

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-Torgeir 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-acted 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-

gierten Mischungen von Monoäthylaluminiumdichlorid und Tri-*n*-butylphosphin berichtet.

Wegen der stark abweichenden Literaturdaten über die Reaktionen von $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ mit Elektronen-Donatoren [2] [3], die für das Verständnis der Elektronen-Donatoren-Einwirkung der hier verwendeten Katalysatorsysteme von entscheidender Bedeutung sind, wird auch über neue Ergebnisse dieser Reaktionen berichtet.

2. Experimentelles. – 2.1. *Über Schutzgas, Lösungsmittel. Propen, Monoäthyl-aluminium-dichlorid, Tetramethylcyclobutadien-nickeldichlorid und Tri-n-butylphosphin s. Teil I [1].*

2.2. *Durchführung der Oligomerisationsversuche und Analyse der Reaktionsprodukte.* – a) Die *Apparatur* und die *Versuchsdurchführung* unter Normaldruck sind in [1] beschrieben. Als Beispiel diene das Protokoll eines repräsentativen Versuches in Tabelle 1.

Tabelle 1. Versuch: 235

Monomerdruck: 1 Atm.; Temperatur: 20°; Lösungsmittel: 25 ml Chlorbenzol; Katalysator: $5 \cdot 10^{-4}\text{M}$ $[\text{TMCB}]\text{NiCl}_2 + 2 \cdot 10^{-2}\text{M}$ $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2/1/2$ $\text{P}(\text{n-Bu})_3$

Zeit [Min.]	0	1,0	2,5	5	10	15	20	25	30
Gasfluss (abgelesen)									
Anemometer I	–	13,3	12,2	–	–	–	14,2	11,6	10,1
Anemometer II	–	13,1	12,2	15,2	9,4	6,5	–	–	–
Gasfluss (berechnet)									
[$\text{mlC}_3 \cdot \text{Min}^{-1}$]	0	505	477	395	280	207	156	132	117
				(max.)					

Reaktionsprodukt: 18 ml, enthaltend 96,0% C_3 -Olefine (davon sind 1,0% 4MP1*, 3,7% 4MP2 *cis*, 11,9% 2,3 DMB1, 23,9% 4MP2 *tr*, 5,4% 2MP1, 2,5% H3 *cis/tr*, 5,9% H2 *tr*, 31,9% 2MP2, 2,1% H2 *cis* und 11,7% 2,3 DMB2), 4,0% C_4 - und höhere Olefine.

* Abkürzungen s. Teil I (2.8) [1].

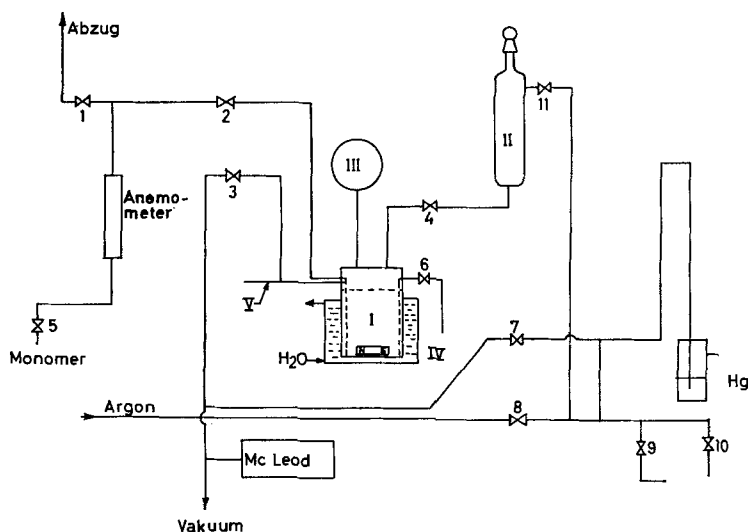


Fig. 1. Apparatur zur Oligomerisation von Propen unter Druck

b) Die Versuche mit variiertem Monomerdruck wurden in einem 200-ml-V2A-Stahl-Autoklaven (I) (ROTH) durchgeführt (Apparaturskizze in Figur 1). Der Autoklav ist mit einem evakuierbaren Glasbehälter (II) verbunden. Die Verbindung zwischen dem Autoklaven und dem Glasbehälter kann durch ein Hochdruckventil (4) unterbrochen werden. Vor dem Versuch wurde 20 Min. auf weniger als 0,1 Torr evakuiert. Dann wurde das Ventil zwischen den beiden Behältern geschlossen und der Glasbehälter mit gereinigtem Argon gefüllt. Die Katalysatorkomponenten sowie das Lösungsmittel wurden sodann im Argongegenstrom in den Glasbehälter eingefüllt. Bei geschlossenem Ventil zur Vakuumpumpe wurde durch Öffnen des Ventils zwischen den beiden Behältern die Katalysatorlösung in den evakuierten Autoklaven gesaugt. Der Autoklav wurde danach zum Zeitpunkt Null bis zum angegebenen Druck mit Monomerem gefüllt. Durch Regelung der Zufuhrgeschwindigkeit mittels Ventil 5 wurde der Druck während der ganzen Reaktionszeit auf $\pm 0,02 \text{ kg/cm}^2$ konstant gehalten. Der Autoklav war mit Magnetrührvorrichtung, Feinmanometer (III) (-1 bis $+10 \text{ kg/cm}^2$, Teilabschnitt = $0,05$) und Kühlmantel (IV) mit angeschlossener Wasserumlaufthermostaten versehen. Zur Temperaturkontrolle war ein Thermoelement (V) eingebaut. Durch Ventil 6 konnten dem Reaktionsgemisch Proben entnommen werden. Die Reaktionsprodukte wurden wie in [1] angegeben gas-chromatographisch analysiert.

2.3. *Aufnahme der Absorptionsspektren.* Die Proben für die spektroskopischen Untersuchungen wurden in einer geschlossenen Glasapparatur (Fig. 2) in Argonatmosphäre vorbereitet. Die Apparatur mit der zu füllenden Quarzküvette (d normalerweise = 1 cm) wurde zunächst 1 Std. auf weniger als 10^{-2} Torr evakuiert und dann mit hochgereinigtem Argon gefüllt. Lösungen der zu untersuchenden Substanzen in Chlorbenzol wurden im Argongegenstrom in Gefäß I einpipettiert. Nach kräftiger Durchmischung wurde eine kleine Probe der Mischung mittels einer mit einer V2A-Stahl-Kanüle verlängerten Pipette in die Küvette eingefüllt. Die Spitze der Kanüle wurde bei dieser Operation nicht aus der Argonatmosphäre entfernt. Nach Öffnen der Apparatur am Schliff A wurde die Küvette mit einem verlängerten Schliffstopfen im Argonstrom geschlossen. Die geschlossene Küvette konnte dann nach dem Auseinandernehmen vom Schliff B aus der Apparatur genommen werden.

Die Spektren wurden gegen Chlorbenzol mit einem Spektrophotometer, CARRY Mod. 11M-50, aufgenommen.

2.4. *Die Reaktion zwischen $Al(C_2H_5)_2Cl_2$ und Elektronen-Donatoren.* Es wurden die sieben Reaktionen untersucht, die mit den Ergebnissen in Tab. 2 aufgeführt sind. Dazu wurden jeweils 8 mMol

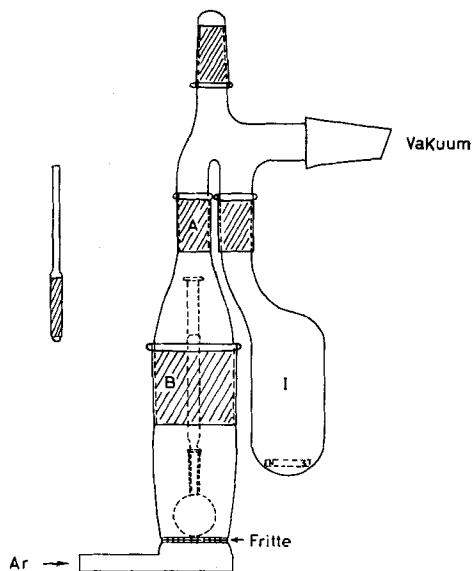


Fig. 2. Apparatur zur Vorbereitung der Proben für spektroskopische Untersuchungen

$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ mit dem Donator in 20 ml abs. Heptan bei 20° in Argonatmosphäre unter Rühren umgesetzt. Beim Zusammengeben der beiden Komponenten wurde schwache Erwärmung beobachtet. Nach einiger Zeit schieden sich farblose Kristalle aus. Nach Stehen über Nacht wurde die überstehende klare Lösung abpipettiert, die zurückbleibende kristalline Verbindung 2 Mal mit abs. Pentan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Zur Analyse von Halogen und Aluminium wurde eine kleine Probe gewogen und in der Kälte langsam mit einem Wasser-Methanol-Soda-Gemisch hydrolysiert.

