

trocken gegenüber Calciumhydrid, über dem er aufbewahrt werden kann. Besonders aminfreien Tetramethylharnstoff liefert eine vorherige azeotrope Destillation mit Benzol/Wasser [12]. Tetramethylharnstoff zeigt dann mit Trinitrotoluol (siehe S. 1062) nur noch schwache Rosafärbung.

Abschließend ist zu sagen, daß Tetramethylharnstoff nach Lösungsvermögen und universeller Mischbarkeit dem Pyridin am nächsten steht. Er hat dem Pyridin voraus, daß er nicht von – den beim Pyridin oft störenden – Homologen begleitet ist, einen günstigeren Siedepunkt hat und durch einfache Destillation praktisch wasserfrei zu erhalten ist. Ein nicht zu übersehender Vorteil gegenüber dem Pyridin ist auch der nur schwache und angenehme Geruch und die geringe Toxizität (die intravenöse DL₅₀ wurde zu 1,1 g/kg Ratte ermittelt [56]).

[56] Bestimmt von Prof. Dr. O. Hotovy †, E. Merck AG., Darmstadt.

Es wäre erfreulich, wenn Tetramethylharnstoff in technischen Mengen wohlfeil zugänglich würde [57].

Herrn Dir. Dr. A. Wenz, Fa. E. Merck AG., Darmstadt, verdanken wir die Darstellung einiger kg Tetramethylharnstoffs, Herrn Prof. Dr. O. Hotovy †, Fa. E. Merck AG., Darmstadt, die Toxizitätsprüfung, Herrn Prof. Dr. O. Westphal, Direktor des Max-Planck-Instituts für Immunbiologie, Freiburg/Br., papierchromatographische Versuche, Herrn Dir. Dr. H. Schnell, Bayerwerk Uerdingen, die Überlassung von Diphenylcarbonat, den Herren Dr. A. Reichle, Dr. A. Prietzschk, Bayerwerk Dormagen, und Dr. H. Weigand, Rhodiaceta AG., Freiburg/Br., Löslichkeitsuntersuchungen an einigen makromolekularen Stoffen. Dem „Fonds der Chemie“ danken wir für die Unterstützung des Instituts.

Eingegangen am 8. Oktober 1963 [A 340]

[57] Hersteller: Grand River Chem. Division of John Deere and Co., Grand River, Oklahoma; vgl. [45].

Olefinreaktionen mit der Titan-Kohlenstoff-Bindung

VON DR. H. BESTIAN UND DR. K. CLAUSS

FARBWERKE HOECHST AG., VORMALS MEISTER LUCIUS & BRÜNING,
FRANKFURT/MAIN-HÖCHST

Herrn Prof. Dr. Karl Ziegler zum 65. Geburtstag gewidmet

Äthylen und α -Olefine werden durch den metallorganischen Zweikomponenten-Katalysator $CH_3TiCl_3 \cdot CH_3AlCl_2$ bei tiefer Temperatur mit hoher Geschwindigkeit in oligomere Olefine übergeführt. Voraussetzung für den glatten Ablauf der Oligomerisation ist die Anwendung von Chlorkohlenwasserstoffen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen als Lösungsmittel. Die Reaktionen finden ausschließlich an der Titan-Kohlenstoff-Bindung statt. Die Aluminiumkomponente erhöht die Aktivität der Titan-Kohlenstoff-Bindung, ist aber mit ihrer Methylgruppe an der Reaktion nicht beteiligt. Die Olefinreaktion erlaubt die analytische Erfassung der Titan-Kohlenstoff-Bindung im Gemisch mit der aluminiumorganischen Komponente. Dadurch ist es möglich geworden, die Bildungsreaktion des Katalysators aus Titanetetrachlorid und die Vorgänge an der Titan-Kohlenstoff-Bindung bei der Oligomerisation der Olefine zu verfolgen. Alle Beobachtungen deuten darauf hin, daß der Katalysator eine ionische Struktur besitzt, die durch das Lösungsmittel mitbestimmt wird. Als Vorstufe der Reaktion wird die Bildung eines Olefinkomplexes mit dem Alkyltitan-Kation wahrscheinlich gemacht. Das Reaktionsschema basiert auf metallorganischen Reaktionen, die durch Alkylanion- und Hydridübergänge im Olefin-Kation-Komplex gekennzeichnet sind, wobei der für Ziegler-Katalysatoren ungewöhnliche Reaktionsablauf durch das Überwiegen der Hydridübergänge verursacht wird.

1. Einleitung

Kürzlich haben wir in dieser Zeitschrift über die Tieftemperatur-Polymerisation des Äthylen mit dem metallorganischen Zweikomponenten-Katalysator $CH_3TiCl_3 \cdot CH_3AlCl_2$ berichtet [1]. Die wesentlichen Merkmale, in denen sich diese Katalysatoren von anderen vergleichbaren Ti/Al-Katalysatorsystemen unterscheiden, können in wenigen Punkten zusammengefaßt werden:

[1] H. Bestian, K. Clauss, H. Jensen u. E. Prinz, Angew. Chem. 74, 955 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 32 (1963).

1. Vierwertigkeit der Titankomponente

2. Homogen gelöstes System

3. Chlorkohlenwasserstoffe (CH_2Cl_2 , $CHCl_3$) als Lösungsmittel.

Die Aktivität dieses metallorganischen Systems ist so groß, daß Äthylen bereits zwischen -50 und -100 °C mit hoher Geschwindigkeit in oligomere Olefine umgewandelt wird. Neben geradkettigen α -Olefinen werden vorwiegend 2-Äthyl- α -olefine gebildet. Der Katalysator ermöglicht ferner mit hoher Selektivität die β -Äthyllierung von α -Olefinen.

Bei der weiteren Bearbeitung dieser Reaktionen wurden neue Beobachtungen gemacht, die in präparativer Hinsicht interessant sind und die Kenntnisse über Olefinreaktionen mit der Titan-Kohlenstoff-Bindung vertiefen. Sie leisten damit einen Beitrag zur Aufklärung der von *K. Ziegler* und Mitarbeitern [2] aufgefundenen Olefinpolymerisation mit metallorganischen Mischkatalysatoren.

2. Oligomerisation der α -Olefine

In unserer früheren Mitteilung über die Tieftemperatur-Polymerisation des Äthylen [1] ist bereits angegeben, daß die Katalysatorlösung aus CH_3TiCl_3 und CH_3AlCl_2 in Methylenchlorid auf Zugabe eines α -Olefins tiefrot wird. Die gleiche Farberscheinung beobachtet man beim Einleiten von Äthylen in die Katalysatorlösung. Während Äthylen aber bei -70°C schnell unter starker Wärmeentwicklung reagiert, ist unter vergleichbaren Bedingungen bei α -Olefinen eine Reaktion nicht erkennbar. Beim Einleiten von Äthylen in eine Katalysatorlösung, die das α -Olefin enthält, verläuft die Reaktion vorwiegend im Sinne einer β -Äthylierung des α -Olefins. Aus diesen Befunden geht hervor, daß α -Olefine im Vergleich zu Äthylen erheblich langsamer durch den Katalysator umgesetzt werden. Unsere Versuche haben jetzt gezeigt, daß auch α -Olefine bei -70°C in die oligomeren Olefine umgewandelt werden. Die Reaktionsbedingungen ähneln denen, die beim Äthylen angewendet werden. Es ist aber erforderlich, die Einwirkungszeit des Katalysators auf das α -Olefin um ein Vielfaches zu erhöhen.

Tabelle 1. Oligomerisation von α -Olefinen [*] in CH_2Cl_2 bei -70°C ; Katalysator: CH_3TiCl_3 ; CH_3AlCl_2 ; Reaktionszeit: 15 Stunden; 330 ml α -Olefin, 330 ml CH_2Cl_2 , 15 mM CH_3TiCl_3 , 10 mM CH_3AlCl_2 .

α -Olefin	Umsatz zu Oligomeren [%]	Zusammensetzung der Oligomeren ($\Sigma = 100$)		
		Dimer [%]	Trimer [%]	Tetramer und höher [%]
1-Buten	27	42	19	39
1-Penten	45	57	18	25
1-Hexen	49	65	19	16
1-Hepten	51	63	17	20
1-Octen	60	62	38	

[*] Die Umsetzung von Propylen verläuft anormal und ist daher nicht aufgeführt. Die primären Oligomerisationsprodukte des Propylen sind reaktionsfähiger als die der höheren α -Olefine. Sie werden deshalb unter den Reaktionsbedingungen vollständig in Sekundärpolymerisate verwandelt.

Die Versuchsergebnisse mit einigen α -Olefinen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Man ersieht daraus, daß die untersuchten α -Olefine – mit Ausnahme von 1-Buten – eine Reaktionszeit von 15 Stunden erfordern, damit sie etwa zur Hälfte in Oligomere umgewandelt werden. Unter diesen Bedingungen entsteht ein Oligomerengemisch, in dem der Anteil des Dimeren 60 bis 65% beträgt.

Um einen Einblick in den Ablauf der Oligomerisation der α -Olefine zu gewinnen, wurde am Beispiel des 1-Butens die Zusammensetzung und Konstitution des dimeren und trimeren Produktes ermittelt. Die Aufklä-

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

zung wird dadurch erleichtert, daß die C_8 - und C_{12} -Fraktionen, die man bei der Aufarbeitung einer 1-Buten-Oligomerisation erhält, verhältnismäßig einheitlich sind. Die Analyse der C_8 -Fraktion (= dimeres 1-Buten) zeigt folgendes Ergebnis:

88	% 2-Äthyl-1-hexen
5,5	% cis-2-Octen
0,3	% trans-2-Octen
ca. 2	% trans-3-Octen
ca. 3	% 3-Methyl-heptan (= 2-Äthyl-hexan)

Aus diesem Befund kann abgeleitet werden, daß die Dimerisierung zu 91% als Kopf-Schwanz-Verknüpfung erfolgt (Bildung von 2-Äthyl-1-hexen und 2-Äthyl-hexan). Aus der Menge der n-Octene mit Δ^2 - und Δ^3 -Doppelbindung muß geschlossen werden, daß die Kopf-Kopf-Verknüpfung der α -Butylen-Moleküle an der Dimerisierung zu etwa 8% beteiligt ist.

Entsprechende Ergebnisse lieferte die Aufklärung der Dimerisierungsprodukte von 1-Penten und 1-Hexen (Tabelle 2).

Tabelle 2. Zusammensetzung der Dimeren-Fraktion von 1-Penten und 1-Hexen.

