

Zum hundertjährigen Bestehen der

FARBWERKE HOECHST AG.

vormals Meister Lucius & Brüning

am 11. Januar 1963

Die Tieftemperatur — Polymerisation des Äthylens

VON DR. H. BESTIAN, DR. K. CLAUSS, DR. H. JENSEN UND DR. E. PRINZ
FARBWERKE HOECHST AG., VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING,
FRANKFURT/MAIN

Veröffentlicht zum 100-jährigen Bestehen der Farbwerke Hoechst AG., am 11. Januar 1963

Ein metallorganischer Zweikomponenten-Katalysator der Zusammensetzung $\text{CH}_3\text{TiCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{AlCl}_2$ vermag Äthylen in Anwesenheit von Chlorkohlenwasserstoffen bei tiefer Temperatur mit hoher Geschwindigkeit zu polymerisieren. Der Katalysator wird dabei nicht verändert. Im Gegensatz zu Ziegler-Katalysatoren bleibt das Titan vierwertig, und die Methylgruppen werden nicht in das Polymerisat eingebaut. Es entstehen niedrigmolekulare Olefine verzweigter Struktur. Bei -50 bis -100°C gelang es, die Primärprodukte der Polymerisation zu isolieren und aus der Zusammensetzung ihren Bildungsweg zu erschließen. Die Befunde lassen sich weder mit einem kationischen noch mit einem anionischen Mechanismus erklären. Es wird ein neuartiger Mechanismus diskutiert, nach dem der Katalysator ionische Struktur besitzt und das Molekülwachstum in einem π -Komplex des Olefins mit dem Titan-Kation abläuft.

Einleitung

Die drucklose Polymerisation des Äthylens nach dem Verfahren von K. Ziegler und Mitarbeitern [1] liefert hochmolekulare, praktisch unverzweigte Polyäthylene. Über den Mechanismus dieser Polymerisation sind insbesondere von G. Natta [2] und anderen Autoren [3–6]

theoretische Vorstellungen entwickelt worden. Mit den experimentellen Ergebnissen stimmt am besten ein anionisch koordinativer Mechanismus überein. Die am Metallatom des Katalysators haftenden Alkylreste reagieren als Anionen mit dem monomeren Olefin, ohne daß sich die wachsende Kette vom Katalysator löst. Es handelt sich also praktisch um eine schnell verlaufende Reaktion der Metall-Kohlenstoffbindung mit dem Olefin, wie sie langsam auch bei der bekannten Aufbaureaktion an Aluminiumalkylen stattfindet [7].

[1] K. Ziegler et al., Angew. Chem. 67, 541 (1955).

[2] G. Natta et al., Angew. Chem. 69, 213 (1957); Chim. e Ind. 39, 1032 (1957).

[3] H. N. Friedländer u. K. Oita, Ind. Engng. Chem. 49, 1896 (1957).

[4] G. Bier, Kunststoffe 48, 354 (1958).

[5] F. Patat u. H. Sinn, Angew. Chem. 70, 496 (1958).

[6] H. Uelzmann, J. Polymer. Sci. 32, 457 (1958).

[7] K. Ziegler et al., Angew. Chem. 64, 323 (1952); Liebigs Ann. Chem. 629, 121 (1960).

Von den zahlreichen von *K. Ziegler* vorgeschlagenen Katalysatorsystemen werden in der Technik vornehmlich solche aus Aluminiumalkylen und Titanchloriden verwendet. Als Lösungsmittel und Dispergiermittel für den Katalysator und die polymeren Produkte dienen gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe.

Bei unseren Versuchen zur Aufklärung des katalytisch wirksamen Systems und zur Ausarbeitung eines technischen Verfahrens zur Herstellung von Polyäthylen machten wir 1955 die überraschende Beobachtung, daß mit einem Katalysator aus Titan(IV)-chlorid und Diäthylaluminiumchlorid in Octan bei glattem Polymerisationsverlauf das erwartete hochmolekulare feste Polyäthylen entsteht (Tabelle 1, Spalte A), während in Chloroform bereits unterhalb Raumtemperatur in hoher Geschwindigkeit Polyäthylenöle mit niedrigem Molekulargewicht und verzweigter Struktur gebildet werden (Tabelle 1, Spalte B) [8].

Tabelle 1. Drucklose Polymerisation des Äthylens mit Titan(IV)-chlorid und Dialkylaluminiumchlorid als Katalysator

| | A | B |
|---|---|---|
| Wertigkeit des Titans im aktiven Katalysator | 3 + 4 oder 3 | nur 4 |
| Katalysatorzusammensetzung und Löslichkeit | heterogen ungelöst | homogen gelöst |
| Reaktionsmedium | Kohlenwasserstoffe | aliph. Chlorkohlenwasserstoffe |
| Polymerisationstemperatur (optimaler Bereich) | +20 bis +100 °C | −100 bis +20 °C |
| Eigenschaften des polymeren Produktes | fest Fp > 128 °C hochmolekular geradkettig | flüssig Stockpunkt ca. −40 °C niedrigmolekular verzweigt |
| Endgruppen | Alkylreste des Katalysators | keine Bestandteile des Katalysators |

Die weitere Untersuchung dieses andersartigen Reaktionsablaufs führte zu dem Ergebnis, daß ein metallorganisches Zweikomponentensystem der genannten Zusammensetzung auch als Katalysator für die Äthylenpolymerisation wirksam ist, wenn die Titankomponente nicht zum Titan(III)-chlorid reduziert wird, sondern als Titan(IV)-Verbindung mit der Al-Komponente homogen gelöst vorliegt.

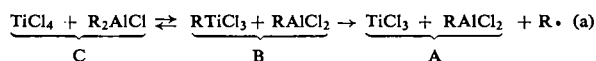
Ein Zweikomponenten-Katalysator, der diese Bedingungen erfüllt, vermag Äthylen noch bei −100 °C zu dimerisieren, wenn als Lösungsmittel aliphatische Chlorkohlenwasserstoffe verwendet werden. Das Studium dieser Polymerisationsreaktion ergab Einblicke in einen Mechanismus der Olefinpolymerisation, der neue, bisher nicht diskutierte Merkmale aufweist.

Wertigkeit des Titans

Die typischen aus Titan(IV)-chlorid und Al-Alkylen bestehenden Zweikomponentensysteme sind nicht stabil. Das gilt besonders, wenn am Aluminium zwei oder drei Alkylgruppen haften und diese Alkylgruppen zwei oder

[8] Belg. Pat. 550429 (1956), Farbwerke Hoechst AG.

mehr Kohlenstoffatome enthalten. Beim Mischen der Komponenten (vor oder während der Polymerisation) findet eine Reaktion statt, die über die lösliche Zwischenstufe der Alkyltitan(IV)-halogenide zum unlöslichen Titan(III)-chlorid führt (Gleichung a) [9].



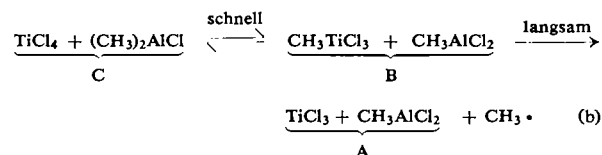
Titan(III)-chlorid scheidet sich als brauner, bis braunroter Niederschlag aus und ist im Komplex mit den Metallalkylen des Aluminiums als eigentlicher Katalysator für die anionische Polymerisation des Äthylens und der α -Olefine anzusprechen. Auch das als lösliches Zwischenprodukt der Reaktion (a) auftretende Alkyl-titantrichlorid wird durch das Titantrichlorid für die Polymerisation aktiviert, so daß für die anionische Ziegler-Polymerisation zwei aktive Systeme angenommen werden [9].



Beide Zweikomponenten-Katalysatoren sind heterogene Systeme und enthalten die Titankomponente, mindestens teilweise, wie bei (2), in der dreiwertigen Form.

Es sind bisher keine Beobachtungen bekannt geworden, die darauf schließen lassen, daß auch die Zweikomponentensysteme B und C (Gleichung a) als solche, d. h. in Abwesenheit der festen Katalysatorkomponente, Äthylen polymerisieren können. Die experimentelle Prüfung stößt bei den üblicherweise verwendeten Al-Alkylen (Alkyl = Äthyl- oder höherer Alkylrest) auf Schwierigkeiten, weil die Reaktion $\text{C} \rightarrow \text{A}$ (Gl. a) schon bei Raumtemperatur schnell verläuft und B nur eine kurzlebige Zwischenstufe ist. Bei tiefer Temperatur findet der Ligandenaustausch am Titan und Aluminium nicht mehr statt, der Übergang $\text{C} \rightarrow \text{B}$ bleibt aus.

Als sehr nützlich für unsere Untersuchungen erwiesen sich Zweikomponentensysteme, die Aluminiummethyl als Al-Komponente enthalten. Diese Systeme wurden von *C. Beermann* und uns untersucht. Sie ermöglichen die Herstellung von reinem Methyltitantrichlorid [9], weil die doppelte Umsetzung $\text{C} \rightarrow \text{B}$ mit normaler Geschwindigkeit verläuft, die Zerfallsreaktion $\text{B} \rightarrow \text{A}$ aber wegen der Festigkeit der Ti-CH₃-Bindung stark verzögert ist (Gleichung b).



Versetzt man Titantrichlorid in einem Lösungsmittel mit Dimethylaluminiumchlorid, so findet der Ligandenaustausch schnell statt und führt zu einem Gleichgewicht zwischen den Systemen C und B, erkennbar an der Lösungsfarbe des Methyltitantrichlorids. Die Lage des Gleichgewichts zwischen den Systemen C und B wurde inzwischen auch von anderer Seite [10] untersucht ($K_{\text{Gl}}^{20} \approx 1$).

