

### 37. Einfluss der Porenstruktur auf die Gasdiffusion in porösen Körpern

von W. Richarz, H. P. Alder und A. Guyer

(5. I. 65)

In der heterogenen Gaskatalyse hängt der Nutzungsgrad der porösen Kontaktmasse vom Verhältnis zwischen Reaktions- und Diffusionsgeschwindigkeit der Stoffe im Katalysatorkorn ab. Die Gasdiffusion ihrerseits ist eine Funktion der Porenstruktur. Verschiedentlich wurde untersucht, auf welche Weise (KNUDSEN-Diffusion, gewöhnliche Diffusion, Oberflächendiffusion) der Stofftransport im porösen Körper stattfindet, doch ist über den Zusammenhang zwischen Porenstruktur und Permeabilität von «konsolidierten» Medien noch recht wenig bekannt. Konsolidiert wird ein Körper dann genannt, wenn in seinem Gefüge die Einzelkörner, aus welchen er durch irreversible Prozesse, wie Sintern, Pressen usw., hergestellt worden ist, nicht mehr unterschieden werden können.

Der freie Gasdiffusionskoeffizient  $D$  ist durch das erste FICK'sche Gesetz definiert:

$$\frac{dn}{dt} = -D \cdot F_f \cdot \frac{dc}{dx} \quad (1)$$

$dn/dt$  = diffundierende Gasmenge (Mol/s),

$D$  = freier Gasdiffusionskoeffizient (cm<sup>2</sup>/s),

$F_f$  = freier Diffusionsquerschnitt (cm<sup>2</sup>),

$dc/dx$  = Konzentrationsgradient des diffundierenden Gases im porösen Körper  $\left(\frac{\text{Mol}}{\text{cm}^3} / \text{cm}\right)$ ,

$F$  = Fläche des porösen Körpers, die dem Gasstrom ausgesetzt ist (cm<sup>2</sup>),

$\epsilon$  = Porosität, Verhältnis von mittlerer freier Querschnittsfläche zur Gesamtquerschnittsfläche.

Für die meisten permanenten Gase liegen gemessene Werte des Diffusionskoeffizienten vor. Wo sie fehlen, lassen sie sich nach HIRSCHFELDER [1] berechnen. Für die Gase Wasserstoff/Stickstoff beispielsweise berechnet sich ein Diffusionskoeffizient von 0,751 cm<sup>2</sup>/s (293°K, 760 Torr).

Der effektive Diffusionskoeffizient  $D_{eff}$  beim Gasdurchtritt durch einen porösen Körper ist kleiner als der freie Diffusionskoeffizient  $D$ :

$$\frac{dn}{dt} = -D_{eff} \cdot F \cdot \frac{dc}{dx} \quad (2)$$

Aus dem Verhältnis von effektivem Diffusionskoeffizienten zu freiem Gasdiffusionskoeffizienten berechnet sich die spezifische Permeabilität zu:

$$\frac{D_{eff}}{D} = \phi \left( \frac{F_f}{F} \right) = \phi(\epsilon) = \phi \left( \frac{\epsilon}{T} \right) \quad (3)$$

Der Labyrinth-Faktor  $T$  (tortuosity factor) ist seinerseits eine Funktion der Porosität und trägt der Tatsache Rechnung, dass der Diffusionsweg in einem porösen Körper länger ist als der Abstand zwischen zwei Punkten.

Im folgenden soll die spezifische Permeabilität von Presskörpern, hergestellt aus unterschiedlichem Ausgangsmaterial (Härte, innere Oberfläche), gemessen und verglichen werden.

1. Messung der Gasdiffusion in porösen Körpern.

Die Apparatur, ähnlich derjenigen von WEISZ [2], bestand im wesentlichen aus der Diffusionszelle mit dem darin befestigten Probekörper und dem Gasanalysator.