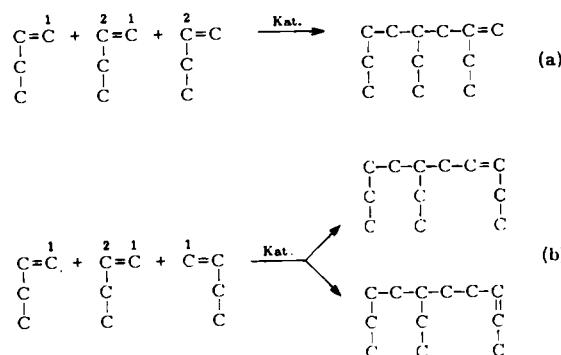
Ausgangs-olefin	Dimerisationsprodukte			
	verzweigt Anteil [%]	Zusammen- setzung	unverzweigt Anteil [%]	Zusammen- setzung
1-Penten	90	2-(n-Propyl)-1-hepten	8	3-Decen + 4-Decen
1-Hexen	90	2-(n-Butyl)-1-octen	8	4-Dodecen + 5-Dodecen

Diese Ergebnisse zeigen interessante Zusammenhänge mit den Beobachtungen von *K. Ziegler* und Mitarbeitern [3], die bei der Dimerisation von α -Olefinen mit Triäthylaluminium 4 bis 5 oder 6% Nebenprodukte mit gerader Kette erhielten. Im Hinblick auf den Bildungsmechanismus haben wir besondere Sorgfalt aufgewandt, um die Lage der Doppelbindungen in den geradkettigen Dimeren zu bestimmen. In jedem Fall bestand der unverzweigte Anteil des dimeren Produktes aus zwei doppelbindungsisomeren Olefinen. Es ist leicht zu erkennen, daß die Lage der Doppelbindung in einer Beziehung zur Art des Ausgangs-olefins steht. Die Doppelbindung wird bei der Kopf-Kopf-Verknüpfung der beiden α -Olefinmoleküle offensichtlich in zwei bestimmten Stellungen gebildet und unter der Einwirkung des Katalysators nicht mehr verschoben.

Die C_{12} -Fraktion des α -Butylen-Oligomerisates konnte durch eine Kombination analytischer Methoden weitgehend aufgeklärt werden. Bei der Hydrierung erhält man ein 70:30-Gemisch von zwei Kohlenwasserstoffen, die durch Vergleich mit synthetisch aufgebauten Kohlenwasserstoffen als 2,4-Diäthyl-octan (3-Methyl-5-äthylnonan) und 5-Äthyldecen identifiziert wurden. Das IR-Spektrum zeigt, daß die Vinylidengruppe als Doppelbindungstyp vorherrscht. Die analytischen Befunde deuten darauf hin, daß die C_{12} -Fraktion – ebenso wie die C_8 -Fraktion – ein Gemisch von wenigen Individuen ist. Wenn man von cis-trans-Isomeren absieht, scheinen nur drei Olefine mit zwei verschiedenen Koh-

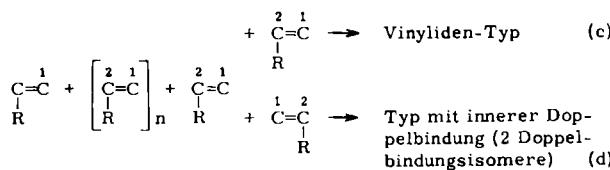
[3] *K. Ziegler* et al., Liebigs Ann. Chem. 629, 143 (1960).

lenstoffskeletten vorzuliegen. Auf Grund dieser Ergebnisse ist anzunehmen, daß die Trimerisierung nach den Reaktionstypen (a) und (b) verläuft.



Die normale Verknüpfung der α -Olefin-Moleküle nach dem Schema 1-2-1-2 (Reaktion a) ist mit 70 % vorherrschend. Daneben tritt aber zu 30 % der ungewöhnliche Reaktionstyp 1-2-1-1 (Reaktion b) in Erscheinung. Das nach Reaktion (b) gebildete Trimere entsteht also in der Weise, daß zunächst eine normale Kopf-Schwanz-Verknüpfung wie bei der Dimerisierung erfolgt, an die sich dann eine Kopf-Kopf-Verknüpfung anschließt. Es kann mit großer Sicherheit angenommen werden, daß die Kopf-Kopf-Verknüpfung in jedem Fall den Abbruch der wachsenden Kette mit der Bildung einer inneren Doppelbindung bedeutet. Über die normale Verknüpfung erfolgt das Kettenwachstum und im Falle des Kettenabbruchs die Bildung der Oligomerolefine des Vinylidentyps.

Es erscheint uns wahrscheinlich, daß auch die höheren Oligomeren nach dem Prinzip der Reaktionen (a) und (b) aufgebaut werden. Die Aufbaureaktion erfolgt in jedem Falle nach dem 1-2-Schema. Erst beim Anbau des letzten α -Olefin-Moleküls tritt jeweils die Differenzierung in der Struktur ein.



Durch IR-Analyse konnte nachgewiesen werden, daß auch in den höheren Fraktionen der Vinylidene-Typ vorherrschend ist. Eine genaue Strukturanalyse in der Tetramer- und Pentamer-Reihe war noch nicht möglich.

3. Isomerisierung der α -Olefine

Es wurde bereits [1] die Frage diskutiert, ob der Katalysator $\text{CH}_3\text{TiCl}_3\text{CH}_3\text{AlCl}_2$ unter den Bedingungen der Tieftemperatur-Polymerisation die olefinische Doppelbindung verschieben kann. Die experimentellen Befunde bei der Äthylierung der α -Olefine ließen eindeutig erkennen, daß unter den angewendeten Bedingungen – d. h. in Gegenwart von Äthylen – eine Isomerisierung der Δ^1 -Doppelbindung nicht eintritt.

Zu unserer Überraschung beobachteten wir nun bei der Oligomerisation der α -Olefine, daß der nicht umgesetzte

Olefinateil erhebliche Mengen an Olefinen mit Δ^2 -Doppelbindung enthält. Neben der Oligomerisation verläuft offensichtlich als Nebenreaktion die Verschiebung der Doppelbindung im eingesetzten α -Olefin (Tabelle 3).

Tabelle 3. Isomerisierung von α -Olefinen in CH_2Cl_2 bei -70°C (Katalysator und Reaktionsbedingungen siehe Legende zu Tabelle 1).

Ausgangs-olefin	Umsatz [%] zu		Zusammensetzung des Isomerates ($\Sigma = 100 \%$)	
	Oligomeren [%]	Isomeren [%]	cis-2-Olefin	trans-2-Olefin
1-Buten	27	8	96	4
1-Penten	45	16	88	12
1-Hexen	49	14	90	10
1-Hepten	51	17	87	13
1-Octen	60	16	86	14

[*] Bezug auf eingesetztes α -Olefin.

Aus Tabelle 3 ist ersichtlich, daß Oligomerisation und Doppelbindungsverschiebung als gekoppelte Reaktionen auftreten. Die Erscheinungen lassen sich mit einem später zu erörternden Reaktionsmechanismus widerspruchlos deuten. In diesem Zusammenhang seien noch die experimentellen Daten mitgeteilt, die über die Geschwindigkeit der beiden Reaktionen (Tabelle 4) und über die Abhängigkeit der Umsetzung vom Lösungsmittel (Tabelle 5) Auskunft geben.

Tabelle 4. Geschwindigkeit der Isomerisierung und Oligomerisation von 1-Penten in CH_2Cl_2 bei -70°C (110 ml 1-Penten, 110 ml CH_2Cl_2 , Katalysatormischung aus je 10 mMol TiCl_4 und $(\text{CH}_3)_2\text{AlCl}_2$, hergestellt bei 20°C).

	Reaktionszeit					
	5 min	15 min	1 Std.	2 Std.	6 Std.	16 Std.
Isomerisierung Umsatz [% 1-Penten]	0,5	1	3	5	10	18,5
Oligomerisation Umsatz [% 1-Penten]	3	3-4	10	20	50	70
1-Penten, unverändert [%]	96	94	85	75	40	11

Tabelle 5. Abhängigkeit der Isomerisierung und Oligomerisation des 1-Pentens vom Lösungsmittel [*] (Katalysator und Reaktionsbedingungen siehe Legende zu Tabelle 4).

	Lösungsmittel		
	Methylen-chlorid	Chloroform	Toluol
Reaktionszeit [Std.]	20	20	20
Isomerisierung [%]	18	14	4
Oligomerisation [%]	70	45	10
1-Penten, unverändert [%]	8	38	85

[*] In Heptan konnte keine Umsetzung festgestellt werden.

Das Ergebnis unserer Versuche kann kurz in wenigen Punkten zusammengefaßt werden:

- Bei einem Umsatz des α -Olefins von ungefähr 50 % zu oligomeren Produkten verändern sich gleichzeitig etwa 15 % der α -Olefinmoleküle durch Isomerisierung.
- Die Doppelbindung wird selektiv aus der Δ^1 - in die Δ^2 -Lage verschoben. Eine weitere Verschiebung zur Mitte des Moleküls ist offensichtlich nicht möglich.
- Die Δ^2 -Doppelbindung bildet sich fast ausschließlich (ungefähr zu 90 %) in der energiereicheren cis-Form. Die trans-Konfiguration tritt stark zurück.

4. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt stark vom Lösungsmittel ab. Sie wird in der Reihenfolge Methylenchlorid > Toluol > Heptan geringer.

Die Beobachtung, daß in Anwesenheit von Äthylen weder die Oligomerisation noch die Isomerisierung der α -Olefine in nennenswertem Umfang stattfindet, ist leicht zu verstehen, wenn man berücksichtigt, daß die Reaktion zwischen α -Olefin und Äthylen um Größenordnungen schneller verläuft.

4. Reaktivität der Titan-Kohlenstoff-Bindung

In der Mitteilung über die Tieftemperatur-Polymerisation des Äthylens [1] haben wir ausgeführt, daß das als wirksam erkannte metallorganische Zweikomponentensystem $\text{CH}_3\text{TiCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{AlCl}_2$ während der Polymerisation bei -50 bis -100°C nicht verändert wird. Diese Feststellung gilt für die Wertigkeit des Titans; sie bezog sich aber auch auf die Methylgruppen der Katalysatorkomponenten. Die Annahme, daß die Methylgruppen an der Polymerisation nicht teilnehmen, schien durch experimentelle Ergebnisse gestützt zu werden. Sie wurde aber auch aus den Reaktionsbedingungen und der Zusammensetzung der Polymerolefine hergeleitet, die keinen Zusammenhang mit der anionischen Polymerisation nach *K. Ziegler* erkennen ließen.