Tabelle 2. Reaktion zwischen $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ und Elektronen-Donatoren in Heptan bei 20°

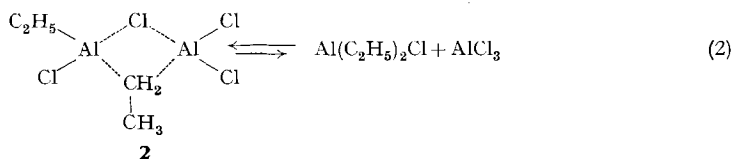
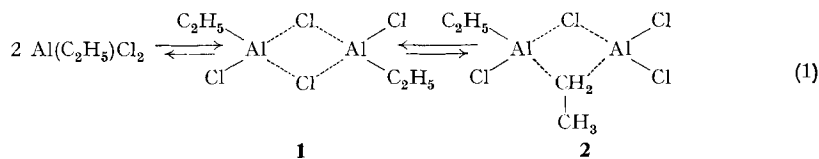
Reaktion	[P]/[Al]	Exp.	Th.	Cl/Al	Auskrist. Verb.
		Ausbeute [g]	Ausbeute ^{b)} [g]		
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2 + \text{P}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3$	1/4	0,65	0,67	2,9	$\text{AlCl}_3 \cdot \text{P}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3$
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2 + \text{P}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3$	1/2	1,30	1,34	2,9	$\text{AlCl}_3 \cdot \text{P}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3$
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2 + \text{P}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3$	3/4	0,79	1,34	2,7	$\text{AlCl}_3 \cdot \text{P}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3$
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2 + \text{P}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3$	1/1	~0 ^{a)}	1,34	–	–
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2 + \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	1/2	1,50	1,58	3,0	$\text{AlCl}_3 \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2 + \text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$	1/2	1,63	1,66	2,8	$\text{AlCl}_3 \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2 + \text{O}=\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$	1/2	1,24	1,25	2,9	$\text{AlCl}_3 \cdot \text{O}=\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$

a) Durch Kühlen auf –20° kristallisierte $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2 \cdot \text{P}(n\text{-Bu})_3$ aus.

b) Nach Gleichung (4) ohne Berücksichtigung von Gleichung (5) berechnet.

3. Über die Reaktion zwischen $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ und Elektronen-Donatoren. – In der monomeren Form des $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ ist das Al durch die für kovalente Al^{III} -Verbindungen typische Elektronenlückenstruktur charakterisiert [5]. Durch Assoziation entstehen höhere Verbindungen – hauptsächlich Dimere – unter Ausbildung von Elektronenmangelbindungen, wobei erhebliche Mengen Energie gewonnen werden [6]. Auf Grund der relativ höheren Tendenz der Cl-Atome, gegenüber Äthylgruppen, Elektronen-Donator-Komplexe (D-Komplexe) einzugehen, bilden sich vorwiegend Dimere mit Cl-Brückenbindungen (Komplex **1**, Schema 1) [7].

Schema 1. Gleichgewichte in einer Lösung von $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$

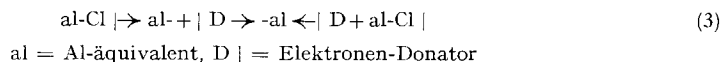


Die ausserordentlich schnell verlaufenden Ligandenaustauschreaktionen zwischen verschiedenen Alkylaluminiumhalogeniden berechtigen aber auch zu der Formulierung von Dimeren mit Äthyl-Brücken (Komplex **2**, Schema 1) [8]. Als natürliche Konsequenz des Vorliegens des Komplexes **2** unter Bezugnahme auf die Elektronenstruktur der Brückenbindung [9], folgt das von ZIEGLER [8] zuerst angedeutete Dis-

proportionierungs-Gleichgewicht (2). Auch die Tatsache, dass $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ sich aus $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} + \text{AlCl}_3$ bilden lässt, deutet auf die Richtigkeit der Reaktion (2) hin. Die Konzentration der durch die Disproportionierung des Äthylaluminiumdichlorids entstandenen Reaktionsprodukte ist normalerweise sehr niedrig.

Bei den Alkylaluminiumiodiden dagegen sind die Disproportionierungsgleichgewichte so weit auf die Seite der Disproportionierungsprodukte verschoben, dass die höher alkylierten Verbindungen abdestilliert werden können [10].

Durch Zusammengeben von Äthylaluminiumdichlorid und Verbindungen mit Elektronendonator-Eigenschaften, die imstande sind, Verdrängungsreaktionen des in Reaktionsschema (3) dargestellten Typs einzugehen, werden die Gleichgewichtsreaktionen, die in Schema 1 angegeben sind, wesentlich beeinflusst. Solche Donatoren



sind vor allem Verbindungen des N, des P und des O, die ein freies Elektronenpaar enthalten. Auf Grund der Acceptor-Abstufung, $\text{AlCl}_3 > \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2 > \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ zeigt AlCl_3 die grösste Neigung Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe zu bilden [11].

Bei einem Molverhältnis $\text{D}/\text{Al} \geq 1/2$ werden dementsprechend die Gleichgewichte (Schema 1) durch Erhöhung der zugesetzten Donator-Menge immer mehr auf die Seite des $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ und AlCl_3 verschoben, indem das AlCl_3 als $\text{D} \rightarrow \text{AlCl}_3$ -Komplex aus dem Gleichgewicht entfernt wird. Bei einem Molverhältnis $\text{D}/\text{Al} > 1/2$ nimmt die Menge des gebildeten $\text{D} \rightarrow \text{AlCl}_3$ -Komplexes ständig ab und letzterer ist bei $\text{D}/\text{Al} = 1$ nur noch in einer so niedrigen Konzentration vorhanden, dass das Löslichkeitsprodukt

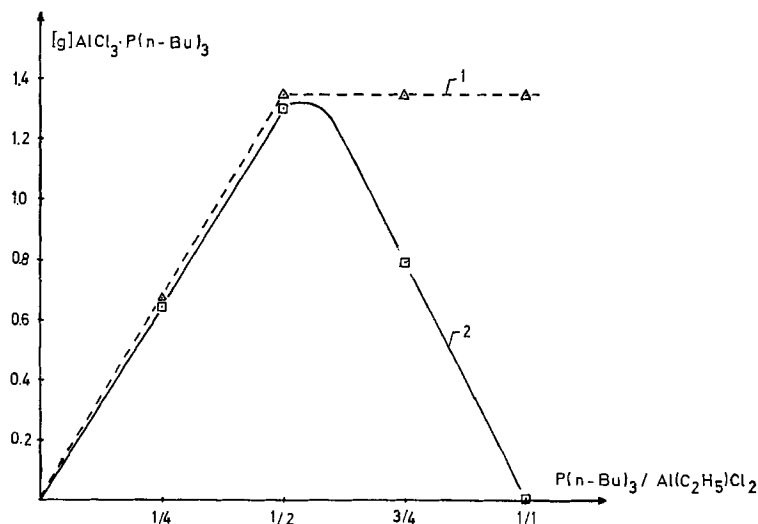


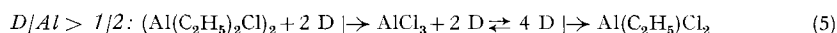
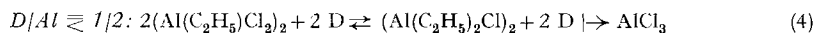
Fig. 3. Reaktion zwischen $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ und $\text{P}(\text{n-Bu})_3$ in Heptan bei 20°

Kurve 1: Theoretisch ausfällbarer $\text{AlCl}_3 \cdot \text{P}(\text{n-Bu})_3$ -Komplex nach Gleichung (4) ohne Berücksichtigung von Gleichung (5)

Kurve 2: Ausgefällter $\text{AlCl}_3 \cdot \text{P}(\text{n-Bu})_3$ -Komplex

des $D \rightarrow AlCl_3$ -Komplexes in Heptan unter den hier angewandten Bedingungen (s. Kap. 2.4 und Fig. 3) nicht überschritten wird.

