

Aber auch wenn wir über die biologische Kautschuksynthese bis in die letzten Einzelheiten heute noch nicht unterrichtet sind, so können wir doch dieses Problem prinzipiell als gelöst betrachten. Die Reaktionsfolge dieser Synthese, wie wir sie kennen gelernt haben und wie sie im Schema 11 noch einmal zu sehen ist, läßt uns verstehen, warum der natürliche Kautschuk nur aus unverzweigten Polyisoprenketten besteht. Der biologische Alkylierungsmechanismus des Isopentenyl-pyrophosphats läßt im Ge-

gensatz zur technisch verwerteten Polymerisation des Isoprens nur die C-1/C-4-Verknüpfung der Isopren-Einheiten zu. Außerdem dürfen wir nach diesem Schema erwarten, daß sich in den Molekülen des nativen Kautschuks als Endgruppe ein Pyrophosphat-Rest befindet. Wenn man vorsichtig arbeitet und ein saures Medium bei der Aufarbeitung vermeidet, sollte er sich unseres Erachtens nachweisen lassen.

Eingegangen am 5. September 1960 [A 87]

## Metallorganische Synthese höherer aliphatischer Verbindungen aus niedrigen Olefinen in Praxis und Theorie

Von Prof. Dr. KARL ZIEGLER

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr

Die einstufige katalytische Polymerisation von Äthylen durch kleine Mengen von Aluminiumalkylen und die zweistufige Form, bei der der sogen. „Aufbau“ und die sogen. „Verdrängung“ sich getrennt abspielen, führen zu Produkten mit ganz unterschiedlichen Verteilungsfunktionen der verschiedenen Molekulargrößen. Das einstufige Verfahren ist nur beschränkt brauchbar. Die sogen. Aufbaureaktion läßt sich durch eine geeignete Versuchsausführung etwa um den Faktor 10 beschleunigen. Es werden verschiedene Varianten der Aufarbeitung der Reaktionsprodukte beschrieben. Die Verdrängung ist jetzt ohne zusätzlichen Nickel-Katalysator bei Verweilzeiten von 0,5 bis 2 sec bei etwa 300 °C optimal möglich. Alle durch den Nickel-Gehalt der Reaktionsprodukte verursachten Schwierigkeiten sind damit behoben. Kombinationen der neuen Formen von Aufbau und Verdrängung lassen eine statistische Reaktionsführung möglich erscheinen, die bis zu über 90% der Olefine  $C_{12}-C_{18}$  liefern muß. Auch das Problem der glatten Synthese von 2-Methylbuten aus Äthylen und Propylen ist jetzt gelöst. Boralkyle in Kombination mit neuen Verdrängungsverfahren gestatten die Herstellung von Olefinen mit thermodynamisch wenig begünstigter Stellung der Doppelbindung. Über Austauschreaktionen mit Magnesiumalkylen sind auch Carbonsäuren aus Boralkylen glatt zugänglich.

Der Verfasser hat es in der jüngsten Vergangenheit wiederholt erlebt, daß Arbeiten seines Instituts, obwohl unter rein wissenschaftlicher Zielsetzung begonnen, sich rasch industriell ausgewirkt haben. Ein Bericht über diese Zusammenhänge wäre ein reizvolles Thema für ein Präsent zu einem runden Geburtstag einer Persönlichkeit, die als ebenso aufgeschlossen und interessiert für die Wissenschaft wie als erfolgreich in der Leitung eines großen chemischen Werkes bekannt ist. Leider kann der Verfasser dieses Thema in der breitest möglichen Form diesem Aufsatz nicht zu grundelegen, weil er es vor nicht langer Zeit schon abgehendelt hat<sup>1-3</sup>). Er hat aber noch eine Art Nachlese frei auf dem Teilgebiet der metallorganischen Synthese höherer aliphatischer Verbindungen aus niedrigen Olefinen. Auch dieses Thema ist nicht neu<sup>4-6</sup>), doch ist die Entwicklung rasch über schon Bekanntes hinweggegangen.

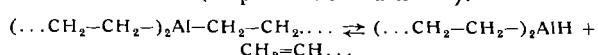
### Geradkettige $\alpha$ -Olefine aus Äthylen, Einstufenverfahren

Ein leicht zu überschauender Vorgang der angedeuteten Art ist bekanntlich die Bildung höherer geradkettiger ( $\alpha$ )-Olefine aus Äthylen<sup>6</sup>). Sie hat eine einstufige rein katalytische und eine zweistufige — im Endresultat gleichfalls katalytische — Variante. Beide gehen auf die folgenden, für Aluminiumtrialkyle charakteristischen Reaktionen zurück:

- <sup>1)</sup> K. Ziegler, Compte rendu du XXXIe Congrès International de Chimie Industrielle, Liège 1958.
- <sup>2)</sup> K. Ziegler, Erdöl u. Kohle 11, 766 [1958].
- <sup>3)</sup> K. Ziegler, Brennstoff-Chem. 40, 209 [1959].
- <sup>4)</sup> K. Ziegler, H.-G. Gellert, K. Zosel, E. Holzkamp, J. Schneider, M. Söll u. W.-R. Kroll, Liebigs Ann. Chem. 629, 121 [1960].
- <sup>5)</sup> K. Ziegler u. W.-R. Kroll, ebenda 629, 167 [1960].
- <sup>6)</sup> K. Ziegler, H.-G. Gellert, E. Holzkamp, G. Wilke, E. Duck u. W.-R. Kroll, ebenda 629, 172 [1960].

1. Aluminiumtrialkyle addieren sich an Äthylen (und andere geeignete Olefine)<sup>7-9,4</sup>). Tun sie es wiederholt, so führt dies zu einer Kettenverlängerung, für die die Bezeichnungen Aufbau- oder Wachstumsreaktion gebräuchlich geworden sind.

2. Aluminiumtrialkyle können sich in Olefine und Di-alkylaluminiumhydride spalten und umgekehrt auch wieder aus diesen beiden Komponenten bilden<sup>10,11</sup>:



Bei der schon 1952<sup>7,8</sup>) im Prinzip beschriebenen einstufigen, rein katalytischen Polymerisation wird Äthylen mit wenig Aluminiumtriäthyl erhitzt. Dabei spielen sich rasch nacheinander die folgenden Vorgänge ab:

- (a)  $C_2H_5-al + (n-1) C_2H_4 \rightarrow C_2H_5-(C_2H_4)_{n-1}al$
  - (b)  $C_2H_5-(C_2H_4)_{n-1}al \rightarrow alH + C_2H_5-(C_2H_4)_{n-2}CH:CH_2$
  - (c)  $alH + C_2H_4 \rightarrow C_2H_5-al$
  - (d)  $n C_2H_4 \rightarrow (C_2H_4)_n$
- („alH“ =  $\nearrow AlH$  in  $R_2AlH$ )

Die einzelnen Schritte des Aufbaus (a) verlaufen gleich schnell. Die Bruttoreaktion von (b) + (c), allgemein formuliert

$Aluminumalkyl^I + Olefin^{II} \rightleftharpoons Aluminumalkyl^{III} + Olefin^I$ , heißt „Verdrängung“. (c) ist stets viel schneller als (b), dieses also geschwindigkeitsbestimmend<sup>12</sup>). Bei Gegenwart

- <sup>7)</sup> K. Ziegler, Angew. Chem. 64, 323 [1952].
- <sup>8)</sup> K. Ziegler, Brennstoff-Chem. 33, 193 [1952] (Chem. Zbl. 1953, 1745).
- <sup>9)</sup> K. Ziegler, Angew. Chem. 68, 721 [1956].
- <sup>10)</sup> K. Ziegler, H.-G. Gellert, H. Martin, K. Nagel u. J. Schneider, Liebigs Ann. Chem. 589, 91 [1954].
- <sup>11)</sup> K. Ziegler, W.-R. Kroll, W. Larbig u. O. W. Steudel, ebenda 629, 53 [1960].
- <sup>12)</sup> Vgl.<sup>11)</sup>, S. 67 ff.

von Katalysatoren scheint es auch eine Form der Verdrängung zu geben, die direkt im Sinne der Bruttoreaktion<sup>12)</sup>, also nicht über (b) + (c) verläuft.