Wir haben die für den Mechanismus entscheidende Frage, ob die Methylgruppen des Mischkatalysators bei den Olefinreaktionen verändert werden oder nicht, mit verfeinerten Methoden überprüft. Die neuen Ergebnisse zeigen eindeutig, daß der Mischkatalysator aus CH_3TiCl_3 und CH_3AlCl_2 nach der Umsetzung mit Äthylen oder einem α -Olefin bei -70°C in Methylenchlorid nur noch genau die Hälfte der Methylgruppen enthält. Damit war der erste experimentelle Hinweis geliefert, daß auch bei diesem System die Olefinreaktion an einer Metall-Kohlenstoff-Bindung stattfindet.

a) Reaktionszentrum

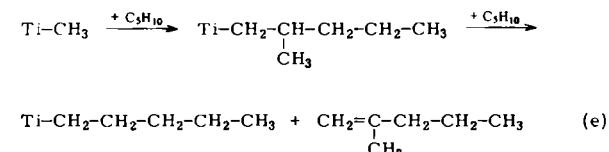
Die Sonderstellung, die das System $\text{CH}_3\text{TiCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{AlCl}_2$ unter den metallorganischen Mischkatalysatoren einnimmt, ermöglichte es, die fundamentale Frage nach dem aktiven Zentrum in solchen Zweikomponentensystemen zu beantworten. Die experimentelle Beweisführung gelingt in diesem Fall, weil sich die Reaktion mit Äthylen oder einem α -Olefin in einem Temperaturbereich durchführen läßt, in dem der Ligandenaustausch zwischen den Metallatomen nicht stattfindet. Das Prinzip der Methode besteht darin, daß man auf die zu prüfende Katalysatormischung in Methylenchlorid bei -70°C Äthylen oder ein α -Olefin einwirken läßt. Dabei verschwindet die Alkylgruppe am aktiven Metallzentrum durch Reaktion mit dem Olefin. Die Alkylgruppe am inaktiven Zentrum bleibt erhalten und wird nach Einwirkung von Alkohol auf die Mischung als gesättigter Kohlenwasserstoff bestimmt.

Zur Entscheidung der Frage, ob in der Mischung aus CH_3TiCl_3 und CH_3AlCl_2 die Ti-C-Bindung oder die Al-C-Bindung reagiert, wurden die Komponenten in verschiedenen Molverhältnissen bei -80°C in Methylenchlorid gemischt und die Mischungen nach der genannten Methode untersucht. Das Molverhältnis Ti:Al wurde zwischen 5 und 0,2 variiert. Bei allen Mischungsverhältnissen wurde jeweils genau die Methanmenge erhalten, die aus dem CH_3AlCl_2 -Anteil zu erwarten ist. Damit ist gezeigt, daß die Methylgruppen am Aluminium bei der Olefinreaktion nicht verändert werden. Die Umsetzung mit dem Olefin erfolgt ausschließlich an der Titan-Kohlenstoff-Bindung.

Noch einfacher läßt sich der Nachweis des Reaktionszentrums führen, wenn man CH_3TiCl_3 mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ kombiniert, also die Metallatome durch verschiedene Alkylreste markiert. Nach der Einwirkung von 1-Penten auf die gleichmolare Mischung in Methylenchlorid bei -70°C und anschließende Zersetzung mit Methanol erhält man quantitativ die aus dem $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ -Anteil errechnete Menge Äthan, während Methan nur in Spuren auftritt.

b) Verbleib der Methylgruppe

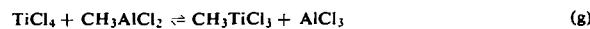
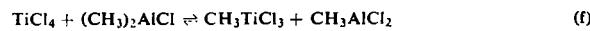
Nachdem bekannt war, daß das aktive Zentrum des Katalysatorsystems die Titan-Kohlenstoff-Bindung ist, mußte es auch möglich sein, über den Verbleib der am Titan stehenden Methylgruppe Auskunft zu erhalten. Dies gelang durch stöchiometrische Umsetzung des Mischkatalysators mit 1-Penten in Methylenchlorid bei -70°C und anschließende Zersetzung der Reaktionsmischung mit einem Alkohol. Als Produkte wurden 2-Methylpentan und n-Pentan identifiziert. Die Bildung dieser beiden Kohlenwasserstoffe kann bereits als Beweis für den in Gleichung (e) beschriebenen Reaktionsablauf angesehen werden.



Bei Anwendung von überstöchiometrischen Mengen 1-Penten (z. B. Ti:C₅H₁₀ = 0,2) ist kein 2-Methylpentan mehr unter den Reaktionsprodukten. Die Menge an Pentan durchläuft ein Maximum. Auch 2-Methyl-1-penten ist unter den Reaktionsprodukten nicht nachweisbar. 2-Methyl- α -olefine sind in der Katalysatorlösung sehr viel unbeständiger als entsprechende Olefine, die in 2-Stellung eine Äthylgruppe oder einen noch größeren Alkylrest tragen. Sie werden schnell in höhere Oligomere umgewandelt. Auf diesem Wege verschwinden die Methylgruppen der Titankomponente in den höhermolekularen Polymerisationsprodukten und entziehen sich dem Nachweis. Damit ist auch die Ursache gefunden, weshalb wir bei unseren früheren Umsetzungen, bei denen die Olefine im großen Überschuß verwendet wurden, die Methylgruppen des Katalysators in den niederen Oligomeren nicht finden konnten.

c) Olefinreaktion mit der Ti-C-Bindung als analytische Methode

Die Beobachtung, daß in den Katalysatormischungen bei tiefer Temperatur nur die Ti-C-Bindung mit Olefinen reagiert, kann als analytische Methode zur Bestimmung der metallorganischen Titankomponente in der Katalysatormischung verwendet werden (siehe experimenteller Teil). Damit ist es z. B. möglich geworden, die Gleichgewichtsreaktionen der Katalysatorkomponenten näher zu untersuchen. Die Reaktion (f) kann als Katalysator-Bildungsreaktion betrachtet werden, wenn man von den links stehenden Komponenten ausgeht.



Zunächst interessierte uns die Geschwindigkeit, mit der der Ligandenaustausch zwischen den beiden Metallatomen erfolgt, d. h. die Geschwindigkeit, mit der sich das Gleichgewicht zwischen den Komponenten einstellt. Untersuchungen hierüber führten wir vornehmlich an der Reaktion (f) durch, da hier, ausgehend von TiCl_4 und $(\text{CH}_3)_2\text{AlCl}$, das aktive Katalysatorsystem entsteht. Es wurde bereits früher [1] festgestellt, daß in Reaktion (f) der Ligandenaustausch bei tiefer Temperatur verzögert, oder sogar unterbunden ist. Wir haben diesen Befund jetzt in quantitativer Hinsicht überprüfen können. Läßt man TiCl_4 und $(\text{CH}_3)_2\text{AlCl}$ in Methylenchlorid (Konzentration je 0,1 Mol/l) 2 Stunden bei -70°C reagieren, so werden etwa 5% CH_3TiCl_3 (bezogen auf TiCl_4) gebildet. Der Ligandenaustausch ist also auch bei -70°C noch nicht vollständig unterbunden. Dieser Befund muß bei der analytischen Bestimmung der Ti-C-Bindung durch Wahl geeigneter Bedingungen (niedrigere Konzentration, kürzere Reaktionszeit des Olefins) berücksichtigt werden. Mit steigender Temperatur nimmt der Ligandenaustausch schnell zu. Bei -45°C hat sich das Gleichgewicht der Reaktion bereits zu 43% und bei -30°C sogar zu ungefähr 90% eingestellt. Bei Raumtemperatur und vor allem bei Anwendung der Komponenten in höherer Konzentration vollzieht sich der Ligandenaustausch mit hoher Geschwindigkeit. In einer 1 M-Lösung von TiCl_4 und $(\text{CH}_3)_2\text{AlCl}$ in Methylenchlorid ist der Gleichgewichtszustand bei 20°C bereits in 1 bis 2 Minuten erreicht.

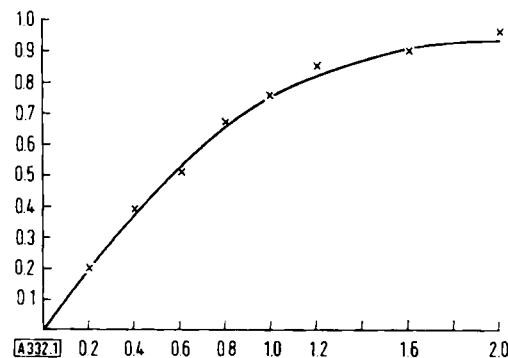


Abb. 1. $\text{TiCl}_4 + (\text{CH}_3)_2\text{AlCl} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{TiCl}_3 + \text{CH}_3\text{AlCl}_2$
Abhängigkeit der CH_3TiCl_3 -Konzentration im Gleichgewichtszustand vom Molverhältnis Al:Ti bei 20°C in CH_2Cl_2 ; $[\text{Ti}] = 1 \text{ Mol/l}$.
Ordinate: CH_3TiCl_3 -Konzentration [Mol/l].
Abszisse: Molverhältnis Al:Ti.

Zur Bestimmung der Gleichgewichtslage der Reaktionen (f) und (g) wartet man zunächst – zweckmäßig in hoher Konzentration – bei der gewünschten Temperatur die Einstellung des Gleichgewichts ab und bestimmt anschließend nach Abschrecken auf -70°C die Ti-C-Bindungen durch Umsetzung mit einem Olefin.

In Abbildung 1 ist für Reaktion (f) die beim Gleichgewicht gefundene CH_3TiCl_3 -Konzentration in Abhängigkeit vom Molverhältnis der Ausgangskomponenten TiCl_4 und $(\text{CH}_3)_2\text{AlCl}$ aufgetragen worden.

Gleiche Ergebnisse wie in Abbildung 1 erhält man, wenn sich das Gleichgewicht ausgehend von CH_3TiCl_3 und CH_3AlCl_2 einstellt. Die in Abbildung 1 aufgezeigte Beziehung kann zur Berechnung der Gleichgewichtskonstante der Reaktion (f) verwendet werden.

Der Wert für das extreme Molverhältnis Al:Ti = 0,2 scheidet für die Berechnung aus, da er nicht mit ausreichender Genauigkeit zu bestimmen ist. Wenn man der Kurve die Ordinatenwerte entnimmt, die zugehörigen Werte für die Gleichgewichtskonstante errechnet und die Resultate mittelt, erhält man ziemlich genau den Wert 10 für die Gleichgewichtskonstante der Reaktion (f). Der Wert gilt für 20°C in Methylenchlorid. Groenewege [4] hat versucht, aus IR-spektroskopischen Daten das Gleichgewicht der Reaktion (f) zu ermitteln. Die Messungen wurden in Heptan und Tetrachlorkohlenstoff ausgeführt und erforderten wegen der Anwesenheit von CH_3AlCl_2 Küvettenfenster aus KBr. Der für die Gleichgewichtskonstante angegebene Wert 1 ist sicher zu niedrig. Nach den Angaben des Autors handelt es sich bei diesem Wert um eine rohe Abschätzung.

Zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstante der Reaktion (g) wurde die Lösung von TiCl_4 (1 Mol/l) und CH_3AlCl_2 (1 Mol/l) in Methylenchlorid verwendet. Für die Gleichgewichtskonzentration von CH_3TiCl_3 wurde der Wert 0,085 Mol/l ermittelt. Daraus berechnet man für

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{TiCl}_3] \cdot [\text{AlCl}_3]}{[\text{TiCl}_4] \cdot [\text{CH}_3\text{AlCl}_2]}$$

den Wert $0,86 \times 10^{-2}$ (in CH_2Cl_2 bei 20°C). Die durch Reaktion (g) gebildete Menge CH_3TiCl_3 (8,5 Mol-% des Titans) ist so groß, daß sie in der Reaktion (f) bei kleinen Molverhältnissen ($\text{Al:Ti} < 0,6$) zur Berechnung der Gleichgewichtslage berücksichtigt werden muß. Der Korrekturfaktor [5] für die Gleichgewichtskonstante der Reaktion (f) beträgt 0,89 bei Al:Ti = 0,6 und 0,74 bei Al:Ti = 0,4. Entsprechend ergibt sich für die Gleichgewichtskonstante der Reaktion (g), die durch die Reaktion (f) beeinflußt wird, der Korrekturfaktor 1,12 bei Al:Ti = 1.

Überraschende Befunde erhielten wir, als wir die Gleichgewichtslage und die Geschwindigkeit der Reaktion (f) in anderen Lösungsmitteln untersuchten: Die Gleichgewichtslage der Reaktion (f) ist vom Lösungsmittel abhängig (Tabelle 6). Das Gleichgewicht ist in Methylen-

Tabelle 6. $\text{TiCl}_4 + (\text{CH}_3)_2\text{AlCl} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{TiCl}_3 + \text{CH}_3\text{AlCl}_2$
Abhängigkeit des Gleichgewichts vom Lösungsmittel
(20°C , Molverhältnis Ti:Al = 1, $[\text{Ti}] = 1 \text{ Mol/l}$).

Lösungsmittel	Gleichgewichtskonzentration an CH_3TiCl_3 [Mol]	Gleichgewichtskonstante K
Methylenchlorid	0,76	10
Toluol	0,74	8
n-Heptan [*]	0,66	3,7

[*] Die Ti-C-Bindung wurde nach Abschrecken der Probe auf -70°C in Methylenchlorid oder Toluol bestimmt, da in Heptan die Olefinreaktion mit der Ti-C-Bindung nicht stattfindet.

[4] M. P. Groenewege, Z. physik. Chem. (N.F.) 18, 158 (1958), dort Fußnote 17.

[5] D. Langbein, unveröffentlicht.

chlorid und Toluol am weitesten nach der Seite der aktiven Katalysatorkomponenten verschoben. In Heptan ist die Gleichgewichtskonzentration von CH_3TiCl_3 deutlich kleiner.

Auch die Geschwindigkeit, mit der sich das Gleichgewicht einstellt, hängt stark vom Lösungsmittel ab (Abb. 2).

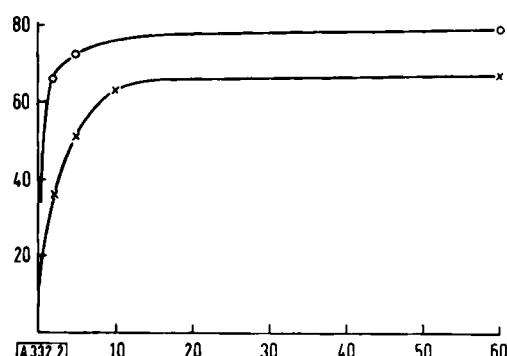


Abb. 2. $\text{TiCl}_4 + (\text{CH}_3)_2\text{AlCl} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{TiCl}_3 + \text{CH}_3\text{AlCl}_2$
Geschwindigkeit der CH_3TiCl_3 -Bildung in Heptan (x) und Methylenchlorid (o) bei 20°C (Molverhältnis $\text{Ti:Al} = 1$, $[\text{Ti}] = 0,1 \text{ Mol/l}$ in Heptan, $0,05 \text{ Mol/l}$ in CH_2Cl_2).

Ordinate: Mol-% CH_3TiCl_3 (Gesamt-Ti = 100).
Abszisse: Reaktionszeit [min].

In Heptan liegt die Halbwertszeit der Reaktion bei 20°C in $0,1 \text{ M}$ Lösung etwa bei 2 Minuten, in Methylenchlorid trotz der doppelten Verdünnung unter einer Minute. Der Ligandenaustausch erfolgt im polaren Lösungsmittel erheblich schneller als im unpolaren. Dieser Befund kann als Hinweis dafür gewertet werden, daß der Ligandenaustausch ein ionischer Vorgang ist.

5. Die Titan-Kohlenstoff-Bindung und ihre Aktivierung

Nachdem die hohe Aktivität der Titan-Kohlenstoff-Bindung im Zweikomponentensystem feststand, war zu prüfen, ob die Titankomponente allein, d. h. ohne Aktivierung durch eine zweite Komponente, fähig ist, mit Olefinen zu reagieren. Mit C. Beermann haben wir darüber berichtet, daß Methyltitantrichlorid [6,7] unter den Bedingungen der Ziegler-Polymerisation in aliphatischen Kohlenwasserstoffen erst dann die Polymerisation des Äthylens auslöst, wenn durch teilweisen Zerfall Titantrichlorid in ausreichender Menge gebildet worden ist [6]. Es entsteht hochmolekulares, weitgehend unverzweigtes Polyäthylen. Als Katalysator dieser Polymerisation ist das aluminiumfreie Zweikomponentensystem $\text{TiCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{TiCl}_3$ zu betrachten.

Wir haben die Versuche, Äthylen mit Methyltitantrichlorid umzusetzen, bei tiefer Temperatur wiederholt, um die Bildung von Titantrichlorid, d. h. das Auftreten eines neuen katalytischen Systems, zu vermeiden. Analog zum Ti^{IV},Al -System beobachten wir, daß das Lösungsmittel einen entscheidenden Einfluß auf das Zustandekommen und auf den Ablauf der Olefinreaktion ausübt.

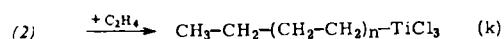
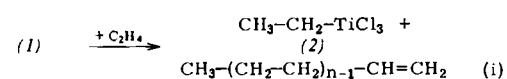
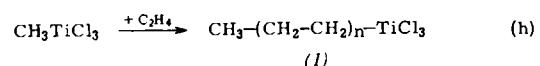
[6] C. Beermann u. H. Bestian, Angew. Chem. 71, 618 (1959).
[7] DBP. 1023766 (16. Dez. 1955), Farbwerke Hoechst AG.

Die Versuche wurden unter Normaldruck durch Einleiten von Äthylen in eine $0,25 \text{ M}$ Lösung von CH_3TiCl_3 bei -70°C durchgeführt. In Heptan ist nach vierstündiger Reaktionszeit keine Umsetzung festzustellen, in Toluol sind bei Einsatz von 6 Mol Äthylen auf 1 Mol CH_3TiCl_3 nach 4 Stunden 97 % des Äthylens umgesetzt worden, und in Methylenchlorid ist ein 90-proz. Umsatz des Äthylens schon nach 45 Minuten erreicht. Die Reaktion verläuft – besonders in Toluol – als Wachstumsreaktion unter Bildung einer unverzweigten Kette, die überwiegend am Titan gebunden bleibt. Die gebildeten Alkyltitantitanologen scheiden sich infolge ihrer gegenüber Methyltitantrichlorid geringeren Löslichkeit aus der Toluollösung ab und können als Gemisch isoliert werden.

Die Analyse eines solchen bei -70°C in Toluol mit 6 Mol Äthylen hergestellten Alkyltitantrichlorid-Gemisches hatte folgendes Ergebnis:

1. Der Alkylrest ist unverzweigt und enthält im Mittel 15 C-Atome.
2. Ungeradzahlige Alkylreste herrschen vor; die Verteilungskurve hat bei der Kettenlänge $\text{C}_{15}, \text{C}_{17}$ ein ausgeprägtes Maximum.
3. Etwa 20 % der Alkylgruppen sind geradzahlig. Die Verteilungskurve ist hier flacher und hat ein Maximum bei C_{16} .

Der Befund, daß Alkylgruppen mit gerader Kohlenstoffzahl in nicht unbeträchtlicher Menge auftreten, zeigt, daß neben der Wachstumsreaktion eine Kettenübertragung abläuft (siehe Reaktionen h, i, und k).



Wenn man die Reaktionsmischung nach Zersetzen mit Alkohol analysiert, findet man die ungeradzahligen α -Olefine mit einem Maximum der Kettenlängenverteilung bei C_7 .

In Methylenchlorid beobachtet man neben dem schnelleren Reaktionsablauf eine Entartung des Kettenwachstums. Offenbar durch Einbau der nach Reaktion (i) gebildeten α -Olefine entstehen verzweigte Alkylreste und verzweigte Olefine neben den unverzweigten.

Die Frage, in welchem Umfange die Ti-C-Bindung für die Reaktion mit Olefinen durch die Al-Komponente aktiviert wird, konnte durch folgendes Experiment annähernd quantitativ beantwortet werden: Man bestimmt in Methylenchlorid bei -70°C die Halbwertszeit der α -Penten-Reaktion mit der Ti-CH₃-Bindung, d. h. man ermittelt, nach welcher Zeit die Hälfte der am Titan haftenden Methylgruppen verschwunden ist. In $0,1 \text{ M}$ Lösung erhält man für CH_3TiCl_3 eine Halbwertszeit von ungefähr 300 Minuten und für den Katalysator

$\text{CH}_3\text{TiCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{AlCl}_2$ eine Halbwertszeit von etwa 1 Minute. Die Aktivität der Ti-C-Bindung im Methyltitantrichlorid wird also unter den genannten Bedingungen durch die Al-Komponente um den Faktor 300 gesteigert.

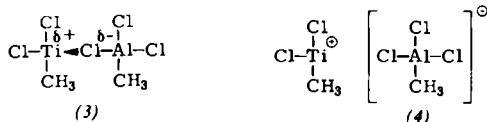
6. Reaktionsmechanismus

a) Aktive Struktur des Katalysators

Für die Erörterung der aktiven Struktur des Ti^{IV} , Al-Systems sollten die folgenden, vorwiegend bei tiefer Temperatur gemachten Beobachtungen Hinweise geben:

1. Das Reaktionszentrum ist das Titan-Atom. Das Olefin reagiert mit der Ti-C-Bindung.
2. Die Al-Komponente steigert die Aktivität der Ti-Komponente. Sie ist selbst an der Olefinreaktion nicht beteiligt.
3. Das Lösungsmittel hat einen starken Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Die Aktivität des Katalysators nimmt in der Reihe Chlorkohlenwasserstoffe $>$ aromatische Kohlenwasserstoffe $>$ Paraffin-Kohlenwasserstoffe ab.
4. Bei Zutritt des Olefins vertieft sich die Farbe der aktiven Katalysatorlösung.

