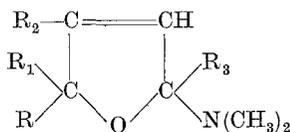


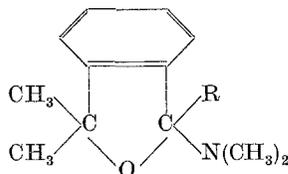
furylium-perchlorate entsprechende Dialkylaminobasen gewonnen werden können.

Die Darstellung solcher Aminodihydrofurane war sehr interessant, weil, wie bekannt⁹⁻¹¹, Furanverbindungen als Chemotherapeutica in letzter Zeit ziemlich viel Interesse finden.

Die Versuche wurden mit Dimethylamin durchgeführt und dabei mit guter Ausbeute folgende Dimethylaminodihydrofurane (III) und Dimethylaminophthalane (IV) erhalten:



III



IV

III a: R = CH₃; R₁ = R₂ = R₃ = C₆H₅

b: R = R₁ = CH₃; R₂ = R₃ = C₆H₅

IV a: R = C₆H₅

b: R = α-C₁₀H₇

c: R = p-C₆H₄-OCH₃

d: R = p-(CH₃)₂N-C₆H₅

Schmp.: 101—102°

„ 96—97°

„ 103—104°

„ 125—126°

„ 111—112°

„ 147—148°

Diese bisher unbekannte Körperklasse weist große chemische Ähnlichkeit mit den von *Hensel* erhaltenen Produkten aus Benzopyrylium- und Xanthyliumsalzen auf. Weitere Vertreter aus anderen Aminen, sowie die bakteriostatische Wirkung werden von uns z. Z. untersucht.

⁹ *K. Kawabe, T. Suzni und M. Iguchi, J. Pharm. Soc. Japan* **80**, 50 (1960).

¹⁰ *J. G. Michels, J. org. Chem.* **25**, 2246 (1960).

¹¹ *E. Szarvasi und L. Neuvy, C. r. hebdomad. Acad. Sci. Paris* **252**, 1163 (1961).

Zur Frage der Copolymerisation von Vinylacetat mit Benzol

Kurze Mitteilung

Von

J. W. Breitenbach, G. Billek, G. Fallthansl und E. Weber

Aus dem Institut für Physikalische Chemie und dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 15. September 1961)

Bei der Polymerisation von Vinylacetat in Chlorbenzol und *m*-Dichlorbenzollösung entstehen chlorhaltige Polymere¹, während die Poly-

¹ *J. W. Breitenbach und G. Fallthansl, Mh. Chem.* **91**, 736 (1960).

merisation von Styrol unter vergleichbaren Bedingungen praktisch chlorfreie Polymere liefert^{2, 3}. Dieser Unterschied kann durch die Annahme erklärt werden, daß das Radikalende der wachsenden Polyvinylacetat-kette rasch genug in einer Übertragungsreaktion mit der Lösungsmittelmolekel reagiert, um einen meßbaren Endgruppengehalt zu liefern, während das verhältnismäßig weniger reaktive Polystyrolradikal dazu nicht in der Lage ist. Diese einfachen Verhältnisse werden dadurch kompliziert, daß, nach Versuchen von *Stockmayer* und *Peebles*⁴ über die Polymerisation von Vinylacetat in ¹⁴C-markiertem Benzol, dabei Polymere mit einer so hohen Radioaktivität gebildet werden, daß diese nur durch die Annahme einer Copolymerisation zwischen Vinylacetat und dem aromatischen System erklärt werden kann. Da der von uns bei den Chloraromaten chemisch gefundene Einbau bedeutend niedriger lag, und zwar sehr in der Nähe von einer Lösungsmittelmolekel auf eine Polymerkette, als der radiochemisch gefundene Benzoleinbau, haben wir zur Klärung dieser Diskrepanz ebenfalls Versuche in ¹⁴C-markiertem Benzol ausgeführt.

