

mit den Bleioxyden abfiltriert wird. Durch Auskochen mit Xylol unter strengem Ausschluß von Feuchtigkeit erhält man nach dem Abkühlen das Diphenyl-butadien-(1,4)-p-chinon in Form feiner, rotvioletter Nadeln mit einem Zersetzungspunkt > 400 °C. Durch Umkristallisieren aus gereinigtem Butylacetat erhält man die Verbindung als dunkle, metallisch glänzende graphitähnliche Blättchen, die jedoch in durchfallendem Licht ebenfalls rotviolett erscheinen.

Das Spektrum des Chinons zeigt Absorptionsbanden im Sichtbaren im Bereich 410–450 m μ . Das aus dem p,p'-Dioxystilben erhaltene Stilbenchinon zeigt im Sichtbaren ein analoges, um 30 m μ nach kürzeren Wellen verschobenes Spektrum.

Das Chinon läßt sich durch Einwirkung von Natriumsulfit zum p,p'-Dioxy-diphenyl-butadien-(1,4), allerdings in geringer Ausbeute, zurückverwandeln. Mit dem 4,4'-Dioxystilben und dem p,p'-Dioxy-diphenyl-butadien-(1,4) bilden sich in Xylol oder Tetrahydrofuran schwarze, unlösliche Chinhydrone. Bei der Einwirkung von Hydrochinon wird die Lösung entfärbt unter Bildung von p-Benzochinon.

Eingegangen am 19. März 1956 [Z 312]

Polymerisationsauslösung durch Sulfinsäuren

Von Prof. Dr. H. BREDERECK, Dr. G. HÖSCHELE, Dr. A. ADOLF WAGNER, Dr. A. FOHMAN und Dipl.-Chem. K.-G. LUDWIG

Institut für Organische Chemie und Organisch-chemische Technologie der T. H. Stuttgart

Wir haben mitgeteilt¹⁾, daß die polymerisations-beschleunigende Wirkung von p-Toluolsulfinsäure auf Methacrylester durch mehrmaliges Umkristallisieren weitgehend verloren geht. Durch Zugabe von Halogen-Ionen in Form von anorganischen oder organischen Halogen-Verbindungen konnte die volle Aktivität wieder hergestellt werden. Bei dieser Polymerisation werden Halogen-Ionen verbraucht. Der Verbrauch verteilt sich etwa zu gleichen Teilen auf die Bildung von Sulfohalogenid, auf den Einbau von Halogen in kurze, mit Methanol nicht fällbare und in lange, mit Methanol fällbare Ketten des Polymeren. Zur Erklärung der durch Sulfinsäuren ausgelösten Polymerisationsbeschleunigung kann man zunächst die Bildung von Redoxsystemen, wie sie durch Disproportionierungs- und weitere Sekundärreaktionen aus Sulfinsäuren entstehen können, oder aber das spezielle System Sauerstoff/Sulfinsäure heranzuziehen¹⁾.

Eingehend haben wir die Veränderung der Sulfinsäure in methanolischer Lösung untersucht. Als Konzentration wählten wir die gleiche wie bei unseren Polymerisationsversuchen. Methanol wurde als Lösungsmittel gewählt, weil wir den Reaktionsverlauf UV-spektralphotometrisch verfolgten und schon früher wechselnde Mengen Methanol (bis 25 %) unseren Polymerisationsansätzen zugesetzt hatten²⁾. Die Versuche wurden bei 20 °C, 40 °C und 60 °C ausgeführt. Die Genauigkeit der angewandten Methode betrug (±)3 %. In einer zweiten Versuchsreihe haben wir HCl in der für die Polymerisation optimalen Menge (50 mg Sulfinsäure, 100 γ HCl) zugesetzt. Die Versuche ergaben, daß in Gegenwart von Luftsauerstoff unabhängig davon, ob Cl⁻ zugegen ist oder nicht, aus p-Toluolsulfinsäure allein p-Toluolsulfinsäure entsteht. In Anwesenheit von Cl⁻ verläuft die Autoxydation etwas langsamer. In einer getrennten Versuchsreihe haben wir den durch die Autoxydation bedingten Sauerstoff-Verbrauch festgestellt.

