

## ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΙΣ ΑΝΤΕΠΙΣΤΕΛΛΑΟΝΤΟΣ ΜΕΛΟΥΣ ΚΑΙ ΜΗ ΜΕΛΩΝ

ΧΗΜΕΙΑ.— **Catena - Synthesen durch Grenzflächenreaktion.**

**V. Mitteilung, von G. Karagounis, I. Pandi-Agathokli, E. Kontaraki und D. Nikolelis\*.**

## ZUSAMMENFASSUNG

In Fortsetzung früherer Arbeiten wurden die Versuche zur Herstellung Catena-Verbindungen durch Grenzflächenreaktionen weiter ausgebaut. Durch Einwirkung eines Magnetfeldes der Stärke von 18.000 Gauss/cm auf die Reaktionsteilnehmer konnte die Ausbeute an Catenane auf 33% erhöht werden. Zu den physikalisch-chemischen Beweisen für die Einfädung von Ringen sind auch Messungen der Elementarflächen mit Hilfe der Langmuir Waage hinzugekommen. Es wurden einige Betrachtungen über die nach osmotischen Methoden zu erwartenden Werte der Molekulargewichte von Catenaverbindungen angestellt.



A B

Fig. 1.

**1. Einleitung.** Catena-Verbindungen bestehen aus mindestens zwei Ringmolekülen A und B, welche gegenseitig eingefädelt sind, ohne dass eine chemische Bindung zwischen ihnen existiert (Fig. 1).

Sie sind von E. Wassermann [1], A. Lüttringhaus, G. Schill und Mitarbeiter [2, 3] durch gezielte, schrittweise organische Synthese dargestellt worden.

Wie bereits berichtet wurde [4-8] haben wir eine Methode entwickelt um polymere Catena-Verbindungen zu synthetisieren, welche die orientierende Wirkung von Grenzflächen auf bifunktionelle, bipolare Moleküle verwendet. Die Methode führt direkt zu polymeren Catena-

\* Γ. ΚΑΡΑΓΚΟΥΝΗ, Ι. ΠΑΝΔΗ· ΑΓΑΘΟΚΛΗ, Ε. ΚΟΝΤΑΡΑΚΗ & Δ. ΝΙΚΟΛΕΛΗ, Σύνθεσις Κατενανίων διά όριακων αντιδράσεων. V. Άνακοίνωσις. Aus dem physikalisch-chemischen Laboratorium der National Hellenic Research Foundation, Athens, Greece, Av. Basileos Konstantinou 48.

Verbindungen, d. h. zu einer Kette aus einer grossen Zahl von Ringen, welche catenaartig miteinander verknüpft sind, wie Figur 2 für einen vereinfachten eindimensionalen Fall demonstriert.

Die vorgeschlagene Methode, die in den erwähnten Publikationen ausführlich beschrieben ist, beruht auf der Durchfädung von orientierten, langkettigen, bifunktionellen linearen Molekülen durch eine Ring-

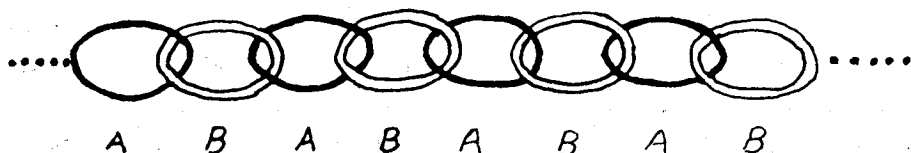


Fig. 2.

verbindung mit mindestens achtzehn Gliedern und einem darauffolgenden Ringschluss an den Enden des bifunktionellen Moleküles.

**2. Die in unseren Arbeiten angewandten Herstellungsverfahren.** Die experimentelle Ausführung des erwähnten Prinzipes von Reaktionen an Grenzflächen wurde auf die folgenden Arten ausgeführt:

a) Eine Monoschicht einer langkettigen endständigen Dicarbonsäure oder eines Diols, gespreitet auf einer reinen Wasseroberfläche, wurde in Reaktion gebracht mit einem langkettigen Diisocyanat oder Dikarbonsäuredichlorid um einen Ringschluss an beiden Enden des bifunktionellen Moleküles herbeizuführen. Diese Reaktion lässt man in der Gegenwart eines grossgliedrigen Ringmoleküles vor sich gehen. Der gebildete Oberflächenfilm des unlöslichen Hochpolymeren wird durch Verschiebung von Oberflächenbarrieren gesammelt und die Reaktion so oft wiederholt, bis genügend Substanz, bis zu 50 mg, für die physikalisch-chemischen Analysen gesammelt ist.

