

Bernhard Fell, Siegfried Warwel und Friedrich Asinger

Die katalytische Hydroaluminierung ungesättigter Verbindungen, I

## Die katalytische Hydroaluminierung von Hexadien-(1.5)

Aus dem Institut für Technische Chemie und Petrochemie  
der Technischen Hochschule Aachen

(Eingegangen am 3. Juli 1969)

Die Hydroaluminierung von Hexadien-(1.5) führt normalerweise nicht zu dem erwarteten dimetallierten Hexanderivat, sondern zum Cyclopentylmethyl-dialkyl-aluminium. Titan-tetrabutylat katalysiert die Reaktion und lenkt sie in Richtung des dimetallierten Produktes. Bei Durchführung der Reaktion ohne Katalysator, jedoch in Gegenwart von Elektronendonatoren wie Äthern oder tertiären Aminen wird ebenfalls ausschließlich das zweifach hydroaluminerte Reaktionsprodukt gebildet. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird dabei allerdings drastisch vermindert. Titantetrabutylat katalysiert nun die Reaktion auch bei Anwesenheit der Komplexbildner außerordentlich wirksam. Durch einige tertiäre Amine oder auch durch Tetrahydrothiophen wird die katalytische Aktivität der Titan(IV)-Verbindung sogar noch verstärkt.

### The Catalytic Hydroalumination of 1,5-Hexadiene

The hydroalumination of 1,5-hexadiene normally yields (cyclopentylmethyl)dialkylaluminium instead of the expected dimetallated hexane derivative. Titanium tetrabutoxide catalyses the reaction and favours the formation of the dimetallated product. — When the reaction is carried out in the absence of a catalyst but in the presence of electron donors such as ethers or tertiary amines, the two-fold hydroaluminated product is also formed exclusively. In such cases the reaction velocity is, however, drastically reduced. Titanium tetrabutoxide has now been found to act as an extraordinarily effective catalyst for this reaction, even in the presence of complex-forming agents. Certain amines or tetrahydrothiophene even intensify the catalytic activity of the titanium(IV) compound.

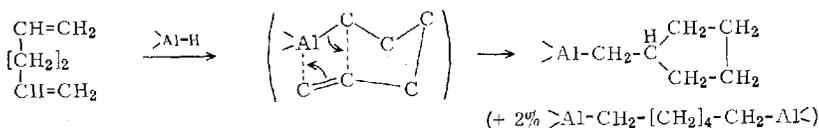
Die Hydroaluminierung eines  $\alpha,\omega$ -Diens mit isolierten Doppelbindungen führt in der Regel zur erwarteten dialuminiumorganischen Verbindung<sup>1,2)</sup>:



Eine Ausnahme stellt lediglich das Hexadien-(1.5) dar, das bei der Reaktion mit Dialkylaluminiumhydrid praktisch vollständig unter Bildung eines Cyclopentylmethylaluminiumderivates ausweicht<sup>1, 2)</sup>:

<sup>1)</sup> K. Ziegler, *Angew. Chem.* **68**, 721 (1956); vgl. auch K. Ziegler in *Organometallic Chemistry*, herausgegeben von H. Zeiss, S. 234, Reinhold Publishing Corp., New York 1960.

<sup>2)</sup> G. Hata und A. Miyake, *J. org. Chemistry* **28**, 3237 (1963).



Die Reaktion verläuft über  $\omega$ -Hexenyldialkylaluminium, wie aus Versuchen mit sehr niedrigen Umsätzen eindeutig hervorgeht. Hier erhält man nämlich durch Hydrolyse des Reaktionsproduktes n-Hexen-(1), das aus dem  $\omega$ -Hexenyldialkylaluminium gebildet wird (vgl. Tab. 1, Vers. 1–3).

