

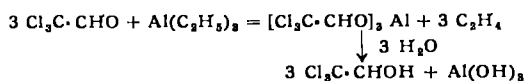
Aluminium-organische Synthese im Bereich olefinischer Kohlenwasserstoffe¹⁾

Von Prof. Dr. Dr. e. h. KARL ZIEGLER, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr

Nach Arbeiten von K. Ziegler und H. G. Gellert, zusammen mit
H. Kühlhorn, H. Martin, K. Meyer, K. Nagel, H. Sauer und K. Zosel

Der Verlauf einer neuartigen Additionsreaktion von α -Olefinen an LiAlH_4 bzw. AlH_3 konnte aufgeklärt werden. Über die Additionsprodukte ist jetzt auch die $\text{C}=\text{C}$ -Bindung in bestimmten Olefinen mit LiAlH_4 bzw. AlH_3 reduzierbar. Auch Aluminiumtrialkyle vermögen sich an Äthylen oder α -Olefine zu addieren. Bei Temperaturen von etwa 200°C verändern Aluminiumtrialkyle Äthylen und andere Olefine rein katalytisch unter Bildung höherer Olefine durch Polymerisation. Dieses Verfahren wurde bereits halotechnisch erprobt. Die neuen Ergebnisse eröffnen der präparativen organischen Chemie und ihrer Technik neue Möglichkeiten.

Die aluminium-organischen Verbindungen, worunter vorzüglich echte Aluminiumtrialkyle verstanden sein sollen, haben lange Zeit nur geringe Beachtung gefunden. Viel mehr als ihre Eigenschaften war über sie bisher kaum bekannt. Sie sind farblose, destillierbare, leicht bewegliche Flüssigkeiten, empfindlich gegen Feuchtigkeit und Sauerstoff. Die Anfangsglieder der Reihe sind selbstentzündlich. Sie addieren Äther, Thioäther und Amine zu beständigen Molekülverbindungen, die in keiner Weise mehr ohne totale Zerstörung in die Komponenten zu spalten, und die unzersetzt destillierbar sind. Chemisch ist an ihnen allein ein Befund bemerkenswert, den wir Meerwein²⁾ verdanken. Danach reagiert Aluminiumtriäthyl mit Aldehyden, z. B. Chloral, abnorm. Es findet nicht unter Addition des Metallalkyls an die $\text{C}=\text{O}$ -Bindung eine echte metallorganische Synthese statt, wie dies für Magnesium-Verbindungen charakteristisch ist, sondern unter Äthylen-Abspaltung eine Reduktion:



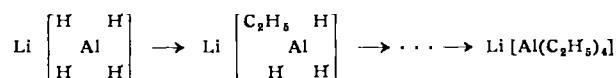
Vor etwa 3 Jahren wurde ich zusammen mit meinem langjährigen Mitarbeiter Dr. Gellert auf vollkommen neue Reaktionen der Aluminiumalkyle aufmerksam. Bei den Aluminiumalkylen läßt sich, wie wir fanden, das altbekannte Prinzip der metallorganischen Synthese in einer rein katalytisch verlaufenden Abart verwirklichen, so daß es möglich ist, mit außerordentlich kleinen Mengen Aluminiumalkyl sehr große Stoffmengen einheitlich und übersichtlich zu verändern.

Neue Reaktionen von LiAlH_4 und AlH_3 mit Äthylen

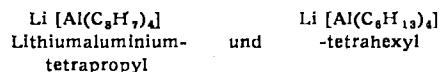
Der Zufall, der uns hier in ein neues fruchtbares Arbeitsgebiet führte, war der Umstand, daß wir — vergeblich — nach einer bestimmten Reaktion zwischen Lithiumhydrid und Äthylen suchten, diese Reaktion aber nicht fanden. Wir kamen dann dazu, das Lithiumhydrid in seiner äther-

löslichen Form, dem 1947 von Finholt, Bond und Schlesinger³⁾ entdeckten komplexen Lithiumaluminiumhydrid — LiAlH_4 — anzuwenden, und dabei tat sich uns dann bald eine überraschende Fülle neuer Erkenntnisse auf, die vom Lithiumaluminiumhydrid auf das Aluminiumhydrid selbst und dann auf die Aluminiumalkyle übergriffen. Das neu erschlossene Gebiet sei hier nicht in der historischen Reihenfolge, sondern nach sachlichen Gesichtspunkten entwickelt.

Lithiumaluminiumhydrid und Äthylen addieren sich bei wenig über 100° glatt aneinander, wobei stufenweise äthylierte Lithiumaluminiumhydride entstehen und schließlich als Endprodukt Lithiumaluminium-tetraäthyl:



Genau wie Äthylen verhalten sich alle monosubstituierten Äthylene, die sog. α -Olefine. Wir haben so aus LiAlH_4 mit Propylen und α -Hexen, um nur zwei Beispiele zu nennen⁴⁾:



leicht und quantitativ erhalten. Ähnlich den α -Olefinen verhalten sich Isobutylen und Cyclopenten, jedoch bleibt die Reaktion hier bei der Addition von je 3 Molekeln der Olefine stehen.

Noch leichter als beim komplexen LiAlH_4 treten diese Additionen beim Aluminiumhydrid selbst ein⁴⁾. Dieses läßt sich nur durch Eindampfen seiner ätherischen Lösung gewinnen und ist auch im höchsten Vakuum nicht völlig vom Äther zu befreien. Darum entstehen aus derart vorbehandeltem Aluminiumhydrid stets äther-freie Aluminiumtrialkyle und deren Ätherate nebeneinander. Beim Aluminium-trisobutyl konnten wir diese durch Destillation trennen. Das — niedriger siedende — äther-freie Produkt

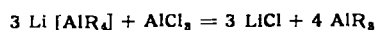
¹⁾ J. Amer. Chem. Soc. 69, 1199 [1947].

⁴⁾ Diese Ergebnisse waren bereits in einer bei der Redaktion dieser Zeitschrift am 2. Dezember 1950 eingegangenen Zuschrift enthalten. Diese Zuschrift wurde auf Wunsch des Autors jedoch zurückgehalten. Die Redaktion.

²⁾ Vortrag, gehalten am 19. Mai 1952 anlässlich der Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker in Frankfurt-Main.
³⁾ J. prakt. Chem. 11, 147, 226 [1937].

kristallisiert beim Abkühlen auf wenig unter 0° ausgezeichnet. Behandelt man ätherische Lösungen des Aluminiumhydrids mit den genannten Olefinen, so werden natürlich nur die Ätherate erhalten.