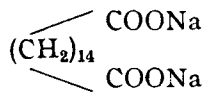
b) In der unter (a) beschriebenen Anordnung wird die Wasseroberfläche durch eine Wasserschicht von circa 1000 Å Dicke ersetzt, welche an Kochsalzpulver grosser spezifischer Oberfläche adsorbiert ist. Nachdem die Ringschlussreaktion an der Dikarbonsäure, welche in Gegenwart des präformierten Ringes auf der Wasserschicht ausgebreitet wurde, in der obenerwähnten Weise ausgeführt wird, arbeitet man das gebildete Reaktionsprodukt auf, indem man das NaCl-Pulver in Wasser auflöst.

Durch dieses Verfahren wird in einem einzigen Reaktionsprozess die gewünschte Menge an Reaktionsprodukt erhalten.

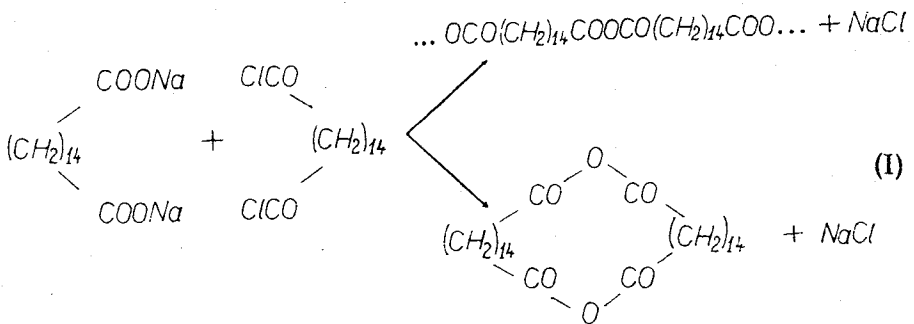
c) Anstelle der Wasseroberfläche in der Anordnung (b) wird feinverteiltes Quecksilber (Kügelchen von circa 0,1 mm Durchmesser im Mittel) verwendet. Die übrige Reaktion erfolgt wie unter (a) und (b) und die Aufarbeitung des Produktes geschieht durch Hochvakuumdestillation des Quecksilbers. Letzterer Schritt verläuft jedoch nicht immer zufriedenstellend, da es nicht gelingt, die letzten Spuren des Quecksilbers zu entfernen ohne, wegen der hohen Temperatur (180° C), das Reaktionsprodukt zu verändern.

d) Die bekannte Reaktion von langkettigen  $\alpha$ - $\omega$ -Diaminen mit Dicarbonsäurechloriden an der Grenzfläche  $H_2O/CCl_4$ , welche zu langen Fasern von Polyamidopolymeren führt, wird in Gegenwart eines präformierten Ringmoleküles mit grosser Gliederzahl ausgeführt. Bezüglich des Reaktionsschemas siehe weiter unter 4.

e) Wir lassen Thapsiasäuredichlorid auf die Oberfläche des festen Natriumsalzes der Thapsiasäure



in siedender ätherischer Suspension drei Stunden lang einwirken. Hierbei entsteht an der Grenzfläche fest/flüssig nach der Gleichung (I):



neben höher molekularen, linearen und cyclischen Polyanhydriten das Dianhydrit der Thapsiasäure (Schmelzpunkt 119°). Sein Molekulargewicht wurde nach der kryoskopischen Methode in Dimethylsulfoxid zu 558

gefunden (theoretisch 536). Sein IR-Spektrum besitzt, ausser den, mit nur kleinen Lageverschiebungen, Banden der Thapsiasäure die für cyclische Anhydrite charakteristische (8)  $C = O$  — Streckungsfrequenzen bei  $1808\text{ cm}^{-1}$  und  $1724\text{ cm}^{-1}$ . Im NMR-Spektrum fehlen die OH Protonen die unter den gleichen Bedingungen in Thapsiasäurelösungen nachzuweisen sind.

Obige Reaktion wird in zwei Parallelversuchen, einmal in Gegenwart einer fertigen Ringverbindung («Crown 30» oder Cyclosiloxan) und das zweite Mal, als Blindversuch, ohne letztere Verbindung, ausgeführt. Es entstehen neben den hochmolekularen auch niedermolekulare Catenane, welche ätherlöslich sind und deren Molekulargewichte in Dimethylsulfoxid nach der kryoskopischen Methode ermittelt werden können.

