

Bernhard Fell, Friedrich Asinger und Reinhard Albert Sulzbach<sup>1)</sup>

## Stellungsisomerisierung sekundärer Alkylmagnesiumchloride

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

(Eingegangen am 30. Juli 1970)

Die durch Titan(IV)-Verbindungen katalysierte Stellungsisomerisierung einer sekundären Alkyl-Grignard-Verbindung zum primären Isomeren ist nicht, wie in der Literatur angegeben, auf 1-methylverzweigte Alkylmagnesiumchloride beschränkt. Bei Einhaltung geeigneter Reaktionsbedingungen können auch Alkylmagnesiumchloride mit weiter im Inneren der Molekülkette angeordneter funktioneller Gruppe, wie sie z. B. aus dem durch Chlorierung eines Alkans erhaltenen Alkylchlorid-Isomerengemisch darstellbar sind, in die primäre Grignard-Verbindung umgelagert werden. Wesentlich für diese Reaktion ist die Verwendung von Tetrahydrofuran als Lösungsmittel und die kontinuierliche Zugabe des Katalysators über die gesamte Reaktionszeit hinweg.

### Isomerization of Secondary Alkylmagnesium Chlorides

The isomerization of secondary alkylmagnesium chlorides to the primary isomers, catalyzed by titan(IV) compounds, is not restricted to  $\alpha$ -methyl branched alkylmagnesium chlorides as reported in the literature. Under proper conditions secondary alkylmagnesium chlorides with the functional group in a more internal position, prepared for example from the monochlorinated alkane, can also be isomerized to the primary Grignard compound. Tetrahydrofuran as solvent and a continuous addition of the catalyst during the whole reaction time are essential for this isomerization reaction.

Die Stellungsisomerisierung metallorganischer Verbindungen ist bisher nur an wenigen, zumeist speziellen Einzelbeispielen untersucht worden. Lediglich die von Hennion und Mitarbb.<sup>2)</sup> aufgefundene thermische Isomerisierung sekundärer bororganischer Verbindungen zu den entsprechenden primären Derivaten wurde von Brown und Mitarb.<sup>3)</sup> intensiv studiert. Mit der thermischen Isomerisierung sekundärer aluminiumorganischer Verbindungen zu den primären Aluminiumalkylen befaßten sich Zakharkin und Mitarb.<sup>4a)</sup> sowie Bruno<sup>4b)</sup>. Wir stellten fest, daß durch Übergangsmetallverbindungen -- speziell Titanetraalkoholate -- die Stellungsisomerisierung

<sup>1)</sup> Teil der Doktorarbeit R. Sulzbach, Techn. Hochschule Aachen 1969.

<sup>2)</sup> G. F. Hennion, P. A. McCusker, E. C. Ashby und A. J. Rutkowski, J. Amer. chem. Soc. **79**, 5190, 5194 (1957).

<sup>3)</sup> H. C. Brown und B. C. Subba Rao, J. org. Chemistry **22**, 1136 (1957); Zusammenfassung in: H. C. Brown, Hydroboration, W. A. Benjamin Inc., New York 1962.

<sup>4)</sup> <sup>4a)</sup> L. J. Zakharkin und O. Yu. Okhlogystin, Izvest. Akad. Nauk SSR, Ser. Chim. **1958**, 1278, C. A. **53**, 4115 (1959); L. J. Zakharkin, ebenda **1962**, 539, C. A. **57**, 10997 (1962);

<sup>4b)</sup> G. Bruno, J. org. Chemistry **30**, 623 (1965).

sekundärer aluminiumorganischer Verbindungen außerordentlich vorteilhaft katalysiert werden kann: Im Gegensatz zu der bei 180–220° verlaufenden rein thermischen Isomerisierung einer sekundären aluminiumorganischen Verbindung benötigt die katalytische Reaktion nur Temperaturen von 80–120° sowie auch kürzere Reaktionszeiten<sup>5a–d)</sup> und verläuft mit besseren Ausbeuten.

*Cooper* und *Finkbeiner*<sup>6a,b)</sup> fanden, daß sekundäre Alkylmagnesiumhalogenide mit der funktionellen Gruppe in 2-Stellung durch katalytische Mengen einer Titanverbindung zu den primären Alkylmagnesiumhalogeniden isomerisiert werden. Es gelang den Autoren nicht, Alkylmagnesiumhalogenide mit weiter innen stehender funktioneller Gruppe, z. B. 1-Butyl-butylmagnesiumchlorid, in das primäre Isomere überzuführen.

Die Parallelen zwischen der von uns gefundenen titankatalysierten Stellungsisomerisierung sekundärer aluminiumorganischer Verbindungen und der von *Cooper* und *Finkbeiner* untersuchten katalytischen Stellungsisomerisierung sekundärer Alkylmagnesiumhalogenide sind evident, und es erschien uns zweifelhaft, daß die katalytische Stellungsisomerisierung sekundärer Grignard-Verbindungen auf 1-Methylalkylmagnesiumhalogenide beschränkt sein sollte, während die Reaktion bei den sekundären aluminiumorganischen Verbindungen unabhängig von der Stellung der funktionellen Gruppe im Molekül verläuft. Wir griffen deshalb die Versuche von *Cooper* und *Finkbeiner* auf mit dem Ziel, die Reaktion auch auf Alkyl-Grignardverbindungen mit weiter innen stehender funktioneller Gruppe auszuweiten. Zuerst versuchten wir am Beispiel der Stellungsisomerisierung von sek. Butylmagnesiumchlorid (1-Methyl-propylmagnesiumchlorid) die optimalen Bedingungen für die Isomerisierung einer 1-Methyl-alkyl-Grignard-Verbindung zu ermitteln.

