

Bamford [12] weist darauf hin, daß polare monomere Vinyl-Verbindungen durch Mischungen aus Metallcarbonyl-Verbindungen mit formal nullwertigem Metall und organischen Polyhalogenverbindungen nach einem Radikalmechanismus polymerisiert werden. Dabei wird aus der Halogenverbindung ein Halogenatom unter Oxydation des Metallatoms abgespalten, wobei ein Halogenalkyl-Startradikal entsteht. Die Halogenabspaltung kann auch durch Kupfer(I)-acetylacetonat oder feinverteilte Metalle bewirkt werden.

Bei der von uns beschriebenen Vinylpolymerisation mit Metallchelaten als Initiatoren haben wir jedoch keinen Wertigkeitswechsel des Zentralatoms feststellen können. Nur wenn die Polymerisationstemperatur über der Zersetzungstemperatur des Metallchelats liegt, tritt ein Wertigkeitswechsel ein, jedoch zur niedrigeren Wertigkeitsstufe, beispielsweise mit Kobalt(III)-Chelaten bei ca. 150 °C. Nach dem thermisch bedingten Wertigkeitswechsel verringert sich die Polymerisationsgeschwindigkeit so, als hätte man von vornherein das Chelat mit dem Metall in der niedrigeren Wertigkeitsstufe als Initiator eingesetzt. Durch IR-Messungen sowie durch ¹⁴C-Markierung des Liganden stellten wir fest, daß der Ligand an das Polymere gebunden ist. Dieser Befund sagt zwar nichts über den Mechanismus aus, ist aber mit der Annahme vereinbar, daß die Polymerisation durch Radikale der Liganden ausgelöst wird.

[12] C. H. Bamford, M. S. Blackie u. C. A. Finch, Chem. and Ind. 1962, 1763.

Bemerkenswert ist, daß sich häufig die mit den Metallchelaten hergestellten Polymerisate sterisch von den Polymerisaten unterscheiden, die mit radikal-liefernden Initiatoren, beispielsweise Peroxyden oder Azoverbindungen, gewonnen wurden. (Vgl. die sterischen Unterschiede der Polybutadiene nach Tab. 5).

Das mit Metallchelaten polymerisierte Polymethylmethacrylat ist weitgehend isotaktisch und hat eine Glas-temperatur von 78 °C. Vergleichsweise liegt die Glas-temperatur peroxydisch polymerisierten Polymethylmethacrylats mit vorwiegend syndiotaktischem Bau bei 98 °C.

Wir haben festgestellt, daß der sterische Aufbau der Polymerisate weder vom Liganden noch von den aktivierenden Zusätzen abhängt. Diese beeinflussen lediglich die Polymerisationsgeschwindigkeit, d.h. die Startgeschwindigkeit. Für den sterischen Bau der Polymeren kann also einzig und allein das zentrale Metallatom des Chelats verantwortlich sein [13]. Über ähnliche Beobachtungen berichtet *Bamford* [12]. Auch von H. P. Smith [14] wird die Beeinflussung des sterischen Baus von Polybutadien bei der peroxydischen Radikalpolymerisation durch Metall-Ionen angegeben.

Eingegangen am 27. November 1964 [A 439]

[13] DAS 1180522 (25. Sept. 1962), Erf.: E. G. Kastning, H. Naarmann, C. Berding u. H. Reis, Badische Anilin- u. Soda-fabrik AG., Ludwigshafen/Rh.

[14] DAS 1164669 (31. Okt. 1962), Erf. H. P. Smith, U.S. Rubber Comp.

Neuere Ergebnisse auf dem Gebiet der katalytischen Oligomerisierung und Mischoligomerisierung von Butadien

VON DR. HERBERT MÜLLER, DR. D. WITTENBERG, DR. H. SEIBT UND DR. E. SCHARF
HAUPTLABORATORIUM DER BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK AG.,
LUDWIGSHAFEN AM RHEIN

Veröffentlicht zum 100-jährigen Bestehen der Badischen Anilin- & Sodafabrik AG., am 6. April 1965

Für die Herstellung von Butadien-Oligomeren und -Mischoligomeren wurde eine Reihe von verbesserten und neuen Katalysatorsystemen auf der Basis von Übergangsmetallverbindungen entwickelt. Diese Katalysatoren bewirken Dienylierungsreaktionen und andere C-C-Verknüpfungen und ermöglichen die Synthese von neuen offenkettigen und cyclischen Verbindungen aus Butadien.

I. Einleitung

Durch die Arbeiten über die thermische Oligomerisierung des Butadiens wurden einige auf anderem Wege schwierig zu erhaltende cyclische Kohlenwasserstoffe, wie 1-Vinyl-3-cyclohexen, 1,5-Cyclooctadien und trans-1,2-Divinylcyclobutan, verhältnismäßig leicht zugänglich [1]. Durch offenkettige Verknüpfung zweier Buta-

dienmoleküle soll daneben nach *Reed* in untergeordnetem Maße auch das n-1,3,7-Octatrien entstehen. Obwohl sich die cyclischen Kohlenwasserstoffe auf bemerkenswert einfache Weise aus Butadien bilden, sind doch Reaktionsbedingungen und Ausbeuten für eine Synthese in technischem Maßstab wenig geeignet. Erst nachdem in neuerer Zeit von verschiedenen Arbeitskreisen Kata-

[1] S. Lebedew u. S. Sergienko, Ber. Akad. Wiss. UdSSR (N.S.) 1935, Nr. III; Chem. Zbl. 1936, II 59; K. Ziegler u. H. Wilms,

Angew. Chem. 59, 177 (1947); K. Ziegler u. H. Wilms, Liebigs Ann. Chem. 567, 1 (1950); R. E. Foster u. R. S. Schreiber, J. Amer. chem. Soc. 70, 2303 (1948); H. W. B. Reed, J. chem. Soc. (London) 1951, 685.

lysatoren gefunden wurden, die die Oligomerisierung des Butadiens unter einfacheren Bedingungen mit hoher Selektivität vermitteln, wurde diese Reaktion des billigen Monomeren Butadien auch wirtschaftlich sehr interessant. Im folgenden soll über unsere Arbeiten auf diesem Gebiet berichtet werden.

