

18. Niederdruck-Oligomerisation von Mono-Olefinen mit löslichen Nickel/Aluminium-Bimetallkatalysatoren, Teil I

Entwicklung neuer Katalysatorsysteme auf der Basis von π -Cyclobutadien-Nickel(II)-Verbindungen

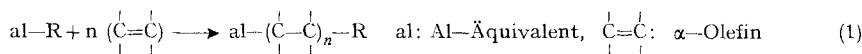
von **Olav-Torgeir Onsager, Hagbarth Wang** und **Ulf Blindheim**

Zentralinstitut für Industrielle Forschung, Oslo 3 – Blindern

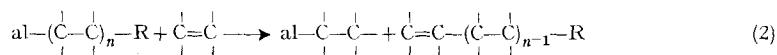
(26. IV. 68)

Summary. Mixtures of π -tetramethylcyclobutadiene-nickeldihalides and LEWIS acids such as alkylaluminiumhalides in organic solvents represent new highly active homogeneous catalysts for the dimerization of ethylen, propene and butene under mild conditions. As a cocatalyst LEWIS bases may be used, in particular those containing trivalent phosphorous.

1. Einleitung und Problemstellung. – Die Oligomerisation der Mono-Olefine mit metallorganischen Katalysatorsystemen geht auf Beobachtungen von ZIEGLER [1] zurück. Bei der Reaktion zwischen Aluminiumtrialkylen und α -Olefinen wie z. B. Äthylen, Propen oder Buten-(1) werden zunächst in einer «Aufbaureaktion» (1) höhere Metallalkyle gebildet:



Auf diese Aufbaureaktion kann sekundär eine «Verdrängungsreaktion» (2) folgen, wobei die α -Olefine substituierend auf die höheren Alkylreste unter Freisetzung eines α -Olefins einwirken können:



Die Verdrängungsreaktion, die wahrscheinlich über intermediäre Aluminiumhydridbildungen verläuft, wird durch die Anwesenheit von metallischem Pt, Co oder Ni katalysiert [2].

Nach BESTIAN [3] [4] ist bekannt, dass α -Olefine bei niedrigen Temperaturen (– 50 bis – 70°C) unter Anwendung eines homogenen Bimetallkatalysatorsystems – gebildet aus Methylaluminiumdichlorid und Methyltitantrichlorid – oligomerisiert werden können. Auch Katalysatorsysteme auf der Basis von organischen Aluminiumverbindungen und Titan- oder Zirkon-alkoholaten sind entwickelt worden [5].

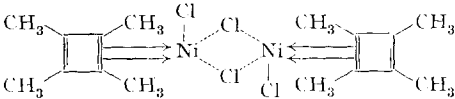
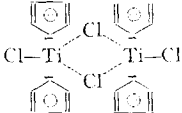
Die überwiegende Anzahl der bimetallischen Katalysatorsysteme nach ZIEGLER und NATTA initiiert aber bekanntlich Hochpolymersynthesen [6]. Es sei an dieser Stelle besonders auf die von NATTA [7] und BRESLOW [8] entdeckten Katalysatorsysteme erinnert, die beim Zusammengeben von Bis-cyclopentadienyl-titandichlorid und aluminiumorganischen Verbindungen entstehen.

Es ist auffallend, dass die beiden Übergangsmetallverbindungen: Tetramethylcyclobutadien-nickeldichlorid [TMCB]NiCl₂ [9] und Bis-cyclopentadienyl-titandichlorid Cp₂TiCl₂ [10] sowohl physikalisch als auch chemisch viele gemeinsame Eigen-

schaften aufweisen (vgl. Tabelle 1). Insbesondere sei auf die Elektronenstrukturen von Nickel und Titan hingewiesen, dank denen beide Verbindungen Elektronenmangelbindungskomplexe eingehen können. Von PATAT & SINN wurde dieser Eigenschaft eine entscheidende Bedeutung für die katalytische Aktivität der Ti/Al-Systeme zugeschrieben [11]. Es erschien uns deswegen sehr interessant, die katalytischen Eigenschaften eines Katalysatorsystems – gebildet aus Tetramethylcyclobutadien-nickeldichlorid und aluminiumorganischen Verbindungen – zu untersuchen.

Im Gegensatz zu den meisten Bimetallkatalysatorsystemen nach ZIEGLER und NATTA, die den Aufbau von Makromolekeln katalysieren, beschleunigen Katalysatorsysteme mit π -Allylnickel stark die Bildung dimerisierter und trimerisierter Produkte, wie wir unabhängig von WILKE & BOGDANOVIĆ [12] gefunden haben [13].

