

FRIEDRICH ASINGER, BERNHARD FELL und RAINER JANSSEN¹⁾

Über die Doppelbindungsisomerisierung bei höhermolekularen Olefinen, V²⁾

Bildung von primären n-Alkyl-aluminiumverbindungen durch eine katalysierte Verdrängungsreaktion von Aluminiumalkylen mit innenständigen Olefinen

Aus dem Institut für Technische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

(Eingegangen am 4. April 1964)

Beim Erhitzen von Triisobutylaluminium oder Diisobutylaluminiumhydrid mit höhermolekularen Olefinen mit innenständiger Doppelbindung auf etwa 110° in Gegenwart katalytischer Mengen von Verbindungen verschiedener Übergangselemente kommt es in einer schnell verlaufenden Reaktion zur Verdrängung der Isobutylreste durch das Olefin. Hierbei werden jedoch praktisch ausschließlich primäre n-Alkyl-aluminiumverbindungen erhalten. Katalytisch besonders wirksam sind Ti^{IV}- und Zr^{IV}-Salze.

Bei unseren Arbeiten zur Isomerisierung der Doppelbindung bei höhermolekularen Olefinen suchten wir u. a. nach Katalysatoren, die es gestatten, bei bestimmten Reaktionen, ausgehend von Olefinen mit innenstehender Doppelbindung, Umsetzungsprodukte mit am Molekelende angeordneter funktioneller Gruppe zu erhalten. Wir hofften, dies durch Kombination zweier Reaktionen zu erreichen, nämlich der Doppelbindungsisomerisierung und einer Additionsreaktion, die nur die α -Olefine rasch eingehen oder bei der sich die Olefine mit innenständiger Doppelbindung überhaupt nicht umsetzen. Die schnell verlaufende Doppelbindungsisomerisierung bewirkt nach dem Verbrauch des α -Olefins dessen Neubildung aus dem Isomerenmisch mit innenständiger Doppelbindung entsprechend der Lage des thermodynamischen Gleichgewichts.

Aus der Literatur sind bereits verschiedene Beispiele von Additionsreaktionen bekannt, bei denen, ausgehend von Olefinen mit innenständiger Doppelbindung, teilweise oder sogar ausschließlich das Reaktionsprodukt des α -Olefins erhalten wird.

So erhält man bei der Hydroformylierung eines geradkettigen Olefins mit innenständiger Doppelbindung beträchtliche Anteile an Aldehyden oder prim. Alkoholen mit endständiger funktioneller Gruppe³⁾. Bei der durch Hexachloroplatinsäure katalysierten Addition von Silanen an Olefine mit innenständiger Doppelbindung kommt es sogar ausschließlich zur Bildung von Alkylsilanen mit am Ende der Kohlenstoffkette angeordnetem Siliciumatom⁴⁾.

¹⁾ Teil der Dissertat., Techn. Hochschule Aachen 1963.

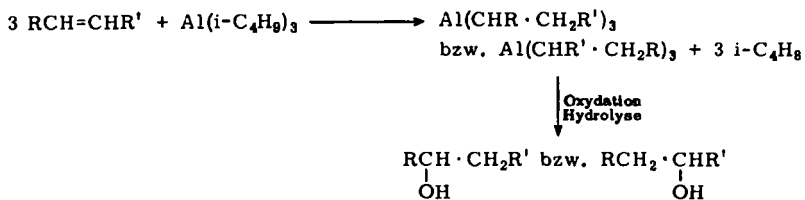
²⁾ IV. Mittel.: F. ASINGER, B. FELL und G. COLLIN, Chem. Ber. **96**, 716 [1963].

³⁾ Vgl. z. B. F. ASINGER, Chemie und Technologie der Monoolefine, S. 673 und 874, Akademie-Verlag, Berlin 1957.

⁴⁾ J. L. SPEIER, J. A. WEBSTER und G. H. BARNES, J. Amer. chem. Soc. **79**, 974 [1957]; J. C. SAAM und J. L. SPEIER, ebenda **80**, 4104 [1958].