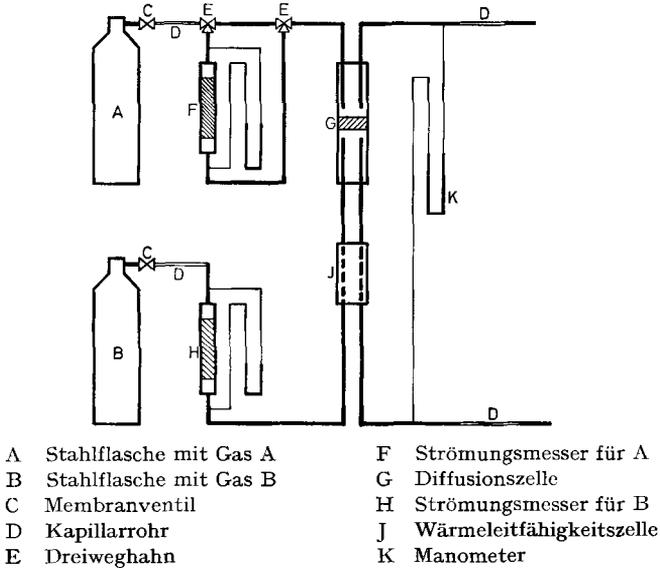


Fig. 1. Schematische Darstellung der Apparatur

Das Gas A durchströmte die Diffusionszelle G und bespülte die eine Seite des Probekörpers. Gas B trat durch den Referenzteil der Wärmeleitfähigkeitsmesszelle J in die Diffusionszelle G ein und spülte die durch den Probekörper diffundierte Gasmenge A in den Messteil der Wärmeleitfähigkeitsmesszelle. Die Strömungsgeschwindigkeit der Gase wurde so eingestellt, dass beidseits des Probekörpers Druckgleichheit bestand.

Die Wärmeleitfähigkeitsmesszelle FRACTOVAP (CARLO ERBA S. p. A., Milano) war in einem thermostatierten Metallblock montiert. Als Nullinstrument der WHEATSTONE-Brücke diente ein Spannungskompensator mit einer Messgenauigkeit von 0,01 mV.

Wasserstoff und Stickstoff, deren Wärmeleitfähigkeit in einem Verhältnis von 6:1 steht, dienten als Testgase. Nach 5–10 Min. war der Ausschlag am Kompensator konstant und direkt proportional dem Wasserstoffgehalt im Stickstoff.

Die Probekörper wurden in der Diffusionszelle durch ein Stück Polyvinylschlauch festgehalten. Ein unterdimensioniertes Stück Schlauch wurde ausgeweitet und der Probekörper eingeführt. Durch Erwärmen auf etwa 60 °C passte sich der Schlauch gasdicht dem Probekörper an.

Der effektive Diffusionskoeffizient wurde gemäss Gleichung (2) wie folgt berechnet:

$$D_{eff} = \frac{L}{\pi R^2} \cdot v_B \cdot \frac{c_A}{100 - c_A} \tag{4}$$

- $L$  = Länge des zylindrischen Probekörpers (cm),
- $R$  = Radius des zylindrischen Probekörpers (cm),
- $v_B$  = Strömungsgeschwindigkeit des Stickstoffes (cm<sup>3</sup>/s),
- $c_A$  = Wasserstoffkonzentration im Stickstoff (%).

Wiederholte Messungen an einem einzelnen Probekörper aus Hydrargillit ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) ergaben eine Standardabweichung der Permeabilität von 4,6%. Für verschiedene aus dem gleichen Material unter identischen Bedingungen hergestellte Probekörper resultierte eine Standardabweichung von 8,5%, wobei die Porosität selbst eine Abweichung von 5,9% aufwies.

2. *Permeabilität konsolidierter Medien aus unporösen Einzelkörnern.* In konsolidierten Medien misst man im allgemeinen Labyrinth-Faktoren, welche diejenigen für unkonsolidierte Schüttschichten gleicher Porosität um ein Vielfaches übertreffen. Offensichtlich muss diese Abweichung einer gewissen Deformation des Einzelkornes zugeschrieben werden. In Kompressionsrichtung tritt eine systematische Verflachung der Körner ein, die zu hohen Labyrinth-Faktoren führt. Zur Untersuchung, ob diese Deformation der Einzelpartikel wesentlich von der Materialhärte abhängt, wurde die Permeabilität von Probekörpern gemessen, die durch Verpressen von unporösen Mineralpulvern verschiedener Härtegrade und Dichten hergestellt worden waren.

