

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 156 534

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

11) 156 534

(44) 01.09.82

Int. Cl.³

3(51) C 07 F 5/06

21) WP C 07 F / 227 786 5

(22) 20.02.81

71) Akademie der Wissenschaften der DDR, Berlin, DD

72) Haage, Klaus, Dr.rer.nat. Dipl.-Chem.; Weiland, Bernd, Dipl.-Chem.; Reinheckel, Heinz, Prof. Dr.rer.nat.habil. Dipl.-Chem., DD

73) siehe (72)

74) AdW der DDR, ZI für Organische Chemie, BfPN, 1199 Berlin, Rudower Chaussee 5

74) Verfahren zur Herstellung von Cyclohexylaluminiumchloriden

77) Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die Darstellung von Cyclohexylaluminiumchloriden nach der allgemeinen Formel I, in der $n = 1$ bis 2 bedeutet, aus Cyclohexen und einer Aluminiumhydrid-Verbindung in Gegenwart von Aluminiumtrichlorid mit relativ geringem zeitlichen und apparativen Aufwand im Vergleich zu bisher bekannten Herstellungsverfahren. Die Hydroaluminierung des Cyclohexens sowohl mit komplexem Alkalialuminiumhydrid als auch mit Alkylaluminiumhydrid als Al-H-Komponenten gelingt erfindungsgemäß in kurzer Zeit von ca. 1 bis 2 Stunden quantitativ, wenn sie in Gegenwart von Aluminiumtrichlorid gemäß der allgemeinen Formel II beziehungsweise Formel III erfolgt. Die auf diese Weise leicht zugaenglichen Cyclohexylaluminiumchloride koennen Anwendung finden als Katalysator-Komponenten, z.B. in LEGLER-NATTA-Systemen, sowie als hochreaktive metallorganische Zwischenprodukte fuer die Synthese von Cyclohexan-Derivaten. - Formeln I bis III -

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von Cyclohexylaluminiumchloriden

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Cyclohexylaluminiumchloriden, speziell Cyclohexylaluminiumdichlorid oder Dicyclohexylaluminiummonochlorid bzw. deren Gemische, aus Cyclohexen und einer Aluminiumhydrid-Verbindung.

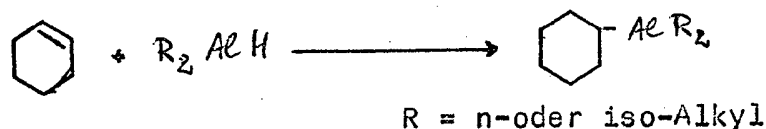
Organometallverbindungen, insbesondere Organoaluminium-Verbindungen, besitzen eine hohe Reaktivität und sind daher gegenüber organischen und anorganischen Reaktionspartnern zur Übertragung des Organylrestes vielseitig nutzbar. Ein Hauptanwendungsgebiet für Organoaluminium-Verbindungen ist der Einsatz in Katalysatorsystemen zur Polymerisation und Copolymerisation ungesättigter Verbindungen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Im Vergleich zur Darstellung der Organoaluminium-Verbindungen in der Reihe der homologen aliphatischen und cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffreste durch Hydroaluminierung entsprechender aliphatischer oder cycloaliphatischer Olefine gestaltet sich die Gewinnung von Cyclohexylaluminium-Verbindungen, insbesondere solcher, die frei von anderen Kohlenwasserstoffresten und von Aluminiumhydridan-

teilen sind, bisher erheblich aufwendiger.

Die direkte Hydroaluminierung des Cyclohexens durch Dialkylaluminiumhydrid gemäß



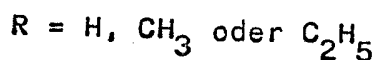
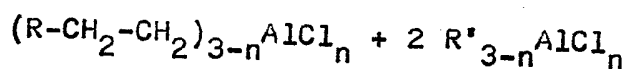
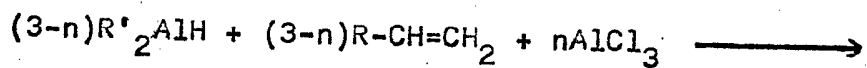
ist aufgrund der extrem geringen Reaktivität der C-C-Doppelbindung des Cyclohexens gegenüber der Al-H-Bindung sehr erschwert und erfordert beträchtliche, technisch unvertretbare Reaktionszeiten bei ungenügenden Ausbeuten. Für die Hydroaluminierung des Cyclohexens mit Diethylaluminiumhydrid bei 70 °C wurde von K. Ziegler und Mitarb. (Liebigs Ann. Chem. A 589 (1954), 106) für ein Molverhältnis von 1 : 3 eine Halbumsatzzeit von 30 Stunden ermittelt. Weitere Temperaturerhöhung verlagert das thermodynamische Gleichgewicht zu ungunsten der Cyclohexylaluminium-Verbindung. Beispielsweise wird Monoethyldicyclohexylaluminium nach 160-stündiger Reaktionszeit im Autoklaven aus Diethylaluminiumhydrid und einem großen Cyclohexen-Überschuß erhalten (Liebigs Ann. Chem. A 589 (1954), 121).

