

b) liefert aus Äthylen alle geradzahligen primären Fettalkohole, ebenso c). Der Vorteil von b) gegenüber c) liegt in folgendem: Bei c) sind die Reaktionsprodukte nur in der ursprünglichen relativ flachen Verteilung zu erhalten. b) gestattet vorherige Trennung der Olefine (die leichter als bei den Alkoholen geht) und direkte Herstellung reinen Octanols, Decanols usw. oder die Vorfractionierung der Olefine etwa in  $C_6H_{12}$  +  $C_8H_{16}$  einerseits,  $C_{10}H_{20}$ ,  $C_{12}H_{24}$ ,  $C_{14}H_{28}$  andererseits. In der Zwischenphase der Aluminiumverbindungen kann man an  $C_6H_{13}al$  und  $C_8H_{17}al$  zunächst noch Äthylen addieren und dann erst oxydieren. Man erhält dann in engerer Verteilung schließlich im wesentlichen nur die Alkohole  $C_{10}$ ,  $C_{12}$  und  $C_{14}$  (antistatistische Reaktionsführung). Der gleiche Kunstgriff läßt sich auch sinngemäß auf die Crack-olefine nach a) anwenden.

Der stöchiometrische Aluminium-Verbrauch von 9 g Al pro Mol Olefin bzw. Alkohol fällt bei nicht zu geringer Molekulargröße nicht ins Gewicht und beträgt z. B. für Dodecanol  $\sim 50$  g/kg Dodecanol.

Bei der Ausführung im großen liefert die Stufe der Oxydation der Aluminiumalkyle mit Luft zugleich reinen Stickstoff als Nebenprodukt, wie er bei der Herstellung der Aluminiumalkyle in der ersten Stufe als Schutzgas gebraucht wird.

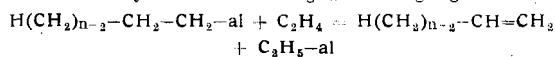
Eintrag am 21. Juli 1955 [Z 220]

## Polymerisation von Äthylen und anderen Olefinen (Zuschrift 7)

Von Prof. Dr. KARL ZIEGLER, Dr. E. HOLZKAMP,  
Dr. H. BREIL und Dr. H. MARTIN\*)

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr

Die neuartige Polymerisation von Äthylen, über die schon viele mehr oder weniger zuverlässige vorläufige Berichte<sup>14)</sup> in der inner- und ausländischen Literatur erschienen sind, und bei der man keine höheren Drücke als 1 atm anzuwenden braucht, man sogar mit Drucken oder Partialdrucken von weit weniger als 1 atm arbeiten kann, ist bei Versuchen entdeckt worden, Zusätze zum Aluminiumtriäthyl zu finden, die eine ähnliche Wirkung haben wie Nickel. Bekanntlich katalysiert Nickel die sog. „Verdrängungsreaktion“



ein Vorgang, der für die Entwicklung der „gelenkten“ Polymerisation des Äthylen zu höheren  $\alpha$ -Olefinen wichtig geworden ist, bei der man zunächst ein höheres Aluminiumalkyl aus Aluminiumtriäthyl und Äthylen aufbaut und dann die Kette als Olefin bei Gegenwart von Nickel durch Äthylen abspaltet<sup>15)</sup>. Bei einer systematischen Durchmusterung des Periodensystems nach „Nickel-Analogen“ mit Bezug auf diese Reaktion stießen die drei oben zuerst genannten Autoren auf Kombinationen, die eine ungemein starke katalytische Wirkung auf die Äthylen-Polymerisation ausüben. Im Zuge einer nach dieser Beobachtung notwendig gewordenen Arbeitsteilung hat H. Martin dann den „Normaldruck-Prozeß“ gefunden und entwickelt, insbes. im Hinblick auf die Beeinflussung des durchschnittlichen Molekulargewichts. Die ersten erhaltenen Produkte hatten (viscosimetrisch „bestimmte“) Molekulgewichte von etwa 300 000 und ließen sich nicht so einfach verarbeiten wie das Hochdruckpolyäthylen. Beim ausführlichen Studium wurde dann erkannt, daß relativ geringfügige Änderungen in der Katalysatorherstellung und -zusammensetzung das Molekulargewicht sehr stark beeinflussen, ohne an der Geschwindigkeit des Prozesses (Raum-Zeit-Ausbeute) etwas wesentliches zu ändern. So überdeckt das Verfahren heute ziemlich gleichmäßig den Molekulargewichtsbereich von etwa 20 000 bis zu etwa 300 000. Das neue Polyäthylen besitzt einen hohen Grad von Kristallinität<sup>16)</sup> und ist offenbar praktisch völlig linear (im IR-Spektrum keine Methyl-Gruppen nachweisbar). Die Typen mit  $M = ca. 100 000-300 000$  ähneln in den Eigenschaften den Superpolyamiden, die höchstmolekularen dem Teflon, insbesondere hinsichtlich der Art der Verarbeitung und Formgebung (natürlich sind sie brennbar). Die Tatsache, daß gewisse Sorten unseres Polyäthylen reaktiv sind und ausgezeichnete, den Superpolyamid-Fäden ähnliche Fäden geben, haben wir schon in den ersten 10 Tagen der Beschäftigung mit unserem Polyäthylen erkannt.

