

Abb. 2
Beziehung zwischen
Reaktionsgeschwin-
digkeit
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.

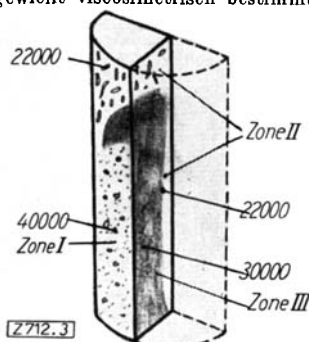


Abb. 3. Querschnitt durch
Polymerisationsblock

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

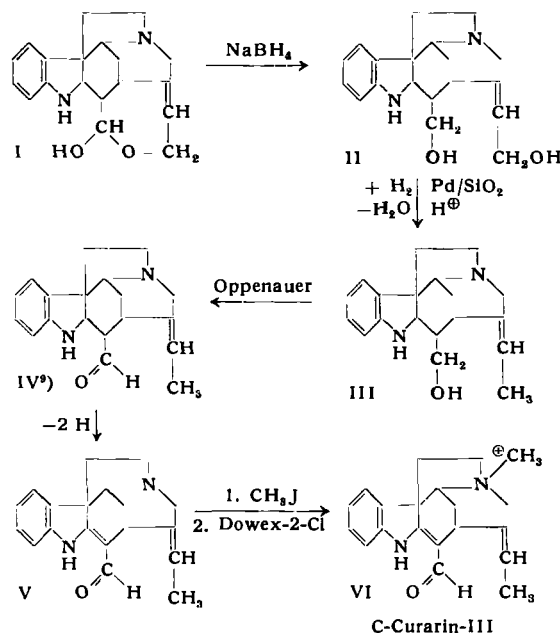
Über die Alkaloide aus Calebassen-Curare XVI¹⁾

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) oxydiert 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]

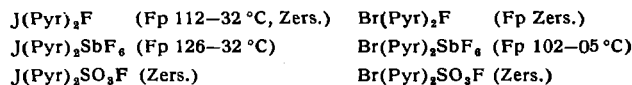
¹⁾ XV. Mittell. H. Fritz, E. Besch u. Th. Wieland, Liebig's Ann. Chem. 617, 166 [1958]. — ²⁾ H. Wieland, H. J. Pistor u. K. Bähr, ebenda 547, 140 [1941]. — ³⁾ H. Volz u. Th. Wieland, ebenda 604, 1 [1957]. — ⁴⁾ H. Fritz u. Th. Wieland, ebenda 611, 277 [1958]; A. Zürcher, O. Ceder u. V. Boekelheide, J. 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-

chluß wird vom Silberhalogenid getrennt und zur klaren Lösung Äther im Überschuß gegeben. Dabei fällt das Salz des positiven Halogen-Kations in Form farbloser Kristalle aus, die durch Filtration von der Lösung getrennt und nach Waschen mit Äther über konz. H_2SO_4 getrocknet werden. Diese dargestellten Verbindungen sind im Acetonitril gute Elektrolyte. Von den genannten Salzen sind die Jod^+ -Salze stabiler als die Brom^+ -Salze. Die beiden Hexafluoroantimonate sind sowohl thermisch als auch gegen Luftfeuchtigkeit am beständigsten, während sich die Fluorsulfonate meist schon beim Umkristallisieren zersetzen.

Es lassen sich nach einem etwas modifizierten Verfahren auch Salze mit positiv einwertigen Chlor- sowie Pseudohalogen-Kationen (z. B. CN^+) darstellen, wobei an Stelle der bisher verwendeten Amine auch Triphenylphosphin, Triphenylamin, AsF_3 usw. als Liganden fungieren können.

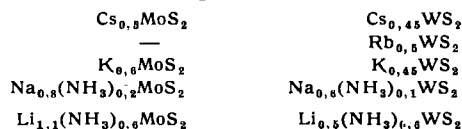
Eingegangen am 17. November 1958 [Z 722]

¹⁾ H. Carlsohn, Habilitationsschrift, Verlag S. Hirzel, Leipzig 1932. — ²⁾ M. I. Uschakow u. W. O. Tschistow, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 824 [1935]. — ³⁾ Vgl. auch J. chem. Physics 21, 1407 [1953]; Z. Elektrochem. 57, 73 [1953] u. Acta Crystallogr. 7, 665 [1954].