Es ist kein gangbarer Weg bekannt, definiertes Tricyclohexylaluminium durch Isobutenverdrängung aus Triisobutylaluminium mittels Cyclohexen zu erhalten. So führen die aus den US-PS 2 906 763 und 3 048 612 bekannten Verfahren zur Darstellung von Tricyclohexylaluminium, bei denen als Katalysatoren bzw. sog. Aktivatoren in der Verdrängungsreaktion Aluminium- und/oder Siliciumdioxid-Gele bzw. Alkalihalogenide eingesetzt werden, zur Bildung uneinheitlicher Reaktionsprodukte mit mehr oder weniger großen Isobutylgruppen-Anteilen in der Aluminiumverbindung. Wie aus den dort beschriebenen Ausführungsbeispielen hervorgeht, erfordert bereits die Anlagerung des zweiten Mols Cyclohexen eine Reaktionszeit von mehreren Tagen.

Nach H. Adkins und C. Scanley (J. Amer. chem. Soc. 73 (1951), 2854) führt die Einschubreaktion von metallischem Aluminium in die Kohlenstoff-Halogen-Bindung von Cyclohexylhalogeniden, wie bei allen längerkettigen aliphatischen oder sekundären Organylhalogeniden, bei den erforderlichen hohen Temperaturen zur Zersetzung.

Ziegler und Mitarb. (Liebigs Ann. Chem. A 589 (1954), 119) stellten fest, daß bei der direkten Hydroaluminierung von Cyclohexen mit Lithiumaluminiumhydrid (LiAlH_4) im Gegensatz zu anderen cyclischen oder offenkettigen Olefinen bei den benötigten höheren Temperaturen ausschließlich Zersetzungsprodukte entstehen. Erst durch Zugabe von titan- oder zirkonhaltigen Katalysatoren ließ sich eine 50 %ige Addition, d.h. ein gemischtes Hydridprodukt, nach 150 Stunden erzielen. Weitere Versuche zur Hydroaluminierung von Cyclohexen mit Diethylaluminiumhydrid bzw. Triisobutylaluminium, in denen Titansäuretetra-butylester als Katalysator eingesetzt wurden, brachten ebenfalls keine wesentlichen Fortschritte.

Aus der US-PS 2 271 956 ist eine weitere Variante zur Darstellung von Alkylaluminiumchloriden aus metallischem Aluminium, Wasserstoff, Olefin und Aluminiumtrichlorid bekannt, wobei jedoch ein beträchtlicher Teil des Olefins oligomerisiert wird. Die Reaktion von Dialkylaluminiumhydriden mit sehr kurzkettigen aliphatischen Olefinen führt in Gegenwart von Aluminiumtrichlorid gemäß AT-PS 238 221 bei 70 °C und empfohlenem Olefinüberschuß zur Bildung gemischter Alkylaluminiumchloride. Die Reaktion verläuft notwendigerweise als Druckreaktion.



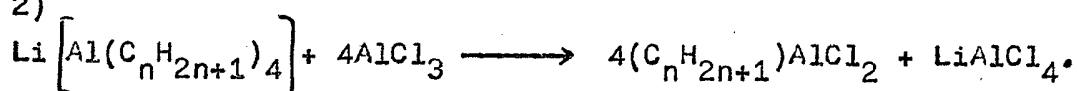
In der US-PS 3 086 038 wird für die gleiche Reaktion offenkettiger Olefine ein Temperaturbereich von 50 bis 150 °C angegeben und Dialkyldialuminiumchlormonohydrid als reaktive Verbindung angegeben.