### Stellungsisomerisierung von sek.-Butylmagnesiumchlorid

Die Analyse der Isomerisierungsprodukte erfolgte durch Oxydation der Grignard-Verbindungen mit Sauerstoff und anschließende Hydrolyse der gebildeten Magnesiumalkoholate mit verdünnter Mineralsäure zu den entsprechenden Alkoholen, die gaschromatographisch analysiert wurden. Testversuche stellten sicher, daß ein alle theoretisch möglichen Stellungsisomeren enthaltendes Alkylchloridgemisch völlig gleichmäßig mit Magnesium zur Grignard-Verbindung reagiert und die isomeren Alkylmagnesiumchloride ohne Selektion zugunsten irgendeines Isomeren durch Oxydation mit elementarem Sauerstoff in die Alkohole übergehen (vgl. Versuchsteil). Die Gesamtausbeute an Alkoholen betrug allerdings, berechnet auf die Grignard-Verbindung, maximal 80%. In Tab. 1 sind die Ergebnisse von Isomerisierungsversuchen einiger 1-methylverzweigter Alkyl-Grignard-Verbindungen zusammengestellt.

5) 5a) *F. Asinger, B. Fell* und *R. Janssen*, Chem. Ber. **97**, 2515 (1964); 5b) *F. Asinger, B. Fell* und *F. Theissen*, ebenda **100**, 937 (1967); 5c) *F. Asinger, B. Fell, R. Janssen* und *S. Warwel*, Jahrbuch 1967 des Landesamtes für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen, S. 37 f, Westdeutscher Verlag, Köln und Opladen 1967; 5d) *B. Fell, S. Warwel* und *F. Asinger*, Chem. Ber. **103**, 855 (1970).

6) 6a) *H. L. Finkbeiner* und *G. D. Cooper*, J. org. Chemistry **26**, 4779 (1961); 6b) *G. D. Cooper* und *H. L. Finkbeiner*, ebenda **27**, 1493, 3395 (1962).

7) *H. Gilman, E. A. Zoellner* und *J. B. Dickey*, J. Amer. chem. Soc. **51**, 1576 (1929).

Tab. 1. Stellungsisomerisierung 1-methylverzweigter Alkylmagnesiumchloride mit  $Ti(OC_2H_5)_4$  als Katalysator<sup>a)</sup>

Vers. Nr.	$H_3C-\underset{\substack{  \\ MgCl}}{CH}-R$	Mol	Lösungs- mittel [ccm]	Ausb. an Alkohol [%]	Prim. Alkohol im Gemisch [%]
1/1	$H_3C-\underset{\substack{  \\ MgCl}}{CH}-CH_3$	0.5	350	30 <sup>b)</sup>	36
1/2	$H_3C-\underset{\substack{  \\ MgCl}}{CH}-C_2H_5$	0.3	300	60	23
1/3	$H_3C-\underset{\substack{  \\ MgCl}}{CH}-C_6H_{13}$	0.1	200	80	6

<sup>a)</sup> Versuchsbedingungen: 0°; 2 Stdn.; 3 Mol-%  $Ti(OC_2H_5)_4$ ; Diäthyläther als Lösungsmittel.

<sup>b)</sup> Niedrige Ausbeute durch Aufarbeitungsverluste der Propanole verursacht.

Obwohl das aktivere  $Ti^{IV}$ -Alkoholat anstelle des von Cooper und Finkbeiner verwendeten Titan-tetrachlorids eingesetzt wurde, konnten nur relativ niedrige Ausbeuten an primärer Grignard-Verbindung erhalten werden. Außerdem fiel die Ausbeute an primärer Grignardverbindung mit steigendem Molgewicht stark ab.

Bei unseren Optimierungsversuchen am Beispiel der Isomerisierung von sek.-Butylmagnesiumchlorid wurden vor allem verschiedene Katalysatormetalle, Katalysator-Anionen, Lösungsmittel, Reaktionsdauer und -temperatur, Katalysatorkonzentration sowie Art der Katalysatorzugabe hinsichtlich ihrer Wirkung studiert.

Wie schon bei den Isomerisierungsreaktionen in der aluminiumorganischen Reihe, erwiesen sich Titanverbindungen als am besten geeignet. Von zahlreichen anderen geprüften Übergangsmetallverbindungen waren nur noch Vanadyl- und Zirkonalkoholate katalytisch wirksam, ohne jedoch die Aktivität des Titans zu erreichen. Von den untersuchten Titanverbindungen waren auch hier Titan-tetra-*n*-propylat und -isopropylat, wie aus Tab. 2 zu ersehen ist, die geeigneten Katalysatoren bei der Stellungsisomerisierung von sek.-Butylmagnesiumchlorid.