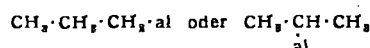
Will man völlig äther-freie Produkte haben — wir werden sehen, daß diese in vieler Hinsicht reaktionsfähiger sind als die Ätherate —, so behandelt man zweckmäßig die leicht ganz äther-frei zu gewinnenden Lithiumaluminium-tetraalkyle mit Aluminiumchlorid. So sind von uns aus Lithiumaluminiumhydrid und Propylen bzw. Hexen Aluminiumtripropyl und -trihexyl bei nachträglicher Behandlung mit Aluminiumchlorid erhalten worden:



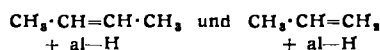
Man kann auf diese Weise sehr bequem die verschiedensten Aluminiumalkyle herstellen.

Konstitution und Reaktionsablauf

Welche Konstitution haben die so zu gewinnenden Aluminium-Verbindungen? Schreiben wir zur Vereinfachung $\frac{1}{3} \text{ AlH}_3 = \text{al-H}$, so kann mit Propylen



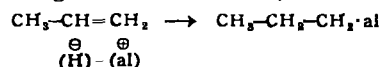
entstehen. Was tritt ein? Die Antwort gibt der Versuch, al-H an Olefine mit mittelständiger Doppelbindung zu addieren. Diese Addition geht nicht. Genauer gesagt, sie verläuft so langsam, daß das gesamte AlH_3 schneller in $\text{Al} + \frac{1}{2} \text{ H}_2$ zerfällt, als es sich an die mittelständige Doppelbindung anlagert. Da nun offenbar



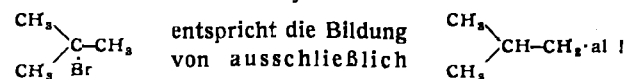
analoge Vorgänge sind, von denen der erste nicht stattfindet, so folgt zwingend, daß Propylen al-H stets zum primären Aluminiumpropyl addiert. Genauere Untersuchungen haben später gezeigt — ich komme darauf zurück —, daß die Geschwindigkeiten der beiden möglichen Additionsrichtungen beim Propylen sich wie ca. 100:1 verhalten, so daß, genau gesagt, auf 100 primäre ca. 1 sek. Propyl-Gruppe entfallen würde.

Diese Beobachtungen sind eigentlich nichts anderes als die bekannte Regel von *Markownikoff*. Nach dieser addiert

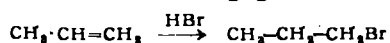
sich der gemäß $\text{Br}^{\oplus} - \text{H}^{\ominus}$ polarisierte Bromwasserstoff stets zum Isopropylbromid an Propylen. Nun ist al-H sicher nach $\text{H}^{\oplus} - \text{al}^{\ominus}$ polarisiert, ähnlich wie auch LiH nach $\text{Li}^{\oplus} \text{H}^{\ominus}$ gebaut ist. Folglich ist es natürlich, daß sich al-H nach



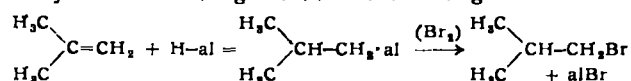
zum primären Aluminiumpropyl addiert! Erst recht gilt das natürlich für Isobutylen. Der ausschließlichen Addition von HBr zum tertiär Butylbromid



Hier nun ergibt sich eine ganz interessante Nutzenanwendung. Beim Propylen und den α -Olefinen kann man bekanntlich die Addition von HBr auch entgegen *Markownikoff* nach



leiten, wenn man bei Gegenwart von Peroxyden arbeitet (Peroxyd-Effekt nach *Kharasch*). Beim Isobutylen ist das nicht möglich. Die Tendenz zur Bildung des tertiär-Butylbromids ist zu groß. Auf dem Umweg:

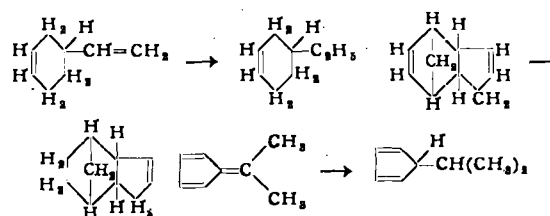


ist die umgekehrte Addition von HBr jetzt aber doch zu erreichen. Es handelt sich dabei, wie man leicht erkennt, sozusagen um eine Überlistung von *Markownikoff* durch *Markownikoff* selbst, da ja die zu Hilfe genommene al-H-Addition gerade eben auch nach *Markownikoff* verläuft.

Reduktion der Olefine

Es versteht sich von selbst, daß alle Additionsprodukte aus AlH_3 oder LiAlH_4 und Olefinen mit Wasser die entsprechenden Paraffine liefern, d. h. man kann alle diese Olefine mit AlH_3 bzw. LiAlH_4 glatt reduzieren⁵⁾. Das ist eine neue Erkenntnis, da alle Autoren, die bisher mit LiAlH_4 bzw. AlH_3 gearbeitet haben, sich darüber einig waren, daß diese Al-Verbindungen zwar äußerst wirksame Reduktionsmittel, aber nur für alle mehrfachen Bindungen mit Ausnahme der C=C-Bindung seien⁶⁾. Wie man sieht, stimmt das nicht, und man kann mit diesen Mitteln in viel größerem Umfange reduzieren, als man bisher geglaubt hat.

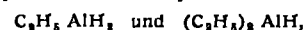
Dabei kann man entsprechend den eben aufgestellten Regeln vorzüglich auch partielle Reduktionen ausführen⁶⁾. Die durch folgende Formeln



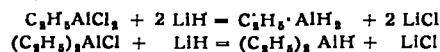
dargestellten Vorgänge sowie die bevorzugte Reduktion von α -Olefinen in Mischung mit anderen Olefinen sind Beispiele hierfür.

Gemischte Aluminiumalkylhydride

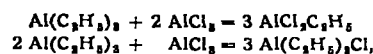
Es wurde die Addition von Äthylen an Aluminiumhydrid erwähnt. Diese Addition ist selbstverständlich auch stufenweise möglich. Sie führt dann zunächst zum Äthylaluminium-dihydrid und Diäthylaluminiumhydrid



die aber in reiner Form besser anders, nämlich aus $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ und $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ mit Lithium- oder Natriumhydrid hergestellt werden:



Diese beiden Chloride entstehen aus Aluminium-triäthyl mit Aluminiumchlorid⁶⁾



sie können aber auch in anderer Weise gewonnen werden, worauf ich noch zurückkomme.

