

Über die Normaldruck-Polymerisierung des Äthylen durch Zink- und Natrium-Alkyle

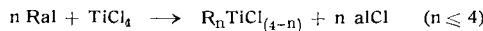
Von Prof. Dr. C. D. NENITZESCU,

Dipl.-Ing. CIRESICA HUCH und Dipl.-Ing. A. HUCH

Aus dem Laboratorium für organisch-chemische Forschung der Akademie der R. V. R.-Bukarest

Äthylen hat, verglichen mit anderen einfachen Olefinen, die geringste Tendenz zur Polymerisation. Das ältere, technisch angewandte Verfahren für die Polymerisation des Äthylen hat erfordert Drucke von 1000–2000 atm und etwa 200 °C. Daher ist die Beobachtung von K. Ziegler und seinen Schülern¹⁾, daß die Polymerisation des Äthylen bei Normaldruck und bei tiefer Temperatur mit Aluminiumalkylen ausgeführt werden kann, wohl die bedeutendste Entdeckung der letzten zwei Jahrzehnte auf dem Gebiete der makromolekularen Chemie.

Vom theoretischen Standpunkte aus schien es von Interesse, die Rolle des Ziegler und Mitarbeitern als Aktivator oder Cokatalysator angewandten Titan-tetrachlorids, festzustellen. Es scheint vernünftig anzunehmen, daß sich zwischen dem Aluminiumalkyl und dem Titan-tetrachlorid eine Austauschreaktion, von der in der Reihe der organischen Magnesium-Verbindungen wohl bekannten Art, abspielt, wodurch eine organische Titan-Verbindung entsteht. Diese Reaktion ließe sich folgendermaßen formulieren (wobei RAl ein Äquivalent Aluminiumalkyl bedeutet):



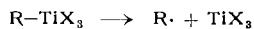
Sollte diese Hypothese zutreffen, dann wäre der eigentliche Promotor der Polymerisationsreaktion des Äthylenes die organische Titan-Verbindung, während dem Aluminiumalkyl nur die Funktion zukäme, die für die Bildung der organischen Titan-Verbindung nötigen Alkyl-Reste zu liefern. Das Aluminiumalkyl dürfte also durch irgendeine andere reaktionsfähige metallorganische Verbindung ersetztbar sein. Wesentlich für die Polymerisationsreaktion ist die Gegenwart einer Titan-Verbindung.

Zur Prüfung dieser Hypothese, wurden zuerst Zinkdiäthyl, dann Phenylnatrium und schließlich Isoamylnatrium angewandt. In allen drei Fällen wurde festes Polyäthylen gewonnen. Das Isoamylnatrium scheint der wirksamere Katalysator zu sein, obwohl die beiden anderen diesem nur wenig nachstehen. Es sei hier die Arbeitsweise²⁾, so wie sie sich aus den vorläufigen Versuchen ergibt, angegeben.

Als Lösungsmittel wurde eine Benzin-Fraktion, mit dem K_p 150–200 °C, angewandt. In einem mit einem wirksamen Rührer versehenen Sulfierkolben wurde Natrium in bekannter Weise unter Stickstoff, fein zerstäubt. Bei –10 °C wurde dann Isoamylchlorid langsam zugetropft und solange gekühlt bis die Wärmeentwicklung nachließ. Es wurde nun das Titan-tetrachlorid, mit denselben Lösungsmitteln verdünnt, bei etwa 20 °C, langsam zugegeben. Die erhaltene Lösung wird in das Polymerisationsgefäß übergeführt, mit Lösungsmittel auf ein Volumen von etwa 400 cm³ verdünnt, und Äthylen eingeleitet. Die an sich große Absorptionsgeschwindigkeit des Äthylen hängt sehr von der Wirksamkeit des Rührers ab. Die Temperatur steigt schnell von selbst und wird durch äußere Kühlung auf ca. 70 °C gehalten.

