

(19) **DANMARK**



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(12) **FREMLÆGGESESSKRIFT**



(11) **158582 B**

(21) Patentansøgning nr.: **2913/78**

(51) Int.Cl.⁵ **C 07 C 2/08**

(22) Indleveringsdag: **28 jun 1978**

(41) Alm. tilgængelig: **30 dec 1978**

(44) Fremlagt: **11 jun 1990**

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: **29 jun 1977 JP 78183/77** **29 aug 1977 JP 103918/77**

(71) Ansøger: ***SUMITOMO CHEMICAL COMPANY LIMITED; 15; Kitahama 5-chome; Higashi-ku; Osaka-shi; Osaka-fu, JP**

(72) Opfinder: **Hiroshi *Sato; JP, Takanobu *Noguchi; JP, Seimei *Yasui; JP**

(74) Fuldmægtig: **Th. Ostenfeld Patentbureau A/S**

(54) **Fremgangsmåde til dimerisering af lavere alfa-olefiner**

(56) Fremdragne publikationer

DK 158582 B

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til dimerisering af lavere α -olefiner og nærmere betegnet en fremgangsmåde til dimerisering af lavere α -olefiner, såsom ethylen og propylen under anvendelse af en nikkelkatalysator af Ziegler-type.

Skønt polymere, såsom polyethylen og polypropylen, er blevet fremstillet ud fra lavere α -olefiner, som kan fås ud fra jordolie i rigelig mængde og for lav pris, og fremstillingen af de polymere indtager en ledende stilling indenfor polymerindustrierne, er også forskellige dimere med forskellige anvendelser blevet fremstillet ud fra de lavere α -olefiner. F.eks. kan blandt de isomere af dimeren af propylen 2-methylpenten omdannes til isopren ved en krakningsreaktion under anvendelse af en siliciumoxid-aluminiumoxid katalysator; 4-methylpenten-1 kan omdannes til polymethylpenten med fortræffelig transparens, elektriske egenskaber og forarbejdelighed ved stereoregulær polymerisa-

tion; 2,3-dimethylbuten kan dehydreres til 2,3-dimethylbutadien, som er nyttig som materiale til syntetiske gummier; og 2,3-dimethylbuten-2 er et vigtigt udgangsmateriale for fremstilling af jordbrugskemikalier eller lægemidler. Derudover er 3-methylbuten-1, som er en co-dimer af ethylen og propylen, også nyttig som udgangsmateriale for fremstilling af jordbrugskemikalier eller lægemidler.

De konventionelle fremgangsmåder til dimerisering af lavere α -olefiner, såsom propylen, er groft klassificeret i de følgende fire grupper.

(1) En fremgangsmåde, hvortil der anvendes en kationisk katalysator [jfr. f.eks. E. Terres, Brönsted Chemie, Bind 34, side 355 (1953)]:

Når denne fremgangsmåde anvendes til dimerisering af propylen under anvendelse af phosphorsyre som katalysator, fås dimeren i meget lavt udbytte, f.eks. op til 20%, mens udbyttet af trimeren eller mere højpolymeriserede produkter når 50% eller mere. Desuden består dimeren hovedsagelig af 4-methylpenten-2, og andre nyttige isomere kan ikke fås på en vel-kontrollerbar måde.

(2) En fremgangsmåde, hvortil der anvendes en anionisk katalysator (jfr. f.eks. U.S.A. patentskrift nr. 2.986.588):

Denne fremgangsmåde er langt bedre til opnåelse af 4-methylpenten-1 med god selektivitet, men når udbyttet af dimere overskrider 30%, formindskes selektiviteten for 4-methylpenten-1, og det er ydermere vanskeligt at opnå andre isomere på en vel-kontrollerbar måde.

(3) En fremgangsmåde, hvortil der anvendes et aluminiumalkyl [jfr. f.eks. K. Ziegler, H.G. Gellert, Angewandte Chemie, bind 64, side 323 (1952)]:

Denne fremgangsmåde er bedre til opnåelse af 2-methylpenten-1 med god selektivitet. Omsætningshastigheden er imidlertid for lav, og for det meste produceres der 15 - 20 g pr. time propylen pr. 1 g aluminium, og katalysatoren må derfor anvendes i stor mængde. Desuden kan andre isomere ikke fås med god selektivitet.

(4) En fremgangsmåde, hvortil der anvendes en katalysator af Ziegler-type indeholdende et overgangsgruppemetall som hovedkatalysator-komponent:

Dette katalysatorsystem er bedre end de foregående tre med hensyn til udbyttet af dimere og også med hensyn til kontrollerbarheden af isomerdannelsen. Et foretrukket katalysatorsystem indeholder en nikkel-forbindelse som overgangsgruppemetalkomponent. F.eks. gennemføres dimerisering af propylen ifølge den i offentliggjort japansk patentansøgning nr. 34007/1971 beskrevne metode ved anvendelse af et kataly-

satorsystem omfattende et nikkelkompleks af π -allyltype, et organo-aluminiumhalogenid og en organisk phosphin til frembringelse af propylendimer i et så højt udbytte som 6×10^3 g pr. time pr. 1 g nikkel (dette betegnes herefter som "g propylendimer/g nikkel/time"), og fremstillingen af isomere kan også kontrolleres med lethed. Denne fremgangsmåde har imidlertid fortsat den mangel, at nikkelkomplekset af π -allyl type må syntetiseres separat på besværlig måde, og ydermere at dette kompleks er meget ustabilt i luft, og håndteringen deraf er derfor meget ubekvem.

Derudover beskrives i offentliggjort japansk patentansøgning nr. 30241/1973 en fremgangsmåde til dimerisering af propylen under anvendelse af et katalysatorsystem omfattende et trihalogennikkelat-kompleks med formlen: $(R_4P)^+(R_3PNiX_3)^-$ og et organoaluminiumhalogenid. I offentliggjort japansk patentansøgning nr. 30041/1975 beskrives en fremgangsmåde til dimerisering af propylen under anvendelse af et katalysatorsystem omfattende et organisk phosphin-kompleks af nikkel repræsenteret ved formlen: $NiX_2, (PR_3)_2$ og et organo-aluminiumhalogenid. Ved begge fremgangsmåder må de komplicerede nikkelkomplekser syntetiseres separat, således at disse fremgangsmåder næppe kan udøves i industriel målestok. Ydermere beskrives der i de offentliggjorte japanske patentansøgninger nr. 22807/1972 og 3161/1971 og U.S.A. patentskrift nr. 3.513.218 en fremgangsmåde, hvortil der anvendes en katalysator omfattende en nikkelforbindelse, et organo-aluminiumhalogenid og en organisk phosphinforbindelse. Denne fremgangsmåde giver gode resultater med hensyn til udbytte og isomerkontrol, men anvendelse af organo-aluminiumhalogenider som organo-aluminium-komponent har den ulempe, at det til aluminium knyttede halogenatom let adskilles derfra og danner et hydrogenhalogenid (HX), som forårsager alvorlige problemer, såsom korrosion af apparatur under drift. Desuden kan det udviklede HX ikke fjernes fuldstændig ved destillation og forurener derfor produktet ugunstigt. Skønt produktudbyttet og isomerfordelingen kan kontrolleres i en vis udstrækning ved at ændre antallet af halogenatomer i organo-aluminiumhalogenider, kræver ændringen af antallet af halogenatomer et yderligere reaktionstrin, som ikke let kan gennemføres under drift.