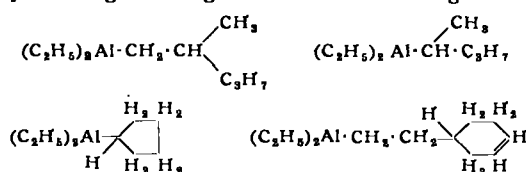
Wir haben uns etwas ausführlicher mit den Dialkylaluminiumhydriden, insbesondere dem Diäthylaluminiumhydrid⁷⁾ beschäftigt. Es ist eine völlig einheitliche Verbindung, äußerlich eine dem Aluminiumtriäthyl sehr ähnliche farblose destillierbare Flüssigkeit, viel beständiger als Aluminiumhydrid. Es gibt kein beständiges Ätherat, ist aber als Flüssigkeit sicher assoziiert. Mit Wasser liefert

⁵⁾ Vgl. *Hochstein u. Brown*, J. Amer. Chem. Soc. 70, 3484 [1948].
⁶⁾ *Grosse u. Mavity*, J. Org. Chemistry 5, 106, 109 [1940].

⁷⁾ Die Verbindung wurde von Herrn Dr. K. Nagel erstmals dargestellt und von Herrn Dipl.-Chem. H. Martin ausführlich untersucht. — Der Stoff zeigt: $d_4^{20} = 0,808$ $n_D^{20} = 1,47396$ und ist völlig einheitlich. *Brokaw und Pease*, J. Amer. Chem. Soc. 72, 3237 [1950], haben aus Aluminiumborhydrid und Äthylen ein Produkt von ganz anderen Eigenschaften erhalten und — sicher irrtümlich — als Diäthylaluminiumhydrid angesehen. (Auch diese Daten waren bereits in der als ⁴⁾ erwähnten „Zuschrift“ enthalten).

es Wasserstoff und Äthan im Verhältnis 1 : 2. Als Verbindung ähnlichen Typs haben *Stecker* und *Wiberg*⁹⁾ vor einiger Zeit das Dimethyl-aluminiumhydrid aus einer Mischung von Aluminiumtrimethyl-Dampf mit Wasserstoff unter der Einwirkung elektrischer Entladungen erhalten. Dieses Dimethyl-aluminiumhydrid wird als hochviscos beschrieben. Wir können diese Eigenschaften bestätigen. Auch ein nach unserem Verfahren aus Dimethyl-aluminiumchlorid gewonnenes Produkt war hochviscos.

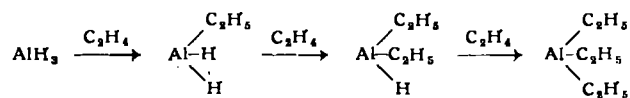
Diäthyl-aluminiumhydrid gestattet wegen seiner gegenüber AlH_3 wesentlich erhöhten thermischen Stabilität eine Prüfung des Verhaltens der al-H-Bindung auch gegen reaktionsträgere Kohlenwasserstoffe. Man kann nach besonderen dafür ausgearbeiteten Verfahren die Geschwindigkeit seiner Addition an Olefine exakt messen. Dabei hat es sich ergeben, daß die endständigen Olefine Diäthyl-aluminiumhydrid ca. 100 × schneller addieren als die mittelständigen. Hierauf wurde oben schon hingewiesen. Die Reaktionsprodukte sind einheitliche gemischte Aluminium-trialkyle. Einige der so gewonnenen Verbindungen sind:



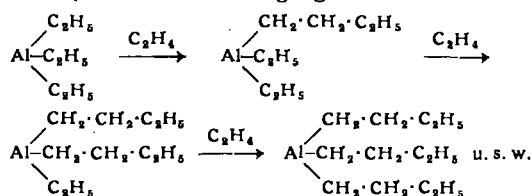
Stufenweise metallorganische Synthese von Paraffinen

Damit sind zunächst lediglich neue Reaktionen zwischen Aluminium-hydrid, Lithium-aluminiumhydrid sowie alkylierten Aluminiumhydriden und Olefinen mitgeteilt. Bis zur metallorganischen Synthese und der Katalyse ist es aber nur noch ein kurzer Schritt. Der Zusammenhang zwischen den beiden Gruppen von Erscheinungen ist dadurch gegeben, daß, wie wir fanden, in chemischer Hinsicht eine völlige Parallelität besteht zwischen der al-H-Bindung und der al-C-Bindung.

Das heißt ganz einfach, daß ebenso wie die Reaktionen



möglich sind, sich auch die Vorgänge

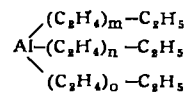


verwirklichen lassen. Ein Unterschied besteht nur in den Temperaturbereichen, die für die beiden Prozesse nötig sind.

Die erste Umsetzung geht bei 60–80° C, die zweite erfordert ca. 100–120° C. Bei aller prinzipieller Gleichheit zwischen al-H und al-C besteht aber doch ein Unterschied: Ist das AlH_3 zum $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ mit Äthylen abgesättigt, so muß für die Fixierung weiteren Äthylens die al-C-Bindung reagieren. Das geht schwerer. Folglich ist der erste Prozeß spielend leicht auf der Stufe des Aluminium-triäthyls zu halten.

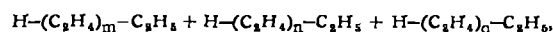
Bei der weiteren Reaktion des $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ändert sich der Bindungscharakter nicht mehr. Daher ist ein so glatter Aufbau zum Aluminium-tributyl, wie er eben formuliert

wurde, tatsächlich nicht möglich. Vielmehr regelt sich der Bau der Reaktionsprodukte nach rein statistischen Gesetzen. Noch ehe alle Äthyle zu Butylen aufgebaut sind, beginnt bereits der Aufbau einzelner Butyle zu Hexylen, ehe alle Hexyle fertig sind, setzt auch schon die Bildung von Octylen ein usw., d. h. die Endprodukte sind Mischungen von Aluminiumtrialkylen der allgemeinen Formel:



wobei $m + n + o =$ der Zahl der im Verhältnis zum $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ angewandten Mole Äthylen ist und m , n und o statistisch um den Mittelwert $\frac{m+n+o}{3}$ herum schwanken.

Zersetzen mit Wasser liefert die Seitenketten in Form der gesättigten Kohlenwasserstoffe



d. h. man hat hier ein sehr bequemes Mittel zur Synthese von Mischungen der geradzahigen Paraffine, die man zur Gewinnung der reinen Produkte nur noch auseinanderzudestillieren braucht, und ebenso kann man zu den ungeradzahigen Gliedern kommen, wenn man vom Aluminiumtrimethyl oder -tripropyl ausgeht.

