



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Int. Cl.³: C 07 C

2/08

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



PATENT SCHRIFT A5

11

638 770

21 Gesuchsnummer: 7047/78

22 Anmeldungsdatum: 28.06.1978

30 Priorität(en): 29.06.1977 JP 52-78183
29.08.1977 JP 52-103918

24 Patent erteilt: 14.10.1983

45 Patentschrift
veröffentlicht: 14.10.1983

73 Inhaber:
Sumitomo Chemical Company, Limited,
Osaka-shi/Osaka (JP)

72 Erfinder:
Hiroshi Sato, Toyonaka-shi/Osaka-fu (JP)
Takanobu Noguchi, Takatsuki-shi/Osaka-fu (JP)
Seimei Yasui, Takarazuka-shi/Hyogo-ken (JP)

74 Vertreter:
A. Braun, Braun, Héritier, Eschmann AG,
Patentanwälte, Basel

54 Verfahren zum Dimerisieren von niederen alpha-Olefinen.

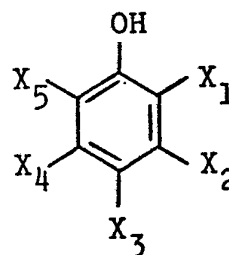
57 In dem Verfahren zum Dimerisieren von niederen α -Olefinen wird ein Katalysator verwendet, der

- (A) mindestens eine Nickelverbindung, die aus Salzen des Nickels mit organischen Säuren, Salzen des Nickels mit anorganischen Säuren und Komplexen des Nickels gewählt ist,
- (B) ein Trialkylaluminium,
- (C) mindestens eine phosphorhaltige Verbindung, die aus Verbindungen des dreiwertigen Phosphors der Formel

(I) $\text{PR}^1\text{R}^2\text{R}^3$, (II) $(\text{R}_2^1\text{N})_n\text{PR}_3^{2-n}$ und (III) $(\text{R}^1\text{O})_n\text{PR}_3^{2-n}$,

worin R^1 , R^2 und R^3 , die gleich oder verschieden sind, jeweils eine Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Aryl- oder Aralkylgruppe mit bis zu 18 Kohlenstoffatomen bedeuten und n eine ganze Zahl von 1 bis 3 darstellt, gewählt sind, sowie

(D) ein halogeniertes Phenol der Formel:



(IV)

worin X_1 , X_2 , X_3 , X_4 und X_5 , die gleich oder verschieden sind, jeweils ein Halogenatom, Wasserstoff oder Hydroxyl bedeuten, wobei mindestens eines dieser Symbole ein Halogenatom darstellt, enthält.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zum Dimerisieren von niederen α -Olefinen, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Katalysator verwendet, der

(A) mindestens eine Nickelverbindung, die aus Salzen des Nickels mit organischen Säuren, Salzen des Nickels mit anorganischen Säuren und Komplexen des Nickels gewählt ist,

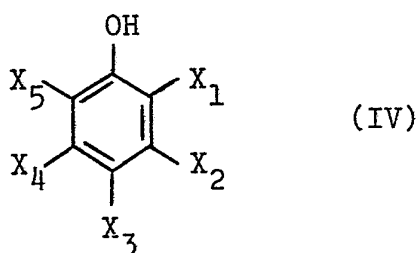
(B) ein Trialkylaluminium,

(C) mindestens eine phosphorhaltige Verbindung, die aus Verbindungen des dreiwertigen Phosphors der Formel



worin R^1 , R^2 und R^3 gleiche oder verschiedene Bedeutung haben und jeweils eine Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Aryl- oder Aralkylgruppe darstellen und n eine ganze Zahl von 1 bis 3 bedeutet, gewählt ist, sowie

(D) ein halogeniertes Phenol der Formel:



worin X_1 , X_2 , X_3 , X_4 und X_5 gleiche oder verschiedene Bedeutung haben und jeweils ein Halogenatom, Wasserstoff oder Hydroxyl darstellen, wobei mindestens eines dieser Symbole ein Halogenatom bedeutet, enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis von Trialkylaluminium (B) zu Nickelverbindung (A) 2 bis 500 beträgt, das Molverhältnis von Phosphorverbindung (C) zu Nickelverbindung (A) 0,1 bis 50 beträgt und das Molverhältnis von halogeniertem Phenol (D) zu Trialkylaluminium (B) 0,2 bis 20 beträgt.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis von halogeniertem Phenol (D) zu Trialkylaluminium (B) 0,5 bis 10 beträgt.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis von halogeniertem Phenol (D) zu Trialkylaluminium (B) 2 bis 10 beträgt.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis von halogeniertem Phenol (D) zu Trialkylaluminium (B) 2 bis 5 beträgt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das halogenierte Phenol ein chloriertes Phenol ist.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das niedere α -Olefin Propylen ist.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Dimensionieren von niederen α -Olefinen, wie Äthylen und Propylen, unter Verwendung eines Nickelkatalysators vom Typ der Zieglerkatalysatoren.

Aus niederen α -Olefinen, die in grossen Mengen und zu niedrigem Preis aus Erdöl erhalten werden können, stellt man bekanntlich Polymerisate, wie Polyäthylen und Polypropylen, her; die Herstellung dieser Polymerisate ist von fundamentaler Wichtigkeit für die Polymerisatindustrie. Es

wurden aber aus den niederen α -Olefinen auch verschiedene Dimere mit verschiedener Verwendbarkeit hergestellt. Was z. B. die Isomeren des dimeren Propylens angeht, so kann 2-Methylpenten durch eine Crackreaktion unter Verwendung eines Siliciumdioxid-Aluminiumoxyd-Katalysators in Isopren übergeführt werden; 4-Methylpenten-1 kann durch stereoreguläre Polymerisation in Polymethylpenten mit einer hervorragenden Durchsichtigkeit, hervorragenden elektrischen Eigenschaften und hervorragender Verarbeitbarkeit übergeführt werden; 2,3-Dimethylbuten kann zu 2,3-Dimethylbutadien, das als Ausgangsmaterial für synthetische Kautschuke brauchbar ist, dehydriert werden; und 2,3-Dimethylbuten-2 ist ein wichtiges Ausgangsmaterial für die Herstellung von landwirtschaftlichen Chemikalien oder Arzneimitteln. Ferner kann 3-Methylbuten-1, das ein Codimerisat von Äthylen und Propylen ist, auch als Ausgangsmaterial für die Herstellung von landwirtschaftlichen Chemikalien oder Arzneimitteln verwendet werden.

Die herkömmlichen Verfahren zum Dimerisieren von niederen α -Olefinen, wie Propylen, können roh in die folgenden vier Gruppen eingeteilt werden:

(1) Verfahren unter Verwendung von kationischen Katalysatoren [siehe z. B. E. Terres, Brönsted Chemie, Bd. 34, S. 355 (1953)]:

Wenn dieses Verfahren für die Dimerisierung von Propylen unter Verwendung von Phosphorsäure als Katalysator angewandt wird, wird das Dimer in einer sehr geringen Ausbeute, z. B. von bis zu 20%, erhalten, während die Ausbeute an trimeren oder höherpolymeren Produkten 50% oder mehr erreicht. Überdies besteht das Dimer hauptsächlich aus 4-Methylpenten-2, während andere brauchbare Isomere nicht in einer gut steuerbaren Weise erhalten werden können.

(2) Verfahren unter Verwendung von anionischen Katalysatoren (siehe z. B. US-PS Nr. 2 986 588):

Dieses Verfahren ist weit besser für die Herstellung von 4-Methylpenten-1 mit guter Selektivität geeignet, aber wenn die Ausbeute an Dimeren 30% überschreitet, nimmt die Selektivität in bezug auf 4-Methylpenten-1 ab; ferner ist es schwierig, andere Isomere in einer gut steuerbaren Weise zu erhalten.

(3) Verfahren unter Verwendung von Alkylaluminium [siehe z. B. K. Ziegler und H. G. Gellert, Angewandte Chemie, Bd. 64, S. 323 (1952)]:

Dieses Verfahren eignet sich weit besser für die Herstellung von 2-Methylpenten-1 mit guter Selektivität. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist jedoch sehr gering, und es werden pro g Aluminium höchstens 15 bis 20 g Propylen pro Stunde umgesetzt, so dass der Katalysator in einer grossen Menge verwendet werden wird. Ferner können andere Isomere nicht mit guter Selektivität erhalten werden.