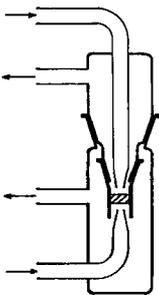


Fig. 2. Diffusionszelle

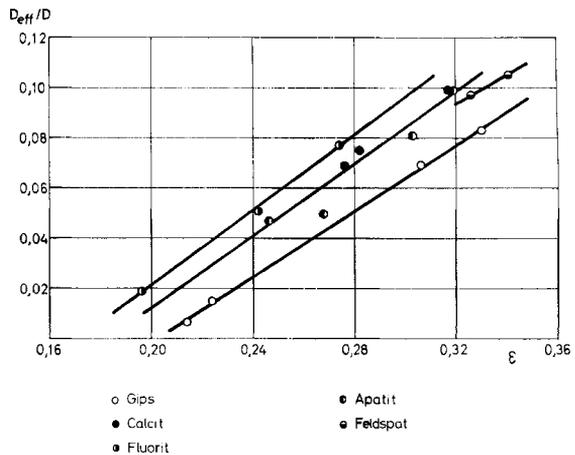


Fig. 3. Spezifische Permeabilität der untersuchten Mineralien

Tabelle 1. Eigenschaften der untersuchten Materialien. Korngrösse 75–100 Mikron

Material	MOHS-Härte	KNOOP-Härte	Wahre Dichte g/cm <sup>3</sup>	Schüttgewicht g/cm <sup>3</sup>	Schüttporosität
Gips	2	32	2,326	0,991	0,574
Calcit	3	135	2,714	1,446	0,449
Fluorit	4	163	3,152	1,638	0,485
Apatit	5	430	3,151	1,638	0,485
Feldspat (Orthoklas)	6	560	2,563	1,287	0,497

Die gemessenen spezifischen Permeabilitäten sind als Funktion der Porosität in Tabelle 2 und Fig. 3 dargestellt.

Für alle fünf untersuchten Mineralien wurde ein Zusammenhang zwischen Permeabilität und Porosität festgestellt, der durch die Gleichung:

$$D_{eff}/D = a \cdot \epsilon + b \tag{5}$$

Tabelle 2. *Spezifische Permeabilität der verpressten Mineralien.*  
Zylinder-Durchmesser 0,428 cm, Höhe ca. 0,5 cm

Material	Porosität $\varepsilon$	Diffusions- koeffizient $\text{cm}^2/\text{s}$	Permeabilität $D_{\text{eff}}/D$	Labyrinth- Faktor $T$
Gips	0,214	0,00526	0,00661	32,3
	0,224	0,01263	0,01586	14,1
	0,306	0,0556	0,0698	4,38
	0,330	0,0661	0,0830	3,98
Calcit	0,276	0,0556	0,0698	3,95
	0,276	0,0547	0,0686	4,02
	0,282	0,0597	0,0749	3,86
	0,316	0,0788	0,0989	3,19
Fluorit	0,196	0,01543	0,01937	10,2
	0,242	0,0408	0,0513	4,71
	0,274	0,0617	0,0774	3,54
Apatit	0,246	0,0376	0,0472	5,21
	0,258	0,0398	0,0500	5,16
	0,303	0,0647	0,0812	3,73
Feldspat	0,319	0,0793	0,0996	3,20
	0,326	0,0777	0,0976	3,34
	0,341	0,0841	0,1057	3,23

beschrieben wird. Die beiden Zahlenwerte  $a$  und  $b$  weichen für die verschiedenen ausgemessenen Materialien nur wenig voneinander ab, wobei zudem kein signifikanter Einfluss der Materialhärte besteht. Für den untersuchten Bereich lauten die Koeffizienten der Ausgleichsgeraden sämtlicher Messwerte:

$$a = 0,659; \quad b = -0,118.$$

Aus Gleichung (5) lässt sich analog Gleichung (3) ein Labyrinth-Faktor berechnen:

$$\frac{D_{\text{eff}}}{D} = \frac{\varepsilon}{T} = \frac{\varepsilon}{1 + \frac{b}{a\varepsilon}}, \quad (6)$$

$$T(\varepsilon) = \frac{\varepsilon}{0,659 \cdot \varepsilon - 0,118}. \quad (7)$$

