

Herstellung von Aluminiumalkylen und Dialkylaluminiumhydriden (Zuschrift 1)

Von Prof. Dr. K. ZIEGLER, Dr. H. G. GELLERT,
Dr. K. ZOSEL, Dr. W. LEHMKUHL
und cand. chem. W. PFOHL

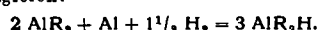
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr

Die Entdeckung der Addition von Äthylen und dessen mono- bzw. 1,1-disubstituierten Homologen an Aluminiumhydrid unter glatter Bildung von Aluminiumtriäthyl bzw. dessen höheren Homologen mit ausschließlich primär gebundenem Aluminium¹⁾ ist für die Herstellung von Aluminiumalkylen ohne praktische Bedeutung, da Aluminiumhydrid nicht direkt, sondern nur auf einem kostspieligen Umweg zugänglich ist. Es wurde jetzt gefunden, daß man unter bestimmten, leicht einzuhaltenden Bedingungen Olefine, Wasserstoff und Aluminium unmittelbar zu Aluminiumalkylen zusammenlagern kann.

Beispiele:

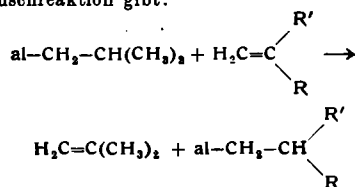
- 1.) $\text{Al} + 3 \text{C}_2\text{H}_4 + 1\frac{1}{2} \text{H}_2 \rightarrow \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$
- 2.) $\text{Al} + 3 \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3 + 1\frac{1}{2} \text{H}_2 \rightarrow \text{Al}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3)_3$
- 3.) $\text{Al} + 3 \text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 + 1\frac{1}{2} \text{H}_2 \rightarrow \text{Al}(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$

Die Reaktion erfordert Temperaturen ($\sim 120^\circ\text{C}$), bei denen in den Fällen 1) und 2) die eingesetzten Olefine mit den Reaktionsprodukten weiterreagieren können, so daß nur 3) ohne weiteres geht. Es lassen sich aber auch die Vorgänge 1) und 2) glatt verwirklichen, wenn man folgende Beobachtung ausnutzt: Aluminium, Aluminiumtrialkyle und Wasserstoff vermögen miteinander bei über 100°C wie folgt unter Bildung von Dialkylaluminiumhydriden zu reagieren:



Da Dialkylhydride bei weit unter 100°C rasch Olefine zu Aluminiumtrialkylen addieren, lassen sich Wasserstoff und Aluminium einerseits, Olefin andererseits in getrennten Reaktionsstufen bei verschiedenen Temperaturen einführen und die angegebenen Komplikationen sind nicht möglich. Man kann auch in einer Stufe arbeiten, wenn man durch geeignete Maßnahmen dafür sorgt, daß in der Reaktionsmischung stets freies Aluminiumdialkylhydrid vorhanden ist. Setzt man das Olefin nicht schneller zu, als sich das Dialkylhydrid nachbildet, so verschwindet das Olefin sehr rasch aus der Reaktionsmischung und wiederum sind Sekundärreaktionen nicht möglich. (Zum Schluß kann man sinn gemäß entweder Dialkylhydride oder Aluminiumtrialkyle erzeugen²⁾).

Ein weiteres Verfahren zur Herstellung von Aluminiumalkylen nutzt die Tatsache aus, daß das nach 3) spielend leicht herstellbare Aluminiumtriisobutyl beim Erwärmen mit Olefinen die folgende Austauschreaktion gibt:



(al = $\frac{1}{3}$ Al, R = Kohlenwasserstoff-Rest, R' = H oder Kohlenwasserstoff-Rest).

Aluminiumtrialkyle und -dialkylhydride sind durch diese Reaktionen die am leichtesten zugänglichen metallorganischen Verbindungen geworden.