(4) Verfahren unter Verwendung von Katalysatoren vom Typ der Zieglerkatalysatoren, die ein Übergangsmetall als Hauptkatalysatorkomponente enthalten:

Dieses Verfahren ist den zuerst genannten drei Verfahren hinsichtlich der Ausbeute an Dimeren und auch hinsichtlich der Steuerbarkeit der Bildung von Isomeren überlegen. Ein bevorzugtes Katalysatorsystem enthält eine Nickelverbindung als Übergangsmetallkomponente. Zum Beispiel wird die Dimerisierung von Propylen nach dem in der japanischen Patent Publication Nr. 34 007/1971 unter Verwendung eines Katalysatorsystems ausgeführt, das einen Nickelkomplex vom π -Allyltyp, ein Organoaluminiumhalogenid und ein organisches Phosphin enthält, wobei das Propyldimer in einer hohen Ausbeute von 6×10^3 g pro Stunde und pro g Nickel erzeugt wird; die Bildung von Isomeren kann auch sehr leicht gesteuert werden. Dieses Verfahren hat jedoch noch den Nachteil, dass der Nickelkomplex vom π -Allyltyp

getrennt auf umständliche Weise synthetisiert werden muss und dass dieser Komplex ferner an der Luft sehr unbeständig ist und seine Handhabung daher sehr unbequem ist.

Ferner beschreibt die japanische Patent Publication Nr. 30 241/1973 ein Verfahren zum Dimerisieren von Propylen unter Verwendung eines Katalysatorsystems, das einen Trihalogennickelatkomplex der Formel $(R_4P)^+(R_3PNiX_3)^-$ sowie ein Organoaluminiumhalogenid enthält. Die japanische Patent Publication Nr. 30 041/1975 offenbart ein Verfahren zum Dimerisieren von Propylen unter Verwendung eines Katalysatorsystems, das einen Komplex aus einem organischen Phosphin und Nickel der Formel $NiX_2 \cdot (PR_3)_2$ sowie ein Organoaluminiumhalogenid enthält. Bei beiden Verfahren müssen die komplizierten Nickelkomplexe getrennt synthetisiert werden, so dass diese Verfahren kaum in technischem Massstab ausgeführt werden können. Ferner ist ein Verfahren unter Verwendung eines Katalysators, der eine Nickelverbindung, ein Organoaluminiumhalogenid und ein organisches Phosphin enthält, in den japanischen Patent Publications Nrn. 22 807/1972 und 3161/1871 und in der US-PS Nr. 3 513 218 beschrieben. Dieses Verfahren liefert gute Ergebnisse hinsichtlich der Ausbeute und der Steuerung der Isomerbildung, aber die Verwendung von Organoaluminiumhalogeniden als Organoaluminiumkomponente hat den Nachteil, dass das an das Aluminium gebundene Halogenatom sich leicht davon trennt und einen Halogenwasserstoff der Formel HX bildet, der bei der Ausführung des Verfahrens grosse Schwierigkeiten, wie Korrosion der Vorrichtungen, herbeiführt. Überdies kann der erzeugte Halogenwasserstoff durch Destillation nicht vollständig entfernt werden und verunreinigt das Produkt in ungünstiger Weise. Obgleich die Ausbeute an dem Produkt und die Isomerenverteilung bis zu einem gewissen Grade gesteuert werden können, indem man die Anzahl der Halogenatome in den Organoaluminiumhalogeniden ändert, erfordert die Änderung der Anzahl der Halogenatome eine zusätzliche Reaktionsstufe, die während der Ausführung des Verfahrens nicht leicht ausgeführt werden kann.

Es ist andererseits bekannt, dass ein Katalysatorsystem, das eine Nickelverbindung und ein halogenfreies Trialkylaluminium enthält, eine sehr geringe Aktivität bei der Dimerisierung von Propylen oder Äthylen aufweist und unwirtschaftlich scharfe Reaktionsbedingungen, wie eine Reaktionstemperatur von 180 bis 250 °C und einen Reaktionsdruck von 50 bis 150 kg/cm², erfordert (siehe die japanische Patent Publication Nr. 24 431/1964).

Um diese Nachteile der bekannten Verfahren zu beseitigen, wurden umfangreiche Untersuchungen ausgeführt, wie man die Aktivität von Katalysatorsystemen, die eine Nickelverbindung als Hauptkomponente sowie ein halogenfreies Trialkylaluminium enthalten, erhöhen könnte. Dabei wurde überraschenderweise gefunden, dass ein Katalysatorsystem, das ein gänzlich neuartiges Aktivierungsmittel enthält, für das keinerlei analoge Komponenten aus dem Stande der Technik bekannt sind, eine hohe Aktivität bei der Dimerisierung von niederen α -Olefinen zeigt; ferner wurde überraschenderweise gefunden, dass das neuartige Katalysatorsystem die Steuerung der Isomerenverteilung erleichtert.

Es wurde auch neu gefunden, dass niedere α -Olefine zwar bei der Dimerisierung im allgemeinen ein Dimerisierungsprodukt mit endständiger Doppelbindung bilden, dass die Dimerisierung von α -Olefinen und die Isomerisierung des Dimerisierungsproduktes mit endständiger Doppelbindung in einer Stufe erzielt werden können, wenn man einen unter bestimmten Bedingungen hergestellten Katalysator verwendet, so dass Dimerisierungsprodukte von Olefinen mit innerer Doppelbindung mit hoher Selektivität erzeugt werden können.

Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren zum Dimerisieren von niederen α -Olefinen mit einem Katalysatorsystem, dessen Organoaluminiumkomponente ein halogenfreies Trialkylaluminium ist, zur Verfügung zu stellen, wobei das Katalysatorsystem keinen Halogenwasserstoff erzeugt. Ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von Dimerisierungsprodukten von Olefinen mit innerer Doppelbindung zur Verfügung zu stellen, indem man die Dimerisierung von niederen α -Olefinen und die Isomerisierung des Dimerisierungsproduktes in einer Stufe ausführt.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich somit auf ein Verfahren zum Dimerisieren von niederen α -Olefinen, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man einen Katalysator verwendet, der

(A) mindestens eine Nickelverbindung, die aus Salzen des Nickels mit organischen Säuren, Salzen des Nickels mit anorganischen Säuren und Komplexen des Nickels gewählt ist,

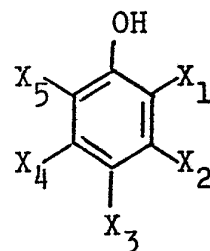
(B) ein Trialkylaluminium,

(C) mindestens eine phosphorhaltige Verbindung, die aus Verbindungen des dreiwertigen Phosphors der Formel

(I) $PR^1R^2R^3$, (II) $(R^1_2N)_nPR^{2-3-n}$ und (III) $(R^1O)_nPR^{2-3-n}$,

worin R^1 , R^2 , R^3 gleiche oder verschiedene Bedeutung haben und jeweils eine Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Aryl- oder Aralkylgruppe mit bis zu 18 Kohlenstoffatomen darstellen und n eine ganze Zahl von 1 bis 3 bedeutet, gewählt ist, sowie

(D) ein halogeniertes Phenol der Formel:



IV

worin X_1 , X_2 , X_3 , X_4 und X_5 gleiche oder verschiedene Bedeutung haben und jeweils ein Halogenatom, Wasserstoff oder Hydroxyl darstellen, wobei mindestens eines dieser Symbole ein Halogenatom bedeutet, enthält.

Im folgenden bedeutet «Alkyl» eine unverzweigte oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie Methyl, Äthyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, tert.-Butyl, Amyl, Isoamyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl oder Dodecyl; «Alkenyl» bedeutet eine Alkenylgruppe mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie Vinyl, Allyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Hexenyl, Heptenyl, Octenyl, Nonenyl, Decenyl, Undecenyl oder Dodecenyl; «Cycloalkyl» bedeutet eine Cycloalkylgruppe mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen, wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl; «Aryl» bedeutet eine Phenylgruppe, die durch 1 bis 3 Alkyl- und/oder Alkoxygruppen mit je 1 bis 3 Kohlenstoffatomen substituiert sein kann, wie Phenyl, o-, m- oder p-Tolyl, Xylol, 2,4,6-Tri-methylphenyl, p-Isopropylphenyl, p-Methoxyphenyl, o-, m- oder p-Äthylphenyl und p-Äthoxyphenyl; «Aralkyl» bedeutet eine Phenylalkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, wie Benzyl oder Phenylthyl; und «Halogen» bedeutet Fluor, Brom, Chlor oder Jod.