II. Die Dimerisierung des Butadiens

a) Die Cyclodimerisierung zu 1.5-Cyclooctadien

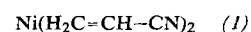
Die Dimerisierung des Butadiens zu Cyclooctadien mit Nickelkatalysatoren wurde erstmals, andeutungsweise, von *Foster* [2] beschrieben. Wenig später hat *Reed* [3] mit den von *Reppe* und Mitarbeitern [4] bei der Acetylcyclisierung verwendeten Katalysatoren die Dimerisierung des Butadiens ausgeführt. Mit Nickelcarbonylphosphinen und Nickelcarbonylphosphiten erreichte er 30- bis 40-proz. Ausbeuten an 1.5-Cyclooctadien. *Reed* fand außerdem, daß die Wirksamkeit der Katalysatoren durch Zusatz von Acetylen gesteigert wird, und daß als Nebenprodukte auch Mischoligomere aus Butadien und Acetylen gebildet werden. Diese Cyclooctadien-Synthese konnte später entscheidend verbessert werden. Die in einer Reihe von Patenten [5] niedergelegten Arbeiten befassen sich vor allem mit der Aktivierung der Reppe-Katalysatoren durch ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Bereits *Reed* vermutete, daß der eigentlich wirksame Katalysator erst durch Verdrängung von Kohlenoxyd aus den Nickelcarbonylkomplexen durch Olefine oder Acetylen entsteht. Nickelcarbonyl selbst erwies sich bei seinen Versuchen als katalytisch inaktiv. *Wilke*, *Müller* und *Heimbach* [6,7] schließlich konnten in ausgezeichneten Arbeiten zeigen, daß carbonylfreie Nickelkatalysatoren tatsächlich am wirksamsten sind, und daß Kohlenoxyd die Katalysatoren vergiftet. Er verwendete nullwertige Nickelkomplexe, die er durch Reduktion von Nickel-salzen mit Metallalkylen in Gegenwart von Elektronendonatoren erhielt. Mit diesen Katalysatoren konnte er wahlweise Cyclooctadien oder Cyclododecatrien synthetisieren [8].

Trotz der geschilderten Mißerfolge und Vorurteile versuchten wir Nickelcarbonyl als Katalysator zu verwenden. Wenn nämlich die Verdrängung von Kohlenoxyd aus Nickelcarbonyl durch Butadien zu einem Gleichgewicht führt, müßte es möglich sein, mit einem genügend großen Überschuß an Olefin und durch Entfernen des Kohlenoxyds das Gleichgewicht so weit zu verschieben, daß schließlich ein wirksamer Katalysator entsteht.

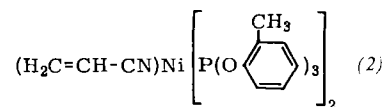
Wir stellten fest, daß Nickelcarbonyl in 1.5-Cyclooctadien als Lösungsmittel bei 100 °C sehr schnell bis zu zwei Moleküle Kohlenoxyd verliert. Es bildet sich vermutlich Cyclooctadien-nickel(0)-dicarbonyl. Dieser sehr empfindliche Komplex ist katalytisch inaktiv. Er zersetzt sich rasch unter Nickelabscheidung, wenn man versucht, weitere Carbonylgruppen durch 1.5-Cyclooctadien zu verdrängen. Verdünnte Lösungen des Komplexes lassen sich aber mit überschüssigem Butadien umsetzen, wenn man das langsam freiwerdende Kohlenoxyd ent-

fernt. Man erhält so eine für die Butadien-Oligomerisierung geeignete Katalysatorlösung [9].

Bei der kontinuierlich betriebenen Synthese von cyclischen Butadienoligomeren mit Nickelcarbonyl als Katalysator sind im Reaktionsgefäß überschüssiges Cyclooctadien und Butadien vorhanden. Wird nun kontinuierlich Nickelcarbonyl zugeführt, so findet die oben beschriebene Verdrängung der Carbonylgruppen statt, sofern das freiwerdende Kohlenoxyd ebenfalls kontinuierlich entfernt wird. Wird diskontinuierlich gearbeitet, so muß der Katalysator in einer gesonderten Stufe entwickelt werden. Wir haben die Synthese mit Nickelcarbonyl als Katalysator im halbtechnischen Maßstab kontinuierlich durchgeführt und konnten so z.B. 800 kg Butadien pro Mol Nickelcarbonyl umsetzen. 85 bis 90 % des Butadiens wurden zu 1.5-Cyclooctadien und trans,trans,trans-1.5.9-Cyclododecatrien cyclisiert. Als Nebenprodukte treten 1-Vinyl-3-cyclohexen und höhere Butadienoligomere auf. Das Verhältnis, in dem die beiden Ringsysteme entstehen, hängt von den gewählten Reaktionsbedingungen ab. Eine Erhöhung der Butadienkonzentration begünstigt die Bildung von Cyclododecatrien, Erhöhung der Temperatur die von Cyclooctadien. Die Reaktion wird eindeutig zugunsten der Cyclodimerisierung gelenkt, wenn dem Reaktionsgefäß zusammen mit Nickelcarbonyl Phosphine oder Phosphite als Cokatalysatoren zugeführt werden [10]. Am besten haben sich dafür Triarylphosphite bewährt, die in ortho-Stellung am Ring substituiert sind [11]. Man erreicht damit eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit und höchste Selektivität. Beispielsweise lassen sich mit Tri-o-tolylphosphit als Cokatalysator bei 100 °C und 3,5 atm Butadiendruck 1000 kg Butadien pro Mol Nickelcarbonyl zu 90 % in 1.5-Cyclooctadien umwandeln. Ein anderes sehr wirksames, aber carbonylfreies Katalysatorsystem für die Cyclodimerisierung kann auf folgendem Wege aus Nickelcarbonyl hergestellt werden: Nach *Schrauzer* [12] wird zunächst Nickelcarbonyl mit Acrylnitril zu Nickel-bisacrylnitril (1) umgesetzt. Den Kom-