Det vides på den anden side, at et katalysatorsystem omfattende en nikkelforbindelse og en trialkylaluminiumforbindelse, der ikke indeholder halogen, har meget lav aktivitet med hensyn til dimerisering af propylen eller ethylen og kræver uøkonomiske strenge reaktionsbetingelser, såsom en reaktionstemperatur på $180 - 250^\circ\text{C}$ og et reak-

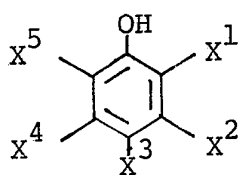
tionstryk på 50 - 150 kg/cm² (jfr. offentliggjort japansk patentansøgning nr. 24431/1964).

For at eliminere manglerne ved de kendte fremgangsmåder har opfinderne foretaget omfattende undersøgelser med det formål at hæve aktiviteten af katalysatorsystemer omfattende en nikkelforbindelse som hovedkomponent og en trialkylaluminiumforbindelse, der ikke indeholder halogen. Som et resultat deraf har det overraskende vist sig, at et katalysatorsystem, der indeholder et hidtil ukendt aktiveringsmiddel, som på ingen måde kan udledes af den kendte teknik ved

analogi, udviser høj aktivitet med hensyn til dimerisering af lavere α -olefiner, og at ydermere det hidtil ukendte katalysatorsystem letter kontrollen af isomerfordelingen.

Det har også fornylig vist sig, at mens lavere α -olefiner almindeligvis danner en dimeriseret terminalolefin ved dimerisering, kan dimeriseringen af α -olefiner og isomeriseringen af den dimere terminalolefin opnås i ét trin ved at anvende den under specificerede betingelser fremstillede katalysator, og at dimere indre olefiner derved kan fremstilles med høj selektivitet.

Den foreliggende opfindelse tilvejebringer en fremgangsmåde til dimerisering af lavere α -olefiner under anvendelse af en katalysator omfattende (A) mindst én nikkelforbindelse udvalgt blandt organiske syresalte af nikkel, uorganiske syresalte af nikkel og nikkelkomplekser, (B) en trialkylaluminiumforbindelse, (C) mindst én phosphorholdig forbindelse udvalgt blandt forbindelsen af trivalent phosphor repræsenteret ved formlerne: (I) $PR^1R^2R^3$, (II) $(R^1N)_nPR^2_{3-n}$ og (III) $(R^1O)_nPR^2_{3-n}$, hvori R^1 , R^2 og R^3 er ens eller forskellige og hver især betegner en alkyl-, cycloalkyl-, alkenyl-, aryl- eller aralkylgruppe med op til 18 carbonatomer, og n er et helt tal på 1 til 3, og (D) en halogeneret phenol med formlen (IV):



hvor X^1 , X^2 , X^3 , X^4 og X^5 er ens eller forskellige og hver især betegner et halogen- eller hydrogenatom eller en hydroxylgruppe og mindst ét af dem betegner et halogenatom.

I nærværende beskrivelse betegner "alkyl" en ligekædet eller forgrenet alkylgruppe med 1-18 carbonatomer, fortrinsvis 1-12 carbonatomer, såsom methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, tert-butyl, amyl, isoamyl, hexyl, heptyl, octyl, nonyl, decyl, undecyl, dodecyl; "alkenyl" betegner en alkenylgruppe med 2-18 carbonatomer, fortrinsvis 2-12 carbonatomer, såsom vinyl, allyl, propenyl, butenyl, pentenyl, hexenyl, heptenyl, octenyl, nonenyl, decenyl, undecenyl, dodecenyl; "cycloalkyl" betegner en cycloalkylgruppe med 3-7 carbonatomer, såsom cyclopropyl, cyclobutyl, cyclopentyl, cyclohexyl eller cycloheptyl; "aryl" betegner en phenylgruppe, som kan være substitueret med 1 - 3 alkyl- eller alkoxygrupper med 1-3 carbonatomer, såsom phenyl, o-, m- eller p-tolyl, xylyl, 2,4,6-trimethylphenyl, p-isopropylphenyl, p-methoxyphenyl, o-, m- eller p-ethylphenyl, p-ethoxyphenyl; "aralkyl" betegner en phenylalkylgruppe med 1-3 carbonatomer i alkyl delen, såsom benzyl, phenethyl; og "halogen" betegner fluor, brom, chlor og iod.

Katalysatorsystemet ifølge den foreliggende opfindelse er, som det fremgår af de senere anførte eksempler, særdeles fortræffeligt, idet det har meget høj katalytisk aktivitet (f.eks. en aktivitet så høj som 10^3 - 10^4 eller mere g propylendimer/g nikkel/time), og idet det letter kontrol af isomerfordelingen. I forhold til den hidtil kendte teknik frembyder den foreliggende opfindelse tekniske fremskridt på følgende punkter: (1) Den anvendte nikkelforbindelse er en let tilgængelig forbindelse, og den kan fremstilles uden besværlig synteseteknik, og den er ydermere stabil og let at håndtere. (2) Organoaluminiumforbindelsen indeholder ikke halogen, og der finder derfor hverken udvikling af hydrogenhalogenid eller korrosion af apparatur sted. (3) Halogenerede phenoler, der er essentielle som en aktiverende komponent i det foreliggende katalysatorsystem, er stabile, og halogenatomer knyttet til den aromatiske kerne er så inaktive, at de ikke reagerer med andre katalysatorkomponenter, såsom organisk aluminium (som vist i eksempler anført senere heri anvendes chlorbenzen i stor

mængde effektivt som opløsningsmiddel uden at give nogen uønsket virkning på reaktionen). Da halogenatomerne ikke dissocieres til en X^- anion, er der ingen problemer, såsom korrosion af apparatur. Desuden er der ikke nogen risiko for forurening af produktet med hydrogenhalogenid, da der ikke udvikles noget hydrogenhalogenid (HX). Ydermere kan kontrollen af katalytisk aktivitet og isomerfordeling gennemføres let ved simple operationer, f.eks. ved at ændre mængden af de halogenerede phenoler eller arten af halogener.

I overensstemmelse med den foreliggende opfindelse udviser nikkelkatalysatorsystemerne indeholdende en trialkylaluminiumforbindelse og mindst én halogeneret phenol som aktiveringsmiddel meget høj katalytisk aktivitet ved dimerisering af α -olefiner. Når ydermere også en trivalent phosphorforbindelse med formlerne: (I) $PR^1R^2R^3$, (II) $(R^1N)_nPR^2_{3-n}$ og (III) $(R^1O)_nPR^2_{3-n}$ samtidig er til stede i katalysatorsystemet, opnås den egenskab, at kontrol af isomerfordelingen let kan gennemføres.