Das erfindungsgemäss zu verwendende Katalysatorsystem ist viel besser als die bekannten Katalysatorsysteme, wie aus den folgenden Beispielen hervorgeht; es hat nämlich

eine sehr hohe katalytische Aktivität, z. B. eine hohe Aktivität von 10^3 bis 10^4 oder mehr g Propyldimerisat pro g Nickel und pro Stunde, und erleichtert auch die Steuerung der Isomerenverteilung. Im Vergleich mit dem vorstehend wiedergegebenen Stand der Technik erbringt das erfindungsgemässe Verfahren in den folgenden Punkten einen technischen Fortschritt: (1) Die verwendete Nickelverbindung ist leicht zugänglich und kann ohne umständliche Syntheseverfahren hergestellt werden; ferner ist sie beständig und lässt sich leicht handhaben. (2) Die Organoaluminiumkomponente enthält kein Halogen, so dass weder eine Halogenwasserstoffbildung noch eine Korrosion der Vorrichtungen stattfindet. (3) Halogenierte Phenole, die als aktivierende Komponente des vorliegenden Katalysatorsystems wesentlich sind, sind beständig, und die an den aromatischen Kern gebundenen Halogenatome sind so inaktiv, dass sie nicht mit anderen Katalysatorkomponenten, wie der organischen Aluminiumverbindung, reagieren. Wie in den folgenden Beispielen gezeigt wird, kann eine grosse Menge Chlorbenzol in wirksamer Weise als Lösungsmittel verwendet werden, ohne dass es irgendeinen unerwünschten Einfluss auf die Reaktion hat. Da die Halogenatome nicht in Form eines Halogenid-anions abdissoziieren, bestehen keine Probleme hinsichtlich der Korrosion der Vorrichtung. Da überdies keinerlei Halogenwasserstoff (HX) erzeugt wird, besteht keine Gefahr der Verunreinigung des Produktes mit Halogenwasserstoff. Schliesslich kann die Steuerung der katalytischen Aktivität und der Isomerenverteilung leicht durch einfache Operationen erfolgen, z. B. durch Veränderung der Menge der halogenierten Phenole oder des Typs des Halogens.

Die erfindungsgemäss verwendeten Nickelkatalysatorsysteme, die ein Trialkylaluminium und mindestens ein halogeniertes Phenol als Aktivierungsmittel enthalten, zeigen eine sehr hohe katalytische Aktivität bei der Dimerisierung von α -Olefinen. Ferner wird durch das Vorhandensein einer Verbindung des dreiwertigen Phosphors der Formel



der weitere charakteristische Vorteil erzielt, dass die Steuerung der Isomerenverteilung leicht ausgeführt werden kann.

Das erfindungsgemäss zu verwendende aktive Nickelkatalysatorsystem, das sowohl ein Trialkylaluminium als auch ein halogeniertes Phenol enthält, unterscheidet sich deutlich von den wohl bekannten Nickelkatalysatorsystemen, die Organoaluminiumhalogenide enthalten, und zwar in vielen Punkten, einschliesslich des Koordinationszustandes oder der Atmosphäre der aktiven Komponente und des elektronischen Zustandes des Nickelatoms. Wie in den folgenden Beispielen gezeigt werden wird, liefern Organoaluminiumhalogenide enthaltende Katalysatorsysteme und die erfindungsgemässen Katalysatorsysteme in der Tat verschiedene Isomerenverteilungen, selbst wenn die gleiche phosphorhaltige Verbindung in den beiden Systemen verwendet wird.

Erfindungsgemäss werden niedere α -Olefine unter Verwendung der oben beschriebenen Katalysatoren zu dimeren Olefinen dimerisiert, die eine endständige Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung enthalten. Zum Beispiel wird Propylen zu endständigen Olefinen, wie 2,3-Dimethylbuten-1, das ein nützliches Zwischenprodukt für die Synthese von Chemikalien darstellt, dimerisiert. Die endständigen Olefine können nach wohl bekannten Verfahren zu Olefinen mit innenständiger Doppelbindung isomerisiert werden. Zum Beispiel kann 2,3-Dimethylbuten-2, das ein nützliches Zwischenprodukt für die Synthese von landwirtschaftlichen Chemikalien und dergleichen darstellt, durch Isomerisierung von 2,3-Dimethylbuten-1 erhalten werden. Ferner können

isomerisierte Dimere erfindungsgemäss in einer Stufe mit hoher Selektivität erhalten werden, wenn man den Katalysator unter den im folgenden angegebenen bestimmten Bedingungen herstellt. Das bedeutet, dass niedere α -Olefine direkt in diemere Olefine mit innenständigen Doppelbindungen übergeführt werden können. Zum Beispiel kann Propylen in einer Stufe mit hoher Selektivität nicht in 2,3-Dimethylbuten-1, sondern in 2,3-Dimethylbuten-2, das ein Isomerisierungsprodukt der ersteren Verbindung darstellt, übergeführt werden, wenn man die im folgenden beschriebenen Bedingungen anwendet.

Die Erfindung wird nunmehr im einzelnen erläutert.

Beim erfindungsgemässen Verfahren beträgt die Konzentration des Katalysators im allgemeinen etwa 10^{-5} bis etwa 10^{-1} Mol (berechnet auf die Nickelkomponente) pro Liter des Reaktionssystems, aber sie kann gewünschtenfalls je nach der angestrebten Reaktionsgeschwindigkeit geändert werden. Das Molverhältnis der Katalysatorkomponenten ist ebenfalls ein wichtiger Faktor für die Steuerung der katalytischen Aktivität und der Isomerenverteilung. Hinsichtlich der Molverhältnisse der Komponenten (A), (B), (C) und (D) bestehen keine besonderen Beschränkungen, aber im allgemeinen liegen sie innerhalb der folgenden Bereiche: (B) zu (A) = 2 bis 500, vorzugsweise 5 bis 100; (C) zu (A) = 0,1 bis 50, vorzugsweise 0,5 bis 20; und (D) zu (B) = 0,2 bis 20, vorzugsweise 0,5 bis 10. Obgleich die katalytische Aktivität und die Isomerenverteilung durch alle Komponenten des Katalysators und die Reaktionsbedingungen empfindlich beeinflusst werden, kann die katalytische Aktivität allgemein durch Erhöhung der Molverhältnisse (B) zu (A) und (D) zu (B) erhöht werden, während die Aktivität durch Erhöhung des Molverhältnisses von (C) zu (A) herabgesetzt wird. Die geeignetsten Molverhältnisse können je nach Art der gewünschten Produkte in geeigneter Weise gewählt werden.

Von den Katalysatorkomponenten beeinflusst die phosphorhaltige Verbindung der Katalysatorkomponente (C) die Verteilung der isomeren Dimeren am deutlichsten. Allgemein verändert sich die Verteilung von isomeren Propylen-dimeren mit zunehmender Basizität der phosphorhaltigen Verbindungen von einer an Methylpentenen reichen Verteilung zu einer an Dimethylbutenen reichen Verteilung, während andere Bedingungen ebenfalls einen Einfluss haben. Die gewünschte Selektivität in bezug auf die Isomeren kann erhalten werden, wenn man die phosphorhaltigen Verbindungen entsprechend den erforderlichen Produkten wählt.

Wenn man das Molverhältnis von (D) zu (B) im Bereich von 1 bis 20, vorzugsweise 2 bis 10, insbesondere 2 bis 5 wählt, kann man beim erfindungsgemässen Verfahren überdies aus niederen α -Olefinen in einer Stufe durch Isomerisierung der Dimeren (Olefine mit endständiger Doppelbindung) der α -Olefine selektiv Olefine mit innenständiger Doppelbindung erhalten. Zum Beispiel erreicht bei der Dimerisierung von Propylen das Verhältnis von 2,3-Dimethylbuten-2 zu der Gesamtmenge der Propyldimeren 50% oder mehr, unter bestimmten spezifischen Bedingungen sogar 80% oder mehr; ferner erreicht das Verhältnis von 2,3-Dimethylbuten-2 zu 2,3-Dimethylbutenen 50% oder mehr, unter bestimmten spezifischen Bedingungen sogar 95% oder mehr. Wenn man annimmt, dass alles 2,3-Dimethylbuten-2 durch Isomerisierung von 2,3-Dimethylbuten-1 erzeugt wird, bedeutet dies, dass die Dimerisierung und Isomerisierung gleichzeitig fast quantitativ verlaufen.