Als Reaktionsprodukt der 1/1-Reaktion zwischen $P(n-Bu)_3$ und $Al(C_2H_5)_2Cl_2$ in Heptan (20°) wurde durch Kühlen auf -20° ein kristalliner Komplex $Al(C_2H_5)_2Cl_2 \cdot P(n-Bu)_3$ erhalten (Tabelle 2). Zusammenfassend lassen sich für das $Al(C_2H_5)_2Cl_2$ /Elektronen-Donator-System folgende Reaktionsweisen angeben:



Diese Ergebnisse stimmen mit denen von ZAMBELLI *et al.* [2] überein. RAMAN-spektroskopische Untersuchungen von TARAO & TAKEDA [12] bestätigen die Gültigkeit der Reaktionen (4) und (5) mit Äther als Donator-Komponente. Auch die Ergebnisse von JACOBER & KRAUS [13] über die elektrische Leitfähigkeit des Systems $Al(CH_3)Br_2/O(CH_3)_2$ lassen sich zwanglos durch das Vorliegen der Disproportionierungsgleichgewichte erklären.

4. Die Induktionsperiode. – Durch direktes Zusammengeben der Katalysatorkomponenten $[TMCB]NiCl_2$, $P(n-Bu)_3$ und $Al(C_2H_5)_2Cl_2$ (z. B. im Molverhältnis: 0,15:10:20) entstehen Katalysatorsysteme, die durch eine lange Induktionsperiode (einige Stunden) charakterisiert sind. Wir befassten uns deswegen zunächst mit den Primärreaktionen, die zwischen den drei Verbindungen stattfinden. Bei der Reaktion

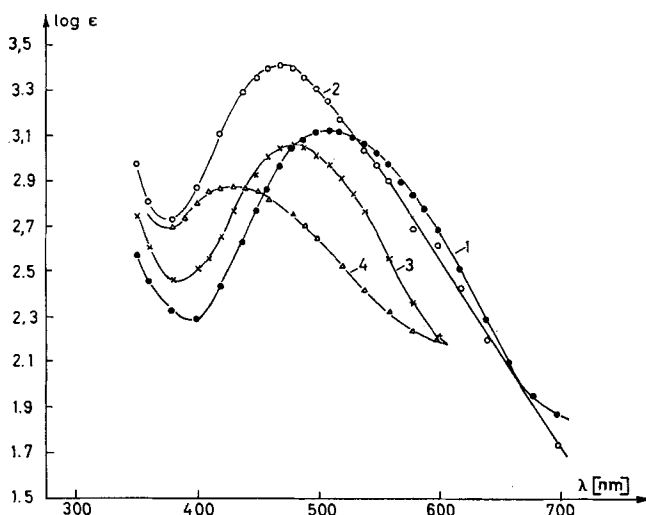


Fig. 4. Spektroskopische Untersuchungen über die Katalysatorsysteme in Chlorbenzol

Kurve 1: $5 \cdot 10^{-4} M [TMCB]NiCl_2$

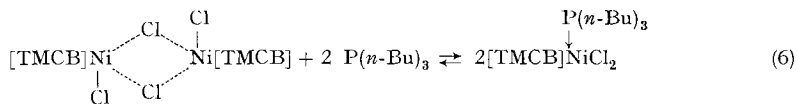
Kurve 2: $5 \cdot 10^{-4} M [TMCB]NiCl_2 + 5 \cdot 10^{-3} M P(n-Bu)_3$ (Reaktionszeit 5 Min.)

Kurve 3: $5 \cdot 10^{-4} M [TMCB]NiCl_2 + 2 \cdot 10^{-2} M Al(C_2H_5)_2Cl_2$ (Reaktionszeit 5 Min.)

Kurve 4: $5 \cdot 10^{-4} M [TMCB]NiCl_2 + 2 \cdot 10^{-2} M Al(C_2H_5)_2Cl_2/1/2 P(n-Bu)_3$ (Reaktionszeit 5 Min.)

$d = 10 \text{ mm}$

zwischen $[\text{TMCB}]\text{NiCl}_2$ und $\text{P}(n\text{-Bu})_3$ in Chlorbenzol bei 20° stellt sich innerhalb 5 Min. folgendes Gleichgewicht ein:



3

Die Bildung des Phosphin-Nickel-Komplexes **3** kann spektroskopisch durch Studium der Variation der Intensität der beiden Absorptionsbanden bei 512 und 472 nm verfolgt werden (Fig. 4, Kurve 1 und 2). Die Komplexbildung zwischen $[\text{TMCB}]\text{NiCl}_2$ und $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ verläuft mit noch grösserer Geschwindigkeit (innerhalb weniger Sekunden). Dabei tritt eine Verschiebung des Absorptionsmaximums von 512 nach

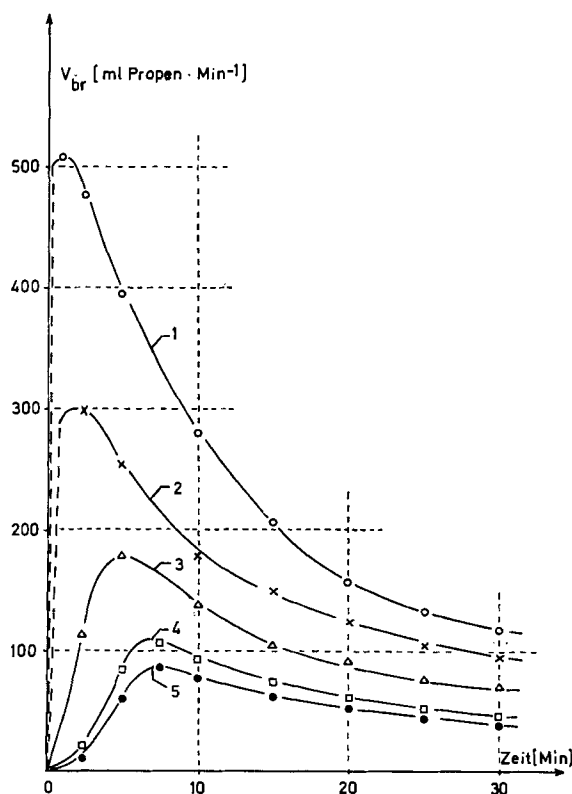


Fig. 5. Oligomerisation von Propen bei 20° Normaldruck in Chlorbenzol
Vol₀ = 25 ml

Kat.:

Kurve 1: $2 \cdot 10^{-2} \text{ M Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2 / 2 \text{ P}(n\text{-Bu})_3 + 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ M } [\text{TMCB}]\text{NiCl}_2$

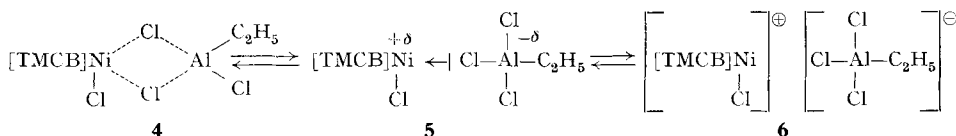
Kurve 2: $2 \cdot 10^{-2} \text{ M Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2 / 2 \text{ P}(n\text{-Bu})_3 + 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M } [\text{TMCB}]\text{NiCl}_2$

Kurve 3: $2 \cdot 10^{-2} \text{ M Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2 / 2 \text{ P}(n\text{-Bu})_3 + 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ M } [\text{TMCB}]\text{NiCl}_2$

Kurve 4: $2 \cdot 10^{-2} \text{ M Al}(\text{C}_1\text{H}_5)_2\text{Cl}_2 / 2 \text{ P}(n\text{-Bu})_3 + 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ M } [\text{TMCB}]\text{NiCl}_2$

Kurve 5: $2 \cdot 10^{-2} \text{ M Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2 / 2 \text{ P}(n\text{-Bu})_3 + 7,5 \cdot 10^{-5} \text{ M } [\text{TMCB}]\text{NiCl}_2$

480 nm ein (s. dazu Fig. 4, Kurve 1 und 3), die höchst wahrscheinlich auf die Ausbildung bimetallischer Elektronenmangelbindungskomplexe **4** zurückzuführen ist. Auf Grund der stark begrenzten Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln liegen diese Verbindungen wahrscheinlich teilweise in polarisierter **5** oder ionischer **6** Form vor.



Es erscheint somit als wahrscheinlich, dass die lange Induktionsperiode auf die Reaktion von $\text{P}(n\text{-Bu})_3$ mit $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ zurückzuführen ist (s. dazu Kap. 3).

