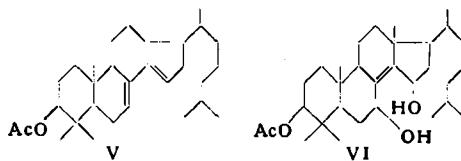


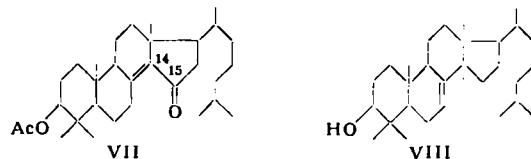
mit Brom-succinimid und Abspaltung von Bromwasserstoff in Stellung 7 eine zweite Äthylen-Bindung einführen ließ. Wie dies nach den Erfahrungen in der normalen Steroid-Reihe zu erwarten war, konnten die beiden Doppelbindungen mit Hilfe von sauren Katalysatoren verschoben werden. Bei Einhaltung der günstigsten Bedingungen (HCl in Chloroform bei  $-40^{\circ}\text{C}$ ) wurde in guter Ausbeute das Dien V erhalten. Mit Phthalmonopersäure in alkalischer Lösung konnte nun eine 1,4-Oxydation zum Diol VI erzielt



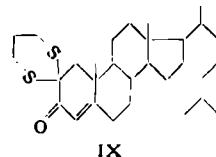
werden, das unter der Einwirkung von Säure zum  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Keton VII isomerisiert wurde. Die Methylierung dieser Verbindung in Stellung 14 gelang leicht mittels Methyljodid und Kalium-tert.-butylat. Nach der anschließenden reduktiven Entschwefelung der Ketogruppe in Stellung 15 nach *Wolf-Kishner* wurde das  $\Delta^7$ -Lanostenol (VIII) erhalten, das in saurer Lösung mit dem Dihydro-lanosterin (II) im Gleichgewicht steht. Aus dem Gleichgewichtsgemisch konnte synthetisches Dihydro-lanosterin (II) isoliert werden, das in allen Eigenschaften mit dem Hydrierungsprodukt des Lanosterins übereinstimmte.

Da der Eintritt der Methyl-Gruppen in Stellung 4 des Cholestenons (III) nicht ohne weiteres zu erwarten war, wurde die Me-

thylierung noch auf einem Umweg durchgeführt, bei dem eine Methylierung am C-Atom 2 durch Blockierung verhindert wurde.



2-Oxymethylen-cholestenon wurde mit Trimethylen-bis-p-Toluol-thiosulfonat umgesetzt, wobei das cyclische Thioketal IX erhalten wurde. Nach der zweifachen Methylierung und Entschwefelung mit Raney-Nickel wurde dasselbe 4,4-Dimethyl-cholestenon (IV) erhalten wie bei der direkten Methylierung von Cholestenon.



Da die Totalsynthese des Cholesterins und Cholestenons bereits vor einigen Jahren dem Vortragenden und seinen Mitarbeitern möglich war, kommt dieser Synthese des Dihydrolanosterins ebenfalls die Bedeutung einer Totalsynthese zu. —K. [VB 564]

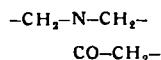
## Chemie und Physik synthetischer Fasern

Symposium vom 24. bis 26. März 1954 in London

Die Tagung wurde von der Society of Chemical Industry, Plastics and Polymer Group im Institute of Electrical Engineers, London W.C.2, abgehalten. Am ersten Tag konnte der Vorsitzende *J. R. Whinfield*, der Erfinder der Terylene-Faser, mehr als 300 Tagungsteilnehmer, darunter zahlreiche Ausländer, begrüßen. Die Vorträge waren bereits vor dem Symposium als Manuskripte gedruckt an die Teilnehmer versandt worden, so daß sich die Referenten im wesentlichen auf Kommentare zu ihren Arbeiten beschränken konnten und somit reichlich Zeit für die Diskussion zur Verfügung stand. Vormittags wurden im allgemeinen zwei und nachmittags nur ein Thema behandelt. Die vorbildliche Zeiteinteilung und nicht zuletzt auch die jeweils eingeschalteten Kaffee- und Teepausen ermöglichten eine wirkliche Mitarbeit ohne Ermüden und die sich ergebenden fruchtbaren Diskussionen trugen zum Erfolg der Veranstaltung bei.

