

(19) DANMARK



DIREKTORATET FOR  
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENEN



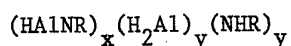
(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 145345 B

- (21) Ansøgning nr. 2957/75 (51) Int.Cl.<sup>3</sup> C 07 F 5/06  
(22) Indleveringsdag 30. jun. 1975 C 08 F 4/62  
(24) Løbedag 30. jun. 1975  
(41) Alm. tilgængelig 2. jan. 1976  
(44) Fremlagt 1. nov. 1982  
(86) International ansøgning nr. -  
(86) International indleveringsdag -  
(85) Videreførelsesdag -  
(62) Stamansøgning nr. -  
(30) Prioritet 1. jul. 1974, 24662/74, IT
- (71) Ansøger SNAMPROGETTI S.P.A., Milano, IT.
- (72) Opfinder Giovanni Dozzi, IT: Giovanni Perego, IT: Carlo  
Busetto, IT.
- (74) Fuldmægtig Internationalt Patent-Bureau.

- (54) Oligomere aluminiumhydridderivater  
og fremgangsmåder til fremstilling  
heraf.

Den foreliggende opfindelse angår hidtil ukendte oligomere aluminiumhydrid-derivater til anvendelse som bestanddele af polymerisationskatalysatorsystemer, og opfindelsen angår desuden fremgangsmåder til fremstilling af sådanne oligomere aluminiumhydridderivater.

De omhandlede oligomere aluminiumhydridderivater er ejendommelige ved, at de har den almene formel



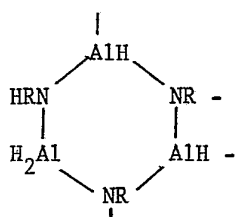
hvor R betegner en alkylgruppe med 1-6 carbonatomer, og summen (x + y) er et helt tal, der er mindre end eller lig med 10, idet x og y er fra nul forskellige hele tal.

De indgående såkaldte hydridhydrogenatomer, H<sub>aktivt</sub>, er direkte til aluminium bundne hydrogenatomer, og de kan bestemmes ved kendte analysemetoder.

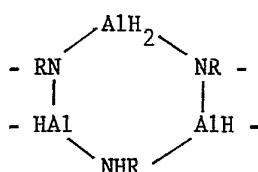
DK 145345 B

En karakteristisk egenskab ved de omhandlede forbindelser er, som det fremgår af den almene formel, at atomforholdet  $N/Al = 1$  og  $H/Al > 1$ .

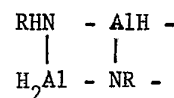
Ifølge en mere specifik karakterisering er forbindelserne ifølge opfindelsen mono- eller polycycliske oligomere derivater, der er karakteriserede ved kondenserede ringe, som indeholder aluminium- og nitrogenatomer. For eksempel kan de være opbygget af 4- og/eller 6-leddede ringe, eksemplificerede ved del-formlerne I, II og III



(I)

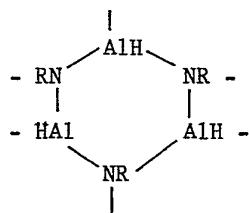


(II)

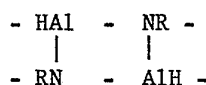


(III)

hvor de resterende valenser kan være delvis eller fuldstændigt mættede med hydrogen og/eller kan være kondenserede med andre ringe af samme type eller af typen IV og V



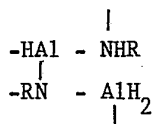
(IV)



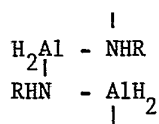
(V)

til dannelse af burlignende tredimensionale strukturer.

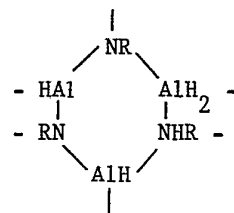
Den ovennævnte almene formel omfatter også forbindelser med en åben burlignende tredimensional struktur hidrørende fra kondensation af de ovennævnte ringe med iminenheder og/eller 4- og/eller 6-leddede åbne ringe af f.eks. typen



(VI)



(VII)

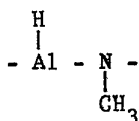


(VIII)

Den ovennævnte almene formel omfatter endvidere forbindelser, hvori grupperne  $\text{AlH}_2$  og  $\text{NHR}$  kan ligge nær ved hinanden eller ligge langt fra hinanden i molekylet, således at indbyrdes reaktion ikke er mulig uden en væsentlig strukturel omlejring.