Zu löslichen Katalysatorsystemen, die nur noch eine sehr kurze Induktionsperiode aufweisen, gelangten wir sodann durch Anwendung von $[\text{TMCB}]\text{NiCl}_2$ und einer vor-

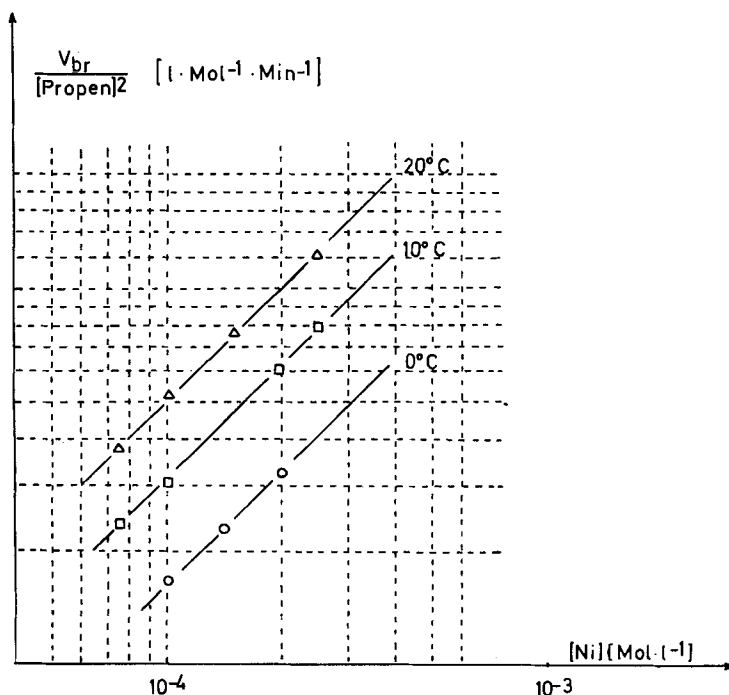


Fig. 6. Oligomerisation von Propen in Chlorbenzol unter Normaldruck
 Kat.: $[\text{TMCB}]\text{NiCl}_2$ (Konzentration wechselnd) + $2 \cdot 10^{-2} \text{M}$ $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2/1/2$ $\text{P}(n\text{-Bu})_3$

reagierten Mischung von $\text{P}(n\text{-Bu})_3$ mit $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ der variablen Zusammensetzung $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2/1/n$ $\text{P}(n\text{-Bu})_3$ in Chlorbenzol. Die Vorreaktion muss mindestens 2 Std. dauern, sonst sind die Ergebnisse nicht reproduzierbar. In Fig. 4 (Kurve 4) ist die Absorption einer verwendeten Katalysatormischung ($\lambda_{max} = 430$ [nm], $\log \epsilon = 2,87$ bezogen auf die totale Ni-Konz.) dargestellt, die sich während der Dauer der Reaktionsdurchführung nur noch sehr wenig ändert.

5. Ergebnisse. – 5.1. *Die Aktivität und Selektivität der Katalysatorsysteme in Chlorbenzol.* Nachdem die Homogenität und Reproduzierbarkeit der Katalysatorsysteme sichergestellt war, wandten wir uns kinetischen Untersuchungen der Dimerisation des Propens zu. Die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit, V_{br} , definiert durch die Propenaufnahme $[\text{NmlC}_3 \cdot \text{min}^{-1}]$ von 25 ml Katalysatorlösung, wurde zunächst bei 5 Nickelkonzentrationen innerhalb des Bereiches $5 \cdot 10^{-5} \text{M} - 5 \cdot 10^{-4} \text{M}$ bei 20° als Funktion der Zeit gemessen (Fig. 5). Nach dem Abklingen einer von der Nickelkonzentration abhängigen Induktionsperiode erkennt man eine Abhängigkeit erster Ordnung. Dieser Befund konnte auch durch Messung von Reaktionsgeschwindigkeiten bei 0° und bei 10° bestätigt werden (Fig. 6). Nachdem die Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit überprüft worden war (Fig. 7), erschien es erlaubt, die maximale Reaktionsgeschwindigkeit der Dimerisation des Propens, C_3 , bei einer gegebenen $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2/1/2 \text{ P}(n\text{-Bu})_3$ -Konzentration durch Gleichung (7) anzugeben.

$$d[\text{C}_3]/dt = (V_{br})_{max} = k_1 [[\text{TMCB}]\text{NiCl}_2]^1 \cdot [\text{C}_3]^2. \quad (7)$$

Auch die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2/1/2 \text{ P}(n\text{-Bu})_3$ -Konzentration bei konstanter Nickelkonzentration wurde untersucht.

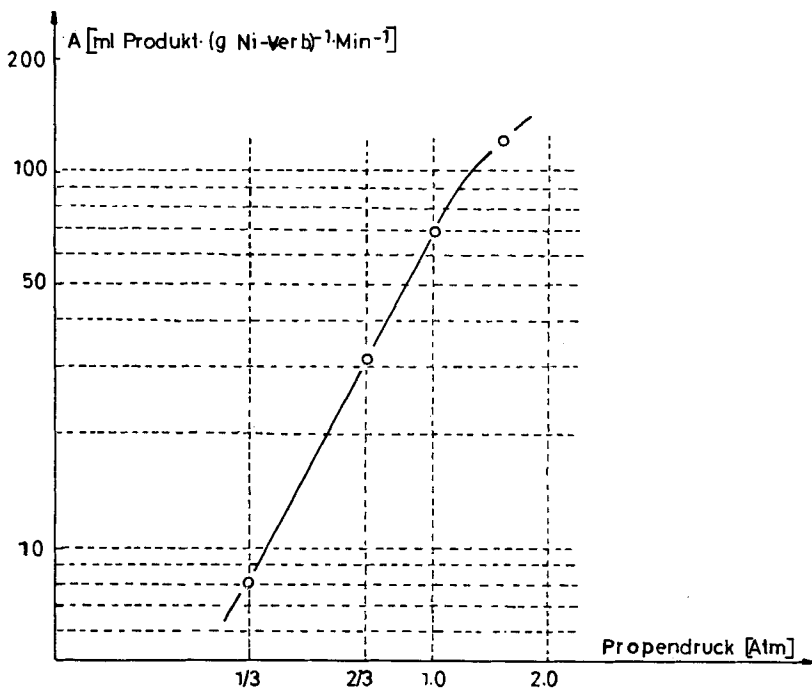


Fig. 7. Oligomerisation von Propen in Chlorbenzol unter verschiedenen Drucken
 Kat.: $2,5 \cdot 10^{-4} \text{M}$ $[\text{TMCB}]\text{NiCl}_2 + 2 \cdot 10^{-2} \text{M}$ $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2/1/2 \text{ P}(n\text{-Bu})_3$

Es konnten dabei gut reproduzierbare Versuche bis zu Al-Konzentrationen von $2 \cdot 10^{-3} \text{M}$ durchgeführt werden. In Fig. 8 sind experimentelle Ergebnisse dreier Versuche dargestellt. Durch das Auftragen von $(V_{br})_{max}/[\text{C}_3]^2$ gegen $[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2/1/2$

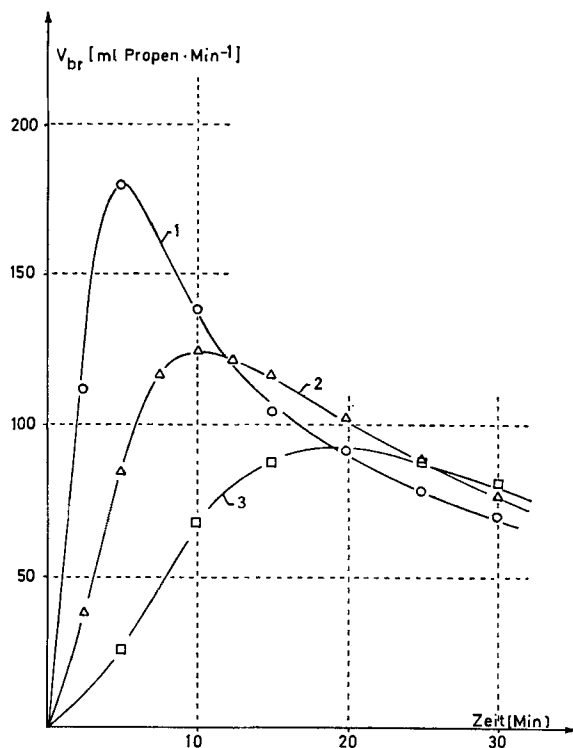


Fig. 8. Oligomerisation von Propen bei 20°/Normaldruck in Chlorbenzol
 $Vol_0 = 25$ ml