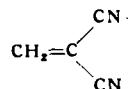
*R. HILL*, Welwyn-Hertfordshire: *Chemische Gesichtspunkte bei Fasern.*

Es wurden die wichtigsten, zu linearen Makromolekülen führenden Reaktionen wie Polymerisation, Polykondensation und Polyaddition behandelt. Bei der Bildung von Polyamiden aus Diaminen und Dicarbonsäuren können durch Nebenreaktionen Imidazol-, Succinimid-, Oxazol- und Glutarimid-Ringe entstehen, wobei es durch die Cyclisierung zum Kettenabbruch kommt. Verzweigung an linearen Ketten ist durch Ammoniak-Abspaltung zweier Amino-Gruppen unter Bildung einer NH-Gruppe und anschließende Kondensation mit einer Carboxyl-Gruppe der entspr. Dicarbonsäure bzw. eines Polyamids möglich:

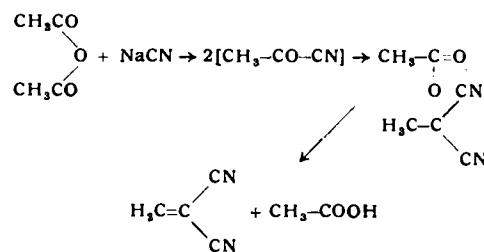


In der Reihe der Polyester wurden Mischkondensate aus Polytetraphalsäure-glykolester, Adipinester und Sebacinsäureester beschrieben. Es zeigen sich interessante Gesetzmäßigkeiten bezüglich der Schmelzpunkte in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis.

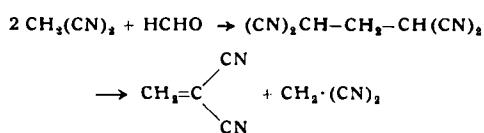
Auf der Suche nach neuen Monomeren wurde vor wenigen Jahren das Vinylidencyanid gefunden:



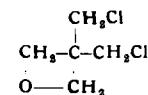
welches heute besonders als Komponente bei der Mischpolymerisation interessiert. Ein Weg zur Darstellung ist die Pyrolyse des 1-Acetoxy-1,1-dicyanoethans:



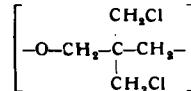
Eine elegante Synthese nimmt folgenden Verlauf:



Unter weiteren neuen Produkten wurde das Bis-(chlormethyl)-oxa-cyclobutan genannt:



welches unter Ringaufspaltung zum Poly-bis-(chlormethyl)-oxacyclobutan polymerisiert und folgende sich wiederholende Gruppe enthält:



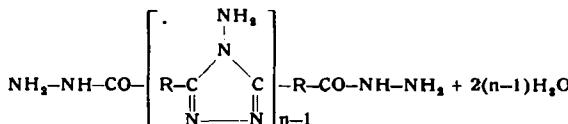
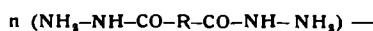
Die Chemie des 1941 entdeckten Terylenes wurde an Vergleichszahlen und Diagrammen über die Dichte und Kristallstruktur sowie Schmelz- und Erweichungstemperaturen der Polyester aus Terephthalsäure, Isophthalsäure und Normalphthalsäure einerseits und Glykol andererseits diskutiert. Terylene ist kristallin und zeigt eine Dichte von 1,420, während die anderen Polyester amorph sind und Dichten unter 1,35 besitzen. Die Länge des

Terephthaloyl-Restes wurde zu 5,80 Å angegeben. Das Polyamid aus Hexamethylendiamin und Terephthalsäure schmilzt zu hoch und kann daher nur als Bestandteil eines Mischkondensats mit Nylon verarbeitet werden. Ein Copolymeres mit 60 % Terephthaloylrest schmilzt bei 320 °C.

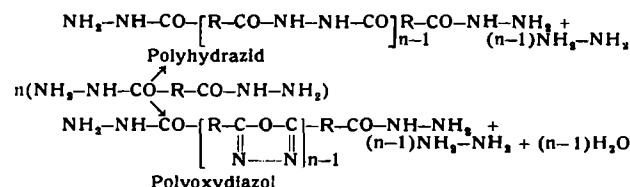
Zum Schluß wurde auf die Polyvinylalkohol-Faser eingegangen und die Möglichkeiten erörtert, diese durch Acetalisierung unlöslich zu machen.

J. W. FISHER, Spondon-Derby: *Polyaminotriazole als faserbildende Substanzen.*

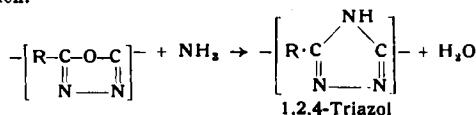
Polyaminotriazole sind Polykondensationsprodukte, die beim Erhitzen von aliphatischen Dihydraziden in Gegenwart kleiner Mengen Hydrazin nach folgender Gleichung entstehen<sup>1)</sup>:



Die sich wiederholende Einheit ist ein substituierter 4-Amino-1,2,4-triazol-Ring. Es ist nicht nötig, die Dihydrazide zu isolieren, sondern man kann sofort in einer Stufe die Dicarbonsäuren mit etwas mehr als zwei Molen Hydrazin erhitzen. Im Gegensatz zu früheren deutschen und amerikanischen Arbeiten führt das neue Verfahren zu Polymeren konstanter Zusammensetzung, welche für die Faserbildung geeignet sind. Entscheidend ist dabei das Arbeiten mit einem Überschuß Hydrazin, da sich sonst folgende nachteilige Nebenreaktionen abspielen können:



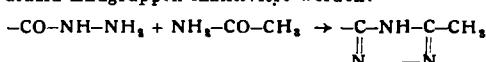
Die Polyoxydiazole können nun durch Ammoniak in Polytriazole übergehen. Das erforderliche Ammoniak kann unter gewissen Bedingungen durch Zersetzung aus abgespaltenem Hydrazin entstehen.



Die reinen Polyhydrazide schmelzen zu hoch, die reinen Polytriazole zu niedrig. Die geeigneten Polyaminotriazole hingegen schmelzen zwischen 280–300 °C. Typische Daten eines Polyaminotriazols aus Sebacinsäurehydrazid sind:

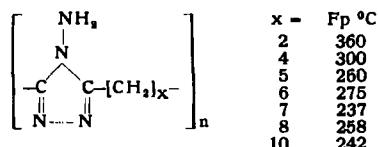
Schmelzpunkt: 256–260 °C; Intrinsic-Viscosität: 0,65–0,80; Gesamtstickstoff: 27,5 %; Dichte: 1,120; Aussehen: eisenbeinartig wie Nylon 66. Löslich in Ameisensäure und Phenolen. Bildet aus der Schmelze Fasern, welche schon durch Kaltreißung orientiert werden können und dabei eine hohe Zerreißfestigkeit bei guter Elastizität erhalten. Färberisches Verhalten: ausgezeichnete Affinität zu sauren Wollfarbstoffen und Dispersionsfarbstoffen, wie sie für Celluloseacetat-Reyon Verwendung finden.

Zum Kettenabbruch dient Acetamid als Stabilisator, wobei die Hydrazid-Endgruppen inaktiviert werden:



Eine Polymerisationsvorschrift sieht das Erhitzen von 100 Teilen Sebacinsäure, 100 Teilen einer 60proz. wäßrigen Hydrazin-Lösung und 0,8 Teilen Acetamid im Autoklaven auf 210 °C vor. Nach 15 h erhöht man die Temperatur auf 270 °C. Nach 3 h wird der Druck allmählich auf 35 atm erniedrigt. Das entstehende Polymer hat dann eine Intrinsic-Viscosität von 0,63 und kann bei 280 °C versponnen werden.

Wasserlöslichkeit und Schmelzpunkt hängen von der Zahl der Methylen-Gruppen ab. Poly-di- und trimethylen-aminotriazole sind wasserlöslich. Die Schmelzpunkte verhalten sich folgendermaßen:



x	Fp °C
2	360
4	300
5	260
6	275
7	237
8	258
10	242

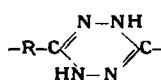
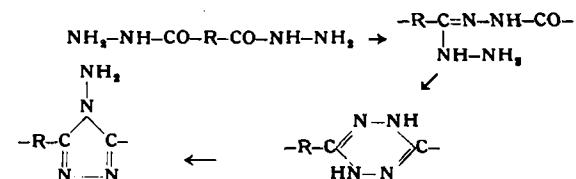
<sup>1)</sup> Vgl. J. W. Fisher, J. appl. chem. 4, 212 [1954].

Wird das Polymere mit 20proz. Salzsäure gekocht, so hydrolysiert es zu einem öligen Hydrochlorid und etwas Hydrazinhydrochlorid. Das ölige Hydrochlorid ist polymer. Die Hydrolysenbeständigkeit des Triazol-Systems konnte bewiesen werden. Alle starken Säuren bilden mit Polyaminotriazolen Salze. Als Lösungsmittel z. B. für Polyoctamethylen-aminotriazol wurden u. a. genannt:

In der Kälte: Ameisensäure, Acetaldehyd, Epichlorhydrin; in der Hitze: niedrige Fettsäuren und ihre Anhydride, Äthylalkohol, 1,4-Butandiol, Formamid.

Durch salpetrige Säure werden Polyaminotriazole in Polytriazole übergeführt, welche sich unter Verwendung von Methanol-Chloroform-Gemisch in reißfeste Filme gießen lassen. Formaldehyd und wäßriger Acetaldehyd bewirken Quervernetzung der Polyaminotriazole. Die Amino-Gruppen werden in der Hitze durch organische Säuren acyliert.