Druck und Temperatur bestimmen, wenn man alle zusätzlichen Katalysatoren ausschaltet, allein das Verhältnis ( $\beta$ ) der Häufigkeiten von „Verdrängung“ und „Aufbau“<sup>13,14)</sup> und damit das mittlere Molekulargewicht und die Verteilung der verschiedenen Molekulargrößen. Der mathematische Zusammenhang ist

$$x_{(p)} = \frac{\beta}{(1 + \beta)^p},$$

worin  $x_{(p)}$  den Bruchteil der Olefine der Formel  $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{C}_2\text{H}_4)_{p-1}-\text{C}_2\text{H}_5$  von der Gesamtzahl der gebildeten Olefine bedeutet.

Reaktionsprodukte von nicht zu komplizierter Zusammensetzung erhält man aber nur in den Grenzen  $\beta \gg 1$  bis  $\beta = 1$  und allenfalls wenig kleiner als 1. Im ersten Fall entsteht praktisch nur  $\alpha$ -Buten — dieser Fall ist (in einer Abart mit zusätzlich katalytischer Beschleunigung der Reaktionen (b) + (c)) — schon ausführlich abgehandelt<sup>15,16)</sup>. Bei  $\beta = 1$ , verwirklicht etwa mit Äthylen von 20 bzw. 40 atm Druck bei 165 bzw. 185 °C, gibt es 50 Mol-% Buten, und die Mengen der übrigen Olefine entsprechen der rasch konvergierenden geometrischen Reihe mit dem Quotienten  $1/2$ . Die Gewichtsverteilung entspricht der Zahlenserien:

	$\text{C}_4$	$\text{C}_6$	$\text{C}_8$	$\text{C}_{10}$	$\text{C}_{12}$	$\text{C}_{14}$	$\text{C}_{16}$	$\text{C}_{18}$	$\text{C}_{20}$
Gew.-%	33.3	25.0	16.7	10.4	6.25	3.64	2.08	1.17	0.65

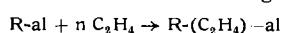
Reguliert man etwa durch eine Erhöhung des Drucks  $\beta$  unter 1, so werden die Verteilungen durch geometrische Reihen mit Quotienten zwischen  $1/2$  und 1 bestimmt, die — schließlich sehr viel — langsamer konvergieren: Mit der entstehenden Unsumme kleiner Fraktionen der verschiedenen Molekulargrößen kann man dann nichts Rechtes mehr anfangen. Die mit  $\beta = 1$  oder wenig kleiner als 1 erhaltenen  $\alpha$ -Olefin-Mischungen mit 33 bis ca. 20 Gew.-% Butylen, die bei etwa  $\text{C}_{20}$  praktisch auslaufen, bieten jedoch ein gewisses Interesse, worauf weiter unten einzugehen sein wird.

### Geradkettige $\alpha$ -Olefine aus Äthylen, Zweistufenverfahren

Bei der anderen Möglichkeit, dem zweistufigen Verfahren, baut man zunächst unter weit milderden Bedingungen höhere Aluminiumalkyle gemäß Reaktion (a) auf und spaltet dann erst in einer getrennten Operation gemäß (b) + (c) Olefine unter Rückbildung von Aluminiumtriäthyl ab. Dies war möglich auf Grund der Beobachtung (K. Ziegler und E. Holzkamp 1953<sup>15,17)</sup>, daß die Verdrängung eines Olefins durch ein anderes aus einem Aluminiumtrialkyl außerordentlich stark durch Nickel katalytisch beschleunigt werden kann. Die Theorie führt zu einer sogen. Poisson-Verteilung<sup>14,18)</sup> gemäß der Formel

$$x_{(p)} = \frac{n p e^{-n}}{p!}.$$

Hierin ist  $n$  definiert durch die Gleichung



als Mole aufgenommenes Äthylen je R-al-Äquivalent.  $p$  ist die Zahl der Äthylene in den einzelnen gebildeten Kohlenstoff-Ketten,  $x_{(p)}$  der Molenbruch der Ketten mit  $p$  addierten Äthylenen. Einige solcher Poisson-Verteilungen zeigt das folgende Bild. Die Diagramme für die Gewichtsvertei-

lungen sehen ähnlich aus, jedoch sind die Kurven links vom Maximum steiler, rechts flacher und die Maxima niedriger.

Diese Poisson-Verteilungen sind zugleich die engsten, die man unter Voraussetzung theoretisch übersichtlicher Verhältnisse und einer einfachen Verfahrensweise überhaupt erhalten kann. Zahlreiche Versuche, sowohl mit Aufarbeitung großer Mengen wie mit gaschromatographischer Analyse winziger Proben, haben tatsächlich immer wieder diesen Typ der Verteilung erkennen lassen.

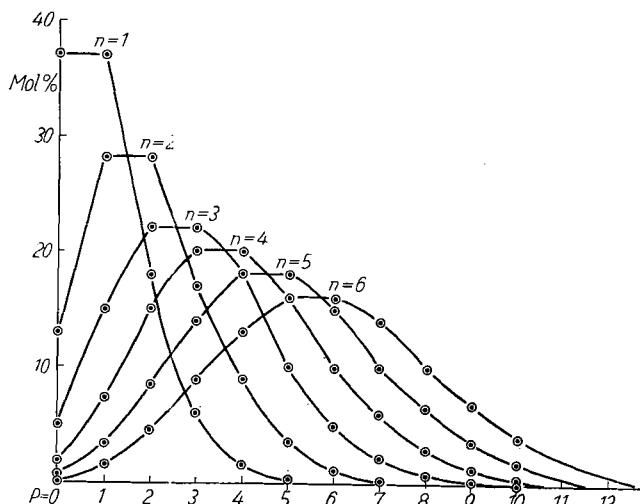


Abb. 1 Verteilung von Alkylresten der Form  $\text{R}-(\text{C}_2\text{H}_4)_p$  am Aluminium in Aufbauprodukt von 1 Mol R-al mit  $n \text{C}_2\text{H}_4$ .

Die Fortschritte, die auf diesem Gebiet gemacht worden sind, betreffen zunächst eine starke Beschleunigung der ersten Verfahrensstufe (a). Ein erheblicher Mangel der „Wachstumsreaktion“ war ihre geringe Geschwindigkeit<sup>19)</sup>. Bei 100 bis 110 °C und 100 atm Druck benötigte die Anlagerung eines Mols Äthylen an 1 Mol Aluminiumtrialkyl etwa 1 h, so daß man rund 3 h brauchte, um vom Aluminiumtriäthyl zu einem Aluminiumtrialkyl mit der Brutt Zusammensetzung des Aluminiumtributyls zu kommen. Höhere Temperaturen aber schienen wegen bestimmter darüber auftretender Entartungserscheinungen der Reaktion nicht in Betracht zu kommen. Hier hat inzwischen K. Zosel<sup>19a)</sup> Wandel geschaffen. Er konnte zeigen, daß man in gewendelten Röhrenreaktoren aus Kupfer bei kontinuierlicher Fahrweise im Gleichstrom die Versuchstemperaturen bis auf etwa 160 °C steigern kann, ohne daß die erwarteten starken Störungen (Abspaltung von Olefinen, Dimerisation der Olefine) in nennenswertem Umfang eintreten. Bei dieser Temperatur aber verläuft der Aufbau selbstverständlich viel schneller. Statt — wie bisher — etwa 100 bis 150 g kann man jetzt 500 bis 1600 g Äthylen pro h und l Reaktionsraum anlagern. Damit aber ist der Aufbau in seiner Geschwindigkeit jeder beliebigen anderen, technisch seit langem möglichen Reaktion vergleichbar. Der Aufbaugrad wird durch passende Einstellung der Verweilzeit geregelt.

