

dessen, daß hier $b = 0,66$ ist, wie es die für Cellulosenitrat geltende Dichtefunktion $\bar{\rho}_{\text{Knäuel}} = \text{Konst.} \cdot M^{-1}$ erwarten läßt. Es ist bemerkenswert, daß selbst ein so relativ steifes Kettenmolekül, wie das des Cellulosenitrats, Knäuel bildet, die sich in Lösung wie geschlossene Gelpartikelchen verhalten.

$[\eta] \sim M^2$ wurde bereits bei Polyelektrolyten beobachtet und als Beweis für maximale Streckung des Fadenmoleküls angesehen (W. Kuhn). Das Diagramm zeigt, daß für diesen Fall $\sqrt{V_{\text{H}_2\text{O}}} \sim M^{1,0}$ und $[s] = \text{Konst.}$ ist. Hier würden Teilchen mit $\bar{\rho} \sim M^{-2}$ das gleiche Verhalten zeigen wie frei durchspülte Knäuel oder maximal gestreckte Ketten, so daß hier auch die Grenze einer sinnvollen Anwendung des Diagramms erreicht ist.

Zusammenfassung

Die optisch gemessene Länge eines Fadenmolekülknäuels $V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{opt}}$ ist meist erheblich größer als der Durchmesser der äquivalenten Kugel, berechnet aus $[\eta]$ oder $[s]$ ($V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{opt}}/d_{\text{äqu}} > 1$). Durch Messung der Sedimentationsgeschwindigkeit von zylindrischen Modellkörpern mit steigender Länge h wurde gezeigt, daß das Verhältnis $h/d_{\text{äqu(sed)}}$ den Wert 1 umso mehr überschreitet, je größer das Achsenverhältnis der Zylinder ist, und daß man dagegen bei durchspülten Knäueln $h/d_{\text{äqu(sed)}}$ -Werte erhält, die erheblich kleiner

als 1 sind. Daraus folgt, daß die Knäuel linearmakromolekularer Stoffe mit $V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{opt}}/d_{\text{äqu(s)}} > 1$ undurchspült sind (Gelknäuel). In Analogie zu den Verhältnissen bei zylindrischen oder ellipsoidförmigen Modellkörpern kann man die Größe des Quotienten $V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{opt}}/d_{\text{äqu(s)}}$ als relatives Maß für die Abweichung der Knäuel von der Kugelgestalt auffassen. Mit Hilfe der $h/d_{\text{äqu(sed)}}$ -q-Funktion ist es möglich, den Absolutwert des Knäuelachsenverhältnisses abzuschätzen. Man erhält für Polymethacrylsäure-methylester Werte zwischen 4:1 und 7:1.

Die Annahme undurchspülter Knäuel ist geeignet, auch die Änderung der Größen $[\eta]$, $[s]$, $V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{opt}}$ und $[D]$ mit dem Molekulargewicht zu erklären, wenn man $[\eta] = \text{Konst.} \cdot M^a$ als Folge einer Änderung der mittleren Knäuelichte gemäß $\bar{\rho}_{\text{Knäuel}} = \text{Konst.} \cdot M^{-a}$ auffaßt, entsprechend dem Einsteinschen Gesetz $[\eta] = \text{Konst.} \cdot \frac{1}{\rho}$. Es wird gezeigt, daß sich für Gelknäuel, deren Dichte mit M^{-a} abnimmt, folgende Funktionen aus den Kugelgesetzen ableiten lassen: $[\eta] = \text{Konst.} \cdot M^a$, $[s] = \text{Konst.} \cdot M^{\frac{2-a}{3}}$ und $V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{opt}} = \text{Konst.} \cdot M^{\frac{1+a}{3}}$. Am Beispiel von Polymethacrylsäure-methylester und Cellulosenitrat wird die Gültigkeit dieser für geschlossene Knäuel abgeleiteten Exponentenfunktionen erläutert.