Tab. 2. Stellungsisomerisierung von sek.-Butylmagnesiumchlorid<sup>a)</sup>

Vers. Nr.	Katalysator <sup>b)</sup>	Butanol- Ausb. [%]	Butanol-(1) im Butanol [%]
2/1	ohne	76	0
2/2	$Ti(OCH_3)_4$	63	Spuren
2/3	$Ti(OC_2H_5)_4$	58	20
2/4	$Ti(O-n-C_3H_7)_4$	55	24
2/5	$Ti(O-i-C_3H_7)_4$	53	29
2/6	$Ti(O-n-C_9H_{19})_4$	51	17
2/7	$Ti(O-n-C_{18}H_{37})_4$	c)	9
2/8	$Ti(O-C_6H_5)_4$	57	19

<sup>a)</sup> 20°; 19 Stdn.; Ansatz: 0.3 Mol sek.-Butylmagnesiumchlorid in 200 ccm Diäthyläther, 3 Mol-% Katalysator.

<sup>b)</sup> Der Katalysator wurde in 100 ccm Diäthyläther gelöst und in vier gleichen Anteilen zu Beginn und nach je einer Stde. Reaktionszeit zugegeben.

<sup>c)</sup> Nicht bestimmt.

Es war zu erwarten, daß das Lösungsmittel einen starken Einfluß auf die Isomerisierungsreaktion ausüben würde, da die Struktur der Grignard-Verbindungen und die Lage evtl. Dissoziations- und Dismutationsgleichgewichte der Alkylmagnesiumhalogenide eindeutig lösungsmittelabhängig sind.

Tab. 3 zeigt die Versuchsergebnisse der Isomerisierung von sek.-Butylmagnesiumchlorid in verschiedenen Lösungsmitteln.

Bei den Versuchen wurde die Diäthylätherlösung der Grignard-Verbindung soweit eingedämpft, bis die Temperatur im Reaktionsgefäß auf 60° gestiegen war. Hierauf wurde bei dieser Temperatur das Lösungsmittel der Wahl, das auch den Titankatalysator enthielt, in vier gleichen Anteilen nach jeweils einer Stunde zugesetzt. In einigen Fällen wurde dabei der restliche Diäthyläther stürmisch durch das neue Lösungsmittel verdrängt.

Tab. 3. Einfluß von Lösungsmitteln auf die titankatalysierte Stellungsisomerisierung von sek.-Butylmagnesiumchlorid<sup>a)</sup>

Vers. Nr.	Lösungsmittel	Butanol-Ausb. [%]	Butanol-(1) im Butanol [%]
3/1	Diäthyläther	46	23
3/2	Chlorbenzol	30	17
3/3	Pyridin	1	3
3/4	Thiophen	30	13
3/5	Tetrahydrothiophen	27	20
3/6	Tetrahydrofuran	44	46
3/7	2-Methyl-tetrahydrofuran	44	28
3/8	Tetrahydropyran	30	28
3/9	N-Äthyl-morpholin	41	20
3/10	Diglyme	43	36
3/11	Methylal	39	32
3/12	Tri-n-butylamin	49	11
3/13	Tri-n-butylphosphin	26	27
3/14	HMPT <sup>b)</sup> (3 Mol-%)	43	18
3/15	HMPT <sup>b)</sup> (100 Mol-%)	46	5

<sup>a)</sup> 60°; 19 Stdn.; Ansatz: 0,3 Mol sek.-Butylmagnesiumchlorid, 3 Mol-% Ti(O-n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub> in 100 ccm Lösungsmittel gelöst in vier gleichen Anteilen nach jeweils 1 Stde. zugegeben, nachdem der größte Teil des Diäthyläthers durch Erhitzen auf 60° abgedampft worden war.

<sup>b)</sup> HMPT = Hexamethylphosphorsäuretriamid.

Nach Tab. 3 ist vor allem Tetrahydrofuran (Vers. 3/6) ein zu besonders hohen Ausbeuten an primärer Grignard-Verbindung führendes Lösungsmittel. Auch Diglyme (Vers. 3/10) und Methylal (Vers. 3/11) sind dem Diäthyläther (Vers. 3/1) deutlich überlegen. In die Tabelle nicht aufgenommene Versuche mit reinen Kohlenwasserstoffen, z. B. Petroläther oder Cumol, ergaben erheblich schlechtere Ergebnisse bei der Isomerisierung der sekundären Grignard-Verbindung als mit Diäthyläther. Eindeutige Zusammenhänge zwischen z. B. der Polarität oder der Basizität der Lösungs-

mittel und ihrer Wirksamkeit bei der katalytischen Stellungsisomerisierung der Grignard-Verbindung sind nicht erkennbar. Wahrscheinlich sind verschiedene Ursachen, u. a. auch sterische Effekte, wie das Ergebnis mit 2-Methyl-tetrahydrofuran (Vers. 3/7) anzuzeigen scheint, für den Verlauf der Reaktion verantwortlich.

Die weiteren Optimierungsversuche der titankatalysierten Stellungsisomerisierung von sek.-Butylmagnesiumchlorid wurden in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel ausgeführt. Eine Variation der Reaktionstemperatur im Bereich  $-15$  bis  $+45^\circ$  ergab, daß zwischen  $-10$  und  $+10^\circ$  die besten Isomerisierungsergebnisse erzielt werden, wie aus den Versuchen in Tab. 4 hervorgeht.