Aluminiumpolyiminderivater samt fremgangsmåde til fremstilling heraf er kendte.

Således er reaktion mellem ether-dioxan-opløsninger af  $AlH_3$  og methylamin blevet rapporteret af Wiberg og May i "Z. Naturforsch. 10b, 232 (1955)", ifølge hvilke forfattere det er muligt at opnå et i organiske opløsningsmidler uopløseligt stof, der havde en polymerstruktur svarende til en poly-(N-methyl-iminoalan) indeholdende gentagelsesenheder af typen



Senere har Ehrlich og May i USA-patentskrift nr. 3.505.246 beskrevet fremstillingen af lignende forbindelser, som de kalder poly-(N-ethylalazener) og poly-(N-methylalazener) og definerer som langkædede lineære polymere forbindelser, hvori polymerisationsgraden for enheden  $HA| - NR$  er mindst 10.

I beskrivelsen til dansk patentansøgning nr. 6136/74 er der desuden beskrevet fremstillingen af poly-(N-alkyl-iminoalaner) ved omsætning af alkalimetaller eller jordalkalimetallalanater med primære aminer.

Det har nu vist sig, at det er muligt at fremstille de omhandlede oligomere aluminiumhydridderivater ved en første fremgangsmåde ifølge opfindelsen, der er ejendommelig ved, at man omsætter aluminiumhydrid, der er omdannet til kompleksforbindelser med Lewis-baser, med primære aminer med formlen  $RNH_2$ , hvor R har ovenstående betydning, idet man bringer kompleksforbindelsen og den primære amin i kontakt i et opløsningsmiddel ved stuetemperatur og holder reaktionsblandingen her i flere timer, hvorefter man momentant nedkøler til ca.  $-78^\circ C$  og fraskiller det udfældede produkt.

Eksempler på aminer der kan anvendes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, er isopropylamin, sec-butylamin, isobutylamin og tert-butylamin.

Som opløsningsmiddel kan der benyttes et carbonhydrid- eller etheropløsningsmiddel, eller under alle omstændigheder et opløsningsmiddel, der ikke indeholder funktionelle grupper, som kan reagere med hydridhydrogenatomerne ved den anvendte temperatur.

Denne fremgangsmåde er fordelagtig på grund af følgende faktorer:

- a) lave temperaturer, hvorved man undgår intramolekulære omlejninger og/eller intramolekulære reaktioner, som kan give anledning til ringslutning,

b) anvendelse af aminer indeholdende alkylgrupper med forgreninger, i  $\alpha$ - eller  $\beta$ -stilling med hensyn til nitrogen, karakteriserede ved en høj sterisk hindring, f.eks. tert-butylamin.

Det har endvidere vist sig muligt at fremstille de omhandlede oligomere aluminiumhydridderivater ved en anden fremgangsmåde ifølge opfindelsen, der er ejendommelig ved, at man omsætter et hydrid med formlen  $\text{MeAlH}_4$ , hvori Me betegner et alkalimetallatom, med en primær amin med formlen  $\text{RNH}_2$ , hvor R har ovenstående betydning, idet man bringer hydridet og den primære amin i kontakt i diethylether ved stuetemperatur, hvorefter man tilbagesvaler reaktionsblandingen i ca. 2,5 timer og udvinder det dannede produkt.

De oligomere derivater ifølge opfindelsen kan sammen med overgangsmetalforbindelser anvendes som bestanddele af katalysatorsystemer til polymerisation af olefiner, specielt diolefiner. Der opnås herved en højere polymerisationsgrad end med de kendte katalysatorsystemer af poly-(N-alkyl-imino-alaner) og overgangsmetalforbindelser, og dette medfører et lavere forbrug af overgangsmetalforbindelse.

Opfindelsen belyses nærmere ved hjælp af de efterfølgende eksempler.

#### Eksempel 1

Under en nitrogenatmosfære sættes en opløsning af 180 mmol t-butylamin i 50 ml diethylether langsomt til en omrørt opløsning af 180 mmol  $\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$  i 200 ml diethylether. Reaktionen fandt sted under hydrogenudvikling. Reaktionsblandingen holdtes under omrøring i 4 timer og henstillede derefter i 50 timer.

Efter frafiltrering af spor af uopløseligt materiale afkøledes den klare opløsning til  $-78^\circ\text{C}$ , og der udskiltes krystaller, som fraskiltes ved kold filtrering. Krystallerne bestod af tetra-(N-tert-butyliminoalan).

