

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

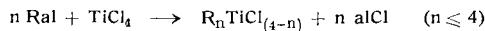
Von Prof. Dr. C. D. NENITZESCU,

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 von 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):



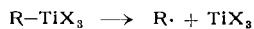
Sollte diese Hypothese zutreffen, dann wäre der eigentliche Promotor der Polymerisationsreaktion des Äthylenes die organische Titan-Verbindung, während dem Aluminiumalkyl nur die Funktion zukäme, die für die Bildung der organischen Titan-Verbindung nötigen Alkyl-Reste zu liefern. Das Aluminiumalkyl dürfte 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 versehenem 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.

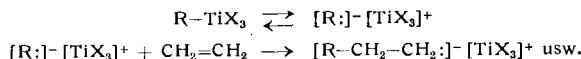
Es ist wohl noch nicht möglich, eine Entscheidung zwischen einem radikalischen und einem anionischen Mechanismus für diese Reaktion zu treffen. Im ersten Falle ist anzunehmen, daß durch die thermische Zersetzung der unbeständigen Titan-Verbindung freie Radikale und eine Verbindung des dreiwertigen Titans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