

Abb. 2
Beziehung zwischen
Reaktionsgeschwin-
digkeit
und Partialdruck
von C_2H_4
in der Gasphase
über der flüssigen
Reaktionsmasse

[Z 712.2]

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 Äthylen 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 geführten 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.

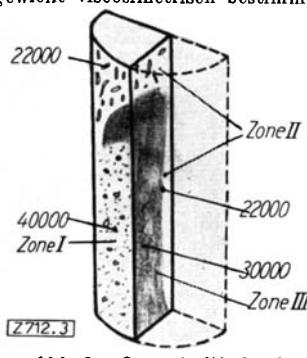


Abb. 3. Querschnitt durch
Polymerisationsblock

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

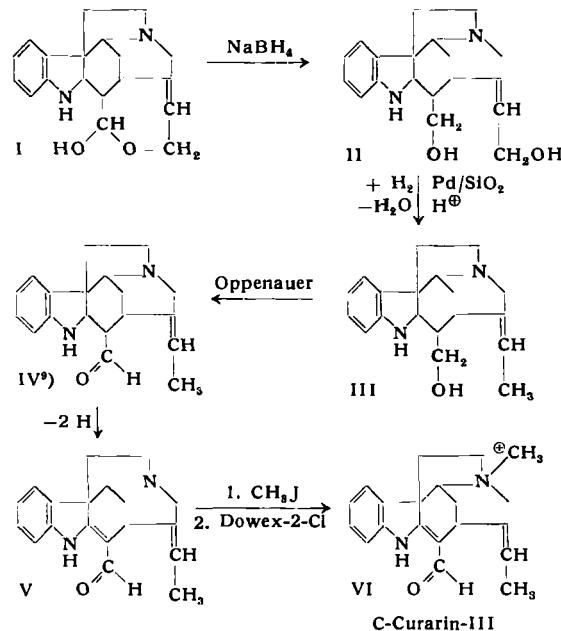
Über die Alkaloide aus Calebassen-Curare XVI¹⁾

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 erhältliche 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-C-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]

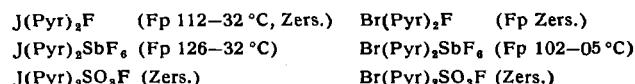
¹⁾ XV. Mittell. H. Fritz, E. Besch u. Th. Wieland, Liebigs Ann. Chem. 617, 166 [1958]. — ²⁾ H. Wieland, H. J. Pistor u. K. Bähr, ebenda 547, 140 [1941]. — ³⁾ H. Volz u. Th. Wieland, ebenda 604, 1 [1957]. — ⁴⁾ H. Fritz u. Th. Wieland, ebenda 611, 277 [1958]; A. Zürcher, O. Ceder u. V. Boekelheide, J. 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, Liebigs Ann. Chem. 494, 191 [1932]; H. Wieland u. K. Kaziro, 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 Halogen-Kationen dar, die der von Carlsohn¹⁾ und Uschakov²⁾ erstmals beschriebenen Gruppe von Verbindungen mit Jod⁺- bzw. Brom⁺-Kationen angehören³⁾:



Die Darstellung von $J(Pyr)_2SbF_6$ bzw. $Br(Pyr)_2SbF_6$ gelang durch Umsatz von im wasserfreien Acetonitril gelösten $Ag(Pyr)_2SbF_6$ mit Jod bzw. Brom bei 0 °C, die von $J(Pyr)_2F$ bzw. $Br(Pyr)_2F$ 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-