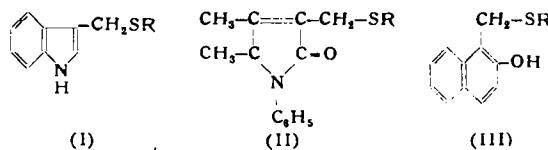


Es wurden Verbindungen dargestellt mit R=Äthyl-, n-Propyl-, n-Butyl- und Benzyl-. Die Ausbeuten an den einzelnen Derivaten sind sehr unterschiedlich (14–90%). Man nimmt ähnlich wie bei der Mannich-Reaktion primäre Bildung eines Alkyl-thiomethanols an, das seinerseits mit aktiven Methylen-Gruppen unter Wasserabspaltung reagiert:

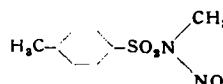


Die Konstitution der Reaktionsprodukte wurde durch Desulphurierung mit Raney-Nickel oder durch Kondensation der entspr. Mannich-Basen mit dem Thiol unter Abspaltung von Amin gesichert. Die neuen Verbindungen sind kristallin, farb- und meist geruchlos. (J. Chem. Soc. [London] 1954, 1124). — V. (Rd 218)

Oxido-Verbindungen der Dicyclopentadien-Reihe (Ferrocen) mit hohen molaren Schmelzpunkts-Erniedrigungen für Mikro-Molekulargewichtsbestimmungen empfiehlt J. Pirch. Infolge des eigenartigen Molekeltbaus haben Verbindungen der Dicyclopentadien-Reihe die kleinsten bislang beobachteten Schmelzgentropien, so daß sie besonders hohe molare Schmelzpunktserniedrigungen erwarten lassen. In Betracht kommen vor allem die Epoxyd-Verbindungen aus α - und Dihydro- α -dicyclopentadien, die nach einer neuen Methode des Verf. (Mh. Chem. 85, 154 [1954]) mittels Peressigsäure-Eisessig in hoher Ausbeute leicht darstellbar sind. Sie zeigen eine auffallende Reaktionsträgheit, sind chemisch nahezu indifferent und in ihrem Lösungsvermögen mit den Ketonen vergleichbar. Dihydro- α -dicyclopentadienoxyd, Fp 100 °C, Ee (Molardepression) 56,9; α -Dicyclopentadiendioxyd, Fp 189 °C, Ee 53,4; 2,5-Methylen-bicyclo-(0,3,4)-nonandien-7,8-epoxyd-(3,4), Fp 80,5 °C, Ee 66,9; 2,5-Methylen-bicyclo-(0,3,4)-nonen-3,4-epoxyd, Fp 119 °C, Ee 48,9. Ein besonders wertvolles Lösungsmittel ist das bereits beschriebene tricyclische Keton Tetrahydro- α -dicyclopentadienon-(3), Ee 52,5, das leicht darstellbar ist. (Mh. Chemie 85, 162 [1954]). — Ma. (Rd 104)

Elnen neuen Polyäther, Poly-8,8-bis(chlormethyl)-oxabutuen, synthetisierten A. C. Farthing und R. J. Reynolds durch Polymerisation von 3,3-bis(Chlormethyl)-oxacyclobutan mit stark elektrophilen Katalysatoren wie BF_3 in Äther oder Benzol beim Siedepunkt, wobei niedermolekulare Produkte ausfielen. In Fluoridchlormethan ($K_p + 8,9^\circ\text{C}$) oder Methylchlorid ($K_p - 24^\circ\text{C}$) erhielten sie höhermolekulare Polymere (Schmelzviscosität ab 1000 poises). Strenger Ausschluß von Wasser verhinderte die Polymerisation. Der Polyäther, $F_p 180^\circ\text{C}$, läßt sich zu Filmen und Fasern verarbeiten. Er ist bei Raumtemperatur in allen organ. Lösungsmitteln unlöslich und wird auch bei 100°C in (chlorierten) Paraffinen, Aminen und Estern nur dispergiert. Die Unlöslichkeit folgt aus der hohen Kristallinität und den starken Zwischenkettenkräften, deren Ursache in der polaren Natur der Chlormethyl-Gruppen liegt. Interessant ist die Löslichkeit der niederen Homologen bei -20°C , wie die Bildung der Hochpolymeren in diesem Temperaturbereich zeigt. (J. Polymer Sci. 12, 503-507 [1954]). —Sr. (Rd 134)

p-Tolylsulfonyl-methylnitrosamid zur **Diazomethan-Darstellung** ist besser geeignet als die bisher gebräuchlichen **Nitroso-Verbindungen**. Es ist eine gelbe Verbindung ($Fp 62^{\circ}C$), die, bei Raumtemperatur in braunen Flaschen aufbewahrt, praktisch unbee-



grenzt haltbar ist und auch auf die Haut keine Reizwirkung ausübt wie z. B. Nitroso-methyl-harnstoff. Nach Th. J. de Boer und H. J. Backer (Univ. Groningen) geht die Darstellung vom p-Toluolsulfochlorid aus, das durch Umsetzung mit Methylamin in alkalischer Lösung bei 70—90 °C zunächst in das p-Tolylsulfonylmethylamid überführt wird. Dessen Isolierung ist nicht erforderlich, man nitrosiert sofort die essigsäure Lösung des Methylamids mit Natriumnitrit bei 10 °C. Die Ausbeute beträgt 90 %. Zur Diazomethan-Gewinnung lässt man die ätherische Lösung des Methylnitrosamids in wäßrig-alkoholische Kalilauge eintropfen und destilliert das Diazomethan-haltige Äther-Alkohol-Gemisch ab. Die Ausbeute beträgt für 0,01 Mol-Ansätze 80—90 %, bei 0,1 bis 0,2 Mol-Ansätzen 70 %. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 73, 229 [1954]). —Hsl. (Rd 186)

Literatur

Chemische Textilfasern, Filme und Follen. Unter Mitarbeit zahlreicher Fachleute, herausgeg. von R. Pummerer. Ferdinand Enke-Verlag, Stuttgart. 1953. 1464 S., 404 Abb., 99 Tab., gebd. DM 194.—.