Zur Theorie des Polymerisationsprozesses ist zu sagen, daß eine Radikalkette oder ein kationischer Kettenmechanismus mit größter Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden können. Vielleicht

\*) Meine Mitarbeiter sind in der Reihenfolge ihrer Mitwirkung an der Arbeit genannt.  
K. Ziegler.

<sup>14)</sup> Vgl. z. B. Nachr. Chem. u. Technik 1955, 41, 127; Chemie-Ing.-Techn. 27, 230 [1955]; Chem. Engng. News 33, 2152 [1955]; Ind. Engng. Chem. 47, April-Heft, 11A [1955]; Rubber a. Plastics Age 36, 349 [1955].

<sup>15)</sup> Brennstoffchem. 35, 321 [1954].

<sup>16)</sup> Für die Röntgenuntersuchung unserer Präparate danken wir Prof. G. Natta, Mailand, bestens.

liegt ein anionischer Mechanismus, eventuell in der Abart einer sehr schnellen stufenweisen metallorganischen Synthese vor. Es erscheint aber auch nicht unmöglich, daß die Polymerisation keiner der drei üblichen Schemen entspricht.

Schon zu Beginn unserer Versuche konnten wir nachweisen, daß Mischpolymerisation zwischen Äthylen und  $\alpha$ -Olefinen möglich ist.

Die Polymerisation eines reinen  $\alpha$ -Olefins gelang in einem ersten orientierenden Versuch zunächst nicht. Das besagte nicht viel, da wir unter ähnlichen Bedingungen wie mit Äthylen gearbeitet hatten und man davon ausgehen durfte, daß zwischen Äthylen und den  $\alpha$ -Olefinen gewisse Unterschiede im Verhalten bestehen würden. Für eine planmäßige Bearbeitung der Polymerisation der  $\alpha$ -Olefine erschien uns eine Umstellung der Versuchstechnik zweckmäßig, auf die wir uns zunächst einzurichten hatten. Daher stellten wir die Beschäftigung mit den  $\alpha$ -Olefinen zurück im Interesse einer raschen Entwicklung des Normal-Druck-Polyäthylens. Nach Beschaffung geeigneter Apparaturen und Anwendung etwas anderer Bedingungen fanden wir danu, daß auch reine  $\alpha$ -Olefine ohne besondere Schwierigkeiten durch unsere Katalysatoren polymerisiert werden können.

Etwa  $2\frac{1}{2}$  Monate nach der sehr frühzeitigen Bekanntgabe unseres Polyäthylen-Prozesses an einen unserer Lizenznehmer hat G. Natta in Zusammenarbeit mit diesem Lizenznehmer Versuche über die Einwirkung unserer Polyäthylen-Katalysatoren auf  $\alpha$ -Olefine aufgenommen und anschließend im Verlaufe einiger Monate die Polymerisation der  $\alpha$ -Olefine rasch entwickelt. G. Natta hat in der letzten Zeit mehrfach über seine Arbeiten berichtet<sup>17)</sup> und mitgeteilt, daß es ihm gelungen sei, in Poly- $\alpha$ -Olefinen zwei verschiedene Typen von Polymeren nachzuweisen, von denen der eine nach einem einheitlichen sterischen Prinzip aufgebaut ist und sich durch bemerkenswerte und unerwartete Eigenschaften auszeichnet. Seine Bemühungen gingen dahin, die Polymerisation so zu leiten, daß möglichst viel von diesen interessanten neuen Produkten entsteht.

G. Natta hatte die besondere Liebenswürdigkeit, die zunächst verwandten Polymerisationserreger „Ziegler-Katalysatoren“<sup>18)</sup> zu nennen und damit den Ausgangspunkt seiner Arbeit loyal zu kennzeichnen. Er hat diese „Ziegler-Katalysatoren“ aus dem ange deuteten Gesichtspunkt heraus anschließend modifiziert.