Mit diesen Feststellungen ist am besten eine ionische Struktur, (3) oder (4), des Katalysators vereinbar.



Die Aluminiumkomponente beansprucht die Elektronen eines Chlor-Atoms des Methyltitantrichlorids und bewirkt dadurch eine Positivierung des Titan-Atoms [Struktur (3)].

Die enorme Aktivitätssteigerung des Systems durch Toluol und besonders durch Chlorkohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid oder Chloroform, deren Anwendung als Lösungsmittel die Olefinreaktion bei tiefer Temperatur überhaupt erst ermöglicht, findet eine einfache Erklärung durch die Annahme, daß diese Lösungsmittel das Titan-Kation solvatisieren. Die Beobachtung, daß die Katalysatormischung in Methylenchlorid oder Toluol beim Abkühlen auf -70°C eine deutliche Farbvertiefung zeigt, die bei der Erwärmung wieder zurückgeht – das Farbspiel kann beliebig oft wiederholt werden – könnte als Hinweis für die Bildung solvatisierter Ti^{IV} -Kationen gelten. Man sollte daher auch die Ionenstruktur (4) als aktive Form in Betracht ziehen. Wahrscheinlich hat das System in dieser Grenzform die höchste Aktivität.

Uelzmann [8] hat darauf hingewiesen, daß in der Reihe $(\text{TiCl})^+$, $(\text{TiCl}_2)^+$, $(\text{TiCl}_3)^+$ eine zunehmende Elektronenaffinität bestehen sollte, da mit steigender Wertigkeit des Titans die Zahl der für ein Oktett benötigten Elektronen geringer wird. Wenn man diese Überlegung auf das Kation $(\text{CH}_3\text{TiCl}_2)^+$ überträgt, könnten die beobachteten Farberscheinungen durch die Bildung von Kationkomplexen mit dem Lösungsmittel erklärt werden.

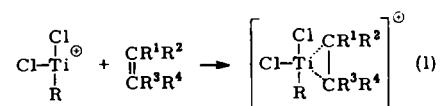
[8] *H. Uelzmann*, *J. Polymer Sci.* 32, 457 (1958).

b) Aktivierung des Olefins

Eine wesentliche Bedeutung für Einleitung und Ablauf der Reaktion muß der Farbvertiefung zugemessen werden, die bei Zutritt des Olefins zur Katalysatorlösung sichtbar wird. In diesem Zusammenhang ist besonders die folgende Beobachtung zu nennen:

Die durch ein α -Olefin hervorgerufene intensive Farbvertiefung (gelb \rightarrow tiefrot) wird nur in solchen Lösungsmitteln beobachtet, in denen die Olefinreaktion stattfindet. Sie erfolgt sehr schnell in Methylenchlorid, etwas langsamer in Toluol und ist in Heptan kaum wahrnehmbar. Die Farbvertiefung scheint der Olefinreaktion vorgeschaltet zu sein.

Diese und weitere Beobachtungen über die Farbreaktion erklären wir so, daß das Olefinmoleköl vor der Reaktion mit der Titan-Kohlenstoff-Bindung über seine π -Elektronen an das kationische Titan-Atom des Katalysators gekoppelt wird. Die Frage, ob das Olefin an ein freies Titan-Kation oder an ein stark positiviertes Titan-Atom gebunden wird, ist vorläufig nicht zu entscheiden und ist auch nicht von grundsätzlicher Bedeutung. Die Überlegungen hinsichtlich des Lösungsmittelleffektes veranlassen uns, die Schreibweise (1) mit freien Kationen vorzuziehen.



Alle bisherigen Beobachtungen deuten darauf hin, daß die Koppelung des Olefins an das Titan-Kation – erkennbar an der Farbvertiefung – die Reaktion mit der Ti-C-Bindung überhaupt erst ermöglicht. Dieser Vorgang (Reaktion 1) kann als Aktivierungsschritt betrachtet werden und erleichtert das Verständnis für den schnellen und ungewöhnlichen Ablauf der Olefinreaktion mit den einfachen metallorganischen Systemen des vierwertigen Titans.

Die Koppelung des π -Elektronensystems eines Olefins an das Titan-Atom der Ti,Al -Mischkatalysatoren zur Initiierung der metallorganischen Polyreaktion ist bereits Bestandteil mehrerer Hypothesen über den Mechanismus der Ziegler-Polymerisation. *Patat* und *Sinn* [9] bevorzugen die nicht-ionische, durch eine C-Brücke gekennzeichnete Komplexstruktur des Katalysators. Diese Vorstellung ist zur Erklärung der Vorgänge am Ti^{IV},Al -System wenig geeignet. Die Ionenhypothese von *Uelzmann* [8] berücksichtigt nicht, daß eine Alkylgruppe am Titan für die Aktivierung und für die Reaktion erforderlich ist. Am nächsten steht unseren Vorstellungen die Hypothese von *Breslow* und *Newburg* [10], die am Beispiel des Bis-cyclopentadienyl-titan-dichlorids als Komponente im Ti,Al -System das Kettenwachstum an der Ti-C-Bindung und als Vorstufe einen π -Komplex des positivierten Titans mit dem Olefin fordern. Aber auch in diesem Fall besteht keine Analogie zu dem einfachen Ti^{IV},Al -Katalysator. Das Zweikomponentensystem $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{CH}_3)\text{Cl} \cdot \text{CH}_3\text{AlCl}_2$ zeigt bereits bei seiner Bildung aus den Komponenten die Farbvertiefung gelb \rightarrow rot. Gegenüber dem Katalysator $\text{CH}_3\text{TiCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{AlCl}_2$ erfolgt die Farbänderung auch in gesättigten Kohlenwasserstoffen und wird bei Zutritt eines Olefins nicht mehr verstärkt. In dem Cyclopentadienyltitan-

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

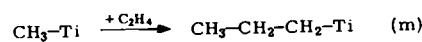
[10] *D. S. Breslow* u. *N. R. Newburg*, *J. Amer. chem. Soc.* 81, 81 (1959).

Katalysator liegt bereits ein komplexes Kation vor, das nur eine geringe Neigung haben sollte, noch zusätzlich π -Elektronen von Olefinen aufzunehmen. Diese Überlegung würde erklären, warum die Cyclopentadienyltitan^{IV}-Katalysatoren in Methylchlorid bei tiefer Temperatur die Oligomerisation der Olefine nicht auslösen.

c) Mechanismus der Polyreaktion

In Anbetracht der ungewöhnlichen Bedingungen und des ungewöhnlichen Reaktionsverlaufs, die keinen Zusammenhang mit den Vorgängen an Ziegler-Katalysatoren erkennen ließen, haben wir für die Oligomerisation des Äthylen einen Mechanismus gefordert, der die Mitwirkung der Ti-C-Bindung ausschloß [1]. Die Hypothese, daß aktivierte Olefinmoleküle in π -Komplexbindung am Titan-Kation zu kurzlebigen Zwischenstufen zusammenentreten und sich unter Hydrid- oder Protonenwanderung zu den oligomeren Olefinen stabilisieren, ist

1. Der erste Schritt (m) der metallorganischen Reaktion ist nur wenig gehemmt.



Diese Beobachtung ist bemerkenswert, wenn man sie mit den Ergebnissen vergleicht, die bei der Umsetzung vom Trimethylaluminium mit Äthylen erhalten wurden [11].

2. Olefine, die durch Verdrängung der am Titan haftenden Alkylgruppen entstehen, sind unter den Reaktionsprodukten nicht nachweisbar. Insbesondere konnte kein Propylen gefunden werden. Aus Vergleichsversuchen läßt sich schließen, daß α -Olefine unter den Versuchsbedingungen der Tabelle 7 sehr schnell mit der Ti-C-Bindung ($\text{CH}_3\text{-Ti}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{-Ti}$ usw.) zu 2-Alkyl- α -olefinen reagieren, die unter dem Einfluß des Katalysators in höhere Oligomere oder Polymerisationsprodukte umgewandelt werden.

Tabelle 7. Produkte der Umsetzung von Äthylen mit dem Katalysator $\text{CH}_3\text{TiCl}_3\cdot\text{CH}_3\text{AlCl}_2$ bei -70°C in Abhängigkeit vom umgesetzten Äthylen [*]. (CH_3TiCl_3 konstant 38 mMol in 100 ml CH_2Cl_2 ; Ti:Al = 1.)

Reaktionsprodukte nach Methanolysen	Menge [mMol] bei Anwendung von 25 mMol C_2H_4 ($\text{C}_2\text{H}_4\text{:Ti} = 0,66$)	Menge [mMol] bei Anwendung von 50 mMol C_2H_4 ($\text{C}_2\text{H}_4\text{:Ti} = 1,32$)	Menge [mMol] bei Anwendung von 100 mMol C_2H_4 ($\text{C}_2\text{H}_4\text{:Ti} = 2,64$)	Ti-R vor Methanolysen (abgeleitet aus Sp. 1)
Methan, gesamt	63	56	46	
Methan aus Ti-CH_3	25	18	8	
Äthan	7,5	11	13	Ti-CH_3 $\text{Ti-CH}_2\text{-CH}_3$
Propylen	—	—	—	
Propan	4,5	2,5	1,5	$\text{Ti-(CH}_2)_2\text{-CH}_3$
n-Butan	1,25	5	9	$\text{Ti-(CH}_2)_3\text{-CH}_3$
i-Butan	0,02	—	—	$\text{Ti-CH}_2\text{-CH(CH}_3)_2$
n-Pentan	0,6	0,75	0,7	$\text{Ti-(CH}_2)_4\text{-CH}_3$
i-Pentan	0,4	0,4	0,2	$\text{Ti-CH}_2\text{-CH(CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$
n-Hexan	—	0,3	1	$\text{Ti-(CH}_2)_5\text{-CH}_3$
3-Methyl-pentan	—	0,5	2,5	$\text{Ti-CH}_2\text{-CH(C}_2\text{H}_5)_2$
3-Methyl-hexan	—	0,25	0,3	$\text{Ti-CH}_2\text{-CH(C}_2\text{H}_5)_2\text{-(CH}_2)_2\text{-CH}_3$
Kohlenwasserstoffe $> \text{C}_7$ und Polymerisat	ca. 0,3 g	ca. 0,8 g	1,8 g	

[*] Nach einer Reaktionszeit von 10 Minuten ist bereits ein 100-proz. Umsatz erreicht.

durch die geschilderten Erkenntnisse über die Reaktivität der Titan-Kohlenstoff-Bindung als überholt zu betrachten. Die neuen experimentellen Befunde lassen keinen Zweifel übrig, daß auch das System $\text{CH}_3\text{TiCl}_3\cdot\text{CH}_3\text{AlCl}_2$ in die Familie der Ziegler-Katalysatoren gehört. Die Zuordnung war erschwert, weil die Wachstumsreaktion selbst bei tiefer Temperatur von einer schnell verlaufenden Kettenübertragung begleitet ist und die dabei gebildeten α -Olefine mit Äthylen zu verzweigten α -Olefinen oder zu Olefinen mit innerer Doppelbindung umgesetzt werden.