Tab. 4. Einfluß der Reaktionstemperatur auf die Stellungsisomerisierung von sek.-Butylmagnesiumchlorid<sup>a)</sup>

Vers. Nr.	Temp.	Butanol-Ausb. [%]	Butanol-(1) im Butanol [%]
4/1	$-15^\circ$	56	80
4/2	$-8^\circ$	54	82
4/3	$0^\circ$	46	88
4/4	$0^\circ$	48	84
4/5	$+10^\circ$	48	80
4/6	$+20^\circ$	48	73
4/7	$+20^\circ$	54	68
4/8	$+33^\circ$	46	69
4/9	$+40^\circ$	47	67
4/10	$+45^\circ$	47	69

<sup>a)</sup> Ansatz: 0.3 Mol sek.-Butylmagnesiumchlorid in 200 ccm THF, 5 Mol-%  $\text{Ti}(\text{O}-n\text{-C}_3\text{H}_7)_4$  in 50 ccm THF gelöst bei Reaktionsbeginn so zugegeben, daß angegebene Temp. nicht überschritten wurde; Reakt.-Zeit: 2 Stdn.

Bereits *Cooper* und *Finkbeiner*<sup>6a,b)</sup> hatten gefunden, daß die durch  $\text{TiCl}_4$  katalysierte Stellungsisomerisierung von Isopropylmagnesiumchlorid sehr schnell verläuft. Dies haben eigene Versuche bestätigt: Verlängerung der Reaktionszeit über 2 Stdn. hinaus ergab praktisch keine Ausbeuteverbesserung. Bei den Versuchen der Tab. 4 betrug deshalb die Reaktionszeit nur 2 Stdn.

Die Katalysatorkonzentration übt ebenfalls einen starken Einfluß auf die Isomerisierungsreaktion aus. Mit steigender Katalysatormenge nimmt der Gehalt an primärer Grignard-Verbindung im Isomerengemisch stark zu, die Gesamtausbeute an Grignard-Verbindungen (gemessen an der durch Oxydation und Hydrolyse erhaltenen Butanolmenge) dagegen stark ab. Katalysatormengen zwischen 2 und 4 Mol-% brachten die günstigsten Werte. Höhere Konzentrationen führten zu einem zu hohen Verbrauch an Grignard-Verbindung; in erster Linie beruht dieser auf einer Alkylierungsreaktion des Titansalzes mittels der Grignard-Verbindung zur katalytisch wirksamen titanorganischen Verbindung (s. u.). Weiterhin wurde beobachtet, daß die Geschwindigkeit der Isomerisierungsreaktion zu Beginn der Umsetzung sehr hoch ist, dann aber schnell auf einen minimalen Wert abfällt. Dies deutet auf eine als Nebenreaktion

verlaufende, schnelle irreversible Zerstörung des Katalysators, z. B. durch Reduktion der Titan(IV)-Verbindung zu einer unwirksamen niedrigeren Oxydationsstufe. Deshalb wurde geprüft, welchen Vorteil eine kontinuierliche Zugabe des Katalysators anstelle einer einmaligen Zudosierung bei Reaktionsbeginn mit sich bringt. Auf diese Weise kann man eine ausreichende Katalysatorkonzentration während der ganzen Reaktionszeit aufrechterhalten. Die Gegenüberstellung zweier typischer und innerhalb der Fehlergrenze reproduzierbarer Vergleichsversuche in Tab. 5 zeigt die Überlegenheit dieser Arbeitsweise!

Tab. 5. Einfluß der Art der Katalysatorzugabe auf die Stellungsisomerisierung von sek.-Butylmagnesiumchlorid<sup>a)</sup>

Vers. Nr.	Art der Katalysatorzugabe	Butanol-Ausb. [%]	Butanol-(1) im Butanol [%]
5/1	Gesamtmenge bei Reaktionsbeginn	57	64
5/2	Katalysator über 2 Stdn. hinweg zudosiert <sup>b)</sup>	58	84

<sup>a)</sup> 20°; 2 Stdn.; Ansatz: 0.3 Mol sek.-Butylmagnesiumchlorid in 200 ccm THF, 3 Mol-% Ti(O-n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>.

<sup>b)</sup> 3 Mol-% Ti(O-n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>, in 50 ccm THF gelöst.

Unsere Isomerisierungsversuche mit sek.-Butylmagnesiumchlorid hatten somit einige wesentliche Bedingungen für einen erfolgreichen Ablauf der Reaktion sichtbar gemacht:

1) Als Katalysator eignet sich Titanetrapropylat in Konzentration von etwa 3 Mol-%, bez. auf die Grignard-Verbindung, besonders gut.

2) Der Katalysator darf dem Reaktionsgemisch nicht auf einmal bei Reaktionsbeginn zugesetzt, sondern muß kontinuierlich über die gesamte Reaktionszeit hinweg zudosiert werden.

3) Als Lösungsmittel ist Tetrahydrofuran allen anderen üblichen Medien für Grignard-Verbindungen stark überlegen.

4) Die optimale Reaktionstemperatur liegt zwischen -10 und +20°.

