

Gasphasen-Reaktionen, 32<sup>1–4</sup>)

## Cyanierung von Kohlenwasserstoffen: Analyse und Optimierung mit Hilfe von Ionisationsmustern

Hans Bock <sup>\*a</sup>, Jörg Wittmann <sup>a, 4</sup>) und Hans-Jürgen Arpe <sup>b</sup>

Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt/M. <sup>a</sup>,  
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt (M) 50 und

Hoechst AG <sup>b</sup>,  
Postfach 800320, D-6230 Frankfurt (M) 80

Eingegangen am 4. November 1981

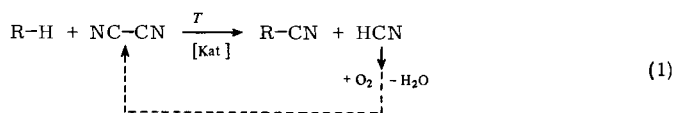
Gesättigte und ungesättigte, offenkettige und cyclische Kohlenwasserstoffe lassen sich mit Dicyan in der Gasphase bei erhöhter Temperatur unter HCN-Abspaltung cyanieren. Die Gasanalytik in den strömenden Systemen stützt sich vorteilhaft auf die charakteristischen PE-spektroskopischen „Fingerabdrücke“ von Nitrilen, insbesondere von NCCN und HCN. Es werden beschrieben: Die Ausarbeitung der Gasanalytik, Versuche zur Darstellung von Malononitril aus Acetonitril und Dicyan sowie seine thermische Zersetzung, die Darstellung von Benzylcyanid aus Toluol sowie schließlich die Ausarbeitung der heterogen-katalysierten Gasphasen-Cyanierung von Benzol.

Gasphase Reactions, 32<sup>1–4</sup>)

### Cyanation of Hydrocarbons: Analysis and Optimization Using Ionisation Patterns

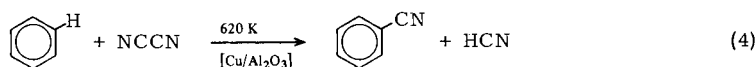
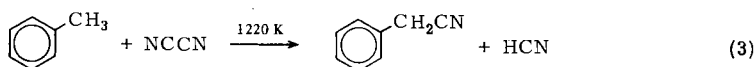
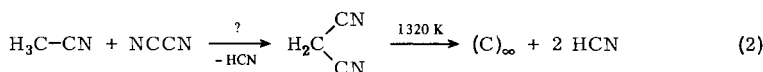
Saturated and unsaturated, open-chain and cyclic hydrocarbons can be cyanated in the gaseous phase using cyanogen at elevated temperatures and splitting off HCN. Advantageously, the gas analysis in the respective flow system is based on the characteristic PE-spectroscopic “finger prints” of nitriles, especially of NCCN and HCN. In the following are presented: set-up of the gas analysis, attempts to prepare malononitrile from acetonitrile and cyanogen and its thermal decomposition, the preparation of benzyl cyanide from toluene and, last but not least, the optimization of heterogeneously catalyzed gas phase cyanation of benzene.

Blausäure entsteht als Nebenprodukt der Ammonoxidation von Propen zu Acrylonitril (Sohio-Prozess): Pro Tonne  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCN}$  fallen gleichzeitig 240 bis 180 kg HCN an<sup>5)</sup>. Obwohl HCN zu zahlreichen Folgeprodukten wie Methacrylonitril, Methionin oder Natriumcyanid umgesetzt wird, ist industriell auch die Oxidation mit Luft zu Dicyan und Wasser ausgearbeitet worden<sup>6)</sup>. Hiervon ausgehend sind Versuche zur Cyanierung von Kohlenwasserstoffen zu Nitrilen in der Gasphase gemäß (1) von Interesse.



Als vorteilhafte analytische Methode zur Optimierung derartiger Umsetzungen bietet sich die PE-Spektroskopie an, da Nitrile allgemein Ionisationsmuster mit charakteristischen, nadelartigen Banden aufweisen<sup>7)</sup>. Dies gilt insbesondere für Dicyan und Blausäure, welche – wie nachstehend gezeigt – in strömenden Systemen mit gewisser Fehlerbreite quantitativ erfaßt werden können. Die Echtzeit-Methodik<sup>8)</sup> ist herkömmlichen Analyseverfahren für Gemische von NC–CN und RCN bzw. HCN in folgenden Punkten überlegen: Gaschromatographie-Apparaturen können nur bei trickreicher Schaltung<sup>9)</sup> die Laufzeitverzögerung der einzelnen Fraktionen kompensieren. In den Massenspektren von Alkylnitrilen tritt HCN ( $m/e = 27$ ) häufig als bevorzugtes Fragmentierungsbruchstück<sup>10)</sup> auf und erschwert so die kontinuierliche Bestimmung von HCN als Reaktionsteilnehmer. Während sich Gemische von HCN und NCCN anhand ihrer charakteristischen Banden IR-spektroskopisch analysieren lassen<sup>11)</sup>, überlappen die CN-Valenzschwingungsfrequenzen vieler Nitrile<sup>11)</sup> im Bereich  $2250 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ . Im Gegensatz hierzu sei z. B. angeführt, daß sich sogar die PE-Spektren der homologen Alkylnitrile  $\text{CH}_3\text{CN}$  und  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ <sup>12)</sup> sowohl durch Form wie durch Lage der Ionisierungsbanden insbesondere im niederenergetischen Bereich zwischen 11 und 14 eV deutlich unterscheiden<sup>7,12)</sup>.