### Zweistufenverfahren mit Aktivierung und Desaktivierung der Organoaluminium-Verbindungen

Ein weiterer Fortschritt (K. Ziegler und W.-R. Kroll<sup>5)</sup>) betrifft die Überwindung der Reaktionsträgheit von Verbindungen des Typs  $\text{R}_2\text{AlX}$  in Aufbau (a) und Verdrängung ((b) + (c)). Ist auch nur eine Valenz des Aluminiums nicht an Kohlenstoff gebunden, so treten die Reaktionen (a) und (b) + (c) unter erträglichen Bedingungen nicht

<sup>13)</sup> Vgl.<sup>6)</sup>, S. 177.

<sup>14)</sup> H. Weßlau, Liebigs Ann. Chem. 629, 198 [1960].

<sup>15)</sup> K. Ziegler, Brennstoff-Chem. 35, 321 [1954]; Chem. Zbl. 1955, 11196.

<sup>16)</sup> Vgl.<sup>6)</sup>, S. 174, 188ff.

<sup>17)</sup> Vgl.<sup>6)</sup>, S. 179, 191ff.

<sup>18)</sup> Vgl.<sup>4)</sup>, S. 126ff.

<sup>19)</sup> Vgl.<sup>4)</sup>, S. 124.

<sup>19a)</sup> K. Zosel, Brennstoff-Chem. 41, 321 [1960].

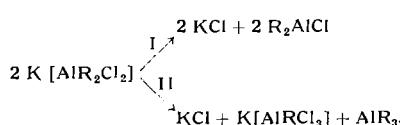
mehr ein, (b) + (c) auch nicht in Gegenwart von Nickel. Sie werden jedoch möglich, wenn man ein wenig echtes Aluminiumtrialkyl als Katalysator zusetzt. Dies beruht darauf, daß in Mischungen von  $R_2AlX$  ( $X = \text{Halogen, OR, SR}$ ) und  $R'_3Al$  fortgesetzt spontan ein Austausch von Alkyl-Gruppen gemäß

$$R_2AlX + R'_3Al \rightleftharpoons RR'AlX + R'_2RAI$$

stattfindet, wonach jede Alkyl-Gruppe in  $R_2AlX$  in rascher Folge durch Übergang an ein ausschließlich an drei C-Atome gebundenes Aluminium-Atom vorübergehend immer wieder einmal reaktionsfähig wird. Hierdurch sind völlig neue Möglichkeiten für die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte der zweistufigen Olefin-Synthese gewonnen worden. Diese sind Mischungen von  $\alpha$ -Olefinen mit Aluminiumtriäthyl (wenn man mit Äthylen verdrängt hat; Kombinationen mit anderen Olefinen als „Verdrängern“ vgl. unten), die jedoch noch etwas Nickel in kolloidaler Form – den Verdrängungskatalysator – enthalten. Solche Gemische ließen sich aus zwei Gründen schwierig aufarbeiten: wegen ihres Nickel-Gehalts und wegen der Ähnlichkeit der Siedepunktslage von Aluminiumtriäthyl mit den Olefinen  $C_{12}$  und  $C_{14}$ . Der Nickel-Gehalt machte eine Destillation praktisch unmöglich, da er die Rückbildung höherer Aluminiumtrialkylen unter Abspaltung von Äthylen katalysierte. Unter den Umständen läßt sich dann aber auch das Aluminiumtriäthyl nicht mehr glatt vom Nickel abdestillieren, was unbedingt nötig ist, da nickel-haltiges Aluminiumtriäthyl mit Äthylen nicht aufbaut, sondern nur Butylen liefert.

Die neuen Beobachtungen haben hier weitergeholfen<sup>20,21)</sup>. Sie gestatten es nämlich, die im Prozeß umlaufenden Organoaluminium-Verbindungen für „Aufbau“ und „Verdrängung“ durch Zugabe von etwas echtem Aluminiumtrialkyl zu aktivieren und sie vor der Aufarbeitung reversibel wieder zu deaktivieren (und zwar durch Zugabe von etwas „ $AlX_3$ “, wobei gemäß  $2 AlR_3 + AlX_3 \rightarrow 3 AlR_2X$  das Aluminiumtrialkyl wieder verschwindet). Außerdem haben sie einen einfachen Weg zur Abtrennung der Aluminiumverbindungen von den Olefinen eröffnet.

Dialkyl-aluminiumchloride geben nämlich mit Kaliumchlorid (nicht  $NaCl$ !) Komplexe der Art  $K[AlR_2Cl_2]$ <sup>22)</sup>, die schon bei 50 bis 100 °C flüssig und in Olefinen unlöslich sind. Hat man daher das ganze Verfahren mit Dialkyl-aluminiumchloriden (+ etwas  $AlR_3$  während (a) und (b)) begonnen, so trennen sich die Aluminium-Verbindungen spontan als untere, schwere Schicht von den Olefinen ab (wobei das kolloide Nickel vornehmlich in die Olefinschicht geht). Destilliert man die untere Schicht i. Vac., so spaltet sich der Komplex<sup>22)</sup> wieder gemäß dem folgenden Schema:



Der Verlauf der Spaltung ist also nicht einheitlich. Ein Teil des Materials zerfällt einfach in die Komponenten (I), ein anderer disproportioniert, wobei nach II (neben  $KCl + K[AlRCl_3]$ ) echtes Aluminiumtrialkyl entsteht. Das Destillat – es ist überdies vollständig frei von Nickel – ist eine für Aufbau und Verdrängung wieder aktive Mischung von Dialkyl-aluminiumchlorid und Aluminiumtrialkyl. (Bei Äthylen in der Verdrängung mit  $R = C_2H_5$ .) Setzt man dieses Destillat wieder in den Prozeß ein, so hat man im Rückstand von der eben beschriebenen destillativen Spaltung

<sup>20)</sup> K. Ziegler, Internat. Conf. Coordination Chemistry, London, 6. bis 11. April 1959; Special Publication No. 13, London, The Chemical Society, Burlington House [1959].

<sup>21)</sup> Vgl.<sup>6)</sup>, S. 181 ff., 195 ff.

<sup>22)</sup> R. Köster u. W. R. Kroll, Liebigs Ann. Chem. 629, 50 [1960].

des Komplexes  $K[AlR_2Cl_2]$  genau die richtigen Mengen an  $AlRCl_2$  (als  $K[AlRCl_3]$ ) zur Desaktivierung des Aluminiumtrialkyls und an Kaliumchlorid zur Rückumwandlung des gesamten Organoaluminiums in dem Komplex  $K[AlR_2Cl_2]$  zwecks Abtrennung der Organoaluminium-Verbindungen von den Olefinen. Man kann somit durch Wiederholung des gesamten Reaktionszyklus – Spaltung des Komplexsalzes, Aufbau und Verdrängung des Destillats, Zugabe des Destillations-Rückstands und Abtrennung der Olefine – mit einer vorgegebenen Menge der Organoaluminium-Verbindung beliebig viel der Olefine herstellen. Die Verluste an Katalysator lassen sich dabei in sehr mäßigen Grenzen halten.

### Die Kurzzeit-Hochtemperatur-Verdrängung

Noch vor etwa Jahresfrist schien dies die beste Ausführungsform der Olefin-Synthese aus Äthylen zu sein; dann hat sich das Bild nochmals plötzlich gewandelt, und zwar wiederum durch eine überraschende neue Beobachtung von K. Zosel<sup>19a)</sup>, dem es gelang, eine vollständig ohne Nickel arbeitende, aber gleichwohl sehr einfache neue Variante der Verdrängungsreaktion zu entwickeln.