Tabelle 1. Verwandtschaftsmerkmale der beiden Übergangsmetallverbindungen:
[TMCB]NiCl₂ und Cp₂TiCl₂

| | | |
|---------------------------|---|--|
| Formel und Struktur |  |  |
| Elektronenstruktur | 16-Elektronenstruktur | 16-Elektronenstruktur |
| Magn. Eigenschaften | Diamagn. | Diamagn. |
| Löslichkeit in org. Lsgm | + | + |
| Farbe | Rot-violett | Rot |
| Abs.-Max. in Benzol, [nm] | 513 | 515 |
| Therm. Stabilität, °C | 210 (12 Torr) | 289 (760 Torr) |

Es soll aber an dieser Stelle über lösliche organische Ni/Al-Katalysatorsysteme ohne π -Allylgruppen berichtet werden, die ebenfalls die Dimerisation und Trimerisation von Äthylen, Propen und Buten unter Normalbedingungen sehr stark beschleunigen [13].

2. Experimentelles. – 2.1. Als Schutzgas diente 99,997-proz. Argon. Vor der Verwendung durchlief das Gas 2 Säulen mit Al(C₂H₅)₃ und 2 Kühlfallen (–80°).

2.2. Die Lösungsmittel wurden über P₂O₅ oder Natrium getrocknet, über eine Kolonne mit etwa 10 theor. Böden rektifiziert, zum Schluss über LiAlH₄ oder Na/Al(C₂H₅)₃ in Argonatmosphäre destilliert und unter Schutzgas bei +4° aufbewahrt.

2.3. Ausgangsolefine: Äthylen und Propen (SHELL); vor dem Eintritt in die Apparatur durchliefen diese Gase 2 mit Glaskugeln gefüllte Säulen mit Al(C₂H₅)₃ und anschliessend 2 Kühlfallen, die auf –80° (Äthylen) oder –40° (Propen) gekühlt waren.

2.4. Die Alkylaluminiumhalogenide wurden von der Firma SCHERING AG/Bergkamen (Al(C₂H₅)Cl₂ als 50-proz. Lösung in Hexan) bezogen und in Argonatmosphäre als wasserklare Flüssigkeiten unter reduziertem Druck destilliert. Verwendete Fraktionen: Al(C₂H₅)Cl₂, 70–75°/10 Torr, erstarrt bei Zimmertemperatur zu farblosen Kristallen; Al(C₂H₅)₂Cl, 75–80°/10 Torr.

Das Destillat wurde in kleinen Kölbchen mit Argonanschluss aufgefangen und bei –20° unter Schutzgas aufbewahrt.

2.5. *Die Lewis-Basen*: Triphenylamin, Triphenylphosphin und Triphenylarsin (FLUKA AG) wurden nach Umkristallisation im Vakuum getrocknet. Tri-*n*-Butylphosphin (FLUKA AG) wurde in Argonatmosphäre unter reduziertem Druck destilliert. Verwendet wurde die Fraktion 148–150°/50 Torr.

2.6. *Die π -Cyclobutadien-nickelhalogenide*: Das Tetramethylcyclobutadien-nickeldichlorid wurde nach CRIEGEE [9] aus Tetramethyl-dichlor-cyclobuten und $\text{Ni}(\text{CO})_4$ durch Kochen in abs. Benzol unter Rückfluss dargestellt. Das Rohprodukt wurde zweimal aus Chloroform-Butanol (1:1) umkristallisiert, im Ölpumpenvakuum bei 50° getrocknet und unter Schutzgas bei +4° aufbewahrt. Eine erste Probe dieser Verbindung wurde uns freundlicherweise von Prof. CRIEGEE, Karlsruhe, zur Verfügung gestellt.

Das Tetraphenylcyclobutadien-nickeldichlorid und das Tetraphenylcyclobutadien-nickel-dibromid wurden nach MAITLIS & GAMES [14] durch Reaktion der entsprechenden Palladiumverbindungen mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ in abs. Benzol unter Rückfluss hergestellt.

2.7. *Die Oligomerisationsversuche* wurden unter Normaldruck in einer geschlossenen Glasapparatur (s. Figur 1) durchgeführt. Eine gewogene Menge der Nickelverbindung wurde im thermostatisierbaren Reaktionsgefäß vorgelegt. Die Apparatur wurde bis zum Dosierungsteil evakuiert und danach mit gereinigtem Argon gefüllt. Im Argongestrom wurde die gewünschte Menge abs. Lösungsmittel mittels einer Pipette durch den Tropftrichter eingebracht. Falls die verwendete Nickelkonzentration so klein war, dass eine direkte Einwaage nicht möglich war, wurde eine Lösung bekannter Konzentration verwendet, die auch zu diesem Zeitpunkt eingefüllt wurde. Dann wurde eine Lösung der organischen Aluminiumverbindung in den Tropftrichter