Eingegangen am 15. November 1958 [A 923]

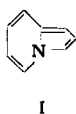
Zuschriften

Polymethin-Farbstoffe der Azulen-Reihe

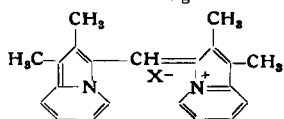
Von Prof. Dr. F. N. STEPANOW
und Dipl.-Ing. N. A. ALDANOWA

Forschungsinstitut für Zwischenprodukte und Farbstoffe, Moskau

K. Hafner¹⁾ berichtete über die Gewinnung von Polymethin-Farbstoffen der Azulen-Reihe. Im Laufe des Studiums der Indolizin-Reaktionen (I) und auch der Bildung von Polymethin-Farbstoffen des Typs II²⁾, sind wir zu dem Schluß gekommen, daß in der Struktur der Azulen- und Indolizin-Ringe eine weitgehende Analogie besteht³⁾.



I

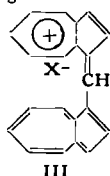


II $\lambda_{\text{max}} = 629 \text{ m}\mu$ (in Alkohol)

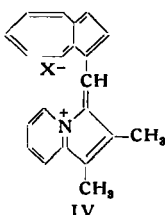
Es erschien deshalb interessant die gemeinsamen Eigenschaften der Verbindungen an der Gewinnung von Farbstoffen des Typs II aus Azulen, zu überprüfen. Das ist auch gelungen durch eine Kondensation von Azulen mit Orthoameisensäureester in saurem Medium. Über derart gewonnene Salze von Farbstoffbasen, welche keine Heteroatome besitzen (III), berichteten wir am 8. April 1958 in einer von der Wissenschaftsakademie der UdSSR in Moskau zusammenberufenen Tagung über „Die Probleme der aromatischen Beschaffenheit und neue carbocyclische aromatische Systeme“.

Derselbe Farbstoff (in Form eines Chlorids) wurde von uns später aus Azulen-1-aldehyd wie bereits beschrieben¹⁾, nur ohne POCl_3 , gewonnen.

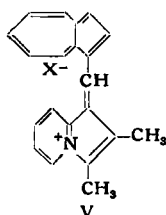
Analog haben wir gemischte Farbstoffe (IV und V) aus Azulen-1-aldehyd und Indolizin mit unsubstituierten Stellungen 1 und 3 gewonnen.



III $\lambda_{\text{max}} = 617 \text{ m}\mu$ (in Alkohol)



IV $\lambda_{\text{max}} = 580 \text{ m}\mu$ (in Alkohol)



V $\lambda_{\text{max}} = 568 \text{ m}\mu$ (in Alkohol)

Die Lage der Doppelbindungen im Farbstoff III, welcher von Hafner als Formel II angeführt ist und eine chromophore Polymethin-Kette aus nur 3 Kohlenstoffatomen besitzt, kann die verhältnismäßig tiefe Färbung dieser Verbindung nicht erklären.

In Verbindungen solcher Art, darunter auch in Immoniumsalzen (I), ist eine Doppelbindung zwischen dem 1. und 9. Kohlenstoffatom überhaupt kaum möglich.

Wir hoffen, daß unsere Versuche auf dem Gebiet der Gewinnung von Polymethin-Farbstoffen der Azulen-Reihe, welche einzig das Ziel der Klärung von Strukturanalogien und der damit verbundenen Farbtheorie bezwecken, nicht als Eindringen in ein reserviertes Forschungsgebiet⁴⁾ angesehen werden.

Eingegangen am 21. Oktober 1958 [Z 716]

¹⁾ Diese Ztschr. 70, 413 [1958]. — ²⁾ F. N. Stepanow u. L. I. Lukaschinskina, J. allgem. Chem. (russ.), im Druck. — ³⁾ Indirekte Andeutungen über eine solche Analogie sind in dem Artikel von W. Baker: „The development of the concept of aromaticity“ im Sammelwerk „Perspectives in organic chemistry“, von A. Todd, Interscience Publishers, Inc., New York, London, 1956, gemacht; vgl. die Formeln (LVI) und (LXXI). — ⁴⁾ K. Ziegler u. K. Hafner, diese Ztschr. 67, 301 [1955].