**3. Beweise für Catenanbildung.** Der Beweis, dass bei den vorgeschlagenen Methoden tatsächlich eine gegenseitige Einfädelung der präformierten und gebildeten Ringmoleküle stattfindet, wird durch folgende physikalisch-chemische Prüfungen der synthetisierten Produkte gegeben :

1) Die IR-Spektren der erhaltenen polymeren Produkte bestehen aus der Summe der IR-Spektren der sie konstituierenden, Ringmoleküle. Diese Tatsache ist ein Beweis dafür, dass die Verkettung der beiden Ringe A und B nicht durch eine kovalente Bindung zustandekommt.

2) Die Maxima der IR Banden der Catena Verbindungen zeigen kleine Verschiebungen von 4 bis  $24\text{ cm}^{-1}$ , gegenüber der Bandenlage der reinen Komponenten bzw deren Mischungen. Diese Verschiebungen werden den van der Waalschen Kräften zugeschrieben, welche bei der gegenseitigen Durchdringung der Ringe wirksam werden (Interannulare Wirkung).

3) Intensive Extraktion der Produkte mit den verschiedensten Lösungsmitteln, in welchen mindestens einer der beiden Ringe in reinem Zustande leicht löslich ist, verändert nicht das Intensitätsverhältnis der Banden. Dies beweist, dass die Ringe nicht in einem Zustand der Mischung oder als Adsorbate vorliegen.

4) Wenn die Bildung des Polymeren in Gegenwart von zwei verschiedenen, fertig vorgebildeten, Ringmolekülen vorgenommen wird, dann erscheinen in den IR Spektren der Reaktionsprodukte die Banden

beider Ringverbindungen mit variierender Intensität. Das bedeutet, dass eine Einfädung beider Ringe, in verschiedenem Grade, stattgefunden hat.

5) Die Debye-Scherrer Diagramme<sup>1</sup> der Catena Verbindungen zeigen ein ausgesprochen verschiedenes Muster im Vergleich zu den Polymeren, welche in Abwesenheit der genannten, vorgebildeten Ringe präpariert sind. Viele der Interferenzlinien verschwinden bei der Catena-Bildung, während die übrig bleibenden genau die gleichen Abstände des reinen Polymeren aufweisen.

6) Die Papierchromatogramme der Catenane sind einheitliche, etwas breite Flecke. Zu deren Identifizierung wurde eine grosse Zahl derselben vereinigt und, nach Extraktion mit verschiedenen Lösungsmitteln, deren IR Spektren aufgenommen. Sie erweisen sich als eine Superposition der IR Spektren der beiden reinen Ringverbindungen mit den oben erwähnten kleinen Maxima-Verschiebungen.

7) Die Gaschromatogramme der Catenane niederen Molekulargewichtes zeigen eine Retentionszeit die verschieden ist von den einzelnen sie konstituierenden Ringmolekülen. Die Catenane hohen Molekulargewichtes geben hingegen keine Gaschromatogramme, wegen ihres geringen Dampfdruckes. Andererseits aber sie erhalten, wie ihre IR Spektren zeigen, beide Ringmoleküle, welche in reinem Zustand wohldefinierte Retentionszeiten aufweisen. Diese Beobachtung schliesst die Möglichkeit aus, dass beide Ringe in adsorbiertem Zustand sich befinden oder dass sie gar als Mischung vorliegen, und lässt nur die Möglichkeit einer catenaartigen Verknüpfung zu.

**4. Magnetfeldwirkung und Ausbeuten an Catenane.** Die Ausbeuten an Catenane, ermittelt durch Bestimmung des unverbrauchten zugegebenen Ringes, beläuft sich auf 3-5%. Wir haben festgestellt, dass durch Wirkung eines magnetischen Feldes an der Grenzfläche  $H_2O/CCl_4$  bei Ablauf der Reaktion nach der Methode d) eine Erhöhung der Ausbeuten an Catenane bis auf 33% stattfindet. Diese Steigerung

---

1. Wir möchten auch an dieser Stelle Herrn Dr. Philipakis vom Forschungsinstitut «Demokritos» unseren besten Dank aussprechen für die Bereitwilligkeit die Debye-Scherrer Aufnahmen auszuführen.

