

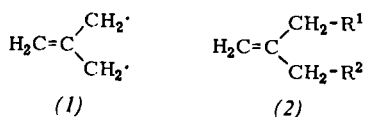
es sich bei Raumtemperatur zu kristallinem $\text{Hg}[\text{ON}(\text{CF}_3)_2]_2$. Auch die Quecksilberverbindung eignet sich zur Übertragung der $(\text{CF}_3)_2\text{NO}$ -Gruppe: z. B. auf POCl_3 , PSCl_3 oder BCl_3 , wobei als Produkte $\text{PO}[\text{ON}(\text{CF}_3)_2]_3$, $\text{PS}[\text{ON}(\text{CF}_3)_2]_3$ bzw. $\text{B}[\text{ON}(\text{CF}_3)_2]_3$ isoliert werden.

[GDCh-Ortsverband Göttingen, am 4. Juli 1968] [VB 179]

Trimethylenmethan, ein theoretisch und synthetisch wertvolles allylisches Gerüst

Von F. Weiss^[*]

Trimethylenmethan ist als Diradikal (1) (2-Methylen-1,3-propandiyl) und als Gerüst der α, α' -disubstituierten Isobutene (2) eine interessante allylische Spezies.



Der theoretisch berechnete Triplettzustand von (1) wurde kürzlich durch EPR-Studien an dem durch Tieftemperatur-photolyse von 4-Methylen-1-pyrazolin und von 3-Methylen-cyclobutanon erzeugten Diradikal bestätigt. Dieses reaktive 1,3-Diradikal läßt sich, ähnlich wie die Cyclobutadiene, als stabiler Tricarbonylisenkomplex abfangen.

Die Eigenschaften dieses 1,3-Diradikals als Zwischenstufe lassen sich aufgrund seiner Triplettstruktur erklären. So bildet sich praktisch kein Methylencyclopropan, sondern 1,4-Dimethylencyclohexan, also ein Kopplungsprodukt, bei der Einwirkung von Kaliumdämpfen auf α, α' -Dihalogenisobutene in der Gasphase, bei der Pyrolyse von 6-Methylen-1,4-dioxepan-2,3-dion, bei den obengenannten Photolysen

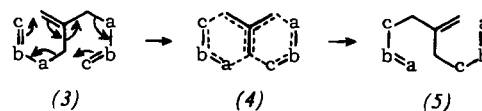
[*] Dr. F. Weiss

Ugine Kuhlmann, Centre de Recherches de Lyon
F-69 Pierre-Bénite (Frankreich)

sowie bei der Photolyse von Trimethylenmethaneisentr-carbonyl in Pentan. Werden im ersten Fall gleichzeitig andere Triplettmoleküle erzeugt, so kann (1) teilweise mit diesen reagieren, z. B. mit Triplett-Methylen, das aus Dijodmethan erzeugt wurde. Eine Cycloaddition von (1) an Olefine wie Butadien, Cyclopenten oder Cyclopentadien gelang bis jetzt nur bei den genannten photochemischen Umsetzungen.

Auch die unter nichtradikalischen Bedingungen erzeugten Trimethylenmethanzwischenstufen verhalten sich ungewöhnlich. Die Reaktion von α, α' -Dichlorisobuten mit Tetracarbonylnickel führt mit guten Ausbeuten zu 1,4,7-Trimethylen-cyclononan, während mit Magnesium neben Methylencyclopropan und 1,4-Dimethylencyclohexan eine Reihe makrocyclischer und offenkettiger Oligomere von (1) gebildet wird.

Das symmetrische Gerüst erlaubt bei den α, α' -disubstituierten Isobutenen doppelte allylische Umlagerungen nach dem allgemeinen Schema (3) \rightarrow (4) \rightarrow (5). Diese Reaktionen wurden besonders bei Claisen-Umlagerungen untersucht; Beispiele sind die Umlagerungen von Isobutenylen-dicarbon-säureestern zu γ -Methylenpimelinsäuren mit NaH und von Arylthern des Isobutendiols zu Bisphenolen bei 200 °C.

