

- [6] R. T. HOBGOOD JR. & J. H. GOLDSTEIN, *J. Mol. Spectroscopy* **12**, 76 (1964).  
 [7] G. S. REDDY & J. H. GOLDSTEIN, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 2047 (1961).  
 [8] G. S. REDDY, J. H. GOLDSTEIN & L. MANDELL, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 1300 (1961).  
 [9] W. G. SCHNEIDER, H. J. BERNSTEIN & J. A. POPLE, *J. chem. Physics* **28**, 601 (1958).  
 [10] J. A. POPLE, W. G. SCHNEIDER & H. J. BERNSTEIN, *High-resolution Nuclear Magnetic Resonance*, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, Toronto, London, 1959.  
 [11] H. STREHLOW, *Magnetische Kernresonanz und chemische Struktur*, Dr. DIETRICH STEINKOPFF Verlag, Darmstadt, 1962.  
 [12] *NMR-Spectra Catalog*, VARIAN Associates, Palo Alto, California, USA, Volume 1 and 2, 1962/63.  
 [13] W. E. TRUCE, D. J. ABRAHAM & P. S. RADHAKRISHNAMURTI, *Tetrahedron Letters* **1963**, 1051.  
 [14] W. BRÜGEL, TH. ANKEL & F. KRÜCKEBERG, *Z. Elektrochem.* **64**, 1121 (1960).  
 [15] H. KASIWAGI & J. NIWA, *Bull. chem. Soc. Japan* **36**, 405 (1963).  
 [16] G. V. D. TIERS, *Characteristic Nuclear Magnetic Resonance (NMR) «Shielding Values» (spectral Positions) for Hydrogen in Organic Structures. Part I: Tables of  $\tau$ -values for a variety of Organic Compounds*. Minnesota Mining and Manufacturing Company, St. Paul Minnesota, USA, 1958.

## 22. Préparations et configurations des esters $\alpha, \alpha'$ -diméthoxy-muconiques [1]

par A. Gabbai, A. Melera, D. Janjic et Th. Posternak

(5. X. 65)

Désirant préparer le tétraméthyl-D-glucosaccharate de méthyle, nous avons employé un procédé indiqué récemment [2], qui consiste en un traitement du D-glucosaccharate d'argent par l'iodure de méthyle et l'oxyde d'argent dans le diméthylformamide. Au lieu de la substance attendue, nous avons obtenu un produit non saturé de formule  $C_{10}H_{14}O_6$  de F. 64°, ayant les propriétés d'un ester  $\alpha, \alpha'$ -diméthoxy-muconique. Cette observation nous a amenés à nous occuper de la configuration de cette substance.

Un acide  $\alpha, \alpha'$ -diméthoxy-muconique peut exister sous trois configurations: *trans-trans* (I), *cis-trans* (II) et *cis-cis* (III). Trois stéréoisomères avaient effectivement été obtenus sous forme de leurs esters méthyliques. L'un d'eux, de F. 117–118° a été préparé par méthylation d'un  $\alpha, \alpha'$ -dihydroxymuconate de méthyle [3] et il a été obtenu, d'autre part, par traitement du tétraméthyl-D-glucosaccharate de méthyle, au moyen du méthylate de sodium [4]. Un isomère de F. 140° a été isolé des produits d'action du diazométhane sur la D-mannosaccharo-dilactone [5] [6]. Une troisième substance de F. 64° avait été obtenue accidentellement [5], sans que l'expérience ait pu être reproduite, lors d'un essai de préparation du composé de F. 140°. C'est précisément cette substance de F. 64° que nous obtenons, comme indiqué ci-dessus, avec un bon rendement et d'une manière reproductible, par action de l'iodure de méthyle et de l'oxyde d'argent sur le D-glucosaccharate d'argent.

Les configurations respectives de ces trois composés étaient encore inconnues. Des indications, d'ailleurs contradictoires et peu convaincantes, figurent cependant à leur sujet dans la littérature: SCHMIDT et KRAFT [5] attribuent à l'isomère de F. 140°

la configuration *cis-trans*, car l'acide correspondant, chauffé en solution aqueuse, se transforme très facilement en acide méthoxy-3-pyrone-2-carboxylique-6. WIGGINS [4] par contre, se basant sur le mode de formation de ces substances, envisage pour l'ester de F. 117-118° la configuration *cis-trans* et pour l'ester de F. 140° la configuration *trans-trans*.