In den bis jetzt ausgeführten Versuchen wurden, auf 400 cm³ Lösungsmittel, 0,6 g Natrium und die anderen Reagentien in äquivalenten Mengen angewandt, wobei ca. 125 g Polyäthylen erhalten wurden. Das Nachlassen der Äthylen-Absorption gegen Ende der Reaktion scheint eher durch die große Zähigkeit der Reaktionsmasse, welche ein gutes Rühren verhindert, als durch eine Abnahme der Wirksamkeit des Promotors verursacht zu sein. Die Verarbeitung geschieht durch Zugabe von Alkohol, Waschen mit schwach angesäuertem Wasser und Trocknen. Das erhaltene Polyäthylen stellt ein weißes, leichtes, gut filtrierbares Pulver dar.

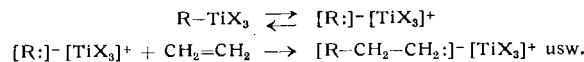
Es ist wohl noch nicht möglich, eine Entscheidung zwischen einem radikalischen und einem anionischen Mechanismus für diese Reaktion zu treffen. Im ersten Falle ist anzunehmen, daß durch die thermische Zersetzung der unbeständigen Titan-Verbindung freie Radikale und eine Verbindung des dreiwertigen Titans entstehen:



¹⁾ K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil u. H. Martin, diese Ztschr. 67, 541 [1955].

²⁾ Zum Patent angemeldet.

Der weniger wahrscheinliche, anionische Mechanismus würde einer Addition folgender Art entsprechen:



Der Nachweis von dreiwertigem Titan wäre ein Beweis im Sinne des ersten Mechanismus. Eine Aufklärung ist vielleicht durch Untersuchung geeigneter Inhibitoren möglich. Versuche in dieser Richtung sind im Gange.

Eingegangen am 17. Mai 1956 [Z 329]

Neue Darstellungsmethode für Aldehyde aus Nitrilen

Von Prof. Dr. G. HESSE und Dipl.-Chem. R. SCHRÖDEL
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen

Eine Veröffentlichung¹⁾ über die Reduktion von Säurechloriden zu Aldehyden mit Tri-tert.-butoxy-lithiumaluminimumhydrid $LiAlH(C_4H_9O)_3$ veranlaßt uns, über ähnliche Versuche, allerdings mit anderer Zielsetzung, zu berichten. H. J. Schlesinger, H. C. Brown und Mitarbeiter^{2,3)} beschrieben 1953 Komplexe vom Typus $NaHB(OR)_3$. Im Reduktionsvermögen stehen sie zwischen Lithiumaluminimumhydrid und Natriumborhydrid. Während bei reinen Hydriden der Komplexbildner im Laufe der Reaktion verschwindet, bleibt er bei den Hydrid-Komplexen der Orthosäureester und Metallalkoholate erhalten. Hieraus ergeben sich neue Möglichkeiten für den Reaktionsablauf. So kann das Reaktionsprodukt durch den freigewordenen Komplexbildner festgelegt werden. Man konnte hoffen, empfindliche Zwischenstufen derart festzuhalten und der weiteren Reduktion zu entziehen. Da derartige Komplexe meist bereits durch Wasser zerlegt werden, kann man das Reaktionsprodukt bequem frei erhalten.

Wohl die begehrteste dieser abgestuften Reduktionen ist die Bildung der Aldehyde aus Säuren oder ihren Derivaten. Von diesen sind wieder die Nitrile das beste Ausgangsmaterial. Natriumtrialkoxyborhydrid ist aber zu wenig aktiv, um dieses Ausgangsmaterial in der erforderlichen Weise anzupacken. Wir schlossen nun: AlH_4^- reduziert kräftiger als BH_4^- , also müßte $AlH(OR)_3^-$ auch stärker reduzieren als $BH(OR)_3^-$. So kamen wir zur Beschäftigung mit den Hydrid-Komplexen der Aluminiumalkoholate.