Die Hydroaluminierung von Olefinen mit Lithiumaluminiumhydrid in Gegenwart von Aluminiumtrichlorid führt dagegen prinzipiell nicht zu Alkylaluminiumverbindungen, da das Aluminiumtrichlorid in diesem heterogenen System die spontane Polymerisation der Olefine initiiert. Vom Lithiumaluminiumhydrid ausgehend, lassen sich Alkylaluminiumdichloride nur in zwei separaten Reaktionsschritten darstellen:

1)



2)



Im Falle des Cyclohexens führt dieser Syntheseweg wie oben schon ausgeführt wurde (K. Ziegler und Mitarb., Liebigs Ann. Chem. A 589 (1954) 119) aufgrund totaler Zersetzung nicht zum Erfolg.

Ziel der Erfindung

Es ist das Ziel der Erfindung, zur Vermeidung der aufgezeigten Nachteile ein Verfahren zur Herstellung von Cyclohexylaluminiumchloriden zu entwickeln, das mit einem geringen zeitlichen und apparativen Aufwand reine Produkte erhalten läßt, die frei von Aluminiumhydrid-Anteilen sind.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Das Ziel der Erfindung wird erreicht, indem die Hydroaluminierung des Cyclohexens sowohl mit komplexen Metallaluminiumhydriden der allgemeinen Formel $\text{M}/\text{AlH}_4/$, in der M ein Alkalimetall, insbesondere Lithium, bedeutet, als auch mit Dialkylaluminiumhydrid der allgemeinen Formel R_2AlH , in der R = Methyl, Ethyl oder Propyl ist, in Gegen-

wart stöchiometrischer Mengen Aluminiumtrichlorid drucklos bei niedrigen Temperaturen unterhalb 110 °C durchgeführt wird, wobei die jeweilige Aluminiumhydrid-Komponente zunächst stets mit demjenigen Reaktionspartner vermischt wird, der eine direkte Reaktion zwischen Cyclohexen und Aluminiumtrichlorid in Abwesenheit von Aluminiumhydrid vermeidet.

Das Wesen der Erfindung besteht in der genauen Einhaltung der Reihenfolge in der Zusammengabe der Reaktionspartner und der erforderlichen Stöchiometrie, die entgegen dem bisherigen Stand der Technik vorzugsweise beim Cyclohexen aufgrund hoher Reaktivität zum vollständigen Verlauf der Hydroaluminierung innerhalb weniger Stunden, vorzugsweise 1 bis 2 Stunden, führt und dabei keinen Autoklaven, keinen Überschuß eines Reaktionspartners und infolge der Exothermie kein, oder nur schwaches Erwärmen von 20 bis 60 °C und zum Ende der Reaktion bis maximal 90 °C benötigt.

Erfindungsgemäß erhält man hydridfreies Cyclohexylaluminiumdichlorid, das frei von anderen Organylresten ist, bei der Umsetzung von Cyclohexen mit komplexem Alkalimetallaluminiumhydrid, vorzugsweise Lithiumaluminiumhydrid, gemeinsam mit Aluminiumtrichlorid gemäß Reaktionsgleichung:



M = Alkalimetall, insbesondere
Lithium

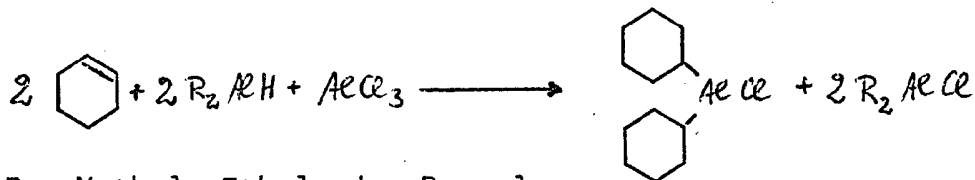
Die Reaktion wird entweder in Suspension von Alkalimetallaluminiumhydrid in stöchiometrischen Mengen oder einem Überschuß von Cyclohexen mit anschließender portionsweiser Zugabe des Aluminiumtrichlorids oder in einer Suspension von Alkalimetallaluminiumhydrid und Aluminiumtrichlorid entsprechend der Stöchiometrie gemäß Reaktionsgleichung in einem inerten Lösungsmittel, vorzugsweise einem im begrenzenden Temperaturbereich siedenden Alkan, durch Zugabe der berechneten Menge Cyclohexen durchgeführt.