plex läßt man dann mit Tri-o-tolylphosphit (oder einem anderen Phosphit oder Phosphin) zu Nickel(0)-acrylnitril-bis-tri-o-tolylphosphit (2) weiterreagieren.



Für die Dimerisierung ist es unwesentlich, ob man vom fertigen Komplex (2) ausgeht, oder ob man ihn in einem Lösungsmittel, z.B. Cyclooctadien, durch Vermischen der Komponenten herstellt. Bei Versuchen im halbtechnischen Maßstab wurden pro Mol des Komplexes 600 kg Butadien mit 90-proz. Ausbeute zu Cyclooctadien umgesetzt.

[9] Belg. Patent 641 663 (1962/63), BASF, Erf.: *H. Müller, D. Wittenberg* u. *E. Scharf*.

[10] Patentanmeldung der BASF.

[11] DAS 1 144 268 (1960), BASF, Erf.: *N. v. Kutepow, H. Seibt* u. *F. Meier*.

[12] *G. N. Schrauzer*, J. Amer. chem. Soc. 81, 5310 (1959).

[2] US.-Patent 2504016 (1947/50), Du Pont, Erf.: *R. E. Foster*.

[3] *H. W. B. Reed*, J. chem. Soc. (London) 1954, 1931.

[4] *W. Reppe* u. *W. J. Schueckendick*, Liebigs Ann. Chem. 560, 104 (1948).

[5] Z. B. US.-Patent 2964575 (1959/60), Cities Service Research and Development Comp., Erf.: *A. A. Sekul* u. *H. G. Sellers*.

[6] *G. Wilke*, Angew. Chem. 75, 10 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 105 (1963).

[7] Österr. Patent 219580 (1959/61), Studiengesellschaft Kohle mbH., Mülheim/Ruhr.

[8] Belg. Pat. 598363 (1959/60), Studiengesellschaft Kohle mbH., Mülheim/Ruhr.

Das sehr giftige Nickelcarbonyl und die nicht ungefährlichen Aluminiumalkyle kann man vermeiden, wenn man bei der Cyclooctadien-Synthese Katalysatoren verwendet, die wir bei der Reaktion von löslichen Nickelchelaten mit geschmolzenen oder feinverteilten Metallen der I. bis III. Hauptgruppe in Cyclooctadien als Lösungsmittel in Gegenwart von Phosphinen oder Phosphiten erhielten [13]. Die Anwesenheit von tertiären Alkoholen und Butadien wirkt sich dabei günstig aus. Mit Katalysatoren, die Tri-*o*-tolylphosphit als Komplexliganden enthalten, konnten wir z.B. bei 100–110 °C und einem Butadiendruck von 3,5 atm mit einem Mol Nickelacetylacetonat 200 kg Butadien in der Stunde umsetzen. Die Ausbeute an Cyclooctadien betrug 93 %, bezogen auf umgesetztes Butadien.

b) Oligomerisierung zu offenkettigen Dimeren

Wie bereits erwähnt, konnte *Reed* bei thermisch gebildeten Butadiendimeren eine Fraktion isolieren, in der er 1.3.7-Octatrien vermutete [14], also ein Produkt, das durch offenkettige Oligomerisierung des Butadiens entstanden ist. *Wilke*, *Müller* und *Kaminsky* haben dann erstmals mit titan- und chromhaltigen Ziegler-Katalysatoren Dimethylbutadien und Isopren offenkettig oligomerisieren können [15–17] und später mit Kobalt- und besonders mit Eisenkatalysatoren Butadien zu 3-Methyl-1.4.6-heptatrien dimerisiert. Die erhaltenen Ausbeuten waren für eine technische Synthese noch unbefriedigend. Bei unseren Arbeiten über die Butadiendimerisierung fanden wir zwei Möglichkeiten, um mit guten Ausbeuten und großer Reaktionsgeschwindigkeit zwei Moleküle Butadien offenkettig miteinander zu verknüpfen. Je nach Katalysatorsystem entstehen dabei entweder vornehmlich *n*-Octatriene [18] oder 3-Methyl-1.4.6-heptatrien [19, 19a].