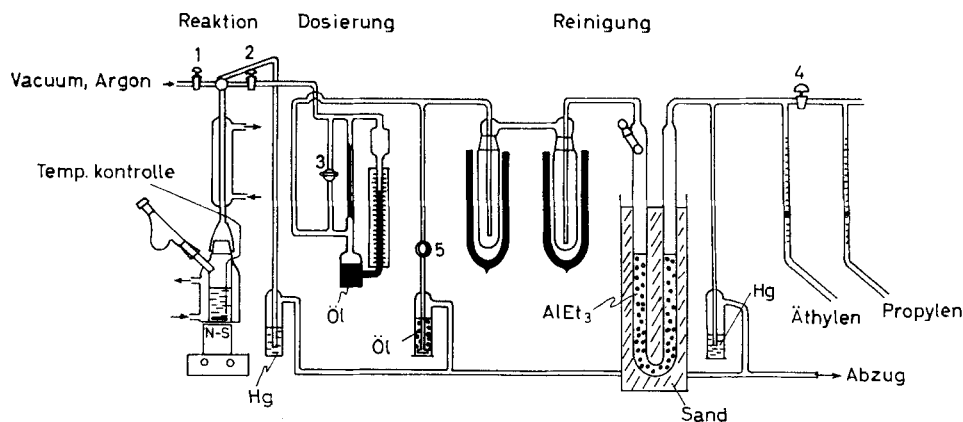


Fig. 1. Glasapparatur zur Messung der katalytischen Aktivität unter Normaldruck

pipettiert und schliesslich das Monomere eingeführt. Dazu wurde die Apparatur mehrmals vorsichtig auf etwa 200 Torr evakuiert und mit Monomerem gefüllt. Zur Zeit Null wurden die Katalysatorkomponenten — einzeln mit Monomerem gesättigt — durch Drehen des Tropftrichters und unter kräftigem Rühren mittels eines Magnetrührers gemischt. Die Einströmungsgeschwindigkeit des zur Erhaltung des Normaldruckes im Reaktionsgefäß benötigten Monomeren wurde mit einem geeichten Kapillaranemometer als Funktion der Zeit gemessen. Der Dosierungsteil bestand aus zwei Anemometern mit verschiedenen Kapillardurchmessern, die einzeln oder gekuppelt benutzt werden konnten. Gekuppelt ergaben sie einen Messbereich von 0–600 Nml Monomer/min. Die Temperatur des Reaktionskolbens wurde mit einem Wasserumlaufthermostaten auf $\pm 0,05^\circ$ konstant gehalten und mittels eines eingebauten Thermoelements kontrolliert. Nach einer bestimmten Zeit wurde die Reaktion durch einen kleinen Zusatz konzentrierter Sodalösung abgebrochen und die erhaltene Mischung gas-chromatographisch (GC.) analysiert.

2.8. *Die GC.-Analyse der Reaktionsprodukte* wurde mit einem PERKIN ELMER 880 Gas-Chromatograph durchgeführt. Als Fraktionierungskolonnen erwiesen sich 50-m-Kapillarkolonnen des Typs 1G9 (Diäthylhexylsebacinat) für die Äthylenversuche und 1G3 (Polypropenglykol) für die Propen-

versuche als die geeignetsten. In einer ersten Analyse wurde bei 20° die relative Zusammensetzung des Gemisches innerhalb der C₄-, C₅- und C₆-Olefine aus dem Produkt von Retentionszeit und Pikhöhe nach der 100%-Methode ermittelt; zusätzlich wurden noch die Relativwerte der Summen der C₄-, C₅- und C₆-Olefine mit einem Integrator erfasst. In einer zweiten Analyse bei 100° wurden die höheren Olefine bestimmt. Genauigkeit der Bestimmung der einzelnen Isomere: 0,5–2% des Wertes.

Die Interpretation der einzelnen Pike wurde teils mit Hilfe von Standardsubstanzen und teils aus Literaturwerten der Retentionsindices [15] durchgeführt. Für die einzelnen Verbindungen, relativ zu Butan = 400, Pentan = 500 und Hexan = 600, wurden folgende Retentionsindices gefunden: B1¹⁾ = 388, B2 *tr* = 412 und B2 *cis* = 436. 3MB1 = 449, P1 = 481, 2MB1 = 488, P2 *tr* = 502, P2 *cis* = 507 und 2MB2 = 515, 4MP1 = 549, 3MP1 = 551, 4MP2 *cis* = 556, 2,3 DMB1 = 558, 4MP2 *tr* = 563, 2MP1 = 580, H1 = 582, H3 *cis/tr* = 593, 2EB1 = 594, H2 *tr* = 598, 2MP2 = 599, 3MP2 *tr* = 603, H2 *cis* = 603, 3MP2 *cis* = 613 und 2,3 DMB2 = 625.

3. Über die Bildung des Katalysators. – Der Katalysator entsteht sehr einfach bei Zimmertemperatur in inerte Atmosphäre beim Mischen einer π -organischen Nickelverbindung des Typs [TRCB]NiX₂ und einer LEWIS-Säure des Typs Al(R')_n(X)_{3-n}, wobei TRCB = Tetra-R-cyclobutadien, *n* = 1 oder 2, R bzw. R' einen aliphatischen, alicyclischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest und X ein Anionäquivalent bedeuten. Hier wird insbesondere über Katalysatorsysteme mit R = CH₃, C₆H₅, R' = C₂H₅ und X = Halogen berichtet werden.