Hinsichtlich der Reihenfolge, in der die Komponenten bei der Herstellung der erfindungsgemässen Katalysatorsysteme gemischt werden, bestehen keine speziellen Beschränkungen, aber im allgemeinen wird es bevorzugt, dass die Komponente (D), nämlich das halogenierte Phenol, und die

Komponente (B), nämlich das Trialkylaluminium, immer in Gegenwart der Komponente (A), nämlich Nickelverbindung, miteinander in Berührung gebracht werden. Mit anderen Worten ist es erwünscht zu vermeiden, dass die beiden Komponenten (D) und (B) miteinander in Abwesenheit der Komponente (A) in Berührung gebracht werden. Spezifische bevorzugte Reihenfolgen des Mischens sind: die Komponenten (A), (B) und (C) werden in beliebiger Reihenfolge gemischt, worauf man mit der Komponente (D) mischt; die Komponenten (A), (C) und (D) werden in beliebiger Reihenfolge gemischt, worauf man mit der Komponente (B) mischt; ein Gemisch der Komponenten (A) und (B) wird mit einem Gemisch der Komponente (C) und (D) gemischt; ein Gemisch der Komponenten (A) und (D) wird mit einem Gemisch der Komponenten (B) und (C) gemischt; und die Komponenten (A), (B), (C) und (D) werden gleichzeitig gemischt. Nach den obigen Verfahren können Dimere in hoher Ausbeute erhalten werden.

Beim erfindungsgemässen Verfahren kann das Katalysatorsystem vorher in einem inerten Lösungsmittel, wie aromatischen Kohlenwasserstoffen, z. B. Benzol, Toluol und Xylol, aliphatischen Kohlenwasserstoffen, z. B. Hexan, Heptan und Cyclohexan, bzw. halogenierten aromatischen Kohlenwasserstoffen, z. B. Chlorbenzol, und o-, m- und p-Dichlorbenzol, hergestellt und dann für die Reaktion verwendet werden. Das Katalysatorsystem kann aber auch unmittelbar vor der Reaktion in situ in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels in einem Reaktionsgefäss hergestellt werden. Um Katalysatoren mit hoher Gleichmässigkeit, Beständigkeit und Aktivität zu erhalten, ist es besonders erwünscht, die Katalysatorkomponenten in Gegenwart von α -Olefin, wie Äthylen oder Propylen, zu mischen. In manchen Fällen können Katalysatoren mit einer hervorragenden Beständigkeit erhalten werden, indem man die Komponenten in Gegenwart einer Spur von konjugiertem Dien mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie Butadien, Isopren oder 1,3-Pentadien, mischt. Das Vorhandensein einer grossen Menge von konjugiertem Dien in dem Reaktionsgemisch setzt die Ausbeute an Dimeren des niederen α -Olefins etwas herab, und daher beträgt die Menge des konjugierten Diens vorzugsweise 1 bis 100 Mol pro Mol der Nickelverbindung.

Die Dimerisierung wird im allgemeinen in einem inerten Lösungsmittel der oben beschriebenen Art ausgeführt, aber in manchen Fällen kann sie auch in einem verflüssigten niederen α -Olefin, wie flüssigem Äthylen oder flüssigem Propylen, ohne Verwendung eines anderen Lösungsmittels ausgeführt werden. Die Reaktionstemperatur beträgt in der Regel etwa -50 bis $+150$ °C, vorzugsweise etwa -20 bis $+100$ °C. Die Reaktion wird im allgemeinen unter dem autogen erzeugten Druck, d. h. 0 bis 30 kg/cm², bei einer vorbestimmten Temperatur ausgeführt. In manchen Fällen kann aber mit Hilfe eines Kompressors ein Druck erzeugt werden.

Zu den im erfindungsgemässen Verfahren verwendbaren niederen α -Olefinen gehören α -Olefine mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, wie Äthylen, Propylen, Buten-1, Isobutylen und Penten-1. Es kann auch eine Codimerisierung mit Gemischen solcher α -Olefine, z. B. einem Gemisch aus Äthylen und Propylen, ausgeführt werden. Die Verwendung von Propylen im erfindungsgemässen Verfahren wird besonders bevorzugt.

Bezüglich der Komponenten des erfindungsgemäss verwendeten Katalysators gilt folgendes:

(A) Zu den Nickelverbindungen gehören Salze des Nickels mit organischen Säuren, wie Nickelnaphthenat, Nickeloctoat, Nickelformiat, Nickelacetat, Nickelbenzoat, Nickeloxalat und dergleichen; Salze des Nickels mit anorganischen Säuren, wie Nickelchlorid, Nickelbromid, Nickeljodid, Nickelfluorid, Nickelnitrat, Nickelsulfat und derglei-

chen; und Komplexe des Nickels, wie Bis-(acetylacetonato)-nickel, Bis-(äthylacetoacetato)-nickel, Bis-(dimethylglyoximato)-nickel und dergleichen.

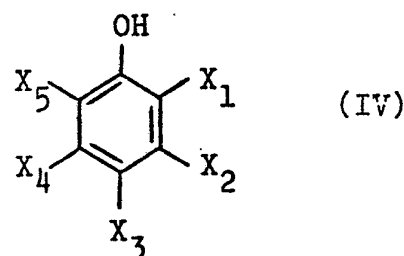
(B) Zu den Trialkylaluminiumverbindungen gehören Trimethylaluminium, Triäthylaluminium, Tri-n-propylaluminium, Tri-n-butylaluminium, Triisobutylaluminium, Tri-n-pentylaluminium, Tri-n-hexylaluminium, Tricyclohexylaluminium und dergleichen.

(C) Zu den Verbindungen des dreiwertigen Phosphors der Formel (I): $PR^1R^2R^3$ gehören Trimethylphosphin, Triäthylphosphin, Tri-n-propylphosphin, Triisopropylphosphin, Tri-n-butylphosphin, Triisobutylphosphin, Tri-tert.-butylphosphin, Tri-n-octylphosphin, Tricyclopropylphosphin, Tricyclohexylphosphin, Triphenylphosphin, Tri-p-tolylphosphin, Tri-p-methoxyphenylphosphin, Tri-(2,4,6-trimethylphenyl)-phosphin, Tri-p-isopropylphenylphosphin, Phenyl-diisopropylphosphin, Äthyl-diisopropylphosphin, Methyl-di-tert.-butylphosphin, Äthyl-di-tert.-butylphosphin, Äthyl-dicyclohexylphosphin, Methylpropylphenylphosphin, Methylallylphenylphosphin, Methylphenylbenzylphosphin und dergleichen.

Zu den Aminophosphinen der Formel (II): $(R^1)_2N-PR^2_{3-n}$ gehören Tris-(dimethylamino)-phosphin, Tris-(diäthylamino)-phosphin, Tris-(di-n-propylamino)-phosphin, Tris-(diisopropylamino)-phosphin, Tris-(di-n-butylamino)-phosphin, Tris-(diisobutylamino)-phosphin, Tris-(di-tert.-butylamino)-phosphin, Tris-(dicyclohexylamino)-phosphin; Phenyl-bis-(dimethylamino)-phosphin, Phenyl-bis-(diäthylamino)-phosphin, Phenyl-bis-(di-n-propylamino)-phosphin, Phenyl-bis-(diisopropylamino)-phosphin, Phenyl-bis-(di-tert.-butylamino)-phosphin, Phenyl-bis-(dicyclohexylamino)-phosphin, Diphenyl-diäthylaminophosphin, Diphenyl-diisopropylaminophosphin, Diphenyl-di-n-butylaminophosphin, Diphenyl-di-tert.-butylaminophosphin, Diphenyl-dicyclohexylaminophosphin, Äthyl-bis-(diäthylamino)-phosphin, Diisopropyl-diäthylaminophosphin, Diisopropyl-di-n-butylaminophosphin, Dicyclohexyl-di-n-butylaminophosphin und dergleichen.

Zu den Phosphiten der Formel (III): $(R^1O)_nPR^2_{3-n}$ gehören Trimethylphosphit, Triäthylphosphit, Tri-n-propylphosphit, Triisopropylphosphit, Tri-n-butylphosphit, Triisobutylphosphit, Tri-tert.-butylphosphit, Tricyclohexylphosphit, Triphenylphosphit, Tri-p-tolylphosphit, Tri-p-methoxyphenylphosphit, Diäthylphenylphosphinat, Di-n-propylphenylphosphinat, Diisopropylphenylphosphinat, Dicyclohexylphenylphosphinat, Diphenylphenylphosphinat und dergleichen.