Eine Olefinreaktion, die sich durch eine starke Selektivität für α -Olefine auszeichnet, ist die von ZIEGLER und Mitarbb. entdeckte Verdrängungsreaktion der Alkylgruppen in Aluminiumalkylen durch Olefine⁵⁾. Beim Erhitzen eines Gemisches aus einem höhermolekularen Olefin und z. B. Triisobutylaluminium auf etwa 110° tauscht das Triisobutylaluminium die Isobutylgruppen gegen das Olefin aus. Olefine mit innenständiger Doppelbindung reagieren etwa 100mal langsamer⁶⁾ als die isomeren α -Olefine.

Abgesehen von den technisch untragbar langen Reaktionszeiten, liefern die aus Olefinen mit innenständiger Doppelbindung mit etwa 50–60% d. Th. entstehenden Aluminiumalkyle bei der Oxydation mit Luft und nachfolgender Hydrolyse der gebildeten Aluminiumalkoholate mit verd. Säure die für die Praxis weniger erwünschten sekundären Alkohole⁷⁾:



Wir versuchten nun, die Verdrängungsreaktion von Triisobutylaluminium mit innenständigen Olefinen in Gegenwart eines für die Doppelbindungsisomerisierung geeigneten Katalysators ablaufen zu lassen.

Stark saure oder basische Katalysatoren schieden von vornherein aus, da sie mit dem Aluminiumalkyl reagiert hätten. Aber auch das von uns als sehr wirksamer Katalysator für die Bindungsisomerisierung der Olefine erkannte Eisenpentacarbonyl⁸⁾ war für diese Zwecke nicht brauchbar, weil es mit dem Aluminiumalkyl explosionsartig heftig und in unübersichtlicher Weise reagierte. Hingegen konnte ein erster Erfolg im angestrebten Sinne mit dem für die Doppelbindungsisomerisierung allerdings weniger geeigneten Dikobaltoctacarbonyl erzielt werden⁸⁾.

Triisobutylaluminium wurde mit einem zu 96% aus innenständigen Olefinen bestehenden n-Octen-Isomerengemisch, dargestellt durch Dehydratisierung von n-Octanol-(1) mit Hilfe von Phosphorsäure, 15 Stdn. bei 110° in Gegenwart katalytischer Mengen Dikobaltoctacarbonyl behandelt. Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes durch Luftoxydation und anschließende Hydrolyse ergab eine Ausbeute von 24% n-Octanolen, von denen 71% n-Octanol-(1) waren (vgl. Versuch 9 der Tab.).

⁵⁾ H. MARTIN, Dissertat., Techn. Hochschule Aachen 1952; K. ZIEGLER, H. G. GELLERT, H. LEHMKUHL, W. PFOHL und K. ZOSEL, Liebigs Ann. Chem. **629**, 1 [1960]; K. ZIEGLER, H. MARTIN und F. KRUPP, ebenda **629**, 14 [1960]; K. ZIEGLER, W.-R. KROLL, W. LARBIG und O. W. STEUDEL, ebenda **629**, 53 [1960]; K. ZIEGLER, F. KRUPP und K. ZOSEL, ebenda **629**, 241 [1960].

⁶⁾ K. ZIEGLER, H.-G. GELLERT, H. MARTIN, K. NAGEL und J. SCHNEIDER, Liebigs Ann. Chem. **589**, 91 [1954]; vgl. hingegen: K. ZIEGLER, H.-G. GELLERT, K. ZOSEL, E. HOLZKAMP, J. SCHNEIDER, M. SÖLL und W.-R. KROLL, ebenda **629**, 121 [1960]; K. ZIEGLER in „Organometallic Chemistry“, S. 194, hrsg. v. H. ZEISS, Reinhold Publishing Corp., New York 1960.

⁷⁾ K. ZIEGLER, F. KRUPP und K. ZOSEL, Liebigs Ann. Chem. **629**, 241 [1960].

⁸⁾ F. ASINGER und O. BERG, Chem. Ber. **88**, 445 [1955]; F. ASINGER, B. FELL und G. COLLIN, ebenda **96**, 716 [1963].