Für die Synthese der *n*-Octatriene eignen sich ganz allgemein die für die Cyclodimerisierung bekannten Nickelkatalysatoren, die nullwertiges Nickel und Elektronendonatoren als Liganden enthalten. In Gegenwart von Alkoholen bewirken diese Katalysatoren überraschenderweise nicht mehr die Cyclisierung, sondern die offenkettige Verknüpfung zweier Butadienmoleküle. Geeignete Initiatoren sind z.B. Nickelcarbonylphosphite, Nickelcarbonylphosphine und ganz besonders die oben beschriebenen Nickelkomplexe, die man aus Nickel-bisacrylnitril und Phosphiten erhält, z.B. (2). Der Einfachheit halber werden die Komplexe nicht in reiner Form eingesetzt, sondern man gibt die Komponenten Nickel-bisacrylnitril und die Phosphorverbindung in dem als Lösungsmittel dienenden Alkohol zusammen.

[13] DAS 1126864 (1960), BASF, Erf.: *H. Müller*.

[14] *H. W. Reed*, J. chem. Soc. (London) 1951, 685.

[15] DAS 1078108 (1958), Studiengesellschaft Kohle mbH., Mülheim/Ruhr, Erf.: *G. Wilke*.

[16] *G. Wilke*, J. Polymer. Sci. 38, 45 (1959).

[17] *L. J. Zacharkins*, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 131, 1069 (1960).

[18] Belg. Patent 635483 (1962/63), BASF, Erf.: *H. Seibt* u. *N. v. Kutepow*.

[19] Belg. Patent 618625 (1961/62), BASF, Erf.: *D. Wittenberg*.

[19a] *D. Wittenberg*, Angew. Chem. 75, 1124 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 153 (1964).

Bei der Synthese entstehen als Hauptprodukte die isomeren *n*-Octatriene, von denen *trans*-*n*-1.3.7-Octatrien, *cis,trans*-*n*-1.3.6-Octatrien und *all-trans*-*n*-2.4.6-Octatrien isoliert und identifiziert werden konnten.

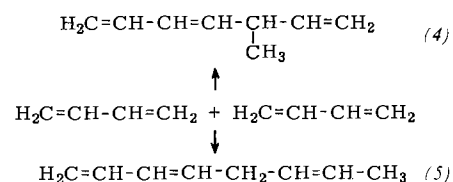
In geringer Menge werden 3-Methyl-1.4.6-heptatrien und 1.5-Cyclooctadien gebildet. Außerdem entstehen je nach Versuchsdurchführung mehr oder weniger große Anteile an verzweigten und unverzweigten Dodecatetraenen und höheren Oligomeren des Butadiens. In präparativ interessanter Menge wurde ein neues fünfgliedriges cyclisches Butadiendimeres isoliert, dem nach Analysen, IR- und Kernresonanzspektrum die Konstitution des 1-Vinyl-3-methylencyclopentans (3) zukommt. Die Ausbeute an destillierbaren Oligomeren beträgt in den Versuchen bis zu 90 %.



Welcher der genannten Kohlenwasserstoffe bevorzugt gebildet wird, hängt im wesentlichen vom Komplexliganden für den Katalysator ab. So wird z.B. mit Triäthylphosphit als Ligand vorwiegend 1.3.6-Octatrien, mit Tributylphosphin vorwiegend 1.3.7-Octatrien und mit Phosphorigsäuretrimorpholid vorwiegend 2.4.6-Octatrien erhalten.

Ebenfalls ein Gemisch offenkettiger Butadienoligomere erhielten wir in guten Ausbeuten und mit hoher Reaktionsgeschwindigkeit durch Einwirkung nullwertiger Kobaltkatalysatoren auf Butadien bei 50–100 °C. Über ähnliche Ergebnisse haben kürzlich auch japanische Autoren berichtet [20, 21].

Die von uns verwendeten Katalysatoren erhält man durch Reduktion von Kobaltsalzen in organischen Lösungsmitteln in Gegenwart von Butadien. Geeignete Reduktionsmittel sind metallorganische Verbindungen, Metalle und Metallhydride. Es entstehen braune Lösungen, die vermutlich nullwertiges, an Butadien komplex gebundenes Kobalt enthalten. Bei der Einwirkung von Butadien auf diese Lösungen entstehen Oligomere des Butadiens. Durch fraktionierte Destillation lassen sich Dimere, Trimere und Tetramere abtrennen. Die neuen Oligomeren der Summenformel (C₄H₆)_n besitzen *n* + 1 Doppelbindungen, sind also offenkettig. Zwei der Doppelbindungen sind konjugiert. Die Dimerenfraktion besteht zu etwa 90 % aus 3-Methyl-1.4.6-heptatrien (4) und 10 % 1.3.6-Octatrien (5). Sie sind durch 1.2- bzw. 1.4-Addition zweier Butadienmoleküle entstanden:



Die Dimeren besitzen 1.3-Dien-Struktur. Es ist deshalb verständlich, daß die Reaktion nicht auf dieser Stufe stehenbleibt, sondern daß die Dimeren entsprechend dem angegebenen

[20] *S. Otsuka* u. Mitarbeiter, J. Amer. chem. Soc. 85, 3709 (1963); J. chem. Soc. Japan, ind. Chem. Sect. 66, 1094 (1963).

[21] *T. Saito* et al., J. chem. Soc. Japan, ind. Chem. Sect. 66, 1099 (1963); Bull. chem. Soc. Japan 1964, 105.

nen Schema über Trimere und Tetramere zu höheren Oligomeren weiterreagieren. Wenn man auf eine bestimmte Katalysatormenge eine bestimmte Butadienmenge einwirken läßt und die Reaktion nach verschiedenen Reaktionszeiten abbricht, so läßt sich der Beweis für einen schrittweisen Aufbau leicht führen: Mit zunehmendem Umsatz sinkt, wie Tabelle 1 zeigt, die Ausbeute an Dimeren, während die Ausbeute an höheren Oligomeren zunimmt.