Bei der Bildung der Polyaminotriazole wird ein dreistufiger Kondensationsmechanismus angenommen, wobei durch Wasserabspaltung zunächst eine Hydrazin-Gruppe entsteht:



Abspaltung einer zweiten Moleköl Wasser ergibt einen N,N-Dihydrotetrazin-Ring, der durch Isomerisierung des Sechsringes zum Fünfring sofort in den Aminotriazol-Ring übergeht.

Die chemische Beständigkeit der Polyaminotriazol-Fasern genügt den normalen Anforderungen der Textilveredlung, da sie ihre Festigkeit und Elastizität nach einstündigem Einlegen in Säuren bei 25 °C nicht verlieren, es darf dabei ein pH-Wert von 2 nicht unterschritten werden. Die Lichtechnik ist derjenigen des Nylons ähnlich. Aufschlußreich ist ein Vergleich einiger physikalischer Eigenschaften des Terylenes, Polyaminotriazols und des Nylons:

	Material mittlerer Festigkeit		
	Terylene	Polyaminotriazol	Nylon
Dichte .....	1,38	1,12	1,14
Trockenreißfestigkeit, g/denier .....	5,0	4,2	5,0
Dehnung, % .....	20	20	23
Naßreißfestigkeit, % .....	100	81	85
Trockenreißfestigkeit .....	0,4	3,9	4,2
Wasserdampfsorption, % (65 % rel.F) .....	90	63	27
Elastizitätsmodul, g/denier .....	7	8	7
Schrumpfung i. sied. Wasser, % .....	260	256	256
Schmelzpunkt °C .....	67	88	42

Es konnten bei Polyaminotriazolen Reißfestigkeiten bis zu 6 g/denier und Bruchdehnungen von 12–14 % erzielt werden. Im zugelastischen Verhalten ähnelt die „PAT“-Faser (Poly-Aminotriazol) eher dem Terylene als dem Nylon.

Das Röntgenogramm gereckter Fäden enthält charakteristische Reflexe zwischen 11 und 13, sowie 3,8 und 4,9 Å. Die Gitterperiode längs der Kette beträgt 25,5 Å. Ein Kalottenmodell zeigt, daß auf 25,5 Å zwei Triazol-Ringe entfallen und daß die sich wiederholende Einheit aus zweimal einem Triazol-System und 8 Methylen-Gruppen nicht gestreckt sein kann, da sonst die Periode statt 25,5 Å etwa 28–30 Å betragen müßte. Es wird daher eine leicht gewinkelte (20°) Kette angenommen. Der hohe Schmelzpunkt spricht für Wasserstoff-Brücken zwischen den Wasserstoffatomen der exocyclischen Amino-Gruppen und den doppelt gebundenen Stickstoff-Atomen der Triazol-Ringe benachbarter Ketten.

W. E. F. NAISMITH, Dumfries (Schottland): *Die Chemische Denaturierung von Erdnußprotein und Faserbildung.*

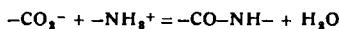
Es wurde untersucht, ob sich außer Natronlauge andere Lösungen zur Denaturierung von Erdnußproteinen und Bildung faserbildender Lösungen eignen. Die Arachin-Fraktion der Erdnußglobuline wurde aus entfetteten und gemahlenen Nüssen mit

10 proz. NaCl-Lösung extrahiert, mit Ammonsulfat gefällt und durch Umfällen und Ultrazentrifugieren eine monodispersen Fraktion isoliert. Bei anderen Versuchen wurde das Gesamtprotein nach dem Ardisverfahren aus gemahlenen Erdnüssen mit 0,1 proz. Natronlauge extrahiert und bei pH 5 gefällt. Die Spinnbarkeit der Lösungen wurde durch Auspressen durch eine Viscose-Spinddüse in ein Natriumsulfat/Schwefelsäure-Fällbad geprüft. Als Denaturierungsmittel wurden Harnstoff, Guanidinhydrochlorid, -rhodanid, -carbonat, -sulfat und die Basen Piperidin, Diethylamin, Äthylamin, iso-Propylamin, Dimethylamin, Methylamin, Äthylendiamin, Trimethylamin, Ammoniak, Hydrazin und Pyridin verwendet. Harnstoff und Guanidinsalze sowie die angeführten Amine reduzieren das Molekulargewicht des Proteins bei der Denaturierung.

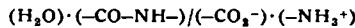
Der Denaturierungseffekt von Guanidinhydrochlorid ist größer als der von Harnstoff. Noch wirksamer ist das Rhodanid, während Sulfat, Carbonat und Acetat unwirksam sind. Offensichtlich spielt das Anion eine wesentliche Rolle, wobei besonders die Fähigkeit, SH-Gruppen in Freiheit zu setzen, diskutiert wurde. In der Reihe der oben angeführten Basen zeigte sich, daß diejenigen mit Dissoziationskonstanten kleiner als  $10^{-4}$  ungeeignet sind. Hierbei scheint es auf einen gewissen optimalen pH-Bereich anzukommen, was Viscositätsmessungen von Erdnußproteinen in verschiedenen konzentrierter Natronlauge bestätigt.