Der Labyrinth-Faktor ist selbst wieder eine Funktion der Porosität. Die Messwerte und die berechnete Funktion  $T(\varepsilon)$  sind in Fig. 4 dargestellt.

In der Literatur [3] [4] werden für nichtkonsolidierte Aufschüttungen unporöser Stoffe, wie Sand, Glaskugeln, Glaspulver usw.,  $a$ -Werte von 0,53–0,97 angeführt, während die  $b$ -Werte fast immer Null sind (Porosität zwischen 0,2 und 0,6). Die Labyrinth-Faktoren schwanken damit zwischen 2 und 1. Da durch den Pressvorgang im konsolidierten Medium das Einzelkorn deformiert wird und als solches nicht mehr in Erscheinung tritt, drückt das  $b$ -Glied in Gleichung (5) diese Deformation und die dadurch erhöhte Behinderung der Diffusion aus.

3. *Permeabilität konsolidierter Medien aus porösen Einzelkörnern.* Bei konsolidierten Medien aus porösen Einzelkörnern muss angenommen werden, dass neben der durch den Aufbau gewonnenen Makroporosität auch die Mikrostruktur des Einzelkornes,

soweit sie erhalten bleibt, zur Diffusion beiträgt. Es soll untersucht werden, wie gross der Anteil der Diffusion durch die Mikroporen wird, wenn die Makrostruktur der Probekörper dieselbe bleibt.

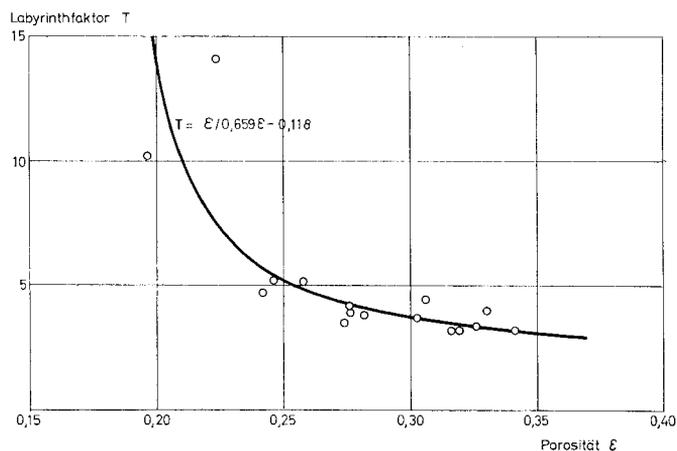


Fig. 4. Der Labyrinth-Faktor als Funktion der Porosität

Durch den thermischen Abbau von Hydrargillit mit Luft in der Wirbelschicht wurden aktive Tonerden mit inneren Oberflächen von 116,1 m<sup>2</sup>/g (BET) bis 366,0 m<sup>2</sup>/g hergestellt und aus der Siebfraktion mit einem Korndurchmesser von 75–100 Mikron Probekörper gepresst<sup>1)</sup>.

Von diesen so hergestellten Proben wurden die Stickstoff-Isothermen nach BRUNAUER, EMMETT & TELLER [5] aufgenommen und daraus die innere Oberfläche, das Mikroporenvolumen (Volumen der Poren unter 75 Å Porenradius) sowie der häufigste Porenradius  $r_h$  berechnet. Der Anteil der grösseren Poren zwischen 75 und 75000 Å wurde mit Hilfe eines Porosimeters [6] bestimmt und aus der Summe von Makroporenvolumen und Grossporenvolumen (Porenvolumen über 75000 Å Porenradius) die Makroporosität berechnet.