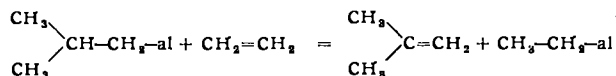
Wird die Menge des Äthylens gegenüber dem Aluminiumalkyl sehr groß, so werden schon die Aluminiumalkyle und dann auch die mit Wasser abgespaltenen Paraffine fest, und es ist möglich, in dieser Weise die ganze Skala der aliphatischen Kohlenwasserstoffe vom Weichparaffin zum Hartparaffin bis hin zu ziemlich hochmolekularen, schon nahe an den Bereich des typischen „Polyäthylens“ fallenden Produkten zu kommen. Wir schätzen, daß wir so bisher Molekulargewichte von einigen Tausend, vielleicht bis 5000 erreicht haben. Das echte kunststoffartige Polyäthylene würde 20000–30000 erfordern. Dahin sind wir wegen einer bestimmten Komplikation, auf deren Erläuterung hier verzichtet sei, bisher noch nicht vorgedrungen.

Im Grunde ist diese „stufenweise metallorganische Synthese“ mit Aluminiumalkylen und Äthylen derselbe Vorgang, wie ich ihn zusammen mit *K. Bähr* schon vor 25 Jahren bei Alkaliäthylen und Butadien⁹⁾ und dann vor wenigen Jahren zusammen mit *H. G. Gellert* auch beim Äthylen und Lithiumalkylen¹⁰⁾ gefunden hatte. Lithiumäthyl und Äthylen gibt ganz entsprechend Butyl-lithium, Hexyl-lithium usw. Insoweit war uns also dieser Reaktionstyp durchaus bekannt. Aber trotzdem war es für uns eine große Überraschung, dieser Reaktion in der 3. Gruppe des periodischen Systems plötzlich zu begegnen, da ja zwischen den Reaktionen der Alkaliäthyle und der Aluminiumalkyle wirklich äußerlich und auch sonst keine erkennbaren Analogien bestehen, und da dieser Reaktionstyp in der 2. Gruppe des Systems zu fehlen schien. Während einer jetzt über 50jährigen Beschäftigung mit den Magnesiumalkyl-Verbindungen hat die Fachwelt kein einziges Beispiel einer Addition einer solchen Verbindung an Äthylen aufgefunden. Nach unseren Befunden mit den Elementen der 3. Gruppe – dem Aluminium gleicht noch das Indium und wohl auch das Gallium, nicht jedoch das Bor – waren wir davon überzeugt, daß die Reaktion auch in der 2. Gruppe existieren müsse. Wir fanden sie dann auch sofort bei Berylliumalkylen und wir stellten weiter fest, daß sie beim Magnesium bisher nur durch ganz sekundäre Komplikationen übersehen worden war, tatsächlich ist sie auch

⁹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 61, 253 [1928]. — Anschließend weitere Arbeiten. Letzte Liebigs Ann. Chem. 567, 43 [1950].
¹⁰⁾ Liebigs Ann. Chem. 567, 195 [1950].

hier möglich. Somit ist jetzt die stufenweise metallorganische Synthese mit Äthylen in den 3 ersten Gruppen des Periodischen Systems nachgewiesen.

Ich möchte hier aber schon eine Begrenzung des Gültigkeitsbereichs des metallorganischen Aufbaus besprechen, auf die wir gestoßen sind, und die nachher noch eine besondere Rolle spielen wird: Aluminium-isobutyl addiert Äthylen nicht, vielmehr wird statt dessen bei der sonst für die Addition günstigsten Temperatur von 120° quantitativ Isobutylen durch Äthylen verdrängt:

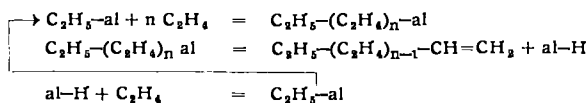


Man kann hierzu sagen, daß offenbar Äthylen zum al-H eine größere Affinität hat als Isobutylen. Die Reaktion erinnert an die eingangs erwähnte Verdrängung von Äthylen aus Aluminiumtriäthyl durch gewisse Aldehyde oder Ketone nach Meerwein.

Katalytische Herstellung höherer Olefine

Im übrigen trägt die Umwandlung großer Mengen von Äthylen durch kleine Quantitäten von Aluminium-alkylen bei Temperaturen von 100–140° in Äthylen-Wachse und Hartparaffine nun schon weitgehend die äußeren Kennzeichen einer Katalyse, wenn es sich auch im strengen Sinn des Wortes sicher nicht um eine echte Katalyse handelt.

Zu einer völlig echten, und zwar homogenen Katalyse im ganz strengen Sinne des Wortes kommt man, wenn man bei diesen Versuchen mit der Temperatur auf ca. 200°C heraufgeht. Unter diesen Umständen zerfallen die Aluminiumalkyle in Olefine und al-H, das al-H gibt sofort mit Äthylen wieder al-C₂H₅, das einen neuen Turnus einleitet.

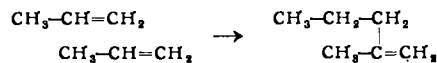


d. h. das Aluminiumäthyl als Katalysator bewirkt den Übergang von Äthylen in höhere α-Olefine. Man muß sich dabei unter al-H nicht $\frac{1}{3}$ AlH₃ vorstellen — das wäre bis 200° nicht beständig —, sondern die al-H-Bindung in Verbindungen des Typs (C₂H₅)₂AlH, wie sie primär sicher immer entstehen, wenn sich erst ein Alkyl als Olefin abspaltet. Diese Produkte sind, zumal in Lösung, viel haltbarer als AlH₃ selbst. Möglich auch, daß es sich einfach ähnlich, wie vorher für Isobutylen geschildert, um eine Verdrängung der α-Olefine aus ihren Verbindungen mit al-H (den Al-Alkylen) durch das überschüssige Äthylen handelt.

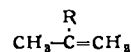
Die Durchschnitts-Molekulargröße der entstehenden Olefine ist von vielen Faktoren abhängig: Vom Mengenverhältnis Kontakt: Äthylen, vom Äthylendruck, von der Reaktionszeit. Die Versuchsbedingungen beeinflussen aber auch die Natur der Reaktionsprodukte. Diese brauchen nicht unbedingt ausschließlich lineare α-Olefine zu sein, denn diese α-Olefine können sich unter den Versuchsbedingungen auch weiterverändern. Um das näher zu erläutern, sei zunächst der Fall des einfachsten Äthylen-Homologen, des Propylens, besprochen.

