

Es handelt sich also um ein Derivat eines neuen heterocyclischen Systems, über das bisher noch nicht berichtet wurde. Die Ausbeute beträgt allerdings nur etwa 10% d.Th., da in der Haupt-sache Bis-benzilketazin und Desoxybenzoin entstehen. Diese beiden Verbindungen wurden auch von H. Staudinger und Kupper²⁾ erhalten, als sie Benzil-monohydrazone i.V. auf 200 °C erhitzten. Eine Verbindung mit der Bruttoformel C₂₈H₂₀N₄ wurde von ihnen jedoch nicht beschrieben.

Um die Ausbeute an 3,4,7,8-Tetraphenyl-1,2,5,6-tetraaza-cyclooctatetraen evtl. zu steigern, wurde Benzil-monohydrazon mit Alkohol im Einschlußrohr auf 170–180 °C erhitzt. Sie betrug aber auch unter diesen Bedingungen nur 12% d.Th. Als Nebenprodukte entstanden dabei fast ausschließlich Benzonitril und Benzoësäureäthylester. Beim Arbeiten unter Druck trat also überwiegend eine Cracking zwischen den Äthan-Kohlenstoffatomen des Benzil-monohydrazons unter gleichzeitiger Abspaltung von Ammoniak ein. (Ein Analogon zur Benzil-Spaltung).

Das 3,4,7,8-Tetraphenyl-1,2,5,6-tetraaza-cyclooctatetraen löst sich in konzentrierter Schwefelsäure dunkelkirschrot und fällt beim Verdünnen mit Wasser unverändert wieder aus. Die Verbindung schmilzt im Hochvakuum bei 278 °C, destilliert aber auch bei 360 °C noch nicht, sondern wandelt sich in eine braune Flüssigkeit um, die beim Erkalten zu rotbraunen Kristallaggregaten erstarrt (Fp wie bei der weißen Verbindung 278 °C). Wird sie aus Benzol umkristallisiert, so entstehen daraus wieder die weißen, verfilzten Nadelchen. Das Tetraphenyltetraaza-cyclooctatetraen zeichnet sich durch eine schöne, hellblaue Fluoreszenz aus.

Eingegangen am 30. Juli 1956 [Z 373]

Über die Normaldruck-Polymerisierung des Äthylen durch Zink- und Natriumalkyle

(Bemerkung zur gleichlautenden Zuschrift von
C. D. Nenitzescu, Ciresica Huch und A. Huch³⁾

Von Prof. Dr. Dr. e. h. K. ZIEGLER
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr

In dem Aufsatz „Das Mülheimer Normaldruck-Polyäthylen-Verfahren“, den ich vor noch nicht ganz Jahresfrist zusammen mit E. Holzkamp, H. Breil und H. Martin nach einem am 14. September 1955 in München gehaltenen Vortrag in dieser Zeitschrift publiziert habe⁴⁾, findet sich auf Seite 547, linke Spalte Abs. 4 der Satz: „Daß man insbesondere Titanetrachlorid auch mit ganz andersartigen Reduktionsmitteln ohne Verwendung von Aluminium- bzw. natürlich auch anderen Metall-alkylen*) in polymerisationsaktive Stoffe umwandeln kann, hat Herr Breil im Anschluß an seine ersten Versuche in seiner Diplom- und Dr.-Arbeit gezeigt“.

Weiter findet sich auf der gleichen Seite in der rechten Spalte in Abs. 2 bei der Diskussion einer britischen Patentschrift der Firma DuPont der Satz: „Kurios ist nun, daß diese Patentschrift auch alle die Schwermetalle, wie Ti, Cr, V nennt, deren Verbindungen in Kombination mit den gleichen Alkyl-Verbindungen der Alkalimetalle*), des Magnesiums oder Zinks*) ohne weiteres recht gute Katalysatoren gemäß unseren Ergebnissen*) liefern. Nur, die Metalle werden an der falschen Stelle als optimal empfohlen, nämlich bei der Aktivierung der Redoxsysteme!“ Der Sinn dieser Sätze war kaum zu verstehen.

Daraus ging klar hervor, daß auch Alkyl-Verbindungen anderer Metalle als Aluminium mit Titanetrachlorid (übrigens natürlich auch mit Verbindungen anderer Schwermetalle) Polymerisationskatalysatoren für Äthylen liefern. Die Verwendung der Zinkalkyle (und org. Magnesium-Verbindungen) ist in meinem belgischen Patent 534888, diejenige von Alkalialkylen in meinem belgischen Patent 543913 beschrieben.

Der Stand unserer Kenntnis bezüglich der Metallalkyle im Frühjahr 1954 ist in der Diplomarbeit Brei⁵⁾ in folgender allgemeiner Regel zusammengefaßt worden:

„Vermischt man organische Verbindungen der Metalle
Lithium, Natrium (Kalium, Rubidium, Cäsium?)
(Beryllium?) Magnesium (Calcium, Strontium, Barium?)
Zink, (Cadmium, Quecksilber?)
Aluminium (Gallium, Indium?)
mit Verbindungen der Metalle der 4., 5. und 6. Nebengruppe des Periodischen Systems, so bekommt man mehr oder weniger hochwirksame „metallorganische Misch-Katalysatoren“ für die Polymerisation des Äthylen.“

²⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 44, 2206 [1911].