Det aktive nikkelkatalysatorsystem ifølge den foreliggende opfindelse, som indeholder både trialkylaluminium og halogenerede phenoler, adskiller sig klart fra de velkendte nikkelkatalysatorsystemer, der indeholder organo-aluminiumhalogenid, på mange punkter, inklusive de aktive komponenters koordinationstilstand eller atmosfære og nikkelatomets elektron tilstand. Som vist i de senere anførte eksempler frembringer katalysatorsystemerne indeholdende organo-aluminiumhalogenid og systemerne ifølge den foreliggende opfindelse i virkeligheden isomerfordelinger, der afviger fra hinanden, selv når samme phosphorholdige forbindelse anvendes i de to systemer.

I overensstemmelse med den foreliggende opfindelse dimeriseres lavere α -olefiner ved anvendelse af de ovenfor beskrevne katalysatorer til dimere terminalolefiner med en C-C umættet binding ved enden. F.eks. dimeriseres propylen til terminalolefiner, såsom 2,3-dimethylbuten-1, der er et nyttigt mellemprodukt til fremstilling af kemiske forbindelser. Terminalolefinerne kan isomeriseres til indre olefiner ved velkendte fremgangsmåder. F.eks. kan 2,3-dimethylbuten-2, som er et nyttigt mellemprodukt til syntese af jordbrugskemikalier og lignende, fås ved isomerisering af 2,3-dimethylbuten-1. Ydermere kan isomeriserede dimere ifølge den foreliggende opfindelse fås i ét trin med høj selektivitet ved at fremstille katalysatoren under specificerede betingelser som senere beskrevet. Det vil sige, at lavere α -olefiner kan omdannes direkte til dimere indre olefiner. F.eks. kan propylen omdannes i ét trin med høj selektivitet, ikke til 2,3-dimethylbuten-1

men til 2,3-dimethylbuten-2, som er et isomeriseret produkt af først-nævnte, under de senere heri beskrevne betingelser.

Den foreliggende opfindelse vil blive illustreret mere detaljeret i de efterfølgende.

I forbindelse med den foreliggende opfindelse er koncentrationen af katalysator sædvanligvis ca. 10^{-5} til ca. 10^{-1} mol (omdannet til nikkelkomponentbasis) pr. liter reaktionssystem, men den kan om ønsket ændres i afhængighed af den ønskede reaktionshastighed. Det molære forhold af katalysatorkomponenter er også en vigtig faktor til kontrol af katalysatoraktiviteten og isomerfordelingen. De molære forhold af komponenterne (A), (B), (C) og (D) er ikke specielt begrænsede, men de befinder sig sædvanligvis indenfor følgende intervaller: $(B)/(A) = 2 - 500$, fortrinsvis $5 - 100$ på molbasis; $(C)/(A) = 0,1 - 50$, fortrinsvis $0,5 - 20$ på molbasis, og $(D)/(B) = 0,2 - 20$, fortrinsvis $0,5 - 10$ på molbasis. Skønt den katalytiske aktivitet og isomerfordelingen påvirkes fintmærkende af katalysatorkomponenterne, som helhed og af reaktionsbetingelserne, kan den katalytiske aktivitet i store træk forøges ved forøgelse af de molære forhold $(B)/(A)$ og $(D)/(B)$, men ved forøgelse af det molære forhold $(C)/(A)$ formindskes aktiviteten. De mest egnede molære forhold kan udvælges på rette måde i afhængighed af arten af de ønskede produkter.

Blandt katalysatorkomponenterne er den phosphorholdige forbindelse i katalysatorkomponent (C) den der mest bemærkelsesværdigt påvirker fordelingen af isomere dimere. I store træk ændres fordelingen af isomere propylendimere fra en methylpenten-rig fordeling til en dimethylbuten-rig fordeling ved forøgelse af basiciteten af de phosphorholdige forbindelser, selv om andre betingelser også påvirker noget. Den ønskede isomerselektivitet kan fås ved at udvælge de phosphorholdige forbindelser i overensstemmelse med de krævede produkter.

Ved den foreliggende opfindelse kan man desuden ved at udvælge de molære forhold $(D)/(B)$ i intervallet fra 1 til 20, fortrinsvis $2 - 10$ og særligt foretrukket $2 - 5$, selektivt opnå indre olefiner ud fra lavere α -olefiner i ét trin via isomerisering af dimerene (terminal-olefiner) af de nævnte α -olefiner. F.eks. kan i tilfældet dimerisering af propylen forholdet mellem 2,3-dimethylbuten-2 og de samlede propylendimere nå 50% eller mere, og under nogle specifikke betingelser når det så højt som 80% eller mere; ydermere når forholdet mellem 2,3-dimethylbuten-2 og 2,3-dimethylbutener 50% eller mere, og under visse specifikke betingelser når det så højt som 95% eller mere. Under antagelse af, at alt 2,3-dimethylbuten-2 fremstilles via isomerisering af 2,3-dimethylbuten-1, betyder dette, at dimeriseringen og isomerise-

ringen forløber på samme tid og næsten kvantitativt.

Ved fremstilling af katalysatorsystemerne ifølge den foreliggende opfindelse er blandingsrækkefølgen for komponenterne ikke særligt begrænset, men den foretrukne rækkefølge er almindeligvis, at komponent (D), halogeneret phenol, og komponent (B), trialkylaluminium, altid bringes i kontakt med hinanden i nærværelse af komponent (A), nikkel-forbindelse. Det er med andre ord ønskværdigt at undgå en sådan rækkefølge, hvor både komponent (D) og (B) bringes i kontakt med hinanden i fravær af komponent (A). Specifikt foretrukne blandingsrækkefølger er som følger: komponenterne (A), (B) og (C) blandes i valgfri rækkefølge, efterfulgt af blanding med komponent (D); komponenterne (A), (C) og (D) blandes i valgfri rækkefølge efterfulgt af blanding med (B); en blanding af (A) og (B) blandes med en blanding af (C) og (D); en blanding af (A) og (D) blandes med en blanding af (B) og (C); og samtidig blanding af (A), (B), (C) og (D). Ved ovenstående fremgangsmåder kan dimere opnås i højt udbytte.

I forbindelse med den foreliggende opfindelse kan katalysatorsystemet fremstilles på forhånd i et inert opløsningsmiddel, såsom aromatiske carbonhydrider (f.eks. benzen, toluen og xylene), alifatiske carbonhydrider (f.eks. hexan, heptan og cyclohexan), og halogenerede aromatiske carbonhydrider (f.eks. chlorbenzen og o-, m- og p-dichlorbenzen), og derefter anvendes til omsætningen. Alternativt kan katalysatorsystemet fremstilles i en reaktor in situ under tilstedeværelse af det inerte opløsningsmiddel, efterfulgt af omsætning umiddelbart derefter. Især er det, for at opnå katalysatorer med høj ensartethed, stabilitet og aktivitet, ønskværdigt at blande katalysatorkomponenterne under tilstedeværelse af α -olefin, såsom ethylen eller propylen. I nogle tilfælde kan katalysatorer med fortræffelig stabilitet opnås ved at blande komponenterne under tilstedeværelse af en spormængde af konjugeret dien med 4-6 carbonatomer, såsom butadien, isopren eller 1,3-pentadien. Tilstedeværelse af konjugeret dien i stor mængde i reaktionssystemet formindsker udbyttet af lavere α -olefin-dimere noget, og mængden af konjugeret dien er derfor fortrinsvis 1 - 100 gange nikkelforbindelsen på molbasis.