Um den Einfluß des Luftsauerstoffs auszuschalten, haben wir eine methanolische Lösung von p-Toluolsulfinsäure bei 40 °C unter N₂ aufbewahrt. Selbst nach zwei Monaten lag die Sulfinsäure noch unverändert vor. Auch die Anwesenheit von Cl⁻ hatte darauf keinen Einfluß.

Die Versuche zeigen also, daß die Sulfinsäure unter O₂-Aufnahme allein in Sulfinsäure übergeht, und daß keine meßbaren Mengen weiterer Verbindungen entstehen.

Weiter untersuchten wir die O₂-Aufnahme in dem System monomerer Methacrylester (dest.)/p-Toluolsulfinsäure. Hier tritt ebenfalls O₂-Aufnahme ein, jedoch keine wesentliche Polymerisation. In Anwesenheit von Cl⁻ (Dibutylaminhydrochlorid) erfolgt ebenfalls O₂-Aufnahme wie ohne Cl⁻, gleichzeitig jedoch Polymerisation (unter Festwerden der Probe).

Auf Grund unserer Versuche nehmen wir an, daß in erster Linie das System Sauerstoff/Sulfinsäure/Sauerstoff-Acceptor für die Polymerisationsauslösung verantwortlich ist. Die Sulfinsäure überträgt über eine Sulfinsäure-Sauerstoff-Verbindung den Sauerstoff auf einen Sauerstoff-Acceptor (z. B. Cl⁻)³⁾, der in ein Radikal

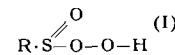
¹⁾ H. Brederreck, E. Bäder, G. Brod, G. Höschele u. G. Pfleiderer, Chem. Ber. 89, 731 [1956].

²⁾ H. Brederreck, E. Bäder u. A. Wohnhas, Makromol. Chem. 12, 100 [1954].

³⁾ Über andere Acceptor berichten wir später.

übergeht und so die Polymerisation auslöst. Dadurch wird das Radikal in die polymere Kette eingebaut. Den Einbau von S in die polymere Kette konnten wir bisher nicht nachweisen, was damit übereinstimmt, daß reinste Toluolsulfinsäure im Rahmen ihrer Autoxydation keine wesentliche Polymerisation bewirkt.

Über die Natur der Sulfinsäure-Sauerstoff-Verbindung können wir noch keine Aussagen machen. Im UV-Spektrum traten außer den Banden von Sulfinsäure und Sulfinsäure keine weiteren Banden auf. Das kann zwei Ursachen haben. Einmal kann die jeweilige Konzentration der Zwischenverbindung so gering sein, daß



sie spektroskopisch nicht erfassbar ist, zum anderen würde eine hypothetische Per-Verbindung (I) keine erhebliche Änderung des UV-Spektrums gegenüber dem der Sulfinsäure erwarten lassen.

Eingegangen am 20. März 1956 [Z 314]

Herstellung flüchtiger Polymerisationsprodukte des Äthylen

Von Dr. H. MARTIN

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr

K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil und H. Martin¹⁾ haben kürzlich über neuartige Polymerisations-Katalysatoren berichtet, die aus Schwermetallverbindungen, insbes. Chloriden oder Acetylacetonen mit aluminumorganischen Verbindungen entstehen. Besonders aktive Typen sind auf der Grundlage von Titan-tetrachlorid gewonnen worden. Charakteristisch für diese Katalysatoren ist ihre außerordentlich starke Wirkung auf Äthylen, das sehr rasch in hochmolekulares lineares Polyäthylen übergeführt wird. Der angewandte Äthylen-Druck kann dabei 1 atm oder auch weit weniger betragen. Die Reaktionstemperatur von 30–80 °C ist als besonders günstig angegeben worden. Das mittlere Molekulargewicht der so erzeugten Polyäthylenen läßt sich zwischen etwa 10000 und mehreren Millionen variieren.