(D) Zu den halogenierten Phenolen der Formel:



gehören 2-Chlorphenol, 3-Chlorphenol, 4-Chlorphenol, 2,3-Dichlorphenol, 2,4-Dichlorphenol, 2,5-Dichlorphenol, 2,6-Dichlorphenol, 3,4-Dichlorphenol, 3,5-Dichlorphenol, 2,4,5-Trichlorphenol, 2,4,6-Trichlorphenol, 2,3,4,6-Tetrachlorphenol, Pentachlorphenol, 2,3-Dichlorhydrochinon, 2,6-Dichlorhydrochinon, Tetrachlorhydrochinon, 4,6-Dichlorresorcin, 2,4,6-Trichlorresorcin, Tetrachlorbrenzcatechin und deren Homologe mit Fluor, Brom oder Jod anstelle von

Chlor. Bevorzugt werden diejenigen Verbindungen, die mindestens 2 Halogenatome enthalten. Das bevorzugte Halogen ist Chlor.

Das Produkt kann aus dem Reaktionsgemisch nach herkömmlichen Verfahren, d.h. durch Abbrechen der Reaktion, Entfernen des Katalysators und anschließendes Rektifizieren, abgetrennt werden.

Nach dem Rektifizieren kann das Produkt durch Gaschromatographie weiter isoliert werden, worauf die Zusammensetzung der Isomeren in dem Produkt bestimmt werden kann, in dem man die Struktur mit Hilfe des Infrarotsorptionsspektrums, des magnetischen Kernresonanzspektrums und der Massanalyse analysiert.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Beispiel 1

Ein 200-ml-Schlenkgefäß wurde entlüftet und dann mit Stickstoff gefüllt. In das Gefäß wurden 20 ml trockenes Chlorbenzol, eine Lösung von 0,15 mMol Nickelnaphthenat in 0,75 ml Toluol, eine Lösung von 0,15 mMol Triphenylphosphin in 1,5 ml Toluol und 0,5 ml Isopren in der angegebenen Reihenfolge gefüllt. Darauf wurde eine Lösung von 1,5 mMol Triäthylaluminium in 1,5 ml Toluol zugesetzt, worauf man 5 Minuten lang bei Raumtemperatur rührte. Danach wurde eine Lösung von 2,25 mMol 2,4,6-Trichlorphenol in 80 ml Chlorbenzol zugesetzt, worauf man 10 Minuten lang bei Raumtemperatur rührte.

Diese Katalysatorlösung wurde in einen 300-ml-Autoklav aus rostfreiem Stahl, der mit einem elektromagnetischen Rührer versehen war und in dem die Atmosphäre vorher durch Stickstoff ersetzt worden war, gefüllt. Nach luftdichtem Verschliessen des Autoklavs wurde Propylen bis zu einem Druck von 5 kg/cm² eingepresst; die Reaktion wurde 90 Minuten lang bei 20 °C ausgeführt, während man durch Zuführen von Propylen den gleichen Druck aufrechterhielt. Im Anfangsstadium der Reaktion trat eine starke Wärmeentwicklung ein, weshalb der Autoklav mit Eis gekühlt wurde.

Nachdem die Reaktion beendet war, wurde das nichtumgesetzte Propylen herausgespült und Methanol zugesetzt, um die Reaktion abzubrechen; danach wurde der Katalysator mit Wasser gewaschen. Das Produkt wurde unter Atmosphärendruck destilliert, wobei 55 g Propyldimere gewonnen wurden. Der katalytische Wirkungsgrad betrug $4,2 \times 10^3$ g Propyldimere pro g Nickel und pro Stunde. Nach der gaschromatographischen Analyse hatte das Propyldimere die folgende Zusammensetzung: 42% 2-Methylpenten-1 und 2-Methylpenten-2; 18% 4-Methylpenten-1 und 3-Methylpenten-1; 21% Hexene; 20% 2,3-Dimethylbuten-1 und 2,3-Dimethylbuten-2.

Beispiel 2

Ein 200-ml-Schlenkgefäß wurde entlüftet und dann mit Stickstoff gefüllt. In das Gefäß wurden 20 ml trockenes Chlorbenzol, eine Lösung von 0,15 mMol Nickelnaphthenat in 0,75 ml Toluol, eine Lösung von 0,15 mMol Triisopropylphosphin in 1,5 ml Toluol und 0,5 ml Isopren in der angegebenen Reihenfolge gefüllt. Darauf wurde eine Lösung von 1,5 mMol Triäthylaluminium in 1,5 ml Toluol zugesetzt, worauf man 5 Minuten lang bei Raumtemperatur rührte. Danach wurde eine Lösung von 2,25 mMol Pentachlorphenol in 80 ml Chlorbenzol zugesetzt, worauf man 10 Minuten lang bei Raumtemperatur rührte.

Diese Katalysatorlösung wurde in einen 300-ml-Autoklav aus rostfreiem Stahl gefüllt, in dem die Atmosphäre vorher durch Stickstoff ersetzt worden war. Nach dem luftdichten Verschliessen des Autoklavs wurde Propylen bis zu einem Druck von 5 kg/cm² eingepresst; die Reaktion wurde

90 Minuten lang bei 20 °C ausgeführt, während man durch Zuführen von Propylen den gleichen Druck aufrechterhielt. Die Nachbehandlung und Analyse wurden in gleicher Weise wie in Beispiel 1 ausgeführt. Auf diese Weise wurden 90 g Propyldimere erhalten.

Die katalytische Aktivität betrug $6,8 \times 10^3$ g Propyldimere pro g Nickel und pro Stunde. Die Verteilung der Isomeren des Propyldimere war folgendermassen: 11% 2-Methylpenten-1 und 2-Methylpenten-1; 16% 4-Methylpenten-1 und 4-Methylpenten-2; 5% Hexene; 64% 2,3-Dimethylbuten-1; 4,0% 2,3-Dimethylbuten-2.

Beispiel 3

Der Versuch wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 2 ausgeführt wobei aber 4,5 mMol 2,4,6-Trichlorphenol anstelle von Pentachlorphenol verwendet wurden. Auf diese Weise wurden 34 g Propyldimere erhalten. Die Verteilung der Isomeren in dem Propyldimere war folgendermassen: 13% 2-Methylpenten-1 und 2-Methylpenten-2; 18% 4-Methylpenten-1 und 4-Methylpenten-1; 11% Hexene; 43% 2,3-Dimethylbuten-1; 16% 2,3-Dimethylbuten-1.

Beispiel 4

Ein 200-ml-Schlenkgefäß wurde entlüftet und dann mit Stickstoff gefüllt. In das Gefäß wurden 20 ml trockenes Chlorbenzol, eine Lösung von 0,075 mMol Nickelnaphthenat in 0,375 ml Toluol, eine Lösung von 0,075 mMol Triisopropylphosphin in 0,75 ml Toluol und 0,5 ml Isopren in der angegebenen Reihenfolge gefüllt. Darauf wurde eine Lösung von 1,5 mMol Triäthylaluminium in 1,5 ml Toluol zugesetzt, worauf man 5 Minuten lang bei Raumtemperatur rührte. Danach wurde eine Lösung von 4,5 mMol 2,4,6-Trichlorphenol in 80 ml Chlorbenzol zugesetzt, worauf man 10 Minuten lang bei Raumtemperatur rührte.

Diese Katalysatorlösung wurde in einen 300-ml-Autoklav aus rostfreiem Stahl, in dem die Atmosphäre vorher durch Stickstoff ersetzt worden war, gefüllt. Nach luftdichtem Verschliessen des Autoklavs wurde Propylen bis zu einem Druck von 5 kg/cm² eingepresst; die Reaktion wurde 90 Minuten lang bei 20 °C ausgeführt, während man durch Zuführen von Propylen den gleichen Druck aufrechterhielt. Die Nachbehandlung und Analyse wurden in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 ausgeführt. Auf diese Weise wurden 31 g Propyldimere erhalten.

Die Verteilung der Isomeren des Propyldimere war folgendermassen: 17,6% 2-Methylpenten-1 und 2-Methylpenten-2; 15,4% 4-Methylpenten-1 und 4-Methylpenten-2; 8,4% Hexene; 6,6% 2,3-Dimethylbuten-1; 51% 2,3-Dimethylbuten-2.