Die ersten Lieferungen dieses jetzt abgeschlossenen vorliegenden Werkes, die sich hauptsächlich mit den chemischen Textilfasern auf Cellulosebasis befaßten, sind schon besprochen¹⁾. Es schließt sich dann als nächstes ein Kapitel über synthetische Fasern an, dessen Hauptgewicht in einem Abschnitt von *P. Schlack* und *K. Kunz* über Fasern aus Polyamiden liegt, der in hervorragender Übersichtlichkeit die chemischen Grundlagen, technischen Darstellungsverfahren und die Eigenschaften dieser Fasern behandelt. Sehr zu begrüßen ist, daß nicht nur in einer historischen Einleitung, sondern auch bei den einzelnen Unterabschnitten auf die so besonders lehrreiche Geschichte dieser technischen Entwicklung eingegangen wird. Weiter werden unter den synthetischen Fasern die Polyvinylchlorid-Fasern von *H. Rein* und *F. Davidshöfer*, die Polyacrylnitrilfaser von *F. Davidshöfer*, Terylen- und Polyurethan-Fasern von *H. Rinke* und Fasern aus Polyvinylalkohol von *F. Treitz* behandelt.

Der Herstellung der Chemischen Fasern folgen sehr umfangreiche Kapitel von *H. Gensel*, *E. Köster* und *J. Monheim*, die das Schlichten, Färben, Bedrucken, Ausrüsten, Waschen und Bleichen der chemischen Fasern behandeln. Mit Ausnahme der rein mechanischen Vorgänge des Spinnens, Webens und Wirkens verfolgt das Werk demnach die Chemischen Textilfasern auf dem ganzen Weg ihrer Verarbeitung. Dem dient auch ein allgemeiner Abschnitt über ihre Verwendung als Textilrohstoffe von *K. Littmann*. Die jeweils für die verschiedenen Arten der Chemiefasern notwendigen speziellen Behandlungsmethoden werden berücksichtigt. Ein kurzes instruktives Kapitel von *P. A. Koch* befasst sich mit den Textilglasfädern. Der den Fasern gewidmete Teil des Werkes wird beschlossen von zwei Abschnitten über die chemisch-

analytische und mechanisch-technologische Prüfung der chemischen Fasern von *K. Windeck-Schulze* bzw. *H. Böhringer*. Beide Abschnitte bringen eine eingehende und gründliche Darstellung der Prüfmethoden.

Im zweiten Teil des Werkes werden die Filme und Folien behandelt, wobei die Darstellung der synthetischen und derjenigen auf Cellulose-Basis je etwa den gleichen Umfang haben (während bei den Fasern das Verhältnis sehr stark zugunsten der Cellulose-Fasern verschoben ist).

Vergleichsweise kurz wird das Zellglas (Viskosefolie) abgehandelt von *H. Buchner*, der auch den Abschnitt über die mechanische Prüfung von Folien beigeteuert hat. Ausführlicher — bedingt durch ihre Wichtigkeit für die photographischen Filme — ist die Darstellung der Nitrocellulose-Filme und -Folien von *C. A. Bodenstein*. Die Folien aus Celluloseacetat behandelt *K. Werner*. Bei den synthetischen Folien spielen meistens andere Rohstoffe als bei den synthetischen Fasern eine Rolle. Ihre Herstellung wird ausführlich beschrieben in dem Abschnitt über Polyäthylen und Polyisobutylen von *A. Schwarz* und insbesondere in dem Abschnitt über Styrol und Polystyrol von *H. Ohlinger* und *E. Roell* †. Die Verarbeitung des Polystyrols ist in Abschnitten von *H. Horn* und *P. Möller* dargestellt. Es schließen sich noch Abschnitte über Filme und Folien aus Vinylchloridpolymerisaten von *H. Fikentscher* und aus Fluor-Kunststoffen und Polyvinylacetat von *O. Horn* und *W. Starck* an.

Insgesamt bringt das Werk eine Fülle von Material, das schon durch seinen Umfang die Heranziehung zahlreicher Mitarbeiter notwendig machte. Man kann feststellen, daß es trotzdem gelang, eine einheitliche Linie zu wahren (wenn man von unvermeidlichen Verschiedenheiten in der Darstellungsart absieht) und Überschneidungen und Lücken zu vermeiden. Durchweg festgehalten ist die gleichmäßige Verteilung des Gewichts der Darstellung auf die chemischen Grundlagen und die technische Verwirklichung der Verfahren. Das Werk wird zweifellos einen großen Kreis von Interessenten ansprechen.

¹⁾ Diese Ztschr. 65, 223 [1953].

H. Haas NB 8401