 2166 [1925].

<sup>2)</sup> A. 472, 121 [1929].

<sup>3)</sup> B. 57, 908 [1924], 60, 102, 1257 [1927].