Privatmitteilungen G. Nattas zufolge ist die neuartige Polymerisation auch mit ganz anders gearteten Katalysatoren möglich. Diese anders gearteten Katalysatoren waren nach Informationen aus der gleichen Quelle noch vor kurzem weniger gut brauchbar, als diejenigen Katalysatorsysteme, deren erst entdeckte Vertreter diese Untersuchung angeregt haben. Wir möchten, im Einvernehmen mit Prof. Natta, in unserer ersten Veröffentlichung über dieses Arbeitsgebiet die oben beschriebenen Zusammenhänge zwischen unseren Untersuchungen und den von Natta durchgeführten klarstellen.

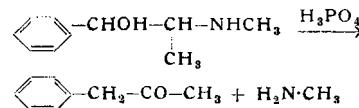
Eintrag am 21. Juli 1955 [Z 221]

## Zur Kenntnis der Hydramin-Spaltung

Von Priv.-Doz. Dr. H. AUTERHOFF  
und Apotheker H. J. ROTH

Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität Würzburg

Unter bestimmten Bedingungen werden Verbindungen, die in  $\alpha$ -Stellung zu einem aromatischen Ring eine alkoholische Gruppe und in  $\beta$ -Stellung eine Amino-Gruppe tragen, in der Weise gespalten, daß sich der Stickstoff als Ammoniak-Derivat loslöst und die alkoholische Gruppe in eine Keto-Gruppe übergeht. Diese Spaltungsreaktion, von P. Rabe<sup>19)</sup> an China-Alkaloiden wiederholt untersucht, hat in der Reihe der Ephedrin-Abkömmlinge praktische Bedeutung und wird als „Hydramin-Spaltung“ bezeichnet. Am häufigsten führt man sie durch Kochen mit konz. Phosphorsäure aus. Wir fanden, daß unter dem Einfluß von Phosphorsäure die Spaltung aber anders verläuft, als sie üblicherweise formuliert wird. Es entsteht z. B. aus Ephedrin dabei nicht das erwartete Propiophenon, sondern weitgehend Phenylaceton:



<sup>17)</sup> J. Amer. chem. Soc. 77, 1708 [1955]. J. Polymer Sci. 16, 143 [1955]. Atti Accad. naz. Lincei, Mem. (VIII). 4, II Section - 19, 61; 73 [1955]. Proc. 4th World Petroleum Congress, Section IV/Preprint 13.

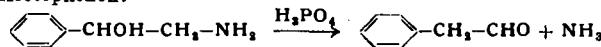
<sup>18)</sup> Der Ausdruck ist der uns bekannten, noch nicht publizierten italienischen Patentanmeldung 7749/54 entnommen.

<sup>19)</sup> P. Rabe u. Mitarb., Liebigs Ann. Chem. 350, 180 [1906]; 364, 330 [1909]; 365, 353, 379 [1909].

Beide Ketone lassen sich leicht als 2,4-Dinitro-phenyl-hydrazone oder durch ihre UV-Spektren unterscheiden:

Phenylaceton-2,4-dinitro-phenyl-hydrazone: Fp 155,5–156,6 °C; gelb  
Propiophenon-2,4-dinitro-phenyl-hydrazone: Fp 190–191 °C; rot  
UV-Maxima: Phenylaceton:  $\lambda_{\text{MP}} 250$ ,  $\log \epsilon 2,80$ ; Propiophenon:  $\lambda_{\text{MP}} 240$ ,  $\log \epsilon 4,09$ .

Unterwirft man „Norephedrin“ Riedel (= Bisnor-ephedrin) der Phosphorsäure-Spaltung, so entsteht Phenylacetaldehyd und nicht Acetophenon:



Phenylacetaldehyd-2,4-dinitro-phenylhydrazone: Fp 121–121,5 °C; gelb  
Acetophenon-2,4-dinitro-phenylhydrazone: Fp 237–238 °C; rot  
UV-Maxima: Phenylacetaldehyd:  $\lambda_{\text{MP}} 250$ ,  $\log \epsilon 2,46$ ; Acetophenon:  $\lambda_{\text{MP}} 240$ ,  $\log \epsilon 4,11$ .

Eine ähnliche Spaltung haben F. Kröhnke und A. Schulze<sup>2)</sup> beim 1-Phenyl-2-pyridinium-äthanol beschrieben und als „Hydramin-Spaltung zweiter Art“ bezeichnet. Nach unseren Befunden ist diese Spaltung der normale Reaktionsverlauf, wenn man mit Phosphorsäure arbeitet. Aus  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}-\text{C}-\text{N}$ -Verbindungen entstehen dabei Aldehyde, aus  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}-\text{C}-\text{N}$ -Verbindungen  $\beta$ -Ketone.