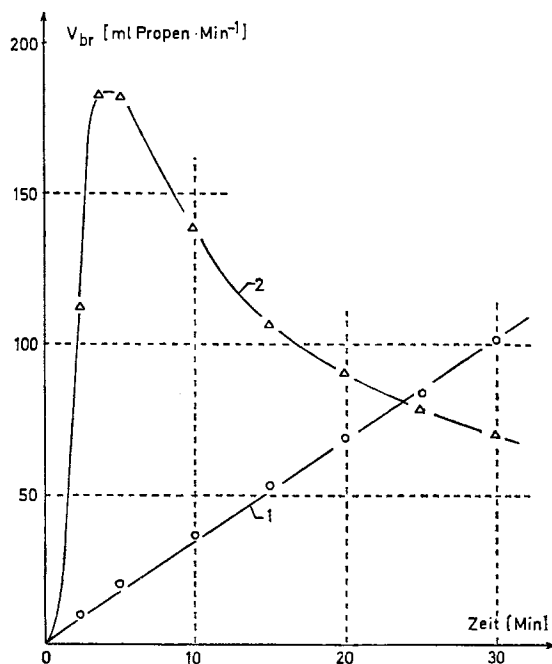


Fig. 2. Oligomerisation von Propen in Chlorbenzol bei 20°/Normaldruck

Kat.: Kurve 1: $1,5 \cdot 10^{-4}$ M [TMCB]NiCl₂ + $2 \cdot 10^{-2}$ M Al(C₂H₅)Cl₂

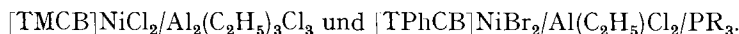
Kurve 2: $1,5 \cdot 10^{-4}$ M [TMCB]NiCl₂ + $2 \cdot 10^{-2}$ M Al(C₂H₅)Cl₂ + $1 \cdot 10^{-2}$ M P(*n*-Bu)₃

¹⁾ B = Buten, P = Penten, H = Hexen, M = Methyl- und E = Äthyl-. Die vorgestellte Zahl (oder Zahlen) gibt (geben) die Verzweigungsstelle(n), die nachgestellte Zahl die Stelle der Doppelbindung der Molekel an, z. B. 3MP1 = 3-Methylpenten-1.

Als Lösungsmittel bei der Katalysatorbildung dienen am besten aromatische Verbindungen wie Benzol, Toluol, Chlorbenzol und ähnliche, oder halogenierte aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid oder Dichloräthan.

Durch peinlichste Sauberkeit bei der Durchführung der Versuche wurde festgestellt, dass speziell bei den Katalysatorsystemen, die auf der Basis von Monoalkylaluminiumdihalogeniden aufgebaut sind, Spuren von Wasser kokatalytisch wirken. Von der Vorstellung ausgehend, dass diese Wirkung des Wassers auf die Elektronendonatoreigenschaften seines O-Atoms zurückzuführen sei, fanden wir hochwirksame *Cokatalysatoren* in den Verbindungen des dreiwertigen *Phosphors*. Die weitaus stärkste kokatalytische Wirkung zeigten Phosphine.

Hochaktive Katalysatorsysteme sind somit z. B.:



In Figur 2 sind die Ergebnisse zweier Versuche (Reaktionsgeschwindigkeit, V_{br} , versus Zeit) mit und ohne Cokatalysator dargestellt.

Die Phosphine dürfen aber nur in begrenzten Mengen zugesetzt werden, abhängig von der Nickel- und der Aluminium-Konzentration. Steigt das Mol-Verhältnis $[\text{P}]/([\text{Ni}] + [\text{Al}])$ über Eins, so fällt die katalytische Aktivität rasch gegen Null ab.

Neben der aktivierenden Wirkung des Cokatalysators übt die Anwesenheit von LEWIS-Basen im Reaktionsgemisch auch einen starken Einfluss auf die Selektivität der Oligomerisation aus.

4. Reaktionsbedingungen. - Vorteilhafte Reaktionsbedingungen für die hier angegebenen Katalysatorsysteme sind durch folgende Daten gegeben:

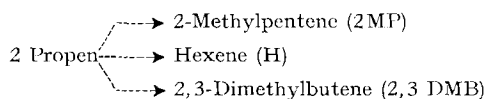
Konzentration der Nickelverbindung: $5 \cdot 10^{-3} \text{ M} - 10^{-6} \text{ M}$

Konzentration der Aluminiumverbindung: $10^{-1} \text{ M} - 10^{-3} \text{ M}$

Konzentration der LEWIS-Base, (B): $[\text{B}] \ll ([\text{Ni}] + [\text{Al}])$

Die Reaktionstemperatur muss so niedrig gewählt werden, dass die Nickelverbindung durch die organische Aluminiumverbindung keinesfalls zu Nickel reduziert wird. Da die Reduktionswirkung der Alkylaluminium-Verbindungen bekanntlich mit dem Alkylierungsgrad steigt, dürfen die höchsten Reaktionstemperaturen (bis etwa 100°) bei der Anwendung von Monoalkylaluminium-Verbindungen gewählt werden. Der Monomer-Partialdruck im Reaktionsgefäß kann innerhalb weiter Grenzen, von Bruchteilen einer Atmosphäre bis zu sehr hohen Drucken, variiert werden.