Durch Umsetzungen im annähernd stöchiometrischen Verhältnis gelang es, die ersten Vorgänge bei der Reaktion von Äthylen mit der $\text{CH}_3\text{-Ti}$ -Bindung des Katalysators experimentell aufzuzeigen (Tabelle 7).

Die in Tabelle 7 wiedergegebenen Ergebnisse gestatten, die Vorgänge bei der Startreaktion ($\text{CH}_3\text{-Ti} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{-Ti}$) abzuleiten und geben auch schon einen ersten Einblick in die eigentliche Polyreaktion des Äthylen. Auf die Erörterung des Mechanismus der Startreaktion kann verzichtet werden, da die gleichen Vorgänge im Schema der Polyreaktion ausgehend von der Gruppe $\text{C}_2\text{H}_5\text{-Ti}$ wiederkehren. Es erscheint jedoch angebracht, die Tabelle 7 durch einige weitere Feststellungen zu erläutern.

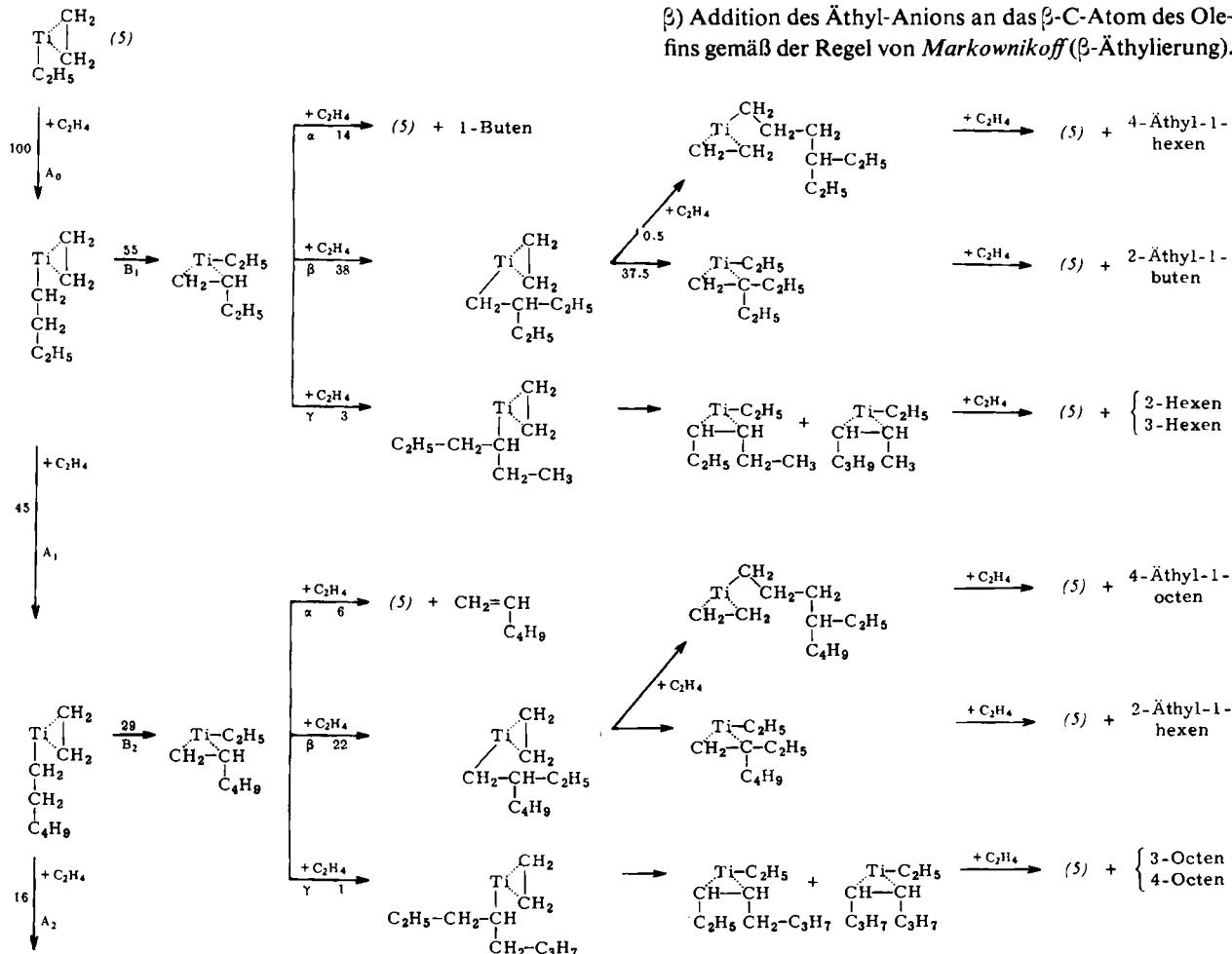
Tabelle 8. Produkte der Äthylenpolymerisation bei -70°C in CH_2Cl_2 . Katalysator: $\text{CH}_3\text{TiCl}_3\cdot\text{CH}_3\text{AlCl}_2$ (0,045 M Ti, 0,045 M Al); 400 ml CH_2Cl_2 ; 100 g C_2H_4 /Std.; Versuchsdauer: 6 Stunden; Äthylenumsatz: 84 %.

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-Äthyl-1-butene
C_8	21 %	7,5 % 1-Octen 1 % 2-Octen 6,5 % 3-Octen + 4-Octen 82 % 2-Äthyl-1-hexene 3 % 4-Äthyl-1-hexene
C_{10}	7 %	10–12 % 1-Decen (+ 4-Äthyl-1-octen) 1 % 2-Decen 5–8 % 3-Decen + 4-Decen ca. 1 % 5-Decen ca. 80 % 2-Äthyl-1-octene (+ 2,4-Diäthyl-1-hexene)
$>\text{C}_{10}$	19 %	Oligomere aus den 2-Äthyl- α -olefinen der C_6 -, C_8 - und C_{10} -Fraktion als Hauptbestandteil (ca. 2/3)

[11] K. Ziegler et al., Liebigs Ann. Chem. 629, 132 (1960).

Wenn man die Umsetzung des Äthylen mit dem Katalysator nicht bei etwa stöchiometrischen Verhältnissen abbricht, sondern die Reaktion durch weiteres Einleiten großer Mengen des Olefins zu einem katalytischen Prozeß abwandelt, dann erhält man als Reaktionsprodukte die in der Tabelle 8 angegebenen Olefine [1].

Die Vorgänge, die bei der Oligomerisation des Äthylen ablaufen, sind im Schema 1 veranschaulicht. Zur Vereinfachung der Darstellung wird nur das aktive Zentrum des Katalysators ohne Ladung und ohne vollständigen Bindungszustand angegeben.



Schema 1. Oligomerisation des Äthylen. Die Zahlen an den Pfeilen geben an, wieviel Mol Äthylen in der angegebenen Richtung umgesetzt werden, wenn 100 Mol Äthylen in die Gesamtreaktion eingehen.

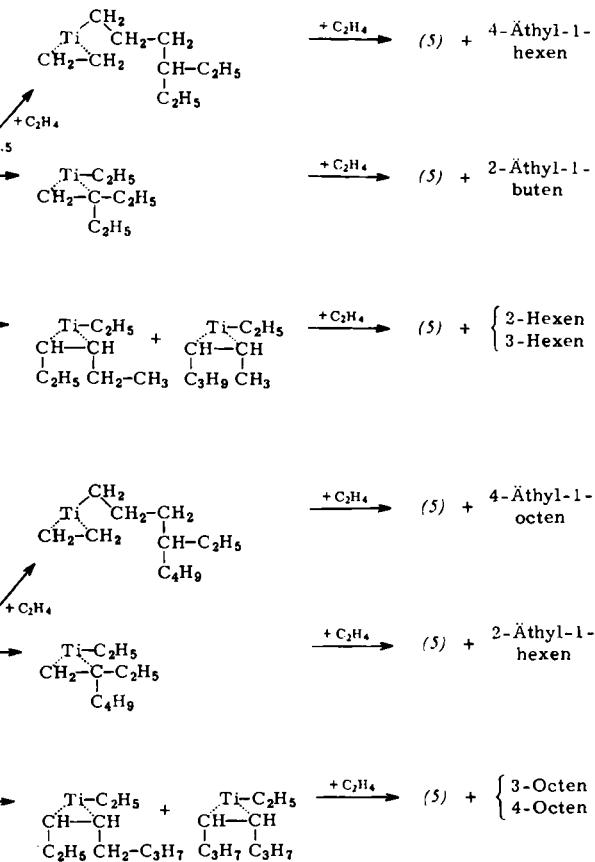
Das Schema steht in Übereinstimmung mit allen experimentellen Befunden und vermag die Bildung der Produkte auf Reaktionen zurückzuführen, die K. Ziegler und Mitarbeiter [12] bei der Umsetzung der Aluminium-Kohlenstoff-Bindung mit Olefinen gefunden haben.

Überraschend ist die hohe Geschwindigkeit der Vorgänge am Titan. Die Titan-Kohlenstoff-Bindung des Systems $\text{RTiCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{AlCl}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ setzt bei -70°C in einer Minute 3 Mol Äthylen um. Demgegenüber verläuft die Wachstumsreaktion der Aluminiumtrialkyle selbst bei 100°C und 80 bis 90 atm mit der Aufnahme von 1 Mol Äthylen pro Stunde langsam.

[12] K. Ziegler et al., Liebigs Ann. Chem. 629, 121 ff. (1960).

Die wesentlichen Merkmale des Schemas sind:

1. Das Kettenwachstum im Sinne der Reaktionen A_0 , A_1 , $\text{A}_2 \dots$ durch Übergang des Alkyl-Anions an das komplexbundene Äthylen.
2. Die Übertragungsreaktionen B_1 , $\text{B}_2 \dots$ durch Übergang eines Hydrid-Ions vom β -C-Atom der Alkylgruppe an das Olefin.
3. Die nach B gebildeten Äthyltitan- α -Olefin-Komplexe werden in drei Richtungen verändert:
 - Verdrängung des α -Olefins aus dem π -Komplex durch Äthylen.
 - Addition des Äthyl-Anions an das β -C-Atom des Olefins gemäß der Regel von Markownikoff (β -Äthylierung).