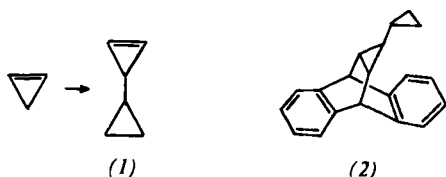


Andererseits lassen sich mit cyclischen Äthern des Isobutendiols interessante thermische Umlagerungen bewirken. 5-Methylen-1,3-dioxane geben bei 450 °C die isomeren Methallyl-ester sowie, wenn an C-2 eine Vinylgruppe steht, isomere Glutaraldehyde. 3-Methylen-2H,3,4-dihydrobenzo[b][1,4]-dioxepin gibt bei 200 °C ein 2,4-Cyclohexadienon durch eine vermutlich stufenweise Claisen-Umlagerung, welches sich bei 450 °C weiter in isomere Produkte, hauptsächlich in ein Furfurylcyclopentenon, umwandelt.

[GDCh-Ortsverband Ruhr, am 21. November 1968 in Mülheim/Ruhr] [VB 181]

RUNDSCHAU

Die thermische Dimerisierung von Cyclopropen, einem der reaktionsfähigsten Olefine, untersuchten P. Dowd und A. Gold. Während bei Raumtemperatur äußerst heftige Polymerisation stattfindet, wird bei -25 °C in CH_2Cl_2 - oder n-Pentan-Lösung das Dimere (1) erhalten. Die Dimerisierung folgt möglicherweise dem „en“-Mechanismus. (1) läßt sich

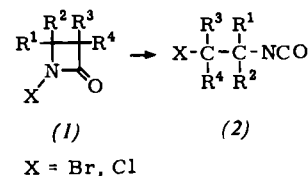


bei Raumtemperatur gaschromatographisch isolieren, muß aber wegen extremer Labilität bei -78 °C aufbewahrt werden. Bei 10 °C geht es in CHCl_3 mit Anthracen in das Addukt (2), $\text{Fp} = 117-117,5$ °C, über. / Tetrahedron Letters 1969, 85 / -Ma. [Rd 969]

Die anodische Oxidation von Ag_2O zu AgO in KOH-Lösung untersuchten M. Fleischmann, D. J. Lax und H. R. Thirsk. $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{O}$ -Elektroden wurden bei kontrolliertem Potential, das in 20-mV-Stufen über 300 mV geändert wurde, oxidiert und die Spannungs-Zeit-Kurven aufgenommen. Ag^+ -Ionen in Ag_2O reagieren mit adsorbierten OH-Radikalen im ge-

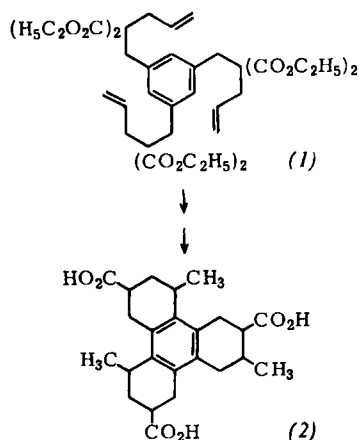
schwindigkeitsbestimmenden Schritt zu AgO und H^+ . Einmal gebildete AgO -Keime wachsen an der Grenzfläche $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Elektrolyt}$ dreidimensional weiter. Bei niedrigen Elektrodenpotentialen findet man wegen des vorgelagerten OH^- -Entladungsgleichgewichtes Reaktion 1. Ordnung bezüglich OH^- ; bei hohen Elektrodenpotentialen sind die Bereiche, an denen AgO wächst, voll belegt, und die Reaktion wird vom Potential und der OH^- -Konzentration unabhängig. / Trans. Faraday Soc. 64, 3137 (1968) / -Hz. [Rd 958]

Eine neue Umlagerung der β -Lactame beobachtete K.-D. Kampe. N-Brom- und N-Chlor-2-azetidinone (1) lagern sich in Anwesenheit C-C-ungesättigter Verbindungen, z. B.