Zur Darstellung von $NaAl(OCH_3)_3^4)$ aus Aluminiummäthylat und Natriumhydrid haben wir ein vereinfachtes Verfahren ausgearbeitet, das den Komplex in Tetrahydrofuran-Lösung glatt mit 90–95 % Ausbeute liefert. Diese Lösung wird unmittelbar für Reduktionen verwendet. Gegenüber den meisten untersuchten Verbindungen verhält sie sich wie Lithiumaluminimumhydrid in Äther. Die erhoffte Selektivität wird bei der Einwirkung auf Nitrite sichtbar. Es ist wahrscheinlich die Stufe des Aldimin-natriums, die einen hinreichend festen Komplex mit dem Aluminiumalkoholat eingeht und dadurch vor der weiteren Reduktion bis zum Amin bewahrt bleibt. Bei aromatischen Nitrilen nimmt der Ansatz im Laufe der Reaktion eine intensive Farbe an, deren Tönung je nach Nitrit wechselt. Sie verschwindet bei der Zersetzung mit angesäuertem Wasser und man erhält alsbald den freien Aldehyd. Unter anderen wurden reduziert:

Benzonitril	zu Benzaldehyd (92 %)
o-Tolunitril	zu o-Tolylaldehyd (88 %)
α-Naphthonitril	zu α-Naphthaldehyd (87 %)
β-Naphthonitril	zu β-Naphthaldehyd (76 %)
1-Cyan-4-methyl-	zu 4-Methyl-anthracen-aldehyd-1-anthracen (80 %)
9-Cyanphenanthren ...	zu 9-Phenanthrenaldehyd (78 %)
Terephthalodinitril ...	zu Terephthalodialdehyd (70 %)
3-Cyanpyridin.....	zu 3-Pyridinaldehyd (83 %)

Man arbeitet bei Raumtemperatur; meist ist die Reaktion nach 1–2 h beendet. Alle Aldehyde wurden als Dinitrophenylhydrazone identifiziert und bestimmt. Durch Extraktion mit einem organischen Lösungsmittel oder durch Wasserdampfdestillation können

¹⁾ H. C. Brown u. R. F. McFarlin, J. Amer. chem. Soc. 78, 251 [1956].

²⁾ H. C. Brown, H. I. Schlesinger, I. Sheft u. D. M. Ritter, ebenda 75, 192 [1953].

³⁾ H. C. Brown u. E. J. Mead, ebenda 75, 6263 [1953].

⁴⁾ O. Schmitz-Dumont, Naturwissenschaften 39, 20 [1952].

sie jedoch ohne weiteres aus dem Reaktionsgemisch isoliert und nötigenfalls über die Bisulfit-Verbindungen und durch Destillation gereinigt werden.

Wertvoll ist, daß die Darstellungsweise auch auf viele heterocyclische Nitrile übertragen werden kann, denn gerade hier versagt eine Reihe der klassischen Methoden. Behinder durch benachbarte Substituenten, die bei der Reduktion von Nitrilen mit Zinn-(II)-chlorid nach *Stephen*⁵ oft auftritt — beispielsweise dem o-Tolunitril —, konnte bisher nicht beobachtet werden.

Säureamide lassen sich in der gleichen Weise reduzieren (Benzamid), jedoch muß man mehr Reduktionsmittel anwenden, da ein Teil durch den aciden Wasserstoff der Amid-Gruppe zerstört wird.

Bei aliphatischen Nitrilen sind die Ausbeuten noch unbefriedigend. So gab Propionitril den zugehörigen Aldehyd mit 25 bis 30 % der Theorie.

Wir danken der *Degussa* für die Überlassung des Natriumhydroxids, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fond der Chemischen Industrie für die Bereitstellung von Apparaten.

Eingegangen am 23. Mai 1956 [Z 348]

Vitamin B₁₂-Faktor III

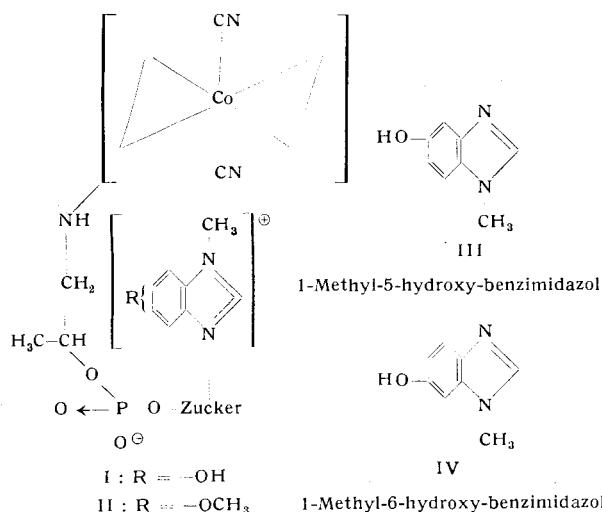
5. Mitteilung. Die Stellung des phenolischen Hydroxyls im Nucleotid-Anteil