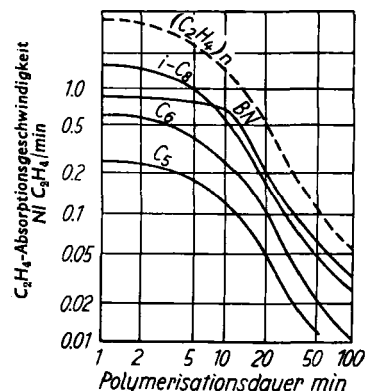
Über die Polymerisation des Äthylens mit oxydischen Katalysatoren in Abwesenheit von Lösungsmitteln

Von Doz. Dipl.-Ing. R. MIHAIL, Dr. I. CHICOS
und Dipl.-Ing. P. CORLĂTEANU

Forschungsinstitut für Chemie, Bukarest

Wir haben uns u. a. mit dem Einfluß des Lösungsmittels auf die Polymerisation von Äthylen mit oxydischen Katalysatoren befaßt¹⁾. Die Ergebnisse zeigen die Abb. 1 und 2. Danach steigt die Polymerisationsgeschwindigkeit überraschenderweise mit dem Molekulargewicht des Lösungsmittels und ferner mit dem Partialdruck des Äthylens.

Abb. 1
Absorptionsgeschwindigkeit
von C_2H_4
in Abhängigkeit
vom Molekulargewicht
des paraffinischen
Lösungsmittels
NB: Normalbenzol
($K_p = 70-80^\circ\text{C}$)
als Lösungsmittel



[Z 712.1]

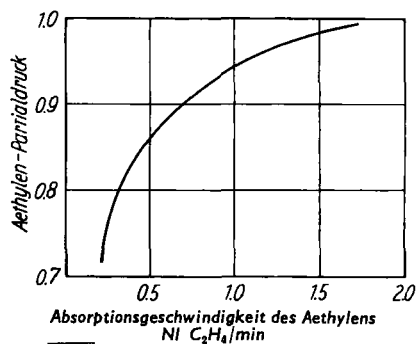


Abb. 2
Beziehung zwischen
Reaktionsgeschwindigkeit
und Partialdruck
von C_2H_4
in der Gasphase
über der flüssigen
Reaktionsmasse

Die Verwendung höhermolekularer Lösungsmittel sollte also die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhen (einmal wegen der gefundenen Gesetzmäßigkeit (Abb. 1), zum anderen wegen ihres geringen Dampfdruckes, der einen entsprechend hohen Partialdruck des Äthylens zuläßt). Der Idealfall eines solchen „höhermolekularen“ Lösungsmittels ist offensichtlich flüssiges (geschmolzenes) Polyäthylen²⁾. Die Polymerisation von Äthylen in flüssigem Polyäthylen ist eine Art Blockpolymerisation und entbindet damit gleichzeitig von der bei anderen schweren Lösungsmitteln schwierigen Trennung des Polymeren vom Solvens.

Wir polymerisierten Äthylen bei über 120 °C und Äthylen-Drucken von 30–100 atm in vorgegebenem Lupolen H. Versuchsergebnisse: In einen durch Schwenken gerührten Autoklaven (300 cm³) werden 100 g Hochdruckpolyäthylen (Lupolen H) vom Molekulargewicht 22000 und 5 g Katalysator (CrO_3 auf Silica-Alumina-Träger³⁾ mit $LiAlH_4$ aktiviert) eingefüllt. Nach Erwärmen auf 140 °C, beginnt man das vorgereinigte Äthylen bei 40 atm einzuführen. 2 h nach Beginn der Reaktion beendet man die Äthylen-Zufuhr. Nach dem Erkalten findet man beim Öffnen einen halbzylindrischen Block von etwa 125 g, welcher an seinem unteren Teil eine von ungenügendem Durchmischen herührende Katalysatoranhäufung zeigt (Abb. 3). Der Block wurde längs der Symmetrieachse aufgeschnitten; man kann drei Zonen unterscheiden:

- I. Zone des Katalysators, im unteren Teil angehäuft,
- II. Zone des „Lösungsmittels“, Hochdruck-polyäthylen,
- III. Zone der Polyäthylen-Lösung, durch Polymerisation in Hochdruck-polyäthylen gebildet.