Sonderbarerweise führen Katalysatoren, die durch Zusammensetzen von Titan- bzw. Zirkonsäureestern mit Aluminiumtrikätylen erhalten werden, Äthylen bei Normaldruck rasch und fast ausschließlich in Butylein über²⁾. Daneben wird etwas Hexen und Octen sowie auch wenig (2 %) echtes Polyäthylen gebildet. Leitet man beispielsweise unter starker Rührung in die tief rot gefärbte Kontaktlösung, hergestellt aus 10 g Titansäure-tetrabutylester und 20 g Aluminiumtrikäthyl in 250 cm³ eines durchhydrierten Kohlenwasserstoffgemisches vom Siedebereich 180 bis 240 °C Äthylen mit einer Geschwindigkeit von 35–40 l/h bei 70–90 °C ein, so kondensieren sich in einer an die Apparatur angeschlossenen tiefgekühlten Vorlage innerhalb von 2 h 45 g Buten, und besonders zu Anfang verschwindet das Äthylen vollständig. Das Buten besteht zu etwa 2/3 aus α- und 1/3 aus β-Buten. Wahrscheinlich wird sich aber das Verhältnis α:β durch die Versuchsbedingungen beeinflussen lassen.

Im Falle der Anwendung von Titan- bzw. Zirkonsäureäthyl-, -isopropyl- oder -hexylester ist das Ergebnis analog, wenn auch die Ausbeute nicht so groß ist wie beim Butylester.

Eingegangen am 28. März 1956 [Z 315]

1,2- bzw. 3,4-Polymerisation von Butadien und Isopren

Von Dr. G. WILKE

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr

Mittels der von K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil und H. Martin³⁾ entdeckten neuen Polymerisationskatalysatoren ist es in jüngster Zeit in USA gelungen, Isopren struktur- und stereospezifisch in Poly-cis-1,4-isopren überzuführen, d. h. den Naturkautschuk zu synthetisieren⁴⁾. Dies ist wiederum ein Beispiel für die erstaunliche Spezifität dieser Katalysatoren⁵⁾.

Der Versuch, die in der voranstehenden Mitteilung beschriebene Dimerisation des Äthylenes mittels der Titansäureester-Aluminiumtrikäthyl-Katalysatoren auf Butadien zu übertragen, führte zu einem ganz unerwarteten Ergebnis. Es trat keineswegs Dimeri-

¹⁾ Diese Ztschr. 67, 541 [1955].

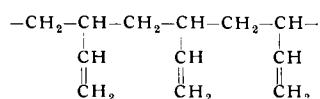
²⁾ Dtsch. Patentanmeldung. Z 4357 IV d 12 o v. 7. 8. 1954.

³⁾ Diese Ztschr. 67, 541 [1955].

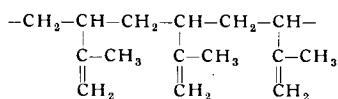
⁴⁾ Vortrag von Dr. J. D. D'anni, Goodyear Tire and Rubber Company, Akron/Ohio, gehalten am 15. 12. 1955 in der „Brücke“, Köln.

⁵⁾ G. Natta, J. Amer. chem. Soc. 77, 1708 [1955]; J. Polymer. Sci. 16, 143 [1955].

sation ein, sondern das Butadien wurde glatt in ein Poly-1,2-butadien mit folgender charakteristischen Kette verwandelt:



Aus Isopren bildet sich analog ein Poly-3,4-isopren mit der charakteristischen Gruppierung:



Die Strukturbestimmung ist durch Infrarotanalyse außerordentlich sahrt und sicher möglich. Die Ausschließlichkeit der 1,2-Polymerisation hängt etwas von der Temperatur ab. Wird bei 50 °C und darüber polymerisiert, so lassen sich geringe Anteile von 1,4-Butadien-Gruppen im Polymeren nachweisen. In bei Raumtemperatur und darunter hergestellten Produkten zeigt die Infrarotanalyse keine 1,4-Butadien-Gruppen mehr an.