Weitere Versuche zur Optimierung der Reaktion wurden nicht durchgeführt, da die erzielten Ergebnisse eine Übertragung der Isomerisierungsreaktion auf sekundäre Grignard-Verbindungen mit weiter im Innern der Molekülkette angeordneter funktioneller Gruppe erfolgreich erscheinen ließen. Als Beispiel für diese Versuche wählten wir 1-Butyl-butylmagnesiumchlorid.

### Katalytische Stellungsisomerisierung von 1-Butyl-butylmagnesiumchlorid

Ein Isomerisierungsversuch von 1-Butyl-butylmagnesiumchlorid mit 5 Mol-% (bezogen auf die Grignard-Verbindung) Titanetrapropylat als Katalysator in Diäthyläther als Lösungsmittel bei 35° zeigte zwar nur eine sehr geringfügige (< 3%), jedoch prinzipiell mögliche Umlagerung in das primäre Isomere an. Eine durchgreifendere Isomerisierung trat auch hier erst ein, wenn dem Reaktionsgemisch mindestens 4 Mol Tetrahydrofuran pro Mol Grignard-Verbindung zugesetzt oder besser noch in reinem

Tetrahydrofuran gearbeitet wurde; wie schon vorher bei sek.-Butylmagnesiumchlorid, waren andere Lösungsmittel wie z. B. Diglyme, tertiäre Amine u. a. dem Tetrahydrofuran deutlich unterlegen. Zusatz von 2-Methyl-tetrahydrofuran zu Diäthyläther ergab eine noch geringere Isomerisierung als mit Diäthyläther allein. Tetrahydrofuran war deshalb auch bei allen weiteren Versuchen das Lösungsmittel der Wahl.

Die Ergebnisse von Versuchen zur Ermittlung des bestgeeigneten Katalysators und einer günstigen Katalysatorkonzentration sind in der Tab. 6 zusammengefaßt. Der Katalysator wurde zum besseren Vergleich der Versuche untereinander insgesamt zu Beginn der Reaktion zugegeben — nicht wie günstiger gewesen wäre, in mehreren Anteilen über die Reaktionszeit hinweg. Da einige Katalysatoren bei Raumtemperatur völlig unwirksam waren, wurde als Reaktionstemperatur 60° gewählt. Dicyclopentadienyltitandichlorid, Kobalt- und Nickelacetylacetonat sowie Palladiumdichlorid waren katalytisch praktisch inaktiv. Die Werte in Tab. 6 zeigen, daß 3–5 Mol-%

Tab. 6. Stellungsisomerisierung von 1-Butyl-butylmagnesiumchlorid mit verschiedenen Katalysatoren<sup>a)</sup>

Vers. Nr.	Katalysator	Kat.-Konz. [Mol-%]	Octanol-Ausb. [%]	Isomerenverteilung im Octanol-Gemisch in %			
				Octanol-(4)	-(3)	-(2)	-(1)
6/B	ohne Katalysator	-	80	99	1	0	0
6/1	Ti(O-n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub>	2	70	59	11	2	28
6/2	Ti(O-n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub>	3	60	52	11	2	35
6/3	Ti(O-n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub>	4	50	48	12	2	38
6/4	Ti(O-n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub>	5	b)	41	14	1	43
6/5	Ti(O-n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub>	5	51	38	13	2	47
6/6	Ti(O-n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub>	5	43	44	12	1	43
6/7	Ti(O-n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub>	6	30	27	11	1	61
6/8	Ti(O-n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub>	9	21	20	9	2	70
6/9	Ti(O-n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	5	47	45	11	1	43
6/10	TiCl <sub>4</sub>	5	30	56	10	1	34
6/11	Zr(O-n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	5	b)	82	11	1	7
6/12	VO(O-n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	5	b)	92	7	1	1
6/13	Ti(acetac) <sub>4</sub> <sup>c)</sup>	5	30	32	12	1	56
6/14	Ti(O-n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> (+ 5 Mol-% PdCl <sub>2</sub> )	5	30	30	11	1	58
6/15	Ti(O-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	5	b)	70	11	1	18

<sup>a)</sup> 60°; 15 Std.; Ansatz: 0.1 Mol 1-Butyl-butylmagnesiumchlorid in 200 ccm THF; Katalysator in 50 ccm THF gelöst auf einmal zu Beginn der Reaktion zugegeben.

<sup>b)</sup> Nicht bestimmt.

<sup>c)</sup> Ti<sup>IV</sup>-Acetylacetonat.

Titantetrapropylat und -butylat besonders gut die Isomerisierung des 1-Butyl-butylmagnesiumchlorids zur primären Grignard-Verbindung bewirken. Höhere Katalysatorkonzentrationen führen zwar zu einem höheren Isomerisierungsgrad, setzen aber gleichzeitig die Gesamtausbeute an isomeren Grignard-Verbindungen bzw. den

daraus durch Oxydation mit Luftsauerstoff erhaltenen Alkoholen herab, da die Formierung des aktiven Katalysators aus der Titan(IV)-Verbindung unter Verbrauch von Grignard-Reagenz erfolgt. Eine wichtige, ausbeutevermindernde Nebenreaktion ist die Disproportionierung der Octylmagnesiumchloride zu Octan und Octenen. Der Alkan/Alken-Anteil in einem Isomerisierungsversuch betrug in der Regel 10–12 Mol-%, bezogen auf eingesetztes 1-Butyl-butylmagnesiumchlorid. Das Octan/Octen-Verhältnis war in den untersuchten Fällen ca. 2:1.

