

Kinetische Untersuchungen zur Cyclotrimerisierung von Butadien mit Ziegler-Katalysatoren

Von W. Ring [*]

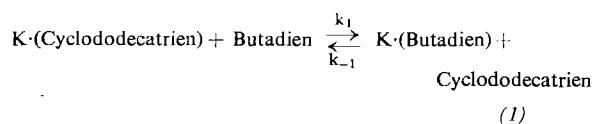
Die erstmals von G. Wilke^[1] beschriebene cyclisierende Trimerisierung von 1,3-Butadien zu 1,5,9-Cyclododecatrien verläuft bei geeigneter Katalyse mit hoher Ausbeute und sterischer Selektivität. Titanhaltige Katalysatorsysteme beispielsweise erlauben die Herstellung von *cis,trans,trans*-Cyclododecatrien in über 90-proz. Ausbeute bei praktisch vollständigem Butadien-Umsatz.

Der Reaktionsmechanismus der Cyclotrimerisierung von Butadien am Titan konnte bislang durch präparative Untersuchungen noch nicht so vollständig wie am Nickel (Wilke et al.) aufgeklärt werden. Es kann jedoch als sicher ansehen werden, daß die Synthese des 12-Ringes am Titan ebenfalls über π -Komplexe des Butadiens oder seiner Folgeprodukte mit dem Schwermetallatom verläuft.

Die Reaktion folgt bis zu etwa 85 % Umsatz der ersten Ordnung bezüglich des Butadiens, wird dann jedoch langsamer. Erhöht man die Cyclododecatrien-Konzentration, nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit ab; gleichzeitig beobachtet man Abweichungen von der ersten Reaktionsordnung.

Die kinetische Analyse der Cyclotrimerisierung von Butadien wurde durch Messungen der spektralen Veränderungen der Reaktionslösungen zwischen 480 und 300 nm als Funktion

der Zeit sowie des Umsatzes ergänzt. Aus den kinetischen und spektroskopischen Ergebnissen läßt sich für die Cyclotrimerisierung eine geschlossene Folge von Teilreaktionen unter Einschluß eines Verdrängungsgleichgewichtes (1) ableiten:



Die Ausdrücke $K \cdot (\text{Cyclododecatrien})$ und $K \cdot (\text{Butadien})$ bezeichnen π -Komplexe der Olefine mit dem Schwermetallatom. Die Daten der zeitlichen Konzentrations- und Absorptionsänderungen erlauben eine Abschätzung der Gleichgewichtskonstanten $K' \equiv k_1/k_{-1}$ auf etwa $5 < K' < 15$. Die langsamere Reaktion bei höheren Konzentrationen an Cyclododecatrien im Reaktionsmedium läßt sich durch die Einwirkung des Gleichgewichtes auf die Bruttoreaktion quantitativ erklären.

[GDCh-Ortsverband Nordwürttemberg,
am 2. November 1967 in Stuttgart]

[VB 96]

[*] Dr. W. Ring
Untersuchungsabteilung der Chemischen Werke Hüls AG.
4370 Marl, Kreis Recklinghausen

[1] G. Wilke, Angew. Chem. 69, 397 (1957).

RUNDSCHAU

Die Acetatsynthese aus Kohlendioxid und Co-Methylcobalamin in *Clostridium thermoaceticum* ist nach J. M. Poston und E. R. Stadtman ferredoxinabhängig. Der strikt anaerobe Organismus kann Acetat aus CO_2 synthetisieren. Zwischenprodukt ist dabei Co-Methylcobalamin. Der Einbau von $[^{14}\text{C}]$ -Methyl aus Co- $[^{14}\text{C}]$ -Methylcobalamin in Acetat wird durch zwei Enzymfraktionen katalysiert, die durch Chromatographie an DEAE-Cellulose gereinigt und getrennt wurden. Außerdem ist für die Reaktion Ferredoxin nötig, das zunächst aus *Clostridium pasteurianum* gewonnen wurde. Ein entsprechendes Ferredoxin konnte aus *C. thermoaceticum* angereichert werden. Es katalysiert die genannte Acetatabbildung und ist aktiv im Hydrogenase-System aus *C. pasteurianum*. Die beiden Ferredoxine verhalten sich gleichartig bei der Analyse mit der Disk-Elektrophorese und haben ein sehr ähnliches Spektrum. / Biochem. biophysic. Res. Commun. 26, 550 (1967) / -Hö. [Rd 717]