Mit der eingangs beschriebenen Apparatur wurde die Diffusion von Wasserstoff in Stickstoff gemessen. Tabelle 3 enthält die Mittelwerte von Messungen an 6 Probekörpern derselben Tonerde.

Tabelle 3. Porenstruktur und Permeabilität der Presskörper aus aktiver Tonerde.  
Pressdruck 50 kg/cm<sup>2</sup>; Zylinder-Durchmesser 1,2 cm; Höhe ca. 0,4 cm.

Probekörper	A	B	C	D
Innere Oberfläche (m <sup>2</sup> /g)	116,0	289,0	297,0	336,0
Mikroporenvolumen (cm <sup>3</sup> /g)	0,0821	0,152	0,170	0,177
Mikroporosität	0,132	0,209	0,233	0,254
häufigster Porenradius (Å)	16,0	18,0	14,2	16,0
Grossporenvolumen (cm <sup>3</sup> /g)	0,0139	0,00345	0,0162	0,0208
Makroporenvolumen (cm <sup>3</sup> /g)	0,193	0,215	0,227	0,244
Makroporosität	0,335	0,313	0,339	0,381
Gemessene Porosität	0,467	0,522	0,572	0,635
Scheinbare Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	1,61	1,43	1,39	1,44
Wahre Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	3,03	3,04	3,24	3,74
Eff. Diffusionskoeffizient (cm <sup>2</sup> /s)	0,155	0,189	0,216	0,256

<sup>1)</sup> Herrn Dr. P. POLLAK danken wir für die Herstellung der aktiven Tonerden und für die Messung der inneren Oberflächen.

Fig. 5 zeigt, dass die Makrostruktur, d.h. die durch das Pressen entstandene Struktur, bei allen Probekörpern etwa dieselbe ist.

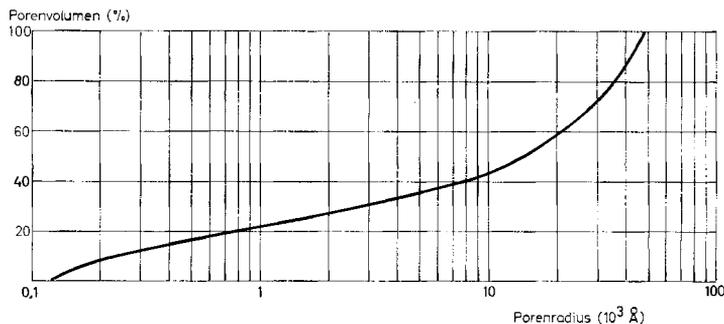


Fig. 5. Makroporenstruktur der Probekörper aus aktiver Tonerde

Die Mikrostruktur wurde durch das Pressen nicht verändert. Die Messung der inneren Oberfläche der aktiven Tonerde vor und nach dem Pressen ergibt dieselben Werte. Dies stimmt mit der Beobachtung von WENCKE [4] überein, wonach Drucke von 100–530 kg/cm<sup>2</sup> keine Veränderung der Mikroporenverteilung einer aktiven Tonerde von 250 m<sup>2</sup>/g innerer Oberfläche hervorriefen.

Der effektive Diffusionskoeffizient hängt vom Mikroporenvolumen ab, da die durch das Pressen entstandene Makrostruktur bei allen Probekörpern gleich ist. Zwischen innerer Oberfläche und Diffusion besteht bei aktiver Tonerde nur ein indirekter Zusammenhang, wie ein Vergleich der Versuche B und C deutlich zeigt. Während die innere Oberfläche praktisch dieselbe ist, resultiert ein grosser Porositätsunterschied und demzufolge auch eine grosse Differenz der  $D_{eff}$ -Werte.