Beispiel 5

Der Versuch wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 ausgeführt, wobei aber 1,125 mMol Tetrachlor-p-hydrochinon anstelle von 2,4,6-Trichlorphenol verwendet wurden. Auf diese Weise wurden 30 g Propyldimere erhalten. Die Verteilung der Isomeren des Propyldimere war folgendermassen: 25% 2-Methylpenten-1 und 2-Methylpenten-2; 35% 4-Methylpenten-1 und 4-Methylpenten-2; 23% Hexene; 16% 2,3-Dimethylbuten-1; 0,5% 2,3-Dimethylbuten-2.

Beispiel 6

Der Versuch wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 ausgeführt, wobei aber 4,5 mMol Pentachlorphenol anstelle von 2,4,6-Trichlorphenol verwendet wurden. Auf diese Weise wurden 25 g Propyldimere erhalten. Die Verteilung der Isomeren des Propyldimere war folgendermassen: 20% 2-Methylpenten-1 und 2-Methylpenten-2; 37% 4-Methylpenten-1 und 4-Methylpenten-2; 20% Hexene; 19% 2,3-Dimethylbuten-1; 4% 2,3-Dimethylbuten-2.

Beispiel 7

Ein 200-ml-Schlenkgefäß wurde entlüftet und dann mit Stickstoff gefüllt. In das Gefäß wurden 20 ml trockenes Chlorbenzol, 0,15 mMol Bis-(acetylacetonato)-nickel, eine Lösung von 0,15 mMol Triisopropylphosphin in 1,5 ml Toluol und 0,5 ml Isopren in der angegebenen Reihenfolge gefüllt. Danach wurde eine Lösung von 1,5 mMol Triäthylaluminium in 1,5 ml Toluol zugesetzt, worauf man 5 Minuten lang bei Raumtemperatur rührte. Danach wurde eine Lösung der in Tabelle I angegebenen verschiedenen Mengen Pentachlorphenol in 80 ml Chlorbenzol zugesetzt, worauf man 10 Minuten lang bei Raumtemperatur rührte.

Jede Katalysatorlösung wurde in einen 300-ml-Autoklav aus rostfreiem Stahl, in dem die Atmosphäre vorher durch Stickstoff ersetzt worden war, gefüllt. Nach luftdichtem Verschluss des Autoklavs wurde Propylen bis zu einem Druck von 5 kg/cm² eingepresst; die Reaktion wurde 90 Minuten lang bei 20 °C ausgeführt, während man durch Zuführen von Propylen den gleichen Druck aufrechterhielt. Die Nachbehandlung und Analyse wurden in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 ausgeführt, wobei die in Tabelle I angegebenen Resultate erhalten wurden.

Tabelle I

Ansatz	Menge an Pentachlorphenol (mMol)	Ausbeute an Propylen-dimeren (g)	Zusammensetzung der Dimeren (%)			2,3-Dimethylbuten-1	2,3-Dimethylbuten-2
			2-Methylpenten-1 und -2	4-Methylpenten-1 und -2	Hexene		
1	1,125	40	12	13	5,0	70	0
2	4,5	120	16	20	8	40	16

Beispiel 8

Ein 300-ml-Autoklav aus rostfreiem Stahl wurde entlüftet und mit Stickstoff gefüllt. In den Autoklav wurden 20 ml Chlorbenzol, eine Lösung von 0,15 mMol Nickelnaphthenat in 1,5 ml Toluol und eine Lösung von 0,15 mMol Triisopropylphosphin in 1,5 ml Toluol in der angegebenen Reihenfolge gefüllt, worauf man Propylengas durchperlen liess und dadurch darin löste. Unmittelbar danach wurden eine Lösung von 1,5 mMol Triäthylaluminium in 1,5 ml Toluol sowie eine Lösung von 2,25 mMol Pentachlorphenol in 80 ml Chlorbenzol in der angegebenen Reihenfolge zugesetzt. Nach luftdichtem Verschluss des Autoklavs wurde Propylen bis zu einem Druck von 5 kg/cm² eingepresst; die Reaktion wurde 90 Minuten lang bei 40 °C ausgeführt, während man durch Zuführen von Propylen den gleichen Druck auf-

rechterhielt. Nachdem die Reaktion beendet war, wurden die Nachbehandlung und Analyse in der gleichen Weise wie im Beispiel 1 ausgeführt. Auf diese Weise wurden 60 g Propylen-dimeren erhalten. Die Zusammensetzung des Dimeren war folgendermassen: 17,1% 2-Methylpenten-1 und 2-Methylpenten-2; 23,9% 4-Methylpenten-1 und 4-Methylpenten-2; 13,3% Hexene; 29,9% 2,3-Dimethylbuten-1; 14,8% 2,3-Dimethylbuten-2.

Beispiel 9

Die Versuche wurden in gleicher Weise wie in Beispiel 2 ausgeführt, wobei aber die in Tabelle II aufgeführten Verbindungen des dreiwertigen Phosphors in der gleichen Menge anstelle von 0,15 mMol Triisopropylphosphin verwendet wurden.

Tabelle II

Ansatz	Phosphorhaltige Verbindung Name	mMol	Ausbeute an Propylen-dimeren (g)	Zusammensetzung der Dimeren (%)			2,3-Dimethylbuten-1	2,3-Dimethylbuten-2
				2-Methylpenten-1 und -2	4-Methylpenten-1 und -2	Hexene		
1	Tri-n-butylphosphin	0,15	130	38	10	13	35	4,0
2	Tri-n-octylphosphin	0,15	200	35	12,5	12	36	4,5
3	Tri-p-tolylphosphin	0,15	110	46	9,0	21	23	2,0
4	Tri-p-methoxyphenylphosphin	0,15	105	48	21,3	21	4,9	4,9
5	Tris-(dimethylamino)-phosphin	0,15	120	42,3	26,4	14,5	13,7	3,1
6	Tris-(di-n-butylamino)-phosphin	0,15	85	30	20	17	31	2,0
7	Tri-n-octylphosphit	0,15	76	37	15	11,8	32	4,2
8	Triphenylphosphit	0,15	90	43	17	11	25	4,0

Beispiel 10

Die Versuche wurden in der gleichen Weise wie in Beispiel 2 ausgeführt, wobei aber die Reaktionstemperatur statt

20 °C 0 bzw. 60 °C betrug. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle III angegeben.

Tabelle III

Ansatz	Reaktions- temperatur (°C)	Ausbeute an Propylen- dimeren (g)	Zusammensetzung der Dimeren (%)			2,3-Di- methyl- buten-1	2,3-Dimethyl- buten-2
			2-Methyl- penten-1 und -2	4-Methyl- penten-1 und -2	Hexene		
25	0	43	10,0	13,0	5,0	70	2,0
26	60	82	17,2	20,0	13,5	10,4	45

Beispiel 11

Ein 100-ml-Schlenkgefäß wurde mit 0,6 mMol Nickelnaphthenat (als Lösung in 3,0 ml Monochlorbenzol), 1,2 mMol Triisopropylphosphin (als Lösung in 1,0 ml Monochlorbenzol) und 0,5 ml Isopren in der angegebenen Reihenfolge gefüllt. Darauf wurden 6 mMol Triäthylaluminium (als Lösung in 3,8 ml Monochlorbenzol) zugesetzt, worauf man 5 Minuten lang rührte. Danach wurden 9 mMol Pentachlorphenol (als Lösung in 20 ml Monochlorbenzol) unter Eiskühlung zugesetzt, worauf man 25 Minuten lang rührte. Auf diese Weise wurde eine Katalysatorlösung hergestellt. Nachdem die Atmosphäre in einem 9-Liter-Autoklav aus rostfreiem Stahl durch Stickstoff ersetzt worden war, wurden 100 ml trockenes Monochlorbenzol und die obige Katalysatorlösung in den Autoklav gefüllt, der dann luftdicht verschlossen wurde. Propylen wurde bis zu einem Druck von 3 bis 5 kg/cm² eingepresst; die Reaktion wurde unter Rühren 90 Minuten lang bei 20 °C ausgeführt, während man durch Zuführen von Propylen den gleichen Druck aufrechterhielt. Nachdem die Reaktion beendet war, wurden die Nachbehandlung und Analyse in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 ausgeführt. Auf diese Weise wurden 950 g Propyldimeres erhalten. Der Gehalt des Dimeren an 2,3-Dimethylbuten-1 betrug 90,5%.