Eingeg. am 21. Juli 1955 [Z 215]

Elektrolytische Abscheidung von Aluminium (Zuschrift 2)

Von Prof. Dr. K. ZIEGLER und Dr. H. LEHMKUHL
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr

Die bereits kurz beschriebene³⁾ flüssige Komplexverbindung $\text{NaF} \cdot 2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ bzw. $\text{Na}[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{F}] \cdot \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ist ein vorzüglicher Leiter des elektrischen Stroms und liefert an der Kathode auch bei Anoden aus unreinem Aluminium ein hochreines 99,999-

¹⁾ Diese Ztschr. 64, 323 [1952]; Liebigs Ann. Chem. 589, 91 [1954].
²⁾ Diese Verfahren sind Gegenstand einer Reihe in- und ausländischer Patentanmeldungen.

³⁾ Diese Ztschr. 67, 213 [1955]; DBP 925 348; 931 107.

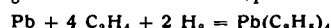
proz. Aluminium. Man kann so Aluminiumüberzüge auf Fremdmaterialien herstellen, die sich durch weitgehende Porenfreiheit bei hoher chemischer Resistenz auszeichnen, also eine sehr gute Schutzwirkung besitzen⁴⁾. Man kann weiter Aluminium raffinieren⁵⁾ in einem Verfahren, das technologisch der elektrolytischen Kupferraffination analog ist. Der Energiebedarf pro kg Aluminium ist mit 2 bis 3 kW/h etwa $\frac{1}{7}$ von dem des „Dreischichtenverfahrens“. Der Elektrolyt ist mittels des Verfahrens der vorangehenden Notiz sehr leicht zugänglich. Ein Nachteil ist die Luftempfindlichkeit des Elektrolyten, der in geeigneter Weise (Abdecken mit Paraffinöl, Schutzgas) Rechnung getragen werden muß. Verbrauch an Elektrolyt tritt praktisch nicht ein.

Eingeg. am 21. Juli 1955 [Z 216]

Ein neues Verfahren zur Herstellung von Bleitetraäthyl (Zuschrift 3)

Von Prof. Dr. K. ZIEGLER und Dr. H. LEHMKUHL
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr

Verwendet man bei der voranstehend beschriebenen Elektrolyse Anoden aus Blei⁶⁾, so bildet sich anodisch quantitativ Bleitetraäthyl. Es ist im Elektrolyten schwer löslich, läuft von der Anode herunter und sammelt sich unten als flüssige Schicht an, die leicht – auch kontinuierlich – abgezogen werden kann. Das kathodisch abgeschiedene Aluminium wird gemäß der 1. hier stehenden Zuschrift mit Äthylen und Wasserstoff wieder in Aluminiumtriäthyl zurückverwandelt, das im Kreislauf in den Elektrolyten zurückgeführt wird. Der Bruttoprozess ist also



d. h. die zunächst nur für Aluminiumalkyle mögliche direkte Herstellung aus Metall, Olefin und Wasserstoff ist über die zwischengeschaltete Elektrolyse auch auf das Blei⁶⁾ auszudehnen (mit einer Reihe von anderen Metallen ist das Ergebnis analog⁶⁾).

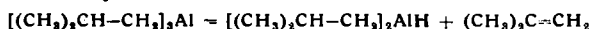
Bei Beachtung besonderer Maßnahmen kann man auch Erzeugung von Bleitetraäthyl und Raffination von Aluminium miteinander kombinieren⁶⁾, d. h. man geht mit Hüttenaluminium bei der Herstellung des Aluminiumtriäthyls in den Prozeß ein und geht laufend mit dem wesentlich wertvolleren „Raffinat“ (99,99% Aluminium) aus dem Prozeß heraus. Der Wertzuwachs des Raffinats deckt etwa die Kosten für Äthylen und Wasserstoff. Pro kg Bleitetraäthyl sind dann noch nötig: 665 g Blei neben einigen wenigen kW/h. Das bisherige Verfahren gemäß $\text{PbNa}_4 + 4 \text{Cl}_2\text{C}_2\text{H}_5 = \text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 + 4 \text{NaCl}$ erfordert pro kg $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 665 g Blei, 800 g Chloräthyl und 330 g Natrium. (Die Ausbeute auf $\text{Na} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ bezogen beträgt etwa 90%). Außerdem wird eine Pb-Na-Legierung mit nur 10 bis 20% Natrium angewandt. Es bleibt daher Blei übrig, das jeweils wiedergewonnen und in den Prozeß zurückgeführt werden muß.