5. Ergebnisse der Oligomerisationsversuche. - 5.1. *Die Dimerisation des Propens* führt prinzipiell zu drei Typen von C_6 -Olefinen:



Neben den C_6 -Olefinen bilden sich nur relativ kleine Mengen C_9 - und höhere Olefine. Die relativen Bildungsgeschwindigkeiten von 2MP, H und 2,3 DMB hängen stark von der Gegenwart von LEWIS-Basen ab.

Auf Grund der hohen Isomerisierungsaktivität der Katalysatorsysteme bezüglich der Verschiebung von Doppelbindungen entstehen mehr oder weniger ausisomerisierte Reaktionsprodukte. Figur 3 zeigt als Beispiel die Verteilung der isomeren C_6 -Olefine aus Versuch 293.

Die katalytischen Eigenschaften verschiedener π -Cyclobutadien-nickeldihalogenide und verschiedener organischer Aluminiumverbindungen wurden untersucht. Die wichtigsten Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in den Tabellen 3 und 4 zusammengestellt.

Tabelle 2. Oligomerisation von Propen bei 20°/Normaldruck in Chlorbenzol
Einfluss der LEWIS-Basen

Kat.: $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ [TMCB]NiCl₂ + $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ LEWIS-Base (30 Min. vorreagiert), $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ Al(C₂H₅)Cl₂
Vol₀: 25 ml; Reaktionsdauer: 30 Min.

| Versuch Nr. | LEWIS-Base | Prod. [ml] | Dimerisat [%] | Prod.-Verteilung im Dimerisat [%] | | |
|-------------|---|------------|---------------|-----------------------------------|---------|------|
| | | | | 2MP | 2,3 DMB | H |
| 287 | keine | 7 | 91,5 | 72,7 | 1,8 | 25,5 |
| 261 | N(Phenyl) ₃ | 5 | 98,5 | 74,4 | 3,6 | 22,0 |
| 293 | P(Phenyl) ₃ | 16 | 95,0 | 69,4 | 9,7 | 20,9 |
| 360 | As(Phenyl) ₃ | 2 | 97,5 | 65,2 | 2,7 | 32,1 |
| 363 | P(Cyclohexyl) ₃ | 11 | 91,5 | 38,8 | 57,7 | 3,4 |
| 364 | P(Isopropyl) ₃ | 10 | 92,0 | 44,4 | 52,0 | 3,6 |
| 370 | P(N(<i>n</i> -Butyl) ₂) ₃ | 1,5* | 94,5 | 38,5 | 60,5 | 1,0 |

* Sehr lange Induktionsperiode

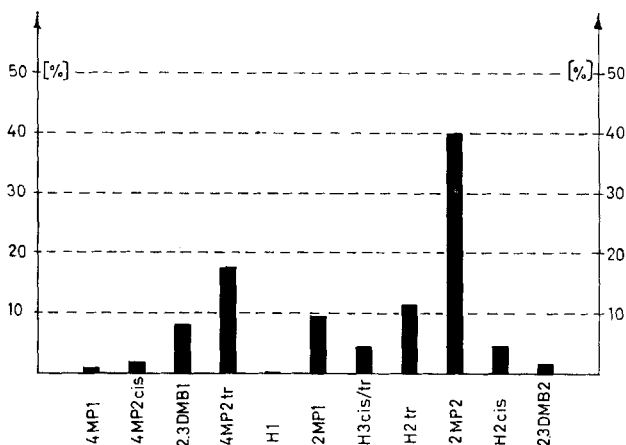


Fig. 3. Relative Produktzusammensetzung im Propen-Dimerisat (Versuch 293, Tabelle 2)

Tabelle 3. Oligomerisation von Propen bei 20°/Normaldruck in Chlorbenzol

Kat.: $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ [TMCB]NiCl₂ + $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ P(Phenyl)₃ (10 Min. im Reaktionsgefäß vorreagiert), $2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ Al(C₂H₅)_nCl_{3-n}
Vol₀: 25 ml; Reaktionsdauer: 30 Min.

| Versuch Nr. | n | Prod. [ml] | Dimerisat [%] | Prod.-Verteilung im Dimerisat [%] | | | 2MP-2/ 4MP-2 |
|-------------|-----|------------|---------------|-----------------------------------|---------|------|-----------------|
| | | | | 2MP | 2,3 DMB | H | |
| 376 | 2,0 | 7 | 97,5 | 71,1 | 5,1 | 23,8 | 1,0 |
| 375 | 1,5 | 29 | 92,5 | 71,2 | 7,1 | 21,7 | 2,8 |
| 374 | 1,0 | 30 | 92,0 | 70,3 | 9,7 | 20,0 | 3,0 |

5.2. Die Oligomerisation des Äthylens mit den hier angegebenen Katalysatorsystemen führt praktisch ausschliesslich zu C₄- und C₆-Olefinen. Während die C₄-Olefine nur Butenverbindungen enthalten, sind die C₆-Olefine aus Hexenen und 3-Methyl-