Durch Verbindungen der Übergangselemente katalysierte Verdrängungsreaktion von Triisobutylaluminium mit innenständigen n-Octenen (Temperatur 110°)

Ver- Nr.	Al(<i>i</i> -C ₄ H ₉) ₃ [mMol]	n-Octen	[mMol]	Katalysator [mMol]	Reakti- Zeit [Std.]	n-Octanole [% d. Th.]	n-Octanol-(I) im n-Octanol-Gemisch [%]	Polymerisat [%]
A	135	Isomerenmisch ^{a)}	400	Blindvers.	9	11	12	—
1	155	Isomerenmisch ^{a)}	465	Pt-Kompl. b)	6	12	9	—
2	146	Isomerenmisch ^{a)}	438	PdCl ₂	8	11	13	—
3	177	Isomerenmisch ^{a)}	521	IrCl ₂	8	12	13	—
4	121	Isomerenmisch ^{a)}	363	NiCl ₂	8	13	13	—
5	135	Isomerenmisch ^{a)}	400	Ni-Acet. e)	12	18	12	—
6	149	Isomerenmisch ^{a)}	447	FeCl ₃	15	13	26	—
7	167	Isomerenmisch ^{a)}	500	RhCl ₃	8	13	31	—
8	155	Isomerenmisch ^{a)}	465	CoCl ₂	8	13	38	—
9	198	Isomerenmisch ^{a)}	594	Co ₂ (CO) ₈	15	24	71	—
10	1.67 Mol	Isomerenmisch ^{a)}	5.00 Mol	TiCl ₄	8	42	95	9
11	117	Isomerenmisch ^{a)}	352	Ti(OC ₄ H ₉) ₄	8	48	97	10
12	117	Isomerenmisch ^{a)}	352	Zr-Acet. d)	8	42	98	10
13	117	n-Octen-(2)	352	ZrCl ₄	8	40	94	4
14	117	Isomerenmisch ^{a)}	352	ZrOCl ₂	8	17	22	1
15	117	Isomerenmisch ^{a)}	352	V-Acet. e)	8	43	82	4
16	117	Isomerenmisch ^{a)}	352	VO-Acet. f)	8	42	82	4
17	117	Isomerenmisch ^{a)}	352	VCl ₃	8	24	14	3
18	117	Isomerenmisch ^{a)}	352	VOSO ₄	8	22	14	3
B	117	n-Octen-(2)	352	Blindvers.	8	13	2	3
19	117	n-Octen-(2)	352	TiCl ₄	8	38	90	4
20	198	n-Octen-(2)	594	TiCl ₄	16	42	93	8
21a)	117	n-Octen-(2)	352	TiCl ₄	8	42	95	6
22b)	117	n-Octen-(2)	352	TiCl ₄	8	47	90	5
C	117	<i>trans</i> -n-Octen-(4)	352	Blindvers.	8	9	0	3
23	117	<i>trans</i> -n-Octen-(4)	352	TiCl ₄	8	30	90	5
24	117	<i>trans</i> -n-Octen-(4)	700	TiCl ₄	8	35	85	2
25	117	<i>cis</i> -n-Octen-(4)	352	TiCl ₄	8	30	85	2
26	117	<i>cis</i> -n-Octen-(4)	352	TiCl ₄	8	35	90	3
27	117	Isomerenmisch ^{a)}	1.76 Mol	Ti(OC ₄ H ₉) ₄	8	55	98	4
28	198	Isomerenmisch ^{a)}	594	Ti(OC ₄ H ₉) ₄	2	44	97	11
29	117	<i>trans</i> -n-Octen-(4)	352	TiCl ₃	8	8	18	3

a) Zusammensetzung des n-Octen-Isomerenmisches vgl. S. 2519; b) Kalium-dichloro-acetylacetonato-platin(II); c) Nickel(II)-acetylacetonat; d) Zirkon(IV)-acetylacetonat; e) Vanadin(III)-acetylacetonat; f) Vanadyl-acetylacetonat; g) 0.8 mMol Nickel(II)-acetylacetonat zugeben; h) Erhöhte Reaktionstemperatur: 135°.

Daß die günstige Wirkung des Kobaltcarbonyls nicht auf seine bindungsisomerisierenden Eigenschaften zurückzuführen war, erkannten wir aus einer im Laufe unserer Arbeit erschienenen Patentschrift von WERBER und MIRABILE⁹⁾, in der berichtet wird, daß bei der Verdrängungsreaktion von Triisobutylaluminium mit n-Octen-(2) in Gegenwart von Kobalt(II)-chlorid Aluminiumalkyle erhalten werden, bei denen ein Teil der Alkylreste aus n-Octyl-Gruppen besteht.