Jeder Zone wurden Proben entnommen und deren Molekulargewicht viscosimetrisch bestimmt; die Ergebnisse zeigt Abb. 3.

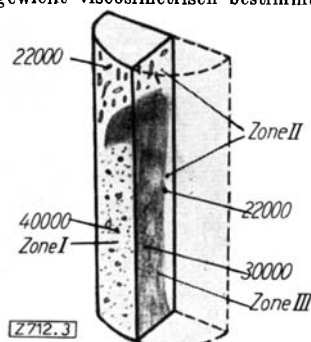


Abb. 3. Querschnitt durch
Polymerisationsblock

Bei der bereits bekannten Polymerisation in der Gasphase⁴⁾ ist die Bedingung des optimal möglichen Äthylen-Drucks ebenfalls verwirklicht, so wie überhaupt diese Polymerisationsart der unsrigen fast völlig entspricht. Nachdem sich etwas Polyäthylen gebildet hat, verläuft auch dort die Polymerisation in dem gebildeten Polymeren als Lösungsmittel.

Der beschriebene Polymerisationstyp bietet technologische Vorteile.

Eingegangen am 10. November 1958 [Z 712]

¹⁾ R. Mihail, I. Chicos, P. Corlăteanu u. Al. G. Ionescu, Rev. Chimie [Bukarest], Nr. 7–8 [1958]. — ²⁾ Zum Patent angemeldet. — ³⁾ Belg. Pat. 536617 [1955]. — ⁴⁾ N. Field u. M. Feller, Ind. Engng. Chem. 49, 1883 [1957].

Synthese von C-Curarin-III (C-Fluorocurarin) aus Strychnin

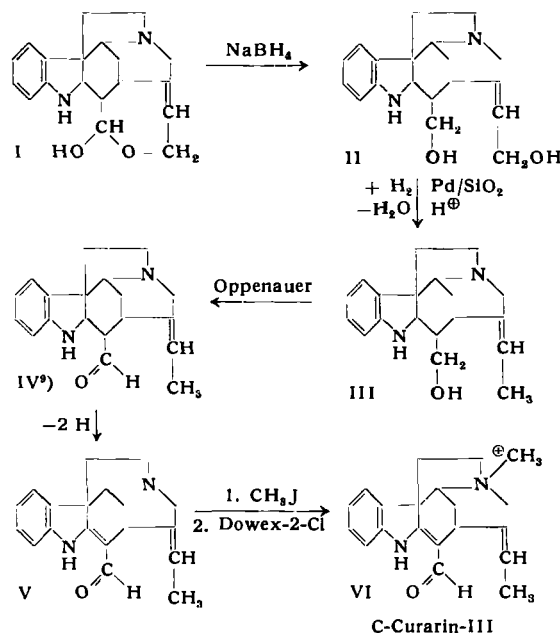
Über die Alkaloide aus Calebassen-Curare XVI¹⁾

Von Dr. H. FRITZ, Dipl.-Chem. E. BESCH
und Prof. Dr. TH. WIELAND

Institut für organische Chemie der Universität Frankfurt/M.

Das aus Calebassen-Curare isolierte C-Curarin-III²⁾ läßt sich auch durch chemische Umwandlungen aus den Hauptalkaloiden C-Toxiferin-II (Calebassin)³⁾ und C-Curarin-I⁴⁾ erhalten, die ihrerseits wieder mit C-Dihydrotoxiferin⁵⁾ und C-Alkaloid-D⁷⁾ in Verbindung stehen. Für dieses zentrale Alkaloid ließ sich die Struktur VI wahrscheinlich machen^{6, 1)}. Es gelang uns, die Richtigkeit der Formel zu beweisen.