Die Arbeiten des Max-Planck-Instituts für Kohlenforschung haben durch die Entdeckung des sogen. „Nickel-Effekts“ (K. Ziegler und E. Holzkamp<sup>23, 15)</sup>) im Frühjahr 1953 einen sehr starken Impuls erhalten. Von daher sind die metallorganischen Mischkatalysatoren erschlossen worden. Diese haben zur Niederdruckpolymerisation des Äthylen (und den durch sie eröffneten vielen weiteren Fortschritten der Hochpolymerchemie<sup>1-8</sup>), zur gesteuerten wahlweisen Cyclodimerisation oder -trimerisation des Butadiens<sup>24)</sup> und neuerdings zu der überraschenden Entdeckung der neuen Metal!-(0)-π-Komplexe cyclischer Olefine wie Cyclododecatrien-nickel-(0) durch G. Wilke<sup>25)</sup> geführt. Im Mülheimer Institut hat man daher gewiß allen Grund, sich der Schlüsselbeobachtung aus dem Jahre 1953 dankbar zu erinnern.

Trotzdem ist heute rückblickend festzustellen, daß die Entwicklung der Olefin-Synthese über Aufbau und Verdrängung vermutlich um mehrere Jahre durch die unter dem Eindruck dieser Erfolge entstandene Vorstellung aufgehalten worden ist, das Nickel sei für die Verdrängung unentbehrlich.

Tatsächlich war schon frühzeitig zu erkennen gewesen, daß die spontane Abspaltung von Olefinen aus Aluminiumtrialkylen (Reaktion (b)), die die „Verdrängung“ geschwindigkeitsbestimmend einleitet, eine höhere Aktivierungsenergie (einen höheren Temperaturkoeffizienten) als der Aufbau haben mußte. Darauf wurde oben schon bei der rein katalytischen Polymerisation des Äthylen hingewiesen. Die Verdrängung mußte daher bei genügend hoher Temperatur vorherrschend werden. Es erschien aber mehr als fraglich, ob man hiervon würde Gebrauch machen können, denn schon von 150 °C an wanderten Doppelbindungen vom Ende der Kette in die Mitte<sup>26)</sup>, gaben die  $\alpha$ -Olefine verzweigte Dimere<sup>27)</sup> der Form  $R(R')C=CH_2$ , und über 200 °C traten komplizierte totale Zersetzung der Aluminiumtrialkylen ein<sup>28)</sup>.

K. Zosel<sup>19a)</sup> fand, daß man wider alles Erwarten zu einer ganz glatten Verdrängung ohne jede Schädigung der Reaktionsprodukte kommt, wenn man Aluminiumtrialkyle

<sup>23)</sup> K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil u. H. Martin, Angew. Chem. 67, 541, 543 [1955].

<sup>24)</sup> G. Wilke, Angew. Chem. 69, 397 [1957]; Vortr. Nordwestdeutsche Chemiedozententagung, Hannover, 23. Sept. 1960.

<sup>25)</sup> G. Wilke, Angew. Chem. 72, 581 [1960].

<sup>26)</sup> Vgl.<sup>4)</sup>, S. 141, 146.

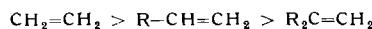
<sup>27)</sup> Vgl.<sup>7)</sup>, S. 328; vgl.<sup>8)</sup>, S. 197.

<sup>28)</sup> K. Ziegler, K. Nagel u. W. Pfohl, Liebigs Ann. Chem. 629, 210 [1960].

(bzw. durch  $\text{AlR}_3$  aktiviertes  $\text{R}_2\text{AlX}$ ) sehr kurze Zeit (0,5 bis 2 sec) bei 280 bis 320 °C mit Äthylen von einigen atm Druck oder mit  $\alpha$ -Olefinen (Propylen, Buten-(1) u. dgl.) behandelt. Der „Zosel-Verdränger“ ist dabei eine 18 m lange Stahl-Kapillare mit 5 mm Dmr., deren zweites und drittes Viertel zu einer einfachen Wendel und deren erstes und letztes Viertel parallel nebeneinandergelegt zu einer Doppelwendel aufgewunden sind. Das Ganze ist mit Aluminium zu einem Block vergossen. Der mittlere Teil ist der eigentliche Reaktor, die Enden vermitteln den Wärmeaustausch. Läßt man hierin (im Kreislauf) bei 300 bis 320 °C das Olefin strömen und pumpt an der Eingangsseite die Organoaluminium-Verbindung ein, so ist es leicht, pro Stunde etwa das Zwanzigfache des Kapillarenvolums an flüssigem Verdrängungsprodukt zu erhalten (der kleine Apparat leistet ca. 50 l pro Acht-Stunden-Schicht). Die Geschwindigkeit in der Kapillare ist dabei ca. 100 km/h.

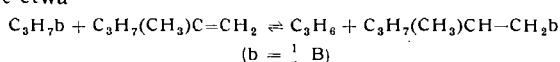
Bei der grundsätzlichen Ähnlichkeit der neuen Anordnungen für Aufbau und Verdrängung kann man — Äthylen auch in der zweiten Stufe vorausgesetzt — die zwei Reaktoren auch in Form zweier auf verschiedene Bedingungen eingeschalteter Abschnitte eines Reaktors ausbilden.

Man hat jetzt die Möglichkeit, Aluminium (d.h. eigentlich Aluminiumhydrid) mit geringstem Aufwand fast ganz nach Belieben zwischen verschiedenen Olefinen hin und her zu schieben. „Fast“, weil man auch mit der neuen Methode nicht gut gegen die Reihenfolge der Affinität<sup>30)</sup> gegenüber „aiH“:



ankommt. D. h., es ist leicht, aus allen Aluminiumtrikylen mit Äthylen Aluminiumtriäthyl zu machen oder  $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$  und  $\text{R}'-\text{CH}=\text{CH}_2$  (unter Ausnutzung des Massenwirkungsgesetzes) wechselseitig zu verdrängen ( $\text{R}_2\text{CH}-\text{CH}_2\text{al} + \text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2 \rightleftharpoons \text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{R}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{al}$  ist schon unter milden Bedingungen möglich<sup>30)</sup>), aber Aluminiumtriäthyl ist keine sehr zweckmäßige Quelle für Organoaluminium in dem Verfahren, und Olefine der Art  $\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$  sind gegenüber  $\text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{al}$  nicht sehr wirksam in der Verdrängung.

Bei Boralkylen<sup>31)</sup> sind die Affinitätsunterschiede bei weitem nicht so stark ausgeprägt, weshalb hier Reaktionen wie etwa



bei Abführung des Propylen recht gut möglich sind. Darauf ist weiter unten zurückzukommen.

### Neue Formen des Zweistufenverfahrens

Die neue Methode liefert in der „Verdrängung“ Mischungen von Olefinen und Organoaluminium-Verbindungen, die vollständig frei von Nickel sind und die daher ohne jede Schwierigkeit aufgearbeitet werden können. Verfahrenskombinationen, die der Verfasser vor Jahren schon entworfen hat und deren Verwirklichung an dem Nickel-Gehalt der Reaktionsprodukte scheiterte, ja die sogar damals noch als „Utopie“ erschienen<sup>32)</sup>, sind nunmehr ohne weiteres möglich. Dies sei zunächst an den folgenden Beispielen erläutert.

1. Die Mischungen von Aluminiumtriäthyl und Olefinen, wie sie mit Äthylen in der Verdrängung entstehen, lassen sich jetzt glatt destillieren und in die Fraktionen  $\text{C}_4$  bis  $\text{C}_{10}$ ,

<sup>30)</sup> Vgl.<sup>11)</sup>, S. 62.

<sup>31)</sup> K. Ziegler, H. Martin u. F. Krupp, Liebigs Ann. Chem. 629, 14 [1960].