Tabelle 1. Ausbeuten bei der Oligomerisierung von Butadien mit Kobaltkatalysatoren bei verschiedenem Butadienumsatz.

Butadien-Umsatz [%]	30	50	60	90
Ausbeute an Dimeren [%]	90	78	72	16
Ausbeute an Tri- und Tetrameren [%]	8	15	16	45
Ausbeute an höheren Oligomeren [%]	2	7	12	39

Die oben beschriebenen Katalysatoren ändern ihren Charakter vollständig, wenn ihnen als Kokatalysator eine Phosphorverbindung, z. B. Tri-*o*-tolylphosphit, zugesetzt wird. Als Hauptprodukte werden nun 1.5-Cyclooctadien und 1-Vinyl-3-cyclohexen gebildet [22]. Offenkettige Oligomere entstehen nur spurenweise.

III. Die Trimerisierung des Butadiens

1956 entdeckte *Wilke* [23], daß gewisse titanhaltige Ziegler-Katalysatoren Butadien leicht und mit hoher Ausbeute zu trans,trans,cis-1.5.9-Cyclododecatrien cyclisieren. Diese theoretisch und praktisch sehr bedeutungsvolle Synthese gelang ihm und seinen Mitarbeitern später auch mit Katalysatoren auf der Basis von Chromverbindungen und mit nullwertigen π -Komplexen des Nickels [24]. Dabei wurden noch zwei weitere Isomere des Cyclododecatriens, nämlich die trans,trans,trans- und die trans,cis,cis-Verbindung entdeckt.

Untersuchungen von *Wilke* und Mitarbeitern [24] lassen vermuten, daß bei titanhaltigen Katalysatoren die Cyclotrimerisierung durch das dreiwertige Metall als wirksames Zentralatom bewirkt wird. Es ist deshalb überraschend, daß wir ein für die Cyclotrimerisierung des Butadiens zu trans,trans,cis-1.5.9-Cyclododecatrien sehr wirksames Katalysatorsystem fanden, das offensichtlich zweiwertiges Titan enthält [*]. Es entsteht bei der Reaktion von Titanhalogeniden, insbesondere Titanetrachlorid, Aluminium und Aluminiumchlorid, in aromatischen Lösungsmitteln [25]. Unabhängig davon haben *Natta* und Mitarbeiter [26] gefunden, daß bei dieser Reaktion in Benzol ein Komplex mit der Zusammensetzung $\text{TiCl}_3 \cdot \text{Cl}_2\text{AlC}_6\text{H}_5 \cdot \text{AlCl}_3$ entstehen sollte. *Martin* und *Vohwinkel* [27] konnten aber später den eindeutigen Beweis führen, daß es sich hierbei um einen Aromatenkomplex der Konstitution $\text{TiCl}_2 \cdot 2\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ handelt. Das darin enthaltene Titan liegt in zweiwertiger Form vor. Derselbe Komplex entsteht auch, wie *Martin* und *Vohwinkel* fanden, bei der Einwirkung von Titan(II)-chlorid und Aluminium-

chlorid auf Benzol. Auch die so hergestellte Verbindung ist für die Cyclododecatrien-Synthese geeignet [28]. Der Katalysatorkomplex wird in seiner Aktivität und Selektivität wesentlich verbessert, wenn er zusammen mit Stoffen verwendet wird, die mit Aluminiumchlorid Komplexe bilden [29]. Dadurch wird der saure Charakter der Lewis-säure Aluminiumchlorid wenigstens teilweise neutralisiert, und Nebenreaktionen bei der Synthese werden zurückgedrängt. Als Komplexbildner eignen sich Äther, Thioäther, Amine und Alkalisalze von Halogenwasserstoffsäuren.

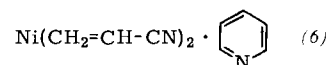
Die Titankatalysatoren sind sehr selektiv und außerordentlich aktiv. Mit der Katalysatorkombination Aluminium, Aluminiumchlorid, Titanetrachlorid, Kochsalz und Benzol konnten bei einem Durchsatz von täglich 10 kg Cyclododecatrien pro Liter Reaktionsraum in 90-proz. Ausbeute 1000 kg Cyclododecatrien pro Mol Titanetrachlorid hergestellt werden. Die Titankonzentration im Reaktionsprodukt liegt zwischen $0,5 \cdot 10^{-3}$ bis $1 \cdot 10^{-3}$ Grammatom/l. Als Nebenprodukte der Synthese treten ca. 1 % Vinylcyclohexen und Cyclooctadien auf. Der Rest ist ein niedermolekulares wachsartiges Polybutadien vom Molekulargewicht 1500, das im Gegensatz zu den häufig bei Butadienoligomerisierungen anfallenden kautschukartigen Polybutadienen die Handhabung des Reaktionsaustrages nicht erschwert.

Verwendet man statt der Titanverbindung Eisen(III)-chlorid, so verläuft die Reaktion weniger spezifisch und liefert neben einem Gemisch aus trans,trans,trans- und trans,trans,cis-1.5.9-Cyclododecatrien noch andere cyclische und offenkettige Oligomere des Butadiens [30].

Auch auf der Basis von Nickelkomplexen, an denen bereits *Reed* [3] die katalytische Cyclotrimerisierung des Butadiens beobachtet hatte, konnten wir wirksame, für die technische Durchführung der Synthese von trans,trans,trans-1.5.9-Cyclododecatrien geeignete Katalysatoren entwickeln.