Die Einhaltung eines gewünschten niederen Temperaturbereichs wird durch die Zugabegeschwindigkeit des dritten Reaktanden gesteuert. Zersetzungserscheinungen, die beim Erwärmen von Lithiumaluminiumhydrid mit Cyclohexen ohne Aluminiumtrichlorid eintreten, lassen sich so vollständig vermeiden. Nach beendeter Reaktion gewinnt man das flüssige Cyclohexylaluminiumdichlorid, insbesondere aus der Umsetzung von Lithiumaluminiumhydrid, gegebenenfalls in einem Lösungsmittel, durch Filtrieren, Dekantieren oder Zentrifugieren vom unlöslichen Lithiumaluminiumtetrachlorid.

Bei der Umsetzung von Cyclohexen an Dialkylaluminiumhydrid in Gegenwart von Aluminiumchlorid entsteht je nach verwendeter Stöchiometrie entweder das Cyclohexylaluminiumdichlorid:



oder das Dicyclohexylaluminiummonochlorid:



R = Methyl, Ethyl oder Propyl

Diese Umsetzung wird meist bei 90 °C durchgeführt, wobei nach 2 Stunden der quantitative Umsatz erfolgt ist.

Die Abtrennung der mitentstehenden sehr kurzkettigen aliphatischen Alkylaluminiumchlorid-Verbindungen gelingt durch sehr schonende Vakuumdestillation. Die Reaktion benötigt ebenfalls keinen Autoklaven, keinen Überschuß eines Reaktionspartners und kein Erwärmen auf höhere Temperaturen als 90 °C. Die Reaktion kann mit Vorteil in einem inerten Lösungsmittel, vorzugsweise einem niedrig siedenden Alkan, durchgeführt werden.

Ausführungsbeispiele

Alle Arbeiten müssen unter Schutzgas, beispielsweise Argon oder Stickstoff, ausgeführt werden.

Beispiel 1

30 ml Nonan werden in einem mit Inertgas gefüllten Sulfierkolben vorgelegt und sukzessive 8,2 g (0,1 Mol) Cyclohexen sowie 8,6 g (0,1 Mol) Diethylaluminiumhydrid zugemischt, wobei praktisch keine Wärmetönung, also auch keine Reaktion, auftritt. Danach werden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß 26,7 g (0,2 Mol) AlCl_3 bei Zimmertemperatur portionsweise unter Rühren zugegeben. Die dabei auftretende Wärmetönung läßt auf die beginnende Reaktion schließen. Durch die Geschwindigkeit der AlCl_3 -Zugabe läßt sich die Reaktionstemperatur steuern. Bis zum Ende der AlCl_3 -Zugabe wird die Reaktionstemperatur unter 50 °C gehalten, danach wird das Reaktionsgemisch zur Vervollständigung der Reaktion eine Stunde bei 90 °C gerührt, wobei sich das AlCl_3 restlos auflöst und ein klares, rötlichgelbes Reaktionsprodukt erhalten wird, das auch bei Zimmertemperatur flüssig ist und aus 18,1 g (0,1 Mol) Cyclohexylaluminiumdichlorid und 25,4 g (0,2 Mol) Ethylaluminiumdichlorid, gelöst in Nonan, besteht. Gaschromatographie und Massenspektrometrie der Hydrolyse- und Deuterolyseprodukte bestätigen die quantitative Hydroaluminierung des Cyclohexens durch Nachweis von Cyclohexan bzw. d_1 -Deuterocyclohexan.

Beispiel 2

30 ml Nonan werden in einem mit Inertgas gefüllten Sulfierkolben vorgelegt und 26,7 g (0,2 Mol) wasserfreies, frisch sublimiertes AlCl_3 darin suspendiert. Dann werden 8,6 g (0,1 Mol) Diethylaluminiumhydrid unter schnellem Rühren zugegeben, wobei eine leichte Erwärmung festzustellen ist. Anschließend werden unter Rühren 8,2 g (0,1 Mol) Cyclohexen zu der Suspension getropft, wobei wiederum ein Temperatur-

anstieg zu verzeichnen ist. Zur Vervollständigung der Hydroaluminierung wird noch eine Stunde bei 80 °C weitergerührt.

Das Reaktionsprodukt ist identisch mit dem vom Beispiel 1.