Der Nutzen PE-spektroskopischer Ionisationsmuster bei der kontinuierlichen Verfolgung und Optimierung von Gasreaktionen zahlreicher Nitrile wird im folgenden an verschiedenartigen Beispielen – einem thermischen Zerfall, einer Synthese bei hoher Temperatur sowie einer heterogen-katalysierten Umsetzung – von Alkyl- und Aryl-Cyanverbindungen<sup>4)</sup> erläutert:



Vorab wird in Gemischen von HCN und NCCN die Ausarbeitung einer PE-spektroskopischen Gasanalytik vorgeführt.

### A. PE-spektroskopische Gasanalytik für Gemische von HCN und NCCN

Blausäure und Dicyan, deren PE-Spektren (Abb. 1) seit langem bekannt sind<sup>13)</sup>, werden bei Raumtemperatur im gewünschten Verhältnis der Dampfdrucke gemischt (Exp. Teil), und die PE-Spektren der HCN/NCCN-Gemische aufgenommen<sup>2,4)</sup>. Wie aus Abb. 1 ersichtlich, weisen die Spektren der Cyan-Verbindungen nadelartige Banden auf, welche im Helium(I)-Meßbereich bis 21 eV für das 18-Valenzelektronen-Molekül NCCN den  $4\pi$ - und  $2\sigma$ -Radikalkation-Zuständen  $\tilde{X} (^2\pi_g) < \tilde{A} (^2\Sigma_g^+) < \tilde{B} (^2\Sigma_u^+) < \tilde{C} (^2\pi_u)$  und für das 10-Valenzelektronen-Molekül HCN in der  $M^+$ -Reihenfolge  $\tilde{X} (^2\pi) < A (^2\Sigma^+)$  zugeordnet werden<sup>7,13)</sup>.

Die teils schwingungsfeinstrukturierten Banden beider Verbindungen überlappen im Bereich zwischen 13.5 und 15 eV. Dicyan läßt sich an der außerhalb gelegenen Nadel bei 13.3 eV über den gesamten Konzentrationsbereich erkennen und erfassen. HCN könnte anhand einer dritten Ionisationsbande bestimmt werden, welche in das 14-eV-Minimum des Dicyan-PE-Spektrums fällt. Umfangreiche Testmessungen<sup>2,4)</sup> ergeben jedoch, daß das Intensitätsverhältnis der beiden ersten Banden des Gesamtspektrums – Bande 1: NCCN, Bande 2: NCCN und HCN – insbesondere für hohe HCN-Konzentrationen eine genauere Bestimmung ermöglicht: Wie die PE-Spektren der Testgemische zeigen, ist es schwieriger, wenig HCN in Dicyan nachzuweisen, als geringe Mengen NCCN in Blausäure<sup>2)</sup>.

Für eine quantitative Auswertung der Gemisch-PE-Spektren sind zahlreiche Annahmen zugrunde zu legen: So sollten die Ionisierungsquerschnitte der betreffenden Verbindungen möglichst vergleichbar und – wie auch die Asymmetrie-Parameter – temperaturunabhängig sein<sup>8,14)</sup>. Im vorliegenden Fall nadelartiger Banden etwa gleicher Form war zugleich ein Test wünschenswert, inwieweit die Bandenflächen als Konzentrationsmaß durch die weit einfacher ablesbaren „Peakhöhen“ angenähert werden können.

PE-spektroskopisch bieten sich zur Analyse von Cyanierungsreaktionen in der Gasphase an: Intensitätsabnahme der Ionisierungsnadel von Dicyan bei 13.3 eV und die durch HCN-Bildung bedingte Intensitätszunahme der zweiten Ionisierungsnadel des Gesamt-PE-Spektrums bei 13.6 eV. Obwohl in den drei nachstehenden Beispielen keine quantitative PES-Gasanalytik<sup>8,14)</sup> Anwendung findet, und obwohl die Gemischspektren (Abb. 1) jeweils nur ein einziges Mal aufgenommen wurden, soll im folgenden eine einfache Abschätzung der numerischen Genauigkeit erfolgen (Tab. 1).