Tab. 1. Hydroaluminierung von Hexadien-(1.5) in Abhängigkeit von Temperatur und Verweilzeit<sup>a)</sup>

| Vers. Nr. | Temp.     | Reakt.-zeit [Stdh.] | Umsatz <sup>b)</sup> [%] | Zusammensetzung des Reakt.-Prod. nach Hydrolyse [%] |         |                   |
|-----------|-----------|---------------------|--------------------------|---|---------|-------------------|
|           |           |                     |                          | n-Hexen-(1)   | n-Hexan | Methylcyclopentan |
| 1         | 0°        | 1                   | 1                        | 100   | 0       | 0                 |
| 2         | 0°        | 3                   | 1                        | 100   | 0       | 0                 |
| 3         | 0°        | 6                   | 2                        | 93  | 0       | 7                 |
| 4         | 30°       | 1                   | 14                       | 19  | 8       | 73                |
| 5         | 30°       | 3                   | 29                       | 6   | 3       | 91                |
| 6         | 30°       | 6                   | 50                       | 1   | 2       | 97                |
| 7         | 50°       | 1                   | 68                       | 1   | 3       | 96                |
| 8         | 50°       | 3                   | 91                       | —   | 2       | 98                |
| 9         | 50°       | 6                   | 100                      | —   | 2       | 98                |
| 10        | 0° c)     | 0.5                 | 16                       | 66  | 34      | —                 |
| 11        | 0° c)     | 1                   | 22                       | 44  | 49      | 7                 |
| 12        | 0° c)     | 3                   | 38                       | 48  | 33      | 19                |
| 13        | 0° c)     | 6                   | 67                       | 28  | 39      | 33                |
| 14        | 30° c, d) | 0.5                 | 98                       | —   | 48      | 52                |

a) Konstante Reaktionsbedingungen: 120 mMol (17.0 g) Al(*i*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>H bzw. 150 mMol (21.3 g) Al(*i*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>H bei Vers. 10–13 und 60 mMol (4.9 g) Hexadien-(1.5), gelöst in 60 mMol (5.0 g) Cyclohexan, wurden bei 0, 30 bzw. 50° gerührt. Nach den angegebenen Reaktionszeiten wurden Proben entnommen, hydrolysiert und gaschromatographisch analysiert.

b) Umsatz, bez. auf Hexadien-(1.5).

c) Bei diesen Versuchen wurden 1.8 mMol (0.6 g) Titan-tetrabutylat als Katalysator zugesetzt.

d) Bei diesem Versuch stieg die Temperatur nach der Katalysatorzugabe sofort auf 62° an; nach 15 Min. war sie wieder auf 30° gesunken.

Die Bildung der Cyclopentylmethylaluminiumverbindung (Hydrolyseprodukt: Methylcyclopentan) und des  $\alpha,\omega$ -dimetallierten n-Hexans (Hydrolyseprodukt: n-Hexan) über die gemeinsame Zwischenstufe  $\omega$ -Hexenyldialkylaluminium (Hydrolyseprodukt: n-Hexen-(1)) erfolgt also über zwei Parallelreaktionen, von denen die Cyclisierung rascher verläuft (Tab. 1, Versuche 4–9). Wir prüften nun, ob durch Verwendung eines Katalysators eine Reaktionslenkung möglich ist.

Übergangsmetallverbindungen, insbesondere Alkoholate des vierwertigen Titans, beschleunigen die Hydroaluminierung eines Olefins mit innenstehender Doppelbindung außerordentlich stark<sup>3–5)</sup>. Diisobutylaluminiumhydrid und Hexadien-(1.5)

3) F. Asinger, B. Fell und R. Janssen, Chem. Ber. **97**, 2515 (1964).

4) F. Asinger, B. Fell und F. Theissen, Chem. Ber. **100**, 937 (1967).

5) F. Asinger, B. Fell, R. Janssen und S. Warwel, Jahrbuch 1967 des Landesamtes für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen, S. 37f., Westdeutscher Verlag, Köln und Opladen 1967.