Wir erhielten bei der Umsetzung von Triisobutylaluminium mit dem bereits genannten Gemisch bindungsisomerer n-Octene in Gegenwart von Kobalt(II)-chlorid als Katalysator nach Aufarbeitung des Reaktionsproduktes 13% eines n-Octanol-Gemisches, das zu 38% aus n-Octanol-(1) bestand (Versuch 8 der Tab.).

Außer Kobalt(II)-chlorid zeigten auch Eisen(III)-chlorid (Versuch 6 der Tab.) und Rhodium(III)-chlorid (Versuch 7 der Tab.) eine gewisse katalytische Wirksamkeit, während Platin-, Iridium-, Palladium- und Nickelverbindungen (Versuche 1–5 der Tab.) unwirksam waren.

Auch die aus den Metallsalzen durch das Aluminiumalkyl möglicherweise in Freiheit gesetzten feinstverteilten Metalle, von denen einige als Verdrängungskatalysatoren¹⁰⁾, andere als Katalysatoren für die Bindungsisomerisierung wirksam sind¹¹⁾, können, wie dahingehende Versuche gezeigt haben, für den beobachteten Effekt nicht verantwortlich gemacht werden.

Schließlich stellten wir fest, daß eine Reihe von Verbindungen der Übergangselemente eine zum Teil ausgezeichnete katalytische Aktivität für den Austausch von Alkylgruppen in Aluminiumalkylen gegen innenständige Olefine unter Bildung von primären n-Alkyl-aluminiumverbindungen besitzen.

Besonders überraschend ist die Tatsache, daß sich Titan(IV)- und Zirkon(IV)-Verbindungen als die besten Katalysatoren für die Verdrängungsreaktion der Aluminiumalkyle mit innenständigen Olefinen unter Bildung von Reaktionsprodukten mit primären Alkylgruppen erweisen (Versuche 10–14 und 19–29 der Tab.). Titan(IV)-chlorid und Aluminiumalkyle reagieren zu einem Katalysator-System, das bei α -Olefinen bereits bei Normalbedingungen eine schnelle Polymerisation hervorruft. Derselbe Katalysator bewirkt nun bei der Verdrängungsreaktion mit innenständigen Olefinen einmal, daß diese Reaktion ebenso schnell abläuft wie die „normale“ Verdrängungsreaktion mit α -Olefinen, zum anderen lenkt der Katalysator die Reaktion so, daß praktisch ausschließlich α -Olefin-Reaktionsprodukte erhalten werden.

Aus den in der Tabelle zusammengefaßten bisherigen Ergebnissen der katalytischen Verdrängungsreaktion von Triisobutylaluminium mit innenständigen n-Octenen geht hervor, daß nicht nur das Anion (Versuche 10–14, 15–18 und 27–28 der Tab.), sondern vor allem auch die Wertigkeit des Katalysatormetalls eine große Rolle spielen. Titan(III)-chlorid z. B. ist, verglichen mit Titan(IV)-chlorid, fast unwirksam (Versuche 23 und 29 der Tab.). Der Umsatz und die Ausbeute an n-Octanol-(1) ist verständlicherweise um so niedriger, je weiter die Doppelbindung zur Molekülmitte

⁹⁾ W. R. GRACE & Co. (F. X. WERBER und F. A. MIRABILE), Amer. Pat. 2 959 607, 29. 6. 59/ 8. 11. 60; C. A. 55, 6376 [1961].

¹⁰⁾ K. ZIEGLER, H. MARTIN und F. KRUPP, Liebigs Ann. Chem. 629, 14 [1960].

¹¹⁾ Vgl. Literaturzusammenstellung in Dissertat. G. COLLIN, Techn. Hochschule Aachen 1961.

des Olefins verschoben ist (z. B. Versuche 19 und 25 der Tab.). *cis*- und *trans*-Olefine besitzen die gleiche Reaktivität (Versuche 23–26 der Tab.). Ein Vergleich von Versuch 28 mit Versuch 11 zeigt, daß bereits nach einer Reaktionszeit von 2 Stdn. die Umsetzung im wesentlichen zum Abschluß gekommen ist.

Die maximalen Ausbeuten, die wir bisher bei der katalysierten Verdrängungsreaktion mit innenständigen *n*-Octenen erreichen konnten, lagen bei 55%. Bei der „normalen“ Verdrängungsreaktion mit α -Olefinen werden dagegen Ausbeuten von 80–90% erzielt⁷⁾. Einen wesentlichen Teil unserer weiteren Arbeiten nehmen deshalb Versuche zur Ermittlung der besten Reaktionsbedingungen für die Erzielung maximaler Ausbeuten und zur Aufklärung des Mechanismus der katalysierten Verdrängungsreaktion mit innenständigen Olefinen ein. Wir werden demnächst darüber berichten.