So mannigfaltig die Umwandlungsmöglichkeiten des Äthylens sind, so einfach und monoton ist die Reaktion des Propylens. Versetzt man reines Propylen mit einem Prozent seines Gewichts irgendeines Aluminiumalkyls oder auch weniger und erhitzt im Autoklaven auf 200°, so nimmt der bis ca. 100 atm. ansteigende Druck bald ab, und es gelingt leicht, das Propylen weitgehend zum Ver-

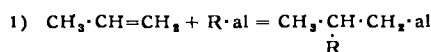
schwinden zu bringen. Das praktisch ausschließliche Reaktionsprodukt ist:



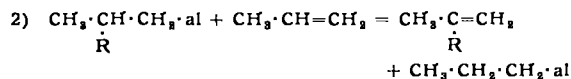
Sucht man nach dem Verbleib des Aluminiums, so findet man es unabhängig von der Art der ursprünglich angewandten Verbindung stets als Aluminium-tripropyl wieder. Dafür sind dem dimeren Propen kleine Mengen des Kohlenwasserstoffs



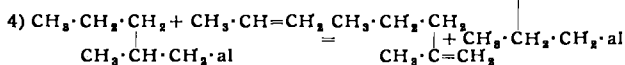
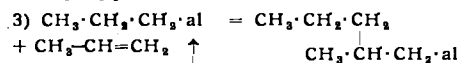
beigemischt, wenn R₃Al die ursprüngliche Al-Verbindung war, d. h. die einheitlichsten Produkte bekommt man mit Aluminium-propyl. Hiernach können wir den Mechanismus der Reaktion sofort hinschreiben:



Die entstandene Al-Verbindung ist vom Typ des Isobutylaluminiums. Sie wird unmittelbar nach ihrer Bildung die am Aluminium-isobutyl erklärte Verdrängungsreaktion erleiden.

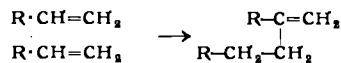


Und jetzt beginnt das Spiel der beiden Reaktionen sofort mit Aluminium-propyl von neuem:

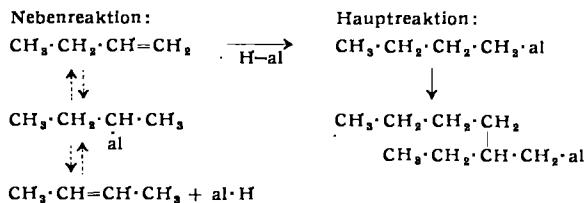


ein außerordentlich einfaches und in allen Phasen leicht durchschaubares Beispiel einer homogenen Zwischenreaktionskatalyse.

Bei allen höheren α-Olefinen, vom Buten-(1) an aufwärts, geht die Reaktion grundsätzlich ähnlich:



Doch sind die Mengen der unmittelbar zu gewinnenden Dimeren regelmäßig wegen der folgenden Komplikation etwas niedriger: Die Doppelbindung im α-Olefin steht unter den Versuchsbedingungen nicht völlig fest, sie wandert vielmehr, wenn auch nicht sehr schnell, aus der Endstellung heraus in die Molekel hinein, und das führt schließlich zur Bildung einer aus allen unter den gegebenen Umständen möglichen Olefinen statistisch zusammengesetzten Mischung. Die Wanderung hängt sicher damit zusammen, daß al-H sich auch invers zur vorhin aufgestellten Regel zu sekundären Aluminium-alkylen anlagern kann. Man hat dann etwa beim Buten-(1)

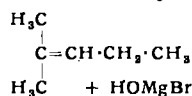
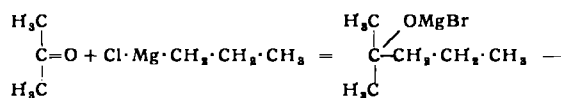


Die jeweils als Nebenprodukte zu wenigen Prozenten gebildeten sekundären Aluminium-Verbindungen scheinen keine Neigung zu haben, sich an α-Olefine — noch weniger an β-Butylen — anzulagern, und auch die Neigung der primären Aluminium-Verbindungen, die sich zunächst in der Hauptreaktion bilden, sich an mittelständige Doppelbindungen anzulagern, ist, wenn überhaupt vorhanden, so

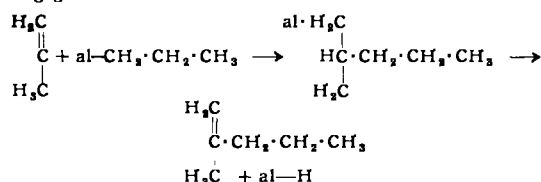
doch höchstens sehr gering. Infolgedessen geht die Dimerisation einheitlich nach dem rechten Schema und die Nebenreaktion der Bildung der sekundären Al-Verbindungen macht sich nur durch die Entstehung eines gewissen Quantums umgelagerter Olefine, im einfachsten Fall des β -Butylens, bemerkbar.

Es ist hiernach klar, daß die Bildung einheitlicher Dimerer der α -Olefine auch mit Olefinen — Buten-(2), Penten-(2), Hepten-(3) waren unsere Beispiele — möglich sein muß, die die Doppelbindungen inmitten der Kette enthalten. Nur verlaufen diese Prozesse wesentlich langsamer als bei den α -Olefinen, da sie ja aus Systemen heraus erfolgen, in denen — im Gleichgewicht — die Konzentration der α -Olefine gering ist. Übersteigt die Kettenlänge eine gewisse Zahl, so wird der α -Olefin-Gehalt im Gleichgewicht wegen der wachsenden Zahl möglicher Isomerer schließlich so klein, daß die Dimerisation praktisch nicht mehr zu verwirklichen ist. Die Grenze scheint bei etwa C_{12} zu liegen. Wohl verstanden: Diese Einschränkung gilt nur für Lagerung der Doppelbindung inmitten der Kette. α -Dodecen und Homologe sind der neuen Reaktion zugänglich, wenn auch nebenher ein wenig der umgelagerten, reaktionsträgen Isomeren entsteht.

Die katalytische Veränderung der Olefine durch Aluminiumalkyle ist ihrem Mechanismus nach natürlich auch nichts anderes als eine metallorganische Synthese, und ich möchte sie, um die ihr eigentümlichen Besonderheiten herauszustellen, mit der bekanntesten metallorganischen Synthese, der *Grignardschen*, vergleichen. Das Kohlenstoff-Gerüst unseres dimeren Propens läßt sich auch nach *Grignard* unschwer synthetisieren:



Dagegen die Dimerisation:



Die Grundvorgänge sind völlig analog: Addition von Metallalkyl an eine doppelte Bindung. Aber, bei der *Grignardschen* Synthese wandert das Metall vom Kohlenstoff an den Sauerstoff ab, es verliert seine eigentliche „organische“ Bindungsart, und deshalb ist eine Regeneration des metallorganischen Reagens unmöglich: Man braucht stöchiometrische Mengen.