<sup>32)</sup> Vgl. R. Köster, Angew. Chem. 68, 383 [1956]; Liebigs Ann. Chem. 618, 31 [1958].

<sup>33)</sup> Vgl.<sup>13)</sup>, S. 324.

( $\text{C}_{12} + \text{C}_{14} + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ) und  $> \text{C}_{14}$  zerlegen. Die Mittelfraktion kann als solche dem Aufbau wieder zugeführt werden, worauf man die Olefine  $\text{C}_{12} + \text{C}_{14}$  aus dem (jetzt hochsiedenden) Aufbauprodukt abdestilliert und dann erst erneut verdrängt. K. Zosel hat in dieser Weise bei viermaliger Wiederholung des Reaktionszyklus mit einer vorgegebenen Menge Aluminiumtriäthyl viele hundert kg von  $\alpha$ -Olefinen hergestellt. Obwohl hierbei die Olefine  $\text{C}_{12}$  bis  $\text{C}_{14}$  jeweils den Aufbaureaktor durchlaufen (wobei durch Dimerisation bzw. Mischedimerisation Komplikationen möglich sind), ist ihre Qualität (d.h. ihr Gehalt an geradkettigen  $\alpha$ -Olefinen) kaum schlechter (ca. 95%) als bei Produkten ohne Olefine im Aufbaureaktor. Bei jedem Reaktionszyklus gehen nur etwa 1% der erzeugten  $\alpha$ -Olefine an Aluminiumtriäthyl in die Vor- und Nachläufe, und auch diese Mengen würden sich noch zurückgewinnen lassen.

2. Verdrängt man Aufbauprodukte mit  $\alpha$ -Butylen (Überschuß, der im Kreislauf geführt wird unter Abtrennung des Hochsiedenden nach Passieren des Verdrängers), so lassen sich alle Olefine bis einschließlich  $\text{C}_{14}$  vom gebildeten Aluminium-tri-n-butyl abdestillieren. Für den laufenden Betrieb könnte man zur Abtrennung von  $\text{C}_{16}$  und  $\text{C}_{18}$  sinngemäß eine Variante von 1. wählen.

Oder aber man verwandelt die Mischung von  $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$  mit höheren Olefinen unter Rückgewinnung von Butylen mit Äthylen in  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 +$  Olefine  $> \text{C}_{11}$  und kann jetzt das Aluminiumtriäthyl glatt abdestillieren.

3. Selbstverständlich kann man jederzeit (bei Einsatz von Propylen in die Verdrängung) von der geradzahligen in die ungeradzahlige Reihe und (mit  $\text{C}_2$  oder  $\text{C}_4$  in der Verdrängung) wieder zurückkommen.

4. Es erscheint möglich, Aufbau und Verdrängung (bei Gegenwart von wenig  $\text{AlR}_3$ ) mit den Komplexverbindungen  $\text{K}[\text{AlR}_2\text{Cl}_2]$  auszuführen. Es wäre dann nicht mehr nötig, das oben beschriebene Verfahren der Aktivierung und Desaktivierung anzuwenden. Aus dem Verdrängungsreaktor käme direkt eine zweiphasige Mischung von Olefinen etwa mit  $\text{K}[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2]$ ,  $\text{K}[\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{Cl}_2]$  oder  $\text{K}[\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}_2]$  (bei  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$  bzw.  $\text{C}_4\text{H}_8$  in der Verdrängung). Die unteren Schichten gingen dabei jeweils direkt in den Aufbau-Reaktor zurück, die destillative Trennung der Olefine von den Organoaluminium-Verbindungen entfiel.

### Antistatistische $\alpha$ -Olefin-Synthese

Die geschilderten Fortschritte haben jetzt alle Voraussetzungen für eine Verwirklichung der sog. antistatistischen Synthese der geradkettigen  $\alpha$ -Olefine geschaffen, jener „Utopie“<sup>33)</sup> von 1954. Der Grundgedanke des Verfahrens ist die Rückverwandlung der Olefine niedrigerer C-Zahlen als gewünscht aus den primären Produkten mit Poisson-Verteilung in Aluminiumalkyle, gefolgt von erneutem Aufbau nebst Verdrängung. Die Rückverwandlung ist jetzt sehr einfach möglich unter Benutzung stets desselben Organooaluminiums (oder eines Teiles davon). Das Verfahren ist zu ergänzen durch eine passende Wahl der Aufbaubedingungen, derart, daß die Anteile von Olefinen mit mehr C Atomen als gewünscht klein bleiben. Die jeweils zweckmäßigste Verfahrensweise kann man aus der Poisson-Formel unschwer ausrechnen. Es gibt eine Unzahl von Möglichkeiten. Hier sollen nur zwei Varianten der praktisch besonders wichtigen bevorzugten Synthese der Olefine  $\text{C}_{12}$ – $\text{C}_{18}$  wiedergegeben werden. Beiden Varianten liegt der Gedanke zugrunde, daß man die Bildung von  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  als Ausgangs- und Zwischenstoff vermeiden muß, weil von diesem aus zu viele Aufbauschritte nötig sind (flachere Primär-Verteilung) und weil sich (vgl. oben) Aluminiumtriäthyl wenig zur

Übertragung seines Aluminiums auf andere Olefine eignet, es also die Möglichkeit des „Hin- und Herschiebens“ des Aluminiums erschweren würde.

Die erste Variante geht vom Aluminiumtributyl aus und arbeitet mit  $\alpha$ -Butylen in der Verdrängung. Dabei kann  $\alpha$ -Butylen durch Dimerisation von Äthylen gewonnen werden (vgl. oben). Der Aufbau wird auf die Addition von nur 2 Molen Äthylen beschränkt. Dies ist wichtig, um den Anteil der Olefine  $> C_{18}$  niedrig zu halten. Man bekommt ein Aufbauprodukt  $A_1$  und daraus ein Verdrängungsprodukt  $V_1$ , enthaltend  $alC_4H_9 +$  Olefine. Es soll hier zur Vereinfachung der Überlegung die vollständige Trennbarkeit dieser Mischung vorausgesetzt werden, etwa gemäß 2) oder 4) (siehe oben). Es ändert sich aber nichts Grundsätzliches, wenn man auch Operationen gemäß 1) mit heranziehen müßte. In  $V_1$  ist nur wenig der Olefine  $C_{12} - C_{18}$  enthalten (zusammen ca. 14 Mol-%). Sie werden abgetrennt. Die Olefine  $< C_{12}$  werden mit dem „ $alC_4H_9$ “ „rückverdrängt“, wobei in der Mischung soviel „ $alC_4H_9$ “ verbleibt, wie den entnommenen Olefinen  $C_{12} - C_{18}$  äquivalent ist (und Butylen in den Vorrat zurückgeht). Die Operationen werden wiederholt (Aufbauprodukt  $A_2$ , Verdrängungsprodukt  $V_2$ ).  $V_2$  enthält jetzt (da von einer Mischung  $al(C_2H_4)_nH$  mit  $n = 2$  bis 5 ausgegangen wurde) schon wesentlich mehr abzutrennende Olefine  $C_{12}$  bis  $C_{18}$ . Man erkennt leicht, daß der Prozeß bei dauernder Wiederholung rasch stationär werden muß. Von diesem Augenblick an hätte man ein Kreislaufverfahren, in dem (rechnerisch ermittelt) pro 100 Äquivalente Organoaluminium (900 g) mit 4230 g Alkylgruppen  $C_4$  bis  $C_{10}$  (zusammen 5130 g Aluminiumtrialkyl-Gemisch) umlaufen und pro Cyclus 2240 g Butylen + 2800 g Äthylen in 5040 g Olefine  $> C_{10}$  verwandelt werden, d.h. es käme pro Cyclus etwa die gleiche Stoffmenge heraus, wie in dem System umläuft. Die Zusammensetzung des zu erwartenden Erzeugnisses errechnet sich zu:

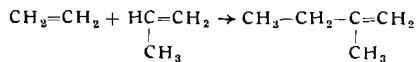
	$C_{12}$	$C_{14}$	$C_{16}$	$C_{18}$	$C_{20}$	$C_{22}$	$C_{24}$
Gew.-%	38.8	30.5	15.8	9.7	3.6	1.8	0.43
94.17 %						5.83 %	

Bei der zweiten Variante schaltet man dem zweistufigen Verfahren eine katalytische Polymerisation von Äthylen (durch wenig  $Al(C_2H_5)_3$ ) vor und stellt diese auf  $\beta = \sim 1$  ein. Hierbei bekommt man gemäß der Zahlenserien auf S. 830 33,3% des Äthylen als Butylen und 52% als Summe  $C_6$  bis  $C_{10}$  sowie 12% des gewünschten  $C_{12}$  bis  $C_{18}$ , was dem späteren Erzeugnis zugeschlagen wird. Verwendet man nun in der Variante 1 statt reinen Butylen diese Olefinmischung  $C_4$  bis  $C_{10}$ , so errechnet sich folgendes:

Aus 7000 g Äthylen, von denen 4200 g zuvor die rein „katalytische“ Polymerisation passiert haben, sollten (nach Stationärwerden des Prozesses) 2612 g  $C_{12}$ , 2052 g  $C_{14}$ , 1157 g  $C_{16}$  und 655 g  $C_{18}$ , insgesamt also knapp 6500 g (92,5%)  $C_{12}$  bis  $C_{18}$  entstehen. Dabei befänden sich nur 5500 g Organoaluminium-Verbindungen (mit 900 g Aluminium) im Kreislauf.

### Gezielte Mischdimerisation von Propylen und Äthylen zu Isopenten (Vorstufe zum Isopren)

Die Kurzzeit-Hochtemperatur-Verdrängung hat auch die Lösung eines weiteren Problems der gezielten Synthese eines Olefins gebracht: der Mischdimerisation von Äthylen und Propylen zum 2-Methylbuten-(1)

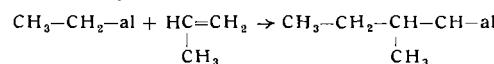


Dieses Isopenten läßt sich, was längst bekannt ist, zum Isopren dehydrieren<sup>33)</sup>. Für die Herstellung von Isopren

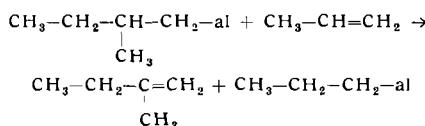
<sup>33)</sup> K. K. Kearby, Ind. Engng. Chem. 42, 295 [1950]. E. C. Britton, A. J. Dietzler u. C. R. Noddings, ebenda 43, 2871 [1951].

müssen technisch gut gangbare Wege gefunden werden, wenn sich die seit einigen Jahren mögliche Synthese eines mit dem echten Naturkautschuk identischen Produkts<sup>34)</sup> im Großen durchsetzen soll.

Die Anlagerung von Aluminiumtriäthyl an Propylen führt zum Iso- $C_5$ -Skelett<sup>35)</sup>:



Darauf könnte man eine Isopenten-Synthese aufbauen, wenn das Additionsprodukt unter den Versuchsbedingungen haltbar wäre. Das ist aber nicht der Fall. In Gegenwart von Propylen spaltet es schneller Isopenten ab gemäß



als es sich selbst bildet<sup>36)</sup>. Daher werden im Aluminiumtriäthyl schon vom Beginn der Reaktion ab Äthyle durch Propyle ersetzt. Dies führt dann zu einer mit dem Fortschreiten der Umsetzung steigenden Bildung von 2-Methyl-penten-(1), dem Dimeren des Propylens. Wäre das Isopentyl-aluminium gegenüber Propylen beständig, so könnte man nach Beseitigung von Resten des Propylens unter anderen Versuchsbedingungen durch Äthylen reines Isopenten abspalten und gleichzeitig das Aluminiumtriäthyl regenerieren.

Man kommt weiter, wenn man die Reaktion zwischen Propylen und Aluminiumtriäthyl so leitet, daß nur ein Bruchteil der Äthyle am Aluminium reagiert und durch Propyle ersetzt wird. Es müssen selbst gegen Reaktionsende hin dem Propylen immer noch wesentlich mehr Aluminiumäthyle als -propyle angeboten werden. Vor erneuter Verwendung des Aluminiumalkyls sind dann die Propyle (unter Rückgewinnung des Propylens) wieder gegen Äthyle auszutauschen. Hierfür gab es bisher nur die Möglichkeit der Verdrängung mit Äthylen in Gegenwart von feinverteiltem, insbesondere kolloidalem Nickel (feste Nickel-Kontakte haben sich nicht bewährt<sup>37)</sup>). Das hatte zur Folge, daß man in jedem Reaktionszyklus das gesamte Aluminiumtriäthyl zur Beseitigung des Nickels destillieren mußte, weil man Nickel enthaltendes Aluminiumtriäthyl in der ersten Reaktion nicht brauchen kann (es katalysiert die Verdrängung von Äthylen durch Propylen, was dann weiter zur Bildung von  $\alpha$ -Buten, n- $C_5$ -Verbindungen, 2-Äthylbuten und Isohepten führt). An der Notwendigkeit der fortgesetzten Destillation des gesamten, naturgemäß in großen Mengen umlaufenden Katalysators scheiterte das Verfahren.

Mittels der neuen, nickel-frei und dabei sehr rasch arbeitenden Variante der Verdrängung ist diese Schwierigkeit jetzt überwunden, und es gelingt ohne weiteres, Isopenten mit einer Ausbeute – berechnet auf verbrauchtes Äthylen bzw. Propylen – von je 90% herzustellen. Das Verfahren benötigt dabei lediglich einen Reaktor für die Grundreaktion, einen Zosel-Verdränger und eine Destillieranlage zur Trennung der anfallenden Olefine (Propylen, Methylbuten, Methylpenten). Das Aluminiumalkyl wird im Kreislauf durch Reaktor und Verdränger gepumpt. Ausführliche Testversuche, die M. Storto in einer solchen Anordnung ausgeführt hat, ergaben, daß man pro Liter Inhalt des Reaktors der 1. Stufe in der Stunde 4 bis 5 kg 2-Methylbuten (mit einem Gehalt an n-Penten < 1%) erhalten kann, wobei etwa 1,5 bis 2 kg „Organoaluminium“ (äquivalent

<sup>34)</sup> S. E. Horne u. Mitarbb. (B. F. Goodrich Research Center), ebenda 48, 784 [1956]. F. W. Stavely u. Mitarbb. (The Firestone and Rubber Co.), ebenda 48, 778 [1956].

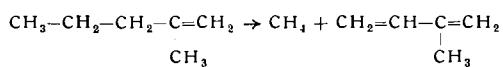
<sup>35)</sup> Vgl.<sup>4)</sup>, S. 145.

<sup>36)</sup> Vgl.<sup>4)</sup>, S. 139.

<sup>37)</sup> Vgl.<sup>6)</sup>, S. 180, 192.

7 bis 8 kg Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>) pro Stunde umlaufen. (Der zugehörige Zosel-Verdränger der 2. Stufe hat ein Mehrfaches dieser Leistung und kann viel kleiner als der Reaktor der 1. Stufe gehalten werden.) Der Umsatz des Propylens bei einmaligem Durchgang beträgt 30 bis 40 %. Er läßt sich ohne Schaden für die auf Propylen bezogene Ausbeute erhöhen, wenn man ein mäßiges Absinken der Raum-Zeit-Ausbeute und der Stoff-Ausbeute bezogen auf verbrauchtes Äthylen in Kauf nimmt.