γ) Addition des Äthyl-Anions an das α -C-Atom des Olefins („anti-Markownikoff“-Reaktion).

Bei allen Vorgängen wird der Äthylenkomplex des Äthyltitan-Kations regeneriert.

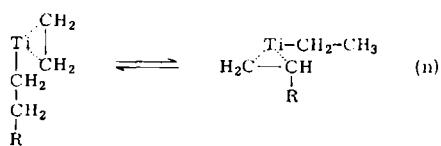
Die Ablösung der nach 3γ gebildeten Alkylreste durch Äthylen erfolgt besonders leicht und liefert die geradkettigen Olefine mit innerer Doppelbindung. Ein bemerkenswertes Verhalten zeigt der nach 3β entstandene 2-Äthylalkyl-Rest. Seine Ablösung als 2-Äthyl- α -olefin durch Hydridübertragung und Verdrängung ist in geringem Umfang von einem Wachstumsschritt im Sinne der A-Reaktionen begleitet. Dadurch entsteht ein 4-Äthylalkyl-Rest am Titan, der wie die unverzweigten Alkylreste weiterreagiert. Als Reaktionsprodukte dieses

Nebenzweigs wurden die 4-Äthyl- α -olefine in der C₈- und C₁₀-Fraktion identifiziert.

Aus den Ergebnissen der Tabelle 8 kann man ermitteln, in welchem Umfang die einzelnen Reaktionen des Schemas an der Gesamtreaktion beteiligt sind. Hierfür ist hinsichtlich der 2-Äthyl- α -olefine eine Korrektur erforderlich, da diese Olefine infolge Sekundärpolymerisation nicht in der ursprünglich entstandenen Menge gefunden werden. Die Korrektur kann näherungsweise aus der Zusammensetzung der Fraktion $> C_{10}$ ermittelt werden. Nach Vornahme dieser Korrektur errechnet man für den Anteil der einzelnen Reaktionen die im Schema 1 an den Reaktionspfeilen vermerkten Zahlen. Sie bedeuten, wieviel Mol Äthylen in der angegebenen Richtung umgesetzt werden, wenn 100 Mol Äthylen in die Gesamtreaktion eingehen.

Diese quantitative Betrachtung der Reaktionsvorgänge zeigt, daß die Kettenübertragungsreaktionen B_1 , B_2 ... schneller ablaufen als das Kettenwachstum (A_1 , A_2 ...). Die Zahl der unverzweigt wachsenden Ketten nimmt von Schritt zu Schritt um mehr als die Hälfte ab. Die Bereitschaft, das Hydrid-Ion vom β -C-Atom der Alkylkette auf das Olefin zu übertragen, ist im Vergleich zu den Ti^{III} , Al -Systemen außerordentlich hoch. Aus den quantitativen Beziehungen zwischen den Reaktionen ist auch das zweite wesentliche Merkmal des Schemas deutlicher zu entnehmen. Nach der Hydridübertragung (Reaktionen B_1 , B_2 ...) verbleibt das α -Olefin in verhältnismäßig fester Bindung am Titan. Die Verdrängung durch Äthylen tritt stark zurück gegenüber der Wanderung des Äthyl-Anions an das α - und β -C-Atom des komplex gebundenen α -Olefins (Verhältnis Verdrängung:Übertragung = 1:3). Damit entartet das geradkettige Wachstum und führt in irreversiblen Reaktionen zu den verzweigten α -Olefinen und den Olefinen mit innerer Doppelbindung, die in Gegenwart von Äthylen kaum noch vom Katalysator verändert werden.

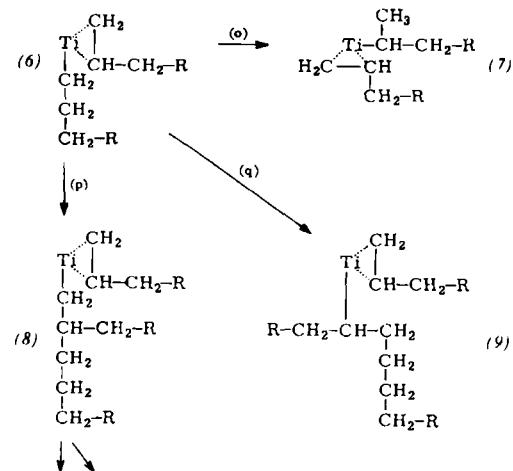
Abschließend sei erwähnt, daß die Hydridübertragung in den Schritten B_1 , B_2 ... in geringem Umfang auch rückläufig ist und deshalb als Gleichgewichtsreaktion (n) geschrieben werden kann.



Die Rückreaktion ist deshalb zu fordern, weil man nach der Einwirkung von Äthylen auf ein α -Olefin neben den direkten Äthylierungsprodukten auch entsprechende Produkte der äthylen-homologen, höheren α -Olefine findet (siehe [1], dort Tabelle 7). Von den Äthyltitan- α -Olefin-Komplexen im Schema 1 aus ist also über die A-Reaktion der Übergang in die höheren äthylen-homologen Systeme möglich.

Die Vorgänge bei der Oligomerisation der α -Olefine sind weniger kompliziert. Hier sind aber die Beobachtungen über die Doppelbindungsisomerisierung zu berücksichtigen. Die experimentellen Befunde deuten an, daß beide Vorgänge als gekoppelte Reaktionen ablaufen. Es mag genügen, nur die Primärschritte der Reaktionen auf-

zuzeigen (Schema 2), da der weitere Ablauf leicht zu überschauen ist.



Schema 2. Primärschritte der Doppelbindungsisomerisation (o) und der Oligomerisation (p, q) von α -Olefinen.

Der aus der Startreaktion [vgl. Reaktion (e)] hervorgegangene Olefinkomplex des Alkyltitan-Kations (6) benutzt drei Wege, um sich irreversibel zu verändern. Die Veränderung erfolgt bevorzugt in der Richtung des Kettenwachstums (Reaktion p) durch Übertritt des Alkyl-Anions an das β -Atom des Olefins unter Bildung von (8). Die Addition des Anions findet im geringen Umfange auch entgegen der Regel von *Markownikoff* am α -C-Atom des Olefins statt und führt über Reaktion (q) zu (9). Der über ein sekundäres C-Atom gebundene Alkylrest wird besonders leicht durch Hydridübertragung und Verdrängung abgelöst und erscheint als geradkettiges dimeres Olefin mit innerer Doppelbindung in den Reaktionsprodukten. Die Lage der Doppelbindung wird durch die Hydridablösung an den der Ti-C-Bindung benachbarten C-Atomen bestimmt. Das im Schritt (p) entstandene komplexe Alkyltitan-Kation (8) reagiert analog zu (6). Der im Sinne des Kettenaufbaus weiterführende Schritt ist die Wanderung des Anions an das β -C-Atom des Olefins. Die mit geringer Geschwindigkeit ablaufende anti-Markownikoff-Reaktion führt zum Kettenabbruch. Als Konkurrenzreaktion zum Kettenwachstum tritt auch hier die für das Katalysatorsystem typische schnelle Kettenübertragung auf das α -Olefin durch Hydridwanderung ein und führt schnell zur Ablösung der wachsenden Kette als Olefin vom Vinyliden-Typ.

Die selektive Verschiebung der Doppelbindung aus der Δ^1 - in die Δ^2 -Lage kann leicht aus den Vorgängen erklärt werden, die sich bei der Übertragung der Hydrid-Ionen von der Alkylkette auf das komplex gebundene Olefin abspielen. Im Ausgangskomplex (6), dessen Alkylgruppe dem in π -Bindung befindlichen Olefin entspricht, findet ein ständiger Hydridübergang an das Olefin statt. Die Übertragung auf das β -C-Atom des Olefins ist ohne Auswirkung, da der Bindungszustand nicht verändert wird. Der Vorgang wird aber irreversibel, wenn die Übertragung des Hydrid-Ions entgegen der Regel von *Markownikoff* an das α -C-Atom des Olefins unter Bildung von (7) und die Rückübertragung aus der der Ti-C-Bindung benachbarten CH_2 -Gruppe

erfolgt. Durch dieses Spiel der Hydridübergänge in den Komplexen (6) und (7) wird die Doppelbindung in die Δ^2 -Lage verschoben. Die Verschiebung erfolgt nicht über die Δ^2 -Lage hinaus, da die 2-Olefine schnell aus der π -Bindung verdrängt werden.

7. Experimenteller Teil

a) Ausgangsstoffe

Dimethylaluminiumchlorid und Methylaluminiumdichlorid wurden aus technischem Methylaluminium-sesquichlorid durch Behandeln mit Kochsalz oder Aluminiumchlorid dargestellt, fraktioniert destilliert und durch Methyl- und Chlorid-Bestimmung analysiert [13, 14]. Die Äthylaluminium-Verbindungen erhielt man entsprechend.

Methyltitantrichlorid [6, 7] wurde aus Titan-tetrachlorid und Trimethylaluminium in Anlehnung an eine Vorschrift von Karapinka et al. [15] hergestellt und gereinigt ($\text{CH}_3\text{-Al-Gehalt} < 0,1 \text{ Mol-}\%$). Das Produkt wurde bei -78°C (Trockeneis) aufbewahrt und für die Versuche jeweils frisch unter Stickstoff eingewogen.

Methylenchlorid und Chloroform wurden „unstabilisiert“ direkt aus dem Herstellungsbetrieb bezogen, mit Phosphorpentoxyd geschüttelt und anschließend fraktioniert, wobei Vor- und Nachlauf (je 10 bis 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 $> 99,9\%$; $\text{O}_2 < 10 \text{ ppm}$; Wasser < 50 bis 100 ppm). Äthylen wurde bei -78°C von Wasserspuren befreit, Propylen und 1-Buten wurden über Magnesiumperchlorat getrocknet. 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten und 1-Octen waren 99 %, 1-Decen 98 % rein. Die flüssigen Olefine wurden über Natrium getrocknet und unter Stickstoff aufbewahrt. Die Reinheit der Olefine wurde gaschromatographisch und IR-spektroskopisch überprüft.

b) Oligomerisation der α -Olefine

In einer 1000-ml-Rührapparatur mit Tieftemperaturthermometer legte man unter reinstem Stickstoff und bei strengem Feuchtigkeitsausschluß 300 ml trockenes und luftfreies Methylenchlorid zusammen mit 330 ml des α -Olefins vor und kühlte die Mischung unter Rühren in einem Kältebad aus Isopropanol und Trockeneis auf ca. -70°C ab. Dann gab man als Katalysator getrennt und nacheinander 15 mMol Methyltitantrichlorid und 10 mMol Methylaluminiumdichlorid, je gelöst in 15 ml Methylenchlorid, zu der Reaktionsmischung. Man hielt die dunkelrote, klare Lösung 15 Stunden bei ca. -70°C und zersetzte dann durch Zugeben von 20 ml Methanol. Nach Aufstauen und Auswaschen der Mischung zerlegte man durch Destillation grob in Fraktionen, die durch gaschromatographische Analyse, Analyse mit Chlorsulfonylisocyanat [16, 17], Ozonisierung oder IR-spektroskopisch weiter untersucht wurden.