Das hat zur Folge, daß die Reaktion für größere technische Zwecke keine Bedeutung haben kann. Ihre vielseitige Anwendung beschränkt sich auf das Laboratorium und die Darstellung von Produkten hohen Wertes in relativ kleinen Mengen.

An der neuen aluminium-organischen Synthese sind dagegen nur $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindungen beteiligt. Das Aluminium kann nicht an Sauerstoff abwandern, sondern über das al-H regeneriert sich dauernd neues echtes Aluminiumalkyl. Deshalb tritt hier die altbekannte metallorganische Synthese in einer neuen, rein katalytischen Variante auf, und ihre Übertragung in den größeren Maßstab bietet keine Schwierigkeiten, da sie ja laufend nur sehr kleine Mengen des metallorganischen Katalysators benötigt.

Halbtechnisches Verfahren

Wie eine solche Ausführung dieses neuen katalytischen Verfahrens im vergrößerten Labor- oder verkleinerten technischen Maßstab aussieht, zeigt das folgende Bild:

Man pumpt mittels zweier gegen einige 100 Atm. arbeitender kleiner Einspritzpumpen gleichzeitig irgendein Aluminiumalkyl, im jetzt zu besprechenden Fall am besten Aluminiumpropyl, und flüssiges Propylen etwa im Volumverhältnis 1:3 bis 1:2 in ein auf 200° geheiztes Druckrohr. Die Pumpen sind über Manometer am Druckrohr so gesteuert, daß sie bei 200 Atm. abschalten und bei 180 Atm. wieder einschalten. Unten zieht man aus einem Ventil laufend das Dimere, in dem der Aluminium-haltige Kontakt gelöst ist, ab. Es läuft auf eine erste schwach geheizte Kolonne, auf der es wenig unverändertes Propen

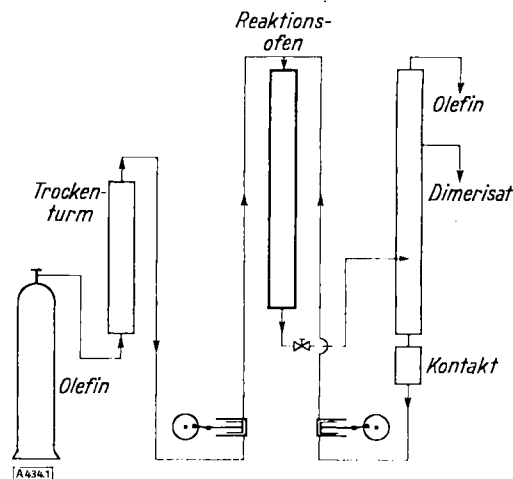


Bild 1
Schema einer kontinuierlichen Dimerisationsanlage

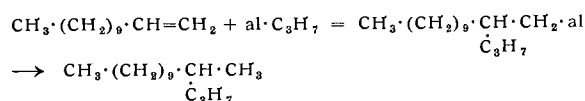
abgibt, dann auf eine außen auf 100° gehaltene Kolonne, an der oben das dimere Propen — $\text{Kp } 62^\circ$ — abzieht und unten das Aluminiumpropyl wieder abläuft. Es geht in den Kreislauf zurück, ebenso wie man auch die Propylen-Reste wieder verflüssigen und in den Kreislauf rückführen kann. (In Bild 1 sind die beiden Kolonnen schematisch zu einer zusammengezogen.) Bei einer Verweilzeit von 60 min und einem Umsatz von 80–90% des eingesetzten Propens erlaubt die Anordnung die Erzeugung von ca. 1 l flüssigen dimeren Propens pro Liter Reaktionsraum und Stunde. Das bedeutet, daß man mit einem kleinen 1 l-Ofen bei ununterbrochenem Betrieb in 4 Tagen ca. 100 l des Dimerisats erzeugen kann, eine unzweifelhaft sehr günstige Raum-Zeit-Ausbeute. Die laufenden Kontaktverluste lassen sich sehr klein halten. Bei der Dimerisation des Butens sind die Verhältnisse etwas ungünstiger, sie liegen aber im selben Rahmen.

Natürlich kann man diese Anordnung für mannigfache weitere derartige Reaktionen benutzen, insbesondere auch für die Mischdimerisation verschiedener Olefine, die zu einer ganzen Reihe von Kohlenwasserstoffen definierten Baus führt. Die Art des mit dem Katalysator in die Systeme eingebrachten Alkyls ist dabei, genügend Menge der eingesetzten Olefine vorausgesetzt, für den Bau der Reaktionsprodukte gleichgültig.

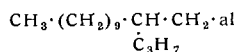
Zum Reaktionsverlauf

Wir haben aber auch geprüft, wie denn die aluminium-organische Synthese bei Verwendung stöchiometrischer Mengen der Komponenten verläuft. Im Prinzip passiert dann ähnliches wie bei der *Grignard-Synthese*. Man kann etwa aus Dodecen-(1) und Aluminium-propyl in äquivalenten

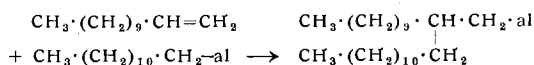
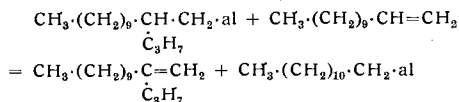
Mengen ein Reaktionsprodukt bekommen, das nach Zersetzung mit Wasser ziemlich viel 2-Propyldodecan (bzw. 2-Methyl-tetradecan) enthält:



Ganz glatt geht das aber nie, da ja das Anlagerungsprodukt

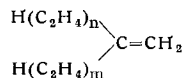


bei Gegenwart von Dodecen-(1) entsteht und somit nicht verhindert werden kann, daß auch schon die Reaktionen



eintreten. Ein Teil auch dieses Reaktionsprodukts verliert al-H und gibt dimeres Dodecen. Zersetzt man also das gesamte Reaktionsprodukt mit Wasser, so entstehen nebeneinander: 2-Propyldodecan, 2-Propyldodecen, 2-Dodecyl-dodecan, 2-Dodecyl-dodecen, die man, wenn man will, durch Hydrieren absättigen und dann leicht destillativ in zwei einheitliche Kohlenwasserstoffe trennen kann. Also immerhin eine brauchbare Möglichkeit zur Synthese von Kohlenwasserstoffen mannigfachen und bestimmten Baus. Aber, unzweifelhaft in dieser stöchiometrischen Variante wegen des komplizierteren Reaktionsverlaufs der *Grignard*-Synthese unterlegen. Die gegebene Ausführungsform ist eben hier die katalytische.