Den Katalysator entwickelt man zweckmäßig in einem niedrigsiedenden Kohlenwasserstoff z. B. Pentan, indem man das Aluminiumtrialkyl darin löst und zu dieser Lösung den Titanester zutropft. Man erhält eine tieforange gefärbte Lösung, in die man reines Butadien einleitet. Nach 1–2 h wird die Lösung stark viscos, so daß sie sich kaum noch rühren läßt. Bei entsprechender Aufarbeitung erhält man rein weiße Polymere von Kautschukcharakter, die offenbar sehr autoxydabel sind.

Eingegangen am 28. März 1956 [Z 316]

Trennung von Aminosäuren, Dipeptiden und Tripeptiden durch Vacuumsublimation der N-trifluoracetylierten Ester

N-trifluoracetylierte Aminosäuren, VII. Mitt.¹⁾

Von Prof. Dr. F. W. EYKAND, Dipl.-Chem. H. GEIGER und cand. ing. W. SWODENK

Aus dem Organisch-chemischen Institut der T. U. Berlin-Charlottenburg

N-trifluoracetylierte Aminosäuren haben wir gelegentlich durch Sublimation im Vakuum gereinigt. Da sich zeigte, daß auch N-trifluoracetyliertes Glycylglycin im Vakuum sublimierbar ist, wurde nunmehr die Sublimationsfähigkeit von N-trifluoracetylierten Aminosäuren, N-trifluoracetylierten Peptiden und ihren Estern untersucht.

Als Sublimationstemperaturen der in Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen wurden diejenigen Temperaturen notiert, bei denen unter 0,02–0,06 Torr beim langsamem Erwärmen im kalten Teil der Sublimationsapparatur Kristalle oder Öltröpfchen erschienen. Die angegebenen Sublimationstemperaturen sind daher nur ein ungefähres Maß für die Sublimationsdrucke, die an einigen Beispielen noch exakt gemessen werden sollen.

Die Sublimierbarkeit der Aminosäure- und Peptid-Derivate kann zur Trennung mehrerer Komponenten benutzt werden. Man sublimiert zweckmäßig in einem waagrecht liegenden Rohr mit Temperaturgradienten²⁾. Wie Tabelle 1 zeigt, sublimieren die N-trifluoracetylierten Aminosäuren unter 0,02–0,06 Torr bei etwa 80 °C, die N-trifluoracetylierten Dipeptide jedoch um 150 °C. Nur die Sublimationstemperaturen der N-trifluoracetylierten Verbindungen von Tyrosin und Tryptophan, sowie die von Bis-N-trifluoracetyliertem Lysin liegen infolge konstitutioneller Eigenheiten nahe bei den Dipeptiden.

Die N-trifluoracetylierten Aminosäuren- und Dipeptidester sublimieren etwa 40 °C tiefer als die nichtveresterten Verbindungen. Es ist sogar noch möglich, N-trifluoracetylierte Tripeptidester zu sublimieren. Diese erscheinen bei 150–160 °C, die Dipeptidester schon um 100 °C und die N-trifluoracetylierten Aminosäurester unter 50 °C. Der Trenneffekt erscheint zur Trennung der trifluoracetylierten Ester von Aminosäuren, Dipeptiden und Tripeptiden ausreichend. Durch milde alkalische Verseifung kann man die Aminosäuren und Peptide leicht freilegen³⁾. Relativ große, präparativ leicht zu handhabende Mengen können so rasch fraktioniert werden. Z. B. gelang die Trennung von N-trifluoracetyliertem Glycinäthylester, N-trifluoracetyliertem Glycyl-glycin-äthylester und N-trifluoracetyliertem Glycyl-valyl-alanin-äthylester glatt, selbst N-trifluoracetyliertes Glycyl-glycin und N-trifluoracetyliertes Alanylalanin ließen sich noch trennen.