Als Dimerisierungsprodukt des 1-Butyl-butylmagnesiumchlorid entstanden ca. 2 Mol-% 5.6-Di-n-propyl-decan.

Die Reaktionstemperatur hatte bei der titankatalysierten Stellungsisomerisierung von sek.-Butylmagnesiumchlorid im Bereich  $-15$  bis  $+45^\circ$  insgesamt nur einen geringen Einfluß; ein Ausbeutemaximum an Butanol-(1) wurde bei  $0^\circ$  festgestellt. Bei 1-Butyl-butylmagnesiumchlorid stieg der Octanol-(1)-Anteil im aufgearbeiteten Reaktionsprodukt dagegen von 24% bei  $-17^\circ$  auf 47% bei  $+60^\circ$  an (5 Mol-% Titan-tetrapropylat als Katalysator). Bei Verwendung von nur 3 Mol-% des Katalysator wurde ein solcher Temperatureffekt dagegen nicht beobachtet (vgl. Tab. 7).

Tab. 7. Einfluß der Reaktionstemperatur auf die katalytische Stellungsisomerisierung von 1-Butyl-butylmagnesiumchlorid<sup>a)</sup>

Vers. Nr.	Temp.	Octanol- Ausb. [%]	Isomerenverteilung [%] im Gemisch			
			Octanol-(4)	-(3)	-(2)	-(1)
7/1	$-17^\circ$	62	58	16	2	24
7/2	$0^\circ$	59	47	20	2	31
7/3	$+23^\circ$	52	45	17	2	36
7/4	$+35^\circ$	c)	46	16	2	36
7/5	$+60^\circ$	51	40	11	2	47
7/6 <sup>b)</sup>	$+20^\circ$	67	49	15	3	33
7/7 <sup>b)</sup>	$+60^\circ$	59	52	11	2	35

<sup>a)</sup> 15 Std.; Ansatz: 0.1 Mol 1-Butyl-butylmagnesiumchlorid in 200 cm THF; Katalysator (5 Mol-%  $\text{Ti}(\text{O}-n\text{-C}_3\text{H}_7)_4$ ) in 50 cm THF gelöst auf einmal zu Beginn der Reaktion zugegeben.

<sup>b)</sup> Nur 3 Mol-%  $\text{Ti}(\text{O}-n\text{-C}_3\text{H}_7)_4$ .

<sup>c)</sup> Nicht bestimmt.

Obwohl nach Cooper und Finkbeiner<sup>6a,b)</sup> sowie den oben erwähnten Versuchen die Isomerisierung einer 1-Methyl-alkyl-Grignard-Verbindung sehr schnell verläuft, wurde bei den bisherigen Isomerisierungsreaktionen mit dem 1-Butyl-butylmagnesiumchlorid eine Reaktionszeit von 15 Std. angewandt. Dadurch sollte vor allem bei ungünstigen Reaktionsbedingungen und mit wenig aktiven Katalysatoren noch ein für Vergleichszwecke ausreichend hoher Umsatz erzielt werden. Wie die Tab. 8 zeigt, verläuft aber auch die titankatalysierte Stellungsisomerisierung einer Alkyl-Grignard-Verbindung mit weiter innen ständiger funktioneller Gruppe äußerst schnell. Eindeutig geht aus den Versuchen weiter hervor, daß der Katalysator in einer Nebenreaktion sehr schnell zerstört wird und so die Isomerisierungsreaktion zum Stillstand kommt (vgl. auch Tab. 5).

Tab. 8. Einfluß der Reaktionszeit auf die katalytische Stellungsisomerisierung von 1-Butylbutylmagnesiumchlorid<sup>a)</sup>

Vers. Nr.	Reakt.-Zeit [Stdn.]	Octanol-Ausb. [%]	Isomerenverteilung [%] im Octanol-Gemisch			
			Octanol-(4)	-(3)	-(2)	-(1)
8/1	0.1	55	39	14	2	45
8/2	0.25	53	38	14	2	46
8/3	2	47	36	13	2	50
8/4	4	53	34	13	2	51
8/5	15	43	44	12	1	43

<sup>a)</sup> 60°; Ansatz: 0.15 Mol 1-Butylbutylmagnesiumchlorid in 250 ccm THF gelöst; 5 Mol-% Ti(O--n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub> in 50 ccm THF gelöst zu Beginn der Reaktion auf einmal zugegeben.

Die bereits bei der Isomerisierung von sek.-Butylmagnesiumchlorid erfolgreich erprobte kontinuierliche Zugabe des Katalysators wurde deshalb auch bei 1-Butylbutylmagnesiumchlorid angewandt. Die Ergebnisse mit verschiedenen Gesamt Mengen Katalysator und bei verschiedenen Reaktionstemperaturen zeigt Tab. 9.