Von Dr. W. FRIEDRICH und Prof. Dr. K. BERNHAUER
Aus dem Biochemischen Forschungslaboratorium der Aschaffenburger Zellstoffwerke A.G., Stockstadt a. M.

Faktor III unterscheidet sich vom Vitamin B₁₂ dadurch, daß er als Base statt des 5,6-Dimethylbenzimidazols 5-Hydroxybenzimidazol enthält²⁻³. Ob im Faktor III das phenolische Hydroxyl in 5- oder 6-Stellung zur Zuckerkomponente sich befindet, war bisher unbekannt.

Durch Methylierung von Faktor III mit Dimethylsulfat in wässriger Lösung in Gegenwart von Natriumhydrogencarbonat und CN⁻-Ionen erhielten wir zwei neue Nucleotid-haltige Faktoren, die sich bezüglich elektrophoretischem Verhalten und Farbe (violett in neutralem pH-Gebiet in Gegenwart von CN⁻-Ionen, orangegelb nach Ansäuerung, kathodisch wandernd im sauren Bereich) ähnlich dem Ätiocobalamin (Faktor B, Faktor I) verhalten.

Beim Abbau mit 70 %iger Perchlorsäure ergaben die neuen Faktoren je ein Nucleotid, von denen das eine ein pH-unabhängiges Absorptionsspektrum hat. Das andere Nucleotid ändert sein UV-Spektrum nur im pH-Gebiet zwischen 7 und 10 unter Verschiebung des einen Maximums von 291,5 m μ auf 322 m μ beim Übergang ins alkalische Gebiet. Dies kann nur auf die Dissoziation des phenolischen Hydroxyls zurückgeführt werden. Beide Nucleotide sind gemäß ihrem spektroskopischen Verhalten quartäre Ammonium-Ionen⁴). Beim Abbau mit 6n HCl bei 150 °C ergaben beide Nucleotide die gleiche kristallisierte Base.



⁵) E. Mosettig, Org. Reactions 8, 246 [1954].

²) W. Friedrich u. K. Bernhauer, diese Ztschr. 67, 619 [1955].

³) F. M. Robinson, I. M. Miller, J. F. McPherson u. K. Folkers, J. Amer. chem. Soc. 77, 5192 [1955].

⁴) W. Friedrich u. K. Bernhauer, Z. Naturforsch. 11b, 68 [1956].

⁴) Vgl. dazu G. H. Beaven, E. R. Holiday, E. A. Johnson, B. Ellis u. V. Petroff, J. Pharm. Pharmacol. 2, 944 [1950] sowie K. Hofmann, "Imidazole and its derivatives", Interscience Publ., New York, 1953, S. 253.

Diese Befunde zeigen, daß die aus Faktor III in Gegenwart von überschüssigen CN⁻-Ionen erhaltenen Ätiocobalamin-ähnlichen Faktoren die Strukturen I und II besitzen. Die daraus gewonnene Base muß somit eine der Strukturformeln III oder IV haben.

Zwecks Entscheidung zwischen den Formeln III und IV wurden diese Produkte synthetisch hergestellt. Die aus I und II gewonnene Base erwies sich als identisch mit IV (gleicher Fp und Misch-Fp, gleiches UV-Absorptionsspektrum) und ist eindeutig verschieden von III (s. Tabelle).