Opløsningsmiddel og trimethylamin skiltes fra den øvrige del af opløsningen ved afdampning under vakuum, og den hvide faste remanens tørredes (10 timer, stuetemperatur,  $10^{-3}$  mmHg) til opnåelse af 6,5 g krystallinsk produkt.

Analyse	<u>Al</u>	<u>N</u>	<u>H aktivt</u>
Fundet	26,39%	13,39%	12,44 mækv./g
Beregnet for $(\text{HAlNC}_4\text{H}_9)_3$			
$(\text{H}_2\text{AlNHC}_4\text{H}_9)$	27,08%	14,06%	12,55 mækv./g

De fysisk-kemiske analyser viste, at dette produkt havde den i fig. 1 på tegningen viste molekylstruktur.

Molekylvægten bestemt i ethylether under kogning var 440, hvilket er nær ved den beregnede værdi på 398,5. NMR-spektret i benzen viste tre signaler som følge af protonerne i methylgrupperne i amingrupperne ved  $\tau 8,63$ ,  $\tau 8,57$  og  $\tau 8,39$ , hvis signalers indbyrdes intensitet var 1 : 1 : 2, i overensstemmelse med nitro-

genatomernes forskellige steriske beliggenheder.

Resonansen ved  $\tau$  8,57 blev tilskrevet protonerne i t-butylgruppen ved til tre grupper AlH bundne nitrogenatomer. Resonansen ved  $\tau$  8,39 blev tilskrevet grupperne på to nitrogenatomer bundet til to grupper AlH og til én gruppe AlH<sub>2</sub>. Endelig blev signalerne ved  $\tau$  8,53 tilskrevet grupperne NH-tert-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>.

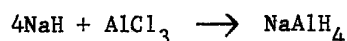
Massespektrometri viste ionerne (M - CH<sub>3</sub>)<sup>+</sup> ved m/e 391 hidrørende fra tetra-(N-tert-butyliminoalan), som tert-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NH-(HAlN-tert-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>-AlH<sub>2</sub> omdannedes til ved opvarmning til høj temperatur. Endvidere viste I.R.-spektret et bånd  $\nu$ Al-H med et maksimum ved 1850-1860 cm<sup>-1</sup> i overensstemmelse med tilstedeværelsen af tetracoordinerede aluminiumatomer.

#### Eksempel 2

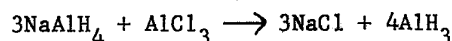
Under en nitrogenatmosfære sattes en opløsning af 348 mmol AlCl<sub>3</sub> i 150 ml diethylether dråbevis til en omrørt suspension af 1045 mmol NaH i 30 ml af en 60:40-blanding af ethylether og hexan tilsat en mængde på 10 mmol AlEt<sub>3</sub>, ved opløsningsmidlets kogepunkt. Til at begynde med opvarmedes reaktionsblandingen udvendigt fra, hvorefter tilbagesvalingstemperaturen opretholdtes ved regulering af tilsætningshastigheden for AlCl<sub>3</sub>-opløsningen.

AlCl<sub>3</sub>-tilsætningen udføres i to trin.

Efter tilsætning af den mængde, der svarer til fremstillingen "in situ" af NaAlH<sub>4</sub> efter reaktionsskemaet



omrørtes reaktionsblandingen i 1 time ved kogetemperaturen. Her tilsattes den resterende mængde AlCl<sub>3</sub>, og derefter holdtes hele blandingen stadig under tilbagesvaling i to timer. Den fuldstændige reaktion mellem AlCl<sub>3</sub> og NaAlH<sub>4</sub> til opnåelse af AlH<sub>3</sub> efter reaktionsskemaet



blev fastslået ved chlorbestemmelse i opløsningen: chlor var ikke tilstede. Derefter sattes der dråbevis en opløsning af 325 mmol isopropylamin i 50 ml diethylether til reaktionsblandingen. Der udvikledes hydrogen. Efter omrøring ved tilbagesvalingstemperaturen filtreredes reaktionsblandingen, og opløsningsmidlet afdampedes fra opløsningen under vakuum og erstattedes med diethylether. Etheropløsningen afkøledes til 5°C. Efter 50 timers forløb fraskiltes de dannede krystaller ved dekantering fra moderluden og tørredes i vakuum (10 timer, stuetemperatur, 10<sup>-3</sup> mmHg) til opnåelse af 4,5 g af et hvidt krystallinsk produkt.