La possession d'échantillons des trois esters nous a permis d'établir leur configuration au moyen de leurs spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN). Les conclusions auxquelles nous sommes arrivés ont été confirmées par la mesure des moments dipolaires.

La substance de F. 64° donne un spectre asymétrique (fig. 2) comportant deux signaux à  $\delta = 7,71$  et 6,25 ppm (différence des «déplacements chimiques»: 1,46 ppm) qui correspondent aux deux protons vinyliques; ces derniers sont couplés entre eux avec un J de 11,5 cps. en bon accord avec une conformation *S-trans* de la liaison C-3-C-4. Cette substance ne peut représenter que la forme *cis-trans* (II).

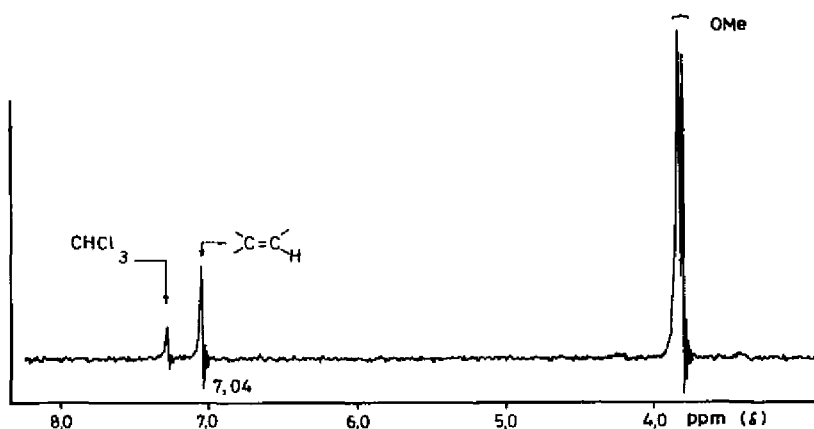


Fig. 1. Spectre de RMN. de l'ester *trans-trans* I.

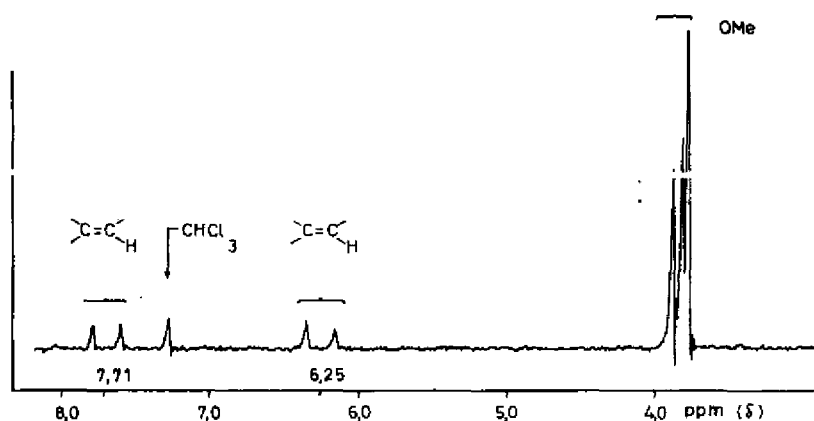


Fig. 2. Spectre de RMN. de l'ester *cis-trans* II.

Les deux stéréoisomères de F. 140° et de F. 117–118° ne donnent qu'un seul signal pour leurs protons vinyliques avec resp.  $\delta = 7,22$  et 7,04 ppm: ils possèdent donc un axe de symétrie (fig. 1 et 3). D'autre part, on n'observe dans les deux cas qu'un seul signal pour les 6 protons des deux groupes méthyle des fonctions éther et un seul signal également pour les 6 protons des deux méthyles des fonctions ester. En se