Die Colinearität zwischen Aminosäuresequenz und Genkarte des Strukturgens bewiesen C. Yanofsky et al. für die α -Untereinheit der Tryptophansynthetase aus *E. coli*. Die Aminosäuresequenz dieses Proteins konnte aufgeklärt werden (267 Aminosäuren). Bei 11 Tryptophan-Mangelmutanten mit Punktmutationen innerhalb der Tryptophansynthetase- α -Untereinheit konnten die Positionen der Punktmutationen innerhalb der Aminosäuresequenz lokalisiert werden. Durch Rekombinationsanalysen ließen sich die relativen Distanzen zwischen den Codons für die ausgetauschten Aminosäuren messen. Vergleicht man die relativen Distanzen mit den Längen der Peptidketten zwischen den mutierten Aminosäuren, so findet man eine präzise Übereinstimmung zwischen Genkarte und Aminosäuresequenz. / Proc. nat. Acad. Sci. USA 57, 296 (1967) / -Hö. [Rd 718]

Lösungen von Kaliumamid in flüssigem Ammoniak zeigen eine Absorptionsbande bei etwa 335 nm, die R. E. Cuthrell und J. J. Lagowski dem Amid-Ion oder Ionenassoziaten zuordnen, die das Amid-Ion enthalten. Lage und Extinktions-

koeffizient dieser Bande variieren mit der Temperatur verhältnismäßig stark, wie aus der Tabelle hervorgeht (letzte Spalte: für die Dichteänderung korrigierter Extinktionskoeffizient). Andererseits gilt das Beersche Gesetz über einen

T (°C)	λ_{max} (nm)	ϵ_{max}/D
-30	339	$3,17 \cdot 10^3$
-60	334	$3,35 \cdot 10^3$

großen Konzentrationsbereich (von ca. $0,4\text{--}2,5 \cdot 10^{-4}$ mol/l). Diese Befunde werden mit einem Modell interpretiert, wonach die Absorption den Übergang eines Elektrons vom Amid-Ion auf den Lösungsmittelkäfig anzeigt. / J. physic. Chem. 71, 1298 (1967) / -Hz. [Rd 720]

Die Torsionsschwingungen der chlorierten Äthane wurden von G. Allen, P. N. Brier und G. Lane nach IR- und Raman-Spektren zugeordnet. Bei den Molekülen, die einen symmetrischen Kreisel (CH_3- , CCl_3-) enthalten, wurde aus den Torsionsfrequenzen (80 bis 250 cm^{-1}) die Höhe der Potentialsschwelle der inneren Rotation berechnet; sie variiert von 3,3 (1,1-Dichloräthan) bis 14,2 (Pentachloräthan) kcal/mol. Die ebenso aus den Torsionsfrequenzen der asymmetrischen Kreiselmoleküle berechneten Potentialsschwellen sind zwar mit einigem Vorbehalt zu bewerten, jedoch in ihrer Abstufung vernünftig. Am größten sind die Potentialsschwellen, wenn ein Cl-Atom an C-1 zwischen zwei Cl-Atomen an C-2 steht. Bei den Molekülen $\text{CH}_3\text{CH}_x\text{Cl}_{3-x}$ wird infolge der entgegengesetzten Polarität der beiden Molekühlhälfte die sterische Hinderung offensichtlich überkompensiert: die (thermodynamisch berechnete) Höhe der Potentialsschwelle bei 1,1,1-Trichloräthan ist kleiner (2,8 kcal/mol) als beim Äthan selbst. / Trans. Faraday Soc. 63, 824 (1967) / -Hz. [Rd 719]

Dinonylnaphthalin-sulfonsäure als flüssiger Ionenaustauscher wurde von J. Prášilova und Z. Satorie eingesetzt. Das Reagens stellt man am besten durch Alkylierung von Naphthalin bei $165\text{--}170^\circ\text{C}$ mit dem Komplex $\text{BF}_3 \cdot 2\text{ROH}$ des wasserfreien