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

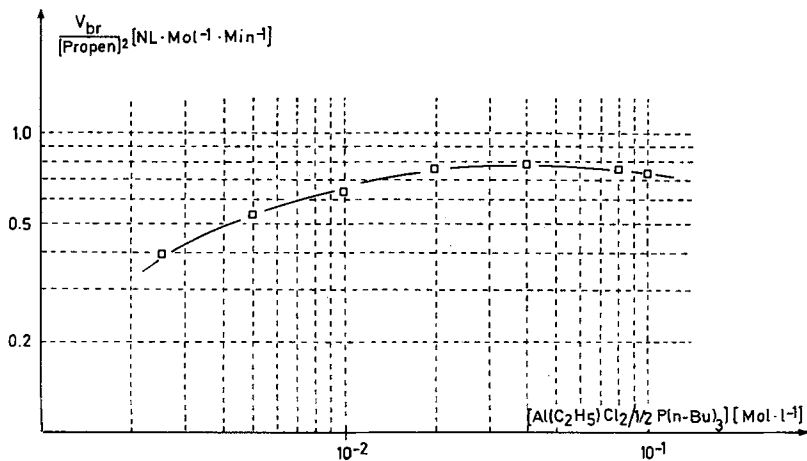


Fig. 9. Oligomerisation von Propen bei 20°/Normaldruck in Chlorbenzol
 Kat.: $1,5 \cdot 10^{-4}$ M [TMCB]NiCl₂ + Al(C₂H₅)Cl₂/1/2 P(n-Bu)₃ (Konzentration wechselnd)

$P(n\text{-Bu})_3$] in doppeltlogarithmischem Masstab (Fig. 9) erkennt man einen komplexen Zusammenhang zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der Konzentration der $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2/1/2 P(n\text{-Bu})_3$ -Mischung. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist unter diesen

$$(V_{br})_{max} = k_2 [\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2/1/2 P(n\text{-Bu})_3]^x [\text{C}_3]^2. \quad (8)$$

Bedingungen durch Gleichung (8) gegeben, wobei x im untersuchten Bereich Werte von 0,5 bis kleiner als Null einnehmen kann.

Bei der Dimerisation des Propens entstehen drei strukturisomere C_6 -Olefine: 2-Methylpentene (2MP), 2,3-Dimethylbutene (2,3 DMB) und Hexene (H). In Tabelle 3 sind Angaben über die Zusammensetzung der bei verschiedenen $[\text{TMCB}]\text{NiCl}_2$ -Konzentrationen gebildeten Reaktionsprodukte zusammengestellt. Aus den Ergebnissen geht hervor, dass keine sprunghafte Änderung in der Bildung der Strukturisomeren innerhalb des untersuchten Katalysatorbereiches stattfindet. Eine schwache Tendenz zu erhöhter Bildung von doppeltverzweigten Verbindungen bei kleiner werdenden $[\text{TMCB}]\text{NiCl}_2$ -Konzentrationen ist aber merkbar. Charakteristisch ist weiter auch die Abnahme des Isomeren 2MP2 relativ zu den übrigen 2-Methylpentenverbindungen bei kleineren Nickelkonzentrationen. Daraus geht hervor (vgl. dazu Kap. 6), dass die Aktivität der Katalysatorsysteme bezüglich der Verschiebung von Doppelbindungen der gebildeten Olefine parallel mit der $[\text{TMCB}]\text{NiCl}_2$ -Konzentration abnimmt.

Die Temperaturabhängigkeit der Produktverteilung wurde im Bereich zwischen 0° und 40° untersucht (Tabelle 4). Dabei wurde festgestellt, dass eine niedrige Reaktionstemperatur die Bildung von 2-Methylpentenen begünstigt, während die Ausbeute an 2,3-Dimethylbutenen mit erhöhter Temperatur zunimmt. Die praktische Aktivierungsenergie der drei Dimerisationsreaktionen dürfte aber innerhalb kleiner Grenzen (weniger als 1 kcal/Mol) übereinstimmen.

Tabelle 3. Oligomerisation von Propen bei 20° /Normaldruck in Chlorbenzol
Kat.: $2 \cdot 10^{-2}\text{M}$ $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2/1/2 P(n\text{-Bu})_3$, $[\text{TMCB}]\text{NiCl}_2$, Konzentration wechselnd
 $\text{Vol}_0 = 25$ ml; Reaktionsdauer: 30 Min.

Ver- such Nr.	$[\text{Ni}]/[\text{Al}]$	Prod. [ml]	Dime- risat [%]	Prod.-Verteilung im Dimerisat [%]			% der 2-Methylpentene				
				2MP	2,3 DMB	H	4MP1	4MP2 <i>cis</i>	4MP2 <i>tr</i>	2MP1	2MP2
234	$50 \cdot 10^{-3}$	21	93,5	68,3	19,4	12,3	0,9	3,5	26,4	12,1	57,1
235	$25 \cdot 10^{-3}$	18	96,0	68,1	19,9	12,0	1,1	4,1	28,5	11,3	55,0
236	$12,5 \cdot 10^{-3}$	13	98,0	68,0	21,1	10,9	1,1	3,1	32,0	10,0	53,8
239	$10 \cdot 10^{-3}$	12	97,5	67,4	22,7	9,9	1,2	4,9	33,2	9,8	50,9
238	$7,5 \cdot 10^{-3}$	10	98,5	68,6	21,4	10,0	1,5	4,8	32,8	8,9	52,0
237	$5,0 \cdot 10^{-3}$	6,5	99,0	67,4	21,6	11,0	1,6	5,0	35,0	8,2	50,2
240	$3,8 \cdot 10^{-3}$	5	99,0	65,9	23,6	10,5	1,5	5,6	36,3	8,2	48,4
241	$2,5 \cdot 10^{-3}$	3	99,0	65,6	23,8	10,6	1,5	8,2	45,3	8,7	36,3
283*	$0,5 \cdot 10^{-3}$	24	95,0	69,5	17,3	13,2	0,9	3,3	25,9	16,8	53,1
284*	$1,0 \cdot 10^{-3}$	9	97,0	71,0	12,7	16,3	0,8	3,3	28,4	24,0	43,5

* $[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2/1/2 P(n\text{-Bu})_3]$: Versuch 283, $5 \cdot 10^{-3}\text{M}$; Versuch 284, $2,5 \cdot 10^{-3}\text{M}$.

Zu sehr interessanten Ergebnissen gelangten wir durch Änderung der zugesetzten Phosphinmenge. Die Aktivität des Katalysators durchläuft dabei ein ausgeprägtes

Tabelle 4. Oligomerisation von Propen bei verschiedenen Temperaturen|Normaldruck

Kat.: $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ M [TMCB]NiCl}_2 + 2 \cdot 10^{-2} \text{ M Al(C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2/1/2 \text{ P}(n\text{-Bu)}_3$
 Lsgm: Chlorbenzol; $\text{Vol}_0 = 25 \text{ ml}$; Reaktionsdauer: 30 Min.

Versuch Nr.	Temp. [°C]	Prod. [ml]	Dimerisat [%]	Prod.-Verteilung im Dimerisat [%]		
				2MP	2,3 DMB	H
564	40	7	96,5	66,8	23,6	9,6
563	30	9	97,3	67,8	22,9	9,3
238	20	10	98,5	68,6	21,4	10,0
255	0	8	99,0	69,1	20,9	10,0

Maximum bei einem Molverhältnis zwischen Phosphin und organischer Aluminiumverbindung von etwa 0,25 ($1/n = 1/4$) und ist bei einem äquimolaren Verhältnis der genannten Verbindungen praktisch Null (Fig. 10).

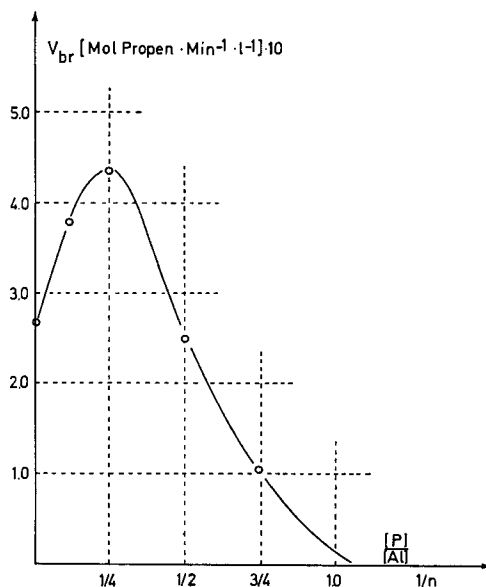


Fig. 10. Oligomerisation von Propen bei 20°|Normaldruck in Chlorbenzol

Kat.: $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ M [TMCB]NiCl}_2 + 1 \cdot 10^{-2} \text{ M Al(C}_5\text{H}_9)_2\text{Cl}_2/1/n \text{ P}(n\text{-Bu)}_3$

Mit der Annahme, dass das anwesende Phosphin auch für die Art der Dimerisationsreaktion eine entscheidende Rolle spielt, stimmen die Ergebnisse der Selektivitätsuntersuchungen überein (s. dazu Tabelle 5 und Fig. 11).