[9] *C. Beermann* u. *H. Bestian*, Angew. Chem. 71, 618 (1959).

[10] *H. P. Groenewege*, Z. physik. Chem. (N.F.) 18, 147 (1958).

Diese löslichen Systeme, in denen die Titankomponente in vierwertiger Form enthalten ist, haben in gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen unterhalb -20°C keine katalytische Wirkung auf eingeleitetes Äthylen. Bei höherer Temperatur (z.B. Raumtemperatur) sind die Systeme mit vierwertigem Titan in Gegenwart von Äthylen nicht beständig. Wahrscheinlich reagiert in diesem Temperaturbereich das Äthylen schon mit der $\text{Ti}-\text{CH}_3$ -Bindung, wodurch der Übergang $\text{C} \rightarrow \text{B}$ erleichtert und ein TiCl_3 enthaltendes System wirksam wird.

In Chlorkohlenwasserstoffen (Methylchlorid, Methylchlorid, Chloroform, Chlorbrommethan usw.) hat das lösliche System aus Titantetrachlorid und Dimethylaluminiumchlorid eine überraschend hohe Aktivität als Polymerisationskatalysator, besonders für Äthylen. Die Wirkungsweise dieser metallorganischen Mehrkomponenten-Katalysatoren mit vierwertiger Titankomponente ist aber anders als die eines Ziegler-Katalysatorsystems (siehe Tabelle 1).

Aktives metallorganisches Zweikomponentensystem mit vierwertiger Titankomponente

Die äquimolare Mischung von Titan(IV)-chlorid und Dimethylaluminiumchlorid in Methylchlorid ist ein Gleichgewichtsgemisch aus den vier Komponenten: TiCl_4 , CH_3TiCl_3 , $(\text{CH}_3)_2\text{AlCl}$ und CH_3AlCl_2 .

Das Mischen der Ausgangskomponenten und die doppelte Umsetzung unter Ligandentausch (Gl. b, $\text{C} \rightarrow \text{B}$) führt wahrscheinlich nicht zu bevorzugten oder gar stabilen Zweikomponenten-Komplexen. Sind solche Komplexe, z. B. zwischen Methyltitan(IV)-chlorid und Methylaluminiumdichlorid, vorhanden, dann sicher nur mit lockerer Bindung und im Gleichgewicht mit den Komponenten.

Die Frage nach dem eigentlichen Katalysator in dieser Gleichgewichtsmischung haben wir durch folgende Überlegungen und Experimente klären können.

1. Die vier Komponenten sind in Methylchlorid in einer Konzentration von 0,04 M ohne Wirkung auf eingeleitetes Äthylen.

2. Als Zweikomponenten-Katalysatoren sind folgende Kombinationen möglich:

- Titan(IV)-chlorid/Dimethylaluminiumchlorid
- Titan(IV)-chlorid/Methylaluminiumdichlorid
- Titan(IV)-chlorid/Methyltitan(IV)-chlorid
- Methyltitan(IV)-chlorid/Dimethylaluminiumchlorid
- Methyltitan(IV)-chlorid/Methylaluminiumdichlorid

Eine weitere Möglichkeit, die Mischung aus Mono- und Dimethylaluminiumchlorid, war von vornherein auszuschließen, denn dieses als „Sesquichlorid“ bekannte Gemisch ist ebenso wie Aluminiumchlorid unter den hier vorliegenden Bedingungen inaktiv.

Die Prüfung der Zweikomponentensysteme a) bis e) wurde durch die Beobachtung ermöglicht, daß die Geschwindigkeit, mit der sich das Gleichgewicht

einstellt, temperaturabhängig ist. Unterhalb -50°C stellt es sich in dem für die Prüfung erforderlichen Zeitraum überhaupt nicht ein.

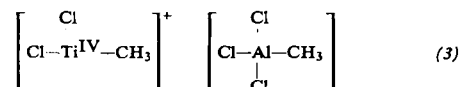
Die Zweikomponentensysteme wurden bei -70°C mit einer bei 20°C in Methylchlorid hergestellten Katalysatormischung aus Titan(IV)-chlorid und Dimethylaluminiumchlorid verglichen. Die Komponenten der zu prüfenden Systeme wurden in Methylchlorid gelöst, das bereits auf -70°C abgekühlt worden war.

Die Untersuchung ergab, daß die Kombinationen a) bis c) als eigentliche Katalysatoren für die Äthylen-Polymerisation auszuschließen sind. Die Mischung d) ist schwach aktiv. Hingegen erwies sich die Kombination e) als sehr wirksamer Katalysator, der die Aktivität der Vergleichsmischung noch übertrifft.

Die Polymerisation des Äthylens in kaltem Methylchlorid (-70°C), das Methylaluminiumdichlorid gelöst enthält, setzt sofort ein, wenn man in Methylchlorid gelöstes Methyltitan(IV)-chlorid zugibt. Andererseits bleibt eine unter gleichen Bedingungen hergestellte Lösung von Titan(IV)-chlorid und Dimethylaluminiumchlorid in Methylchlorid beim Durchleiten von Äthylen zunächst völlig farblos. Erst nach einer Inkubationszeit zeigt eine beginnende Gelb- und Rotfärbung den Übergang in das aktive System an, und das durchgeleitete Äthylen beginnt mit zunehmender Geschwindigkeit zu polymerisieren.

Als aktiver Katalysator ist demnach die Kombination $\text{CH}_3\text{TiCl}_3/\text{CH}_3\text{AlCl}_2$ anzusprechen. Da die Komponenten einzeln unwirksam sind, muß das aktive System ein Komplex sein. Daß sich Methylaluminiumdichlorid in Kohlenwasserstoffen besser löst, wenn man es mit einer äquimolaren Menge Methyltitan(IV)-chlorid mischt, spricht ebenfalls für das Vorhandensein eines Komplexes [11].

Über die Konstitution dieses katalytisch wirksamen Komplexes können vorläufig nur Vermutungen angestellt werden, da er nicht isoliert werden konnte. Wir geben einem Ionenkomplex der Struktur (3) vor anderen Strukturen mit Cl- oder CH_3 -Brücken zwischen Titan und Aluminium [2, 5] den Vorzug.



Zusammensetzung des Katalysators

Die anionische Olefinpolymerisation nach K. Ziegler wird durch zahlreiche Mehrkomponentensysteme katalysiert. Diese Katalysatoren können auch in ihrer Zusammensetzung in weiten Grenzen variiert werden.

Unser metallorganisches Zweikomponentensystem muß aus Alkyltitan(IV)-chlorid und Alkylaluminiumdichlorid bestehen. Von dieser Zusammensetzung darf nur geringfügig abgewichen werden, wenn die katalytische Wirkung im Sinne der hier beschriebenen Äthylenpolymerisation nicht verloren gehen soll. Über den Einfluß des Molverhältnisses $\text{RTiCl}_3:\text{RAlCl}_2$ siehe unten (Tabelle 5).

[11] R. Graf, unveröffentlicht.



Die Kombination $\text{CH}_3\text{TiCl}_3 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{AlCl}$ ist bereits erheblich schwächer wirksam. Ersetzt man das Methylaluminiumdichlorid durch Aluminiumtrimethyl, so entsteht ein unwirksames System. Auch die Kombination $\text{CH}_3\text{TiCl}_3 \cdot \text{AlCl}_3$ ist wenig aktiv, was durch die geringe Löslichkeit des Aluminiumchlorids bei -50°C in Methylenchlorid bedingt sein könnte.

Der Alkylrest des metallorganischen Systems hat nur einen geringen Einfluß. An Stelle der Methylverbindungen können die Äthylverbindungen verwendet werden. Die Methylverbindungen sind aber wegen ihrer höheren Beständigkeit vorzuziehen.

Tritt an die Stelle des Titans ein anderes Metall aus den Nebengruppen des Periodensystems, so wird der Katalysator unwirksam. Auch der Ersatz der Al-Komponente durch Boralkyle, Bortrifluorid, Zinntetrachlorid, Antimonpentachlorid und andere Verbindungen vom Typ der Friedel-Crafts-Katalysatoren liefert unwirksame Kombinationen. Ferner sind Kombinationen mit Titan-tetrachlorid (z. B. $\text{TiCl}_4 \cdot \text{AlCl}_3$) inaktiv, wenn dieses nicht durch doppelte Umsetzung mit einer metallorganischen Komponente in ein Äthyl-titan(IV)-chlorid übergeführt wird.