Bei den herrschenden Bedingungen (20 °C und 709 Torr) beträgt die mittlere freie Weglänge  $\lambda$  einer Wasserstoffmolekel 1150 Å. Ein Vergleich mit dem Porendurchmesser zeigt, dass der Transport in der Mikrostruktur ausschliesslich durch KNUDSEN-Diffusion stattfindet, da:

$$2r_h \ll \lambda. \tag{8}$$

Dies bedeutet, dass der effektive Diffusionskoeffizient ausser von der Porosität auch vom häufigsten Porenradius abhängt:

$$D_{eff} = D_K = \frac{2}{3} \cdot \bar{v} \cdot r_h = \phi(\epsilon) \phi\left(\frac{2r_h}{\lambda}\right),$$

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8 K_B \cdot T}{\pi \cdot m}}. \tag{9}$$

$D_K$  = KNUDSEN-Diffusionskoeffizient (cm<sup>2</sup>/s),

$K_B$  = BOLTZMANN-Konstante  $\left(1,38 \cdot 10^{-16} \frac{\text{erg}}{\text{Grad/Molekel}}\right)$ ,

$T$  = absolute Temperatur (°K),

$m$  = Gewicht einer Molekel (g),

$\bar{v}$  = mittlere Molekelgeschwindigkeit (cm/s) [für Wasserstoff bei 20 °C =  $1,75 \cdot 10^5$  cm/s].

Da aber sämtliche aktiven Tonerden nahezu denselben häufigsten Porenradius aufweisen, ist es schwierig, diese Abhängigkeit nachzuweisen. Deshalb wurde für die folgenden Messungen ein Zinkoxid von 75–100 Mikron Korngrösse und einer inneren

Oberfläche von 4,31 m<sup>2</sup>/g (BET) zu zylindrischen Probekörpern von 0,4 cm Durchmesser und ca. 0,4 cm Höhe verpresst. Fig. 6 zeigt die Porenverteilung.

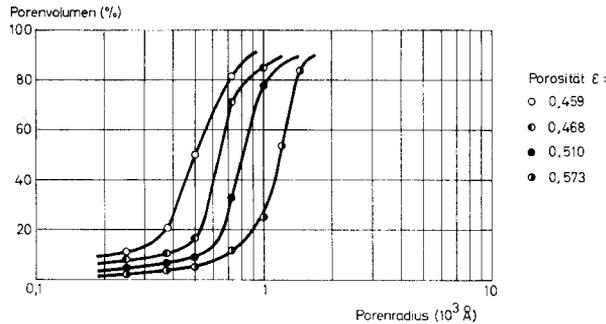


Fig. 6. Porenstruktur von Zinkoxid-Probekörpern

Tabelle 4. Porenstruktur und Permeabilität der Zinkoxid-Presskörper

Probekörper	E	F	G	H
Makroporenvolumen (cm <sup>3</sup> /g)	0,151	0,179	0,223	0,284
Gemessene Porosität	0,452	0,494	0,548	0,586
Geometrische Porosität	0,459	0,468	0,510	0,573
häufigster Porenradius (Å)	500	600	790	1175
Eff. Diffusionskoeffizient (cm <sup>2</sup> /s)	0,0792	0,0764	0,0916	0,1146

Die gemessene Porosität stimmt mit der aus den geometrischen Daten (wahre Dichte = 5,47 g/cm<sup>3</sup>) berechneten überein, was darauf hinweist, dass keine Blasen, d. h. allseitig von kompaktem Material umschlossene Hohlräume auftreten.

Im Zinkoxid findet der Stofftransport nahezu ausschliesslich durch KNUDSEN-Diffusion statt. Weiter variieren die häufigsten Porenradien stark, so dass folgende Beziehung zwischen der spezifischen Permeabilität ( $D_{eff}/D_K$ ), dem häufigsten Porenradius und der Mikroporosität aufgestellt werden konnte:

$$\frac{D_{eff} \text{ Mikro}}{D_K} = c \cdot \frac{\epsilon_{\text{Mikro}}}{(2 r_h / \lambda) (2 r_h / \lambda)^{1/3}}, \quad (10)$$