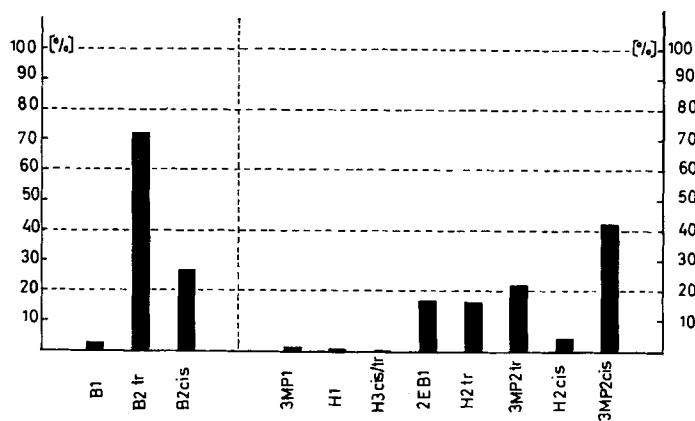


Fig. 4. Relative Produktzusammensetzung im Äthylen-Dimerisat und Trimerisat (vgl. Versuch 293, Tabelle 2)

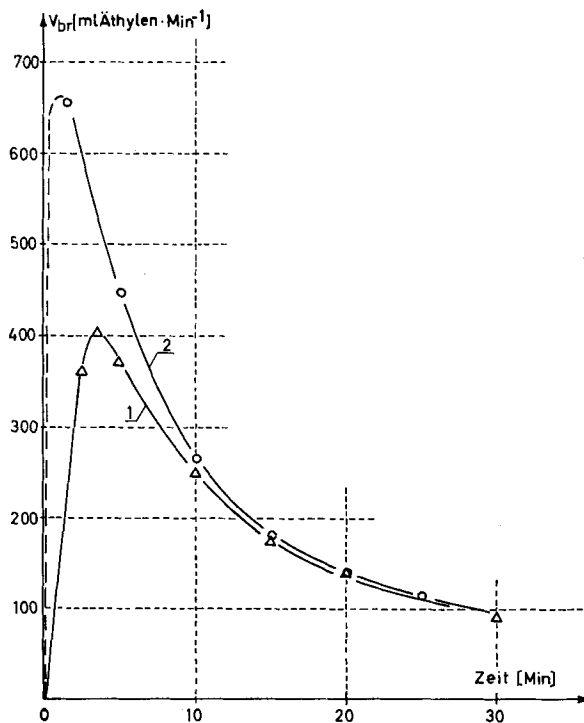


Fig. 5. Oligomerisation von Äthylen bei 20°/Normaldruck in Chlorbenzol

Kat.: Kurve 1: $2 \cdot 10^{-2} \text{ M Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2 + 1 \cdot 10^{-2} \text{ M P}(\text{n-Bu})_3 + 3 \cdot 10^{-4} \text{ M [TMCB]NiCl}_2$
 Kurve 2: $2 \cdot 10^{-2} \text{ M Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2 + 1 \cdot 10^{-2} \text{ M P}(\text{n-Bu})_3 + 3 \cdot 10^{-4} \text{ M [TPhCB]NiCl}_2$

Tabelle 4. *Oligomerisation von Propen bei 20°|Normaldruck in Chlorbenzol*
 Kat.: $2 \cdot 10^{-2} \text{M Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2 + 1 \cdot 10^{-2} \text{M P}(n\text{-Bu})_3$, $5 \cdot 10^{-4} \text{M Ni}$ -Verbindung
 Vol₀: 25 ml; Reaktionsdauer: 30 Min.

| Versuch Nr. | Ni-Verbindung | Prod. [ml] | Dimerisat [%] | Prod.-Verteilung im Dimerisat [%] | | |
|-------------|--------------------------|------------|---------------|-----------------------------------|---------|------|
| | | | | 2MP | 2,3 DMB | H |
| 235 | [TMCB]NiCl ₂ | 18 | 96,0 | 70,3 | 17,2 | 12,5 |
| 379 | [TPhCB]NiCl ₂ | 20 | 95,5 | 70,7 | 17,1 | 11,6 |
| 380 | [TPhCB]NiBr ₂ | 19 | 96,0 | 65,5 | 24,0 | 10,5 |

pentenen zusammengesetzt. Die relative Produktzusammensetzung der C₄- und C₆-Olefine eines typischen Versuches ist in Figur 4 dargestellt. Es wurde hier zum Vergleich das gleiche Katalysatorsystem wie im Propen-Versuch 293 verwendet, das auch bei der Dimerisation und Trimerisation des Äthylens sehr aktiv ist. In Figur 5 ist die gemessene Äthylen-Aufnahme als Funktion der Reaktionszeit für zwei π-Cyclobutadien-nickeldichlorid-Verbindungen dargestellt. Die weiteren Versuchsergebnisse sind der Tabelle 5 zu entnehmen.