Beispiel 12

Der Versuch wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 11 ausgeführt, wobei aber 18 mMol Pentachlorphenol verwendet wurden. Auf diese Weise wurden 1100 g Propyldimeres erhalten. Die Isomerenverteilung des Dimeren war folgendermassen: 2,5% 2,3-Dimethylbuten-1; 80,5% 2,3-Dimethylbuten-2.

Beispiel 13

In ein 200-ml-Schlenkgefäß, worin die Luft durch Stickstoff ersetzt worden war, wurden 20 ml trockenes Chlorbenzol, eine Lösung von 0,03 mMol Nickelnaphthenat in 0,3 ml Toluol, eine Lösung von 0,1 mMol Triisopropylphosphin in 1,0 ml Toluol und 0,5 ml Isopren in der angegebenen Reihenfolge gefüllt. Darauf wurde eine Lösung von 3,0 mMol Triäthylaluminium in 3 ml Toluol zugesetzt, worauf man 5 Minuten lang bei Raumtemperatur rührte. Danach wurde eine Lösung von 9 mMol Pentachlorphenol in 76 ml Chlorbenzol zugesetzt, worauf man 5 Minuten lang bei Raumtemperatur rührte.

Diese Katalysatorlösung wurde in einen 300-ml-Autoklav aus rostfreiem Stahl, in dem die Atmosphäre vorher durch Stickstoff ersetzt worden war, gefüllt. Nach luftdichtem Verschliessen des Autoklavs wurde Propylen bis zu einem Druck von 5 kg/cm² eingepresst; die Reaktion wurde 90 Minuten lang bei 20 °C ausgeführt, während man durch Zuführen von Propylen den gleichen Druck aufrechterhielt. Im Anfangsstadium der Reaktion wurde eine starke Wärmeentwicklung beobachtet, so dass der Autoklav mit Eis gekühlt wurde. Nachdem die Reaktion beendet war, wurde das nichtumgesetzte Propylen herausgespült und Methanol zugesetzt, um die Reaktion abubrechen. Die Katalysatorkom-

ponenten wurden dann mit Wasser gewegewaschen. Das Produkt wurde unter Atmosphärendruck destilliert, wobei 150 g Propyldimeres erhalten wurden. Der katalytische Wirkungsgrad betrug $5,68 \times 10^4$ g Propyldimeres pro g Nickel und pro Stunde.

Gemäss der gaschromatographischen Analyse hatte das Dimere die folgende Zusammensetzung: 20% cis- und trans-4-Methylpenten-2; 4,0% 2,3-Dimethylbuten-1; 2,0% 2-Methylpenten-1 und Hexen-1; 3% trans-2-Hexen; 10% 2-Methylpenten-1; 2,0% cis-Hexen-2; 61% 2,3-Dimethylbuten-2. Aus diesem Ergebnis kann man folgendes schliessen. Die Ausbeute an 2,3-Dimethylbutenen beträgt 65%, und die Isomerisierung von 2,3-Dimethylbuten-1 zu 2,3-Dimethylbuten-2 erfolgt in einem hohen Prozentsatz von 94%, was bedeutet, dass die Dimerisierung und Isomerisierung quantitativ in einer Stufe verlaufen.

Beispiel 14

Der Versuch wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 13 ausgeführt, wobei aber die Triisopropylphosphinmenge nicht 0,1 mMol, sondern 0,3 mMol betrug. Die Ausbeute an Propyldimeren war 110 g, und der katalytische Wirkungsgrad betrug $4,17 \times 10^4$ g Dimeres pro g Nickel und pro Stunde. Das Dimere hatte die folgende Zusammensetzung: 20% cis- und trans-4-Methylpenten-1; 3,0% 2,3-Dimethylbuten-1; 1,0% 2-Methylpenten-1 und Hexen-1; 2% trans-Hexen-2; 11% 2-Methylpenten-2; 1,0% cis-Hexen-2; 60% 2,3-Dimethylbuten-2.

Beispiel 15

In ein 200-ml-Schlenkgefäß wurden 20 ml trockenes Chlorbenzol, eine Lösung von 0,015 mMol Nickelnaphthenat in 0,15 ml Toluol, eine Lösung von 0,015 mMol Triisopropylphosphin in 0,15 ml Toluol und 0,5 ml Isopren in der angegebenen Reihenfolge gefüllt. Danach wurde eine Lösung von 1,5 mMol Triäthylaluminium in 1,5 ml Toluol zugesetzt, worauf man 5 Minuten lang bei Raumtemperatur rührte. Danach wurde eine Lösung von 4,5 mMol Pentachlorphenol in 78 ml Toluol zugesetzt, worauf man 5 Minuten lang bei Raumtemperatur rührte.

Diese Lösung wurde in einen 300-ml-Autoklav aus rostfreiem Stahl gefüllt, in dem die Atmosphäre vorher durch Stickstoff ersetzt worden war. Nach luftdichtem Verschliessen des Autoklavs wurde Propylen bis zu einem Druck von 5 kg/cm² eingepresst; die Reaktion wurde 90 Minuten lang bei 20 °C ausgeführt, während man durch Zuführen von Propylen den gleichen Druck aufrechterhielt. Das Reaktionsgemisch wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 behandelt, wobei 60 g Propyldimeres erhalten wurden. Der katalytische Wirkungsgrad betrug $4,54 \times 10^4$ g Dimeres pro g Nickel und pro Stunde.

Das Dimere hatte die folgende Zusammensetzung: 30% cis- und trans-4-Methylpenten-2; 2,0% 2,3-Dimethylbuten-1; 4,0% 2-Methylpenten-1 und Hexen-1; 10% trans-Hexen-2; 18% 2-Methylpenten-2; 4% cis-Hexen-2; 32% 2,3-Dimethylbuten-2.

Beispiel 16

Die Versuche wurden in der gleichen Weise wie in Beispiel 13 ausgeführt, wobei aber je 0,1 mMol der in Tabelle IV angegebenen Trialkylphosphine und Aminophosphine

anstelle von Triisopropylphosphin verwendet wurden. Die erhaltenen Resultate sind in Tabelle IV wiedergegeben.

Tabelle IV

Ansatz	Phosphorhaltige Verbindung	Ausbeute an Propylen-dimeren (g)	Zusammensetzung der Dimeren (%)			Zusammensetzung der 2,3-Dimethylbutene (%)		
			2,3-Dimethylbutene	Methylpentene	n-Hexene	2,3-Dimethylbuten-1	2,3-Dimethylbuten-2	Isomerisierungsgrad* (%)
1	Tricyclohexylphosphin	160	58	34	8,0	4,0	96	96
2	Tri-n-butylphosphin	130	40,5	46,5	13	3,0	97	97
3	Äthyl-di-tert-butylphosphin	140	50	39	11	5,0	95	95
4	Tris-(diäthylamino)-phosphin	90	35	47	18	4,0	96	96
5	Tris-(di-n-butylamino)-phosphin	85	41	42	17	5,0	95	95

* Verhältnis von 2,3-Dimethylbuten-2 zu 2,3-Dimethylbutenen (%)

Beispiel 17

Ein 200-ml-Schlenkgefäß wurde entlüftet, worauf 20 ml trockenes Toluol, eine Lösung von 0,15 mMol Nickel-naphthenat in 1,5 ml Toluol, eine Lösung von 0,15 mMol Triisopropylphosphin in 1,5 ml Toluol und 0,5 ml Isopren in der angegebenen Reihenfolge eingefüllt wurden. Darauf wurde eine Lösung von 3,0 mMol Triäthylaluminium in 3,0 ml Toluol zugesetzt, worauf man 5 Minuten lang bei Raumtemperatur rührte. Danach wurde eine Lösung von 9 mMol Pentachlorphenol in 74 ml Toluol zugesetzt, worauf man 5 Minuten lang bei Raumtemperatur rührte.

Diese Katalysatorlösung wurde in einen 300-ml-Autoklav aus rostfreiem Stahl, in dem die Atmosphäre vorher

durch Stickstoff ersetzt worden war, gefüllt. Nach luftdichtem Verschliessen des Autoklavs wurde Propylen bis zu einem Druck von 5 kg/cm² eingepresst; die Reaktion wurde 90 Minuten lang bei 20 °C ausgeführt, während man durch Zuführen von Propylen den gleichen Druck aufrechterhielt. Das Reaktionsgemisch wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 13 behandelt, wobei 110 g Propyldimeres erhalten wurden.

