

Noch günstiger ist es, (1) mit Acrolein-cyanhydrin (1-Cyan-1-hydroxyprop-2-en) [2] bei 75 °C umzusetzen. Hierbei entsteht an Stelle von (3) das Cyanhydrin, aus dem man durch Strecker-Synthese mit 70 % Ausbeute [bezogen auf (1)] ein disulfidfreies Isomerengemisch erhält. Es besteht im Verhältnis 1:1 aus L-(+)-Cystathionin (4) und L-(-)-Allocystathionin, die sich über die Dibenzoylderivate (Fp = 233 °C (Zers.) bzw. 186 °C) reinigen und trennen lassen [3].

Eingegangen am 20. Mai 1965 [Z 986]

[*] Die Deutsche Forschungsgemeinschaft förderte diese Arbeiten.

[1] Herrn Dr. P. Rambacher, Fa. Pharmazell, Redenfelden, danken wir für die fortgesetzte Belieferung mit diesem Präparat.

[2] R. Rambaud, Bull. Soc. chim. France 1, [5], 1318 (1934); J. W. E. Glattfeld u. R. E. Hoën, J. Amer. chem. Soc. 57, 1406 (1955).

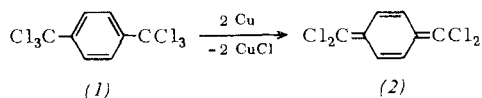
[3] A. Schöberl u. G. Täuber, Liebig's Ann. Chem. 599, 140 (1956).

Darstellung und Reaktionen von $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetrachlor-p-xylylen

Von Dr. H. Gilch [1]

Union Carbide Plastics Division, Research and Development, Bound Brook, N.J. (USA)

Leitet man $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha',\alpha',\alpha'$ -Hexachlor-p-xylyl (1) bei 300 bis 600 °C und einem Druck von 0,1–1,0 Torr über ein Kupfergewebe (42 cm² Oberfläche/g Cu), so entsteht $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetrachlor-p-xylylen (2). Kupfer(I)-chlorid wurde durch Abkühlen des Gemisches auf 250 °C abgetrennt und (2) anschlie-



Bend bei –78 °C von Toluol, das schnell gerührt wurde, absorbiert. Die gelbe Suspension von (2) in Toluol wurde bei –78 °C filtriert und der feste Rückstand aus Tetrahydrofuran zwischen 0 und –60 °C umkristallisiert. Alle Operationen wurden unter Stickstoff ausgeführt.

Druck [Torr]	Temp. [°C]	(2), Ausb. [%]
0,1	300	1
0,1	400	19
0,1	500	92
0,1	600	87
0,3	300	12
0,3	400	22
0,3	500	91
0,3	600	83
1,0	400	35

Die gelben nadelförmigen Kristalle von (2) können bei –78 °C unter Stickstoff mindestens einen Monat aufbewahrt werden. Bei Zimmertemperatur werden sie langsam weiß und bilden Poly-($\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrachlor-p-xylylen). Eine 0,0244 M Lösung von (2) in Tetrahydrofuran ist bei 20 °C in etwa 30 min zu 50 % polymerisiert.

Das UV-Spektrum von (2) in Cyclohexan zeigt Maxima bei 349 m μ (ϵ = 45000), 331 m μ (26000), 316 m μ (9200) und 247 m μ (6300).

Lösungsmittel, die Elektronendonatoren sind, scheinen (2) zu stabilisieren. Eine Lösung von N,N'-Tetramethylphenyldiamin in Toluol bildet mit einer Lösung von (2) dunkelblaue Kristalle, deren spezifischer Widerstand $4 \cdot 10^{-8}$ Ohm-cm beträgt [2] und damit von der gleichen Größenordnung ist wie der spezifische Widerstand des Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexes aus Chloranil und N,N'-Tetramethylphenyldiamin [3]. Mit Brom reagiert (2) unter Bildung von α,α' -Dibrom- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrachlor-p-xylyl, Fp = 130–131 °C.

Aus Stickstoffdioxid und (2) bildet sich α,α' -Dinitro- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrachlor-p-xylyl, Fp = 95 °C. Der Schmelzpunkt steigt von 95 °C auf 105 °C, wenn die Verbindung einige Wochen bei Raumtemperatur gelagert oder kurz auf 105 °C erhitzt wird; das IR-Spektrum ändert sich dabei nicht.

Eingegangen am 19. Mai 1965 [Z 987]

[1] Neue Anschrift: Farbenfabriken Bayer AG., Werk Uerdingen, Wissenschaftliches Hauptlaboratorium.

[2] Die Widerstandsmessung wurde von Dr. R. W. Kluiber ausgeführt.

[3] G. Briegleb: Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe. Springer, Berlin 1961, S. 37.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Internationales Symposium über Thermoanalyse

Am 13. und 14. April 1965 veranstaltete das Chemistry Department des Northern Polytechnic in London ein Symposium über thermische Analysenverfahren.

Aus den Vorträgen

Differentialthermoanalytische Studien der Polymerauflösung

D. A. Blackadder und H. M. Schleinitz, Cambridge (England)

Fällt man Polyäthylen aus einer verdünnten Lösung, so kristallisiert es in dünnen Lamellen, deren Dicke mit der Kristallisationstemperatur zunimmt. Tempert man die Kristalle in einem Lösungsmittel bei Temperaturen zwischen der Kristallisations- und der Schmelztemperatur, so tritt, beginnend an den Kristallkanten, eine teilweise Auflösung und anschließende Wiederausfällung ein. Die umgefällten Kristalle be-

sitzen die charakteristische Dicke für die Temperatur, auf die sie erhitzt wurden. Die Schmelztemperatur der Kristalle hängt von der Kristalldicke und somit von der thermischen Vorbehandlung ab.

Suspensionen von Polyäthylen-Einkristallen in mehreren Lösungsmitteln wurden differentialthermoanalytisch bei kleiner Heizgeschwindigkeit untersucht. Der Schmelzpunkt der Kristalle steigt monoton mit der Kristallisationstemperatur an. Bei niedriger Temperatur hergestellte Kristalle gehen die geschilderte Umwandlung in stärkerem Maße und mit höherer Geschwindigkeit ein als bei höherer Temperatur hergestellte. Kurzzeitig getemperte Proben zeigten sowohl die für die ursprüngliche Kristallisationstemperatur als auch die für die Temperungstemperatur charakteristischen Maxima. Man schließt hieraus, daß die Kristalle bei der Temperung nicht gleichmäßig wachsen. Entweder werden einige Kristalle dicker und andere überhaupt nicht, oder es wachsen nur Teile eines jeden Kristalls. Elektronenmikroskopische Untersuchungen zeigten, daß die zweite Deutung zutrifft.