Dimeriseringen gennemføres almindeligvis i det inerte opløsningsmiddel som beskrevet ovenfor, men i visse tilfælde kan den gennemføres i en lavere α -olefin på væskeform, såsom flydende ethylen eller flydende propylen uden anvendelse af noget opløsningsmiddel. Reaktionstemperaturen er ca. -50 til ca. 150°C , fortrinsvis ca. -20 til ca. 100°C . Reaktionen gennemføres sædvanligvis under selvudviklet tryk, 0 - 30 kg

pr. cm^2 , ved en forudbestemt temperatur. Men i nogle tilfælde anlægges tryk ved hjælp af en kompressor.

De lavere α -olefiner, der anvendes ifølge den foreliggende opfindelse, omfatter α -olefiner med 1-5 carbonatomer, såsom ethylen, propylen, buten-1, isobutylen og penten-1. Med blandinger deraf, f.eks. en blanding af ethylen og propylen kan der gennemføres co-dimerisering. Ifølge den foreliggende opfindelse foretrækkes det specielt at anvende propylen.

Katalysatorkomponenterne, der anvendes ifølge den foreliggende opfindelse, er som følger:

(A) Nikkelforbindelserne indbefatter organiske syresalte af nikkel, såsom nikkel-naphthenat, nikkel-octat, nikkel-formiat, nikkel-acetat, nikkel-benzoat, nikkel-oxalat og lignende; uorganiske syresalte af nikkel, såsom nikkel-chlorid, nikkel-bromid, nikkel-iodid, nikkel-fluorid, nikkel-nitrat, nikkel-sulfat og lignende; og nikkelkomplekser, såsom bis-acetylacetonat-nikkel, bis-ethylacetoacetat-nikkel, bis-dimethylglyoximato-nikkel og lignende.

(B) Trialkylaluminium indbefatter trimethylaluminium, triethylaluminium, tri-n-propylaluminium, tri-n-butylaluminium, tri-isobutylaluminium, tri-n-pentylaluminium, tri-n-hexylaluminium, tricyclohexylaluminium og lignende.

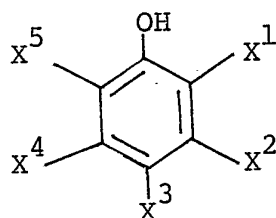
(C) De trivalente phosphorforbindelser med formlen (I), $\text{PR}^1\text{R}^2\text{R}^3$, indbefatter trimethylphosphin, triethylphosphin, tri-n-propylphosphin, tri-isopropylphosphin, tri-n-butylphosphin, tri-isobutylphosphin, tri-tert-butylphosphin, tri-n-octylphosphin, tricyclopropylphosphin, tricyclohexylphosphin, triphenylphosphin, tri-p-tolylphosphin, tri-p-methoxyphenylphosphin, tri-(2,4,6-trimethyl)phenylphosphin, tri-p-isopropylphenylphosphin, phenyl-di-isopropylphosphin, ethyl-di-isopropylphosphin, methyl-di-tert-butylphosphin, ethyl-di-tert-butylphosphin, ethyldicyclohexylphosphin, methylpropylphenylphosphin, methylallylphenylphosphin, methylphenylbenzylphosphin og lignende.

Aminophosphinforbindelserne med formlen (II), $(\text{R}_2^1\text{N})_n\text{PR}_3^{2-n}$, indbefatter tris-dimethylaminophosphin, tris-diethylaminophosphin, tris-di-n-propylaminophosphin, tris-di-isopropylaminophosphin, tris-di-n-butylaminophosphin, tris-di-isobutylaminophosphin, tris-di-tert-butylaminophosphin, tris-di-cyclohexylaminophosphin, phenyl-bis-dimethylaminophosphin, phenyl-bis-diethylaminophosphin, phenyl-bis-di-n-propylaminophosphin, phenyl-bis-di-isopropylaminophosphin, phenyl-bis-di-tert-butylaminophosphin, phenyl-bis-dicyclohexylaminophosphin, diphenyldiethylaminophosphin, diphenyl-di-isopropylaminophosphin,

diphenyl-di-n-butylaminophosphin, diphenyl-di-tert-butylaminophosphin, diphenyl-dicyclohexylaminophosphin, ethyl-bis-diethylaminophosphin, di-isopropyldiethylaminophosphin, di-isopropyldibutylaminophosphin, dicyclohexyl-di-n-butylaminophosphin og lignende.

Phosphitforbindelserne med formlen (III), $(R^1O)_nPR_{3-n}^2$, indbefatter trimethylphosphit, triethylphosphit, tri-n-propylphosphit, tri-isopropylphosphit, tri-n-butylphosphit, tri-isobutylphosphit, tri-tert-butylphosphit, tricyclohexylphosphit, triphenylphosphit, tri-p-tolylphosphit, tri-p-methoxyphenylphosphit, diethylphenylphosphinat, di-n-propylphenylphosphinat, di-isopropylphenylphosphinat, dicyclohexylphenylphosphinat, diphenylphenylphosphinat og lignende.

(D) De halogenerede phenolforbindelser med formlen (IV):



indbefatter 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-dichlorhydroquinon, 2,6-dichlorhydroquinon, tetrachlorhydroquinon, 4,6-dichlorresorcinol, 2,4,6-trichlorresorcinol, tetrachlorcatechol og dermed homologe forbindelser med fluor, brom eller iod i stedet for chlor. Foretrukne forbindelser er sådanne, der har mindst to halogenatomer. Foretrukket halogen er chloratomet.

Produktet adskilles fra reaktionssystemet ved hjælp af konventionelle fremgangsmåder, f.eks. ved at standse omsætningen og fjerne katalysatoren efterfulgt af rektifikation.

Efter rektifikation isoleres produktet yderligere ved gaskromatografi, og sammensætningen af de isomere i produktet bestemmes ved at analysere strukturen ved hjælp af infrarødtabsorptionsspektrum, kernemagnetisk resonansspektrum og masseanalyse.

Den foreliggende opfindelse beskrives i det efterfølgende nærmere ved eksempler.

Eksempel 1

Et 200 ml Schlenks rør afluftedes efterfulgt af erstatning med nitrogen. Til røret sattes 20 ml tør chlorbenzen, 0,75 ml toluenopløsning indeholdende 0,15 mmol nikkelnaphthenat, 1,5 ml toluenopløsning indeholdende 0,15 mmol triphenylphosphin og 0,5 ml isopren i nævnte rækkefølge. Dertil sattes 1,5 ml toluenopløsning indeholdende 1,5 mmol triethylaluminium efterfulgt af omrøring ved stuetemperatur i 5 minutter. Derefter sattes 80 ml chlorbenzenopløsning indeholdende 2,25 mmol 2,4,6-trichlorphenol dertil efterfulgt af omrøring ved stuetemperatur i 10 minutter. Denne katalysatoropløsning sattes til en 300 ml rustfri stål autoklav med en elektromagnetisk omrører, og hvori atmosfæren på forhånd var erstattet med nitrogen. Efter lufttæt lukning af autoklaven tilsattes propylen til et tryk på 5 kg/cm^2 og omsætningen gennemførtes ved 20°C i 1,5 time under opretholdelse af samme tryk ved tilførsel af propylen. Ved omsætningens begyndelsestrin udvikledes varme i stor mængde, og autoklaven køledes derfor med is. Efter afslutning af omsætningen blev den uomsatte propylen drevet ud, og methanol tilsattes for at standse omsætningen efterfulgt af udvaskning af katalysatoren med vand. Produktet destilleredes under atmosfærisk tryk, hvorved der blev opnået 55 g propylendimer. Den katalytiske effektivitet var $4,2 \times 10^3$ g propylendimer/g nikkel/time. Som resultat af gaskromatografisk analyse var sammensætningen af propylendimeren som følger: 2-methylpenten-1 og -2 42%; 4-methylpenten-1 og -2 18%; hexener 21% og 2,3-dimethylbuten-1 og -2 20%.