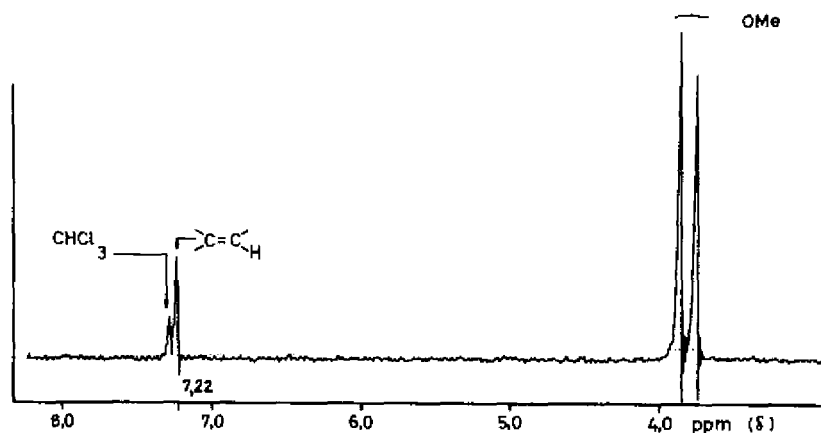
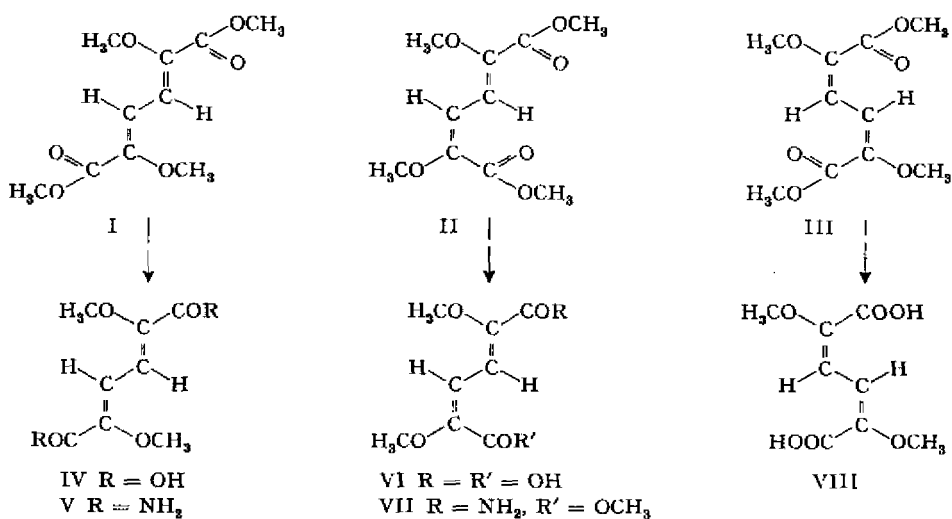


Fig. 3. Spectre de RMN. de l'ester *cis-cis* III.

Tableau. Moments dipolaires des  $\alpha, \alpha'$ -diméthoxy-muconales de méthyle

| Substances | Moments dipolaires (en D) |          | Configuration          |
|------------|---------------------------|----------|------------------------|
|            | observés                  | calculés |                        |
| F. 64°     | 3,07                      | 3,10     | <i>cis-trans</i> (II)  |
| F. 118°    | 2,89                      | 2,89     | <i>trans-trans</i> (I) |
| F. 140°    | 2,39                      | 2,46     | <i>cis-cis</i> (III)   |



basant sur les travaux de JACKMAN [7] concernant les esters de l'acide muconique et leurs dérivés, on doit attribuer à la substance de F. 140° la configuration *cis-cis* (II) et à celle de F. 117-118° la configuration *trans-trans* (I). En effet, dans le spectre de la substance de F. 140°, le signal des protons oléfiniques se trouve déplacé de 0,18 ppm vers un champ magnétique plus faible par rapport aux protons du produit de F. 117-118°, ce qui est dû à la possibilité d'interaction dans une forme *cis-cis* entre ces protons et les carbonyles en  $\gamma$  des groupes esters.

Les moments dipolaires des trois substances ont été déterminés en solution benzénique; d'autre part, ils ont été calculés au moyen de modèles comportant un système diélectrique coplanaire de conformation transoïde. La concordance satisfaisante entre les valeurs observées et calculées est une confirmation des configurations attribuées (tableau).

Ajoutons que ces 3 esters se comportent de manière très différente lors du traitement par l'ammoniac en solution méthanolique. Alors que l'ester de F. 117-118° donne un diamide, celui de F. 64° se convertit en monoamide; la substance de F. 140° reste par contre inaltérée. Ces différences de réactivité s'expliquent, comme le montrent des modèles, par le fait qu'une configuration *cis* cause un empêchement stérique de l'attaque nucléophile du groupe carbonyle par l'ammoniac. C'est la raison pour laquelle nous attribuons aux deux amides les configurations respectives V et VII.