Für die ersten Versuche wurde das handelsübliche Benzol-¹⁴C-(U) (CFA 212, The Radiochemical Centre, Amersham) verwendet. Es wurde durch Destillation von nichtflüchtigen, radioaktiven Verunreinigungen befreit. Bei der Polymerisation von Vinylacetat in diesem Benzol wurden Polymere erhalten, die auch nach 9maliger Umfällung aus Benzol mit n-Hexan eine sehr hohe Radioaktivität besaßen, welche, auf Benzol umgerechnet, Benzolgehalte bis zu 20% ergeben hätte. Da aber alle anderen Untersuchungen an diesen Polymeren (UV, IR, C,H-Bestimmung) für ein fast reines Polyvinylacetat sprachen, bestand offenbar kein Zusammenhang zwischen Radioaktivität und Benzolgehalt. Es lag die Vermutung nahe, daß das markierte Benzol eine flüchtige, mit Vinylacetat copolymerisierbare ungesättigte Verbindung hoher spezifischer Aktivität als Verunreinigung enthält, was nach seiner Darstellung (katalytische Trimerisierung von Acetylen-1,2-¹⁴C) durchaus plausibel ist.

Für eine zweite Versuchsserie wurde uns ein andersartig hergestelltes markiertes Benzol zur Verfügung gestellt (Benzol-1-¹⁴C, CFA 58, The Radiochemical Center, Amersham, dargestellt durch Dehydrierung von Cyclohexan-1-¹⁴C)*, für welches von Haus aus eine größere Reinheit zu

² *J. W. Breitenbach*, *Naturwiss.* **29**, 708 (1941).

³ *J. W. Breitenbach* und *A. Schindler*, *Mh. Chem.* **88**, 810 (1957).

⁴ *W. H. Stockmayer* und *L. H. Peebles*, *J. Amer. Chem. Soc.* **75**, 2279 (1953); *L. H. Peebles*, *J. T. Clarke* und *W. H. Stockmayer*, *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 4780 (1960).

* Herrn Dr. *J. R. Catch*, The Radiochemical Centre, Amersham, sind wir für die Überlassung dieses Präparates sowie für wertvolle Hinweise bezüglich dessen Reinigung zu Dank verpflichtet.

Anmerkung bei der Korrektur: Neuerdings wurde von *G. Henrici-Olivé*

erwarten war. Außerdem führten wir in diesem Benzol Reihen von wiederholten Polymerisationen aus, indem nach Polymerisation zu etwa 35% Umsatz das Lösungsmittel und nichtumgesetzte Monomere durch Destillation vom Polymeren getrennt, die Lösung mit Monomerem und Starter auf die Anfangszusammensetzung ergänzt und wieder zu 35% Umsatz polymerisiert wurde. Schon das bei der zweiten und dritten Wiederholung erhaltene Polymere zeigte eine konstante Radioaktivität, die daher als von Benzol herrührend betrachtet werden konnte. Für ein Polyvinylacetat, das durch Polymerisation bei 60°C durch 54 Stdn. (Molverhältnis Benzol zu Vinylacetat = 10:1, mit 0,02 Mol/l Benzoylperoxyd) zu einem Umsatz von 36,8% dargestellt worden war, wurde bei einer mittleren Kettenlänge von 100 ein mittlerer Gehalt von 0,9 Molekeln Benzol pro Kette bestimmt. Das liegt in der gleichen Größenordnung wie die aus der Chlorbestimmung an den Polymeren bei den Chloraromaten erhaltenen Werte. Es läßt sich daher, im Gegensatz zu den Befunden von *Stockmayer* und *Peebles*, die vielleicht auf ähnliche Weise wie unsere ersten Ergebnisse zu erklären sind, auch das Verhalten von Benzol als eine Kettenübertragung verstehen, wenn natürlich auch zunächst die Möglichkeit noch nicht völlig ausgeschlossen werden kann, daß auch ein so niedriger Gehalt an Benzol durch Copolymerisation hervorgerufen wird. Kinetische Versuche in dieser Richtung sind im Gange. Eine ausführliche Mitteilung wird später erfolgen.

und *S. Olivé* [Makromol. Chemie, **48**, 237 (1961)] bei der Polymerisation von Styrol in ^{14}C -markiertem Benzol ein Polystyrol von $\bar{P} = 1350$ erhalten, das, aus der Radioaktivität berechnet, 17 Moleküle Benzol pro Polymerelement enthalten soll. Auch dieses Ergebnis, das zu allen bisherigen Erfahrungen im Widerspruch steht, bedarf wohl noch einer Nachprüfung.

Über die aus Methylisocolumbin durch Alkalieinwirkung entstehende Dicarbonsäure

Kurze Mitteilung

Von

J. Swoboda

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 15. September 1961)

Der aus Methylisocolumbin durch Alkalieinwirkung entstehenden Dicarbonsäure wird die Formel III zugeschrieben.