Der aus Strychnin erhaltliche Wieland-Gumlich-Aldehyd I⁷⁾ wurde durch Reduktion mit $NaBH_4$ ⁸⁾ in II verwandelt und dies durch katalytische Hydrierung in III überführt. III konnte nach



Oppenauer (Woodward-Variante) zu IV (Nor-hemi-dihydrotoxiferin) oxidiert werden, das bei der Autoxydation z. Tl. Nor-Curarin-III (V) bildete. Nach Methylierung mit CH_3J , Ionenaustausch und präparativer Papierchromatographie, ließ sich kristallisiertes C-Curarin-III-chlorid isolieren. Das synthetische Alkaloid stimmt mit dem Naturstoff in folgenden Punkten exakt überein: UV-Spektren in neutraler und alkalischer Lösung, R_F -Werte in verschiedenen Laufmitteln, IR-Spektrum (KBr-Preßling) und optische Drehung in Wasser.

Eingegangen am 16. Dezember 1958 [Z 721]

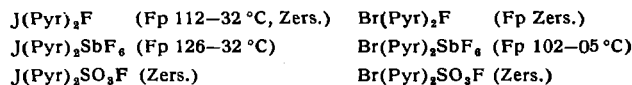
¹⁾ XV. Mittell. H. Fritz, E. Besch u. Th. Wieland, Liebig's Ann. Chem. 617, 166 [1958]. — ²⁾ H. Wieland, H. J. Pistor u. K. Bähr, ebenda 547, 140 [1941]. — ³⁾ H. Volz u. Th. Wieland, ebenda 604, 1 [1957]. — ⁴⁾ H. Fritz u. Th. Wieland, ebenda 611, 277 [1958]; A. Zürcher, O. Ceder u. V. Boekelheide, J. Amer. chem. Soc. 80, 1500 [1958]. — ⁵⁾ K. Bernauer, H. Schmid u. P. Karrer, Helv. chim. Acta 40, 1999 [1957]. — ⁶⁾ W. von Philipsborn, H. Meyer, H. Schmid u. P. Karrer, ebenda 41, 1257 [1958]. — ⁷⁾ H. Wieland u. W. Gumlich, Liebig's Ann. Chem. 494, 191 [1932]; H. Wieland u. K. Kazirow, ebenda 506, 60 [1933]. — ⁸⁾ F. A. L. Anet u. R. Robinson, J. chem. Soc. [London] 1955, 2253. — ⁹⁾ K. Bernauer, H. Schmid u. P. Karrer, Helv. chim. Acta 41, 1408 [1958].

Zur Darstellung von Salzen mit positiv einwertigen Halogen-Kationen

Von Prof. Dr. HANS SCHMIDT
und Dipl.-Chem. H. MEINERT

I. Chemisches Institut der Humboldt-Universität, Berlin

Bei Untersuchungen über das Verhalten anorganischer Fluor-Verbindungen in nichtwässrigen Lösungsmitteln stellten wir neue Salze der mit Pyridin stabilisierten positiv einwertigen Halogenkationen dar, die der von Carlsohn¹⁾ und Uschakow²⁾ erstmals beschriebenen Gruppe von Verbindungen mit Jod⁺- bzw. Brom⁺-Kationen angehören³⁾:



Die Darstellung von $J(Py)_2SbF_6$ bzw. $Br(Py)_2SbF_6$ gelang durch Umsatz von im wasserfreien Acetonitril gelösten $Ag(Py)_2SbF_6$ mit Jod bzw. Brom bei 0 °C, die von $J(Py)_2F$ bzw. $Br(Py)_2F$ und der entspr. Fluorsulfonate durch Einwirkung von Jod bzw. Brom auf in Acetonitril gelöstes AgF bzw. $AgSO_3F$ in Gegenwart der entspr. Mengen Pyridin bei 0 °C.

Der erste Schritt der Reaktion ist die Anlagerung von Pyridin an die polarisierte Form des Halogenmoleküls. Danach folgt eine doppelte Umsetzung zwischen dem gebildeten Halogen⁺-Pyridin-Halogenid und dem eingesetzten Silbersalz, wobei schwerlösliches Silberhalogenid ausfällt. Die Reaktion ist beendet, wenn das Halogen in geringem Überschuß vorliegt. Unter Feuchtigkeitsaus-