Tieftemperatur-Polymerisation des Äthylens

Die im folgenden beschriebenen Versuche wurden zwischen -60 und -100°C ausgeführt. Unter -100°C sinkt die Aktivität des Katalysators stark ab und oberhalb -50°C gehen die Primärprodukte der Äthylenpolymerisation durch eine Sekundärpolymerisation in stark verzweigte, z. T. schon ölige Olefine über (siehe

Als Katalysator verwendeten wir entweder eine bei Raumtemperatur hergestellte Mischung von Titan(IV)-chlorid und Dimethylaluminiumchlorid (oder „Sesquichlorid“) oder mit noch besserem Erfolg das Gemisch aus Methyltitan(IV)-chlorid und Methylaluminiumdichlorid. Beide Systeme waren in Methylenchlorid oder einem anderen Chlorkohlenwasserstoff, der in diesem Temperaturbereich noch flüssig ist, gelöst. Zur optimalen Ausnutzung der Aktivität des zuletzt genannten Systems wurden die Komponenten einzeln in das auf die Polymerisationstemperatur abgekühlte Lösungsmittel eingetragen. Die klaren Lösungen des Katalysators in Methylenchlorid (im Standardversuch $0,04\text{ M}$ für beide Komponenten) sind blaß gelb-rot. Beim Einleiten von Äthylen oder auch bei Zugabe eines anderen Olefins schlägt die Farbe nach dunkelrot um und vertieft sich so, daß die Lösung im 1000-ml -Gefäß nicht mehr durchsichtig ist. Die kräftige Farbvertiefung bleibt während der Polymerisation erhalten. Leitet man bei einer Katalysatorkonzentration von $0,04\text{ M}$ das Äthylen in dem Maße ein, wie es verbraucht wird, so entstehen bei -70° im Durchschnitt ca. 200 g polymere Olefine pro Stunde und Liter Lösungsmittel. Die Katalysatorleistung ist damit etwa von derselben Größenordnung wie die von Ziegler-Katalysatoren bei $+70^\circ\text{C}$.

Die Tabellen 2–6 zeigen unsere Ergebnisse. Die Polymerisationstemperatur (Tabelle 2) beeinflusst die Geschwindigkeit der Polymerisation und die Zusammensetzung (Polymerisationsgrad und Verteilung) der Produkte sehr stark. Tabelle 2 zeigt, daß mit steigender

Tabelle 2. Einfluß der Temperatur auf die Polymerisation von Äthylen mit $\text{TiCl}_4 \cdot (\text{CH}_3)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ in 400 ml Methylenchlorid ($0,045\text{ M Ti}$, $0,09\text{ M Al}$; $100\text{ g C}_2\text{H}_4/\text{Std.}$). Dauer der Versuche: 6 Std.

| Temperatur [$^\circ\text{C}$] | Äthylen- Umsatz [%] | Ausbeute an Polymerolefin [% des umgesetzten C_2H_4] | | | | | 2-Äthylbut-1-en [% der C_6 -Frakt.] | 2-Äthylhex-1-en [% der C_8 -Frakt.] |
|------------------------------------|---------------------------|---|--------------|--------------|-----------------|------------------|---|---|
| | | C_4 | C_6 | C_8 | C_{10} | $>\text{C}_{10}$ | | |
| -50 | 98 | 4 | 6 | 4,5 | 3 | 82,5 | 31 | 38 |
| -60 | 97 | 7 | 11 | 9 | 5 | 68 | 56 | 65 |
| -70 | 83 | 14 | 30 | 15 | 5 | 36 | 70 | 77 |
| -80 | 72 | 24 | 39 | 14 | 3,5 | 19,5 | 74 | 80 |
| -90 | 35 | 51 | 36 | 7 | 1,5 | 4,5 | 73 | 80 |
| -100 | 13 | 65 | 35 | — | — | — | 70 | — |

Tabelle 2). Der Temperaturbereich zwischen -60 und -100°C ist außerdem aus folgenden Gründen für die Aufklärung der Struktur des Katalysators und des Mechanismus der Polymerisationsreaktion geeignet:

1. Es wurde bereits gezeigt, daß unterhalb -60°C der Ligandenaustausch im katalytisch wirksamen Zweikomponentensystem (z. B. CH_3 gegen Cl) praktisch verschwindet. Darüber hinaus liegt das aktive metallorganische System in diesem Temperaturbereich selbst nach mehrstündiger Reaktion und hohem Äthylenumsatz unverändert mit vierwertigem Titan und den ursprünglichen Alkylgruppen vor.

2. Die Äthylenpolymerisation führt zwischen -60 und -100°C zu Produkten der Größe C_4 bis C_{10} , die analytisch quantitativ erfaßt werden können und als Primärprodukte Rückschlüsse auf den Verlauf der Polymerisation gestatten.

Temperatur der Umsatz des Äthylens schnell ansteigt und daß gleichzeitig der prozentuale Anteil der niedrigen Polymerolefine zugunsten der höheren zurückgeht. Tabelle 3 zeigt den zeitlichen Ablauf der Polymerisation bei -70°C . Die Aktivität des Katalysators ist so groß, daß in den ersten Stunden der Äthylen-Umsatz bei ca. 90% liegt. Gegen Ende der Reaktion fällt die Aktivität infolge der Anreicherung der Polymerolefine ab. Auch die Zusammensetzung der Produkte ändert sich mit fortschreitender Reaktion: die C_4 – C_{10} -Olefine nehmen zu, die Produkte mit mehr als 10 C-Atomen nehmen ab.

Die Auswahl des Lösungsmittels ist in diesem niedrigen Temperaturbereich durch den Schmelzpunkt begrenzt. Einige Chlorkohlenwasserstoffe wurden geprüft (siehe Tabelle 4). Gemessen am Äthylen-Umsatz ist eine deutliche Abhängigkeit der Katalysator-Aktivität vom

Lösungsmittel zu erkennen. Die besten Ergebnisse wurden mit Methylenchlorid oder Chlorbrommethan erhalten. Zusammenhänge zwischen der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels und der Aktivität des Katalysators ließen sich nicht erkennen.

komponente die Aktivität der Katalysatormischung mit steigendem Molverhältnis Al:Ti zunehmen, was auch beobachtet wird (Tabelle 5).

Um ein Reaktionsschema für die ersten Stufen dieser Polymerisationsreaktion aufstellen zu können, mußte

Tabelle 3. Äthylenumsatz und Zusammensetzung der Produkte nach verschiedenen Reaktionszeiten bei -70°C . (Katalysator und Reaktionsbedingungen siehe Legende zu Tabelle 2)

| Reaktionszeit [Std.] | Äthylen- Umsatz [%] | Ausbeute an Polymerolefin [% des umgesetzten C_2H_4] | | | | | 2-Äthylbut-1-en [% der C_6 -Frakt.] | 2-Äthylhex-1-en [% der C_8 -Frakt.] |
|-------------------------|---------------------------|---|--------------|--------------|-----------------|------------------|---|---|
| | | C_4 | C_6 | C_8 | C_{10} | $>\text{C}_{10}$ | | |
| 1 | 92 | 10 | 9 | 3 | 2 | 76 | 45 | — |
| 3 | 92 | 13 | 20 | 9 | 5 | 53 | 60 | 75 |
| 3,5 | 90 | 13 | 24 | 9,5 | 5 | 48,5 | 65 | 74 |
| 5 | 87 | 13 | 27 | 13 | 5 | 42 | 71 | 76 |
| 6 | 83 | 14 | 30 | 15 | 5 | 36 | 70 | 77 |

Tabelle 4. Einfluß des Lösungsmittels auf die Aktivität des Katalysators. (Katalysator und Reaktionsbedingungen siehe Legende zu Tabelle 2; Reaktionstemperatur: -70°C).

| Lösungsmittel | Äthylen- Umsatz [%] | Ausbeute an Polymerolefin [% des umgesetzten C_2H_4] | | | | | 2-Äthylbut-1-en [% der C_6 -Frakt.] | 2-Äthylhex-1-en [% der C_8 -Frakt.] |
|---|---------------------------|--|--------------|--------------|-----------------|------------------|---|---|
| | | C_4 | C_6 | C_8 | C_{10} | $>\text{C}_{10}$ | | |
| Methylenchlorid | 83 | 14 | 30 | 15 | 5 | 36 | 70 | 77 |
| 1,1-Dichloräthan | 77 | 13,5 | 22 | 13 | 6 | 45,5 | 60 | 68 |
| Chlorbrommethan | 86 | 12 | 29 | 16 | 6 | 37 | 75 | 78 |
| Chloroform | 45 | 16,5 | 29 | 20 | 8 | 26,5 | 60 | 80 |
| Methylchlorid | 65 | 19 | 29 | 19 | 8,5 | 24,5 | 62 | 71 |
| Äthylchlorid | 54 | ca. 28 | 20 | 14 | 6,5 | 31,5 | 44 | 62 |
| n-Butylchlorid | 39 | 19 | 29,5 | 16,5 | 10 | 25 | n. best. | 70 |
| Trichloräthylen | 26 | 19 | 29 | 17 | 11 | 24 | 40 | 59 |
| 1,1-Dichloräthylen | 37 | 19 | 22 | 20 | 10 | 29 | 38 | 60 |
| Chlordifluormethan | ca. 45 | 6,5 | 22 | 18 | 9 | 44,5 | 53 | 68 |
| 100 ml CH_2Cl_2 + 300 ml Pentan | 35 | 18,5 | 28,5 | 23 | 11,5 | 18,5 | 45 | 62 |

Tabelle 5. Einfluß des Molverhältnisses $\text{CH}_3\text{TiCl}_3:\text{CH}_3\text{AlCl}_2$ auf den Äthylenumsatz und die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte. Ti-Konzentration konstant 0,045 M. Weitere Reaktionsbedingungen siehe Legende zu Tabelle 2. Reaktionstemperatur: -70°C .

| Molver- hältnis Al:Ti | Äthylen- Umsatz [%] | Ausbeute an Polymerolefin [% des umgesetzten C_2H_4] | | | | | 2-Äthylbut-1-en [% der C_6 -Frakt.] | 2-Äthylhex-1-en [% der C_8 -Frakt.] |
|-----------------------------|---------------------------|---|--------------|--------------|-----------------|------------------|---|---|
| | | C_4 | C_6 | C_8 | C_{10} | $>\text{C}_{10}$ | | |
| 0,1 | 25 | 5 | 7 | 5 | 5 | 78[*] | — | — |
| 0,2 | 40 | 13 | 15 | 4 | 5 | 63[*] | 60 | — |
| 0,5 | 73 | 16 | 40 | 23 | 8 | 13 | 75 | 82 |
| 1,0 | 84 | 14 | 39 | 21 | 7 | 19 | 78 | 82 |
| 2,0 | 90 | 11,5 | 23 | 10 | 3,5 | 53 | 71 | 78 |

[*] Bei Raumtemperatur vaselineartige Konsistenz.