(Molverhältnis 2,5 : 1) wurden daher mit 1,2 Mol-% Titanterabutylat umgesetzt. Zu Versuchsbeginn wurde Cyclohexan als innerer Standard für die gaschromatographische Analyse zugesetzt, was die exakte Bestimmung des Umsatzes und der Ausbeuten ermöglichte. Aus den Versuchen 10–14 der Tab. 1 erkennt man die stark beschleunigende Wirkung des Katalysators Titanterabutylat. Bei der bei 30° durchgeführten katalysierten Reaktion (Versuch 14 mit einem Molverhältnis  $\text{AlR}_2\text{H}$  : Dien = 2 : 1 und 1,5 Mol-% Titanterabutylat, bez. auf  $\text{AlR}_2\text{H}$ ) stieg die Temperatur infolge der heftigen Umsetzung trotz Außenkühlung (30°) des Kolbens auf über 60° an. Neben der allgemeinen Beschleunigung der Reaktion bewirkt der Katalysator aber auch eine weitgehende Lenkung der Hydroaluminierung des Hexadiens-(1,5) zum dimetallierten Reaktionsprodukt, wie z. B. ein Vergleich der Versuche 9 und 14 zeigt.

Durch Erhöhung der Katalysatorkonzentration und vor allem durch kontinuierliche Zugabe des im Dien gelösten Katalysators zum vorgelegten Diisobutylaluminiumhydrid kann die Reaktion noch weiter zugunsten des dimetallierten Produktes verschoben werden (vgl. Tab. 2).

Tab. 2. Hydroaluminierung in Abhängigkeit von der Katalysatorkonzentration und der Versuchsführung<sup>a)</sup>

| Vers. Nr.  | 15  | 16  | 17   | 18              | 19              |
|--|-----|-----|------|-----------------|-----------------|
| Mol-% Katalysator, bez. auf $\text{AlR}_2\text{H}$ | 1.5 | 3.6 | 3.6  | 0               | 0               |
| Temp.-Anstieg bei Katalysatorzugabe                | 32° | 63° | 5–8° | —               | —               |
| Art der Versuchsführung                            | A   | A   | B    | B <sup>b)</sup> | B <sup>c)</sup> |
| Reaktionszeit [Std.]                               | 0.5 | 0.5 | 0.75 | 0.75            | 1.25            |
| Umsatz, bez. auf Hexadien-(1,5) [%]                | 98  | 96  | 97   | 11              | 83              |
| Hydrolyseprodukte [%]                              |     |     |      |                 |                 |
| n-Hexen-(1)  | —   | —   | —    | 60              | —               |
| n-Hexan  | 48  | 68  | 91   | Spuren          | 4               |
| Methylcyclopentan                                  | 52  | 32  | 9    | 40              | 96              |

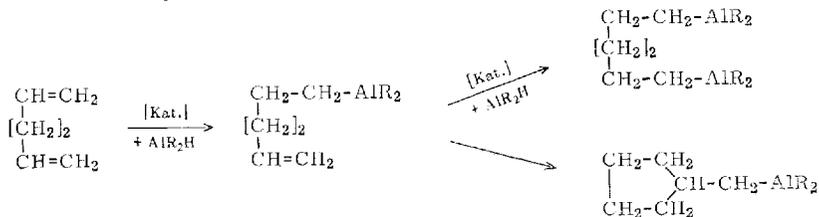
<sup>a)</sup> Versuchsführung A: Zu einem Gemisch aus 120 mMol (17,0 g)  $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2\text{H}$  bzw. 150 mMol (21,3 g)  $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2\text{H}$  bei Vers. 16, 60 mMol (4,9 g) Hexadien-(1,5) und 60 mMol (5,0 g) Cyclohexan wurden bei 30° 1,8 mMol (0,6 g) bzw. 5,4 mMol (1,8 g) Titanterabutylat bei Vers. 16 gegeben.

Versuchsführung B: Zu 150 mMol (21,3 g)  $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2\text{H}$  wurde bei 30° ein Gemisch aus 60 mMol (4,9 g) Hexadien-(1,5), 60 mMol (5,0 g) Cyclohexan und 5,4 mMol (1,8 g) Titanterabutylat im Verlauf von 30 Min. getropft. Nach 15 Min. bei 35° wurde hydrolysiert.