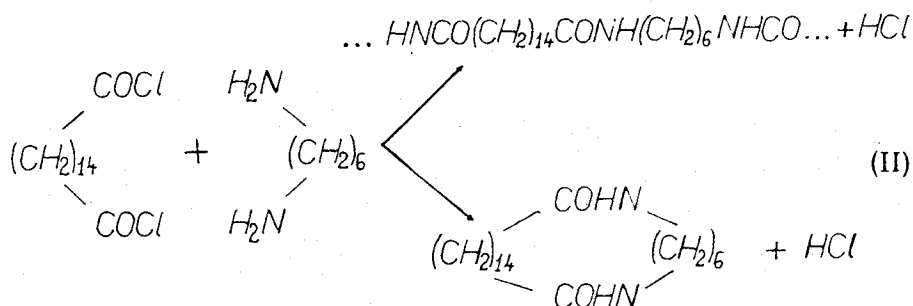
der Ausbeute ist unabhängig davon, ob das Magnetfeld senkrecht oder parallel zur Grenzfläche gerichtet ist. Dieses bedeutet, dass die Orientierung der Moleküle durch das magnetische Feld stärker ist als durch die Grenzflächen. Daher konnte bei den folgenden Versuchen mit magnetischem Feld die Grenzfläche fortfallen und die Wirkung des Feldes auf die Reaktion in einem Einphasensystem vorgenommen werden.

Im folgenden wird eine detaillierte Beschreibung einer Reaktion mit Magnetfeld gegeben, als typisches Beispiel für eine grosse Zahl von ausgeführten Versuchen.

Ein kleines Gefäss (5×8 cm) bestehend aus zwei Glasplatten, welche flüssigkeitsdicht in einem Abstand von 1 bis 2 mm voneinander montiert sind, wird zwischen die Pole eines Elektromagneten (Scientific and Cook Electronics) aufgestellt. Der Abstand der beide Pole, deren Oberfläche 2×19 cm<sup>2</sup> beträgt, ist 4 mm entsprechend einer magnetischen Feldstärke von 18000 Gauss/cm.

Das Gefäss wurde mit einer Chloroformlösung von 95 Gewichtsprozenten Cyclosiloxan und 22 Gewichtsprozenten Thapsiansäuredichlorid beschickt. Diese Lösung wurde mit einer gesättigten wässrigen Lösung von Hexamethyldiamin vorsichtig überschichtet und die an der Grenzfläche sich bildende Membran kontinuierlich herausgezogen, sodass ein zusammenhängender langer Faden gebildet wird. Wenn die wässrige Lösung des Hexamethyldiamins verbraucht war wurde sie durch neue ersetzt bis die unterstehende organische Flüssigkeitsschicht verbraucht war.

Die Reaktion erfolgt nach dem Schema :



Das Cyclosiloxan beteiligt sich nicht an der Reaktion, es wird nur eingefädelt.