Während in Benzolkohlenwasserstoffen (Toluol) der Katalysator noch eine schwache Aktivität besitzt, kommt die Polymerisation in gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen, wie Pentan, nicht in Gang. Eine deutliche Hemmung ist auch erkennbar, wenn man die Methylenchloridlösung des Katalysators mit Pentan verdünnt. Das ist wahrscheinlich die Ursache dafür, daß die Polymerisationsgeschwindigkeit mit zunehmender Verdünnung des Reaktionsmediums durch die entstandenen Polymerolefine abnimmt.

Schließlich sei der Einfluß des Molverhältnisses der Katalysatorkomponenten aufgezeigt (Tabelle 5). Wenn die Vorstellung richtig ist, daß ein Komplex der beiden Komponenten der Katalysator ist und dieser Komplex im Gleichgewicht mit seinen Komponenten steht, dann sollte bei Konstanthaltung der Konzentration der Titan-

die Konstitution und die quantitative Zusammensetzung der polymerhomologen Glieder ermittelt werden. Die Analyse durch Gaschromatographie und IR-Spektroskopie wurde dadurch erleichtert, daß wir die β -äthylverzweigten α -Olefine von den in geringer Menge vorliegenden unverzweigten Olefinen mit Hilfe eines von R. Graf [12] gefundenen Verfahrens (siehe experimenteller Teil) quantitativ abtrennen konnten. Die unverzweigten Olefine wurden dann auf die Lage der Doppelbindung untersucht.

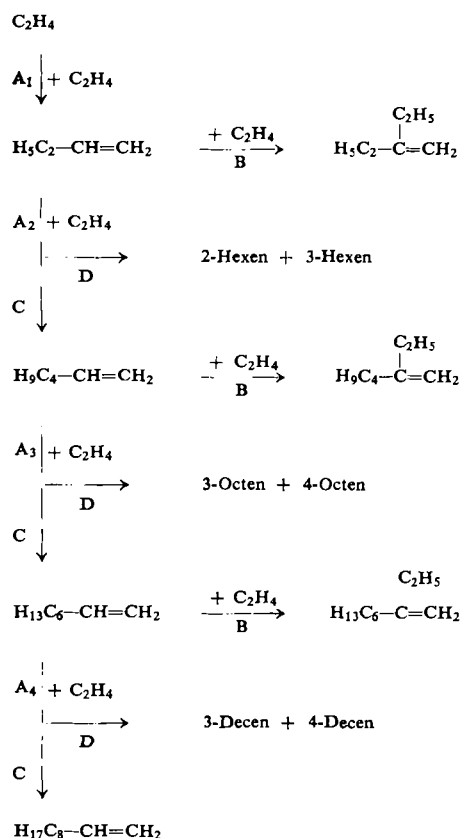
Wir betrachten die in Tabelle 6 aufgeführten Olefine als Primärprodukte der Polymerisation, d. h. der Befund, daß unter den unverzweigten C_6 - C_{10} -Olefinen die Struktur mit innerer Doppelbindung in erheblicher Menge

[12] DBP. 1112063 (8. Febr. 1959), Farbwerke Hoechst AG., DAS. 1130434 (3. März 1959), Farbwerke Hoechst AG.

Tabelle 6. Produkte der Äthylenpolymerisation in Methylchlorid bei -70°C Katalysator: 0,045 M Ti; 0,045 M Al. Weitere Reaktionsbedingungen siehe Legende zu Tabelle 2. Äthylenumsatz: 84 %

| Fraktion | Ausbeute bezogen auf Äthylenumsatz | Zusammensetzung der Fraktion |
|-------------------|------------------------------------|--|
| C ₄ | 14 % | 100 % 1-Buten kein 2-Buten |
| C ₆ | 39 % | 15 % 1-Hexen 6 % 2-Hexen 1 % 3-Hexen 78 % 2-Äthylbut-1-en |
| C ₈ | 21 % | 7,5 % 1-Octen 1 % 2-Octen 6,5 % 3-Octen + 4-Octen 82 % 2-Äthylhex-1-en 3 % 4-Äthylhex-1-en |
| C ₁₀ | 7 % | 10–12 % 1-Decen (+ 4-Äthyl-oct-1-en) 1 % 2-Decen 5–8 % 3-Decen + 4-Decen ca. 1 % 5-Decen ca. 80 % 2-Äthyl-oct-1-en (+ 2,4-Diäthylhex-1-en) |
| C ₁₂ | 6 % | |
| C ₁₄ | 5 % | |
| ≥ C ₁₆ | 8 % | |

vorkommt, ist nicht so zu deuten, daß eine Isomerisierung der primär gebildeten α -Olefine stattfindet. Die Doppelbindung in α -Olefinen wird unter den Polymerisationsbedingungen (-70°C und Gegenwart von Äthylen) nicht verschoben. Die C₄-Fraktion besteht aus reinem 1-Buten.



Schema 1. Ablauf der Polymerisation des Äthylens (abgeleitet aus Tabelle 6).

Unter diesen Voraussetzungen kann man aus den Angaben der Tabelle 6 ein Reaktionsschema für die Polymerisation des Äthylens aufstellen (siehe Schema 1). Danach finden im wesentlichen zwei konkurrierende Reaktionen statt:

1. Die Polymerisation des Äthylens verläuft als Aufbau-reaktion (A) mit geradkettigem Wachstum. Protonen- oder Hydridionen-Übergänge bei den Aufbauschritten bewirken, daß neben den α -Olefinen (Reaktionen A, C) geradkettige Olefine gleicher C-Zahl mit innerer Doppelbindung gebildet werden (Reaktionen A, D). Diese scheiden aus der Reaktion aus.

2. Die durch Reaktion (A) gebildeten α -Olefine werden nach Reaktion (B) in β -Stellung äthyliert. Es entstehen β -äthylverzweigte, polymerhomologe α -Olefine, die nur in geringem Umfang an der weiteren Polymerisation teilnehmen. Sie sind daher zu ca. 80 % in den Fraktionen enthalten, die bei der Aufarbeitung der Polymerisationsansätze anfallen (siehe Tabelle 6).

Das schnelle Abklingen der Aufbau-reaktion und der hohe Prozentgehalt an β -äthylierten Olefinen deuten darauf hin, daß die Geschwindigkeiten der Reaktionen (A) und (B) von etwa gleicher Größenordnung sind. Die quantitative Auswertung der Tabelle 6 – soweit sie trotz der nicht aufgeklärten Zusammensetzung der Fraktionen $\geq \text{C}_{12}$ möglich ist – zeigt, daß das Verhältnis der nach (A) und (B) gebildeten Olefine ca. 1 beträgt.

Zur Vervollständigung des Polymerisationsschemas, wobei auch die Bildung und Zusammensetzung der Fraktionen $\geq \text{C}_{12}$ berücksichtigt werden, ist folgendes nachzutragen.

1. Die 2-Äthyl- α -olefine, insbesondere 2-Äthylbut-1-en und 2-Äthylhex-1-en, sind unter den Polymerisationsbedingungen nur begrenzt stabil. Sie werden unter dem Einfluß des Katalysators langsam dimerisiert, eine Reaktion, die bereits von der Al-Komponente des Katalysators ausgelöst wird. Aus den Tabellen 2, 3 und 5 ist zu erkennen, wie die Reaktionsbedingungen die Bildung dieser Dimerisationsprodukte beeinflussen. Die Dimeren und Codimeren des 2-Äthylbut-1-ens und des 2-Äthylhex-1-ens bilden den Hauptbestandteil der C_{12–16}-Olefine.

2. Neben den 2-Äthyl- α -olefinen werden in kleiner Menge 4-Äthyl-1-olefine gebildet. Die C₈-Fraktion enthält 4-Äthylhex-1-en zu 3 %. Diese 4-Äthyl- α -olefine reagieren nach (A) und (B) weiter und bilden schwer identifizierbare Anteile der höheren Fraktionen. Auf welchem Wege sie entstehen, ist nicht zu entscheiden. Ein Versuch, 4-Äthylhex-1-en aus 2-Äthylbut-1-en durch Einleiten von Äthylen unter den gleichen Bedingungen wie bei der Polymerisation herzustellen, verlief erfolglos.

Mischpolymerisation α -Olefin/Äthylen

Aus den Ergebnissen der Tieftemperatur-Polymerisation des Äthylens konnte nicht abgeleitet werden, ob die im Schema 1 angeführten geradkettigen α -Olefine aktive Zwischenglieder für die Aufbau- und Äthylierungsreaktion sind oder ob eine Reaktionskette direkt zu den einzelnen Polymerolefinen führt.