<sup>b)</sup> Konstante Temperatur 30°.

<sup>c)</sup> Konstante Temperatur 60° sowie Zutropfdauer 60 Min.

Diese Ergebnisse erlauben den Schluß, daß nur die Hydroaluminierungsschritte der Reaktion katalysiert werden:



Die Zweitaddition wird durch eine erhöhte Katalysatorkonzentration gefördert; gleichzeitig wird jedoch wegen der auftretenden starken Temperatursteigerung (um 63°) auch die Cyclisierung beschleunigt, so daß im Versuch 16 immerhin noch 32% des Reaktionsproduktes aus Methylcyclopentan bestehen. Diese Temperatursteigerung wird bei kontinuierlicher Zugabe von Dien und Katalysator zum  $\text{AlR}_2\text{H}$  vermieden; darüber hinaus steht nun dem Dien ständig aktiver Katalysator zur Verfügung. Die Versuche 18 und 19 zeigen, daß die mit der Versuchsführung B verbundenen Konzentrationsverhältnisse der Reaktionspartner ohne Katalysator keinen Einfluß auf die Bildung des Bis-dialkylaluminium-hexans haben.

Aus Literaturangaben<sup>6-8)</sup> geht nun hervor, daß die Bildung der cyclischen Verbindung ebenfalls zurückgedrängt werden kann, wenn die Reaktion in Gegenwart von Äther ausgeführt wird. Ein 90proz. Umsatz des Hexadiens-(1.5) wird bei 50° dann allerdings erst nach 8 Stunden erreicht.

Wie wir fanden, läßt sich auch in Gegenwart von tert. Aminen, die einen noch stabileren Komplex mit der aluminiumorganischen Verbindung bilden als Äther, die Entstehung des cyclischen Produktes völlig unterdrücken. Hierbei wird jedoch selbst nach 6stündiger Reaktionszeit bei 50° noch kein 50proz. Umsatz erreicht. In den Versuchen der Tab. 3 wurde das Diisobutylaluminiumhydrid und der Äther bzw. das Amin vereinigt und dann auf die Reaktionstemperatur gebracht. Danach gab man das mit einer äquimolaren Menge Cyclohexan verdünnte Hexadien-(1.5) zu. Nach den angegebenen Reaktionszeiten wurde das Reaktionsprodukt hydrolysiert, und die Kohlenwasserstoffe wurden gaschromatographisch analysiert.

Tab. 3. Hydroaluminierung von Hexadien-(1.5) in Diäthyläther bzw. Triäthylamin bei 50° in Abhängigkeit von der Reaktionszeit<sup>a)</sup>

| Vers. Nr.                           | 20 | 21           | 22 | 23           | 24 |
|-------------------------------------|----|--------------|----|--------------|----|
| Komplexbildner                      |    | Diäthyläther |    | Triäthylamin |    |
| Reaktionszeit [Stdn.]               | 1  | 3            | 8  | 3            | 6  |
| Umsatz [%], bez. auf Hexadien-(1.5) | 49 | 82           | 91 | 23           | 44 |
| Hydrolyseprodukte [%]               |    |              |    |              |    |
| n-Hexen-(1)                         | 74 | 43           | 12 | 89           | 74 |
| n-Hexan                             | 26 | 57           | 88 | 11           | 26 |
| Methylcyclopentan                   | —  | —            | —  | —            | —  |

<sup>a)</sup> Konstanter Reaktionsansatz: 150 mMol (21.3 g)  $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2\text{H}$ , 60 mMol (4.9 g) Hexadien-(1.5), 60 mMol (5.0 g) Cyclohexan als innerer Standard, 150 mMol (11.1 g) Diäthyläther bzw. 150 mMol (15.2 g) Triäthylamin.

Wir setzten nun dem Hexadien-(1.5)/Cyclohexan-Gemisch 1.2 Mol-% (bez. auf  $\text{AlR}_2\text{H}$ ) Titanterabutylat als Katalysator zu (vgl. Tab. 4) und beobachteten auch in diesem Fall eine deutliche Beschleunigung der Reaktion gegenüber der nicht katalysierten Umsetzung.