Analyse:

	<u>Al</u>	<u>N</u>	<u>H aktivt</u>
Fundet	29,80%	15,81%	18,40 mækv./g
Beregnet for $(\text{HAlNC}_3\text{H}_7)_3$			
$(\text{H}_2\text{AlNHC}_3\text{H}_7)_2$	31,25%	16,22%	18,55 mækv./g

Det herved opnåede produkt analyseredes med hensyn til molekylstrukturen ved røntgendiffraction. Spektret er gengivet i fig. 2 på tegningen.

### Eksempel 3

En opløsning af 109 mmol  $\text{LiAlH}_4$  i 100 ml diethylether sattes til en suspension af 104 mmol  $\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$  i 40 ml diethylether, som omrørtes ved stuetemperatur. Derefter opvarmedes det hele til kogepunktet i 2,5 timer. Der frafiltreredes  $\text{LiCl}$ , og opløsningen koncentreredes ved afdampning af opløsningsmidlet under formindsket tryk og tilsattes 90 ml hexan. Der skete igen udfældning af en lille smule uopløseligt materiale, som fjernedes ved filtrering.

På opløsningen bestemtes følgende atomforhold

$$\text{N/Al} = 0,967, \quad \text{H}_{\text{aktivt}}/\text{Al} = 1,30.$$

Den således opnåede opløsning af forbindelsen tilsattes derefter en etheropløsning af  $\text{HCl}$  i en mængde svarende til et atomforhold  $\text{Cl/Al} = 0,3$ .

Opløsningsmidlet fjernedes fuldstændigt ved afdampning under formindsket tryk og erstattedes med n-hexan til opnåelse af en klar opløsning, for hvilken der bestemtes

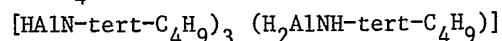
$$\text{N/Al} = 0,975, \quad \text{H}_{\text{aktivt}}/\text{Al} = 0,969, \quad \text{Cl/Al} = 0,30$$

i overensstemmelse med erstatningen af hydridhydrogenatomer med chloratomer som vist i fig. 3 på tegningen.

Denne indføring af chloratomer er her kun medtaget som et led i karakteriseringen af den ikke-chlorerede forbindelse.

### Eksempel 4 (anvendelseseksempel)

Idet man arbejdede under en nitrogenatmosfære, indførtes 90 ml hexan, 0,64 mmol  $\text{TiCl}_4$  og



i en mængde ækvivalent med 0,8 atom Al i en flaske med et rumfang på 200 ml, som på forhånd var tørret ved  $130^\circ\text{C}$  og afkølet i en nitrogenstrøm.

Der udvikledes hydrogen og dannedes et brunt bundfald, og reaktionsblandingen ældedes i 10 minutter under afbrudt omrøring og tilsattes derefter 20 g isopren. Flasken lukkedes tæt til ved hjælp af en neoprenprop med kapsel-

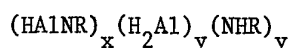
lukke og anbragtes i en roterende holder i et bad, som ved hjælp af en termostat holdtes på 30°C. Denne temperatur holdtes i 2 timer, hvorefter flasken åbnedes, og polymerisationen blev afbrudt ved tilsætning af en lille smule methanol. Til blandingen sattes overskud af methanol til koagulering af den rå polymer, og den koagulerede polymer tørredes i vakuum ved 50°C. Der opnåedes 10,4 g polymer med følgende fordeling af monomerenhederne:

96,5% 1,4 cis-; 0% 1,4 trans-; 0% 1,2- og 3,5% 3,4-struktur.

Total umættethed: 93,6%

#### P A T E N T K R A V

1. Oligomere aluminiumhydridderivater til anvendelse som bestanddele af polymerisationskatalysatorsystemer, k e n d e t e g n e t ved, at de har den almene formel



hvor R betegner en alkylgruppe med 1-6 carbonatomer, og summen (x + y) er et helt tal, der er mindre end eller lig med 10, idet x og y er fra nul forskellige hele tal.

2. Fremgangsmåde til fremstilling af oligomere aluminiumhydridderivater ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at man omsætter aluminiumhydrid, der er omdannet til kompleksforbindelser med Lewis-baser, med primære aminer med formlen  $RNH_2$ , hvor R har ovenstående betydning, idet man bringer kompleksforbindelsen og den primære amin i kontakt i et opløsningsmiddel ved stuetemperatur og holder reaktionsblandingen her i flere timer, hvorefter man momentant nedkøler til ca. -78°C og fraskiller det udfældede produkt.