Das Dimere hatte die folgende Zusammensetzung. 5% n-Hexene; 27% Methylpentene, 68% 2,3-Dimethylbutene (Zusammensetzung der 2,3-Dimethylbutene: 4% 2,3-Dimethylbuten-1; 64% 2,3-Dimethylbuten-2).

Beispiel 18

Die Atmosphäre in einem 200-ml-Schlenkgefäß wurde durch Stickstoff ersetzt, worauf 20 ml trockenes Chlorbenzol, eine Lösung von 0,05 mMol Nickelnaphthenat in 0,5 ml Toluol, eine Lösung von 0,3 mMol Triisopropylphosphin in 3 ml Chlorbenzol, 0,5 ml Isopren und eine Lösung von 3 mMol Triäthylaluminium in 3 ml Toluol in der angegebenen Reihenfolge eingefüllt wurden. Das Gemisch wurde 5 Minuten lang bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde eine Lösung der in Tabelle V angegebenen Menge Pentachlorphenol in 77 ml Chlorbenzol zugesetzt, worauf man 5 Minuten lang bei Raumtemperatur rührte.

Diese Katalysatorlösung wurde in einen 300-ml-Autoklav aus rostfreiem Stahl gefüllt, in dem die Atmosphäre vorher durch Stickstoff ersetzt worden war. Nach luftdichtem Verschliessen des Autoklavs wurde Propylen bis zu einem Druck von 5 kg/cm² eingepresst; die Reaktion wurde 90 Minuten lang bei 20 °C ausgeführt, während man durch Zuführen von Propylen den gleichen Druck aufrechterhielt. Das Reaktionsgemisch wurde in der gleichen Weise wie im Beispiel 13 behandelt, wobei die in Tabelle V angegebenen Ergebnisse erhalten wurden.

Tabelle V

Ansatz	Menge Pentachlorphenol mMol		Ausbeute an Propylen-dimeren (g)	Zusammensetzung der Dimeren (%)			Zusammensetzung der 2,3-Dimethylbutene (%)		
		Molverhältnis zu Al**		2,3-Dimethylbutene	Methylpentene	n-Hexene	2,3-Dimethylbuten-1	2,3-Dimethylbuten-2	Isomerisierungsgrad*** (%)
1	7,5	2,5	100	66	29	5,0	6,0	94	94
2	9,0	3,0	110	68	27	5,0	4,0	96	96
3	13,5	4,5	115	65	28	7,0	3,0	97	97

** Molverhältnis von Pentachlorphenol zu Triäthylaluminium

*** Verhältnis von 2,3-Dimethylbuten-2 zu 2,3-Dimethylbutenen (%)

Beispiel 19

Der Versuch wurde in gleicher Weise wie in Ansatz 2 von Beispiel 18 ausgeführt, wobei aber je 9 mMol der in Tabelle VI angegebenen halogenierten Phenole anstelle von 9 mMol

Pentachlorphenol verwendet wurden. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle VI angegeben.

Tabelle VI

Ansatz	Halogeniertes Phenol	Ausbeute an Propylendimeren (g)	Zusammensetzung der Dimeren (%)			Zusammensetzung der 2,3-Dimethylbutene (%)		
			2,3-Dimethylbutene	Methylpentene	n-Hexene	2,3-Dimethylbuten-1	2,3-Dimethylbuten-2	Isomerisierungsgrad (%)
1	2,4,5-Trichlorphenol	60	67	26	7,0	7,0	93	93
2	2,4,6-Trichlorphenol	65	65	28	7,0	6,0	94	94
3	Pentachlorphenol	110	68	26	6,0	3,0	97	97

Beispiel 20

In einen 1-Liter-Autoklav aus rostfreiem Stahl, in dem die Luft durch Stickstoff ersetzt worden war, wurden 40 ml trockenes Chlorbenzol, eine Lösung von 0,225 mMol Nickelnaphthenat in 1,5 ml Chlorbenzol, eine Lösung von 0,45 mMol Triisopropylphosphin in 4,5 ml Chlorbenzol, 0,5 ml Isopren und eine Lösung von 4,5 mMol Triäthylaluminium in 4,5 ml Chlorbenzol in der angegebenen Reihenfolge gefüllt. Das Gemisch wurde 5 Minuten lang bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde eine Lösung von 13,5 mMol Pentachlorphenol in 210 ml Chlorbenzol zugesetzt, worauf man 5 Minuten lang rührte. Nach luftdichtem Verschliessen des Autoklavs wurden im Verlauf von 2 Stunden unter Rühren mit Hilfe eines elektromagnetischen Rührers 270 g Propylen unter Druck in 10 Portionen von je 27 g bei 20 °C eingepresst. Nachdem die Reaktion beendet war, wurde das Reaktionsgemisch in der gleichen Weise wie in Beispiel 13 behandelt, wobei 260 g Propylendimeres erhalten wurden. Die Ausbeute an dem Dimeren betrug 96%, bezogen auf das eingesetzte Propylen.

Das Dimere hatte die folgende Zusammensetzung: 73% 2,3-Dimethylbutene; 24% Methylpentene; 3% n-Hexene. Die 2,3-Dimethylbutene bestanden aus 97% 2,3-Dimethylbuten-2 und 3% 2,3-Dimethylbuten-1; der Isomerisierungsgrad betrug somit 97%.

Vergleichsbeispiel 1

Der Versuch wurde in der gleichen Weise wie im Beispiel 8 ausgeführt, wobei aber kein Pentachlorphenol (das als Aktivierungsmittel dient) verwendet wurde. Die Ausbeute an Propylendimeren betrug 3,0 g, was bedeutet, dass die katalytische Aktivität sehr gering war.

Vergleichsbeispiel 2

Der Versuch wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 2 ausgeführt, wobei aber 1,5 mMol Äthylaluminiumsesquichlorid anstelle von 1,5 mMol Triäthylaluminium verwendet wurden und kein Pentachlorphenol zugesetzt wurde. Die

Ausbeute an Propylendimeren betrug 70 g. Die Dimeren hatten folgende Zusammensetzung: 14,5% 2-Methylpenten-1 und 2-Methylpenten-2; 15,3% 4-Methylpenten-1 und 4-Methylpenten-2; 28% Hexene; 59,6% 2,3-Dimethylbuten-1; 4,7% 2,3-Dimethylbuten-2. Diese Isomerenverteilung ist stark verschieden von derjenigen von Beispiel 2, was bedeutet, dass die phosphorhaltige Verbindung in einer anderen Weise wirkt.

Vergleichsbeispiel 3

In ein 200-ml-Schlenkgefäß wurden 20 ml trockenes Chlorbenzol, eine Lösung von 0,03 mMol Nickelnaphthenat in 0,3 ml Toluol, eine Lösung von 0,3 mMol Triisopropylphosphin in 0,3 ml Toluol und 0,5 ml Isopren in der angegebenen Reihenfolge eingefüllt. Danach wurde eine Lösung von 3,0 mMol Äthylaluminiumsesquichlorid in 3,0 ml Toluol zugesetzt, worauf man 5 Minuten lang bei Raumtemperatur rührte.

Diese Katalysatorlösung wurde in einen 300-ml-Autoklav aus rostfreiem Stahl, in dem die Atmosphäre vorher durch Stickstoff ersetzt worden war, gefüllt. Nach luftdichtem Verschliessen des Autoklavs wurde Propylen bis zu einem Druck von 5 kg/cm² eingepresst; die Reaktion wurde 90 Minuten lang bei 20 °C ausgeführt, während man durch Zuführen von Propylen den gleichen Druck aufrechterhielt. Das Reaktionsgemisch wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 13 behandelt, wobei 140 g Propylendimeres erhalten wurden. Der katalytische Wirkungsgrad betrug $5,3 \times 10^4$ g Propylendimeres pro g Nickel und pro Stunde.

Das Dimere hatte folgende Zusammensetzung. 31% cis- und trans-4-Methylpenten-2; 50% 2,3-Dimethylbuten-1; 10% 2-Methylpenten-1 und Hexen-1; 6% trans-Hexen-2; 1% 2-Methylpenten-2; 2% cis-Hexen-2; 0% 2,3-Dimethylbuten-2. Aus diesem Ergebnis ist ersichtlich, dass überhaupt keine Isomerisierung von 2,3-Dimethylbuten-1 erfolgt. Wenn die Ergebnisse dieses Vergleichsbeispiels 3 mit denjenigen von Beispiel 14 verglichen werden, ist die Wirkung des halogenierten Phenols deutlich ersichtlich.