Tab. 9. Einfluß der Art der Katalysatorzugabe auf die Stellungsisomerisierung von 1-Butylbutylmagnesiumchlorid<sup>a)</sup>

Vers. Nr.	Art der Katalysatorzugabe	Reakt.-Temp.	Kat.-Konz. [Mol-%]	Octanol-Ausb. [%]	Isomerenverteilung [%] im n-Octanol-Gemisch			
					Octanol-(4)	-(3)	-(2)	-(1)
9/1	insgesamt bei Reaktionsbeginn	60°	5	47	36	13	2	50
9/2	während 2 Stdn. zudosiert	60°	5	45	16	7	1	76
9/3	insgesamt bei Reaktionsbeginn	20°	3	67	49	15	3	33
9/4	während 2 Stdn. zudosiert	20°	3	65	23	13	2	63
9/5	während 4 Stdn. zudosiert	20°	3	59	21	9	2	68
9/6	während 8 Stdn. zudosiert	20°	3	46	78	4	1	18

<sup>a)</sup> Reaktionszeit bei Vers. 9/1 und 9/3: 2 Stdn.; Ansatz: 0.1 Mol 1-Butylbutylmagnesiumchlorid in 200 ccm THF; Katalysator (Ti(O--n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>) in 50 ccm THF gelöst in angegebener Weise zugegeben.

Die Werte der Tab. 9 lassen sich wie folgt zwanglos deuten. Die Isomerisierung einer sekundären Alkyl-Grignard-Verbindung benötigt eine relativ niedrige Mindestkonzentration Titankatalysator. Wegen des dauernden Verbrauchs der Titanverbindung durch Weiterreaktion zu katalytisch unwirksamen Formen muß durch eine kontinuierliche Katalysatorzugabe diese Mindestkonzentration aufrechterhalten werden. Zugabe des Katalysators in höherer als für die Isomerisierung optimal notwendiger Konzentration begünstigt die gewünschte Reaktion nicht weiter; der Katalysatorüberschuß wird durch unerwünschte Weiterreaktion mit der Grignard-Verbindung schnell verbraucht und steht dann für die eigentliche Reaktion nicht mehr zur Verfügung; Die Isomerisierung kommt zum Stillstand. Gibt man den Katalysator über einen zu langen Zeitraum hinweg zu, so wird in keinem Augenblick

die notwendige Katalysatormindestkonzentration erreicht, da die wirksame Titanverbindung durch die unerwünschte Nebenreaktion verbraucht wird, ehe sich der Katalysator in der erforderlichen optimalen Mindestkonzentration angereichert hat (vgl. Ver. 9/6).

Cooper und Finkbeiner<sup>6b)</sup> fanden bei der Isomerisierung von Isopropylmagnesiumchlorid zu n-Propylmagnesiumchlorid mit unterschiedlichen  $TiCl_4$ -Katalysatormengen, daß bei Verwendung von 0.22 Mol-%  $TiCl_4$  das Molverhältnis von isomerisierter Grignard-Verbindung zu Titan(IV)-Verbindung 21 beträgt; mit 2.2 Mol-% Katalysator wird dagegen nur ein Wert von 6–7 erreicht. Dieses Ergebnis entspricht dem Befund der Tab. 9.

### Einsatz eines Octylmagnesiumchlorid-Isomerengemisches

Auch ein Octylmagnesiumchlorid-Isomerengemisch, erhalten durch photochemische Chlorierung von n-Octan und anschließende Umsetzung der Monochloroctane (12% 1-Chlor-octan, 32% 2-Chlor-octan, 29% 3-Chlor-octan und 27% 4-Chlor-octan) mit Magnesium wurde der Isomerisierungsreaktion unterworfen. Nach der Umsetzung des Chloroctan-Isomerengemisches mit Magnesium in THF zur Grignard-Verbindung wurde durch Oxydation mit Luftsauerstoff und anschließende Hydrolyse als Blindwert ein wie folgt zusammengesetztes Octanol-Gemisch erhalten: 9% Octanol-(1), 30% Octanol-(2), 32% Octanol-(3) und 29% Octanol-(4). Die Octanol-Ausbeute betrug 75%, bezogen auf eingesetztes Chloroctan-Isomerengemisch. Wurde nun das n-Octylmagnesiumchlorid-Isomerengemisch ähnlich wie bei Versuch 9/5 durch vierstündige kontinuierliche Dosierung von insgesamt 3 Mol-% Titanterabutylat in THF bei 20° isomerisiert und dann oxydiert, resultierte ein n-Octanol-Gemisch mit 74% n-Octanol-(1), 2% n-Octanol-(2), 11% n-Octanol-(3) und 13% n-Octanol-(4) bei 65% Gesamtausbeute.

In Vorversuchen schließlich wurde festgestellt, daß auch andere sekundäre metallorganische Verbindungen, wie beryllium- oder lithiumorganische Verbindungen, durch Katalyse mit Titanverbindungen zu den primären Derivaten isomerisiert werden.