Beispiel 3

Verfahrensweise und Reihenfolge der Zusammengabe der Reaktionskomponenten sind die gleichen wie im Beispiel 1. Verändert werden lediglich die Einsatzmengen der drei Reaktanden. Aus 16,4 g (0,2 Mol) Cyclohexen, 17,2 g (0,2 Mol) Diethylaluminiumhydrid und 13,3 g (0,1 Mol) Aluminiumtrichlorid erhält man ein farbloses, flüssiges Reaktionsprodukt, das aus 22,8 g (0,1 Mol) Dicyclohexylaluminiummonochlorid und 24,1 g (0,2 Mol) Diethylaluminiummonochlorid besteht.

Beispiel 4

In diesem Beispiel wurde analog dem Ausführungsbeispiel 2 verfahren. Verändert wurden die Einsatzmengen der drei Reaktanden, die denen im Beispiel 3 entsprachen. Das resultierende Reaktionsprodukt ist mit dem des Beispiels 3 identisch.

Beispiel 5

In einem mit Inertgas gefüllten Sulfierkolben werden bei Zimmertemperatur 3,8 g (0,1 Mol) LiAlH_4 in 65,6 g (0,8 Mol) Cyclohexen suspendiert und unter Rühren portionsweise 53,4 g (0,4 Mol) wasserfreies, frisch sublimiertes AlCl_3 eingetragen. Während der Zugabe des ersten Viertels der AlCl_3 -Menge (in kleineren Portionen) ist die Exothermie der sofort einsetzenden Reaktion am größten. Die Reaktionstemperatur kann dabei auf ca. 60 °C steigen, gegen Ende der Zugabe fällt sie wieder ab. Man erwärmt das Reaktionsgemisch auf 70 °C und läßt zur Vervollständigung der Reaktion noch zwei Stunden bei dieser Temperatur nachrühren. Anschließend kann man im Vakuum das überschüssige Cyclohexen unter Rühren quantitativ in eine Kühlfalle abdestillieren.

Der Rückstand im Sulfierkolben wird anaerob über eine G3-Fritte filtriert, der LiAlCl_4 -Niederschlag auf der Fritte mehrfach mit Lösungsmittel (Benzen oder Alkan) gewaschen. Die Filtrate werden danach vereinigt und abschließend das Lösungsmittel unter Rühren im Vakuum abdestilliert. Als Destillationsrückstand verbleiben 72,4 g (0,4 Mol) rotbraunes, leicht viskoses, extrem luft- und feuchtigkeitsempfindliches Cyclohexylaluminiumdichlorid, das zu geringen Anteilen Cyclohexylcyclohexan enthält.

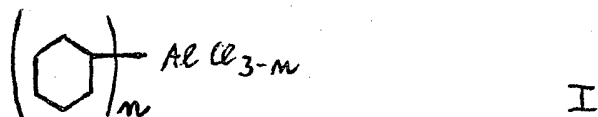
Der Nachweis des Cyclohexylaluminiumdichlorides erfolgte durch Elementaranalyse, ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie, Komplexbildung mit THF einschließlich NMR-Spektren sowie Hydrolyse und Deuterolyse. Der LiAlCl_4 -Niederschlag kann mittels Erhitzen in Benzen ausgewaschen werden. LiAlCl_4 ist jedoch in $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{AlCl}_2$ -Benzen-Gemischen in der Hitze gut löslich, so daß es zu empfehlen ist, erst nach dem Abkühlen der Waschlösung zu filtrieren. Auf diese Weise bleiben 17,6 g (0,1 Mol) weißes LiAlCl_4 auf der Fritte zurück.