<sup>6)</sup> *Continental Oil Co.* (Erf. *A. J. Lundeen*), Amer. Pat. 3325 524 v. 13. 6. 1967 (27. 7. 1961), C. A. **67**, 90922 (1967).

<sup>7)</sup> *Toyo Rayon Co.* (Erf. *A. Miyake* und *G. Hata*), Jap. Pat. 99 ('65) v. 7. 1. 1965 (14. 4. 1962), C. A. **63**, 7043b (1965).

<sup>8)</sup> *R. Rienäcker* und *G. F. Göthel*, Angew. Chem. **79**, 682 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 872 (1967).

Die in Gegenwart von Triäthylamin katalysierte Hydroaluminierung des Hexadiens-(1.5) erfolgte, wie man auch an dem starken Temperaturanstieg bei der Reaktion erkennen kann, äußerst heftig und war schon nach einer Minute quantitativ abgelaufen. Erwartungsgemäß entstand ausschließlich das dimetallierte Reaktionsprodukt. Die katalytische Hydroaluminierung des Hexadiens-(1.5) in Gegenwart von Äther verlief deutlich langsamer.

Tab. 4. Katalytische Hydroaluminierung von Hexadien-(1.5) in Diäthyläther bzw. Triäthylamin<sup>a)</sup>

| Vers. Nr.                                    | 25           | 26                  | 27           | 28                  |
|--|--------------|---------------------|--------------|---------------------|
| Komplexbildner                               | Diäthyläther |                     | Triäthylamin |                     |
| Katalysator                                  | ---          | Ti(OR) <sub>4</sub> | ---          | Ti(OR) <sub>4</sub> |
| Temp.-Anstieg<br>bei Zugabe des Katalysators | ---          | 3,5°                | ---          | 65°                 |
| Umsatz [%], bez. auf<br>Hexadien-(1.5)       | 9            | 59                  | 0            | 100                 |
| Hydrolyseprodukte [%]                        |              |                     |              |                     |
| n-Hexen-(1)                                  | 92           | 66                  | ---          | ---                 |
| n-Hexan                                      | 8            | 34                  | ---          | 100                 |
| Methylcyclopentan                            | ---          | ---                 | ---          | ---                 |

<sup>a)</sup> Konstante Reaktionsbedingungen: 30° (bei Reaktionsbeginn), 0,5 Stdn., 1,8 mMol (0,6 g) Titan-tetra-butylat (= 1,2 Mol-%, bez. auf AlR<sub>2</sub>H); übrige Mengen wie in Tab. 3.

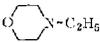
Es wurde daraufhin der Einfluß verschiedener Elektronendonatoren auf die katalytische Hydroaluminierung von Hexadien-(1.5) geprüft (Tab. 5). Umsatz und Zusammensetzung des Hydrolyseproduktes wurden nach 30 Min. und 1 Stde. gemessen.

Bei der Vermischung des Diisobutylaluminiumhydrids mit dem Komplexbildner, die bei 22° vorgenommen wurde, stieg die Temperatur um den mit  $\Delta T_A$  bezeichneten Wert an. Dies kann als rohes Maß zur Abschätzung der Stärke der Komplexbindung dienen. Nach Einstellen der Temperatur auf 30° wurde das in der äquimolaren Menge Cyclohexan zusammen mit 1,2 Mol-% Titan(IV)-butylat gelöste Hexadien-(1.5) zugegeben. Die Temperatur stieg dabei um den mit  $\Delta T_B$  bezeichneten Wert an, der ein rohes Maß für die Heftigkeit der Reaktion und damit für die Wirksamkeit der Kombination von Komplexbildnern und Titan-tetra-butylat-Katalysator darstellt. Neben den einfachen tertiären aliphatischen Aminen ist auch Tetrahydrothiophen eine äußerst wirksame Komponente bei der katalytischen Hydroaluminierung von Hexadien-(1.5). Triäthylamin und Tetrahydrothiophen sind bezüglich ihrer erstaunlichen Wirkung auf die Reaktion etwa gleich, während die Komplexbildungstendenz, gemessen am Temperaturanstieg bei Zusatz zum Diisobutylaluminiumhydrid ( $\Delta T_A$  bei Versuch 33 bzw. 42) völlig verschieden ist.

