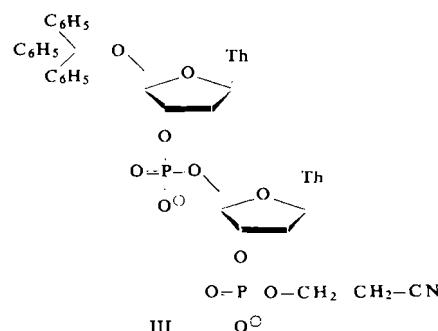


frei, Alkali entfernt die β -Cyanäthylgruppe, so daß eine erneute Kondensation am Phosphat-Ende möglich wird.



Eingegangen am 19. Dezember 1961 [Z 187]

[1] F. Cramer u. G. Weimann, Chem. and Ind. 1960, 46; Chem. Ber. 94, 996 (1961).

[2] Vgl. A. F. Turner u. H. G. Khorana, J. Amer. chem. Soc. 81, 4651 (1959).

[3] F. Cramer u. R. Wittmann, Angew. Chem. 72, 628 (1960).

[4] G. M. Tener, J. Amer. chem. Soc. 83, 159 (1961).

[5] Die Möglichkeit der Darstellung von (III) mit Carbodiimid wurde angedeutet von H. G. Khorana: Some Recent Developments in the Chemistry of Phosphate Esters of Biological Interest. J. Wiley and Sons, New York 1961, S. 112–113.

Kunststoffe aus Polyacrylnitril und anorganischen Nitraten

Von Prof. Dr. A. Henglein und Dr. W. Schnabel

Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung, Berlin-Wannsee
und Mellon Institute, Pittsburgh 13, Pa., USA

Acrylnitril vermag bei 20 °C bis zu 2 Gew.-Teile Silbernitrat zu lösen. Andere anorganische Nitrate, wie Kupfer- oder Cer(III)-nitrat, lösen sich wenig in Acrylnitril; sie werden aber in Gegenwart von Silbernitrat in großer Menge aufgenommen. In solchen konzentrierten Lösungen anorganischer Nitrate polymerisiert Acrylnitril spontan, wobei in Abwesenheit von Sauerstoff und bei unzureichender Kühlung heftige Explosion eintreten kann. Licht, ionisierende Strahlung und Wärme beschleunigen die Polymerisation. Das Polyacrylnitril ist vernetzt. Nach Verbrauch des Monomeren ist die Masse hart und durchsichtig, das polymerisierte Acrylnitril ist in das anorganische Nitrat eingebaut. Bei der AgNO₃-katalysierten Polymerisation läßt sich ein Teil des Acrylnitrils durch andere polymerisierbare Vinylverbindungen ersetzen. Silbernitrat kann aber nicht gegen andere Silbersalze (Nitrit, Sulfat, Acetat) ausgewechselt werden. Die gebildeten Stoffe besitzen elektrische Leitfähigkeit und hohe Dichte. Die mit Silbernitrat hergestellten Produkte dunkeln in einigen Wochen durch die Abscheidung von Silber. In Gegenwart von Kupfernitrat entstehen tief grüne, durchsichtige Produkte. Unter dem Einfluß von Wasser tritt allmählich Verwitterung durch Herauslösen des anorganischen Bestandteils ein.

Die Fähigkeit des Silbernitrats und anderer Nitrate, die Polymerisation des Acrylnitrils zu beschleunigen und es zu vernetzen sowie das gebildete Polymere zu einer klaren, festen Lösung aufzunehmen, deutet auf eine beträchtliche Wechsel-

wirkung zwischen dem anorganischen „Lösungsmittel“ und dem monomeren bzw. polymeren Acrylnitril bzw. den wachsenden Polymerisationsketten hin. Bamford et al. haben die Beschleunigung der Polymerisation des Acrylnitrils in Dimethylformamid durch Lithiumchlorid auf eine Komplexbildung mit den wachsenden Polymerketten zurückgeführt [1]. Die Kinetik der Polymerisation durch Silbernitrat läßt sich untersuchen, wenn γ -Strahlung zur Auslösung verwendet und die AgNO₃-Konzentration klein gehalten wird. Es zeigte sich, daß Silbernitrat je nach Konzentration beschleunigend oder verzögernd wirken kann. In verdünnten Lösungen sinkt die Polymerisationsgeschwindigkeit mit steigender AgNO₃-Konzentration. Erst oberhalb 10⁻² Mol/l wird der beschleunigende Effekt merkbar.

Eingegangen am 18. Dezember 1961 [Z 185]

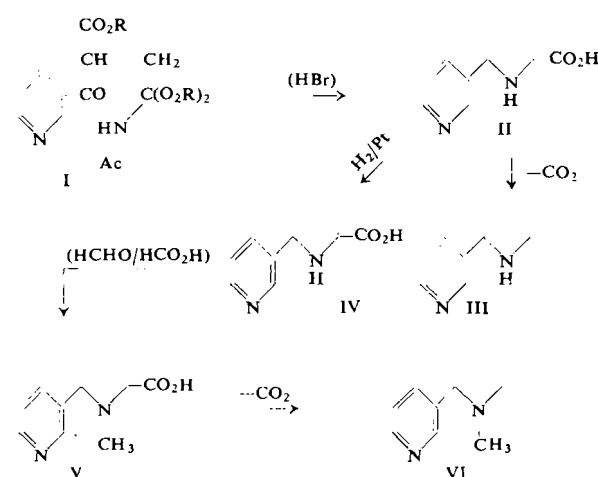
[1] C. H. Bamford, A. D. Jenkins u. R. Johnston, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A, 241, 364 (1957).

Synthese von Nicotin, Myosmin und Pyridyl-prolin [*]

Von Prof. Dr. H. Hellmann und Dr. Dieter Dieterich

Chemisches Institut der Universität Tübingen

Bei der Hydrolyse des aus Nicotinoylessigester, Paraformaldehyd und Acetaminomalonester durch unsymmetrische Dreikohlenstoff-Kondensation erhaltenen Produktes (I) entsteht 2-(β -Pyridyl)- Δ^2 -pyrrolin-5-carbonsäure (II), die durch Decarboxylieren in das Tabakrauch-Alkaloid Myosmin (III) und durch Hydrieren in 5-(β -Pyridyl)-prolin (IV) übergeführt



wird. IV läßt sich mit Formaldehyd/Ameisensäure zu 5-(β -Pyridyl)-hygrinsäure (V) methylieren, welche beim Erhitzen CO₂ abspaltet unter Bildung von Nicotin (VI). Gesamtausbeute: 20 %, bezogen auf Nicotinoylessigester. 5-(γ -Pyridyl)-prolin läßt sich analog mit 60 % Gesamtausbeute gewinnen.

Eingegangen am 14. Dezember 1961 [Z 184]

[*] XIII. Mitteilung über Unsymmetrische Dreikohlenstoff-Kondensationen; XII. Mitteilung: H. Hellmann u. M. Schröder, Liebigs Ann. Chem., im Druck.