Beispiel 6

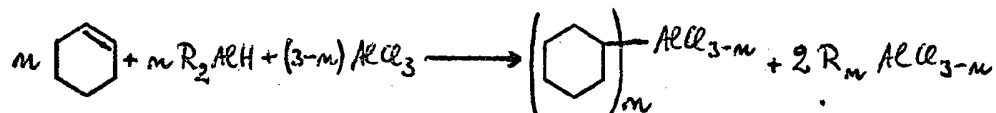
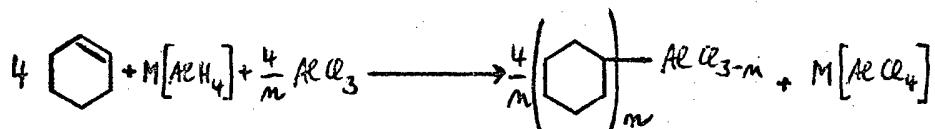
In einem mit Inertgas gefüllten Sulfierkolben werden bei Zimmertemperatur unter Rühren 3,8 g (0,1 Mol) LiAlH_4 und 53,4 g (0,4 Mol) wasserfreies, frisch sublimiertes AlCl_3 in 80 ml Hexan suspendiert. Zu dieser Suspension läßt man unter Rühren langsam 32,8 g (0,4 Mol) Cyclohexen tropfen, wobei sich das Reaktionsgemisch unter Erwärmen verfärbt. Zur Vervollständigung der Reaktion läßt man noch vier Stunden bei 70°C nachrühren. Anschließend wird das Reaktionsgemisch über einer G3-Fritte anaerob filtriert, wobei der LiAlCl_4 -Niederschlag auf der Fritte mehrfach mit Benzen ausgewaschen wird. Von den vereinigten Filtraten werden abschließend im Vakuum unter Rühren die Lösungsmittel abgezogen, so daß als Rückstand 72,4 g (0,4 Mol) Cyclohexylaluminiumdichlorid verbleiben.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von Cyclohexylaluminiumchloriden der allgemeinen Formel I,



in der $n = 1$ bis 2 bedeutet, aus Cyclohexen und einer Aluminiumhydrid-Verbindung, gekennzeichnet dadurch, daß als Aluminiumhydrid-Verbindung komplexes Alkalimetallaluminiumhydrid der allgemeinen Formel M/AlH_4 , in der M ein Alkalimetall, vorzugsweise Lithium, bedeutet, oder Dialkylaluminiumhydrid der allgemeinen Formel R_2AlH , in der R = Methyl, Ethyl oder Propyl ist, verwendet wird und in Gegenwart von Aluminiumtrichlorid mit Cyclohexen drucklos bei niedrigen Temperaturen unterhalb 110°C mit oder ohne Lösungsmittel in der Stöchiometrie der folgenden Reaktionsgleichungen und in solcher Reihenfolge umgesetzt wird, daß eine Reaktion zwischen Cyclohexen und Aluminiumtrichlorid ohne Anwesenheit einer Aluminiumhydrid-Verbindung ausgeschlossen ist:



2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß als Aluminiumhydrid-Verbindung Lithiumaluminiumhydrid der Formel $LiAlH_4$, vorzugsweise zur Herstellung von Cyclohexylaluminiumdichlorid ($n = 1$), verwendet wird.

3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß bei der Herstellung von Cyclohexylaluminiumdichlorid ($n = 1$) die Abtrennung des Reaktionsproduktes vom mitgebildeten festen Lithiumaluminiumtetrachlorid zwischen 0 und 40 °C, vorzugsweise bei Raumtemperatur, durch einfaches Filtrieren oder Zentrifugieren durchgeführt wird.
4. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß als Aluminiumhydrid-Verbindung ein Dialkylaluminiumhydrid, vorzugsweise Diethylaluminiumhydrid zur Darstellung von Cyclohexylaluminiumdichlorid ($n = 1$), Dicyclohexylaluminiummonochlorid ($n = 2$) oder eines Gemisches beider Chloride (n zwischen 1 und 2) eingesetzt wird.
5. Verfahren nach Punkt 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß die Umsetzungen bei Temperaturen zwischen 20 ° und 60 °C und nur zum Ende einer Reaktionszeit von 1 bis 2 Stunden bis zu maximal 90 °C erfolgen.
6. Verfahren nach Punkt 1 bis 5, gekennzeichnet dadurch, daß die Umsetzungen in Lösung bzw. Suspension eines aliphatischen oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffs, vorzugsweise eines im begrenzenden Temperaturbereichs siedenden Alkans, durchgeführt werden.
7. Verfahren nach Punkt 1 bis 6, gekennzeichnet dadurch, daß bei Anwendung eines Lösungsmittels Aluminiumtrichlorid unter Kühlung zu der Lösung oder Suspension der Aluminiumhydrid-Verbindung gegeben wird und anschließend langsam die berechnete Menge Cyclohexen tropfenweise zur Reaktion gebracht wird.
8. Verfahren nach Punkt 1 bis 6, gekennzeichnet dadurch, daß die Reaktionspartner Cyclohexen und Aluminiumhydrid-Verbindung in einem Cyclohexen-Überschuß oder in einem aliphatischen oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoff als Lösungsmittel unter Kühlung portionsweise mit der berechneten Aluminiumtrichloridmenge zur Umsetzung gebracht werden.