Auch bei den übrigen eingesetzten Elektronendonatoren kann man keinen direkten Zusammenhang zwischen der Stabilität des gebildeten Komplexes und der Wirksamkeit des Systems Elektronendonator/Titan-tetra-butylat feststellen.

Bei praktisch allen verwendeten Äthern und Aminen beobachtet man eine vollständige Unterdrückung der Bildung der cyclischen aluminiumorganischen Verbindung. Nur mit dem sterisch gehinderten Äthyl-dicyclohexyl-amin entstehen 11%

Tab. 5. Katalytische Hydroaluminierung von Hexadien-(1.5) in Gegenwart verschiedener Komplexbildner<sup>a)</sup>

| Vers. Nr. | Komplexbildner   | $\Delta T_A^{b)}$ | $\Delta T_B^{b)}$ | Reaktionszeit 0.5 Stdn. |                      |                                   |                    | Reaktionszeit 1 Stde. |                                   |                    |       |
|-----------|--|-------------------|-------------------|-------------------------|----------------------|-----------------------------------|--------------------|-----------------------|-----------------------------------|--------------------|-------|
|           |  |                   |                   | Um-<br>satz<br>[%]      | Hexen-<br>(1)<br>[%] | Hexan<br>MCP <sup>c)</sup><br>[%] | Um-<br>satz<br>[%] | Hexen-<br>(1)<br>[%]  | Hexan<br>MCP <sup>c)</sup><br>[%] | Um-<br>satz<br>[%] |       |
| 29        | ohne   | —                 | 32°               | 98                      | —                    | 48                                | 52                 | 100                   | —                                 | 47                 | 53    |
| 30        | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | 12°               | 4°                | 59                      | 66                   | 34                                | —                  | 69                    | 66                                | 34                 | —     |
| 31        |   | 32°               | 4°                | 35                      | 74                   | 26                                | —                  | 53                    | 74                                | 26                 | —     |
| 32        |   | 10°               | 5°                | 54                      | 71                   | 29                                | —                  | 70                    | 70                                | 30                 | —     |
| 33        | N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>   | 52°               | 65°               | 100                     | —                    | 100                               | —                  | 100                   | —                                 | 100                | —     |
| 34        | N(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>   | 35°               | 50°               | 100                     | —                    | 100                               | —                  | 100                   | —                                 | 100                | —     |
| 35        | ( <i>c</i> -C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> NC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | 12°               | 34°               | 97                      | —                    | 89                                | 11                 | n. b.                 | n. b.                             | n. b.              | n. b. |
| 36        |  -N-CH <sub>3</sub>   | 75°               | 32°               | 95                      | 18                   | 80                                | 2                  | 95                    | 10                                | 88                 | 2     |
| 37        | ( <i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> N-  | 20°               | 59°               | 97                      | —                    | 98                                | 2                  | 97                    | —                                 | 98                 | 2     |
| 38        | H <sub>3</sub> C-N-  -N-CH <sub>3</sub>                       | 47°               | 4°                | 39                      | 88                   | 12                                | —                  | 53                    | 88                                | 12                 | —     |
| 39        | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N-C(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>   | 62°               | 5°                | 6                       | 84                   | 16                                | —                  | 8                     | 72                                | 28                 | —     |
| 40        |  -N-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                             | 18°               | 8°                | 65                      | 69                   | 31                                | —                  | 100                   | —                                 | 100                | —     |
| 41        | P(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>   | 28°               | 4°                | 24                      | 77                   | 23                                | —                  | 75                    | 57                                | 43                 | —     |
| 42        |    | 2°                | 62°               | 100                     | —                    | 100                               | —                  | 100                   | —                                 | 100                | —     |