**A. B. MEGGY**, Leeds: *Bildungsenergie der Amid-Bindung in Polyamiden.*

Der Polymerisationsgrad einer Polyamid-Schmelze hängt von folgendem Gleichgewicht ab:



Die Gleichgewichtskonstante  $k_1 =$



Anstatt  $(\text{H}_2\text{O})$  kann man  $\text{pH}_2\text{O}$  setzen, wenn die Temperatur hoch und der Druck niedrig ist und für die übrigen Konzentrationen kann man die Molenbrüche der betreffenden Gruppe in der Polymerschmelze schreiben.

Beim Perlon befindet sich in der Schmelze Caprolactam im Gleichgewicht mit dem Polymeren. Hier gilt



$$k_2 = (\text{Lactam}) \cdot (x\text{-mer}) / (x+1)\text{mer}$$

Es wurde abgeleitet, daß die Konzentration des Lactams im Gleichgewicht gleich der Konstanten  $k_2$  selbst ist und daß nur beim Caprolactam mit dem Polymeren ein Lactam im Gleichgewicht sein kann. Für fünf- und sechsgliedrige Ringe gibt es überhaupt kein Polymeres. Acht- und höhengliedrige Ringe werden sich dagegen völlig ins Polymere umwandeln. Auf der Grundlage deutscher Messungen (BIOS-Bericht) wurde die Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichts Caprolactam/Polymeres berechnet. Weiter wurden Gleichungen abgeleitet, aus denen der Polymerisationsgrad von Nylon in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Partialdruck des Wassers berechnet werden kann. Ähnliche thermodynamische Überlegungen wurden auf die Bildung von Polyharnstoffen und Polypeptiden angewandt, wonach nur Tri- und höhere Peptide polymerisieren sollen. Bei den Polyester ist die Zunahme der Entropie viel geringer als bei den Polyamiden; da es sich um eine Reaktion zwischen ungeladenen Gruppen handelt, entfällt der Entropiezuwachs der freiwerdenden, zuvor orientierten Wassermolekülen. Infolgedessen wird  $\Delta F$  niedriger sein als bei den Amiden und möglicherweise  $k$  sogar um eine Zehnerpotenz. Um hohe Polymerisationsgrade zu erreichen, ist es daher zweckmäßig, bei sehr niedrigem Wasserdampfpartialdruck über der Schmelze zu arbeiten, was die Untersuchungen von Carothers an Polyesteren bereits bestätigt.

**L. B. MORGAN**, Blackley, Manchester: *Kristallisationerscheinungen bei faserbildenden Polymeren.*

Vortr. faßt Forschungsergebnisse des Blackley-Laboratoriums der I.C.I. zusammen, an denen J. S. F. Gill, F. D. Harley, A. Keller, F. W. Lord, G. R. Lester, J. R. S. Waring und B. A. Worswick beteiligt waren. Der Temperaturbereich der Kristallisation von Polymeren erstreckt sich von einer etwas höheren Temperatur, als sie der Übergangstemperatur 2. Ordnung entspricht, bis etwa 10 °C unterhalb des Schmelzpunktes. Die optimale Kristallisationstemperatur für Terylene liegt bei 180 °C (Dauer 3 min). In der Schmelze eines Polymeren befinden sich auch oberhalb des Schmelzpunktes Assoziate der kristallisierbaren Einheiten, wobei zwischen kleineren Teilchen im klassischen Sinn und größeren Assoziaten unterschieden wird. Die Assoziate stammen von der Persistenz früherer Kristalle des Polymeren. Das bedeutet, daß die heute aufgegebenen Theorien von Tammann über das Be-