Eksempel 2

Et 200 ml Schlenks rør afluftedes efterfulgt af erstatning med nitrogen. Til røret sattes 20 ml tør chlorbenzen, 0,75 ml toluenopløsning indeholdende 0,15 mmol nikkelnaphthenat, 1,5 ml toluenopløsning indeholdende 0,15 mmol triisopropylphosphin og 0,5 ml isopren i nævnte rækkefølge. Dertil sattes 1,5 ml toluenopløsning indeholdende 1,5 mmol triethylaluminium efterfulgt af omrøring ved stuetemperatur i 5 minutter. Derefter sattes 80 ml chlorbenzenopløsning indeholdende 2,25 mmol pentachlorphenol dertil efterfulgt af omrøring ved stuetemperatur i 10 minutter.

Denne katalysatoropløsning anbragtes i en 300 ml rustfri stål autoklav, hvori atmosfæren på forhånd var erstattet med nitrogen. Efter lufttæt lukning af autoklaven tilsattes propylen til et tryk på 5 kg/cm^2 , og omsætning gennemførtes ved 20°C i 1,5 time under opretholdelse af samme tryk ved propylentilførsel. Efterbehandling og analyse

gennemførtes på samme måde som i eksempel 1. På denne måde opnåedes 90 g propylendimer.

Den katalytiske aktivitet var $6,8 \times 10^3$ g propylendimer/g nikkel/time. Propylendimerens isomerfordeling var som følger: 2-methylpenten-1 og -2 11%; 4-methylpenten-1 og -2 16%, hexener 5%; 2,3-dimethylbuten-1 64% og 2,3-dimethylbuten-2 4,0%.

Eksempel 3

Forsøget gennemførtes på samme måde som i eksempel 2, bortset fra at der i stedet for pentachlorphenol anvendtes 4,5 mmol, 2,4,6-trichlorphenol. Således opnåedes 34 g propylendimer. Propylendimerens isomerfordeling var som følger: 2-methylpenten-1 og -2 13%; 4-methylpenten-1 og -2 18%; hexener 11%; 2,3-dimethylbuten-1 43% og 2,3-dimethylbuten-2 16%.

Eksempel 4

Et 200 ml Schlenks rør afluftedes efterfulgt af erstatning med nitrogen. Til røret sattes 20 ml tør chlorbenzen, 0,375 ml toluenopløsning indeholdende 0,075 mmol nikkelnaphthenat, 0,75 ml toluenopløsning indeholdende 0,075 mmol triisopropylphosphin og 0,5 ml isopren i nævnte rækkefølge. Dertil sattes 1,5 ml toluenopløsning indeholdende 1,5 mmol triethylaluminium efterfulgt af omrøring ved stuetemperatur i 5 minutter.

Derefter sattes 80 ml chlorbenzenopløsning indeholdende 4,5 mmol 2,4,6-trichlorphenol dertil efterfulgt af omrøring ved stuetemperatur i 10 minutter. Denne katalysatoropløsning sattes til en 300 ml rustfri stålautoklav, hvori atmosfæren på forhånd var erstattet med nitrogen. Efter lufttæt lukning af autoklaven tilsattes propylen til et tryk på 5 kg/cm^2 , og omsætning gennemførtes ved 20°C i 1,5 time under opretholdelse af samme tryk ved propylentilførsel.

Efterbehandling og analyse gennemførtes på samme måde som i eksempel 1. Således opnåedes 31 g propylendimer.

Propylendimerens isomerfordeling var som følger: 2-methylpenten-1 og -2 17,6%; 4-methylpenten-1 og -2 15,4%; hexener 8,4%; 2,3-dimethylbuten-1 6,6% og 2,3-dimethylbuten-2 51%.

Eksempel 5

Forsøg gennemførtes på samme måde som i eksempel 1, bortset fra at der i stedet for 2,4,6-trichlorphenol anvendtes 1,125 mmol tetrachlor-p-hydroquinon. Således opnåedes 30 g propylendimer. Isomerfor-

delingen af propylendimeren var som følger: 2-methylpenten-1 og -2 25%; 4-methylpenten-1 og -2 35%; hexener 23%; 2,3-dimethylbuten-1 16%; og 2,3-dimethylbuten-2 0,5%.

Eksempel 6

Forsøg gennemførtes på samme måde som i eksempel 1, bortset fra at der i stedet for 2,4,6-trichlorphenol anvendtes 4,5 mmol penta-chlorphenol. Således opnåedes 25 g propylendimer. Isomerfordelingen af propylendimeren var som følger: 2-methylpenten-1 og -2 20%; 4-methylpenten-1 og -2 37%; hexener 20%; 2,3-dimethylbuten-1 19% og 2,3-dimethylbuten-2 4%.

Eksempel 7

Et 200 ml Schlenks rør afluftedes efterfulgt af erstatning med nitrogen. Til røret sattes 20 ml tør chlorbenzen, 0,15 mmol bis-acetyl-acetononikkel, 1,5 ml toluenopløsning indeholdende 0,15 mmol tri-isopropylphosphin og 0,5 ml isopren i nævnte rækkefølge. Der tilsattes 1,5 ml toluenopløsning indeholdende 1,5 mmol triethylaluminium efterfulgt af omrøring ved stuetemperatur i 5 minutter. Derefter sattes 80 ml chlorbenzenopløsning indeholdende pentachlorphenol i varierende mængde som vist i tabel I dertil efterfulgt af omrøring ved stuetemperatur i 10 minutter.

Hver katalysatoropløsning blev sat til en 300 ml rustfri stål autoclav, hvori atmosfæren på forhånd var erstattet med nitrogen. Efter lufttæt lukning af autoklaven tilsattes propylen til et tryk på 5 kg/cm² og omsætning gennemførtes ved 20°C i 1,5 time under opretholdelse af samme tryk ved propylentilførsel. Efterbehandling og analyse gennemførtes på samme måde som i eksempel 1, hvorved der opnåedes de i tabel I viste resultater.