La formation des esters  $\alpha,\alpha'$ -diméthoxy-muconiques à partir d'esters d'acides tétraméthoxy-adipiques résulte probablement d'une élimination E2 comportant une orientation antiparallèle des liaisons des deux groupes éliminés. Le produit primitivement formé à partir de l'ester tétraméthyl-glucosaccharique doit alors être l'ester  $\alpha,\alpha'$ -diméthoxy-muconique *cis-trans* (II) de F. 64°, que nous obtenons effectivement. L'obtention de l'ester *cis-cis* de F. 140°, à partir de la manno-saccharo-dilactone est conforme, elle aussi, à la représentation d'une élimination E2. Dans une publication ultérieure, nous discuterons plus en détail les mécanismes de ces éliminations et nous examinerons en outre le mode de formation d'esters  $\alpha,\alpha'$ -diméthoxy-muconiques à partir d'autres acides tétrahydroxy-adipiques.

Nous remercions vivement M. le professeur P. KARRER de l'envoi d'un échantillon de tétraméthyl-D-glucosaccharate de méthyle cristallisé.

Les micro-analyses ont été effectuées par M. le Dr. K. EDER, Ecole de Chimie, Genève.

### Partie expérimentale

Sauf indication contraire, les F. sont corrigés.

*Spectres de RMN.* Ils ont été déterminés à 60 Mc (spectres calibrés) et à 100 Mc au moyen respectivement des spectromètres Varian A-60 et HR-100, en employant comme référence interne du tétraméthylsilane.

*Mesures des moments dipolaires.* Ces mesures, ainsi que celles des constantes diélectriques, ont été effectuées au moyen d'un appareil «Decameter WTW» en solution benzénique à 20°.

*$\alpha,\alpha'$ -Diméthoxy-muconate de méthyle cis-trans (II).* Cette substance a été obtenue lors d'essais de préparations du tétraméthyl-D-glucosaccharate de méthyle d'après la méthode de PREY et STALDER [2], qui consiste à traiter le glucosaccharate d'argent dans le diméthylformamide, d'abord par l'iodure de méthyle, puis par l'iodure de méthyle en présence d'oxyde d'argent. La préparation du glucosaccharate d'argent à partir du glucosaccharate acide de potassium et le traitement par l'iodure de méthyle, ont été effectués suivant les indications des auteurs. Ces opérations sont censées fournir du glucosaccharate de méthyle. Le sirop obtenu (39,5 g) à partir de 25 g de saccharate acide de potassium, a toutefois un spectre UV. en solution alcoolique ( $1,1 \cdot 10^{-4}$  g/ml) qui comporte

une bande à 223 nm ( $D = 0,48$ ) et une autre bande à 274 nm ( $D = 0,060$ ). La première bande rend probable la présence de substances à doubles liaisons conjuguées. Le produit donne une réaction jaune intense avec le tétranitrométhane.

10 g de sirop et 20 ml d'iodure de méthyle sont dissous dans un flacon brun dans 100 ml de diméthylformamide anhydre. On refroidit dans la glace et introduit en  $\frac{1}{2}$  h, en agitant, 38 g d'oxyde d'argent préparé d'après HELFERICH et KLEIN [8]. On bouche et agite 72 h à la chambre froide à 4°. Après addition de 6 vol. de chloroforme, on filtre, chasse le solvant au bain-marie et distille le résidu dans le vide poussé; Eb. 109–111°/0,06 Torr. Le distillat cristallise immédiatement; on recristallise dans 60 ml d'éther de pétrole; obtenu 1,75 g de F. 63–64°. Pour la recristallisation on peut aussi dissoudre dans le minimum d'alcool chaud et ajouter goutte à goutte 2 vol. d'eau, en refroidissant dans la glace. Le produit a un pouvoir rotatoire nul; sa solubilité dans l'eau est inférieure à 1%. Il réduit instantanément le permanganate en solution neutre ou alcaline et donne une coloration jaune intense avec le tétranitrométhane en solution acétonique. Exposé à l'air, le produit s'altère rapidement; il se conserve indéfiniment en tube scellé, évacué, à l'abri de la lumière, ou encore en éprouvette bouchée, en présence de 1% d'hydroquinone.

Spectre UV. (dans l'alcool absolu):  $\lambda_{max}$  305 nm;  $\epsilon_{max}$  20650.

Spectre IR. dans le Nujol (en  $cm^{-1}$ ): 3100, 3000 f (=C-H); 1725 F (C=O); 1625 m, 1590 f (C=C conj.); 780 m (=C-H).