Unsere zur Klärung dieser Frage angesetzten Versuche lieferten zunächst das überraschende Ergebnis, daß Propen und 1-Buten sowie α -Olefine bei -80°C von unserem Al,Ti-Katalysator nur sehr langsam polymerisiert werden. Die Katalysatorlösung färbt sich auf Zu-

Tabelle 7. Mischpolymerisation von α -Olefinen mit Äthylen in Methylenchlorid bei -80°C (Katalysator: CH_3TiCl_3 und CH_3AlCl_2 im Molverhältnis 1:1; Ti-Konzentration: 0,045 M; Äthylen wurde in die Lösung des α -Olefins eingeleitet; Molverhältnis C_2H_4 : α -Olefin: 1 bis 1,5; Versuchsdauer: 5 Std.)

| | Ausgangsolefin C_n | | | | | | | |
|--|-----------------------------|---------|----------|---------|----------|---------|---------|-------------------|
| | Propen [*] | 1-Buten | 1-Penten | 1-Hexen | 1-Hepten | 1-Octen | 1-Decen | 4-Methylpent-1-en |
| Umsatz (bezogen auf eingesetztes α -Olefin) | 40 % | 61 % | 71 % | 75 % | 67 % | 80 % | 81 % | 54 % |
| Produkte (bezogen auf umgesetztes α -Olefin) | | | | | | | | |
| Olefin $\text{C}_n + 2$ | 55 % | 80 % | 87 % | 86,5 % | 85 % | 87 % | 70 % | 52 % [**] |
| davon n-Olefine | 4,5 % | 8,7 % | 8,5 % | 8 % | 10 % | 9 % | 9 % | 27 % |
| 2-Äthyl- α -olefin | 95,5 % | 91,3 % | 91,5 % | 92 % | 90 % | 91 % | 91 % | 73 % |
| Olefin $\text{C}_n + 4$ | | 8 % | 5,5 % | 8 % | 7,5 % | 6 % | 5,5 % | 5,5 % [**] |
| davon 2-Äthyl- α -olefin | | 80 % | 85 % | 86 % | 82 % | 80 % | 80 % | |
| Olefin $\text{C}_n + 6$ | | 1,5 % | 1,5 % | 1,5 % | 1,5 % | 1,5 % | 1,5 % | |
| Dimerisierungsprodukt der 2-Äthyl-olefine $\text{C}_n + 2$ | | 3 % | 4 % | 4 % | 4,5 % | 5 % | 20 % | 37 % [**] |
| Polymerprodukte der 2-Äthyl-olefine $\text{C}_n + 2$ | 40 % | 6,5 % | | | | | | |

[*] Molverhältnis Al:Ti im Katalysator = 0,5

[**] Verunreinigt mit Homopolymerisaten des Äthylens.

satz der Olefine tiefrot, zeigt also dieselbe Farberscheinung wie beim Einleiten von Äthylen, aber die Polymerisation unterbleibt fast vollständig.

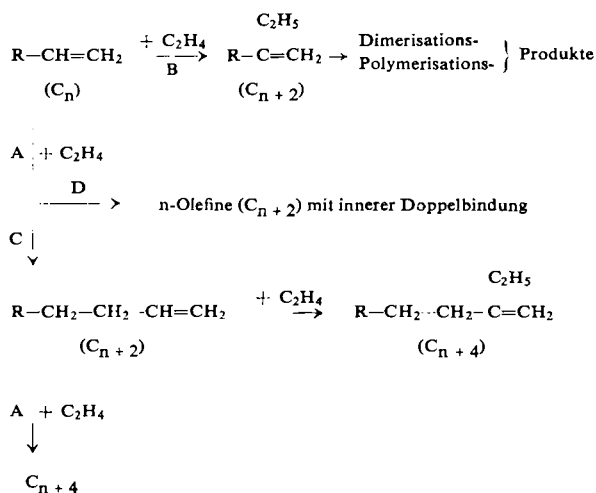
Leitet man in eine das α -Olefin enthaltende Katalysatorlösung bei -80°C Äthylen ein, so beobachtet man eine schnelle Umsetzung. Äthylen reagiert mit dem α -Olefin zu flüssigen Mischpolymerisaten, die analysiert wurden (Tabelle 7). Aus den Ergebnissen, die wir bei der Umsetzung einiger α -Olefine (C_3 – C_{10}) erhielten, ist zu entnehmen, daß die Reaktion weitgehend selektiv zu den 2-Äthyl- α -olefinen führt.

Das Verfahren ist – sofern die Kältemittel zur Verfügung stehen – einfach durchzuführen und bedeutet präparativ eine Bereicherung: α -Olefine werden durch direkte katalytische Äthylierung mit 80 % Ausbeute bei hohem Umsatz des Olefins in die 2-Äthyl- α -olefine umgewandelt, die bei der Destillation in einer Reinheit von 90–95 % anfallen und als einziges Nebenprodukt geradkettige Olefine gleicher C-Zahl mit innerer Doppelbindung enthalten. α -Olefine mit Verzweigungen an C-2 oder C-3 (2-Äthylbut-1-en, 3-Methylbut-1-en) reagieren nicht. Selbst die Methylgruppe an C-4 eines α -Olefins (4-Methylpent-1-en) wirkt noch hemmend.

Interessante Folgerungen ergeben sich, wenn man die Ergebnisse in einem Reaktionsschema zusammenfaßt (Schema 2). Es fügt sich für die geradzahigen α -Olefine (1-Buten, 1-Hexen und 1-Octen) zwanglos in das für die Polymerisation von Äthylen aufgestellte Schema 1 ein, indem die Reaktionen (A) und (B) auf der Stufe beginnen, die dem eingesetzten Olefin entspricht. Vergleicht man die Ergebnisse der Copolymerisationsversuche mit denen der Homopolymerisation, so zeigt sich, daß die β -Äthylierung (B) zur beherrschenden Reaktion geworden ist und daß das geradkettige Wachstum (Reaktion A) stark zurückgegangen ist. Die Aufbaureaktion ist praktisch schon nach zwei Schritten beendet.

Die in Tabelle 8 wiedergegebene Auswertung zeigt, daß für alle Olefine das Verhältnis der nach Reaktion (A) und (B) gebildeten Polymerolefine etwa 0,2 beträgt. Das

eingesetzte Olefin wird also durch die Äthylierung am β -C-Atom fünfmal so schnell verbraucht wie durch die am α -C-Atom ansetzende Aufbaureaktion. Bei der Homopolymerisation des Äthylens war das Verhältnis (A):(B) = 1.



Schema 2. Mischpolymerisation α -Olefin/Äthylen

Tabelle 8. Verhältnis der nach (A) und (B) in Schema 2 gebildeten Olefine. Berechnet nach Tabelle 7

| Ausgangs-olefin | Σ Olefin nach (A) (n-Olefin $\text{C}_n + 2$ + Σ Olefin $\text{C}_n + 4$ + Σ Olefin $\text{C}_n + 6$) [%] | Σ Olefin nach (B) (2-Äthyl-olefin $\text{C}_n + 2$ + Dim. + Polym.) [%] | (A) : (B) |
|-----------------|---|--|-----------|
| 1-Buten | 16,5 | 82,5 | 0,2 |
| 1-Penten | 14,4 | 83,6 | 0,17 |
| 1-Hexen | 16,4 | 83,6 | 0,2 |
| 1-Hepten | 17,5 | 81,0 | 0,22 |
| 1-Octen | 15,4 | 84,1 | 0,18 |

Die Zusammensetzung der Olefin-Fraktion $\text{C}_n + 2$ aus Tabelle 7 zeigt Tabelle 9. Man erkennt, daß die n-Olefine mit innerer Doppelbindung 7–8 % der $\text{C}_n + 2$ -Fraktion ausmachen. Dieser Olefin-Typ bildet, wenn

man von den in sehr geringer Menge vorhandenen geradkettigen 1-Olefinen absieht, das einzige Reaktionsprodukt der Monoäthylierung mit gerader Kette. Der gleiche Olefin-Typ wurde bei der Homopolymerisation des Äthylens in den C₆- und C₈-Fraktionen gefunden. Überraschend ist die Häufigkeit der Olefine mit Δ³- und Δ⁴-Doppelbindung. Nur in den aus Propen und 1-Buten gebildeten Olefinen (n-Pentene und n-Hexene) erscheint die Doppelbindung am häufigsten

Äthylens mit Friedel-Crafts-Katalysatoren ist unseres Wissens bisher nicht beobachtet worden. Bekanntlich wird flüssiges Äthylen bei der technischen Polymerisation des Isobutylen mit Bortrifluorid oder Aluminiumchlorid bei ca. -100 °C als inertes Lösungsmittel verwendet [14]. Selbst bei +10 °C und bei Anwendung von Druck verläuft die Polymerisation des Äthylens in Gegenwart großer Mengen von Aluminiumchlorid sehr langsam [15].