Ich komme nun wieder zum Äthylen zurück. Es ist jetzt ohne weiteres klar, daß die endgültigen Reaktionsprodukte aus Äthylen und Aluminium-alkylen bei 200° und genügend langer Verweilzeit verzweigte Olefine der Art

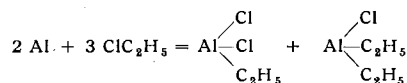


sein müssen neben gewissen Mengen linearer Olefine mit der Doppelbindung inmitten der Kette. Das stimmt auch in der Tat. Trotzdem kann man aber die Reaktionsbedingungen auch so wählen, daß vorzüglich lineare α -Olefine gebildet werden. In dem Zusammenhang spielt die Verweilzeit im Ofen eine Rolle, und es ist verständlich, daß für diese Art der Äthylen-Polymerisation kontinuierliche Verfahren besser arbeiten als die chargenweise Polymerisation im Autoklaven. Außerdem kann man die Wirksamkeit der Aluminium-alkyle durch Zumischung irgendwelcher Äther in vergleichsweise kleinen Mengen stark abschwächen. Äther bilden, wie eingangs mitgeteilt, mit Aluminium-trialkylen Molekülverbindungen, die eine geringere Reaktionsfähigkeit als die Aluminium-trialkyle besitzen, wodurch die α -Olefin-Bildung begünstigt wird.

Recht leicht gelingt es, Äthylen in sein Dimeres, das Buten, neben nur wenig Hexen-(1) und Octen-(1) umzuwandeln. Es genügt dazu, Äthylen bei normalem oder schwach erhöhtem Druck bei 180–200° durch Aluminium-triäthyl durchzuleiten. So ist eine Buten-Synthese aus Äthylen leicht möglich.

Die neuen Reaktionen sind beschränkt auf die wirklich echten Aluminiumtrialkyle bzw. das Aluminiumhydrid und die Verbindungstypen, die zwischen diesen beiden stehen, und die durch Olefin-Anlagerung leicht in Aluminiumtrialkyle übergehen können.

Auch beim Aluminium existieren ähnlich wie beim Magnesium „gemischte“ Aluminium-halogenalkyle, sie sind sogar sehr leicht zugänglich, nämlich z. B. aus Aluminium und Chloräthyl¹¹⁾:



Allein weder mit Äthyl-aluminium-dichlorid noch mit Diäthyl-aluminium-chlorid sind diese metallorganischen Synthesen zu verwirklichen. Die zweite Substanz vermag zwar nach älteren Beobachtungen von *Hall* und *Nash*¹²⁾ Äthylen in höhere olefinische Polymere zu verwandeln. Die Reaktion verläuft aber ca. 200 mal langsamer als die mit Aluminium-triäthyl und tritt vermutlich überhaupt nur deshalb ein, weil das Diäthyl-aluminiumchlorid meist ein wenig des Trialkyls enthält.

Die Untersuchung dieser Mischtypen und der Vergleich ihrer Wirkung mit dem Aluminiumchlorid einerseits, dem Aluminium-triäthyl andererseits lehrt übrigens, daß das *Friedel-Crafts*-Reagens AlCl_3 und das $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ sicher grundverschiedene Wirkungsmechanismen haben. Man sieht das aus folgender Zusammenstellung, in der die — roh geschätzte — Aktivität verschiedener Aluminium-Verbindungen als Polymerisationserreger gegen Äthylen und Isobutylen durch die Zahl der +Zeichen, Inaktivität durch — angedeutet sind.

	1	2	3	4
	AlCl_3	$\text{AlCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$
Äthylen	++++	++	+	++++
Isobutylen	++++++	++++	—	—

Man kann hiernach mit Sicherheit sagen, daß die *Friedel-Crafts*-Reaktion und unsere neue metallorganische Synthese sich gegenseitig wesensfremd sind.

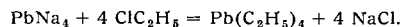
Über die technische Verwendbarkeit

Es bleiben nun noch zwei Fragen zu beantworten:

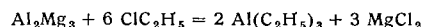
1.) Sind die Aluminiumalkyle so leicht zugänglich, daß man ihre neuen und überraschenden Wirkungen auch ausnutzen kann?

2.) Kann die neue Reaktion praktische Anwendung für Zwecke der Technik finden?

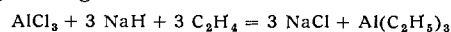
Zu Frage 1): Wir haben im letzten Jahr intensiv über die Herstellung der Aluminiumalkyle gearbeitet und können sagen, daß diese Verbindungen heute etwa ebenso leicht herzustellen sind wie Bleitetraäthyl, das ja im Vieltonnenmaßstab industriell erzeugt wird. Bleitetraäthyl wird aus PbNa_4 , einer Bleinatrium-Verbindung mit Chloräthyl hergestellt:



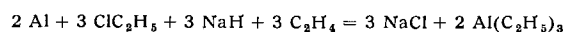
Aluminium legiert sich nicht mit Natrium, wohl aber mit Magnesium. Die Reaktion



ist direkt oder auf kurzen Umwegen zu verwirklichen. Sie ist ein Verfahren zur Erzeugung des Aluminium-triäthyls. Wir verfügen noch über zwei weitere Verfahren, die den Bruttogleichungen



und



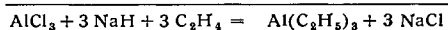
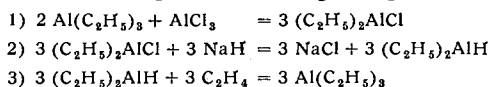
entsprechen, und von denen das erste Aluminium-Metall überhaupt nicht mehr braucht, dafür aber AlCl_3 und

¹¹⁾ Grosse u. Mavity, J. Org. Chemistry 5, 106 [1940], dort auch weitere Literatur.

¹²⁾ J. Inst. Petr. Technol. 23, 679 [1937]; 24, 471 [1938].

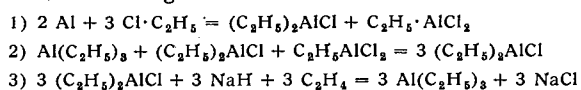
Natriumhydrid. Nach der ersten Gleichung wären zunächst AlCl_3 und 3 NaH zu AlH_3 umzusetzen und hieran 3 Mole Olefin zu addieren. Der erste Vorgang ist bisher unbekannt und deshalb ist das ganze zunächst hypothetisch.