### Zusammenfassung und Diskussion der Versuchsergebnisse

Unter der katalytischen Einwirkung von Titan(IV)-Verbindungen werden nicht nur 1-methylverzweigte Grignard-Verbindungen, sondern auch Alkylmagnesiumchloride mit weiter im Innern der Molekülkette angeordneter  $MgCl$ -Gruppe in die primären Isomeren umgelagert. Die optimalen Reaktionsbedingungen sind sehr einfach: Man tropft bei Raumtemperatur zu der in Tetrahydrofuran gelösten sekundären Grignard-Verbindung ca. 3 Mol-% des ebenfalls in Tetrahydrofuran gelösten Titankatalysators im Laufe von zwei bis vier Stunden gleichmäßig zu. Die sich z. B. aus Titanterpropylat bildende katalytisch wirksame, in ihrer genauen Struktur noch unbekannte titanorganische Komplexverbindung ist sehr kurzlebig; sie reagiert irreversibel zu katalytisch inaktiven Verbindungen bzw. Oxydationsstufen weiter.

Der Mechanismus der titankatalysierten Stellungsisomerisierung der sekundären Alkylmagnesiumhalogenide dürfte demjenigen der von uns entdeckten<sup>5a,c)</sup> übergangsmetallkatalysierten Stellungsisomerisierung sekundärer zu primären Aluminiumalkylen ähnlich sein: Aus der Titanverbindung und dem Alkylmagnesiumhalogenid bildet sich unter Mitwirkung des Lösungsmittels eine titanorganische Komplexverbin-



vertrieben worden. Nach Beendigung der Reaktion wurde der Bodenablaß des Reaktionsgefäßes mit dem Einfüllstutzen eines graduierten Tropftrichters verbunden, zwischen beide Gefäße ein kurzes weites Glasrohr mit einer Glasfritte zur Filtration der Grignard-Lösung gesetzt. Alle Verbindungen waren Kugel- bzw. Kegelschliffe. Die Grignard-Lösung wurde in den Tropftrichter filtriert, nachdem ihr Gehalt an *Alkylmagnesiumchlorid* nach Gilman und Mitarbb.<sup>7)</sup> bestimmt worden war.

Aus dem Tropftrichter wurde dann die berechnete Menge der Grignard-Lösung (0,1–0,3 Mol) in einen 500-ccm-Fünfhalskolben gegeben und auf 200 ccm mit dem jeweiligen Lösungsmittel aufgefüllt. Der Kolben war noch mit Rückflußkühler, Rührer, Thermometer und Gaseinleitungsrohr versehen. Durch letzteres wurde trockenes Argon geleitet, und während der ganzen Reaktion wurde sorgfältig auf Luft- und Feuchtigkeitsschluß geachtet. Der Katalysator wurde in ca. 50 ccm Lösungsmittel aufgenommen und entweder auf einmal zu Beginn der Reaktion oder über einen längeren Zeitraum hinweg kontinuierlich zugegeben. Im übrigen wurden die in den Tab. angegebenen Bedingungen eingehalten.

*Oxydation der Grignardverbindungen:* Der Kolben mit dem Reaktionsprodukt der Isomerisierung wurde auf 0° abgekühlt und das Gaseinleitungsrohr gegen ein in das Reaktionsprodukt eintauchendes Rohr ausgetauscht. Nun wurde trockener *Sauerstoff* mit solcher Geschwindigkeit eingeleitet, daß die Innentemperatur bei Anwendung eines Kältebades von –20° nicht über 0° anstieg. Beim Arbeiten in Diäthyläther fielen während der Oxydation die Alkoxy-metallverbindungen als grauweiße Niederschläge aus. In Tetrahydrofuran bildete sich ein Niederschlag nur bei hoher Konzentration der metallorganischen Verbindung. Nach Beendigung der Oxydation — erkennbar am Absinken der Innentemperatur auf –10° und tiefer sowie Farbänderung von Tiefschwarz nach Braun — wurde das Kältebad entfernt und noch 1–2 Stdn. ein etwas stärkerer N<sub>2</sub>-Strom eingeleitet. (Bei Isomerisierungstemperaturen < 0° wurde auch bei dieser Temperatur oxydiert.)

Durch vorsichtiges Zutropfen von eiskalter 15proz. *Salzsäure* wurden die *Alkohole* in Freiheit gesetzt. Die wäßrige Phase wurde viermal mit je 50 ccm Äther ausgeschüttelt, die vereinigten Ätherextrakte mit Siccon getrocknet, der Äther über eine 15 cm lange Vigreux-Kolonnen mit verspiegeltem Vakuummantel abdestilliert, zum Destillationsrückstand zur Ausbeutebestimmung ein innerer Standard eingewogen und gaschromatographisch (GC) die Ausbeute und Isomerenverteilung ermittelt. Innerer Standard war bei den Versuchen mit sek.-Butylmagnesiumchlorid Butanol-(2), bei den Versuchen mit den sekundären Octylmagnesiumchloriden 2-Äthyl-hexanol-(1). — Die GC-Analyse geschah in einem Perkin-Elmer F 7-Gerät mit einer 200 m langen Kapillarkolonnen, Innendurchmesser 0,5 mm, die mit Marlophen als stationäre Phase belegt war, bei 65° (Butanole) bzw. 105° (Octanole) Kolonnentemperatur. Die Auswertung der Gaschromatogramme erfolgte durch Bestimmung des Produktes aus Halbwertsbreite und Höhe der einzelnen Peaks und Vergleich der erhaltenen Flächenwerte. Der relative Fehler betrug  $\pm 4\%$ .