$$c = 0,2805.$$

Tabelle 5. Diffusion der Mikrostruktur

Probekörper	$r_h$ Å	$D_K$ cm <sup>2</sup> /s	total cm <sup>2</sup> /s	$D_{eff}$		$D_{eff} \text{ Mikro}/D_K$	
				Makro cm <sup>2</sup> /s	Mikro cm <sup>2</sup> /s	ge- messen	nach Gl. 10 ber.
aktive Tonerde	A 16,0	0,0187	0,155	0,0809	0,074	3,96	4,38
	B 18,0	0,0210	0,189	0,0691	0,120	5,71	5,89
	C 14,2	0,0166	0,216	0,0824	0,134	8,07	8,81
	D 16,0	0,0187	0,256	0,1043	0,152	8,14	8,44
Zinkoxid	E 500	0,584	0,0792	—	0,0792	0,1355	0,1555
	F 600	0,701	0,0764	—	0,0764	0,1090	0,1250
	G 790	0,924	0,0916	—	0,0916	0,0990	0,0936
	H 1175	1,181	0,1146	—	0,1146	0,0970	0,0760

Berechnet man nun nach Gleichung (5) den Diffusionskoeffizienten in der Makrostruktur ( $D_{eff}$  Makro) der aktiven Tonerden, so lässt sich aus der Differenz zwischen gemessenem totalem Diffusionskoeffizienten ( $D_{eff}$  tot.) und dem Makrodiffusionskoeffizienten auch ein Mikrodiffusionskoeffizient ( $D_{eff}$  Mikro) berechnen und mit dem aus Gleichung (10) erhaltenen Wert vergleichen.

Fig. 7 zeigt, dass die gemessenen und die berechneten Werte gut übereinstimmen, wenn man berücksichtigt, dass sie an zwei verschiedenen Stoffen mit Porenradien zwischen 14 und 1010 Å bestimmt wurden, und ferner, dass die Mikro- und die Makrostruktur getrennt ermittelt wurden.

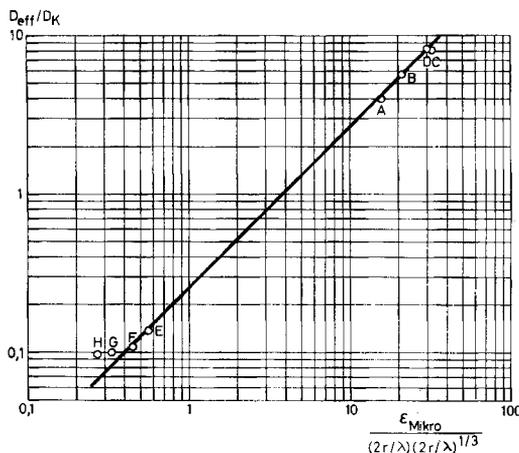


Fig. 7. Spezifische Permeabilität in der Mikrostruktur

Gleichung (10) lässt sich dagegen nicht anwenden:

- wenn Oberflächendiffusion auftritt;
- wenn Blasen in der Porenstruktur auftreten;
- wenn kein ausgeprägtes Porenmaximum vorhanden ist.

Eine Kombination von Gleichung (5) mit Gleichung (10) gestattet, den effektiven Diffusionskoeffizienten für den ganzen Probekörper (Mikro- und Makrostruktur) zu berechnen:

$$D_{eff\ tot.} = D_n (a \cdot \epsilon_{Makro} + b) + D_K \cdot c \cdot \frac{\epsilon_{Mikro}}{(2 r_h/\lambda) (2 r_l/\lambda)^{1/3}} \tag{11}$$

$$a = 0,659; \quad b = - 0,118; \quad c = 0,2805 .$$

Dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG wird für die finanzielle Unterstützung der Arbeit bestens gedankt.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde an zylindrischen Probekörpern, hergestellt aus nichtporösen pulverigen Materialien unterschiedlicher Härte, die spezifische Permeabilität gemessen und mit der Porosität in Beziehung gebracht.