Einlagerungsverbindungen von Alkali- und Erdalkalimetallen in Molybdän- und Wolframsulfid

Von Prof. Dr.-Ing. W. RÜDORFF und Dipl.-Chem. H. H. SICK
Chemisches Institut der Universität Tübingen

Molybdän- und Wolframsulfid reagieren im festen Zustand leicht mit den in flüssigem Ammoniak gelösten Alkalimetallen. Aus Lösungen, die das Alkalimetall im Überschuß enthalten, konnten nach Filtration, Auswaschen mit flüssigem Ammoniak und Entfernen des anhaftenden NH_3 im Vakuum bei Zimmertemperatur schwarze einheitliche Alkali-Molybdänsulfid- bzw. -Wolframsulfid-Verbindungen isoliert werden:



Der Gehalt an Alkalimetall liegt bei den MoS_2 -Präparaten stets etwas höher als bei den WS_2 -Verbindungen. Während die K-, Rb- und Cs-Verbindungen NH_3 -frei sind, enthalten die Na- und die Li-Verbindungen noch Ammoniak, das auch im Vakuum nicht abgegeben wird.

Wie mit den Alkalimetallen reagieren die beiden Sulfide auch mit in flüssigem Ammoniak gelösten Erdalkalimetallen zu NH_3 -haltigen Erdalkali-metallsulfiden, z. B. $\text{Ca}_{0,2}(\text{NH}_3)_{0,6}\text{WS}_2$.

Alle Verbindungen sind äußerst feuchtigkeits- und luftempfindlich. Die K-, Rb- und Cs-Verbindungen verglimmen an der Luft. Mit Wasser wird in lebhafter Reaktion Wasserstoff, der nur geringe Mengen von H_2S enthält, entwickelt und das Metallsulfid, MeS_2 , zurückgebildet. Beim Erhitzen im Vakuum wird das aufgenommene Alkalimetall nicht mehr abgegeben. Schon bei 100°C macht sich eine Zersetzung der Präparate bemerkbar, die schließlich zu MeS_2 und einer neuen Verbindung führt (vermutlich Alkalithiometat (III), KMeS_2). Die genannten Verbindungen sind Einlagerungsverbindungen, in denen zwischen die MeS_2 -Schichtpakete, wie sie in den Gittern der reinen Sulfide vorliegen, Schichten von Alkali- bzw. Erdalkalimetallatomen eingelagert sind. Der Mo-Mo- bzw. W-W-Abstand der Schichten nimmt nur geringfügig zu (von 3,15 Å bis auf maximal 3,25 Å), dagegen vergrößert sich der Abstand zwischen den MeS_2 -Schichtpaketen beträchtlich. So betragen die Identitätsperioden in Richtung der c-Achse (senkrecht zu den Schichten) für die Kalium-, Rubidium- bzw. Cäsium-Wolframsulfid-Verbindungen 16,38 bzw. 17,19 bzw. 17,88 Å, gegenüber 12,35 Å im reinen WS_2 . Die Vergrößerung der Identitätsperiode um rund 2 Å für je eine eingelagerte Kalium-Schicht entspricht recht genau der Zunahme des Schichtebenenabstandes im Graphit-Gitter bei Einlagerung von Kalium (von 3,35 Å auf 5,45 Å). Wie bei den Alkali- und Alkaliammin-Graphit-Verbindungen^{1, 2)} dürfte auch bei diesen Einlagerungsverbindungen eine polare Form $\text{K}^+(\text{MeS}_2)^-$ an der Bindung beteiligt sein.

Auch andere in Schichtengittern kristallisierende Disulfide und Diselenide wie TaS_2 , ReS_2 , SnS_2 , WSe_2 geben entspr. Verbindungen. Dagegen reagieren nicht die im NiAs-Typ kristallisierenden Sulfide wie z. B. Cr_2S_3 .

Eingegangen am 17. Dezember 1958 [Z 724]

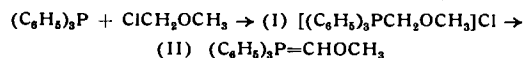
¹⁾ W. Rüdorff u. E. Schulze, Z. anorg. allg. Chem. 277, 156 [1954]. — ²⁾ W. Rüdorff, E. Schulze u. O. Rubisch, ebenda 282, 232 [1955].