Eingeg. am 21. Juli 1955 [Z 217]

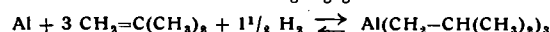
Eine Möglichkeit zur ausschließlich chemischen Raffination von Aluminium (Zuschrift 4)

Von Prof. Dr. K. ZIEGLER und Dr. H. G. GELLERT
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr

Das nach Gleichung 3) der ersten hier publizierten Zuschriften leicht zugängliche Aluminiumtriisobutyl verliert beim Erhitzen auf 150°C leicht 1 Mol Isobutylen und geht in Diisobutylaluminiumhydrid über



Das Diisobutylhydrid zerfällt bei ca. 250°C glatt in Aluminium, Isobutylen und Wasserstoff. Die Gleichung 3) der ersten Zuschrift kann demnach als reversibler Vorgang gemäß



beschrieben werden. Bei tiefer Temperatur ($\sim 120^\circ\text{C}$) und unter Druck löst sich das Aluminium auf, bei hoher und unter Abführung der Zersetzungsgase scheidet es sich wieder ab. Die Hilfsstoffe (Wasserstoff, Isobutylen) werden ohne Verlust wiedergewonnen. Hierauf sollte sich ein Raffinationsverfahren für Aluminium grün-

⁴⁾ DP-Anm. Z. 4338 VIa/40c.

⁵⁾ Vgl. F. Hein u. a., Z. anorg. allg. Chem. 141, 161, 188–89, 190, 224 [1924]; ebenda 158, 153–64, 171–73 [1926]. F. Hein, diese Ztschr. 51, 503 [1938].

⁶⁾ Zum Patent angemeldet.

den lassen⁷⁾, dessen technologisches Analogon etwa die Gewinnung von Carbonylisen oder Carbonylnickel wäre. Auch für die Erzeugung von Aluminium-Spiegeln auf erhitzten Oberflächen eignet sich die Zersetzung des Aluminium-diisobutylhydrids⁸⁾.

Eingeg. am 21. Juli 1955 [Z 218]

Dialkylaluminiumhydride und Aluminiumtriisobutyl als Reduktionsmittel statt Lithiumaluminiumhydrid (Zuschrift 5)

Von Prof. Dr. K. ZIEGLER, Dr. KURT SCHNEIDER und Dr. JOSEF SCHNEIDER

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr

Die in Zuschrift 1) und Zuschrift 4) beschriebenen außerordentlich einfachen neuen Herstellungsmöglichkeiten für Dialkylaluminiumhydride bzw. Diisobutylaluminiumhydrid regten zu einer ausführlichen Untersuchung der Eignung dieser Stoffe als Reduktionsmittel an. Dabei zeigte sich folgendes: Die Verbindungen R_2AlH führen — in der Mehrzahl der Fälle sehr glatt — zu denselben Produkten, wie sie auch mit $LiAlH_4$ erhalten werden können. Normal tritt aber nur eine Al—H-Bindung pro Mol des Dialkylhydrids in Reaktion, d. h. für die Reduktion von z. B. Estern zu Alkoholen benötigt man 2 Mol Dialkylhydrid. Komplikationen durch die am Aluminium noch verbleibenden Alkylreste treten fast nie auf, da gegenüber Carbonyl- und ähnlichen Gruppen regelmäßig nur die erste Al—C-Bindung in Aluminiumtrialkylen reaktionsfähig ist und weitere Al—C-Bindungen nicht mehr reagieren, falls die erste Valenz nicht mehr an C, sondern z. B. an O oder N gebunden ist.