Bei Änderung des Molverhältnisses zwischen Phosphin und Monoäthylaluminiumdichlorid von 0,25 ($n = 4$) nach 0,5 ($n = 2$) wird eine starke Änderung der Selektivität zugunsten der doppeltverzweigten Verbindungen beobachtet. Bei weiter ansteigenden Phosphin-Konzentrationen dagegen sinkt diese Selektivität wieder etwas.

5.2. Auswertung reaktionskinetischer Konstanten. Eine quantitative kinetische Untersuchung der katalysierten Dimerisationsreaktion des Propens setzt die Kennt-

Tabelle 5. Oligomerisation von Propen bei 20°/Normaldruck – Einfluss der LEWIS-Base-Konzentration

Kat.: $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ [TMCB]NiCl₂ + $1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ Al(C₂H₅)Cl₂/1/n P(n-Bu)₃
 Lsgm: Chlorbenzol; Vol₀ = 25 ml; Reaktionsdauer: 30 Min.

Versuch Nr.	n	Prod. [ml]	Dimerisat [%]	Prod.-Verteilung im Dimerisat [%]		
				2MP	2,3 DMB	H
288 a	8	14	91	74,4	4,6	21,0
295	4	17	91,5	74,0	6,5	19,5
279	2	9	97	68,1	21,7	10,2
290	4/3	5	99	67,8	21,3	10,9
292	1	0	–	–	–	–
287	1/n=0	7	91	72,7	1,8	25,5

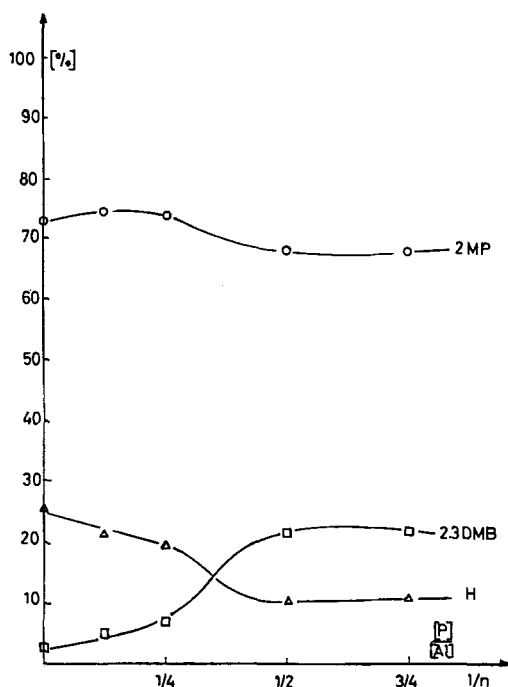


Fig. 11. Oligomerisation von Propen bei 20°/Normaldruck in Chlorbenzol
 Kat.: $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ [TMCB]NiCl₂ + $1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ Al(C₂H₅)Cl₂/1/n P(n-Bu)₃

nis der aktiven Katalysatorkonzentration voraus. Eine Absolutbestimmung der aktiven Katalysatorkonzentration durch unabhängige physikalische Messmethoden ist vorläufig nicht möglich. Zu besonders übersichtlichen, vereinfachten kinetischen Betrachtungen gelangt man jedoch durch die Anwendung eines Katalysatorsystems, das aus [TMCB]NiCl₂ und Al(C₂H₅)Cl₂/1/2 P(n-Bu)₃ besteht, wobei die Konzentration der vorreagierten Aluminium-Phosphin-Mischung so gewählt wird, dass die Reaktionsgeschwindigkeit von der Aluminium-Phosphin-Komplex-Konzentration unab-

hängig ist. Unter dieser Voraussetzung ist die aktive Katalysatorkonzentration durch eine *lineare* Funktion der eingesetzten Konzentration der Nickelverbindung gegeben

$$[\text{Ni}^*] = [f \cdot [(\text{TMCB})\text{NiCl}_2]]; \quad [\text{Ni}^*]: \text{aktive Nickelkonzentration.} \quad (9)$$

(s. Gleichung (9)), so dass die nach dem Abklingen der Induktionsperiode gemessene Reaktionsgeschwindigkeit durch Gleichung (10) wiedergegeben werden kann.

$$V_{br} = k_{33} \cdot f \cdot [(\text{TMCB})\text{NiCl}_2] [\text{C}_3]^2. \quad (10)$$

In Tabelle 6 sind entsprechend Gleichung (10) reaktionskinetische Daten für die drei Temperaturen 0° , 10° und 20° zusammengestellt.

$$k_{33} \cdot f = A \cdot e^{-E_A/RT}. \quad (11)$$

Aus der Temperaturunabhängigkeit des gemessenen Geschwindigkeitsproduktes, $k_{33} \cdot f$, wurde aus der ARRHENIUS-Gleichung (11) eine experimentelle Aktivierungsenergie

$$E_A = 9,6 \pm 0,2 \text{ kcal/Mol}$$

erhalten (Fig. 12). Inwieweit E_A auch als die wahre Aktivierungsenergie der Dimerisationsreaktion angesehen werden darf, ist eine Frage der Temperaturabhängigkeit von f . Gleichung (11) bietet ausserdem die Möglichkeit der Bestimmung des Häufigkeitsfaktors A , der zu

$$A = 1,1 \cdot 10^9 \text{ (Einheiten: Mol, l, s, cal und } ^\circ\text{K)}$$

ermittelt wurde.

$$k_{exp.} = k_{33} \cdot f = \frac{kT}{h} \cdot e^{-\Delta H^\ddagger/RT} \cdot e^{\Delta S^\ddagger/R}. \quad (11a)$$

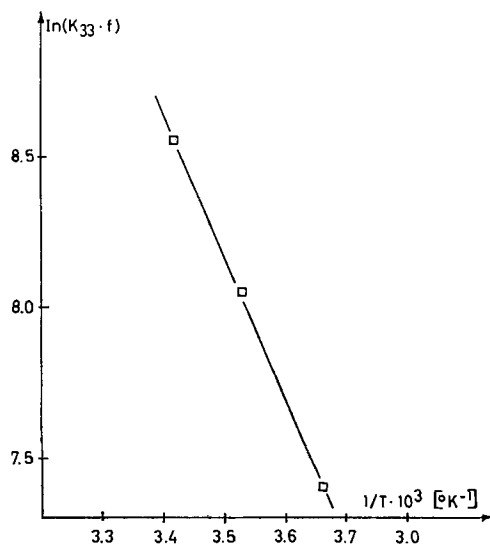


Fig. 12. «ARRHENIUS-Diagramm»

$$E_A = 9,6 \pm 0,2 \text{ [kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}\text{]}$$

Auf der Grundlage der Theorie des Übergangszustandes von EYRING wurde die Aktivierungsentropie entsprechend Gleichung (11a) berechnet:

$$\Delta S_{exp}^{\ddagger} = -18,9 \text{ (e.u.)}.$$

Tabelle 6. Kinetische Daten der Oligomerisation von Propen in Chlorbenzol bei Normaldruck

Ver- such Nr.	[Ni] [Mol · l ⁻¹]	V_{br} [Mol C ₃ · min ⁻¹ · l ⁻¹]	$[C_3]^2$ [Mol ² · l ⁻²]	$V_{br}/[C_3]^2$ [l · Mol · min ⁻¹]	$k_{33} \cdot f$ [l ² · Mol ⁻² · min ⁻¹]	$\tilde{k}_{33} \cdot f$	Temp. [°C]
240	$0,75 \cdot 10^{-4}$	$1,50 \cdot 10^{-1}$	0,390	0,385	$5,13 \cdot 10^8$		
237	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,08 \cdot 10^{-1}$	0,390	0,533	$5,33 \cdot 10^8$	$5,145 \cdot 10^8$	20
238	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$3,00 \cdot 10^{-1}$	0,390	0,769	$5,13 \cdot 10^8$		
236	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$4,86 \cdot 10^{-1}$	0,390	1,246	$4,99 \cdot 10^8$		
247	$0,75 \cdot 10^{-4}$	$1,92 \cdot 10^{-1}$	0,810	0,237	$3,16 \cdot 10^8$		
246	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,50 \cdot 10^{-1}$	0,810	0,309	$3,09 \cdot 10^8$	$3,135 \cdot 10^8$	10
244	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$5,00 \cdot 10^{-1}$	0,810	0,617	$3,09 \cdot 10^8$		
243	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$6,48 \cdot 10^{-1}$	0,810	0,800	$3,20 \cdot 10^8$		
255	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,44 \cdot 10^{-1}$	1,440	0,169	$1,69 \cdot 10^8$		
253	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$3,24 \cdot 10^{-1}$	1,440	0,225	$1,61 \cdot 10^8$	$1,640 \cdot 10^8$	0
254	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$4,66 \cdot 10^{-1}$	1,440	0,324	$1,62 \cdot 10^8$		