Die Ergebnisse mit RTiCl₃·RAlCl₂ als Katalysator zeigen, daß die Olefine bezüglich ihrer Reaktionsgeschwindigkeit hier in der umgekehrten Reihenfolge anzuordnen sind. Äthy-

Tabelle 9. Zusammensetzung der Olefin-Fractionen C_n + 2 bei der Mischpolymerisation von α-Olefinen mit Äthylen

| Polymerolefine C _n + 2 | Ausgangsolefine C _n | | | | | | |
|-----------------------------------|--------------------------------|---------|----------|---------|----------|---------|---------|
| | Propen | 1-Buten | 1-Penten | 1-Hexen | 1-Hepten | 1-Octen | 1-Decen |
| n-1-Olefin | 0,3 % | 1,7 % | ≤ 0,3 % | 0,2 % | ≤ 1 % | ≤ 1 % | ≤ 0,5 % |
| n-2-Olefin | 4 % | 6 % | ≤ 0,1 % | ≤ 0,1 % | ≤ 0,1 % | ≤ 0,1 % | ≤ 0,1 % |
| n-3-Olefin | | 1 % | 8,0 % | 7,2 % | 8 % | 8 % | ca. 8 % |
| n-4-Olefin | | | | | | | |
| n-5-Olefin | | | | | | ≤ 0,1 % | < 0,1 % |
| n-6-Olefin | | | | | | | < 0,2 % |
| 2-Äthyl-1-olefin | 95,5 % | 91,3 % | 91,5 % | 92 % | 90 % | 91 % | 91 % |

zwischen C-2 und C-3. Die aus 1-Penten und höheren α-Olefinen entstandenen äthylenhomologen Olefine enthalten praktisch keine Isomeren mit Δ²-, Δ⁵- oder Δ⁶-Doppelbindung (sofern die letzteren möglich sind). Doppelbindungsverschiebungen sind auszuschließen, da nicht umgesetztes Ausgangsolefin als α-Olefin zurückgewonnen wurde.

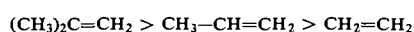
Die Tatsache, daß die Doppelbindung bei der Bildungsreaktion offensichtlich in bestimmten Stellungen fixiert wird, erlaubt einen tieferen Einblick in den Reaktionsmechanismus (siehe unten).

Reaktionsmechanismus

Die vorangehenden Abschnitte haben gezeigt, daß die Polymerisation des Äthylens mit dem löslichen Zweikomponenten-Katalysator RTiCl₃·RAlCl₂ in Chlor-kohlenwasserstoffen im Mechanismus keinen Zusammenhang mit der anionischen Polymerisation des Äthylens nach K. Ziegler [1] erkennen läßt.

Die Deutung der experimentellen Befunde durch einen kationischen Mechanismus – ähnlich der Polymerisation des Isobutylen oder der α-Olefine mit Friedel-Crafts-Katalysatoren – stößt ebenfalls auf Schwierigkeiten, und zwar aus folgenden Gründen:

1. Die Geschwindigkeit, mit der die einfachen Olefine nach dem kationischen Mechanismus polymerisiert werden, nimmt in der Reihenfolge

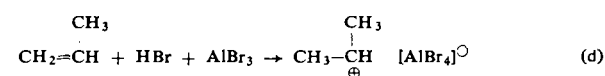


ab. Isobutylen wird selbst unterhalb -100 °C mit hoher Geschwindigkeit polymerisiert. Die Polymerisation des Propylens bei -80 °C erfordert bereits sehr aktive Katalysatoren (AlBr₃ + HBr) [13]. Die Tieftemperaturpolymerisation des

len wird überraschend leicht noch bei -100 °C polymerisiert, während α-Olefine (Propylen, 1-Buten usw.) kaum verändert werden. Auch die gegenüber Friedel-Crafts-Katalysatoren sehr empfindlichen verzweigten α-Olefine des Typs R₂C=CH₂ sind gegen eine Polymerisation mit dem Ti,Al-Katalysator weitgehend stabil.

2. Die Polymerisation der α-Olefine (Propylen, Isobutylen) mit Friedel-Crafts-Katalysatoren liefert bei sinkender Temperatur Produkte mit steigendem Molekulargewicht. Dagegen ist der Polymerisationsgrad unserer Äthylen-Tieftemperaturpolymerisate sehr niedrig und nimmt mit sinkender Temperatur noch ab, bis das Produkt bei -100 °C überwiegend aus 1-Buten besteht (siehe Tabelle 2).

3. Der Mechanismus der kationischen Olefinpolymerisation mit Metallhalogeniden erfordert die Anwesenheit von Co-katalysatoren (HCl, HBr, H₂O) [16–18]. Für die Polymerisation des Propylens mit AlBr₃ + HBr als Katalysator kann Gleichung (d) als Startreaktion angenommen werden.



Die Kette wächst durch Anlagerung von Propylen an das Alkylkation.

Das metallorganische Zweikomponentensystem RTiCl₃·RAlCl₂ ist mit der Anwesenheit freier Protonen im Reaktionsmedium unvereinbar. Es schließt Protonen liefernde Co-katalysatoren aus, so daß die von ihm ausgelöste Polymerisation durch einen anderen Mechanismus erklärt werden muß.

Bezüglich der Struktur des aktiven Katalysatorkomplexes sind wir auf Vermutungen angewiesen, da dieser mit seinen Komponenten im Gleichgewicht steht und

[14] H. Güterbock: Polyisobutylen. Springer, Heidelberg 1959; H. Güterbock in Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie. 4. Aufl., Thieme, Stuttgart 1961, Bd. XIV/1, S. 627.

[15] A. W. Nash et al., J. Instn. Petroleum Technologists 16, 830 (1930).

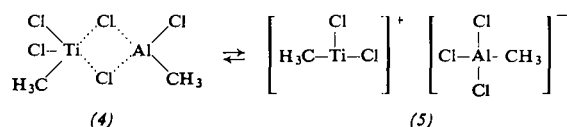
[16] A. G. Evans u. M. Polanyi, J. chem. Soc. (London) 1947, 252.

[17] P. H. Plesch, M. Polanyi u. H. A. Skinner, J. chem. Soc. (London) 1947, 257.

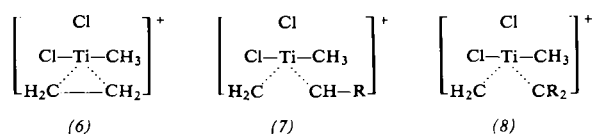
[18] C. M. Fontana in P. H. Plesch: Cationic Polymerisation and Related Complexes. W. Heffer & Sons, Cambridge 1953.

[13] C. M. Fontana u. G. A. Kidder, J. Amer. chem. Soc. 70, 3745 (1948); C. M. Fontana, G. A. Kidder u. R. G. Herold, Ind. Engng. Chem. 44, 1688 (1952).

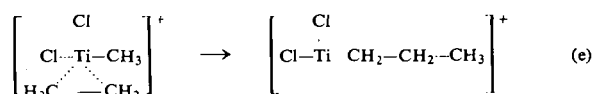
sich der Isolierung entzieht. Unsere Hypothese geht davon aus, daß der Komplex $\text{RTiCl}_3 \cdot \text{RAlCl}_2$ in gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen die inaktive Struktur (4) hat, in den stark polaren Chlorkohlenwasserstoffen (CH_2Cl_2 , CH_3Cl) dagegen zumindest teilweise als Ionenkomplex (5) vorliegt.



Die bei Zutritt von Äthylen oder einem α -Olefin zur Katalysatorlösung beobachtete starke Farbvertiefung könnte dann so gedeutet werden, daß das Titan-Kation Olefinmoleküle koordinativ bindet.



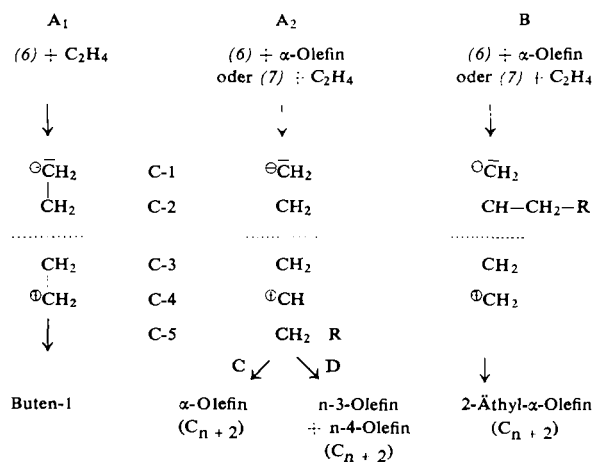
Der Primärschritt eines anionischen Kettenwachstums am Ti(IV) -Kation nach Gleichung (e)



ist wegen der Beständigkeit der $\text{Ti}-\text{C}$ -Bindung bei tiefer Temperatur nicht möglich, was aus dem Befund, daß die Methylgruppen am Katalysator erhalten bleiben, geschlossen werden muß.

Die Olefinkomplexe (6) und (7) reagieren mit Äthylen zu kurzlebigen Zwischenstufen, die sich durch intramolekulare Protonen- oder Hydridionen-Verschiebung unter Bildung der gefundenen Primärprodukte stabilisieren.

Die in Tabelle 6 und 7 zusammengestellten Ergebnisse und die daraus abgeleiteten Polymerisationsschemata können zwanglos durch drei Dimerisierungsschritte (A_1 , A_2 und B) gedeutet werden, bei denen nur die Kombinationen Äthylen + Äthylen (A_1) und Äthylen + α -Olefin (A_2 , B), nicht aber α -Olefin + α -Olefin möglich sind. Der Dimerisierungsschritt Äthylen + α -Olefin kann durch Verknüpfung der Moleküle am α - oder am β -C-Atom des Olefins eingeleitet werden (A_2 bzw. B).



Zur Stabilisierung der als 1,4-Dipole formulierten kurzlebigen Zwischenstufen sind bei A_1 und A_2 intramolekulare Protonen-Übergänge ($\text{C}-3$ oder $\text{C}-5 \rightarrow \text{C}-1$) und Hydridionen-Übergänge ($\text{C}-2 \rightarrow \text{C}-4$) anzunehmen. In Reaktion A_1 (Startreaktion) führen beide Übergänge zum α -Olefin (1-Buten) oder zu dessen π -Komplex mit dem Titan-Kation (7), der mit Äthylen nach A_2 oder B weiterreagiert. In Reaktion A_2 liefern die Hydridionen-Übergänge die äthylenhomologen α -Olefine ($\text{C}_n + 2$) oder deren π -Komplex (7). Die Protonen-Übergänge vom C-Atom 3 oder 5 zum anionischen C-Atom 1 führen zu den unverzweigten Olefinen ($\text{C}_n + 2$) mit einer Δ^3 - oder Δ^4 -Doppelbindung (siehe Tabelle 9).