3. Fremgangsmåde til fremstilling af oligomere aluminiumhydridderivater ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at man omsætter et hydrid med formlen  $MeAlH_4$ , hvori Me betegner et alkalimetallatom, med en primær amin med formlen  $RNH_2$ , hvor R har ovenstående betydning, idet man bringer hydridet og den primære amin i kontakt i diethylether ved stuetemperatur, hvorefter man tilbagesvaler reaktionsblandingen i ca. 2,5 timer og udvinder det dannede produkt.

#### Fremdragne publikationer:

DK ans. nr. 257/71 (patent nr. 142952), 5007/71, 5008/71, 2023/74  
(patent nr. 137922).  
GB patent nr. 1131257, 1131258, 1131259, 1131260  
US patent nr. 3505246.

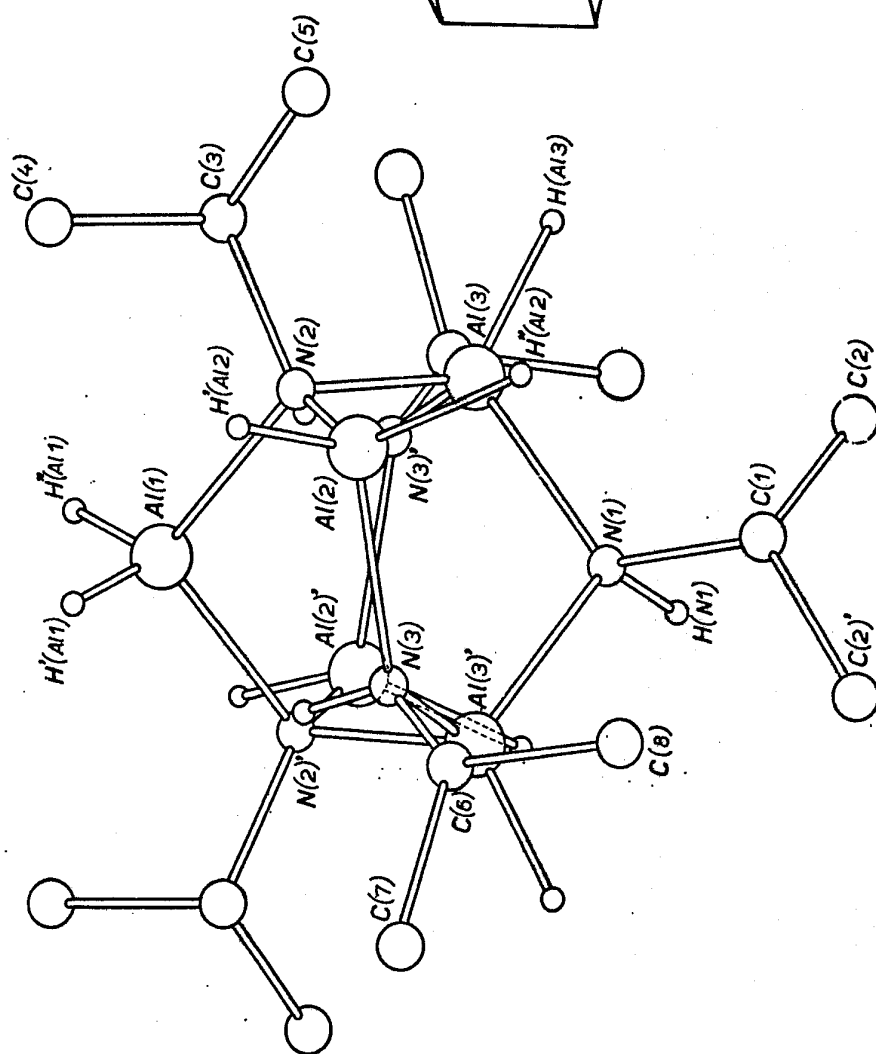


FIG. 2

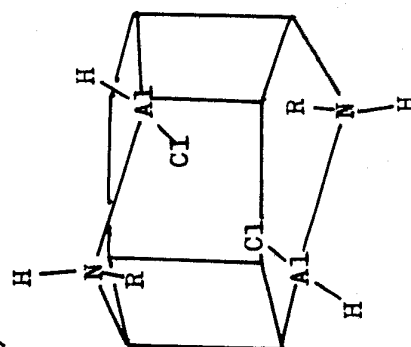


FIG. 3

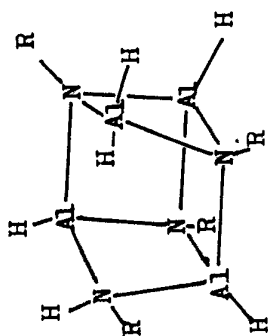


FIG. 1