$C_{10}H_{14}O_6$  Calc. C 52,15 H 6,13  $OCH_3$  53,93% Tr. C 52,36 H 6,18  $OCH_3$  53,69%

Acide  $\alpha, \alpha'$ -diméthoxy-muconique cis-trans (VI). La saponification par l'alcali d'après SCHMIDT et KRAFT [5] a fourni, à partir de 220 mg d'ester II, 110 mg d'acide VI de F. 160–168°. F. après recristallisation dans l'acétate d'éthyle et l'éther de pétrole 168–170°; indiqué 169–171°.

Ester monométhyllique de l' $\alpha, \alpha'$ -diméthoxy-muconomonoamide cis-trans (VII). 65 mg d'ester II sont dissous dans 10 ml d'alcool méthyllique anhydre saturé de gaz ammoniac sec. On bouche et abandonne 36 h à l'obscurité à température ordinaire. Après évaporation à sec dans le vide, on recristallise le résidu dans 1 ml d'eau bouillante, F. 152°.

Spectre IR. dans le Nujol (en  $cm^{-1}$ ): 3460, 3200 m (N-H); 1715 F (C=O); 1660 F (C=O); 1615 F, 1590 m (C=C).

$C_8H_{13}NO_5$  Calc. C 50,20 H 6,04 N 6,51  $OCH_3$  43,3%  
Tr. ,, 50,09 ,, 6,12 ,, 6,83 ,, 43,15%

$\alpha, \alpha'$ -Diméthoxy-muconate de méthyle trans-trans (I). 1) Cette substance a été préparée suivant WIGGINS [4] à partir du tétraméthyl-D-glucosaccharate de méthyle obtenu lui-même d'après la méthode de KARRER & PEYER modifiée par PREY & ASZALOS [9]. 2) Un procédé plus avantageux consiste à méthyler au moyen du diazométhane le dihydroxy-muconate de méthyle, qui s'obtient lui-même par condensation de 2 moles de bromopyruvate de méthyle au moyen de zinc métallique. Le dérivé bromé a été préparé en combinant les méthodes de KUHN et DURY [10] et de BLAU & STUCKWISCH [11]. 9,5 g de pyruvate de méthyle sont additionnés de 0,1 ml de pyridine. On chauffe pour commencer à 50° et ajoute en l'espace de 90 min. 15,5 g de brome, tout en faisant barboter du  $CO_2$  sec pour entraîner le HBr formé. Dès que la réaction est déclenchée, on cesse de chauffer. Le produit ( $n_D^{25}$  1,4855; Eb. 84–87°/9 Torr) s'obtient avec un rendement de 62%. La condensation du produit dûment purifié a été effectuée non pas au moyen de tournure de zinc, mais de laine de zinc (Siegfried S.A.), ce qui a permis d'obtenir des rendements en dihydroxy-muconate de méthyle de 5–6% au lieu de 1,2% indiqué. La méthylation au moyen de diazométhane a été effectuée en ajoutant la solution étherée du réactif à une suspension de dihydroxy-muconate de méthyle dans le dioxanne. Après une recristallisation dans un mélange de dioxanne et d'eau, F. 116–117°, ainsi que F. du mélange avec le produit obtenu en 1).

Spectre UV. (dans l'alcool absolu):  $\lambda_{max}$  305 nm;  $\epsilon_{max}$  24000.

Spectre IR. dans le Nujol (en  $cm^{-1}$ ): 3100, 3010 f (=C-H); 1720 FF (C=O); 1594 F (C=C); 785 F (=C-H).

Acide  $\alpha, \alpha'$ -diméthoxy-muconique trans-trans (IV). 70 mg d'ester I sont chauffés  $\frac{1}{2}$  h à 85° avec 6,6 ml NaOH 0,1 N. Après refroidissement, on acidifie par 0,66 ml HCl 1 N. Les aiguilles séparées (55 mg) sont recristallisées dans un mélange de dioxanne (1 ml) et d'eau (1,2 ml). F. après une nouvelle recristallisation dans un mélange de dioxanne et d'éther de pétrole 248–249°.

Spectre UV. (dans l'alcool absolu):  $\lambda_{max}$  300 nm;  $\epsilon_{max}$  22300.

Spectre IR. dans le Nujol (en  $cm^{-1}$ ): 1680 FF (C=O), 1595 F (C=C); 912 m (-OH); 785 m (=C-H).