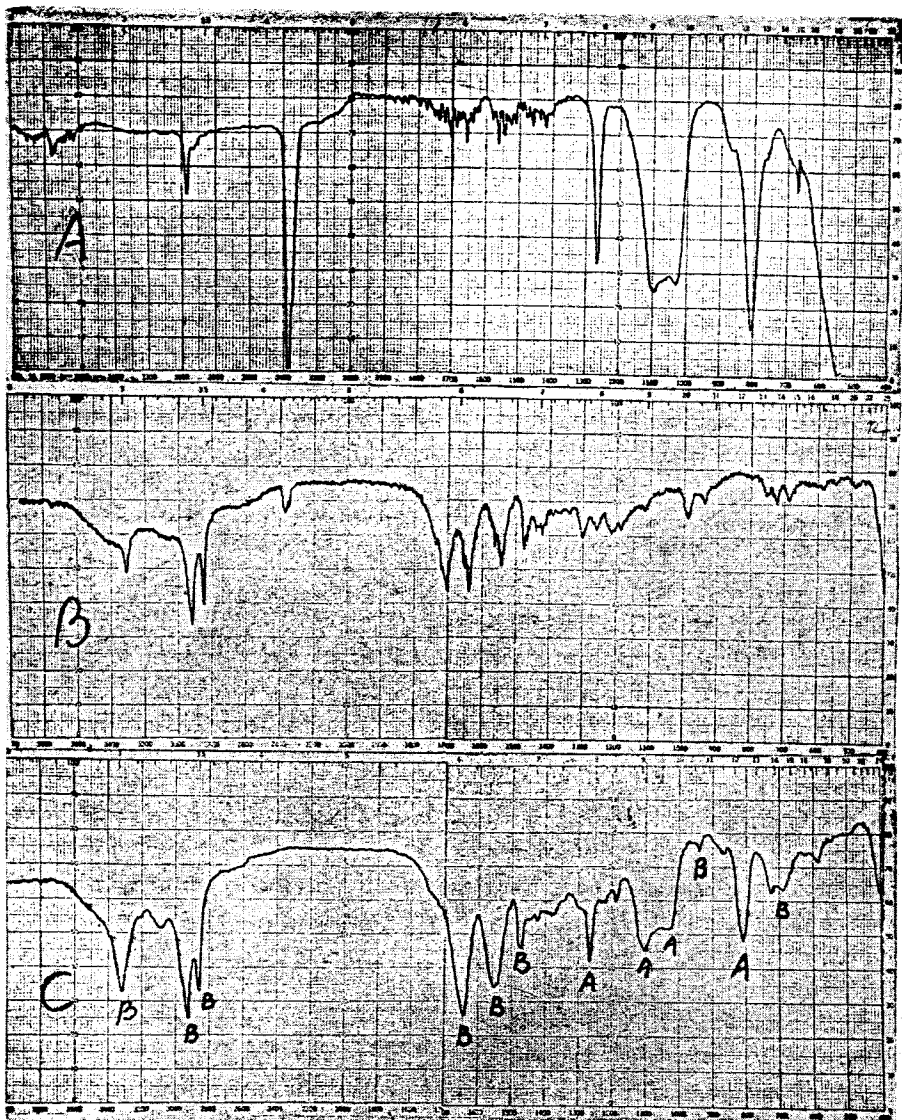


Fig. 3. A = IR-Spektrum des Cyclosiloxans.

B = IR-Spektrum des Reaktionsproduktes aus Thapsiasäuredichlorid + Hexamethylen-diamin.

C = IR-Spektrum des Catenans aus den Ringbestandteilen von A und B.

Im Spektrum C beziehen sich die Bandenbezeichnungen A und B auf die oben angegebenen Substanzen.

Das aus langen Fäden bestehende Reaktionsprodukt wurde erschöpfend (Sohxlet für die Dauer von 8 Stunden) erst mit  $H_2O$  und dann mit  $CCl_4$  extrahiert um unveränderte Ausgangsprodukte, vor allem das nicht eingefädelt Cyclosiloxan, zu entfernen. Das im Sohxlet-Filter verbleibende feste Hochpolymere (langsame Zersetzung ab  $215^{\circ}$ ) wird mit Hilfe von IR, NMR und gaschromatographischen Methoden analysiert.

Das IR-Spektrum (Fig. 3) besteht aus einer Superposition der Banden des Cyclosiloxans (A) und des reinen Polymeren (B) d. h. des Reaktionsproduktes, welches nach der Formel (II) in Abwesenheit der Ringverbindung Cyclosiloxan gebildet wird. Das NMR-Spektrum dieser Catenaverbindung, wie auch aller die ein Cyclosiloxanring enthalten, zeigt den Siloxan Peak nicht in seiner normalen Lage, das ist 80 Hz nach höherem Feld in Bezug auf Cyclohexan, sondern um 130 - 140 Hz nach kleinerer Feldstärke verschoben. Hydrolysiert man die polymere Verbindung mit 80% iger HCl, so wird der eingefädelt Siloxanring in Freiheit gesetzt und man beobachtet im  $CCl_4$ -Extrakt wiederum den NMR-Peak des Siloxanringes in seiner normalen Lage. Die exakte Lage des verschobenen Siloxanringes kann, wegen der Gegenwart anderer Peaks im verschobenen Bereich, nur mit einiger Schwierigkeit genau ermittelt werden.

**5. Die Molekulargewichte der Catenane.** Die Molekulargewichte der Catenane können nicht durch einfache Addition der sie konstituierenden eingefädelt Ringe berechnet werden.

Der Grund dafür liegt darin, dass die eingefädelt Ringe nicht fest miteinander verbunden, sondern in weiten Grenzen kinetisch voneinander unabhängig sind, indem sie einen Zustand einer quasi Mischung beider Ringe von hoher Konzentration darstellen. Es ist daher zu erwarten, dass das Molekulargewicht eines Catenans einen Wert erlangen wird der, bei schwacher interannularer Attraktion, etwas höher ist als der Mittelwert der einzelnen Ringe:  $\frac{mM_A + nM_B}{m + n}$ .