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

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

[15] G. L. Karapinka et al., J. Polymer Sci. 50, 143 (1961).

[16] R. Graf, Liebigs Ann. Chem. 661, 111 (1963); DBP. 1112063 (8. Febr. 1959), Farbwerke Hoechst AG.

[17] H. Bestian et al., Angew. Chem. 74, 965 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 41 (1963).

c) Quantitative Bestimmung der am Ti gebundenen Alkylgruppen

Man kühlt die absolut trockene und sauerstoff-freie Lösung eines α -Olefins (1-Penten, 1-Octen u.ä.) in Methylenchlorid oder Toluol unter Luftausschluß auf ca. -70°C und gibt dann unter Rühren eine gemessene Menge der zu untersuchenden metallorganischen Lösung zu. Enthält diese Lösung kein Alkylaluminiumdichlorid, so muß solches als Katalysator zugesetzt werden. Man röhrt noch 15 bis 60 Minuten bei -70°C , entfernt gelöste Gase durch gründliches Evakuieren und bestimmt dann die am Al gebundenen Alkylgruppen durch Methanolyse im Vakuum und Abpumpen der entstehenden Gase mit einer einfachen Pumpvorrichtung aus Quecksilberpipette und -bürette. Die Gasmischung wird gaschromatographisch analysiert. Durch einen Vergleichsversuch (ohne Olefinzusatz) ermittelt man die Summe der am Ti und Al gebundenen Alkylgruppen in der Analysenprobe.

d) Beispiele

$\alpha)$ Mischung aus Methyltitantrichlorid und Methylaluminiumdichlorid

In einer 500-ml-Rührapparatur mit Dosiergefäß kühlte man unter Stickstoff eine Lösung von 20 ml 1-Penten in 100 ml absolutem Methylenchlorid auf -70°C und fügte dann nacheinander 10 ml einer 0,85 M Methylaluminiumdichlorid-Lösung und 5 ml einer 0,96 M Methyltitantrichlorid-Lösung zu. Man rührte die Mischung 50 Minuten bei ca. -70°C , ersetzte dann den Rühraufsatz durch einen Stopfen und evakuierte mit einer wirksamen Vakuumpumpe 5 Minuten, so daß sich eine Gesamtzeit von 60 Minuten ergab. Zu der kalten Mischung ließ man im Vakuum 10 ml Methanol fließen und pumpte dann das beim Aufstauen freiwerdende Gas sorgfältig ab. Zwischen Reaktionsgefäß und Pumpe diente eine Kühlzelle (Trockeneis/Aceton) zum Zurückhalten der Hauptmenge des flüchtigen Lösungsmittels. Die gemessene Gasmenge wurde gaschromatographisch analysiert.

Entsprechend zersetzte man die Mischung der Al- und Ti-Lösung (ohne Pentenzusatz) mit Methanol.

Gesamt-Methylengehalt:	13,2 mMol CH_4
$\text{CH}_3\text{-Al-Gehalt:}$	8,4 mMol CH_4
Differenz ($\text{CH}_3\text{-Ti:}$)	4,8 mMol CH_4
zum Vergleich: 5 ml CH_3TiCl_3 -Lösung:	4,8 mMol CH_4

$\beta)$ Analyse von Methyltitantrichlorid auf $\text{CH}_3\text{-Al-Anteile}$

Wie unter α) beschrieben setzt man 10 ml der zu prüfenden Methyltitantrichlorid-Lösung in Gegenwart von 10 ml ca. 1 M Äthylaluminiumdichlorid-Lösung mit 1-Penten um. Ein Methangehalt des bei der Methanolyse als Hauptprodukt entstehenden Äthans zeigt $\text{CH}_3\text{-Al-Anteile}$ im Methyltitantrichlorid an.

Bei den reinsten zur Verfügung stehenden Präparaten von Methyltitantrichlorid (nach [15] aluminiumfrei) erhielten wir Werte von 0,05 bis 0,1 Mol-% nicht umgesetzter CH_3 -Gruppen, die entweder als Blindwert der Methode oder als geringer $\text{CH}_3\text{-Al-Gehalt}$ der Präparate anzusehen sind.

$\gamma)$ Stöchiometrische Reaktionen des Mischkatalysators mit Olefinen

In einer 500-ml-Rührapparatur mit Dosiergefäß und angehängtem 2,5-l-Meßgefäß mischte man bei Raumtemperatur unter Stickstoff 5,5 ml (50 mMol) reines Titan-tetrachlorid mit 5,0 ml (50 mMol) Dimethylaluminiumchlorid und verdünnte mit 200 ml absolutem Methylenchlorid. Nun

kühlte man auf ca. -70°C und tropfte die jeweils verwendete Menge 1-Penten, verdünnt mit 20 ml Methylchlorid, im Verlauf einer Stunde bei -70°C zu. Bei Verwendung von Äthylen als Olefin wurde dieses gasförmig in die Reaktionsmischung eingeleitet. Man rührte noch 15 Minuten und zerstörte dann langsam durch Zutropfen von Methanol. Nach dem Aufstauen auf Raumtemperatur ($+20^{\circ}\text{C}$) wurde die Gasmenge gemessen und gaschromatographisch analysiert. Die

Methylchlorid-Lösung der Reaktionsprodukte wurde unter Kühlung ausgewaschen und ebenfalls gaschromatographisch analysiert.

Die Autoren sind Herrn Dr. H. G. Tennent, Hercules Powder Company, Wilmington/Del., für wertvolle Diskussionen zum Reaktionsmechanismus dankbar verpflichtet.

Eingegangen am 23. August 1963 [A 332]

Umwandlungen bororganischer Verbindungen in der Hitze

VON DR. R. KÖSTER

NACH ARBEITEN VON G. BENEDIKT, R. KÖSTER, W. LARBIG, K. REINERT UND G. ROTERMUND

MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR KOHLENFORSCHUNG, MÜLHEIM/RUHR

Herrn Professor Dr. Karl Ziegler in Verehrung und Dankbarkeit zum 65. Geburtstag gewidmet

Trialkylborane mit gleichen oder verschiedenen Resten am Bor sind bei Raumtemperatur gegen Alkylaustausch stabil. Gemischte Trialkylborane disproportionieren sich erst in Anwesenheit von Katalysatoren wie Aluminiumtrialkylen und Bor-Wasserstoff-Verbindungen. Bei Temperaturen über 100°C isomerisieren sich organische Bor-Verbindungen wie Trialkylborane und B-Alkyl-boracyclane infolge Platzwechsels des Bors am aliphatischen Kohlenwasserstoff-Rest (Dehydroborierungs-Hydroborierungs-Gleichgewichte). Pyrolytisch lassen sich Alkyl-, Cycloalkyl- sowie Aralkyl- und bestimmte Arylborane bei 200 bis 300°C irreversibel in andere bororganische Verbindungen (Methylborane und Bor-Heterocyclen verschiedener Strukturen) umwandeln.

Einleitung

Durch Fortschritte der organisch-präparativen Methodik sind organische Bor-Verbindungen, insbesondere die Trialkylborane, heute wesentlich leichter als früher [1, 2] zugänglich. Dies hat in den letzten Jahren ein lebhaftes Interesse an diesen Stoffen ausgelöst.

Trialkylborane zeigen in ihrem chemischen Verhalten gewisse Analogien zu den Aluminiumtrialkylen [3, 4], z. B. Austausch mit Olefinen, d. h. sogenannte Verdrängungsreaktionen, Oxydation und Hydrierung der B-C-(Al-C)-Bindungen. In vieler Hinsicht weichen sie jedoch von diesen ab. Vor allem sind die katalytischen Eigenschaften der organischen Aluminium-Verbindungen zur Umwandlung von Olefinen [5] bei den entsprechenden Bor-Verbindungen nur andeutungsweise zu finden (z. B. Addition der Bor-Kohlenstoff-Bindung an C=C-Doppelbindungen). Auch bei der Umwandlung organischer Bor-Verbindungen in der Hitze erhält man – vor allem auf Grund der höheren thermischen Stabilität der B-C- und B-H-Bindung – teilweise voll-

kommen andere Produkte als bei den organischen Aluminium-Verbindungen.

Zu den wichtigsten thermischen Reaktionen organischer Bor-Verbindungen, in denen Bor ausschließlich an Kohlenstoff gebunden ist, gehören neben den Isomerisationen vor allem solche, die unter Spaltung von C-C- oder C-H-Bindungen zu den verschiedensten Bor-Verbindungen, insbesondere Bor-Heterocyclen, verlaufen. Da man dabei im allgemeinen Gemische erhält, kommt der Analyse wesentliche Bedeutung zu. Besonders bewährt hat sich die gaschromatographische Trennung der Bor-Verbindungen [6–8] und ihre Identifizierung durch Massenspektrometrie [9] und IR-Spektroskopie.

I. Bororganische Verbindungen bei Raumtemperatur

Die Knüpfung der Bor-Kohlenstoff-Bindung geschieht hauptsächlich auf zwei Wegen: 1. durch Reaktion einer Metall-Alkyl- oder -Aryl-Verbindung mit einem Borhalogenid oder Borsäureester [4], 2. in der

[1] E. Frankland u. B. F. Dupper, Proc. Roy. Soc. (London) 10, 568 (1859).

[2] Vgl. M. F. Lappert, Chem. Reviews 56, 959 (1956).

[3] K. Ziegler et al., Liebigs Ann. Chem. 629, 14, 53, 121 (1960).

[4] R. Köster, Liebigs Ann. Chem. 618, 31 (1958).

[5] K. Ziegler, Angew. Chem. 64, 323 (1952); 68, 721 (1956); K. Ziegler et al., Liebigs Ann. Chem. 629, 172 (1960).

[6] G. Schomburg, R. Köster u. D. Henneberg, Z. analyt. Chem. 170, 285 (1959).

[7] G. Schomburg, R. Köster u. D. Henneberg, Mitteilungsbl. chem. Ges. DDR, Tagungsber., Sonderh. 1960 (Analytische Chemie).

[8] G. Schomburg in: Gas Chromatography 1962. Butterworth, London 1962, S. 292.

[9] D. Henneberg, H. Damen u. R. Köster, Liebigs Ann. Chem. 640, 52 (1961).