$C_8H_{10}O_6$  Calc. C 47,50 H 4,95% Tr. C 47,65 H 5,18%

*Diamide  $\alpha, \alpha'$ -diméthoxy-muconique trans-trans (I)*. On abandonne 18h à 4° une solution de 30 mg d'ester I dans 3 ml d'alcool méthylique anhydre saturé de gaz ammoniac sec. Les prismes déposés (22 mg) sont recristallisés dans l'acide acétique glacial; F. 292° (déc. Bloc Maquenne).

Spectre IR. dans le Nujol (en  $cm^{-1}$ ): 3360 F, 3180 F (N-H); 1667 F (C=O); 1605 F (C=C).

$C_8H_{12}O_{14}N_2$  Calc. N 13,98% Tr. N 13,78%

*$\alpha, \alpha'$ -Diméthoxy-muconate de méthyle cis-cis (III)*. La préparation de ce composé par action prolongée du diazométhane sur la D-manno-saccharodilactone a été décrite pour la première fois par SCHMIDT & KRAFT [5]. Elle a été reprise par HAWORTH et coll. [6] qui font suivre le traitement par le diazométhane d'une méthylation au moyen de l'iode de méthyle, en présence d'oxyde d'argent. Nous avons pu améliorer quelque peu le rendement (364 mg à partir de 5 g de manno-saccharo-dilactone) en apportant les modifications suivantes. Les produits ont été soumis à 4 méthylations successives au moyen de 10 ml d'iode de méthyle et la substance a été isolée finalement non par distillation, mais par cristallisation directe à partir d'une solution acétonique. F. 140-141° après recristallisation dans l'alcool.

Spectre UV. (dans l'alcool absolu):  $\lambda_{max}$  315 nm;  $\epsilon_{max}$  19600.

Spectre IR. dans le Nujol (en  $cm^{-1}$ ): 3100, 3020 f (=C-H); 1710 F (C=O); 1572 F (C=C); 780 F (=C-H).

$C_{10}H_{14}O_6$  Calc. C 52,15 H 6,13% Tr. C 52,29 H 6,18%

L'ester III a été retrouvé inaltéré après un traitement de 36 h par l'alcool méthylique anhydre saturé de gaz ammoniac sec.

*Acide  $\alpha, \alpha'$ -diméthoxy-muconique cis-cis (VIII)*. La préparation de cet acide exige quelques précautions en raison de sa facilité de conversion en acide méthoxy-3-pyrone-2-carboxylique-6. 68 mg d'ester sont chauffés  $\frac{1}{2}$  h au bain-marie en présence de 6,5 ml de NaOH 0,1 N. On refroidit dans la glace et neutralise au moyen de 0,52 ml HCl 0,1 N, puis on libère et précipite l'acide organique par addition de 0,6 ml de HCl 1 N. F. après recristallisation dans un mélange de dioxanne et d'éther de pétrole: 200-201°. Indiqué 196-197°.

Spectre IR. dans le Nujol (en  $cm^{-1}$ ): 1688 F (C=O); 1570 F (C=C); 934 m (-OH).

*Séparations chromatographiques*. Les  $\alpha, \alpha'$ -diméthoxy-muconates de méthyle ont été soumis à la chromatographie en couche mince de silice HF<sub>254</sub> (épaisseur 0,25 mm) dans le système éther de pétrole-acétate d'éthyle (80:20 en vol.). La détection des taches se fait par fluorescence en lumière UV. Les Rf observés sont les suivants: Ester *trans-trans* I 0,46; ester *cis-cis* III 0,36; ester *cis-trans* II 0,32.

La séparation, d'après cette technique, des esters II et III présente des difficultés. De nombreux autres systèmes de dissolvants ont été essayés avec des résultats encore moins satisfaisants.

Les acides  $\alpha, \alpha'$ -diméthoxy-muconiques se laissent par contre séparer nettement par chromatographie sur papier Whatman 1 (46 h à 20-22°) dans le système isopropanol-ammoniac conc.-eau (7:1:2 en vol.). La détection des taches se fait ici encore par fluorescence en lumière UV. Les Rf relatifs sont les suivants: Acide *trans-trans* IV 1,00; acide *cis-trans* VI 0,88; acide *cis-cis* VIII 0,73.

