

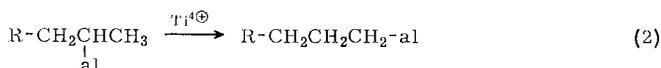
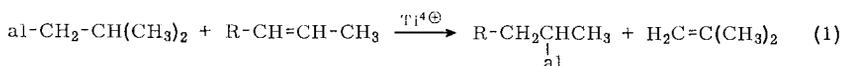
Friedrich Asinger, Bernhard Fell und Rainer Osberghaus

## Notiz zur Frage der titankatalysierten Hydroaluminierungsreaktion bei höhermolekularen Olefinen mit innenstehender Doppelbindung

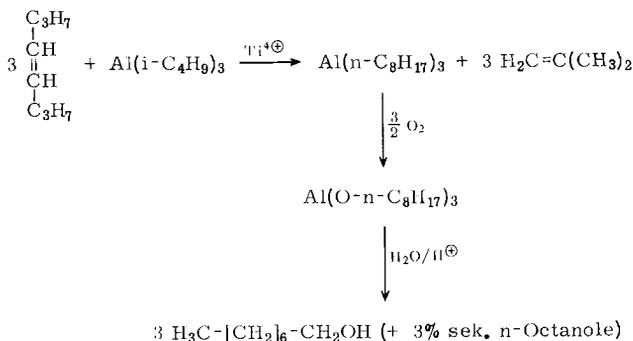
Aus dem Institut für Technische Chemie und Petrochemie der Technischen Hochschule Aachen

(Eingegangen am 23. November 1970)

In einer Reihe von Untersuchungen hatten wir gezeigt, daß die Reaktion zwischen Alkylaluminium-Verbindungen und höhermolekularen Olefinen mit innenstehender Doppelbindung sowie die Stellungsisomerisierung der im Primärschritt dieser Reaktion gebildeten sekundären aluminiumorganischen Verbindung zum primären Isomeren durch Titanalkoholate außerordentlich stark beschleunigt werden<sup>1-4)</sup>:



So erhält man z. B. aus n-Octen-(4) und Triisobutylaluminium durch ca. einstündige Reaktion in Gegenwart von 3 Mol-% Titanterabutylat als Katalysator bei 120° ein Reaktionsprodukt, das durch Oxydation mit Luftsauerstoff und anschließende Hydrolyse mit etwa 70proz. Ausbeute in eine Octanolfraction übergeführt werden kann, die zu über 97% aus n-Octanol-(1) besteht:



<sup>1)</sup> F. Asinger, B. Fell und R. Janssen, Chem. Ber. **97**, 2515 (1964).

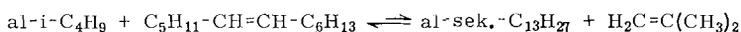
<sup>2)</sup> F. Asinger, B. Fell und F. Theissen, Chem. Ber. **100**, 937 (1967).

<sup>3)</sup> 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.

<sup>4)</sup> B. Fell, S. Warwel und F. Asinger, Chem. Ber. **103**, 855 (1970).

Bei der Übertragung der vorwiegend am Beispiel der *n*-Octene untersuchten Reaktion auf höhermolekulare Olefine (*n*-Undecene bis *n*-Hexadecene) traten verschiedene Schwierigkeiten auf. So reagierten z. B. bei der Umsetzung von *n*-Tridecen-(6) mit Diisobutylaluminiumhydrid nur zwei Mol des Olefins mit der aluminiumorganischen Verbindung. Außerdem fand erst nach einer sehr langen Reaktionszeit (24 Stdn.) eine zudem nur ca. 80proz. Isomerisierung der zuerst gebildeten *sekundären* aluminiumorganischen Verbindung zur *primären* statt.

Dies liegt einmal daran, daß bei Einsatz von Olefinen mit einer C-Zahl > 8 das Reaktionsgemisch bei der Reaktionstemperatur von 120° nicht zum Sieden kommt und das bei der Verdrängungsreaktion freiwerdende Isobuten aus dem ohnehin ganz auf der linken Seite liegenden Gleichgewicht



nicht restlos entfernt werden kann.