Die gaschromatographischen Untersuchungen in dieser Arbeit wurden in der Analytischen Abteilung des Instituts unter Leitung von Frau Dr. ELISABETH BENDEL durchgeführt.

Der Firma SCHERING AG, Bergkamen, danken wir für die kostenlose Überlassung der Aluminiumalkyle.

Die DEUTSCHE FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT unterstützte die Arbeit durch eine großzügige Sachbeihilfe.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Ausgangsmaterialien: *Triisobutylaluminium* wurde von der Firma SCHERING AG, Bergkamen, freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

Ein Gemisch *stellungsisomerer n-Octene* wurde in Anlehnung an eine Vorschrift von F. ASINGER¹²⁾ durch Dehydratisierung von *n*-Octanol-(2) mit 100-proz. Phosphorsäure bei 120–130° erhalten. Die gebildeten Octene destillierten dabei sogleich aus dem Reaktionskolben ab. Rektifikation über eine Labor-Füllkörperkolonne mit ca. 20 theoret. Böden ergab in 84-proz. Ausbeute ein *n*-Octen-Isomerengemisch mit folgender durch gaschromatographische Analyse¹³⁾ ermittelten Zusammensetzung (Gew.-%):

n-Octen-(1): 3.4; *trans*-*n*-Octen-(2): 41.1; *cis*-*n*-Octen-(2): 26.9; *trans*-*n*-Octen-(3): 16.0; *cis*-*n*-Octen-(3): 5.1; *trans*-*n*-Octen-(4): 5.1; *cis*-*n*-Octen-(4): 2.1.

n-Octen-(2) (*cis-trans*-Isomerengemisch) wurde nach einer Vorschrift von HENNE und Mitarbb.¹⁴⁾ durch Umsetzung von *n*-Butyl-magnesiumbromid mit *Crotylchlorid* erhalten. Die Ausbeute an Reinprodukt betrug nach sorgfältiger Rektifikation über eine Labor-Füllkörperkolonne mit 25 theoret. Böden 30% d. Th.; Sdp.₇₄₀ 124.8°, n_D^{20} 1.4120. Lit.¹⁵⁾: Sdp.₇₆₀ 125.2°, n_D^{20} 1.4130.

n-Octin-(4) wurde nach einem von H. SEIFERT¹⁶⁾ angegebenen Verfahren dargestellt. Ausb. 74% d. Th.; Sdp.₇₄₀ 130°, n_D^{20} 1.4246. Lit.¹⁷⁾: Sdp.₇₄₅ 130.5°, n_D^{20} 1.4248.

¹²⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 75, 1260 [1942].

¹³⁾ E. BENDEL, M. KERN, R. JANSSON und G. STEFFAN, *Angew. Chem.* 74, 905 [1962]; *Angew. Chem. internat. Edit.* 1, 599 [1962].

¹⁴⁾ A. L. HENNE, H. CHANNAN und A. TURK, *J. Amer. chem. Soc.* 63, 3474 [1941].

¹⁵⁾ C. E. BOORD, A. L. HENNE, K. W. GREENLEE, W. L. PERILSTEIN und J. M. DERFER, *Ind. Engng. Chem.* 41, 609 [1949].

¹⁶⁾ *Mh. Chem.* 79, 210 [1948].

¹⁷⁾ T. H. VAUGHN, G. F. HENNION, R. R. VOGT und J. A. NIEUWLAND, *J. org. Chemistry* 2, 20 [1937].

trans-n-Octen-(4) konnte in isomerenfreier Form durch Reduktion von *n-Octin-(4)* mit Natrium in flüssigem Ammoniak erhalten werden¹⁸⁾. Ausb. 91% d. Th.; Sdp.₇₄₅ 121.2°, n_D^{20} 1.4120. Lit. 19): Sdp.₇₆₀ 122.25°, n_D^{20} 1.4118.

cis-n-Octen-(4) wurde nach der Methode von G. WILKE und H. MÜLLER²⁰⁾ durch Hydrierung von *n-Octin-(4)* mit Diisobutylaluminiumhydrid dargestellt. Ausb. 75% d. Th. Das Produkt enthielt noch 2.4% unumgesetztes Octin-(4). Durch Rektifikation über eine hochwirksame Labor-Füllkörperkolonne mit ca. 25 theoret. Böden konnte der *n-Octin-(4)*-Anteil unter 1% gesenkt werden. Sdp.₇₅₀ 122.0°, n_D^{20} 1.4148. Lit. 19): Sdp.₇₆₀ 122.5°, n_D^{20} 1.4148.