<sup>a)</sup> Konstante Reaktionsbedingungen: 150 mMol (21.3 g) Al(*i*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>H, 150 mMol Komplexbildner (75 mMol bei bifunktionellen Komplexbildnern), 60 mMol (4.9 g) Hexadien-(1.5), 60 mMol (5.0 g) Cyclohexan als innerer Standard, 1.8 mMol (0.6 g) Titan-tetrabutylat (= 1.2 Mol-%, bez. auf AlR<sub>2</sub>H); (Mol-Verh. Dien/AlR<sub>2</sub>H = 1 : 2.5; Mol-Verh. AlR<sub>2</sub>H/Komplexbildner = 1 : 1).

<sup>b)</sup>  $\Delta T_A$  = Temperaturanstieg bei Zugabe des Komplexbildners zum Al(*i*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>H (Anfangstemp. 22°);  
 $\Delta T_B$  = Temperaturanstieg bei Zugabe des Hexadiens-(1.5) (mit dem Katalysator und dem inneren Standard) zum Al(*i*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>H-Donator-Gemisch (Anfangstemp. 30°).

<sup>c)</sup> MCP = Methylcyclopentan.

der cyclischen Verbindung. Wahrscheinlich ist hier der Komplex nicht allzu fest, so daß das primär gebildete Diisobutyl-hexenyl-aluminium die Möglichkeit hat, seine Elektronenlücke durch die Doppelbindungselektronen der Hexenylgruppe aufzufüllen.

Die Reaktivität der aluminiumorganischen Verbindung wird durch Komplexbildung mit Äthern oder tertiären Aminen allgemein stark herabgesetzt.

In einigen Fällen wird bei Verwendung von komplexgebundenem Diisobutylaluminiumhydrid (Komplexbildner: Triäthylamin, Tri-*n*-butylamin und Tetrahydrothiophen, vgl. Tab. 5) die Hydroaluminierung durch Titan-tetrabutylat als Katalysator sogar über das Maß hinaus beschleunigt, das mit freiem Dialkylaluminiumhydrid

erreicht werden kann. Über die aktive Form des Titankatalysators wissen wir nichts. Sicher enthält sie kovalente Ti–C-Bindungen, deren hohe Reaktivität bekannt ist. *Thiele* und Mitarbb.<sup>9,10)</sup> fanden, daß instabile titanorganische Verbindungen durch tertiäre Mono- und Diamine unter Komplexbildung stabilisiert werden.

Das tertiäre Amin fördert wahrscheinlich die Bildung des titanorganischen Komplexkatalysators aus dem Titan(IV)-Salz und der aluminiumorganischen Verbindung und inhibiert außerdem seine vorzeitige irreversible Zerstörung. Hier zeigen sich Parallelen zur homogenen Polymerisation mit Ziegler-Natta-Katalysatoren, bei der die Reduktion  $Ti^{IV} \rightarrow Ti^{III}$  gleichfalls mit einem Verlust der katalytischen Aktivität einhergeht<sup>11)</sup>.

Daneben muß aber auch eine echte kokatalytische Wirkung des als Ligand in den Titankomplexkatalysator eingebauten Amins oder Tetrahydrothiophens in Betracht gezogen werden. Nach *Beermann* und *Bestian*<sup>12)</sup> wird der Zerfall titanorganischer Verbindungen durch die Anwesenheit von Äthern je nach deren Struktur entweder gefördert oder inhibiert. Wahrscheinlich üben auch die eingesetzten Äther in ähnlicher Weise wie die verschiedenen Amine oder das Tetrahydrothiophen einen günstigen Effekt aus; jedoch wird die durch Äther herabgesetzte Reaktivität der aluminiumorganischen Verbindung durch den Katalysator nicht mehr kompensiert.

Dem Landesamt für Forschung beim Ministerpräsidenten des Landes Nordrhein-Westfalen danken wir für die finanzielle Unterstützung bei dieser Arbeit.