stenenbleiben einer Art Ordnung in Schmelzen für derartige Polymerenschmelzen gültig sind. Während man bisher annahm, daß der Übergang unregelmäßiger Kettenmoleküle in einen kristallinen Zustand durch Seite-an-Seite-Lagerung eintritt (Fransenmicell-Theorie), kann man sich nach Ansicht des Vortr. das Auftreten von Sphärolithen mit radiären Fibrillenstrukturen und kinetischen Daten besser damit erklären, daß die Kristallisation in der Längsrichtung voranschreitet, zumal längs der Ketten viel mehr Ketten bereits die richtige Lage für ein Kristallwachstum in dieser Längsrichtung besitzen als quer dazu, wo es nur zufällige Berührungs punkte zwischen gekrümmten Ketten geben kann. Dieses neue Modell des Kristallwachstums in Richtung der langen Kettenmoleküle führt zu einer besseren Veranschaulichung der sog. amorph-kristallinen Struktur der Hochpolymeren. Innerhalb der Struktur der aus Fibrillen bestehenden Kristalle finden sich viele Bereiche schlecht geordneter Ketten. An Stelle des Verhältnisses kristallin/amorph tritt nun die Länge und der Querschnitt des Kristalls, der Winkel und Durchmesser der spiraligen Anordnung der Fibrillen und der Ordnungsgrad der Kristalle. Diese neue Vorstellung sieht eine Spiral- oder Schraubenstruktur vor, die jedoch nicht mit den Schraubenmodellen für  $\alpha$ -Proteine oder Nucleinsäuren verwechselt werden darf. Während diese im Bereich der Kettenmolekülen selbst angenommen werden, handelt es sich hier um Schraubenformen von fibrillären Kristallen oder kristallinen Fibrillen. Der Mechanismus des Kristallwachstums und die bisherigen morphologischen Untersuchungsdaten, insbes. die auffallende Sphärolithstruktur, deuten darauf hin, daß diese Sphärolithe aus schraubenartig gewundenen fibrillären Kristallen von geringem Ordnungsgrad aufgebaut werden. Geht die Struktur von einem einzigen Keim aus, so wird sie aus einer räumlichen Aggregation dieser schraubenförmigen Kristalle bestehen, die mit ihren Aohsen radial liegen. Andere Sphärolithe bestehen aus zylindrisch angeordneten radiären Schrauben, welche von einer Fließlinie aus wachsen, die dann die Achse des Zylinders bildet. Die Schrauben liegen im rechten Winkel zur Zylinderachse (Reagenzglasbürsten-Modell). Auf der Basis dieser ganz neuartigen Schraubenmodelle von faserigen Kristallen wurde eine neue Deutung des Reckens und Relaxierens (Fixierens) von Fäden nach dem Schmelzspinnen versucht. Auch die Röntgenlangperiode reflexe, welche auf dem Meridian von Röntgenaufnahmen synthetischer Fasern auftreten, werden als Abstand zwischen den Fibrillen innerhalb der Schraube neu gedeutet.

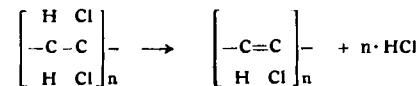
Der Vortrag wurde lobhaft diskutiert, wobei sich C. W. Bunn, I. C. I. gegen die Schraubenstruktur aussprach.

**G. MEACOCK**, Pontypool, Monmouthshire: *Herstellung von Fasern aus 6,6-, 6,10- und 6-Polyamiden.*

Die für die Herstellung von Polyamidfäden verwendeten Polykondensate: Polycaprolactam (6), Polyhexamethylen-adipinamid (6,6) und Polyhexamethylene-sebacinamid (6,10) wurden thermisch abgebaut. Nach 20 h Erhitzen des 6,6-Polyamids auf 293 °C bei Atmosphärendruck war die relative Viscosität von 26,5 auf 15,3 gesunken, die Zahl der Aminogruppen-Äquivalente pro 10<sup>6</sup> g von 39 auf 137 gestiegen, während die Carboxyle von 95 auf 17 zurückgingen. Demgegenüber war der Abbau des 6-Polyamids (Polycaprolactam) unter gleichen Bedingungen viel geringer. Das nicht ausgewaschene Polycaprolactam zeigte nach dem Erhitzen gleiche Viscosität und einen unveränderten Aminogruppen-Titer, während die Zahl der Carboxyle von 57 auf 69 stieg. Ausgewaschenes Polycaprolactam wird etwas abgebaut (Abnahme der rel. Viscosität von 28,9 auf 20,4, Aminogruppen-Titer von 43 auf 33, Anstieg des Carboxylgruppen-Titers von 75 auf 86). Das 6,10-Polyamid wird durch 27 h Erhitzen auf 293 °C wenig verändert. Während Caprolactam thermisch beständiger und hierin dem 6,6-Polyamid überlegen ist, stört der Monomerenanteil beim Spinnen und der Weiterverarbeitung.

**J. JACK und R. A. HORSLEY**, Manningtree, Essex: *Ver spinnen und Eigenschaften von Monofils aus Saran.*

Handelsübliche Copolymer des Vinylidenechlorids haben ein Molgewicht von 20000, eine Erweichungstemperatur von 120 bis 140 °C und schmelzen bei 170 °C zu einer spinnfähigen Flüssigkeit von der Dichte 1,6. Beim Erhitzen zersetzt sich Saran und wird unter HCl-Abspaltung dunkel.



Es bildet sich ein gefärbtes Polyen.

