

b) liefert aus Äthylen alle geradzahigen 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 Crackolefine 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 ~ 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.

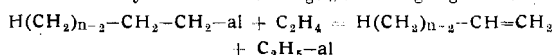
Eingeg. am 21. Juli 1955 [Z 220]

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 Berichte¹⁴⁾ in der in- 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 Äthylens zu höheren α -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 abspaltet¹⁵⁾. 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“) Molegewichte 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 3 000 000. Das neue Polyäthylen besitzt einen hohen Grad von Kristallinität¹⁶⁾ und ist offenbar praktisch völlig linear (im I.R.-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 Polyäthylens reckbar 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

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

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

Die Polymerisation eines reinen α -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 α -Olefinen gewisse Unterschiede im Verhalten bestehen würden. Für eine planmäßige Bearbeitung der Polymerisation der α -Olefine erschien uns eine Umstellung der Versuchstechnik zweckmäßig, auf die wir uns zunächst einzurichten hatten. Daher stellten wir die Beschäftigung mit den α -Olefinen zurück im Interesse einer raschen Entwicklung des Normal-Druck-Polyäthylens. Nach Beschaffung geeigneter Apparaturen und Anwendung etwas anderer Bedingungen fanden wir dann, daß auch reine α -Olefine ohne besondere Schwierigkeiten durch unsere Katalysatoren polymerisiert werden können.

Etwa 2 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 α -Olefine aufgenommen und anschließend im Verlaufe einiger Monate die Polymerisation der α -Olefine rasch entwickelt. G. Natta hat in der letzten Zeit mehrfach über seine Arbeiten berichtet¹⁷⁾ und mitgeteilt, daß es ihm gelungen sei, in Poly- α -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 Liebeshwürdigkeit, die zunächst verwandten Polymerisationserreger „Ziegler-Katalysatoren“¹⁸⁾ 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.

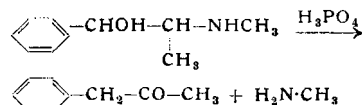
Eingeg. am 21. Juli 1955 [Z 221]

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 α -Stellung zu einem aromatischen Ring eine alkoholische Gruppe und in β -Stellung eine Amino-Gruppe tragen, in der Weise gespalten, daß sich der Stickstoff als Ammoniak-Derivat löst und die alkoholische Gruppe in eine Keto-Gruppe übergeht. Diese Spaltungsreaktion, von P. Rabe¹⁾ 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 Phenylacetone:



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

¹⁴⁾ 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].

¹⁵⁾ Brennstoffchem. 35, 321 [1954].

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

¹⁷⁾ 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/c Preprint 13.

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

¹⁾ P. Rabe u. Mitarb., Liebigs Ann. Chem. 350, 180 [1906]; 364, 330 [1909]; 363, 353, 379 [1909].