Im einfachsten Falle wird dabei Nickelcarbonyl verwendet. Im Prinzip arbeitet man wie bei der Cyclooctadien-Synthese. Wesentlich ist die Einhaltung einer hohen Butadienkonzentration bei nicht zu hoher Temperatur. Dieses Katalysatorsystem eignet sich besonders für die technische Synthese, obwohl man kleinere Reaktionsgeschwindigkeiten als mit Titankatalysatoren in Kauf nehmen muß. Die verfahrenstechnische Durchführung ist aber einfacher, und als Nebenprodukt entsteht nur das nicht unerwünschte Cyclooctadien in nennenswerter Menge.

Nickel-bisacrylnitril (1) gibt mit Pyridin, Chinolin oder Chinaldin Komplexe der Zusammensetzung (6). Diese Komplexe eignen sich ebenfalls zur Synthese des Cyclododecatriens.



IV. Die Mischoligomerisierung von Butadien mit anderen ungesättigten Verbindungen

Bei der Mischoligomerisierung von Butadien mit anderen ungesättigten Verbindungen kann man je nach der Art, in der die Moleküle verknüpft werden, zwei Reaktionstypen unterscheiden.

[28] *F. Vohwinkel*, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1961.

[29] DBP. 1095819 (1959/61), BASF, Erf.: *H. Müller*.

[30] DBP. 1106758 (1960/61), BASF, Erf.: *H. Müller*.

[22] Franz. Patent 1350644 (1961/63), BASF, Erf.: *D. Wittenberg*, *H. Lautenschlager*, *N. v. Kutepow*, *F. Meier* u. *H. Seibt*.

[23] DBP. 1050333 (1956/59), Studiengesellschaft Kohle mbH., Erf.: *G. Wilke*.

[24] *H. Breil*, *P. Heimbach*, *M. Kröner*, *H. Müller* u. *G. Wilke*, Makromolekulare Chem. 69, 18 (1963).

[*] Nach Beendigung unserer Arbeiten wurde uns bekannt, daß diese Erkenntnis bereits in der Dissertation von *F. Vohwinkel* (Max-Planck-Institut für Kohleforschung) [28] enthalten ist.

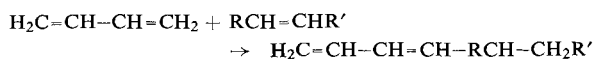
[25] DBP. 1097982 (1959/61), BASF, Erf.: *H. Müller*.

[26] *G. Natta*, *G. Mazzanti* u. *G. Pregalia*, Gazz. chim. ital. 89, 2065 (1959); *G. Natta* u. *G. Mazzanti*, Tetrahedron 1960, 86.

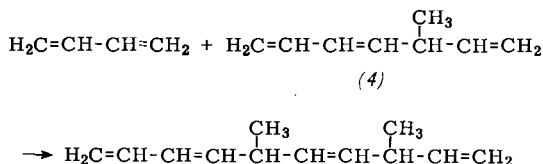
[27] *H. Martin* u. *F. Vohwinkel*, Chem. Ber. 94, 2416 (1961).

Zum ersten Typ gehören Ringschlußreaktionen, bei der C–C-Bindungen nur durch Elektronenverschiebung geschlossen werden. Ein klassisches Beispiel dafür ist die unkatalysiert ablaufende Diels-Alder-Reaktion des Butadiens. Neuere Beispiele sind nach *Wilke* [6,31] z.B. die Mischoligomerisierung von zwei Molekülen Butadien mit Äthylen oder Dimethylacetylen zu 1,5-Cyclodecadien bzw. 1,2-Dimethyl-1,4,8-cyclodecatrien.

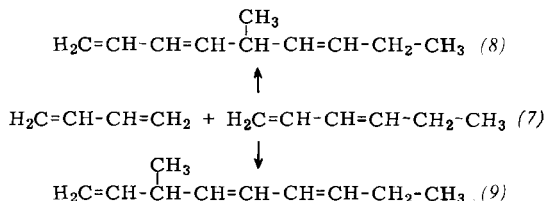
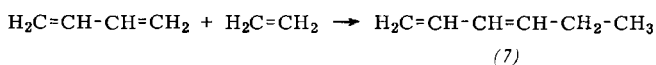
Bei dem zweiten Reaktionstyp entstehen offenkettige Mischoligomere, die durch C–C-Verknüpfung und Wasserstoffverschiebung zustandekommen. Dabei kann der Wasserstoff vom Butadien oder von der anderen ungesättigten Verbindung stammen. Nur im ersten Falle erhält man Produkte mit konjugierten Doppelbindungen. *Wittenberg* hat für diese Reaktion die Bezeichnung Dienylierung vorgeschlagen [19a].



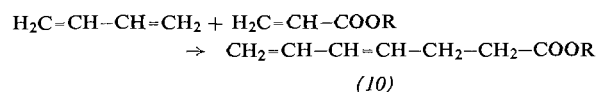
Unsere Untersuchungen auf dem Gebiet der Mischoligomerisierung haben gezeigt, daß man cyclische Mischoligomere und offenkettige Mischoligomere ohne konjugierte Doppelbindung vornehmlich mit Nickel(0)-Komplexen als Katalysatoren erhält. Dienylierungsreaktionen dagegen werden durch Kobaltkatalysatoren begünstigt. Der einfachste Fall einer Dienylierung wurde oben bereits beschrieben. Es handelt sich um die Oligomerisierung von Butadien zu 3-Methyl-1,4,6-heptatrien (4) und höheren Oligomeren an Kobaltkatalysatoren:



Aus Äthylen und Butadien erhielten wir mit Kobaltkatalysatoren bei 80 °C unter Druck sehr reines trans-1,3-Hexadien. In einer Nebenreaktion setzt sich das zuerst gebildete Hexadien (7) mit einem weiteren Butadienmolekül zu 5-Methyl-1,3,6-nonatrien (8) und 3-Methyl-1,4,6-nonatrien (9) um.