Substanz	Fp °C		Absorptionsmaxima (m μ)			Absorptionsminima (m μ)		
			in 0,1 n HCl	pH 8	pH 12	in 0,1 n HCl	pH 8	pH 12
III	263—265	288	251 291,5		316	265	232 269	273
IV	246—248	288		252 285	253—258 306	264	235 266	247 275
Base aus I u. II	246—248	288		252 285	253—258 306	264	235 266	247 245

Tabelle 1. Eigenschaften der Substanzen III und IV sowie der Base aus I und II

Aus der Identität der Base der Verbindungen I und II mit Substanz IV ergibt sich eindeutig, daß im Nucleotid des Faktors III das phenolische Hydroxyl in 5-Stellung zur Zuckerkomponente sich befindet.

Mit Hilfe des hier geschilderten einfachen Weges wird es möglich sein, die Stellung von Substituenten im Benzimidazol anderer „Cobalamine“ mit einem asymmetrischen Benzimidazol-Anteil aufzuklären.

Gulland und Macrae⁵) ermittelten die Struktur von 1-[Tetraaceto- β -glucosido]-5-methyl-imidazol durch Methylierung am N₃ mit Methyljodid, Umsetzen zum Hydrochlorid und Abspalten des Zuckers durch Hydrolyse mit konz. Salzsäure bei 150 °C, wobei 1,4-Dimethylimidazol erhalten wurde. Der von uns eingeschlagene Weg ist zwar mit diesem verwandt, dadurch aber, daß uns die Methylierung am N₃ des Imidazol-Anteils bereits im nativen Faktor III gelang, erübrigt sich die vorhergehende Isolierung des Nucleotids bzw. Nucleosids. Es sei vermerkt, daß die N₃-Methylierung an Cobalamin eine selektive Reaktion ist und z. B. ohne Überschuß an CN⁻-Ionen versagt.

Eingegangen am 30. April 1956 [Z 340]

Nachtrag:

K. Folkers und Mitarb. (Privatmitteilung)⁶) konnten zeigen, daß das Nucleosid von Faktor III 5-Hydroxy-1-(α -D-ribofuranosyl)-benzimidazol ist. Der Beweis für die Stellung des phenolischen Hydroxyls besteht in einer schrittweisen Behandlung des Nucleosides mit Diazomethan und Methyljodid. Die anschließende alkalische Hydrolyse gibt ein Monomethyl-o-phenylen-diamin, das durch Umwandlung in 1-Methyl-6-methoxy-benzimidazol identifiziert wurde. Eingegangen am 22. Mai 1956 [Z 340]

Zur Symptomatik der Toxikologie von HN₃ beim Menschen

Von Dr. med. G. RENTSCH, Halle/Saale

Bei eigenen Arbeiten mit Stickstoffwasserstoffsaure bestand Gelegenheit, das Vergiftungsbild beim Menschen kennen zu lernen. Da die spärliche, meist medizinisch-pharmakologische Literatur über HN₃ weit verstreut ist, sei an dieser Stelle auf die Symptomatik beim Menschen eingegangen. Die bei unseren Untersuchungen verwendeten Säuren waren 5—10 %ige Lösungen von HN₃ in Chloroform, hergestellt nach der Vorschrift J. v. Brauns¹). Schon Th. Curtius²), der Entdecker der Verbindung, hatte festgestellt, daß die ätherischen und alkoholischen Lösungen von HN₃ den eigentümlichen, unerträglichen Geruch, welcher dem Gas eigen ist, in weit höherem Maße besitzen, als die wässrige HN₃. Dasselbe scheint für die Lösung von HN₃ in Chloroform zuzutreffen. Ihm³) und nachfolgenden Autoren waren Kopfschmerzen, Schwindel und Entzündung der Nasenschleimhaut aufgefallen. Nach eigenen Beobachtungen genügen Spuren von HN₃ in der Luft, um

⁵) J. M. Gulland u. T. F. Macrae, J. chem. Soc. [London] 1933, 662.

⁶) C. H. Shunk, F. M. Robinson, J. E. McPherson, M. M. Gasser u. K. Folkers, J. Amer. chem. Soc., im Druck.

¹) J. v. Braun, Liebigs Ann. Chem. 490, 126 [1931].

²) Th. Curtius u. R. Radenhausen, J. prakt. Chemie II, 43, 207 [1891].

³) Th. Curtius, Ber. dtsch. chem. Ges. 23, 3026 [1890].