Wenn die gegenseitige Attraktion der Ringe stärker wird so wird das Molekulargewicht einem Maximalwert zustreben der durch die Summe der individuellen Gewichte der Ringe dargestellt wird. Dieser Wert  $mM_A + nM_B$  wird niemals exakt erreicht, sondern um so mehr approximiert je mehr die einzelnen Ringe in ihrer unabhängigen Bewegung



behindert sind, d.h. je kleiner der Durchmesser der miteinander verknüpften Ringe ist.

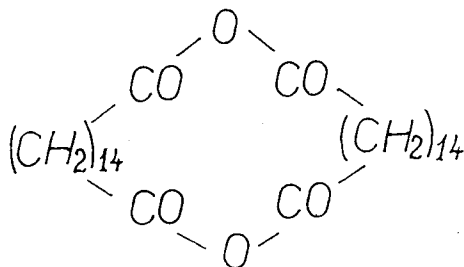
Wir definieren rein formal einen Parameter  $a$  als das Mass der zwischenmolekularen Kräfte zwischen zwei eingefädelten Ringen derart dass bei einer festen Bindung zwischen den Ringen  $a=1$  wird, während  $a=0$  ist wenn keine interannulare Kräfte zwischen den Ringen existieren und kinetische Unabhängigkeit derselben voneinander besteht. Demzufolge wird das Molekulargewicht eines langkettigen Catenans durch die Formel:

$$M_c = [1 + a (m + n - 1)] \frac{mM_A + nM_B}{m + n} \quad (1)$$

ausgedrückt, worin  $m$  und  $n$  die Anzahl der Ringe A bzw B in der Kette darstellen. Die Diskussion dieser Formel ergibt die beiden Grenzwerte des Catenans  $\frac{mM_A + nM_B}{m + n}$  und  $mM_A + nM_B$  für  $a=0$  und  $a=1$ .

Fig. 4 gibt eine graphische Darstellung der Formel (1) für verschiedene Werte des Parameters  $a$ , unter Einsetzung für  $M_A = 500$  und  $M_B = 1000$  bei  $m = n$  und steigendem  $m + n$ . Man ersieht daraus, dass je nach der Stärke der interannularen Kräfte für ein Catenan bestehend aus beispielsweise 10 Ringen Werte zwischen 750 und 7500 zu erwarten sind. Aus diesen Betrachtungen geht hervor, dass das Gesamtmolekulargewicht einer Catenakette nicht durch eine osmotische Methode, sondern nur durch eine Molekularstrahlmethode (Massenspektrograph) erfasst werden kann.

So konnte nur für ein Catenan, welches nach der unter e) angegebenen Herstellungsmethode präpariert wurde und welches aus dem Dianhydritring der Thapsiasäure



und dem «Crown-60» Ring ( $n=9$ ) aufgebaut war und dessen chemische Zusammensetzung nach der Elementaranalyse, der Formel  $(C_{30}H_{50}O_{10})_x$

entsprach, das Molekulargewicht 540 gefunden werden, während das mittlere Molekulargewicht aus beiden verknüpften Ringen zu 530 bere-