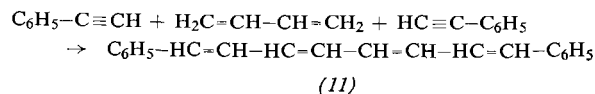


Besonders leicht reagieren Acrylester und Butadien miteinander. Bereits bei 40–60 °C entstehen bei Normaldruck Ester der Heptadiensäure (10) als Hauptprodukte, z.B.



[31] Österr. Patent 232495 (1962/64), Studiengesellschaft Kohle mbH., Mülheim/Ruhr.

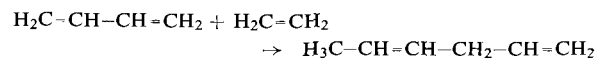
Bereits bei Raumtemperatur reagieren auch Butadien und Phenylacetylen. Nach wenigen Minuten scheiden sich aus dem Reaktionsgemisch die gelben Kristalle von 1,8-Diphenyl-1,3,5,7-octatetraen (11) ab. Es hat eine zweiseitige Dienylierung stattgefunden:



Bei den Dienylierungskatalysatoren handelt es sich um dieselben Kobaltkomplexe, die oben für die Synthese von Methylheptatrien beschrieben wurden. Sie werden gelöst in Äthern und Kohlenwasserstoffen angewendet. Im Gegensatz zu den entsprechenden Nickelkomplexen sind sie verhältnismäßig unempfindlich. Zusätze von Aminen, Ketonen, Estern und Alkoholen und sogar von geringen Mengen Wasser verändern kaum ihre Aktivität und Selektivität. Als einfachster Katalysator für die Reaktion kann schließlich Kobaltcarboxyl verwendet werden.

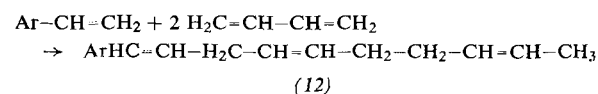
Mischoligomere aus Butadien und anderen ungesättigten Verbindungen, die dadurch entstehen, daß sich eine C–H-Bindung der ungesättigten Verbindung an Butadien anlagert, haben *Friedmann* [32], *Alderson* [33] und *Verbanc* [34] mit Kobaltoxyd bzw. Rhodiumchlorid als Katalysator erhalten.

Aus Butadien und Äthylen entsteht z.B. 1,4-Hexadien:



Wilke und *Heimbach* [6] führten die Mischoligomerisierung von Butadien und Äthylen mit Nickel(0)-Komplexen durch. Bei dieser Synthese, die hauptsächlich 1,5-Cyclodecadien liefert, fällt als Nebenprodukt n-1,4,9-Decatrien an. Wir haben Versuche mit Katalysatoren durchgeführt, die aus Nickelchelaten, Alkalimetallen und Butadien in organischen Lösungsmitteln entstehen. Äthylen und Butadien ließen sich in der Hauptsache (50 % Ausbeute) zu 1,5,9-Decatrien mischoligomerisieren. Daneben wurden aus den Reaktionsausträgen 1,3,8-Decatrien, 1,5,9-Cyclododecatrien, 1,5-Cyclooctadien und 1-Vinyl-3-cyclohexen isoliert.

Beim Studium der Reaktion mit Vinylaromaten fanden wir, daß diese mit Butadien besonders bereitwillig reagieren [35]. Dabei vereinigen sich bevorzugt zwei Moleküle Butadien mit einem Molekül des Vinylaromaten zu Aryl-n-decatrienen.



Die Lage der Doppelbindung in diesen Verbindungen hängt etwas vom verwendeten Katalysator und den Reaktionsbedingungen ab. Meist entsteht ein Gemisch der Doppelbindungsisomeren, wobei die 1,4,8-Aryldecatriene überwiegen. Technisch sind die Mischoligomeren aus Styrol und Butadien, die Phenyldecatriene, besonders interessant. Sie lassen sich leicht zu n-Decylbenzol

[32] US.-Patent 2599249 (1950/52), Sinclear Refining Comp., Erf.: B. S. Friedmann.

[33] US.-Patent 3013066 (1961/62), Du Pont, Erf.: Th. Alderson.

[34] Franz. Patent 1319578 (1962/63), Du Pont, Erf.: J. Verbanc.

[35] Belg. Patent 622195 (1961/63), BASF, Erf.: H. Lautenschlager, E. Scharf, D. Wittenberg u. H. Müller.

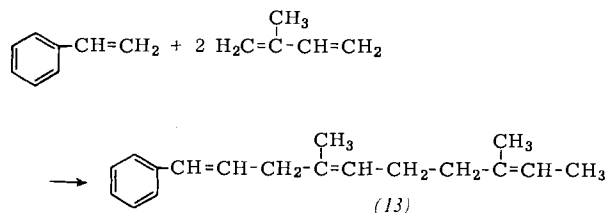
hydrieren, einem günstigen Ausgangsprodukt für Waschmittel, die biologisch restlos abgebaut werden können. Die Mischoligomerisierung, die mit 410 cal/g exotherm verläuft, wird am besten bei 90–100 °C ausgeführt. Man arbeitet mit solchen nickelhaltigen Katalysatoren, die reines Butadien zu Cyclododecatrien oder Cyclooctadien cyclisieren.