Die Isobutyl-Verbindungen $[(CH_3)_2CH-CH_2]_2AlH$ und $[(CH_3)_2CH-CH_2]_3Al$ reagieren gegenüber bestimmten Aldehyden einfach wie eine Mischung von Isobutyl- und AlH_3 , d. h. es werden 3 Mol der Aldehyde pro Mol der Isobutyl-Verbindung zu Alkoholen reduziert. Die Reaktion ist der von H. Meerwein⁹⁾ und Mitarbb. beobachteten Reduktion des Chlorals durch Aluminiumtriäthyl



analog, hat aber eine weitere Gültigkeit. Ähnlich glatt wie mit Chloral reagieren die Isobutyl-Verbindungen noch mit aromatischen Aldehyden und mit ungesättigten Aldehyden vom Typ des Zimtaldehyds (was Aluminiumtriäthyl nicht tut).

Auch soweit (iso) $(C_4H_9)_2AlH$ mit anderen Carbonyl-Verbindungen als den eben genannten nur im Verhältnis 1:1 reagiert, ist (iso) $(C_4H_9)_3Al$ sein vollwertiges Äquivalent. Bei der Reaktion wird dann 1 Mol Isobuten abgestoßen.

Die auf 2 H-Atome berechneten Reduktionsäquivalente sind:

bei	normal bei Cl_3C-CHO , $Ar-CHO$, $Ar-CH=CH-CHO$
iso. $(C_4H_9)_2Al$	198 g 66 g
iso. $(C_4H_9)_2AlH$	131 g 43,7 g
$(C_2H_5)_3AlH$	86 g 28,7 (nur bei Cl_3C-CHO)

Das analoge Reduktionsäquivalent des $LiAlH_4$ ist 9,5, doch sei darauf aufmerksam gemacht, daß dies niedrige Äquivalent keineswegs ohne Einschränkung gilt. Es gibt viele Reaktionen, bei denen man nicht 4, sondern nur 2 oder gar 1 Reduktionsäquivalent des $LiAlH_4$ ausnutzt⁹⁾. In einem solchen für $LiAlH_4$ besonders ungünstigen Fall entsprechen sich 86 g $(C_2H_5)_2AlH$ und 38 g $LiAlH_4$ (2,26:1) bei einem (prinzipiell denkbaren) Preisverhältnis der Reduktionsmittel in der Größenordnung von 100:1. Die Reduktionsäquivalente des $LiAlH_4$ und unserer neuen Reduktionsmittel verhalten sich im für $LiAlH_4$ günstigsten, für uns ungünstigsten anderen Extremfall $(1/4 LiAlH_4:Al(C_4H_9)_3)$ wie 1:20.

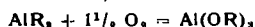
Eingeg. am 21. Juli 1955 [Z 219]

Eine einfache Synthese primärer Alkohole aus Olefinen (Zuschrift 6)

Von Prof. Dr. K. ZIEGLER, Dr. F. KRUPP und Dr. K. ZOSEL

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr

Die nach Zuschrift 1) zugänglichen Aluminiumalkyle lassen sich mit Luft (manchmal Nachbehandlung mit Sauerstoff zweckmäßig) glatt in Alkoholate¹⁰⁾ überführen:



⁷⁾ Zum Patent angemeldet.

⁸⁾ J. prakt. Chem. 11, 147, 226 [1937].

⁹⁾ Wir denken hier nicht an die Fälle, in denen durch aktive H-Atome ein Teil des $LiAlH_4$ verbraucht wird und man natürlich auch mit einem Mehrverbrauch an unseren Reduktionsmitteln zu rechnen hat. Vgl.: Organic Reactions, Bd. 6, S. 470–508, New York 1951.

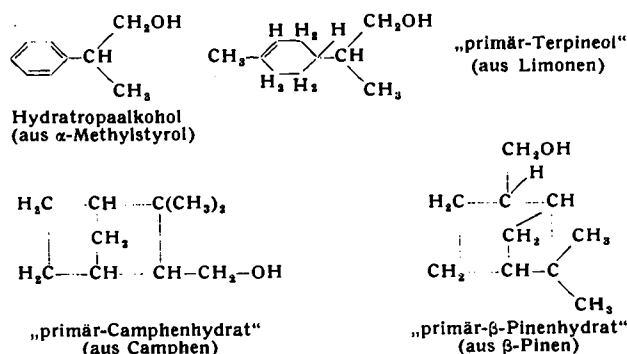
¹⁰⁾ Zum Patent angemeldet.