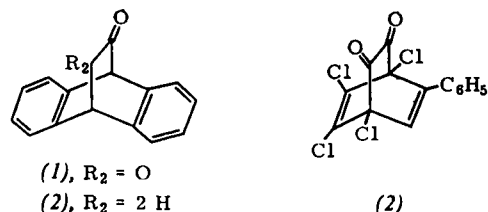
Allylchlorid, Vinylchlorid und Vinyläther, sowie katalytischer Mengen von Radikalbildnern in β -Brom- bzw. β -Chloralkylisocyanate (2) um. Die Gruppen R^1-R^4 sind inerte Substituenten. / Tetrahedron Letters 1969, 117 / -Ma. [Rd 968]

Eine Synthese symmetrisch substituierter Triphenylene durch dreifachen Ringschluß von Tris(4-pentenyl)benzolen beschreiben P. Canonne und A. Regnault. (1), aus Tris(brommethyl)benzol und überschüssigem Natriumallylmalonester erhalten, wird verseift, decarboxyliert und durch 7-stündiges Erhitzen mit AlCl_3 zu (2) cyclisiert. Durch Reduktion mit



LiAlH_4 und Aromatisierung mit Pd/C bei 250°C erhält man 1,3,5,7,9,11-Hexamethyltriphenylen (Fp = 97°C), während sich mit Pd/C bei 320°C 1,3,6,8,10-Pentamethylcyclopenta-[def]triphenylen (Fp = 192°C) bildet. / Tetrahedron Letters 1969, 243 / -Kr. [Rd 976]

„Bis-kohlenoxid“, C_2O_2 , entsteht nach J. Strating, B. Zwanenburg, A. Wagenaar und A. C. Udding wahrscheinlich bei der photolytischen Zersetzung cyclischer Verbindungen wie (1) und (2) mit Dioxoäthylenbrücke in Benzol^[1]. Aus (1) bilden sich Anthracen und (durch C_2O_2 -Zerfall) CO in 100-proz. Ausbeute, während (2) Tetrachlorbiphenyl (97%) und CO liefert. Im Massenspektrum von (1) treten u.a. eine



starke Spitze bei $\text{M} - 2 \text{ CO}$, eine Spitze bei $m/e = 56 (\text{C}_2\text{O}_2^+)$ und eine zu vernachlässigende Spitze bei $\text{M} - \text{CO}$ auf. Eine Stütze für die Vorstellung, daß die Brücke als Ganzes abgetrennt wird, bietet die Photolyse von (3) in Benzol, bei der Anthracen, Dianthracen und Keten (60% Ausb. nach 1 Std.) entstehen. Die Pyrolyse von Verbindungen wie (1) und (2), die hohe Temperaturen erfordert, führt ebenfalls zu CO. / Tetrahedron Letters 1969, 125 / -Kr. [Rd 977]

[1] Vgl. D. Bryce-Smith u. A. Gilbert, Chem. Commun. 1968, 1319.

Die Kinetik der Verdampfung von Natriumchlorid von (100)-Einkristallflächen untersuchten J. E. Lester und G. A. Somorjai zwischen 450 und 650°C mit einer Vakuum-Mikrowaage. Die stationäre Verdampfungsgeschwindigkeit hängt bei reinen Kristallen von der Versetzungsdichte an der Oberfläche ab und steigt an, wenn man durch mechanische Spannung die Versetzungsdichte erhöht. Die relativen Verdampfungsgeschwindigkeiten von NaCl und Na_2Cl_2 wurden massenspektrometrisch gemessen: Bei nicht gespannten Kristallen betragen die Aktivierungsenergien der Verdampfung für das Monomere $53 \pm 1 \text{ kcal/mol}$ und $62 \pm 1 \text{ kcal/mol}$ für das Dimer. Im untersuchten Temperaturbereich liegen zwischen 30% und 5% des Dampfes als Dimeres vor, unabhängig von der Versetzungsdichte. Dotierung mit Ca^{2+} erniedrigt die Verdampfungsgeschwindigkeit stark, Br^- , OH^- und O_2^- haben keinen meßbaren Einfluß. / J. chem. Physics 49, 2940 (1968) / -Hz. [Rd 959]