Eine neue Aldehyd-Synthese

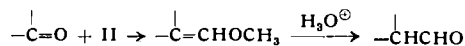
Von Prof. Dr. G. WITTIG und Dr. E. KNAUSS

Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Unter diesem Titel beschrieb soeben S. G. Levine¹⁾ die Reaktion:



Er hat II mit Carbonyl-Verbindungen gemäß:



zu Vinyläthern kondensiert und sauer zu ihren Aldehyden hydrolysiert.

In Fortsetzung unserer Phosphin-methylen-Untersuchungen²⁾ haben wir im Oktober 1958 ebenfalls I synthetisiert — mit dem gleichen Ziele, daraus durch Umsetzung mit Aldehyden und Ketonen und durch säurekatalysierte Hydrolyse Aldehyde zu gewinnen. Benzophenon lieferte dabei in 83% Ausbeute die neue Verbindung $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{CHOCH}_3$ vom Kp 104–105°C (<10⁻² Torr); Fp 37°C. Sie ließ sich nur nach längerem Kochen mit Säure in den erwarteten Diphenyl-acetaldehyd überführen.

Dagegen konnte das aus Benzaldehyd nach demselben Verfahren zugängliche Methoxy-styrol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{OCH}_3$, leicht zum Phenyl-acetaldehyd umgewandelt werden. Da aber die Ausbeute an Methoxy-styrol — stets beim Molverhältnis 1:1 der Partner — sowohl bei Einwirkung von ätherischem Phenyllithium wie von alkoholischem Natrium-äthylat auf I die Ausbeute von 40% nicht überschritt, sehen wir uns genötigt, die neue Reaktion auf breiter Basis zu studieren.

Eingegangen am 9. Januar 1959 [Z 725]

¹⁾ J. Amer. chem. Soc. 80, 6150 [1958]. — ²⁾ I. Mittell. G. Wittig u. U. Schöllkopf, Chem. Ber. 87, 1318 [1954]; II. Mittell. G. Wittig u. W. Haag, ebenda 88, 1654 [1955]; III. Mittell. G. Wittig, H. Eggers u. P. Duffner, Liebigs Ann. Chem. 1959, im Erscheinen.

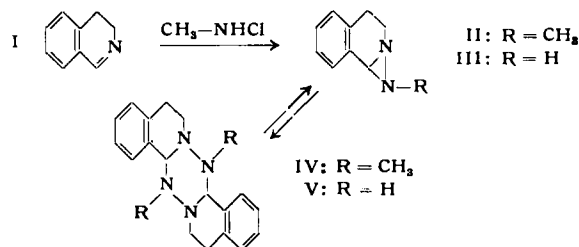
Neue Synthesen des C—N—N-Dreiringes

Von Dr. ERNST SCHMITZ

Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften Berlin-Adlershof

Der C—N—N-Dreiring (Diaziridin) konnte bisher nur aus Azodicarbonyl-Verbindungen und aliphatischen Diazo-Verbindungen¹⁾ erhalten werden. Folgende Reaktionen führen ebenfalls zum Diaziridin-Ring:

1. 3,4-Dihydro-isochinolin (I) reagiert in wäßrig-methanolischer Lösung mit N-Chlor-methylamin unter HCl-Abspaltung zu II (Kp₁₀ 111,5–113°C, Ausb. 50% d.Th.). Entsprechend entsteht aus 7-Methyl-3,4-dihydro-isochinolin ein kristallisiertes Diaziridin vom Fp 68,5–70°C. Der Dreiring wird von verd. Säuren schon in der Kälte momentan gespalten, beim Neutralisieren fällt als Dimerisierungsprodukt von II das Tetrazin IV aus (Fp 226°C). Die Struktur von IV ist durch Synthese aus 2-[β-Chloräthyl]-benzaldehyd und Methylhydrazin gesichert.



2. Das Diisochinolino-tetrazin-Derivat V²⁾ geht beim Fp (ca. 250°C) unter Halbierung des mittelständigen Sechsrings in das Diaziridin III über (Fp 72°C, Ausb. 10–30% d.Th.). Die Konstitution von III folgt unter anderem aus der quantitativ möglichen Rückverwandlung in V und dem IR-Spektrum, das keine C=N-Bande zeigt.

Eingegangen am 19. Dezember 1958 [Z 723]

¹⁾ Ernst Müller, Ber. dtsch. chem. Ges. 47, 3001 [1914]. — ²⁾ E. Schmitz, Chem. Ber. 91, 1495 [1958].