Zersetzung mit Wasser liefert dann Alkohole neben reiner Tonerde und zwar ausschließlich (99% und mehr) primäre, da die Herstellung der Aluminiumalkyle im Prinzip zu Grunde liegende Addition von $Al-H$ an Olefine stets gemäß

$R-CH=CH_2 \rightarrow R-CH_2-CH_2-Al$ und $R_2C=CH_2 \rightarrow R_2CH-CH_2-Al$ verläuft¹¹⁾. Olefine mit mittelständiger Doppelbindung lassen sich dementsprechend nach diesem Verfahren nicht unmittelbar „hydratisieren“, da sie mit Aluminium + Wasserstoff nicht reagieren. Möglich ist die Reaktion in gewissen Fällen nach vorheriger Umlagerung unter Doppelbindungsverschiebung.

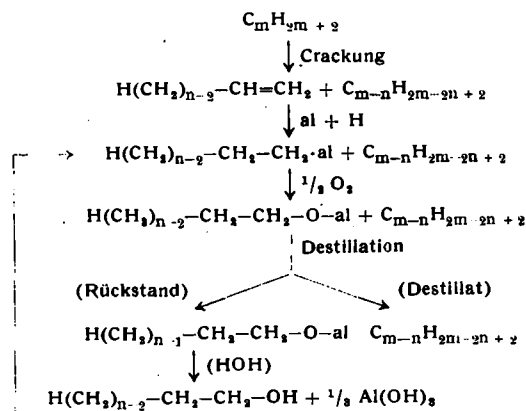
Die neue Reaktion füllt eine ausgesprochene Lücke innerhalb der organisch-synthetischen Methodik aus, da sie im anti-Markownikoff-Sinne verläuft und eine Umwandlung von Olefinen mit endständiger $=CH_2$ -Gruppe in primäre Alkohole bisher allenfalls bei Monoalkyl-äthylenen (α -Olefinen) auf dem Umweg über die Peroxyd-katalysierte HBr-Anlagerung hinweg und bei 1,1-disubstituierten Äthylenen in einfacher Weise überhaupt nicht möglich war.

Alkohole wie:



sind auf die geschilderte Weise ganz leicht zugänglich geworden. Für die höheren geradkettigen primären Fettalkohole sind jetzt die Möglichkeiten folgender Synthesen gegeben:

a) Höhere geradkettige Paraffine (z. B. aus Fischer-Tropsch-Gatsch):



b) $n C_2H_4 \rightarrow H(C_2H_4)_n-CH=CH_2$ („gelenkte Polymerisation“)¹²⁾

c) $C_2H_5-Al + n-1 C_2H_4 = H-(CH_2-CH_2)_n-Al$ ¹³⁾



a) läuft im Endresultat auf etwas ähnliches hinaus wie die Oxo-Synthese, liefert aber im Gegensatz zu dieser ausschließlich echte primäre Fettalkohole. Geht man von den ursprünglichen Crackprodukten aus, so ist die Abtrennung der Neutralteile (insbesondere Paraffine) nach der Oxydation leicht durch Destillation möglich. Man kann dann die Alkohole je nach Bedarf in Mischung lassen oder trennen. Bei der Oxo-Synthese muß bekanntlich vor der Oxydation in scharfe Fraktionen geschnitten werden, weil sonst eine Abtrennung reiner Reaktionsprodukte nicht möglich ist. a) liefert geradzählige und ungeradzählige Fettalkohole (aus gcracktem Fischer-Tropsch-Gatsch wurden leicht n-Nonanol bis n-Hexadecanol literweise rein gewonnen).

¹¹⁾ Diese Ztschr. 64, 323 [1952]; Liebigs Ann. Chem. 589, 9 [1954].

¹²⁾ Brennstoffchem. 35, 321 [1954].

¹³⁾ Diese Ztschr. 64, 323, 325 [1952].