Der Vorgang läßt sich aber auf einem Umweg verwirklichen, der durch folgende Gleichungen angedeutet ist:



Man geht hiernach von einer vorgegebenen Menge Aluminium-triäthyl aus und führt sie mit Aluminiumchlorid in Diäthyl-aluminiumchlorid über. Dieses gibt mit Natriumhydrid Diäthyl-aluminiumhydrid, das dann im 3. Prozeß mit Äthylen 3 Mole Aluminiumtriäthyl liefert, d. h. man ist von 2 Mol $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ausgegangen und erhält 3 Mol zurück. Der ganze Reaktionscyclus arbeitet mit dem „Vermehrungsfaktor“ 1,5, und bei mehrfacher Wiederholung des Ganzen steigt die Menge des Aluminium-triäthyls (theoretisch, praktisch liegen die Verhältnisse etwas ungünstiger) nach Potenzen von 1,5.

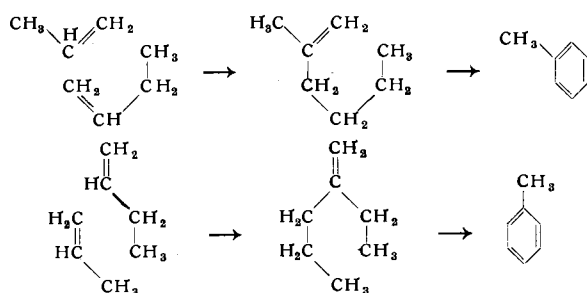
Die oben angegebene 2. Brutto-Gleichung läßt sich durch ein ähnliches Kombinationsverfahren, aber mit „Äthyl-aluminium-sesquichlorid“ als Ausgangsstoff verwirklichen. Die Reaktionsfolge ist im einzelnen:



Dieser Reaktionscyclus hat den „Vermehrungsfaktor“ 3, bezogen auf das in der 2. Stufe eingesetzte Aluminium-triäthyl.

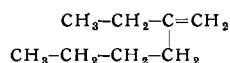
Ähnliche Kombinationen gibt es noch eine ganze Reihe.

Zu Frage 2): Es ist natürlich, daß wir uns sehr ausführlich mit Anwendungen der neuen Synthese beschäftigt haben. Wir sehen solche Anwendungen vor allem in der Verwertung olefinischer Crackgase, die ja in der Welt reichlich zur Verfügung stehen. Es seien in dieser Richtung nur zwei Andeutungen gemacht: 1) Das neue Verfahren eröffnet grundsätzlich einen sehr einfachen Weg vom Äthylen zum Butadien, da man das leicht zu gewinnende dimere Äthylen (α -Buten) ohne weiteres mit hohen Ausbeuten zum Butadien dehydrieren kann. 2) Für aussichtsreich halten wir weiter die Synthese bestimmter definierter Aromaten auf der Grundlage des neuen Verfahrens. Das überrascht zunächst, wird aber verständlich, wenn wir uns daran erinnern, mit welcher Leichtigkeit aliphatische Kohlenwasserstoffe im C_7 - und C_8 -Bereich durch Dimerisation bzw. Mischdimerisation von Olefinen gewonnen werden können. Diese Dimeren bzw. Mischdimeren lassen sich, was grundsätzlich lange bekannt ist, bei 400–500° an Chromoxyd-haltigen Kontakten in Aromaten umwandeln¹³⁾. Die beiden möglichen Mischdimeren von Propen + Buten geben so beide Toluol:

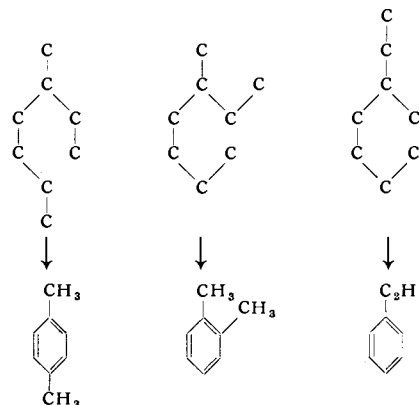


¹³⁾ Vgl. z. B. H. Koch, Brennstoff-Chem. 20, 1 [1939]. H. Koch, u. A. Coenen, diese Ztschr. 63, 488 [1951]. H. Hoog, J. Verheus u. F. J. Zuiderweg, Trans. Faraday Soc. 35, 993 [1939].

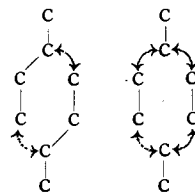
das dimere Buten dagegen nebeneinander p-Xylol, o-Xylol und Äthylbenzol. Man erkennt das sofort, wenn man



auf die folgenden drei Weisen als Kohlenstoff-Skelett schreibt:



Die Mengen sind 55% für p-Xylol, 26% für o-Xylol und 19% für Äthylbenzol bei nur geringem Crackverlust in der Aromatisierung. p-Xylol ist heute begehrter Ausgangsstoff für Terephthalsäure und die im Krieg in England entwickelte neue „Terylenfaser“, deren Stammsubstanz ein Superpolyester aus Terephthalsäure und Äthylenglykol ist. Da man, wie ich ausführte, nach unserem Verfahren Buten auch aus Äthylen gewinnen kann, so ist p-Xylol damit auch aus Äthylen, die Terylenfaser somit, wenn man will, völlig aus Äthylen zugänglich. Nachträglich erscheint das ganze sehr plausibel, wenn man die folgenden Symbole betrachtet.



Die \leftrightarrow Verknüpfungen spielen sich im Zuge der aluminiumorganisch katalysierten Synthese, die \leftrightarrow bei der Aromatisierung ab. Es sind drei Stufen vom Butylen zur Terephthalsäure und vier vom Äthylen. Aus gewöhnlichem Teerxylol ist p-Xylol schwer abzuscheiden, da es darin nur in untergeordneter Menge enthalten ist, und da seine Isolierung bei Anwesenheit von m-Xylol erschwert ist. Wesentlich an dem neuen Verfahren ist die Tatsache, daß man ein m-Xylol-freies Ausgangs-xylol von hohem p-Xylol-Gehalt bekommt.

Mit diesem Hinweis auf die Möglichkeit der Verwendung der neuen Reaktion zur Lösung eines aktuellen synthetischen Problems sei dieser Beitrag über die aluminiumorganische Synthese beschlossen. Daß das ganze Gebiet in relativ kurzer Zeit nach den verschiedensten Richtungen hin durchgearbeitet und durchforscht werden konnte, verdankt der Autor allein der rastlosen und begeisterten Hilfe seiner Mitarbeiter. Einen besonders großen und entscheidenden Anteil hat von Anfang an Herr Dr. Gellert, später waren mit bestem Erfolg an Teilproblemen Frl. Dr. Kühnhorn sowie die Herren Dr. Nagel, Dipl.-Chem. Martin, Dr. Kurt Meyer, Dr. Sauer und Dipl.-Chem. Zosel tätig. Der Autor ist ihnen allen für ihre geschickte und aufopferungsvolle Mitarbeit herzlich dankbar.

Eingeg. am 11. Mai 1952

[A 434]