## Beschreibung der Versuche

*Ausgangsprodukte und Testsubstanzen:* Hexadien-(1,5) wurde durch Umsetzung von Allylbromid mit Allylmagnesiumbromid gewonnen.

Diisobutylaluminiumhydrid der Firma Schering AG., Bergkamen/Westf., wurde im Vakuum destilliert.

Die als Komplexbildner eingesetzten Äther sowie Tetrahydrothiophen, Triäthyl- und Tri-n-butylamin wurden vorher getrocknet und destilliert. Die übrigen Komplexbildner wie auch das als Katalysator eingesetzte Titanterabutylat (monomer) und die für die gaschromatographische Analyse als Testsubstanzen benötigten Kohlenwasserstoffe – n-Hexan und Methylcyclopentan – waren handelsübliche Produkte der Firma Fluka AG., Buchs/Schweiz; n-Hexen-(1) wurde durch Esterpyrolyse von n-Hexylacetat in der Gasphase bei 550° dargestellt.

*Versuchsbeschreibung:* Alle Umsetzungen wurden unter einer Argon-Atmosphäre in einem zylindrischen Doppelwandgefäß<sup>4)</sup> durchgeführt, das von einer Heiz- bzw. Kühlflüssigkeit umspült wurde. Das Reaktionsgefäß trug Einfüllstutzen, Probennehmer, Rührer und Rückflußkühler (–20°). Es wurde zunächst das *Diisobutylaluminiumhydrid*, dann das in Cyclohexan gelöste *Dien* – dieses Gemisch wurde vorher gaschromatographisch analysiert – und schließlich der *Katalysator* eingefüllt.

Bei den mit Komplexbildner durchgeführten Versuchen wurde zunächst das *Diisobutylaluminiumhydrid* und dann der *Komplexbildner* eingefüllt. Nach Einstellung der gewünschten

<sup>9)</sup> K.-H. Thiele und J. Müller, Z. Chem. **4**, 273 (1964).

<sup>10)</sup> K.-H. Thiele und K. Jacob, Z. Anorg. allg. Chem. **356**, 195 (1968).

<sup>11)</sup> G. Henrici-Olive und S. Olive, Angew. Chem. **79**, 764 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 790 (1967).

<sup>12)</sup> C. Beermann und H. Bestian, Angew. Chem. **71**, 618 (1959).

Arbeitstemperatur (50°, vgl. Tab. 3, bzw. 30°, vgl. Tab. 4 und 5) erfolgte die Zugabe des in Cyclohexan gelösten *Diens* und des *Katalysators*. Das Reaktionsgefäß wurde danach von 50 bzw. 30° warmem Öl umspült. Nach verschiedenen Zeiten wurden 2–3 ccm des Reaktionsproduktes entnommen und in einem Gemisch aus 3 ccm Methylcyclohexan und 20 ccm Methanol bei anschließender Zugabe von 50 ccm 10proz. *Salzsäure* in einem gekühlten Scheidetrichter hydrolysiert. Die organische Phase wurde gaschromatographisch analysiert.

*Analytik*: Das Gaschromatographie-Gerät (Research Specialities Co. GO-10, Detektor: FID) enthielt eine 100-m-Stahlkapillare (Innen-Ø 0.5 mm), beschichtet mit Ucon CB 550 X, Helium diente als Trägergas. Die Temperatur der Säule betrug 30°, die des Verdampfers 125°. Der Umsatz der Reaktion ergab sich aus dem Verhältnis der Peakflächen von Hexadien-(1.5) : (n-Hexan + n-Hexen-(1) + Methylcyclopentan), die Produktzusammensetzung aus dem Verhältnis von n-Hexan, n-Hexen-(1) und Methylcyclopentan untereinander.

Durch Vergleich der Verhältnisse von Dien : Cyclohexan vor der Reaktion und (Dien + n-Hexan + n-Hexen-(1) + Methylcyclopentan) : Cyclohexan nach Beendigung der Reaktion konnten eventuelle Verluste an Hexadien-(1.5) durch Polymerisation o. ä. ermittelt werden.

[250/251/69]