Die in Reaktion B gebildete Zwischenstufe kann nicht durch Protonen-Übergänge weiterreagieren, da diese zu 3-Methyl- α -olefinen führen würden, die nicht gefunden wurden. Die verzweigten α -Olefine, die bei der Homopolymerisation und bei der β -Äthylierung der α -Olefine isoliert wurden, sind reine 2-Äthyl- α -olefine, deren Bildung durch Hydridionen-Übertragung (von C-2 nach C-4) zu erklären ist.

Die Bildung des 4-Äthylhex-1-en, das in kleiner Menge in der C_8 -Fraktion des Äthylenpolymerisats gefunden wurde (Tabelle 6), kann nach dem gleichen Mechanismus gedeutet werden, wenn man annimmt, daß 2-Äthylbut-1-en mit dem Äthylenkomplex (6) reagiert. Die 4-Äthyl- α -olefine können sich aber auch durch Reaktion von Äthylen mit dem kationischen Olefinkomplex (8) bilden.

Sekundärprodukte der Tieftemperaturpolymerisation

Die Primärprodukte der Äthylenpolymerisation sind nur unterhalb -60°C so beständig, daß sie sich in der Lösung anreichern und mit hoher Ausbeute isoliert werden können. Mit steigender Temperatur, längerer Verweilzeit und höherer Katalysatorkonzentration gehen sie mit zunehmender Geschwindigkeit in Sekundärprodukte über. Bereits bei -50°C liefert eine Polymerisation in Methylchlorid unter Standardbedingungen flüssige Polymerolefine, die nur noch zu 18 % aus den Primärolefinen C_4 , C_6 , C_8 und C_{10} bestehen. 82 % des Polymerisats sind verzweigte Olefine mit mehr als 10 C-Atomen (siehe Tabelle 2). Abb. 1 zeigt die Zusammensetzung des Polymerisates.

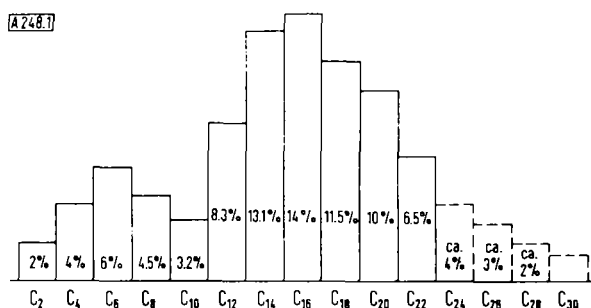


Abb. 1. Zusammensetzung eines Äthylenpolymerisates (hergestellt bei -50°C in Methylchlorid, vgl. Tabelle 2) Abszisse: Kohlenstoffzahl der gebildeten Olefine

Die anomale Verteilung der polymeren Olefine, die durch ein zweites Maximum bei C₁₄ und C₁₆ gekennzeichnet ist, findet ihre Erklärung darin, daß die primär gebildeten 2-Äthyl- α -olefine mit 6, 8 und 10 C-Atomen unter den Polymerisationsbedingungen in die dimeren, codimeren und auch trimeren Produkte umgewandelt werden. Modellversuche mit 2-Äthylbut-1-en und 2-Äthylhex-1-en hatten das gleiche Ergebnis: Aus der Mischung der beiden äthylverzweigten Olefine entstand ein Gemisch polymerer Olefine, das durch Destillation in die dimeren, codimeren und trimeren Produkte getrennt werden konnte. Diese Produkte wurden mit den Olefinen gleicher C-Zahl aus dem Äthylenpolymerisat verglichen. Die Analyse ergab eine weitgehende Übereinstimmung.

Der Anteil der 2-Äthyl- α -olefine mit 6- und 8 C-Atomen nimmt bei steigender Polymerisationstemperatur in dem Maße ab, wie der Anteil der Olefine mit mehr als 10 C-Atomen zunimmt (siehe Tabelle 2). Auch dies spricht für die Bildung dieser Olefine aus den 2-Äthyl- α -olefinen der Hexen- und Octenfraktionen. Die Struktur der Olefine \geq C₁₂ kann aus der Bildungsweise abgeleitet werden. Erwartungsgemäß enthalten sie nur innere Doppelbindungen mit einer dazu benachbarten Verzweigung ($>C=CH-$).

Bildung von Polyäthylen-Ölen

Oberhalb -50°C ist eine gezielte Polymerisation des Äthylens nicht mehr möglich. Das Katalysatorsystem verliert seine Spezifität. Es katalysiert in diesem Temperaturbereich nicht nur die Primärreaktionen (siehe Polymerisationsschema 1) und die Oligomerisation der 2-Äthyl- α -olefine, sondern gewinnt auch an Aktivität gegenüber geradkettigen Olefinen mit endständiger und innerer Doppelbindung. Der weitere Aufbau des Äthylenpolymerisates besteht bei höherer Temperatur also in der Homo- und Copolymerisation einer Vielzahl von Olefinen, einschließlich des Äthylens, und liefert Polyäthylen-Öle, deren Molekulargewicht und Struktur sich durch die Versuchsbedingungen beeinflussen lassen (siehe Tabelle 10).

Daß man aus der Wasserstoffaufnahme bei der katalytischen Hydrierung zu niedrige Olefin-Gehalte errechnet, ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die

Reaktionsfähigkeit der Doppelbindung in den Polyäthylen-Ölen teilweise so abgeschwächt ist, daß der Nachweis mit den bekannten chemischen Methoden versagt. Auch Untersuchungen an Modellschubstanzen sprechen dafür.

Der Konstitution nach sind die Polyäthylen-Öle aliphatische, stark verzweigte Olefinkohlenwasserstoffe. Die Polymerisation des Äthylens nach Zorn [19] mit Aluminiumchlorid bei 110°C unter Druck liefert Öle, die aus meist verzweigten Paraffinketten bestehen, in die noch bis zu 4 Naphthenringe eingebaut sind [20]. Hier wird die Struktur der (wahrscheinlich nach einem kationischen Mechanismus) zunächst gebildeten Äthylenpolymerisate unter dem Einfluß des starken Friedel-Crafts-Katalysators durch Sekundärreaktionen, wie Alkylierungen, Dehydrierungen, Isomerisierungen, Cyclisierungen und Crackreaktionen, durchgreifend verändert.

Der metallorganische Ti,Al-Katalysator besitzt die Fähigkeit, den Primärschritt der Äthylenpolymerisation bei einer Temperatur einzuleiten, die um 100 bis 200°C niedriger liegen kann als bei der Polymerisation mit Aluminiumchlorid. Daher gelingt es mit diesem Katalysator, die Polymerisate auf jeder gewünschten Stufe abzufangen und sie vor starken Strukturänderungen zu bewahren.

Experimenteller Teil

Ausgangsstoffe

Dimethylaluminiumchlorid und Methylaluminiumdichlorid wurden aus technischem Methylaluminiumsesquichlorid durch Behandeln mit Kochsalz oder Aluminiumchlorid dargestellt, fraktioniert destilliert und durch Chlorbestimmung analysiert [21, 22].

Methyltitantrichlorid wurde aus Titanetetrachlorid und Dimethylaluminiumchlorid dargestellt und durch Verreiben mit Kochsalz und anschließende Sublimation weitgehend vom Methylaluminiumchlorid befreit (Al-Gehalt < 1 Mol-%) [23]. Das Produkt wurde bei -78°C (Trockeneis) aufbewahrt und für die Katalysatorlösungen jeweils frisch unter Stickstoff eingewogen.

Methylenchlorid und Chloroform wurden „unstabilisiert“ direkt aus dem Herstellungsbetrieb bezogen, mit Phosphor-pentoxid geschüttelt und anschließend fraktioniert, wobei Vor- und Nachlauf (je 10–15 %) verworfen wurden. Die Destillate wurden unter Stickstoff aufbewahrt und abgefüllt. Die übrigen Lösungsmittel wurden nach üblichen Methoden getrocknet, fraktioniert und ebenfalls unter Stickstoff aufbewahrt.

Äthylen, Propylen und 1-Buten standen in reiner Form zur Verfügung (Mindestgehalt $> 99,9\%$; O₂ < 10 ppm; Wasser < 50 – 100 ppm). Äthylen wurde bei -78°C von Wasserspuren befreit, Propylen und 1-Buten wurden über Magnesiumperchlorat getrocknet. 1-Penten, 1-Hexen und 1-Octen waren 99 %, 1-Hepten 95 % und 1-Decen 98 % rein. Die

[19] H. Zorn, Angew. Chem. 60, 185 (1948).

[20] R. Kaufhold, G. Geiseler u. F. Runge, Angew. Chem. 66, 208 (1954).

[21] F. C. Hall u. A. W. Nash, J. Instn. Petroleum Technologists 23, 679 (1937).

[22] A. v. Grosse u. I. N. Mavity, J. org. Chemistry 5, 108 (1940).

[23] C. Beermann u. H. Bestian, Angew. Chem. 71, 618 (1959); DBP. 1023766 (16. Dez. 1955), Farbwerke Hoechst AG.