Man muß daher die Umsetzung in bekannter Weise bei soweit vermindertem Druck durchführen, daß das eingesetzte Olefin bei der Reaktionstemperatur von 120–130° unter Rückfluß siedet und das Isobuten so vollständig aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird<sup>5)</sup>.

Weiterhin ist es gerade für die Reaktion mit den höhermolekularen Olefinen sehr ungünstig, daß der Titankatalysator in einer schnell verlaufenden Nebenreaktion irreversibel verbraucht wird. Hier sollte nun durch kontinuierliche Dosierung der Titanverbindung während der Reaktion eine wesentliche Verbesserung der Ausbeute erreicht werden können, da dadurch die notwendige Katalysatorkonzentration im Reaktionsgemisch dauernd aufrecht gehalten wird<sup>4)</sup>. Unter diesen Bedingungen lassen sich höhermolekulare Olefine (>C<sub>10</sub>) mit innenstehender Doppelbindung in der titankatalysierten Reaktion mit befriedigenden Ergebnissen (Tabelle) umsetzen.

Titankatalysierte Reaktion zwischen höhermolekularen Olefinen mit innenstehender Doppelbindung und Diisobutylaluminiumhydrid<sup>a)</sup>

Olefin	<i>trans</i> - <i>n</i> -Undecen-(4)	<i>n</i> -Dodecen-Isomerengemisch <sup>b)</sup>	<i>n</i> -Tri-decen-(6)	<i>n</i> -Tetradecen-Isomerengemisch <sup>b)</sup>	<i>n</i> -Hexadecen-Isomerengemisch <sup>c)</sup>
Rkt.-Zeit (Stdn.)	2	2	4	2	2
Temperatur	120°	120°	120°	120°	131–140°
Druck (Torr)	80	45	25	17	8
Umsatz <sup>d)</sup> (%)	91	91	95	84	80
Isomerisierung zum primären Produkt (%)	91	93	80	90	97

<sup>a)</sup> Konstante Reaktionsbedingungen:

Ansatz: 0,06 Mol Al(*i*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>H, 0,36 Mol Olefin

Katalysatorkonzentration: 3 Mol-% Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub> (bezogen auf Al(*i*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>H), gelöst in wenig Olefin, innerhalb von 40 Min. zugetropft.

<sup>b)</sup> Mit 5%  $\alpha$ -Olefin.

<sup>c)</sup> Mit 13%  $\alpha$ -Olefin.

<sup>d)</sup> Bezogen auf die drei Valenzen des Aluminiums in Al(*i*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>H.

<sup>5)</sup> K. Ziegler, H. Martin und F. Krupp, Liebigs Ann. Chem. **629**, 14 (1960); vgl. auch H. Lehmkuhl und K. Ziegler in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Auflage, Band XIII/4, S. 39f., Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1970.