Gaschromatographische Analysen

Die gaschromatographische Trennung des *n-Octanols-(1)* von den sekundären *n-Octanolen* wurde unter folgenden Bedingungen durchgeführt: Gerät: Beckman-GC 2; Säule: V₄A, Länge 2 m, Innendurchmesser 4.75 mm, 20% Silicongummi SE 30 auf Sterchamol 0.2–0.3 mm; Betriebsbedingungen: Einlaßtemperatur 185°, Kolonnentemperatur 160°, Detektortemperatur 160°; Trägergas: Wasserstoff, 70 ccm/Min.; Retentionszeiten: sek. *n-Octanole* 5.7 Min., *n-Octanol-(1)* 7.9 Min.

Die gaschromatographische Analyse der reinen *n-Octene* und des *n-Octen-Isomeregemisches* erfolgte nach I. c. 13).

Durchführung der Verdrängungsversuche

Die Verdrängungsreaktion wurde in einem 250(bzw. 500)-ccm-Vierhalskolben mit KPG-Rührer, Thermometer, Gaseinleitungsrohr und Rückflußkühler ausgeführt. Der Kühler wurde aus Sicherheitsgründen (Aluminiumalkyle!) über einen Thermostaten mit Paraffinöl beschickt. Der Ausgang des Kühlers war über einen PVC-Schlauch mit einer durch Methanol-Trockeneis auf –80° gekühlten Vorlage verbunden. Die Heizung des Kolbens über erfolgte über ein elektrisch beheiztes Siliconölbad.

Die völlig trockene Apparatur wurde mit Argon, das über P₂O₅ scharf getrocknet worden war, gespült und nacheinander Olefin, Triisobutylaluminium und Katalysator durch den Thermometerstutzen in den Kolben gegeben. Um dabei das Eindringen von Luft zu verhindern, wurde ein Argonstrom durch die Apparatur geleitet. Das Aluminiumalkyl wurde mit Hilfe eines Gummisaugballes unter Schutzgas in eine mit Argon gespülte Pipette gefüllt und in das vorgelegte Olefin gegeben. Danach wurde das Gemisch auf Reaktionstemperatur gebracht und der Fortgang der Verdrängungsreaktion — allerdings nur qualitativ — anhand des abgespaltenen Isobutens verfolgt.

Nach Beendigung der Verdrängungsreaktion wurde das unumgesetzte Olefin bei einer Heizbadtemperatur von max. 50° und bei 0.5 Torr abdestilliert und der Destillationsrückstand durch Einleiten von scharf getrockneter Luft durch eine Glasfritte oxydiert. Durch Außenkühlung des Reaktionsgefäßes wurde dafür gesorgt, daß die Temperatur 50° nicht überstieg. Nach Beendigung der Hauptreaktion wurde noch mit reinem Sauerstoff nachoxydiert. Die gebildeten Aluminiumalkoholate wurden mit 10-proz. Salzsäure hydrolysiert, die organischen Stoffe in Äther aufgenommen, gewaschen, getrocknet und schließlich durch einfache Destillation die gewünschte Alkoholfraktion isoliert (Siedebereich der *n-Octanole*: 173–195°/760 Torr, 72–92°/14 Torr). In der Alkoholfraktion wurde dann der Gehalt an primärem Alkohol gaschromatographisch bestimmt.

¹⁸⁾ Vgl. K. CAMPBELL und L. EBY, J. Amer. chem. Soc. 63, 216, 2683 [1941]; A. HENNE und K. GREENLEE, ebenda 65, 2020 [1943].

¹⁹⁾ F. D. ROSSINI, Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds, Carnegie Press, Carnegie Institute of Technology, Pittsburgh, Pennsylvania 1953.

²⁰⁾ Chem. Ber. 89, 444 [1956].