Tabelle 10. Eigenschaften einiger Polyäthylenöle in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur

| Reaktionsbedingungen | | Produkt | | | |
|--------------------------------------|---------------------------------|---------------------|------------------------------|---|---|
| Temperatur [$^{\circ}\text{C}$] | Lösungs- mittel | Mittl. Mol.-Gew. | Olefin- gehalt [*] [%] | Kinemat. Viscosität bei $37,8^{\circ}\text{C}$ [cSt] | Stock- punkt [$^{\circ}\text{C}$] |
| +20 | CHCl ₃ | 550 | 49 | 74,9 | -17 |
| +10 | CHCl ₃ | 480 | 57 | 42,2 | -18 |
| 0 | CH ₂ Cl ₂ | 430 | 71 | 28,6 | -22 |
| -10 | CH ₂ Cl ₂ | 380 | 77 | 20,7 | -36 |
| -20 | CH ₂ Cl ₂ | 330 | 87 | 12,5 | -49 |
| -30 | CH ₂ Cl ₂ | 310 | 87 | 11,8 | -60 |

[*] Aus Hydrierjodzahl und Molekulargewicht berechnet.

flüssigen Olefine wurden über Natrium getrocknet und unter Stickstoff aufbewahrt. Die Reinheit der Olefine wurde gaschromatographisch und IR-spektroskopisch überprüft.

Äthylenpolymerisation

In ein zylindrisches 2000-ml-Rührgefäß mit Tieftemperaturthermometer und Gaseinleitungsrohr füllt man unter reinstem Stickstoff und bei völligem Feuchtigkeitsausschluß 400 ml trockenes Lösungsmittel (meist Methylenchlorid). Das Gefäß steht in einem Benzinbad. Durch Regeln der Badtemperatur (Verdampfen von flüssigem Stickstoff) stellt man die gewünschte Innentemperatur ein, die während der Polymerisation auf $\pm 1^\circ\text{C}$ einzuhalten ist. Nun gibt man den Katalysator zu und leitet reines, trockenes Äthylen ein. Nicht verbrauchtes Äthylen wird über ein Quecksilberventil abgeführt.

Nach Ablauf der vorgesehenen Reaktionszeit wird der Katalysator durch Zusatz von 25 ml Tridecylalkohol (aus Tetrapropylen) und 20 ml Phenoxypropenoxyd (zur HCl-Bindung) inaktiviert. Das Gemisch wird fraktionierend destilliert.

Zur Reingewinnung der höheren Fraktionen ($> C_{12}$) inaktiviert man den Katalysator mit 25 ml Methanol und wäscht die Mischung zur Entfernung der Katalysatorbestandteile mit Wasser und verd. Natronlauge. Nach längerem Trocknen über Natriumsulfat wird durch Destillation fraktioniert. Bei dieser Art der Aufarbeitung gehen die tiefsiedenden Produkte ($< C_8$) zum Teil verloren, während man bei der oben beschriebenen Aufarbeitung die höheren Fraktionen (ab C_{14}) verunreinigt erhält.

Katalysator

Für Tabelle 2 bis 4: Man mischt bei Raumtemperatur 2,0 ml (18 mMol) Titan-tetrachlorid mit 3,2 ml (36 mMol) Methylaluminiumsesquichlorid, läßt 15 min reagieren und verdünnt mit 20 ml Lösungsmittel (CH_2Cl_2).

Für Tabelle 5 und 6: Man gibt nacheinander das erforderliche Volumen (1–20 ml) einer 1,8 M Methylaluminiumdichlorid-Lösung und 10 ml 1,8 M Methyltitantrichlorid-Lösung in soviel vorgekühltes Methylenchlorid, daß das Gesamtvolumen 400 ml beträgt.

Mischpolymerisation von α -Olefinen mit Äthylen

In ein 1000-ml-Rührgefäß mit Thermometer und Gaseinleitungsrohr füllt man 200 ml Methylenchlorid und ca. 220 ml des trockenen, sauerstofffreien α -Olefins, kühlt durch Verdampfen von flüssigem Stickstoff auf eine Innentemperatur von -80°C und bringt als Katalysator 10 ml 1 M Methylaluminiumdichlorid-Lösung und 10 ml 1 M Methyltitantrichlorid-Lösung ein. Sofort anschließend leitet man soviel trockenes Äthylen ein, daß das Mol-Verhältnis Äthylen: α -Olefin 1:1 bis 1,5:1 beträgt. Nach 5-stündiger Einwirkung bei -80°C wird der Katalysator wie beim Äthylen beschrieben, inaktiviert und das Gemisch aufgearbeitet.

Herstellung von Polyäthylenölen

In ein 3500-ml-Rührgefäß mit Gaseinleitungsrohr, Thermometer und Tropftrichter füllt man unter Stickstoff 1400 ml trockenes, stabilisator-freies Chloroform (oder Methylenchlorid) und sättigt unter Rühren mit reinem, trockenem Äthylen. Dann wird unter weiterem Einleiten von Äthylen die Ka-

talysatorlösung [5,5 ml (50 mMol) Titan-tetrachlorid + 9,0 ml (100 mMol) Methylaluminiumsesquichlorid auf 500 ml verdünnt] so zugetropft, daß sich ein Äthylenverbrauch von ca. 120 g/Std. ergibt. Die Temperatur wird durch Kühlung mit Isopropanol/Trockeneis bei dem gewünschten Wert gehalten. Nach 5 bis 9 Std. wird die Umsetzung durch Zugabe von 50 ml Isopropanol gestoppt, die Lösung mit Wasser neutralgewaschen, getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Zur Entfernung tiefsiedender Anteile destilliert man einen Vorlauf bis $75^\circ\text{C}/15$ Torr über eine kleine Kolonne ab. Zurück bleiben farblose bis hellgelbe Öle mit den in Tabelle 10 angegebenen Eigenschaften.

Analyse

Die als Hauptprodukte entstehenden 2-Äthyl-1-olefine reagieren quantitativ und rasch mit Chlorsulfonylisocyanat [24] (Vorschrift siehe unten), während an der Doppelbindung nicht verzweigte Olefine eine solche Reaktion nicht geben. Auf diesem Weg ließen sich die Hauptkomponenten der Fraktionen C_6 bis C_{10} quantitativ erfassen und abtrennen. Aus den Umsetzungsprodukten der C_6 - und C_8 -Fraktion wurden mit guter Ausbeute kristallisierte Derivate hergestellt [2-(Anilinosulfonamino)-2-äthyl-butan-1-carbonsäureanilid, $F_p = 141-2^\circ\text{C}$, bzw. 6-Äthyl-6-n-butyl-dihydrouracil, $F_p = 119-120^\circ\text{C}$], und durch Mischschmelzpunkt mit den Derivaten aus 2-Äthylbut-1-en bzw. 2-Äthylhex-1-en identifiziert.

Quantitative Abtrennung der 2-Äthyl-1-olefine

In einen 100-ml-Kolben wurden 25 ml Olefinmischung eingewogen und unter Feuchtigkeitsausschluß, Kühlung (-20°C) und magnetischem Rühren tropfenweise mit einem kleinen Überschuß Chlorsulfonylisocyanat [25] versetzt. Man rührte noch ca. 30 min und steigerte die Badtemperatur langsam bis $+40^\circ\text{C}$. Anschließend wurden die flüchtigen Anteile (nicht umgesetzte Olefine und überschüssiges Reagens) im Vakuum (0,1 Torr) vorsichtig in eine auf -78°C gekühlte Falle destilliert (bis 40°C Badtemperatur). Aus dem Inhalt der Kühlfalle konnte man durch vorsichtiges Behandeln mit Eiswasser die nicht umgesetzten Olefine gewinnen und weiter analysieren. Aus dem Gewicht des im Kolben verbliebenen Additionsprodukts (Destillationsrückstand) ließ sich der Gehalt der Probe an 2-Äthyl-1-olefin ermitteln ($\pm 1\%$ bei Gehalten über 30 %).

Infolge der Zersetzlichkeit der Additionsprodukte oberhalb $+40^\circ\text{C}$ eignet sich diese Arbeitsweise nur für Olefine bis C_8 . Bei Verwendung des Fluorsulfonylisocyanats sind die Additionsprodukte bis $+70^\circ\text{C}$ beständig, so daß sich hiermit Olefine bis C_{12} erfassen lassen.

Zur Klärung der Nebenreaktionen, die bei der Tieftemperaturpolymerisation auftreten, war die quantitative Analyse der Nebenprodukte von Bedeutung (Tabellen 6 und 9). Sie gelang nach Abtrennung der Hauptkomponenten bis zur C_8 -Fraktion durch Kombination von Gaschromatographie und IR-Spektroskopie. Bei den höheren Fraktionen wurde die Lage der Doppelbindung auch durch Ozonisierung ermittelt: Proben (0,5 bis 1 ml) der von den Hauptkomponenten befreiten Fraktionen (mit einheitlicher C-Zahl) wurden in Pentan bei -78°C ozonisiert, die Produkte mit Raney-Nickel [26] in Carbonylverbindungen übergeführt und diese gaschromatographisch mit Hilfe von Vergleichssubstanzen identifiziert.

Eingegangen am 16. Mai 1962 [A 248]

[24] Vgl. R. Graf, Liebig's Ann. Chem. im Druck; DBP. 1112063 (28. Febr. 1959) Farbwerke Hoechst AG.

[25] R. Graf, Chem. Ber. 89, 1071 (1956).

[26] N. C. Cook u. F. C. Whitmore, J. Amer. chem. Soc. 63, 3540 (1941).