LITERATUR

Appretur der Textilien. Mechanische und chemische Technologie der Ausrüstung. Von W. Bernard. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1967. 2. neue Aufl., VIII, 406 S., 403 Abb., geb. DM 78.-.

In den acht Jahren seit dem Erscheinen der ersten Auflage hat sich in der Appretur der Textilien vieles geändert. Nicht nur, daß in der Baumwollveredlung neue Appreturverfahren – namentlich auf dem Gebiet der Hochveredlung – dazugekommen sind, auch auf dem Gebiet der Synthesefasern wurden in dieser Zeit Verfahren entwickelt, die eine entsprechende Behandlung notwendig gemacht haben, wie z.B. die antistatische Ausrüstung, die hydrophile Ausrüstung sowie die Fixierverfahren für Synthesefasern und entsprechende Fasermischungen. Auch hinsichtlich der in der Appretur angewandten Hilfsmittel war es notwendig, die technischen Neuerungen zu berücksichtigen.

Im ersten Kapitel des Buches werden zunächst die mechanischen Appreturarbeiten beschrieben, wobei einerseits neuartige Verfahren und andererseits neuartige Maschinen aufgenommen wurden. Der zweite Teil umfaßt die chemischen Appreturarbeiten. Hier werden neben den üblichen Steifungsappreturen, den Beschwerungs- und Füllappreturen auch die für diese Appreturmethode notwendigen Chemikalien besprochen. Es folgen die modernen Ausrüstungsverfahren wie die antistatische Ausrüstung, die chemischen Appreturverfahren für Wolltextilien, die öl- und schmutzabweisende Ausrüstung sowie die Verfahren der Hochveredlung. Bei der Beschreibung der Verfahren legt der Autor

Wert auf die in der Praxis übliche Anwendung, ohne auf die chemischen Zusammenhänge mehr als notwendig einzugehen.

Das Buch ist vorbildlich gegliedert und mit ausgezeichneten Abbildungen versehen, so daß sich der Leser verhältnismäßig leicht einen Überblick über die Fülle der Appreturverfahren und der Appreturmaschinen verschaffen kann.

Sehr wertvoll ist am Schluß des Buches das Verzeichnis über Lieferanten von Appreturmaschinen und Appreturmitteln sowie ein umfangreiches Sachverzeichnis. So bildet das Buch ein ausgezeichnetes Hilfsmittel nicht nur für den in der Praxis tätigen Textilfachmann, sondern auch für denjenigen, der sich im Rahmen seiner Berufsausbildung in das weit gestreute Gebiet der Textilappretur einarbeiten will.

H. Rath [NB 781]

Reviews in Macromolecular Chemistry. Herausgeg. von G. B. Butler und K. F. O. Driscoll. Marcel Dekker, Inc., New York 1967. 1. Aufl., Bd. I, VII, 449 S., zahlr. Abb. u. Formeln, geb. \$ 16.50; Bd. II, VIII, 380 S., zahlr. Abb., geb. \$ 16.50.

Die ständig wachsende Zahl wissenschaftlicher Publikationen macht es dem Einzelnen schwer oder unmöglich, den Überblick über die Fortschritte auf allen interessierenden Gebieten zu behalten; Übersichtsartikel gewinnen deshalb immer größere Bedeutung für die rasche und umfassende Wissensvermittlung. Der Vorzug von Übersichtsartikeln gegen-