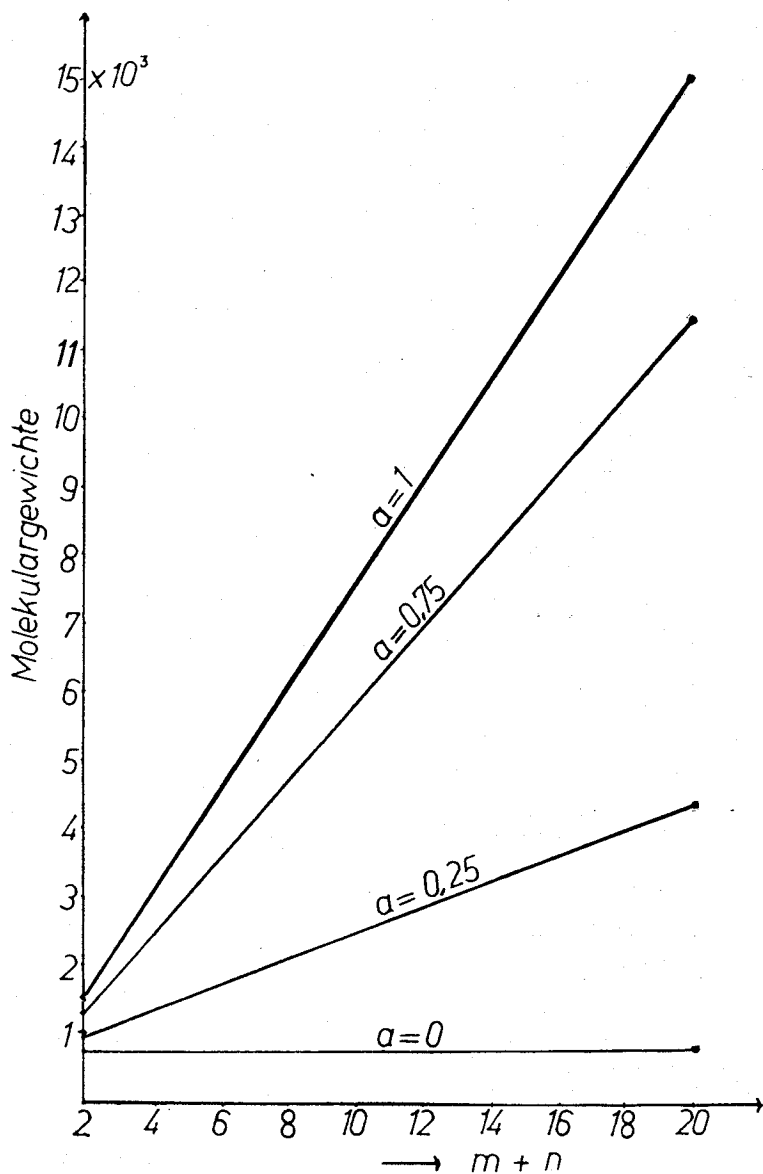


Fig. 4.

chnet wird. Bezüglich der theoretisch zu erwartenden Molekulargewichte der Catenane siehe unter [5].

Es muss erinnert werden, dass die verwendeten Ringe «Grown-60»

bzw. «Grown-30» und Cyclosiloxan keine einheitlichen Molekulargewichte besitzen, sondern Mischungen von Polymeren verschiedenen Molekulargewichtes sind, sodass die ermittelten Molekulargewichte (540 für «Grown 30» und 1011 für das Cyclosiloxan) Mittelwerte darstellen.

Es lässt sich durch Anwendung des diophantischen<sup>1</sup> Rechenverfahrens zeigen, dass diese Zusammensetzung mit einer Mischung von Catenanen aus dem Dianhydritring und einem Crown Ring mit  $n = 6$ ,  $n = 7$  und  $n = 9$  in einem Mengenverhältnis von 1:1:1 verträglich ist. Diese Zusammensetzung ist, neben der Vielzahl der theoretisch möglichen<sup>2</sup>, die physikalisch unseren Bedingungen am nächsten liegende.

**6. Elementarflächen von Catenanmolekülen.** Aufschlussreich ist die Ermittlung der Elementarfläche des oben erwähnten niedermolekularen Catenanes. Bekanntlich wird mit Hilfe der Langmuirschen Waage [9], die Abhängigkeit des Seitendruckes  $\Pi$  eines Oberflächenfilmes von der ihm zur Verfügung stehenden Oberfläche  $F$  ermittelt: Die  $\pi$ - $F$ -Kurve zeigt bei der Bildung eines kohärenten Oberflächenfilmes einen plötzlichen Anstieg der  $\pi$ -Werte. Aus dem diesem Punkte entsprechenden Flächenwert kann der Flächenbedarf des Moleküles berechnet werden.

Der für das oben genannte niedermolekulare Catenan bestimmte Flächenbedarf betrug  $292,0 \text{ \AA}^2$  pro Molekül. Andererseits bestimmten wir den Flächenbedarf der verwendeten Ringmoleküle zu  $65,0 \text{ \AA}^2$  für das ringförmige Dianhydrit und  $28,0 \text{ \AA}^2$  für das «Grown-60». Ermittelt man den Flächenbedarf einer äquimolekularen Mischung dieser beiden Ringmoleküle, so findet man den Wert von  $71,7 \text{ \AA}^2$ . Es ergibt sich somit ein grosser Unterschied von  $220 \text{ \AA}^2$  zwischen der einfachen Summation der Elementarflächen der beiden Ringmoleküle und dem Catenanmolekül, das heisst derselben Ringmoleküle nachdem sie miteinander eingefädelt sind.

Für diese Tatsache geben wir die folgende Erklärung:

1. Diophantes (250 A. C.) ersann eine Rechenmethode, um in einem System algebraischer Gleichungen mit mehreren Unbekannten ganzzahlige Werte derselben als Lösungen zu ermitteln.