Tabel I

Nr.	Mængde af pentachloro- phenol (mmol)	Udbytte af propylen- dimer (g)	Sammensætning af dimer (%)			
			2-methyl- penten-1 og -2	4-methyl- penten-1 og -2	hexener 2,3-dimethyl- buten-1	2,3-dimethyl- buten-2
1	1,125	40	12	13	5,0	0
2	4,5	120	16	20	8	16

Eksempel 8

En 300 ml rustfri stål autoklav afluftedes efter erstatning med nitrogen. Til autoklaven sattes 20 ml chlorbenzen, 1,5 ml tolueopløsning indeholdende 0,15 mmol nikkelnaphthenat og 1,5 ml tolueopløsning indeholdende 0,15 mmol triisopropylphosphin i nævnte rækkefølge, og propylengas opløstes så deri ved gennembobling. Umiddelbart derefter sattes 1,5 ml tolueopløsning indeholdende 1,5 mmol triethylaluminium og 80 ml chlorbenzenopløsning indeholdende 2,25 mmol pentachlorphenol til i nævnte rækkefølge. Efter lufttæt lukning af autoklaven tilsattes propylen til et tryk på 5 kg/cm^2 , og omsætning gennemførtes ved 40°C i 1,5 time under opretholdelse af samme tryk ved propylentilførsel. Efter afslutning af omsætningen gennemførtes efterbehandling og analyse på samme måde som i eksempel 1. Således opnåedes 60 g propylen-dimer. Sammensætningen af dimeren var som følger: 2-methylpenten-1 og -2 17,1%; 4-methylpenten-1 og -2 23,9%, hexener 13,3%; 2,3-dimethylbuten-1 29,9% og 2,3-dimethylbuten-2 14,8%.

Eksempel 9

Forsøg gennemførtes på samme måde som i eksempel 2, bortset fra at der i stedet for 0,15 mmol triisopropylphosphin anvendtes de i tabel II viste trivalent phosphorholdige forbindelser i samme mængde.

Tabel II

Nr.	Phosphorholdig forbindelse	mmol	Udbytte af propylen- dimer (g)	Sammensætning af dimer (%)				
				2-methyl- penten-1 og -2	4-methyl- penten-1 og -2	hexener	2,3-dimethyl- buten-1	2,3-dimethyl- buten-2
1	tri-n-butylphosphin	0,15	130	38	10	13	35	4,0
2	tri-n-octylphosphin	"	200	35	12,5	12	36	4,5
3	tri-p-tolylphosphin	"	110	46	9,0	21	23	2,0
4	tri-p-methoxyphenyl- phosphin	"	105	48	21,3	21	4,9	4,9
5	tris-dimethylamino- phosphin	"	120	42,3	26,4	14,5	13,7	3,1
6	tris-di-n-butylamino- phosphin	"	85	30	20	17	31	2,0
7	tri-n-octylphosphit	"	76	37	15	11,8	32	4,2
8	triphenylphosphit	"	90	43	17	11	25	4,0

Eksempel 10

Forsøg gennemførtes på samme måde som i eksempel 2, bortset fra at reaktionstemperaturen ændredes fra 20°C til 0°C og 60°C. Resultaterne er vist i tabel III.

Tabel III

Nr.	Reaktions- temperatur (°C)	Udbytte af propylen- dimer (g)	Sammensætning af dimer (%)				
			2-methyl- penten-1 og -2	4-methyl- penten-1 og -2	hexener	2,3-dimethyl- buten-1	2,3-dimethyl- buten-2
25	0	43	10,0	13,0	5,0	70	2,0
26	60	82	17,2	20,0	13,5	10,4	45

Eksempel 11

Til et 100 ml Schlenks rør sættes 0,6 mmol nikkelnaphthenat (som 3,0 ml monochlorbenzenopløsning), 1,2 mmol triisopropylphosphin (som 1,0 ml monochlorbenzenopløsning) og 0,5 ml isopren i nævnte rækkefølge. Dertil sættes 6 mmol triethylaluminium (som 3,8 ml monochlorbenzenopløsning) efterfulgt af omrøring i 5 minutter. Derefter sættes 9 mmol pentachlorphenol (som 20 ml monochlorbenzenopløsning) dertil under isafkøling, efterfulgt af omrøring i 25 minutter. Således fremstilledes en katalysatoropløsning. Efter at atmosfæren i en 9 liter rustfri stål autoklav var erstattet med nitrogen, anbragtes 100 ml tør monochlorbenzen og ovenstående katalysatoropløsning i autoklaven, som derefter lukkedes lufttæt. Propylen tilsættes til et tryk på $3-5 \text{ kg/cm}^2$, og omsætning gennemførtes ved 20°C i 1,5 time under omrøring, og under opretholdelse af samme tryk ved propylentilførsel. Efter afslutning af omsætningen gennemførtes efterbehandling og analyse på samme måde som i eksempel 1. Således opnåedes 950 g propylendimer. Indholdet af 2,3-dimethylbuten-1 i dimeren var 90,5%.

Eksempel 12

Forsøg gennemførtes på samme måde som i eksempel 11, bortset fra at der anvendtes 18 mmol pentachlorphenol. Således opnåedes 1100 g propylendimer. Dimerfordelingen var som følger: 2,3-dimethylbuten-1 2,5% og 2,3-dimethylbuten-2 80,5%.

Eksempel 13

Til et 200 ml Schlenks rør, hvori luft var erstattet med nitrogen, sættes 20 ml tør chlorbenzen, 0,3 ml tolueopløsning indeholdende 0,03 mmol nikkelnaphthenat, 1,0 ml tolueopløsning indeholdende 0,1 mmol triisopropylphosphin og 0,5 ml isopren i nævnte rækkefølge. Dertil sættes 3 ml tolueopløsning indeholdende 3,0 mmol triethylaluminium efterfulgt af omrøring ved stuetemperatur i 5 minutter. Derefter sættes 76 ml chlorbenzenopløsning indeholdende 9 mmol pentachlorphenol dertil efterfulgt af omrøring ved stuetemperatur i 5 minutter. Denne katalysatoropløsning sættes til en 300 ml rustfri stål autoklav, hvori atmosfæren på forhånd var erstattes med nitrogen. Efter lufttæt lukning af autoklaven tilsættes propylen til et tryk på 5 kg/cm^2 , og omsætning gennemførtes ved 20°C i 1,5 time under opretholdelse af samme tryk ved propylentilførsel. Ved omsætningens begyndelsestrin iagttoges udvikling af varme i stor mængde, således at autoklaven isafkøledes. Efter afslutning af omsætningen blev den uomsatte propylen drevet ud,

og methanol tilsattes for at standse omsætningen. Katalysatorkomponenterne vaskedes så bort med vand. Produktet destilleredes under atmosfærisk tryk til frembringelse af 150 g propylendimer. Den katalytiske effektivitet var $5,68 \times 10^4$ g propylendimer/g nikkel/time. Som resultat af gaskromatografisk analyse var dimerens sammensætning som følger: Cis- og trans-4-methylpenten-2 20%; 2,3-dimethylbuten-1 4,0%; 2-methylpenten-1 og hexen-1 2,0%; trans-2-hexen 3%; 2-methylpenten-2 10%; cis-hexen-2 2,0% og 2,3-dimethylbuten-2 61%. Ud fra dette resultat fastslås følgende: Udbyttet af 2,3-dimethylbutener er så højt som 65% og isomerisering af 2,3-dimethylbuten-1 til 2,3-dimethylbuten-2 gennemføres i så høj udstrækning som 94%, hvilket betyder, at den efterfølgende dimerisering og isomerisering forløber kvantitativt i ét trin.