Tabelle 5. *Oligomerisation von Äthylen bei 20°|Normaldruck in Chlorbenzol*
 Kat.: $3 \cdot 10^{-4} \text{M [TRCB]NiCl}_2 + 2 \cdot 10^{-2} \text{M Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2 + 1 \cdot 10^{-2} \text{M P}(n\text{-Bu})_3$
 Vol₀: 25 ml; Reaktionsdauer: 30 Min.

| Ver-such Nr. | Ni-Ver-bindung | Prod. [ml] | % d. C ₄ -Olefine | | | % d. C ₆ -Olefine | | | | | | | | | |
|--------------|---------------------------|------------|------------------------------|--------------------|--------------------|------------------------------|---------------|----------------|-------|-------|---------------|-----------------|----------------|------------------|-----|
| | | | C ₄ [%] | C ₆ [%] | C ₈ [%] | B-1 | B-2 <i>tr</i> | B-2 <i>cis</i> | 3MP-1 | 2EB-1 | H-2 <i>tr</i> | 3MP-2 <i>tr</i> | H-2 <i>cis</i> | 3MP-2 <i>cis</i> | H-3 |
| 409 | [TMCB]-NiCl ₂ | 11 | 75,3 | 24,0 | 0,7 | 2,1 | 71,6 | 26,3 | 0,9 | 18,2 | 10,2 | 21,6 | 3,4 | 43,4 | 2,3 |
| 413 | [TPhCB]-NiCl ₂ | 13 | 74,7 | 24,4 | 0,9 | 2,3 | 71,1 | 26,6 | 0,9 | 18,3 | 9,4 | 22,4 | 3,1 | 44,4 | 1,6 |

5.3. Die Mischoligomerisation von Äthylen und Propen führt zu zwei Typen von C₅-Olefinen:

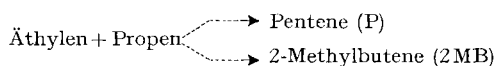


Tabelle 6. *Mischoligomerisation von Äthylen und Propen (Gasvolumen 1:1) bei 20°|Normaldruck in Chlorbenzol*

Kat.: $1,5 \cdot 10^{-4} \text{M [TMCB]NiCl}_2 + 2 \cdot 10^{-2} \text{M Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2 + 1 \cdot 10^{-2} \text{M P}(\text{Phenyl})_3$
 Vol₀: 25 ml; Reaktionsdauer: 30 Min.

| Ver-such Nr. | Prod. [ml] | % der C ₄ -Olefine | | | | % der C ₅ -Olefine | | | % der C ₆ -Olefine | | | | | |
|--------------|------------|-------------------------------|--------------------|--------------------|---------------------|-------------------------------|---------------|--------------|-------------------------------|------|------|------|---------|------|
| | | C ₄ [%] | C ₅ [%] | C ₆ [%] | >C ₆ [%] | B1 | B2 <i>cis</i> | B2 <i>tr</i> | P | 2MB | 2MP | H | 2,3 DMB | 3MP |
| 440 | 10 | 22 | 56 | 20 | 2 | 1,3 | 74,2 | 24,5 | 45,8 | 54,2 | 59,0 | 18,3 | 8,1 | 14,6 |

Auch die relative Bildungsgeschwindigkeit dieser beiden Isomere wird durch die Anwesenheit von LEWIS-Basen stark beeinflusst. Repräsentative Versuchsergebnisse dieses Reaktionstyps sind in Tabelle 6 und Figur 6 wiedergegeben.

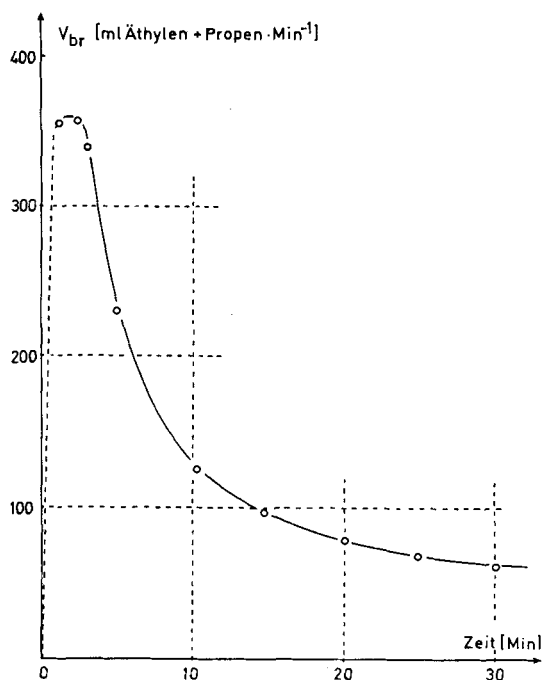


Fig. 6. Mischoligomerisation von Äthylen und Propen (Gasvolumen 1:1) bei 20°/Normaldruck
 Kat.: $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ M [TMCB]NiCl}_2 + 2 \cdot 10^{-2} \text{ M Al(C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2 + 1 \cdot 10^{-2} \text{ M P(C}_6\text{H}_5)_3$

6. Diskussion. – Auf der Basis von π -Cyclobutadien-nickeldihalogenid-Verbindungen in Kombination mit organischen Aluminiumverbindungen und eventuell einer Lewis-Base des dreiwertigen Phosphors entstehen hochaktive lösliche Katalysatorsysteme für die Oligomerisation und Mischoligomerisation der niederen Olefine Äthylen, Propen und Buten, die wesensverschieden vom ZIEGLER-System, $\text{AlR}_3/\text{Ni}_{\text{met}}$, sind.