Zur Verhütung von Lichtschädigungen setzt man der Spinnmischung 2 % 5-Chlor-2-oxy-benzophenon als Stabilisator zu. Das Verfahren, Monofils unter Verwendung von Apparaturen aus Nickellegierungen zu spinnen, wurde eingehend beschrieben.

Es wurde über Versuche berichtet, die eine weitere Verbesserung der Fasereigenschaften durch Herausfraktionieren einer Celluloseacetat-Faktion mit dem Polymerisationsgrad von 390 zum Gegenstand hatten. Fasern aus dieser Fraktion zeigten tatsächlich ein beträchtlich verbessertes mechanisches und elastisches Verhalten.

H. J. MARRINAN und J. MANN, Urmston b. Manchester: *Zur Ultrarotspektroskopie der Wasserstoff-Brücken in Cellulose.*

Im Frequenzbereich von 4000–2400  $\text{cm}^{-1}$  wurden 3–5  $\mu$  dicke Filme aus folgenden Cellulose-Materialien untersucht: Viscose, gefärbte Cellulose (Cuprammonium oder Cupriäthylen-diamin), Bakterienzellulose (*Acetobacter acetigenum*), aus dem Triacetat regenerierte Cellulose.

Eine allgemeine Schwierigkeit der Ultrarotspektroskopie solcher Polymerer, die sowohl kristalline als auch amorphe Bereiche enthalten, stellt die Überlagerung entsprechender Absorptionsbanden dar. Diese Störung läßt sich jedoch bei der Cellulose durch die vorzügliche Austauschmöglichkeit der OH-Gruppen in den amorphen Bereichen gegen OD-Gruppen beseitigen. Die Vortr. stellten durch Messungen der Dichte des verwendeten schweren Wassers fest, daß der Austausch nach etwa 4 h beendet ist und bestätigten darin H. Mark, V. J. Frelle und Mitarb., im Gegensatz zu G. Champetier und R. Vialard, welche nach 36-stündiger Deuterierung von Linterzellulose bei 30 °C einen vollständigen Austausch erhalten zu haben glaubten.

Vor der Deuterierung zeigt Viscose eine außerordentlich breite Bande mit einem Maximum bei 3450  $\text{cm}^{-1}$ . Nach der Deuterierung fällt diese Bande in ihrer Extinktion stark zusammen und löst sich in vier Einzelbanden im Bereich von 3600–3000  $\text{cm}^{-1}$  auf. Diese vier diskreten Banden werden Valenzschwingungen der OH-Gruppen innerhalb der kristallinen Bereiche zugeordnet. Außerdem erscheint eine zusätzliche Bande bei 2550  $\text{cm}^{-1}$ , welche auf Grund von Messungen einer aus Cellulose-triacetat und NaOD hergestellten, völlig deuterierten Cellulose, die nur noch diese Bande, leicht aufgespalten und um den Faktor 1,36 verschoben, enthält, ebenfalls als OH-Schwingung anzusehen ist. Zum weiteren Vergleich wurden die Spektren der kristallisierten  $\alpha$ -Glucose, Cellobiose, -triose, -tetraose und -pentaose herangezogen, wobei letztere wegen der außerordentlich großen Ähnlichkeit mit dem Spektrum der Viscose nach der Deuterierung das gleiche H-Brückensystem im Kristallgitter haben muß. Gefärbte Cellulose zeigt bereits im undeuterierten Zustand auf Grund ihrer außerordentlich hohen Kristallinität ein Spektrum ähnlich dem der übrigen Cellulosen nach der Deuterierung. Es läßt sich aus dem Vergleich der Spektren folgende Reihe steigender Kristallinität ermitteln:

Cellulose aus Triacetat	(38 %)
Viscose	(38–40 %)
Viscose in der Siedehitze mit NaOH beh.	(45–53 %)
Gefärbte Cellulose	(52–54 %)

Die in Klammern angeführten Prozentsätze der Kristallinität werden von P. H. Hermans für vergleichbare Materialien angegeben, jedoch auf anderem Wege erhalten. Während die angeführten Cellulosen ihre vier Maxima im Bereich von 3600–3000  $\text{cm}^{-1}$  jeweils an der gleichen Stelle haben, liegen diese vier Maxima bei der deuterierten Bakterienzellulose etwas anders und sind auch in der Extinktion verschieden, was auf eine andere kristalline Modifikation mit verschiedenen H-Brückensystemen hinweist (Cellulose I und II). Die Gleichheit der Kristallform der ersten Cellulosen steht im Gegensatz zu Röntgenbefunden von H. J. Wellard.

Die Möglichkeit, daß die diskutierten vier Banden nicht den OH-Gruppen oder über Wasserstoff-Brücken verbundenen OH-Gruppen zuzuordnen sein könnten, sondern u. U. als Kopplungen zwischen Gitterschwingungen und Molekelschwingungen gedeutet werden könnten, erscheint sehr unwahrscheinlich.