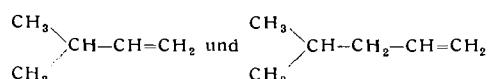
Das mit etwa 10 % als Nebenprodukt anfallende dimere Propylen (2-Methyl-penten-(1)) könnte gemäß



noch auf Isopren verarbeitet werden. Diese Crackung, die übrigens auch einen Weg zum Isopren auf der Basis allein des Propylens eröffnen könnte, scheint neuerdings in der interessierten Industrie ausführlich bearbeitet und stark verbessert worden zu sein<sup>38)</sup>.

### Umlagerung von Olefinen in thermodynamisch wenig begünstigte Formen

Die im vorigen Abschnitt erwähnten, aus Propylen allein bzw. aus Propylen + Äthylen zugänglichen Kohlenwasserstoffe können auch außerhalb des „Isopren-Problems“ Bedeutung bekommen. Es ist neuerdings gefunden worden, daß die mit metallorganischen Mischkatalysatoren herstellbaren sog. isotaktischen (G. Natta)<sup>39)</sup> Hochpolymeren aus



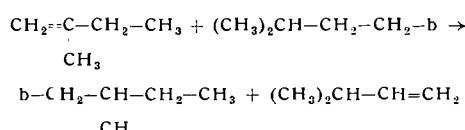
besonders wertvolle Eigenschaften (insbesondere hohen Schmelzpunkt)<sup>39a)</sup> besitzen. Damit haben derartige Monoalkyl-äthylene mit verzweigten Substituenten gesteigertes Interesse gewonnen. Die zugehörigen Kohlenstoff-Gerüste sind, wie wir gesehen haben, spielend leicht der katalytischen aluminiumorganischen Synthese zugänglich, nur liegen die Doppelbindungen genau am falschen Ende und haben die Gruppierung CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)-C-C. Mit sauren Katalysatoren entsteht zwar schnell überwiegend (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=C-C. Allein diese Trialkyläthylene sind die thermodynamisch stabilsten Formen, und in einem vollständigen Isomerisierungs-Gleichgewicht kommen die Olefine mit echten Vinyl-Gruppen nur in verschwindender Menge vor.

Gerade umgekehrt liegen die Verhältnisse bei den aus diesen Olefinen durch Anlagerung von „alH“ zu erwartenden Aluminiumalkylen. Aus der oben angegebenen „Affinitätsreihenfolge“ folgt ganz klar, daß z. B. (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-al stabiler als al-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> und sehr viel stabiler als die weiter denkbaren zwei Aluminiumtrialkyle mit sekundärem bzw. tertiärem Al sein muß. Da Doppelbindungen unter dem Einfluß von „alH“ wandern und Aluminiumalkyle sich in der Hitze reversibel in „alH“ + Olefine spalten, wäre es denkbar, daß sich beim Erhitzen der zu den genannten Olefinen zugehörigen Aluminium-Verbindungen eine Umlagerung im gewünschten Sinne abspielle.

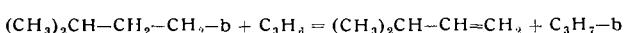
Bei den Aluminium-Verbindungen verlaufen solche Vorgänge zu langsam. Bei den entsprechenden Bor-Verbindun-

gen aber sind sie schnell genug und gestatten eine praktische Anwendung. Man kann, wie R. Köster und G. Rotermund<sup>40)</sup> im hiesigen Institut beobachtet haben und wie es unabhängig davon auch von H. C. Brown und G. Zweifel<sup>41)</sup> sowie weiteren, dem Verfasser bekanntgewordenen (deutschen) Autoren erkannt worden ist, bei Boralkylen die Umlagerung unter Verschiebung des Bors vom weniger interessanten verzweigten Ende zum unverzweigten Ende hin durch einfaches Erhitzen bewerkstelligen. Es bilden sich Gleichgewichte heraus, in denen erhebliche Anteile (~60 %<sup>41</sup>) der interessanten Isomeren ohne Verzweigung am übernächsten C-Atom (vom Bor ab gerechnet) vorliegen. Der Natur der Sache nach aber handelt es sich nicht um eine durch Boralkyle (in kleinen Mengen) etwa nur katalysierte Umlagerung von Olefinen. Voraussetzung ist, daß der gesamte Kohlenwasserstoff-Anteil als Boralkyl vorliegt.

Will man diese Möglichkeiten also ausnutzen, so muß man schließlich die Olefine mit echten Vinyl-Gruppen in ihrer Gesamtmenge aus den entsprechenden Boralkylen abspalten, dabei aber so verfahren, daß das Bor anschließend leicht wieder an die Grundkohlenwasserstoffe mit der Gruppe CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)- übertragen werden kann. Dies unmittelbar etwa gemäß



zu tun, verbietet sich, da es – entgegen der Affinitätsreihe – mit einem Überschuß eines mit dem Reaktionsprodukt praktisch gleichsiedenden Kohlenwasserstoffs zu geschehen hätte. Dagegen ist es ohne weiteres und rasch im Zosel-Verdränger mit Propylen möglich:



Aus dem Borpropyl aber ist jetzt das Propylen, wie ausführliche Versuche von R. Köster ergaben, im Zosel-Verdränger mit einem Überschuß des Kohlenwasserstoffs mit der Endgruppe CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)- entgegen der Affinitätsreihe unschwer zu verdrängen, wenn man das Propylen – was ja leicht möglich ist – aus dem Gleichgewicht entfernt. Die Verschiebung der Doppelbindung vom verzweigten Ende der iso-C<sub>5</sub>- bzw. iso-C<sub>6</sub>-Kohlenwasserstoffe zum unverzweigten ist also über die Isomerisierung der Boralkyle und eine zweimalige Zosel-Verdrängung ohne weiteres zu bewerkstelligen.

### Synthesen von Alkoholen und Carbonsäuren

Bisher war nur von der gezielten Synthese der Olefine die Rede. Es leuchtet jedoch ein, daß man mit diesen auch Grundstoffe zu anderen wichtigen Verbindungen in der Hand hat. Die Autoxydation der Aluminiumtrialkyle zu Alkoholaten und Alkoholen ist kürzlich ausführlich abgehandelt worden<sup>42)</sup>. Sie hat inzwischen in der noch relativ primitiven Variante der Oxydation von Aufbauprodukten des Aluminiumträthyls Eingang in die Technik gefunden<sup>43)</sup>. Bei noch kleinen Produktionen stört die Poisson-Verteilung der Molekulargrößen in den Erzeugnissen nicht, da es für die gesamte Serie der Alkohole C<sub>4</sub> bis C<sub>18</sub> Verwendungsmöglichkeiten gibt (wenn auch die niedrigen Alkohole zu erhöhtem Aluminium-Verbrauch führen). Mit steigender Produktion wird man an der willkürlichen Beein-

<sup>38)</sup> M. I. Farberov, K. A. Mactina u. S. I. Krjukov, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 114, 807 [1957]. — Pechiney, Belg. Pat. 575326. — Goodyear, Belg. Pat. 579907.

<sup>39)</sup> G. Natta u. Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. 77, 1708 [1955]; G. Natta, Angew. Chem. 68, 393 [1956].

<sup>39a)</sup> Montecatini u. K. Ziegler, Belg. Pat. 549891.

<sup>40)</sup> R. Köster u. G. Rotermund, Angew. Chem. 72, 138 [1960].

<sup>41)</sup> H. C. Brown u. G. Zweifel, J. Amer. chem. Soc. 82, 1504 [1960].

<sup>42)</sup> K. Ziegler, F. Krupp u. K. Zosel, Liebigs Ann. Chem. 629, 241 [1960].