5.3. Die Aktivität und Selektivität der Katalysatorsysteme in anderen Lösungsmitteln. Geht man von Chlorbenzol zunächst zu Lösungsmitteln niederer Polarität wie z. B. Benzol oder Heptan über, so nimmt die Aktivität stark ab (Fig. 13). Eine kinetische Analyse der Ergebnisse in Benzol bei 20° ergab:

$$\frac{k_{33} \cdot f \cdot (\text{Chlorbenzol})}{k'_{33} \cdot f' \cdot (\text{Benzol})} = \frac{5,15 \cdot 10^8}{9,65 \cdot 10^2} = 5,35. \quad (12)$$

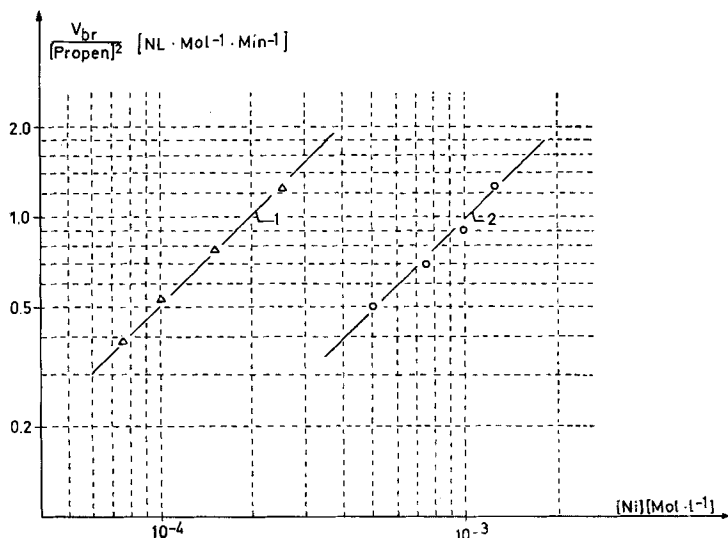


Fig. 13. Oligomerisation von Propen bei 20°/Normaldruck

Kat.: [TMCB]NiCl₂ (Konzentration wechselnd) + $2 \cdot 10^{-2}$ M Al(C₂H₅)Cl₂/1/2 P(n-Bu)₃
Lösungsmittel: Kurve 1, Chlorbenzol; Kurve 2, Benzol

Die Dauer der Induktionsperiode hängt auch von der Polarität des Lösungsmittels ab. Mit zunehmender Polarität des Reaktionsmediums findet eine Verkürzung der Induktionsperiode statt. Die Versuchsergebnisse in Methylenchlorid und Chlorbenzol/Heptan-Mischungen, die in Fig. 14 dargestellt sind, illustrieren diese Verhältnisse. An dieser Stelle soll auch besonders auf die Aktivitätsabnahme in Methylenchlorid

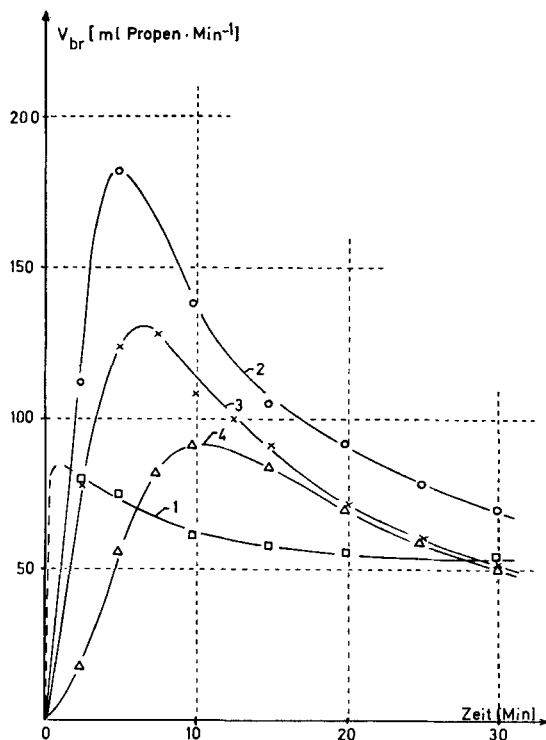


Fig. 14. Oligomerisation von Propen bei 20°/Normaldruck in Methylenchlorid (1) und Chlorbenzol/Heptan-Mischungen (2-4)

Kat.: $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ [TMCB]NiCl₂ + $2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ Al(C₂H₅)Cl₂/1/2 P(n-Bu)₃ Vol₀ = 25 ml
 Kurve 1: Methylenchlorid
 Kurve 2: Chlorbenzol
 Kurve 3: 80% Chlorbenzol + 20% Heptan
 Kurve 4: 40% Chlorbenzol + 60% Heptan

Tabelle 7. Oligomerisation von Propen bei 20°/Normaldruck in Chlorbenzol/Heptan-Mischungen

Kat.: $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ [TMCB]NiCl₂ + $2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ Al(C₂H₅)Cl₂/1/2 P(n-Bu)₃
 Vol₀ = 25 ml; Reaktionsdauer: 30 Min.

Versuch Nr.	Heptan [ml]	Prod. [ml]	Dimerisat [%]	Prod.-Verteilung im Dimerisat [%]		
				2 MP	2,3 DMB	H
562	0	10	98,5	68,6	21,4	10,0
271	5	7	98,0	68,6	18,7	12,7
258	15	5,5	99,0	70,0	17,2	11,8
273	20	wenig	–	–	–	–

gegenüber Chlorbenzol aufmerksam gemacht werden. Es scheint, dass die Aktivität der Katalysatorsysteme nicht beliebig durch Steigerung der Polarität des Reaktionsmediums erhöht werden kann. Auch die Verknüpfungsart bei der Dimerisationsreaktion wird durch die Polarität des Lösungsmittels beeinflusst. Aus Tabelle 7 geht hervor, dass die Bildung von 2,3-Dimethylbutenen durch ein polares Reaktionsmedium begünstigt wird.

6. Primärprodukte. – Für das Studium der bei der Dimerisation des Propens gebildeten Primärprodukte eignen sich am besten Katalysatorsysteme, die eine niedrige Aktivität zur Doppelbindungsisomerisierung besitzen. Aus diesem Grunde wählten wir ein Katalysatorsystem, das relativ grosse Mengen der starken LEWIS-Base $P(\text{Cyclohexyl})_3$ enthält. Mit solchen Katalysatorsystemen bilden sich jedoch nur kleine Mengen von Hexenen, so dass eine Bestimmung ihrer gegenseitigen Verhältnisse mit grossem Fehler behaftet ist. Die primären Reaktionsprodukte innerhalb dieser Gruppe

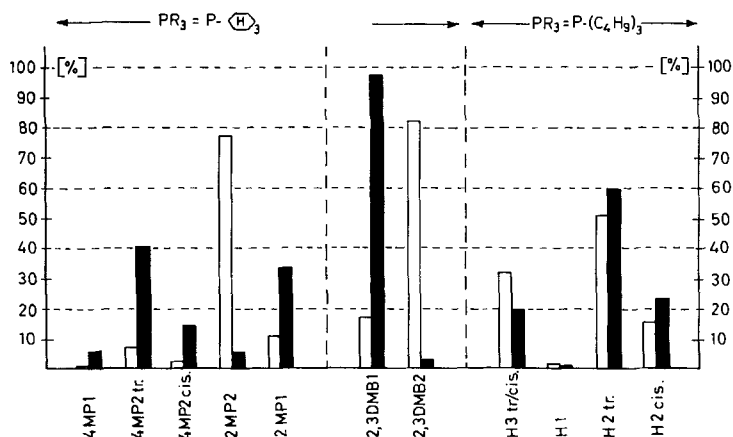


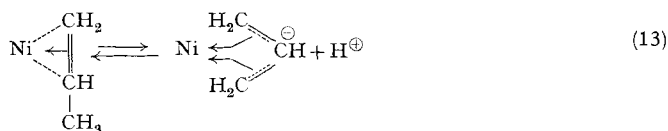
Fig. 15. Relative Produktzusammensetzung im Propen-Dimerisat