Diese Homooligomeren entstehen deshalb auch als Nebenprodukte. Ihre Bildung kann aber durch überschüssiges Styrol weitgehend zurückgedrängt werden. Bei einer kontinuierlich im halbertechnischen Maßstab durchgeführten Synthese konnten mit 30 % Styrolüberschuß 75 % des eingesetzten Butadiens zu Phenyldecatrien umgesetzt werden. Die Ausbeute, bezogen auf Styrol, war praktisch quantitativ.

Katalysatoren mit phosphorhaltigen Liganden zeigten sich weniger geeignet als Nickel(0)-Olefinkomplexe oder Nickelcarbonyl. Diese phosphorfreien Nickelkomplexe lieferten außerdem das reinste Phenyldecatrien und sind dazu außerordentlich ergiebig. Pro Mol der Nickelverbindung werden je nach Verweilzeit 500–1000 kg Phenyldecatrien gebildet.

Die cyclisierende Mischoligomerisierung, die mit Äthylen bevorzugt stattfindet und zu Cyclododecadien führt, tritt beim Styrol nur in untergeordnetem Maße ein. Offensichtlich verhindert die Konjugation der Vinylgruppe zum aromatischen Kern, die in den Phenyldecatrienen erhalten bleibt, diese Reaktion, und es bildet sich der energetisch begünstigte offenkettige Kohlenwasserstoff. Deshalb reagiert wohl auch Vinylcyclohexen sehr viel schwerer als Styrol.

Analog Styrol und Butadien lassen sich auch andere Vinylaromaten mit anderen 1,3-Dienen zur Reaktion bringen. Styrol und Isopren z.B. liefern glatt 1-Phenyl-4,8-dimethyldecatrien (13).



Aus Vinylnaphthalin und Butadien bildet sich 1-Naphthyldecatrien. Beim Divinylbenzol können beide Vinylgruppen reagieren; es entsteht dann Didecatrienylbenzol neben Vinyldecatrienylbenzol. Alkenylaromaten vom Typ des α -Methylstyrols reagieren viel schwerer als Styrol. Da dadurch die Konkurrenzreaktion der Homooligomerisierung des Butadiens überwiegt, erhält man Mischoligomere nur in 5- bis 10-proz. Ausbeute.

Den Mitarbeitern der analytischen Laboratorien der BASF und ganz besonders den Herren Dr. W. Brügel, Dr. D. Noffz, Dr. K. Müller, Dr. H. Günzler und Dr. G. Matz sind die Verfasser für spektroskopische Untersuchungen sowie für Strukturaufklärungen zu großem Dank verpflichtet.

Eingegangen am 10. November 1964 [A 428]

Bildung freier Radikale beim Verstrecken von Polyamiden

VON DR. P. MATTHIES, DR. J. SCHLAG UND DR. E. SCHWARTZ

KUNSTSTOFFLABORATORIUM UND HAUPTLABORATORIUM
DER BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK AG, LUDWIGSHAFEN AM RHEIN

Veröffentlicht zum 100-jährigen Bestehen der Badischen Anilin- & Sodafabrik AG., am 6. April 1965

Die Bildung freier Radikale beim Verstrecken von Spinnfäden wurde erstmalig an zwei Polyoxamiden beobachtet. Dabei färben sich die Fäden rot, und man kann ESR-Signale nachweisen. Farbe und ESR-Absorption sind nicht beständig. Es wurde die Abnahme der ESR-Absorptionsintensität, der zeitliche Verlauf der optischen Remission und die Temperaturabhängigkeit der Entfärbung bestimmt. Die Einwirkung energiereicher Strahlung auf die beiden Polyoxamide verursacht ebenfalls Rotfärbung und ESR-Absorption. Die Untersuchungen führen zu dem Schluß, daß die rote Farbe Radikalen zukommt, die mit der Oxamidgruppe in Zusammenhang stehen.

Einleitung

Eine Radikalbildung in Polymeren durch mechanische Beanspruchung ist bisher nur in solchen Fällen beobachtet worden, in denen die Beanspruchung sehr groß war, beispielsweise beim Pulverisieren in einer Schwingmühle [1–5]. Über derartige Untersuchungen an Polyamiden

wird von Bresler und Mitarbeitern berichtet [3]. Sie erhielten Radikale in Polycaprolactam durch Mahlen bei –196 °C, während bei Raumtemperatur keine Radikale gefunden wurden.

[1] P. Y. Butyagin, A. A. Berlin, A. E. Kalmanson u. L. A. Blyumenfeld, Hochmolekulare Verb. (russ.) 1, 865 (1959).

[2] P. Y. Butyagin, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 140, 145 (1961).

[3] S. E. Bresler, S. N. Zhurkov, E. N. Kazbekov, E. M. Saminskii u. E. E. Tomashevskii, Rubber Chem. Technol. 33, 358 (1960).

[4] S. N. Zhurkov, E. E. Tomashevskii u. V. A. Zakrevskii, Festkörperphysik (russ.) 3, 2841 (1961).

[5] S. E. Bresler, E. N. Kazbekov, V. N. Fornichev, F. Sech u. P. Smeitek, Festkörperphysik (russ.) 5, 675 (1963).