Die Natur der neuen Katalysatorsysteme scheint vielmehr mit den löslichen Bimetallkatalysatoren für Hochpolymersynthesen [8] oder mit den löslichen Ti/Al-Bimetallkatalysatoren für die Tieftemperaturoligomerisation der niederen α -Olefine nach BESTIAN [3] verwandt zu sein.

Die relativ starke Abnahme der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit (V_{br} = Monomeraufnahme pro Zeiteinheit) als Funktion des Umsatzes (vgl. dazu Fig. 2, 5 und 6) ist durch mehrere Faktoren bedingt. Als die wichtigsten sind die Abnahme der Polarität des Reaktionsmediums und die Abnahme des Monomerpartialdruckes im Reaktionsgefäß auf Grund der gebildeten Produkte zu nennen. In späteren Arbeiten soll ausserdem der Einfluss der gebildeten Produkte auf die katalytische Aktivität an Hand von kinetischen Daten diskutiert werden.

Durch weitere Arbeiten reaktionskinetischer Art und das Studium der bei den Reaktionen gebildeten Produkte hoffen wir zu erweiterten Kenntnissen über die Wirkungsweise metallorganischer Mischkatalysatoren zu gelangen. Insbesondere erscheint es uns sehr interessant, Aufschluss über das Einwirken der Cokatalysatoren zu gewinnen, die sowohl für die Selektivität wie auch für die Aktivität der Katalysatorsysteme von entscheidender Bedeutung sind.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] K. ZIEGLER, H. G. GELLERT, H. KÜHLHORN, H. MARTIN, K. MEYER, K. NAGEL, H. SAUER & K. ZOSEL, *Brennstoff-Chem.* **33**, 193 (1952).
- [2] K. ZIEGLER, *Belg. Pat.* 533362 (1954).
- [3] H. BESTIAN & K. CLAUSS, *Angew. Chem.* **75**, 1068 (1963).
- [4] H. BESTIAN, K. CLAUSS, H. JENSEN & E. PRINZ, *Angew. Chem.* **74**, 955 (1962).
- [5] H. MARTIN, *Angew. Chem.* **68**, 306 (1956).
- [6] L. REICH & A. SCHINDLER, «Polymerization by Organometallic Compounds». *Polymer Reviews* **12**, Interscience Publishers, New York 1966.
- [7] G. NATTA, U. GIANNINI, G. MAZZANTI & P. PINO, *Angew. Chem.* **69**, 686 (1957).
- [8] D. S. BRESLOW & N. R. NEWBURG, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 5072 (1957); vgl. *Belg. Pat.* 551283 vom 30. 9. 1957.
- [9] R. CRIEGEE & G. SCHRÖDER, *Angew. Chem.* **71**, 70 (1959); *Liebigs Ann. Chem.* **623**, 1 (1959).
- [10] G. WILKINSON & F. A. COTTON, *Chem. & Industry* **1954**, 307.
- [11] F. PATAT & H. SINN, *Angew. Chem.* **70**, 496 (1958).
- [12] G. WILKE *et al.*, *Angew. Chem.* **78**, 157 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* **5**, 151 (1966).
- [13] O. T. ONSAGER, *Belg. Pat.* 676295 vom 10. 2. 1966.
- [14] P. M. MAITLIS & M. L. GAMES, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 1887 (1963); *Canad. J. Chemistry* **42**, 183 (1964).
- [15] G. SCHOMBURG, *J. Chromatog.* **23**, 1–17 (1966).

19. Niederdruck-Oligomerisation von Mono-Olefinen mit löslichen Nickel/Aluminium-Bimetallkatalysatoren, Teil II

Reaktionskinetische Untersuchungen über die Dimerisation von Propen

von **Olav-Torgéir Onsager**, **Hagbarth Wang** und **Ulf Blindheim**

Zentralinstitut für Industrielle Forschung, Oslo 3 – Blindern

(26. IV. 68)

Summary The kinetics of the dimerization of propene in organic solvents under the influence of a homogeneous catalyst containing π -tetramethylcyclobutadiene-nickel dichloride and a pre-reacted mixture of ethylaluminiumdichloride and tri-*n*-butylphosphin are reported. The primary reaction products are: 2-methyl-1-pentene, 4-methyl-2-pentene (*cis/trans*), 2,3-dimethyl-1-butene and 2-Hexene (*cis/trans*). The results are in accordance with a coordinative mechanism on nickel. New results on the reaction between ethylaluminiumdichloride and O, N and P containing electron donors are also discussed.

1. Einleitung. – Im Anschluss an unsere vorige Veröffentlichung [1] über neue Katalysatorsysteme für die Oligomerisation von Äthylen, Propen und Buten wird hier über kinetische Untersuchungen der Dimerisation von Propen mit Katalysatorsystemen aus Tetramethylcyclobutadien-nickeldichlorid, [TMCB]NiCl₂, plus vorrea-