An Körpern, hergestellt durch Verpressen von porösem Zinkoxid, wurde gefunden, dass der Stofftransport fast ausschliesslich im Mikrogefüge durch KNUDSEN-Diffusion

erfolgt. Die spezifische Permeabilität kann als Funktion der Mikroporosität und des häufigsten Porenradius ausgedrückt werden.

An konsolidierten Medien, bei denen der Stofftransport sowohl in der Mikro- wie auch in der Makrostruktur erfolgt, lassen sich die Permeabilitäten für beide Transportarten getrennt ermitteln.

Technisch-chemisches Laboratorium  
Eidg. Technische Hochschule, Zürich

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] J. O. HIRSCHFELDER *et al.*, Molecular Theory of Gases and Liquids, New York 1954.  
 [2] P. B. WEISZ, Z. physikal. Chem. *11*, 1 (1957).  
 [3] H. L. PENMAN, J. Agr. Sci. *30*, 437 (1940); C. H. M. VAN BAVEL, Soil Sci. *73*, 91 (1952); P. B. FLEGG, J. Sci. Food Agr. *4*, 104 (1953); R. H. RUST *et al.*, Soil Sci. *84*, 453 (1957); G. R. BLAKE *et al.*, Soil Sci. Soc. Am. Proc. *14*, 55 (1949).  
 [4] K. WENCKE, J. prakt. Chem. *3*, 183 (1956).  
 [5] S. BRUNAUER, P. H. EMMETT & E. TELLER, J. Amer. chem. Soc. *60*, 309 (1938).  
 [6] A. GUYER JR., B. BÖHLEN & A. GUYER, Helv. *42*, 2103 (1959).

### 38. Neue Synthese von Lactamen der Dibenz[b,f]-1,4-thiazepin-, -oxazepin und Dibenz[b,e]-azepin-Reihe

4. Mitteilung über siebengliedrige Heterocyclus<sup>1)</sup>

von J. Schmutz, F. Künzle, F. Hunziker und A. Bürki

(12. I. 65)

Für arzneimittelchemische Untersuchungen benötigten wir mannigfaltig substituierte 10,11-Dihydro-11-oxo-dibenz[b,f]-1,4-thiazepine (VII), bzw. -oxazepine (VIII), sowie 5,6-Dihydro-6-oxo-dibenz[b,e]-azepine (XI).

Von diesen Substanzgruppen sind die *Thiazepinone* VII chemisch am besten zugänglich, entweder durch Umsetzung von N-Benzolsulfonyl-benz-*iso*-thiazolon mit aromatischen Aminen [2] oder durch Lactamisierung von 2-Amino-2'-methoxy-carbonyl-diphenylsulfiden IX (R = -NH<sub>2</sub>, X = S) [2] [3] [4]. Die zweite Methode ist im allgemeinen gut gangbar, sofern die substituierten Diphenylsulfide IX (R = -NO<sub>2</sub>, X = S), bzw. ihre Vorstufe V (X = S) einfach zugänglich sind.

Die *Oxazepinone* VIII sind durch Lactamisierung von 2-Amino-2'-methoxy-carbonyl-diphenyloxiden IX (R = -NH<sub>2</sub>, X = O) darstellbar [5]. Die dazu benötigten Diphenyloxide IX (R = -NO<sub>2</sub>, X = O) sind jedoch, im Gegensatz zu den entsprechenden Diphenylsulfiden, durch Kondensation von *o*-Halogen-nitro-benzolen III und Salicylsäure-methylestern V (X = O) nur in schlechter Ausbeute erhältlich. Wohl wegen der schwierigen Zugänglichkeit sind die Oxazepinone VIII bis heute wenig bearbeitet worden.

Die ebenfalls spärlich beschriebenen *Azepinone* XI (R' = H) wurden bisher erhalten durch katalytische Reduktion von 5,6-Dihydro-dibenz[b,e]-azepin-6,11-dionen (5,6-Dihydro-morphanthridin-6,11-dionen) XII mit Kupferchromit [6] oder

<sup>1)</sup> 3. Mitteilung: [1].