³⁾ Diese Ztschr. 68, 438 [1956].

⁴⁾ Ebenda 67, 541 [1955].

⁵⁾ Im Juni 1954 bei der Universität Bonn eingereicht.

* Sperrungen nicht im Original.

Hierbei sind diejenigen Metalle in Klammern gesetzt und mit Fragezeichen versehen, mit deren organischen Verbindungen damals (Juni 1954) noch nicht unmittelbar experimentiert worden war.

Mein Institut muß zur Zeit mit der ausführlichen Bekanntgabe seiner Ergebnisse Zurückhaltung üben. Wer, angeregt durch unsere erste Veröffentlichung, beginnt, auf diesem Gebiet zu arbeiten, wird daher leicht auf ein schon vorweggenommenes Gebiet geraten. Den in der Überschrift genannten rumänischen Autoren ist es so ergangen.

Es sei abschließend bemerkt, daß wir selbstverständlich das Problem der Natur der Katalysatoren und des Bildungsmechanismus des Polyäthylen nicht unbearbeitet gelassen haben. Die aus TiCl₄ mit Metallalkylen der oben genannten Art mit einem beliebigen Überschuß des Metallalkyls im Grenzfall schließlich entstehenden schwarzen Stoffe enthalten Ti^{II}:Ti^{III} im Verhältnis 1:1. Das Gesamtproblem der neuen Katalysatoren erschöpft sich aber nicht in dieser Feststellung.

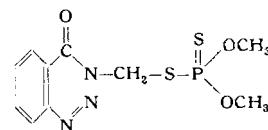
Eingegangen am 23. Juli 1956 [Z 370]

Kolorimetrische Bestimmung des Insektizides „Gusathion“ — „Bayer 17147“¹⁾

Von Dr. O. WOLLENBERG

Aus dem Untersuchungs-Laboratorium
der Farbenfabriken Bayer A.G., Werk Elberfeld

In einer früheren Mitteilung²⁾ wurde ein qualitativer Nachweis des Insektizides „Bayer 17147“ — „Gusathion“ — beschrieben, der darauf beruht, daß der Wirkstoff, der Dimethyl-dithiophosphorsäureester des N-Methyl-benzazimidids



unter bestimmten Bedingungen unter Aufspaltung des Benzimid-Ringes mit Phenyl- α -naphthylamin zu einem blauroten Azofarbstoff kuppelt. Daraus wurde eine quantitative kolorimetrische Bestimmungsmethode entwickelt.

Bei der früher angegebenen Arbeitsweise in stark essigsaurer Lösung werden leicht schwankende Extinktionswerte erhalten. In methanolischer Lösung werden besser reproduzierbare Werte gefunden und die verwendeten Reagentien sind haltbarer. Der Benzimid-Ring wird mit genau eingestellter 2-n-Überchlorsäure hydrolysiert. Gleichzeitig wird eine kleine Menge Quecksilberacetat zugesetzt. Wie wir fanden, wird durch den katalytischen Einfluß von Quecksilber-Salzen die Spaltung des Benzimid-Ringes und damit die Farbbildung stark beschleunigt. Es empfiehlt sich, die Reagenslösungen täglich frisch anzusetzen. Das verwendete Phenyl- α -naphthylamin soll farblos sein. Es wird zweckmäßig aus Petroläther umkristallisiert.

„Gusathion“-Bestimmung:

Reagentien: 1.) Quecksilberacetat-Lösung: 100 mg Quecksilber(II)-acetat werden in genau 5 cm³ Methanol gelöst. 2.) Phenyl- α -naphthylamin-Lösung: 250 mg N-Phenyl- α -naphthylamin werden mit Methanol im Meßkolben ad 50 cm³ gelöst.

Aufstellung der Standardgleichung: Aus der Grundlösung von 20 mg „Gusathion“ in 100 cm³ Eisessig werden durch Zusatz von Methanol Verdünnungen von 2–10 mg „Gusathion“ in 100 cm³ hergestellt. Je 5 cm³ einer „Gusathion“-Verdünnung wird mit 1 cm³ Phenyl- α -naphthylamin-Lösung, 3 cm³ Wasser, 0,5 cm³ 2-n-Überchlorsäure und 0,2 cm³ Quecksilber(II)-acetat-Lösung versetzt und 30 min im Wasserbad bei 50 °C digeriert. Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur wird die Extinktion in einem geeigneten Photometer bei 570 nm bestimmt. Aus den so erhaltenen Werten wird die Standardgleichung graphisch oder rechnerisch ermittelt. Zur Sicherheit ist die Aufstellung der Standardgleichung von Zeit zu Zeit zu wiederholen.

Herrn Dr. E. Heuser, Leverkusen, bin ich für die freundliche Nachprüfung des Bestimmungsverfahrens sehr verbunden. Meiner Mitarbeiterin, Fräulein E. Rüdiger, habe ich für die tatkräftige Durchführung der Versuche zu danken.

Eingegangen am 8. August 1956 [Z 377]

¹⁾ DBP. 927270 vom 27. 2. 1953, Farbenfabriken Bayer A.G.; Erf. W. Lorenz.

²⁾ O. Wollenberg u. G. Schrader, diese Ztschr. 68, 41 [1956].