Substanzen	Sublimations-temperaturen in °C
N-TFA-Aminosäuren	
N-TFA-Glycin	60–65
N-TFA-Alanin	60–65
N-TFA-Valin	70–80
N-TFA-Prolin	70–75
N-TFA-Methionin	75–90
N-TFA-Phenylalanin	80–90
N-TFA-Tyrosin	135–145
N-TFA-Tryptophan	140
N-TFA-Glutaminsäure-L-äthylester	80–95
Bis-N-TFA-Lysin	110–120
N-TFA-Dipeptide	
N-TFA-Glycyl-glycin	150
N-TFA-Isoleucyl-glycin	150
N-TFA-Alanyl-alanin	150
N-TFA-Aminosäure-ester	
N-TFA-Glycin-äthylester	30
N-TFA-Valin-methylester	35–40
N-TFA-Prolin-methylester	37–40
N-TFA-Phenylalanin-methylester	40
N-TFA-O-Methyl-tyrosin-methylester	75–80
N-TFA-Tryptophan-methylester	65–80
Bis-N-TFA-Lysin-methylester	70–80
N-TFA-Methionin-methylester	35–40
N-TFA-Glutaminsäure-L-äthyl-5-methylester	45–60
N-TFA-Dipeptidester	
N-TFA-Glycyl-glycin-methylester	95–100
N-TFA-Glycyl-glycin-äthylester	95–100
N-TFA-Alanyl-alanin-äthylester	95–100
N-TFA-Glycyl-alanin-äthylester	90–100
N-TFA-Phenylalanyl-glycin-äthylester	95–100
N-TFA-Phenylalanyl-alanin-äthylester	100–110
N-TFA-Valyl-alanin-äthylester	100–110
N-TFA-Tripeptid-ester	
N-TFA-Diglycyl-glycin-äthylester	160–165
N-TFA-Glycyl-alanyl-glycin-äthylester	150
N-TFA-Glycyl-valyl-alanin-äthylester	160–165
Sonstige Verbindungen	
N-TFA-S-Benzyl-cystein	100
N-TFA-S-Benzyl-cystein-methylester	45–60
N-TFA-Alanin-anilid	85–90
N-TFA-Valin-anilid	90

Tabelle 1
Sublimationstemperaturen von N-trifluoracetylierten (TFA) Aminosäuren, Peptiden und ihren Estern. Druck 0,02–0,06 Torr (Ölpumpe)

ester und N-trifluoracetyliertem Glycyl-valyl-alanin-äthylester glatt, selbst N-trifluoracetyliertes Glycyl-glycin und N-trifluoracetyliertes Alanylalanin ließen sich noch trennen.

Bei der Sequenzanalyse von Peptiden und Proteinen dürfte der Sublimationsmethode einige Bedeutung zukommen, da sich aus einem Partialhydrolysat leicht nach Trifluoracetylierung und Veresterung mit Diazomethan vier Gruppen von Verbindungen gewinnen lassen: N-trifluoracetylierte Aminosäure-methylester, N-trifluoracetylierte Dipeptidmethylester, N-trifluoracetylierte Tripeptid-methylester und die N-trifluoracetylierten Ester höherer Peptide.

Da auch innerhalb der bis jetzt getrennten Gruppen die Sublimationsdrucke nicht einheitlich zu sein scheinen, läßt sich vielleicht mit Hilfe der Trägerdestillation eine weitere Auf trennung erreichen.

Auch die präparative Darstellung von Di- und Tripeptiden über N-trifluoracetylierte Aminosäuren wird durch das Sublimationsverfahren erleichtert. Durch Erhitzen eines N-trifluoracetylierten Aminosäure-cyanmethylesters⁴⁾ mit einem Aminosäure-ester ohne Lösungsmittel und anschließende Sublimation im Vakuum, kann man leicht Dipeptide und Tripeptide erhalten.

Eingegangen am 28. März 1956 [Z 318]

¹⁾ VI. Mitt., Chem. Ber., im Druck.
²⁾ M. Behrens u. A. Fischer, Naturwissenschaften 41, 13 [1941].
³⁾ Vgl. d. früheren Mitt. dieser Reihe: diese Ztschr. 64, 136 [1952]; Chem. Ber. 87, 248 [1954], 88, 26 [1955] u. 89, 653 [1956].

⁴⁾ R. Schwyzer, B. Iselin, M. Feurer u. H. Kägi (Helv. Chim. Acta 38, 69, 80, 83 [1955]) führten die Cyanmethylester zur Synthese von Carbobenzoxy-peptidestern ein.