Experimentelle Daten: Gefüllte Säulen, Thermodynamische Daten: Leere Säulen

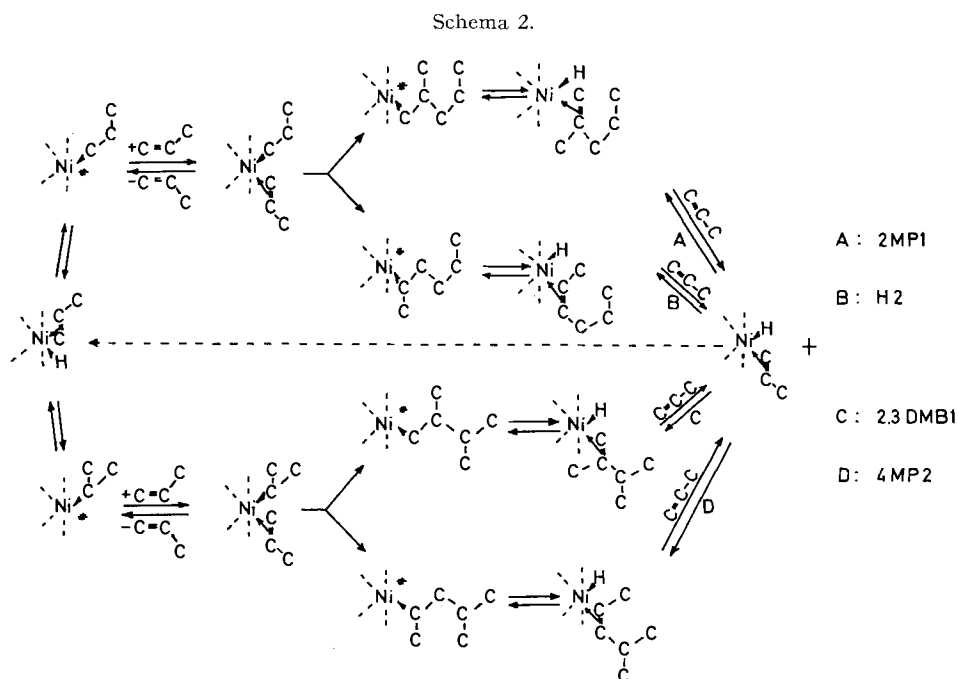
wurden deswegen aus Versuchen mit $P(n\text{-Bu})_3$ bestimmt. Beim Vergleich der experimentell gefundenen mit der durch die Thermodynamik gegebenen Produktzusammensetzung (s. dazu Fig. 15) lassen sich folgende C_6 -Olefine als Primärprodukte identifizieren:

4MP2 (*cis/trans*), 2MP1, 2,3 DMB1 und H2 (*cis/trans*).

Die Bildung dieser Primärprodukte lässt sich zwanglos durch die Annahme erklären, dass die Dimerisationsreaktion zwischen einer über eine π -Komplexbindung aktivierten Propenmolekel und der Nickel-Kohlenstoff-Bindung eines benachbarten



Nickel-*n*(oder *iso*)-Propyls stattfindet. Diese C-C-Additionsreaktion kann sowohl als «MARKOWNIKOW»-Reaktion ($R-C^{\ominus} \rightarrow C_{\beta}$) wie auch als «anti-MARKOWNIKOW»-Reaktion ($R-C^{\ominus} \rightarrow C_{\alpha}$) verlaufen. In Reaktionsschema 2 ist der Reaktionszyklus der Bildung der Primärprodukte gezeigt. Bemerkenswert ist ausserdem die Bildung kleinerer Mengen 4MP1 als primäres Reaktionsprodukt.



Schema 2. Die Bildung der primären Reaktionsprodukte bei der Dimerisation des Propens
Die Kohlenwasserstoffe sind durch ihr C-Gerüst dargestellt

Dieser Befund kann aber dadurch erklärt werden, dass zwischen der π -gebundenen Propenmolekel und einer π -allyl-Gruppierung ein chemisches Gleichgewicht gemäss Gleichung (13) besteht.

7. Diskussion. – a) Durch das Zusammengeben von $[(\text{TMCB})\text{NiCl}_2]$ und einer vorreagierten Mischung von $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ und $\text{P}(n\text{-Bu})_3$, z. B. in Chlorbenzol, entstehen hochaktive, lösliche Katalysatoren für die Dimerisation des Propens, die im sichtbaren Gebiet bei 430 nm ein ausgeprägtes Maximum der Lichtabsorption zeigen ($\log \epsilon_{\text{max}} = 2,87$).

b) Die Geschwindigkeit der Dimerisation ist bei einer Konzentration von $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}/1/2 \text{P}(n\text{-Bu})_3$ von $2,0\text{--}4,0 \cdot 10^{-2} \text{M}$ durch folgende Gleichung gegeben:

$$V_{br} = 1,1 \cdot 10^9 e^{-9600/RT} [(\text{TMCB})\text{NiCl}_2] [\text{C}_3]^2$$

(Einheiten: Mol, l, cal, s, und °K)

c) Der Dimerisation (Reaktionszyklus Schema 2) ist eine Startreaktion vorgeschaltet, die durch das Auftreten einer echten Induktionsperiode zu erkennen und wahrscheinlich auf eine Alkylierungsreaktion des Nickels zurückzuführen ist.

d) Die Dauer der Induktionsperiode und die Geschwindigkeit der Dimerisation ist von der Polarität des Lösungsmittels stark abhängig. Als Träger der katalytischen Aktivität darf dementsprechend auf ionische oder polarisierte Nickel-Verbindungen geschlossen werden.

e) Als geschwindigkeitsbestimmende Teilreaktion ist wahrscheinlich das Verknüpfen eines Propylrestes, aus Ni-H und Propen gebildet, mit einer über π -Komplexbindung aktivierten Propenmolekel anzusehen. Die dabei stattfindende nukleophile Addition des Alkylrestes erfolgt sowohl am C_β als auch am C_α der Propenmolekel.

f) Sowohl die Selektivität wie auch die Aktivität der Katalysatorsysteme wird von der zugesetzten Menge des Cokatalysators, $P(n\text{-Bu})_3$, stark beeinflusst. Die aktivierende Wirkung des Cokatalysators ist wohl in der Hauptsache in der Reaktion mit dem Monoalkylaluminiumdihalogenid zu suchen, während die Verknüpfungsart bei der Dimerisation auf sterische und elektronische Effekte des am Nickel gebundenen Phosphins zurückgeführt werden kann.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] O. T. ONSAGER *et al.*, Teil I dieser Serie, *Helv.* **52**, 187 (1969).
- [2] A. ZAMBELLI *et al.*, *J. Polymer Sci. Part A*, **7**, 403 (1963).
- [3] R. L. MCCONNELL *et al.*, *J. Polymer Sci. Part A*, **3**, 2135 (1965).
- [4] R. CRIEGEE & G. SCHRÖDER, *Angew. Chem.* **71**, 70 (1959); *Liebigs Ann. Chem.* **623**, 1 (1959).
- [5] H. C. LONGUET-HIGGINS, *Quart. Rev.* **11**, 121 (1957).
- [6] W. N. LIPSCOMB, *J. physic. Chemistry* **61**, 23 (1957); M. YAMAZAKI, *J. chem. Physics* **27**, 1401 (1957).
- [7] L. O. BROCKWAY & N. R. DAVIDSON, *J. Amer. chem. Soc.* **63**, 3287 (1941).
- [8] H. ZEISS, «Organometallic Chemistry», Kap. 5, S. 210, 203, Reinhold, New York 1960.
- [9] G. E. COATES, «Organometallic Compounds», Kap. 3, Methuen, London 1960.
- [10] K. S. PITZER & H. S. GUTOWSKY, *J. Amer. chem. Soc.* **68**, 2204 (1946).
- [11] H. ADKINS & C. SEANLEY, *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 2854 (1951); K. WEYER, Dissertation T. H. Aachen, 1956; F. G. A. STONE, *Chem. Rev.* **58**, 116 (1958).
- [12] R. TARAO & S. TAKEDA, *Bull. chem. Soc. (Japan)* **40**, 650 (1967).
- [13] W. J. JACOBBER & C. A. KRAUS, *J. Amer. chem. Soc.* **71**, 2409 (1949).
- [14] A. W. SHAW *et al.*, *J. org. Chemistry* **30**, 3286 (1965).