Da die Elementarzelle von regenerierter Cellulose zwei Cellobiose-Einheiten enthält, kann unter Voraussetzung einer triklinen Zelle höchstens eine von 12 OH-Gruppen nicht an einer Wasserstoffbrücken-Bildung beteiligt sein. Da jedoch keine Bande, die dieser Gruppe zuzuordnen wäre, gefunden wird, schließen die Vortr., daß alle OH-Gruppen H-Brücken bilden müssen, was im Gegensatz zu den Ermittlungen von F. T. Peirce steht, welche in natürlicher Cellulose eine von drei OH-Gruppen und in regenerierter Cellulose eine von sechs als frei vorsehen.

R. C. Lord fand eine für mehrere Substanzen gültige, lineare Abhängigkeit zwischen der Länge einer Wasserstoff-Brücke (bestimmt aus Röntgendiffraktionsdaten) und der Differenz zwischen der UR-Absorption in der Gasphase und im Kristall. Die Frequenz der

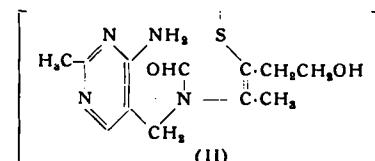
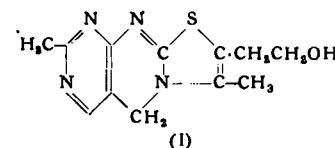
OH-Gruppe in der Gasphase beträgt 3700  $\text{cm}^{-1}$ . Hier nach sollte es möglich sein, durch einfache UR-Messungen die O–O-Abstände zu erhalten. Es wurden eine größere Anzahl Verbindungen, die zu Wasserstoffbrücken-Bildung befähigt sind, daraufhin untersucht, ohne jedoch exakte Ergebnisse zu erhalten. Z. F. [VB 557]

**Kolloquium des Chemisch-technischen Instituts  
der T. H. Aachen**

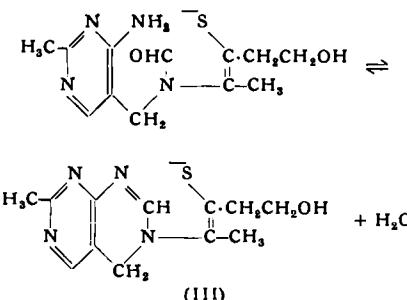
am 20. März 1954

P. SYKES, Cambridge: *Die Oxydation des Thiamins.*

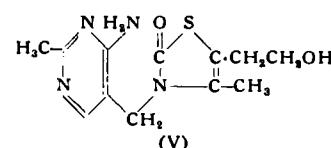
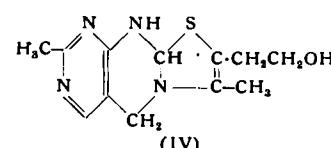
Die Wirkung von Oxydationsmitteln auf Thiamin in alkalischer Lösung führt immer entweder zur Bildung von Thiochrom (I) oder von Thiamindisulfid (II), aber nicht zu einer Mischung der beiden. Das Studium einer großen Zahl verschiedener Oxydationsmittel hat gezeigt, daß Thiochrom durch die Wirkung von ein-elektronigen Oxydationsmitteln wie Kalium-eisen(III)-cyanid, Natriumkobaltnitrit,  $\text{Hg}^{II}$ -oxyd usw. gebildet wird, während Thiamindisulfid durch die Einwirkung von zwei-elektronigen Oxydationsmitteln wie Jod oder Wasserstoffperoxyd gebildet wird.



Thiamin liegt in alkalischer Lösung wenigstens zum Teil in cyclischer Form (III) vor. Der Ring (B) ist durch die Gegenwart des  $-\text{S}^-$  stabilisiert; dieses Bauelement unterliegt der Oxydation.



Mechanismen für die Bildung des Thiochroms (I) aus Thiamin sind schon früher von Kuhn und Vetter<sup>1</sup>) und von Barger, Bergel und Todd<sup>2</sup>) vorgeschlagen worden, aber beide Vorschläge sind unbefriedigend. Der erstere verlangte die Oxydation eines Zwischenproduktes (Dihydrothiochrom (IV)), welches sich als an der Luft spontan oxydierbar erwies, so daß man kein anderes Oxydationsmittel als Luft brauchen würde, was im Gegensatz zur Erfahrung steht; der letztere Vorschlag erforderte die Cyclisierung einer damals hypothetischen Zwischenstufe (V).



<sup>1</sup>) Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 2375 [1935].

<sup>2</sup>) Ebenda 68, 2257 [1935].