2. Über die Zahl der möglichen Isomeren bei den Catenanen siehe D.H. Rouvray C. R. Acad. Sc. Paris, Serie C-239 (1973), Serie C-331 (1974).

Im «Grown-60» Molekül befinden sich, im Zustand der Kompression der Monoschicht auf der Wasseroberfläche, nur die hydrophoben Phenylgruppen ausserhalb der Wasseroberfläche und zwar mit ihren Ebenen senkrecht zur Wasseroberfläche. Die hydrophilen  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O}-$  Gruppen befinden sich unterhalb der Wasseroberfläche und tragen zum Oberflächenbedarf gar nicht bei. So ergibt sich der Flächenbedarf von  $28 \text{ \AA}^2$  pro Molekül. Ähnlich im Falle des Dianhydrites befinden sich die COOCO Gruppen unter Wasser und an der Oberfläche die Methylengruppen. Hierbei ergibt sich, unter den gegebenen Kompressionsbedingungen, der Flächenbedarf von  $65 \text{ \AA}^2$ /Molekül. Bei der Bildung des Catenanes wird nun durch die gegenseitige Einfädung der beiden Ringe das Untertauchen der hydrophilen  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$  Gruppen des «Grown-60» Ringes durch die Wirkung der hydrophoben  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  Gruppen des Dianhydritringes verhindert. Dadurch resultiert, in Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund, eine Vergrösserung des Flächenbedarfes des Catenanmoleküles gegenüber der Summe der Oberflächen beider Ringkomponenten.

## Π Ε Ρ Ι Λ Η Ψ Ι Σ

Ἐν συνεχείᾳ προηγουμένων ἐργασιῶν ἐπεξετάθησαν τὰ πειράματα συνθέσεως κατενανίων καὶ εἰς ἄλλας οὐσίας. Εὐρέθη ὅτι δι' ἐπιδράσεως ἑνὸς μαγνητικοῦ πεδίου 18.000 Gauss ἐπὶ τῶν ἀντιδρουσῶν οὐσιῶν ἢ ἀπόδοσις εἰς κατενάνια καλυτερεύει λίαν αἰσθητῶς, φθάνουσα μέχρι 33%. Προστίθεται μία νέα ἀπόδειξις διὰ τὴν κριτικὴν ὑφὴν τῶν μορίων τῶν κατενανίων διὰ μετρήσεως τῶν στοιχειωδῶν μοριακῶν ἐπιφανειῶν, τῇ βοηθείᾳ τοῦ ζυγοῦ Langmuir. Δεικνύεται ὅτι τὰ μοριακὰ βάρη τῶν κατενανίων δὲν δύνανται νὰ μετρηθῶσι δι' ὁσμωτικῶν μεθόδων, λόγῳ τοῦ ὅτι οἱ κρίκοι ἀποτελοῦν ἀνεξαρτήτους κινητικὰς ὀντότητας. Ἀκριβεῖς μετρήσεις εἶναι δυνατόν νὰ γίνουν μόνον διὰ φασματοσκοπίας μαζῶν.

## LITERATURNACHWEIS

1. E. Wassermann, J. Amer. Chem. Soc. Vol. 82 (1960), p. 4433.
2. A. Lüttringhaus und G. Isele, Ang. Chem. Vol. 79 (1967), p. 945.  
G. Schill und A. Lüttringhaus, Ang. Chem., Vol. 76 (1964), p. 567.  
W. Vetter und G. Schill, Tetrahedron (London), Vol. 23 (1967), p. 3079.

3. G. Schill, Catenanes, Rotaxanes, and Knots Academic Press 1971.
  4. G. Karagounis und J. Pandi-Agathokli, Praktika der Athener Akademie der Wissenschaften, Mai 1970.
  5. G. Karagounis und J. Pandi-Agathokli, Berichte der IV Tagung der Griechischen Chemiker, Mai 1970.
  6. J. Pandi-Agathokli, Dissertation, Athen 1972.
  7. G. Karagounis, J. Pandi-Agathokli und E. Kondaraki, Chem. Chronika, Vol. 1 (1972), p. 130-147.
  8. G. Karagounis, E. Kondaraki und E. Petassis, Mitteilung an der Athen Akademie der Wissenschaften 10, Mai 1973.
  9. Crant u. Grassie Polymer 1 (1960), 125. Cooke Chem. and Ind. (1955), 147. A. W. Adamson, Physical Chemistry of Surfaces, Interscience Publishers 1967, p. 141.
-