Zur Hydramin-Spaltung ursprünglich beschriebener Art – also z. B. der Bildung von Propiophenon aus Ephedrin – kommt man durch trockenes Erhitzen des Ephedrin-hydrochlorids, bzw. wenn man beim Erwärmen mit Phosphorsäure zum „Abfangen“ des Propiophenons 2,4-Dinitro-phenyl-hydrazin zusetzt.

Eingeg. am 2. Juli 1955 [Z 211]

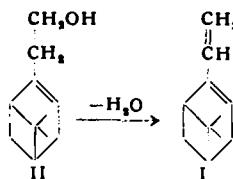
## Zur Kenntnis homologer Alkohole der Terpen- und Sesquiterpenreihe

### IV. Mitteilung. Nopadien (Vinyl-apo-pinen)

Von Dr. GÜNTHER OHLOFF und GERHARD SCHADE  
Aus dem Laboratorium der Firma Dragoco, Holzminden

Die Dehydratisierung des Nopols II<sup>3)</sup> zum Nopadien I mittels Alkali in heterogener Phase<sup>4, 5)</sup> ist nunmehr nach unserem Verfahren fast quantitativ möglich.

Das in Methanol verdünnte Nopol II (Verhältnis 2:1) läßt man in ein dreifach tubulierte Reaktionsgefäß aus V<sub>4</sub>A-Stahl mit Claisen-Aufsatzt auf 200–220 °C erhitzen. KOH tropfen. Unter langsamem Rühren wird durch das Reaktionsgemisch ein schwächer Strom eines indifferenten Gases geleitet, welches die Reaktionsprodukte und das leicht flüchtige wasserlösliche Lösungsmittel nach Verlassen des Kontaktes mit sich führt. Die Zugabe



des Alkohol-Gemisches und die Geschwindigkeit des Gasstromes werden so geregelt, daß das Kondensat nach der Maßgabe des Zutropfens abgenommen wird. Bei diesem kontinuierlichen Verfahren kommt das Nopol also nur sehr kurze Zeit mit dem Kontakt in Berührung. Die Polymerisation des gebildeten Dien I wird fast vollständig unterbunden. Das Destillat wird aus der Vorlage in eine gesättigte Kochsalzlösung gegossen und das Dehydratisierungsprodukt nach üblicher Aufarbeitung unter Zusatz von 0,2% Phenyl- $\beta$ -naphthylamin über eine gute Kolonne (70 T. B.) fraktioniert destilliert. So gelingt es, das in 60% Ausbeute entstehende Nopadien von einem hochdrehenden Dehydratisierungsprodukt (35% der theoret. Ausbeute) zu trennen. Der unbekannte „hochdrehende Kohlenwasserstoff“ besitzt 3 Doppelbindungen, was auf eine monocyclische Struktur hindeutet. Seine Reaktionsträgheit gegenüber Philodienen beweist die isolierte Lage der Äthyl-Bindungen. Konstanten des „hochdrehenden Kohlenwasserstoffs“:

$d_{20}^{20}$  0,8815;  $n_D^{20}$  1,5054;  $\alpha_D^{20} = +116,0^\circ$ .

Nopadien I dreht die Ebene des polarisierten Lichtes stets nach rechts und nicht wie L. J. Kitchen<sup>6)</sup> angibt nach links, obwohl von 1-Nopol II ausgegangen wird. Konstanten:

$d_{20}^{20}$  0,8850;  $n_D^{20}$  1,5050;  $\alpha_D^{20} = +38,6^\circ$ .

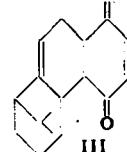
<sup>2)</sup> F. Kröhnke u. A. Schulze, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 1154 [1942].  
<sup>3)</sup> Zur Darstellung des Alkohols vgl. J. P. Bain, J. Amer. chem. Soc. 68, 638 [1946] u. 11. Mitteilung dieser Reihe Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharm. Ges. 287, 258 [1954].

<sup>4)</sup> L. J. Kitchen, Amer. Pat. 2537638.  
<sup>5)</sup> B. N. Rutowski u. L. A. Alferowa, J. angew. Chem. (russ.) 24, 532–41 [1951].

Die als Vinyl-apo-pinen I bereits erkannte Verbindung<sup>4)</sup> läßt sich gut als p-Benzochinon-Addukt (Fp 136,5 °C) III charakterisieren. Das lichtempfindliche Addukt ( $[\alpha]_D^{20} = -275,0^\circ$ , 2%ige Lösung in Äther) ist ein tetracyclisches  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigtes Diketon, dessen eine Carbonyl-Gruppe nach der Methode von R. C. Stillmann und R. M. Reed<sup>8)</sup> quantitativ nachweisbar ist.