Eksempel 14

Forsøg gennemførtes på samme måde som i eksempel 13, bortset fra at mængden af triisopropylphosphin ændredes fra 0,1 mmol til 0,3 mmol. Udbyttet af propylendimer var 110 g, og den katalytiske effektivitet var $4,17 \times 10^4$ g dimer/g nikkel/time. Sammensætningen af dimeren var som følger: Cis- og trans-4-methylpenten-2 20%; 2,3-dimethylbuten-1 3,0%; 2-methylpenten-1 og hexen-1 1,0%; trans-hexen-2 2%; 2-methylpenten-2 11%; cis-hexen-2 1,0% og 2,3-dimethylbuten-2 60%.

Eksempel 15

Til et 200 ml Schlenks rør sattes 20 ml tør chlorbenzen, 0,15 ml toluenopløsning indeholdende 0,015 mmol nikkelnaphthenat, 0,15 ml toluenopløsning indeholdende 0,015 mmol triisopropylphosphin og 0,5 ml isopren i nævnte rækkefølge. Dertil sattes 1,5 ml toluenopløsning indeholdende 1,5 mmol triethylaluminium efterfulgt af omrøring ved stuetemperatur i 5 minutter. Derefter sattes 78 ml toluenopløsning indeholdende 4,5 mmol pentachlorphenol dertil efterfulgt af omrøring ved stuetemperatur i 5 minutter. Denne opløsning anbragtes i en 300 ml rustfri stål autoklav, hvori atmosfæren på forhånd var erstattet med nitrogen. Efter lufttæt lukning af autoklaven tilsattes propylen til et tryk på 5 kg/cm^2 , og omsætning gennemførtes ved 20°C i 1,5 time under opretholdelse af samme tryk ved propylentilførsel. Reaktionsblandingen behandledes på samme måde som i eksempel 1, hvorved der opnåedes 60 g propylendimer. Den katalytiske effektivitet var $4,54 \times 10^4$ g dimer/g nikkel/time. Sammensætningen af dimeren var som følger: Cis- og trans-4-methylpenten-2 30%; 2,3-dimethylbuten-1 2,0%; 2-methyl-

penten-1 og hexen-1 4,0%; trans-hexen-2 10%; 2-methylpenten-2 18%;
cis-hexen-2 4% og 2,3-dimethylbuten-2 32%.

Eksempel 16

Forsøg gennemførtes på samme måde som i eksempel 13, bortset fra at der i stedet for triisopropylphosphin anvendtes 0,1 mmol af hver af de i tabel IV viste trialkylphosphiner og aminophosphiner. De opnåede resultater er vist i tabel IV.

Tabel IV

Nr.	Phosphorholdig forbindelse	Udbytte af propylen-dimer (g)	Sammensætning af dimer (%)		Sammensætning af 2,3-dimethylbutener			
			2,3-dimethylbutener	methylpentener	n-hexener	2,3-dimethylbuten-1	2,3-dimethylbuten-2	isomerisatonsprocentdel (%)
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	ethyl di-tert-butylphosphin	140	50	39	11	5,0	95	95
4	tris(diethylamino)phosphin	90	35	47	18	4,0	96	96
5	tris(di-n-butylamino)phosphin	85	41	42	17	5,0	95	95

*) Forhold mellem 2,3-dimethylbuten-2 og 2,3-dimethylbutener (%)

Eksempel 17

Et 200 ml Schlenks rør afluftedes, og 20 ml tør toluen, 1,5 ml toluenopløsning indeholdende 0,15 mmol nikkelnaphthenat, 1,5 ml toluenopløsning indeholdende 0,15 mmol triisopropylphosphin og 0,5 ml isopren sættes dertil i nævnte rækkefølge. Så tilsættes 3,0 ml toluenopløsning indeholdende 3,0 mmol triethylaluminium efterfulgt af omrøring ved stuetemperatur i 5 minutter. Derefter sættes 74 ml toluenopløsning indeholdende 9 mmol pentachlorphenol dertil efterfulgt af omrøring ved stuetemperatur i 5 minutter. Denne katalysatoropløsning sættes til en 300 ml rustfri stål autoklav, hvori atmosfæren på forhånd var erstattet med nitrogen. Efter lufttæt lukning af autoklaven tilsættes propylen til et tryk på 5 kg/cm^2 , og omsætning gennemførtes ved 20°C i 1,5 time under opretholdelse af samme tryk ved propylentilførsel. Reaktionsblandingen behandledes på samme måde som i eksempel 13, hvorved der opnåedes 110 g propylendimer. Sammensætningen af dimeren var som følger: n-hexener 5%; methylpentener 27% og 2,3-dimethylbutener 68% (sammensætning 2,3-dimethylbuten-1 4% og 2,3-dimethylbuten-2 64%).

Eksempel 18

Atmosfæren i et 200 ml Schlenks rør erstattedes med nitrogen og 20 ml tør chlorbenzen, 0,5 ml toluenopløsning indeholdende 0,05 mmol nikkelnaphthenat, 3 ml chlorbenzenopløsning indeholdende 0,3 mmol triisopropylphosphin, 0,5 ml isopren og 3 ml toluenopløsning indeholdende 3 mmol triethylaluminium sættes dertil i nævnte rækkefølge. Blandingen omrørtes ved stuetemperatur i 5 minutter. Derefter tilsættes 77 ml chlorbenzenopløsning indeholdende pentachlorphenol i en mængde som vist i tabel V efterfulgt af omrøring ved stuetemperatur i 5 minutter. Denne katalysatoropløsning sættes til en 300 ml rustfri stål autoklav, hvori atmosfæren på forhånd var erstattet med nitrogen. Efter lufttæt lukning af autoklaven tilsættes propylen til et tryk på 5 kg/cm^2 , og omsætning gennemførtes ved 20°C i 1,5 time under opretholdelse af samme tryk ved propylentilførsel. Reaktionsblandingen behandledes på samme måde som i eksempel 13, hvorved der opnåedes de i tabel V viste resultater.

Tabel V

Nr.	Mængde af pentachlor- phenol		Udbytte af propylen- dimer (g)	Sammensætning af dimer (%)			Sammensætning af 2,3-dimethylbutener		
	mmol	molært forhold i forhold til Al		2,3- dimethyl- butener	methyl- pentener	n-hexener	2,3- dimethyl- butene-1	2,3- dimethyl- buten-2	isomerisa- tionsprocent- del (%)
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

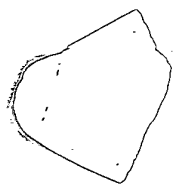
xx) Molært forhold mellem pentachlorphenol og triethylaluminium

xxx) Forhold mellem 2,3-dimethylbuten-2 og 2,3-dimethylbutener (%)

Eksempel 19

Forsøg gennemførtes på samme måde som i eksempel 18 nr. 2, bortset fra at der i stedet for 9 mmol pentachlorphenol anvendtes 9 mmol af hver af de i tabel VI viste halogenerede phenoler.

De derved opnåede resultater er vist i tabel VI.