#### RÉSUMÉ

Des méthodes de préparation ont été indiquées pour les trois  $\alpha, \alpha'$ -diméthoxy-muconates de méthyle prévus par la théorie. Leurs configurations ont été établies par spectroscopie de RMN. et confirmées par la mesure de leurs moments dipolaires.

Laboratoires de Chimie  
biologique et organique spéciale  
et Laboratoires de Chimie physique  
de l'Université de Genève

Laboratoire de recherche de Varian AG, Zürich

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] Communication préliminaire: A. GABBAI, A. MELERA, D. JANJIC & TH. POSTERNAK, *Chimia* 18, 258 (1964).
- [2] V. PREY & F. STALDER, *Liebigs Ann. Chem.* 660, 155 (1962).
- [3] F. WILLE, *Liebigs Ann. Chem.* 538, 237 (1939).
- [4] L. F. WIGGINS, *J. chem. Soc.* 1949, 1139.
- [5] O. T. SCHMIDT & H. KRAFT, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 74, 33 (1941).
- [6] W. N. HAWORTH, D. HESLOP, E. SALT & F. SMITH, *J. chem. Soc.* 1944, 221.
- [7] L. M. JACKMAN & R. H. WILEY, *J. chem. Soc.* 1960, 2886; L. M. JACKMAN, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Pergamon, London, 124 (1959).
- [8] B. HELFERICH & W. KLEIN, *Liebigs Ann. Chem.* 450, 219 (1926).
- [9] V. PREY & A. ASZALOS, *Mh. Chem.* 92, 146 (1961).
- [10] R. KUHN & K. DURY, *Liebigs Ann. Chem.* 564, 32 (1949); *ibid.* 571, 53 (1951).
- [11] N. F. BLAU & C. G. STUCKWISCH, *J. org. Chemistry* 22, 83 (1957).

### 923. Ionenbrücken in makromolekularen Netzwerken

von Hans J. Kuhn und W. Gerhard Pohl

(6. X. 65)

**1. Einleitung.** – Gequollene Gelkörper, deren Gerüstsubstanz aus Polyvinylalkohol und Polyacrylsäure besteht und die in einer wässrigen Salzlösung eingebettet sind, ändern ihre Gestalt und damit ihre Länge, wenn im Einbettungsmilieu Änderungen des pH-Wertes vorgenommen werden [1]. Gele, die chemisch erzeugte Gestaltsänderungen erleiden können, sind fähig, chemische Energie direkt in mechanische Arbeit umzuwandeln [2]. Solche Systeme, sie werden teinochemische (*τενωειν* = dehnen, strecken) Systeme [3] genannt, sind vom Standpunkt der Wärmelehre aus interessante Modelle, weil sie bisher unbekannteren thermodynamischen Gesetzmässigkeiten hinsichtlich ihrer Länge als Funktion der Kraft, Molenzahlen und Temperatur folgen [4]. Die teinochemischen Polyelektrolytgele sind aber auch vom Standpunkt der statistisch mechanischen Beschreibung aus interessante Körper, weil die mitunter hohen Ladungsdichten um die Polyelektrolytmoleküle zu ungewöhnlichen physikalisch-chemischen Erscheinungen führen, die in Molekülen, welche Lebensfunktionen vermitteln, eine wesentliche Rolle spielen dürften [5]. Dabei scheinen bis heute die theoretischen Grundlagen für diese ungewöhnlichen Erscheinungen noch nicht vollständig erforscht zu sein [6].

Es ist bekannt, dass die Gestaltsänderungen von Polyelektrolytgelelen und die damit verbundenen weiteren Erscheinungen in erster Näherung mit Hilfe der DONNAN-osmotischen Gesetzmässigkeiten beschrieben werden können [7][8][9]. Wird ein polysaures Gel mit Natronlauge chemisch neutralisiert, so müssen die  $\text{Na}^+$ -Ionen die im Gel entstehenden Carboxylat-Ionen elektrisch neutralisieren, d. h. die  $\text{Na}^+$ -Ionen können das Gel nicht verlassen, obwohl sie darin frei beweglich sind. Die freie Beweglichkeit dieser Gegenionen erzeugt im Gel einen zusätzlichen osmotischen Druck, der so lange Quellungsmittel in das Gel diffundieren lässt, bis der osmotische Druck der Gegenionen gleich ist der Spannung, welche die Gerüstsubstanz einer Dilatation entgegengesetzt. Untersuchungen an Gelen aus Polyvinylalkohol und Polycrylsäure haben