<sup>43)</sup> Chem. Week 83, Nr. 13, 61 [1958].

flussung der Zusammensetzung im Sinne der „antistatistischen Synthese“ nicht vorbeikommen. Da man bei der Oxydation ohnehin das Organoaluminium verliert, man also laufend Aluminiumalkyle (aus Olefin, Wasserstoff und Aluminium<sup>44–46</sup>) synthetisieren muß, ist es gleichgültig, welches Olefin man in diesen Prozeß einsetzt. Man kann also auch die Produkte der antistatistischen Olefin-Synthese nehmen, wenn man es nicht vorzieht, die  $\alpha$ -Olefine über Epoxydation und Hydrierung in überwiegend primäre Alkohole zu verwandeln. Dies erscheint insbesondere in Kombination mit einer Fabrikation von Essigsäure aus Acetaldehyd reizvoll, da die als Zwischenprodukt auftretende Peressigsäure ihren Persauerstoff ebensowohl an ein Olefin (zum Epoxyd) wie an ein zweites Molekül Acetaldehyd abzugeben vermag.

Im Zusammenhang mit der Synthese der Alkohole muß noch kurz auf eine andere Entwicklung eingegangen werden, die, von den hiesigen Arbeiten angeregt, sich in den Laboratorien der Goodrich-Gulf Company<sup>47</sup>) abgespielt hat. Dialkyl-aluminiumchloride vermögen in Gegenwart kleiner Mengen von Titantrichlorid unter bestimmten Bedingungen (z. B. in aromatischen Lösungsmitteln) schon bei 1 atm stufenweise Äthylen zu addieren. Dies bedeutet eine Vereinfachung gegenüber der ursprünglichen Form der „Aufbaureaktion“, die etwa 100 atm Äthylen erfordert. Oxydation mit Luft liefert dann wieder geradkettige Fettalkohole in Poisson-Verteilung.

Die interessante Reaktion kann zum Verständnis des Wirkungsmechanismus der Polyäthylen-Katalysatoren beitragen<sup>48</sup>). Im Zuge der Alkohol-Synthese besitzt sie jedoch zwei Nachteile: die bei der Hydrolyse der Oxydationsprodukte anfallenden Aluminium-Verbindungen sind chlorhaltig und nicht so vielseitig zu verwenden wie die reine Tonerde, die in dem älteren Verfahren als Nebenprodukt entsteht. Außerdem sind vorläufig antistatistische Varianten nicht zu verwirklichen, weil die Möglichkeit des reversiblen Austausches von Olefinen in den Reaktionsprodukten fehlt.

Ein wesentlicher Teil der vorliegenden Arbeit hat gezeigt, wie eine „Utopie“<sup>15)</sup> von 1954 sechs Jahre später Wirklichkeit geworden ist. Der Verfasser möchte daraus die Berechtigung ableiten, diesen Artikel mit einer neuen „Utopie“ zu beschließen. Das Problem der Synthese der höheren Fettalkohole aus Äthylen ist gelöst. Wie steht es mit einer ähnlichen Synthese der Fettsäuren (ohne Alkohole als Zwischenstufen)? Die Aluminium-Verbindungen sind dazu schlecht geeignet. Mit Kohlendioxyd reagiert leicht nur eine Al-C-Bindung, die zweite schließlich auch unter sehr ener-

gischen Bedingungen<sup>49</sup>). Die Ausbeuten können daher 66,6% der maximal möglichen nicht übersteigen und dürfen diese Grenze in der Praxis kaum erreichen. Dies ist also kein guter Weg. Einen — vorerst im Laboratorium — ausgezeichnet gangbaren Weg hat jedoch die Kombination von Erfahrungen aus der Chemie der organischen Verbindungen des Bors und des Magnesiums eröffnet. Bortriäthyl — aus Aluminiumtriäthyl und Bor-Verbindungen wie  $B(OR)_3$ ,  $BF_3$  u. a. leicht zugänglich — läßt sich bei Gegenwart einiger Prozente Aluminiumtriäthyl mit Äthylen genau so zu höheren Boralkylen (mit Poisson-Verteilung) aufbauen wie Aluminiumtriäthyl selbst (Katalyse durch Alkyl-Austausch<sup>50, 51</sup>). Behandelt man derartige höhere Boralkyle mit niedrigen Alkyl-, insbesondere Äthylmagnesium-Verbindungen, so kann man ohne Schwierigkeit beispielsweise Bortriäthyl abdestillieren<sup>52</sup>), das in den Prozeß zurückgeht. Das entstandene höhere Magnesiumalkyl aber zeigt jetzt die charakteristische hohe Reaktionsfähigkeit dieser Metallalkyle. Es gibt ohne weiteres mit  $CO_2$  praktisch quantitative Ausbeuten an Carbonsäuren. Die analoge Austauschreaktion  $al-R + mg-C_2H_5 \rightleftharpoons al-C_2H_5 + mg-R$  gelingt sehr viel schlechter, weil Aluminiumtriäthyl etwa 100 °C höher siedet als Bortriäthyl und weil überdies Aluminium- und Magnesiumalkyle untereinander Komplexverbindungen<sup>53</sup>) geben, die die Flüchtigkeit des Aluminiumtriäthyls weiterhin vermindern.

Für die Austauschreaktion eignen sich in gleicher Weise Grignardsche Magnesium-Verbindungen und Magnesiumdiäthyl<sup>52</sup>). Der Verfasser rechnet nicht damit, daß einmal auf diesem Wege die gebräuchlichen Nahrungsfettsäuren synthetisiert werden könnten — die metallorganische Synthese hat bei den Fettalkoholen, den Abwandlungsprodukten der Säuren, Chancen, bei den Säuren selbst nicht. Jedoch könnte man an den neuen Weg bei den in Wachsen vorkommenden Säuren im Bereich um  $C_{30}$  schon eher denken, zumal hier wegen der Molekulargröße der Magnesium-Verbrauch nicht sehr ins Gewicht fallen würde. In solchen Kombinationen liegt vielleicht eine Zukunftsaussicht für die elektrolytische Herstellung des Magnesiumdiäthyls, über die der Verfasser kürzlich berichtet hat<sup>54</sup>). Bei Einsatz dieses Stoffs (statt etwa  $ClMgC_2H_5$ ) wäre der Aufwand bei der Synthese einer Säure  $C_{30}H_{60}O_2$  knapp 3% des Säuregewichts an Magnesium und 9% an  $Mg(C_2H_5)_2$ .

Diese Möglichkeiten sind ein weiteres Beispiel dafür, daß nach den organischen Verbindungen des Aluminiums jetzt auch diejenigen des Bors steigende Bedeutung für die metallorganische Synthese gewinnen.

Eingegangen am 10. August 1960 [A 70]

<sup>44)</sup> K. Ziegler, Experientia (Basel), Suppl. II, 274 [1955].

<sup>45)</sup> K. Ziegler, H.-G. Gellert, K. Zosel, H. Lehmkuhl u. W. Pfohl, Angew. Chem. 67, 424 [1955].

<sup>46)</sup> K. Ziegler, H.-G. Gellert, H. Lehmkuhl, W. Pfohl u. K. Zosel, ebenda 629, 1 [1960].

<sup>47)</sup> Belg. Pat. 553721, Erf. M. E. Roha u. W. L. Beears.

<sup>48)</sup> Vgl.<sup>20</sup> S. 9f.

<sup>49)</sup> K. Ziegler, F. Krupp, K. Weyer u. W. Larbig, Liebigs Ann. Chem. 629, 251 [1960].

<sup>50)</sup> Vgl. R. Köster u. G. Bruno, ebenda 629, 89, 93 [1960].

<sup>51)</sup> K. Ziegler, DBP 1058534 (Erf. K. Ziegler, R. Köster u. W.-R. Kroll).

<sup>52)</sup> K. Ziegler u. W. Grimme, unveröffentl. — Vgl. auch<sup>50</sup>.

<sup>53)</sup> K. Ziegler u. E. Holzkamp, Liebigs Ann. Chem. 605, 93 [1957].

<sup>54)</sup> K. Ziegler, Angew. Chem. 72, 565 [1960].