Tabel VI

Nr.	Halogeneret phenol	Udbytte af propylen- dimer (g)	Sammensætning af dimer (%)		Sammensætning af 2,3-dimethylbutener			
			2,3-dimethyl- butener	methyl- pentener	n-hexener	2,3-dimethyl- buten-1	2,3-dimethyl- buten-2	isomerisa- tionsprocent- del (%)
1	2,4,5-trichlor- phenol	60	67	26	7,0	7,0	93	93
2	2,4,6-trichlor- phenol	65	65	28	7,0	6,0	94	94
3	pentachlor- phenol	110	68	26	6,0	3,0	97	97

Eksempel 20

Til en 1 liter rustfri stål autoklav, hvori luft var erstattet med nitrogen, sattes 40 ml tør chlorbenzen, 1,5 ml chlorbenzenopløsning indeholdende 0,225 mmol nikkelnaphthenat, 4,5 ml chlorbenzenopløsning indeholdende 0,45 mmol triisopropylphosphin, 0,5 ml isopren og 4,5 ml chlorbenzenopløsning indeholdende 4,5 mmol triethylaluminium i nævnte rækkefølge. Blandingen omrørtes ved stuetemperatur i 5 minutter. Derefter sattes 210 ml chlorbenzenopløsning indeholdende 13,5 mmol pentachlorphenol dertil efterfulgt af omrøring i 5 minutter. Efter lufttæt lukning af autoklaven tilsattes 270 g propylen i 10 portioner (hver på 27 g) under tryk ved 20°C i løbet af 2 timer under omrøring ved hjælp af en elektromagnetisk omrører. Efter afslutning af omsætningen behandledes reaktionsblandingen på samme måde som i eksempel 13, hvorved der opnåedes 260 g propylendimer. Udbyttet af dimeren var 96% baseret på tilsat propylen. Sammensætningen af dimeren var som følger: 2,3-dimethylbutener 73%; methylpentener 24% og n-hexener 3%. Sammensætningen af 2,3-dimethylbutener var 97% af 2,3-dimethylbuten-2 og 3% af 2,3-dimethylbuten-1 og isomerisationsprocentdelen var 97%.

Sammenligningseksempel 1

Forsøg gennemførtes på samme måde som i eksempel 8, bortset fra at der ikke anvendtes pentachlorphenol (aktiveringsmiddel). Udbyttet af propylendimer var 3,0 g, hvilket betyder at den katalytiske aktivitet er meget lav.

Sammenligningseksempel 2

Forsøg gennemførtes på samme måde som i eksempel 2, bortset fra at 1,5 mmol ethylaluminiumsesquichlorid anvendtes i stedet for 1,5 mmol triethylaluminium, og pentachlorphenol anvendtes ikke. Udbyttet af propylendimer var 70 g. Sammensætningen af dimeren var som følger: 2-methylpenten-1 og -2 14,5%; 4-methylpenten-1 og -2 15,3%; hexener 28%; 2,3-dimethylbuten-1 59,6% og 2,3-dimethylbuten-2 4,7%. Isomerfordelingen er i høj grad forskellig fra fordelingen i eksempel 2, hvilket betyder, at den phosphorholdige forbindelse virker på en anden måde.

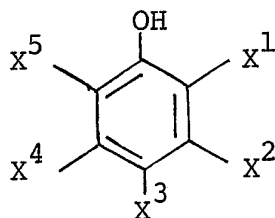
Sammenligningseksempel 3

Til et 200 ml Schlenks rør sattes 20 ml tør chlorbenzen, 0,3 ml toluenopløsning indeholdende 0,03 mmol nikkelnaphthenat, 0,3 ml toluenopløsning indeholdende 0,3 mmol triisopropylphosphin og 0,5 ml isopren i nævnte rækkefølge. Derefter sattes 3,0 ml toluenopløsning inde-

holdende 3,0 mmol ethylaluminiumsesquichlorid dertil efterfulgt af omrøring ved stuetemperatur i 5 minutter. Denne katalysatoropløsning sættes til en 300 ml rustfri stål autoklav, hvori atmosfæren på forhånd var erstattet med nitrogen. Efter lufttæt lukning af autoklaven tilsættes propylen til et tryk på 5 kg/cm^2 , og omsætning gennemførtes ved 20°C i 1,5 time under opretholdelse af samme tryk ved propylen-tilførsel. Reaktionsblandingen behandlede på samme måde som i eksempel 13, hvorved der opnåedes 140 g propylendimer. Den katalytiske effektivitet var $5,3 \times 10^4$ g propylendimer/g nikkel/time. Sammensætningen af dimeren var som følger: Cis- og trans-4-methylpenten-2 31%, 2,3-dimethylbuten-1 50%, 2-methylpenten-1 og hexen-1 10%; trans-hexen-2 6%; 2-methylpenten-2 1%; cis-hexen-2 2% og 2,3-dimethylbuten-2 0%. Af dette resultat fremgår det, at isomerisering af 2,3-dimethylbuten-1 slet ikke finder sted. Når resultaterne i dette sammenligningseksempel 3 sammenlignes med resultaterne i eksempel 14, ses virkningen af den halogenerede phenol tydeligt.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåde til dimerisering af lavere α -olefiner, k e n d e t e g n e t ved, at der anvendes en katalysator omfattende (A) mindst én nikkelforbindelse udvalgt blandt organiske syresalte af nikkel, uorganiske syresalte af nikkel og nikkelkomplekser, (B) en trialkylaluminiumforbindelse, (C) mindst én phosphorholdig forbindelse udvalgt blandt forbindelser af trivalent phosphor repræsenteret ved formlerne: (I) $PR^1R^2R^3$, (II) $(R^1N)_nPR^2_{3-n}$ og (III) $(R^1O)_nPR^2_{3-n}$, hvori R^1 , R^2 og R^3 er ens eller forskellige og hver især betegner en alkyl-, cycloalkyl-, alkenyl-, aryl- eller aralkylgruppe med op til 18 carbonatomer, og n er et helt tal på 1 til 3, og (D) en halogeneret phenol med formlen (IV):



hvori X^1 , X^2 , X^3 , X^4 og X^5 er ens eller forskellige og hver især betegner et halogen- eller hydrogenatom eller en hydroxylgruppe, og i det mindste ét af dem betegner et halogenatom.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det molære forhold trialkylaluminium (B)/nikkelforbindelse (A) er 2 - 500, at forholdet phosphorforbindelse (C)/nikkelforbindelse (A) er 0,1 - 50, og at forholdet halogeneret phenol (D)/trialkylaluminium (B) er 0,2 - 20.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved, at det molære forhold halogeneret phenol (D)/trialkylaluminium (B) er 0,5 - 10.

4. Fremgangsmåde ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved, at det molære forhold halogeneret phenol (D)/trialkylaluminium (B) er 2 - 10.

5. Fremgangsmåde ifølge krav 4, k e n d e t e g n e t ved, at det molære forhold halogeneret phenol (D)/trialkylaluminium (B) er 2 - 5.

6. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at katalysatoren er fremstillet ved blanding af komponenterne (B) og (D) under tilstedeværelse af komponent (A).

7. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at katalysatoren er fremstillet under tilstedeværelse af en lavere α -olefin.

8. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at katalysatoren er fremstillet under tilstedeværelse af en konjugeret dien i en mængde på 1-100 mol pr. mol nikkelforbindelse.

9. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at den halogenerede phenol er en chloreret phenol.