Bei der Hydrierung nimmt III schnell die für 2 Doppelbindungen berechnete Menge Wasserstoff auf ( $[\alpha]_D^{20} = -145,8^\circ$ , 2%ig in Essigester; Fp 157 °C). Mit Zn-Eisessig behandelt ergibt III eine Verbindung, die sich von dem Hydrierungsprodukt unterscheidet ( $[\alpha]_D^{20} = -95,8^\circ$ , 2%ig in Essigester; Fp 172,5 °C).

Eingeg. am 2. Juli 1955 [Z 213]

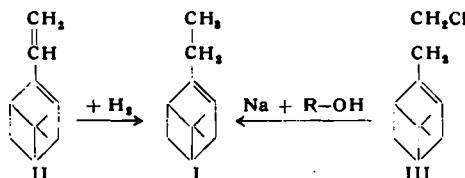


## Zur Kenntnis homologer Alkohole der Terpen- und Sesquiterpen-Reihe

### V. Mitteilung. Äthyl-apo-pinen

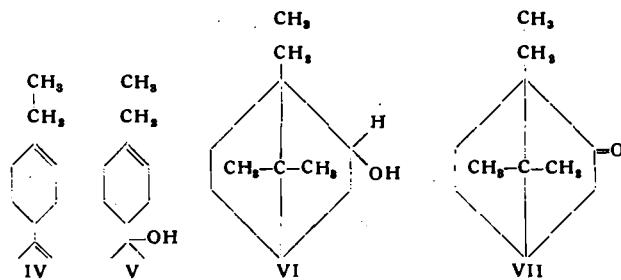
Von Dr. GÜNTHER OHLOFF und GERHARD SCHADE  
Aus dem Laboratorium der Firma Dragoco, Holzminden

Die Darstellung des homologen  $\alpha$ -Pinens I<sup>7, 8)</sup> gelang bisher nur unter großen Schwierigkeiten und in geringen Ausbeuten. Wir beobachteten, daß die katalytische Hydrierung von Nopadien II stufenweise verläuft, wobei die Vinyl-Doppelbindung zuerst abgesättigt wird. Man gelangt in 80% Ausbeute vom rechtsdrehenden Dien II ( $\alpha_D = +38,0^\circ$ ) zum linksdrehenden Äthyl-apo-pinen I ( $\alpha_D = -31,0^\circ$ ).



Äthyl-apo-pinen I läßt sich durch Reduktion des Nopylchlorids III mit naszierendem Wasserstoff (Na in Alkoholen) nur schwer und in wechselnden Ausbeuten darstellen. Die Natrium-Reduktion von III in flüssigem Ammoniak gelingt nicht. Ebenso reaktionsträge ist III gegenüber LiAlH<sub>4</sub> in siedendem Tetrahydrofuran.

Von I ausgehend gelangten wir zu optisch aktiven Homologen der Terpen-Reihe. Säurekatalytische Isomerisierung ergab u. a. das homologe 1-Limonen IV [1-Äthyl-4-isopropyl-cyclohexen-(1)], das homologe 1- $\alpha$ -Terpineol V [1-Äthyl-4-isopropyl-cyclohexenol-(8)] und das d-Homo-borneol VI, das sich mit Chromsäure zum d-Homo-campher VII oxydieren läßt.



Eine ausführliche Arbeit hierüber erscheint an anderer Stelle.

Eingeg. am 2. Juli 1955 [Z 214]

## Bildung von Ammoniak im Kupferturm nach Meyer und Ronge

Von Prof. Dr. O. GLEMSE R und cand. chem. TH. WEBER  
Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Universität Göttingen

Seit einiger Zeit wird in vielen Laboratorien zur Entfernung von Sauerstoff aus Stickstoff der sog. „Kupferturm“ nach Meyer und Ronge<sup>1)</sup> verwendet. Zur Absorption des Sauerstoffs dient aktives Kupfer, das auf etwa 180 °C erhitzt wird. Mit Wasserstoff kann bei derselben Temperatur die Reduktion des gebildeten Kupferoxyds zu Kupfer bewerkstelligt werden.

<sup>1)</sup> Perfum. essent. Oil Rec. 23, 278 [1932].

<sup>2)</sup> H. Rupe u. A. Herlitz, Liebigs Ann. Chem. 558, 171 [1927].

<sup>3)</sup> W. Treibs, ebenda, 558, 136 [1947].

<sup>4)</sup> F. R. Meyer u. G. Ronge, diese Ztschr., 52, 637 [1939].