## Beschreibung der Versuche

Die katalytische Hydroaluminierungs- und Verdrängungsreaktion mit den höhermolekularen Olefinen wurde in einem 500-ccm-Vierhalskolben mit magnetgekuppeltem KPG-Rührer, Tropftrichter, Rückflußkühler und Innenthermometer ausgeführt. Der Rückflußkühler war mit einer Tiefkühlfalle ( $-78^{\circ}$ ), in der Isobuten kondensiert werden konnte, verbunden. Von der Falle aus führte eine Verbindung über einen Dreiweghahn zur Vakuumpumpe bzw. zu einem mit Argon gefüllten Gasometer (ca. 0.75 l, Sperrflüssigkeit: Paraffinöl). Zwischen diesem Dreiweghahn und der Vakuumpumpe befand sich noch ein Absperrhahn und ein weiterer Dreiweghahn, der mit seiner Abzweigung an eine Argonbombe angeschlossen war. Vor Beginn des Versuches wurde die Luft in der absolut trockenen Apparatur durch Argon verdrängt und den Reaktanden beim Einfüllen ein leichter Argonstrom entgegengeleitet. Im Reaktionsgefäß wurden  $2/3$  des *Olefins* (0.36 Mol) und das gesamte  $Al(i-C_4H_9)_2H$  (0.06 Mol) vorgelegt. Im restlichen Olefin wurde der Katalysator  $Ti(OC_4H_9)_4$  (3 Mol-%, bezogen auf  $Al(i-C_4H_9)_2H$ ) gelöst und in den Tropftrichter gegeben. Im Ölbad wurde das vorgelegte Gemisch auf die Reaktionstemp. von  $120^{\circ}$  gebracht und gleichzeitig über ein Feinregulierventil an der Pumpe das Vakuum so eingestellt, daß das Olefin gerade unter Rückfluß siedete. Ein Teil des im restlichen Olefin gelösten Katalysators (etwa 30% der Gesamtmenge) wurde gleich bei Beginn der Reaktion zugegeben, der Rest im Verlaufe von 40 Min. zugetropft. Nach Beendigung der Reaktion wurde auf  $0^{\circ}$  abgekühlt und das Reaktionsgefäß aus dem Gasometer mit Argon gefüllt.

Zur Bestimmung des Umsatzes wurde in einem Erlenmeyerkolben eine Mischung von 2 ccm n-Pentan und 20 ccm Methanol auf  $-15^{\circ}$  abgekühlt, der Kolben mit Argon gefüllt, die zu analysierende Probe hinzugegeben und der Kolben sofort wieder verschlossen. Zu dem farblosen Niederschlag, der hierbei entstand, wurde unter Köhlen 10proz. *Salzsäure* gegeben, bis zwei klare Schichten entstanden. Die organische Phase wurde abgetrennt, neutral gewaschen, getrocknet und gaschromatographisch analysiert. Aus dem Verhältnis n-Alkan/Olefin ließ sich dann der Umsatz bestimmen. Gaschromatographie: Perkin-Elmer 116 E mit FID, 100 m Stahlkapillare, 0.5 mm Innen- $\varnothing$  belegt mit Marlophen Nr. 26, 2 ml/Min. Helium, Kolontemp.:  $90^{\circ}$  (Undecan/Undecen),  $100^{\circ}$  (Dodecan/Dodecen) und  $120^{\circ}$  Tridecan/Tridecen. GC-Analyse der Hexadecan/Hexadecen-Gemische: Gerät HCL 1680 mit FID, gepackte Kolonne (2m  $\times$  2.5 mm), stationäre Phase: 10% Äthylenglykol-bis- $\beta$ -cyanäthyläther gesättigt mit  $AgNO_3$  auf Chromosorb WAW 80--100 mesh. Kolontemp.  $110^{\circ}$ .

Zur Ermittlung der Isomerenverteilung wurde eine Probe in einen mit Argon gefüllten Vierhalskolben gegeben, der mit Rührer, Tropftrichter und Thermometer versehen war. Die Reaktionsmischung wurde auf  $0^{\circ}$  abgekühlt, mit n-Pentan verdünnt, der Kolben dann mit Rückflußkühler und Gaseinleitungsrohr versehen und das Gemisch oxydiert. Hierzu wurde 8 Stdn. trockene Luft und 8 Stdn. trockener *Sauerstoff* eingeleitet. Anschließend wurden die *Aluminiumalkoholate* mit 10proz. *Salzsäure* hydrolysiert. Die organische Phase wurde abgetrennt, die wäbr. mehrmals ausgeäthert, die vereinigten organischen Extrakte wurden neutral gewaschen, getrocknet und durch Destillation über eine 15 cm lange verspiegelte Vigreux-Kolonnen vom Lösungsmittel weitgehend befreit.

Die gebildeten *Alkohole* wurden mit *Acetanhydrid* quantitativ verestert und die *Ester* gaschromatographisch analysiert.