Tab. 1. Abschätzung der analytischen Verwendbarkeit von PE-Spektren von HCN/NCCN-Gemischen durch Vergleich des experimentellen Mischungsverhältnisses mit den PE-spektroskopisch ablesbaren Peakhöhen- oder Bandenflächenverhältnissen

exp. Mischungsverhältnis HCN/NCCN		PE-spektroskopisch bestimmtes Mischungsverhältnis HCN/NCCN		
% Vol	Gew[g] <sup>a)</sup>	% Vol (Peakhöhen)	% Vol (Bandenflächen)	% Vol (stat. Auswertung)
100/0	3.62/0	100/0	100/0	– b)
98/2	3.54/0.16	93/7	90/10	93/7
95/5	3.43/0.35	85/15	89/11	86/14
75/25	2.70/1.77	68/32	74/26	65/35
50/50	1.81/3.48	43/57	56/44	– b)
25/75	0.92/5.20	34/66	40/60	32/68
5/95	0.19/6.60	10/90	11/89	11/89
0/100	0/6.97	0/100	0/100	– b)

a) Ausreichend für etwa 24 h kontinuierlicher Messung. – b) Stützwert des „Least Square Fits“ (vgl. Exp. Teil).

Ein Vergleich der Zahlenwerte aus Tab. 1 führt zunächst zur Annahme, daß der durch jeweils nur einmalige Mischung der „Gase“ und Aufnahme der Gemisch-Spek-

tren bedingte Fehler dominiert (Tab. 1: vgl. % Vol experimentell und spektroskopisch gegenüber statistischer Auswertung). Dabei lassen sich insbesondere für größere Konzentrationen einer Komponente die einfacher ablesbaren Peakhöhen anstelle der Bandenflächen zur Auswertung heranziehen. Insgesamt beträgt der Fehler hier etwa  $\pm 10\%$ , was mit anderen quantitativen Auswertungen von PE-Spektren<sup>15)</sup> in Einklang ist.

Allgemein sind PE-Spektren von Molekülen mit Cyan-Gruppen gut zu identifizieren<sup>7)</sup>, da die  $\pi_{\text{CN}}$ - und  $n_{\text{n}}$ -Banden in der Lücke zwischen den meisten  $\pi$ - und  $n_{\text{x}}$ -Ionisierungen und dem typischen  $\sigma$ -Bereich auftreten: Es finden sich charakteristische Aufspaltungsmuster. Zur Zuordnung der  $\pi_{\text{CN}}$ - und  $n_{\text{n}}$ -Bandenkomplexe in den PE-Spektren von Cyanverbindungen lassen sich außer den Aufspaltungsmustern vor allem die häufig vorhandenen Schwingungfeinstrukturen heranziehen.

## B. Umsetzung von Acetonitril mit Dicyan

Ziel der Versuche ist es, die mögliche Bildung von Malononitril nach Gleichung (2) nachzuweisen. Die Umsetzung wurde in der im Exp. Teil beschriebenen Apparatur mit und ohne Katalysator durchgeführt. Die PES-Gasanalytik ist in Abb. 1 zusammen mit den Ergebnissen repräsentativer Reaktionsansätze dargestellt.

Die PE-Spektren aller an der mutmaßlichen Reaktion beteiligten Komponenten enthalten nadelartige Banden, welche ihre kontinuierliche und gleichzeitige Bestimmung im folgenden Umfang ermöglichen: Blausäure und Dicyan sowie ihre Gemische lassen sich insbesondere für hohe HCN-Konzentrationen an der Schwingungsteilbande bei 13.6 eV verfolgen (vgl. Abschnitt A). Acetonitril<sup>7)</sup> weist im niederenergetischen Bereich bis 13 eV drei charakteristische Nadeln auf und ist insbesondere an der ersten bei 12.21 eV, welche mit keiner anderen Bande im Reaktionsgemisch überlappt, jederzeit und in Konzentrationen  $> 1\%$  nachzuweisen. Der kompakte Ionisations-Hügel im Spektrum von Malononitril zeigt zwar einige charakteristische Nadeln, jedoch tritt mit den Spektren der anderen Komponenten Überlappung auf. Hervorzuheben ist aber, daß bei fortschreitender Reaktion, d. h. Abnahme der Acetonitril-Bandenintensitäten, der niederenergetische Bereich des Malononitril-Spektrums zunehmend hervortreten müßte.

Zunächst wurde die thermische Reaktion im Quarzwolle-gefüllten Reaktionsrohr (vgl. Exp. Teil) untersucht. Im PE-Spektrum des  $\text{H}_3\text{CCN} + \text{NCCN}$ -Gemisches bei Raumtemperatur (Abb. 1: B) sind beide Komponenten nebeneinander zu erkennen. Bei 1300 K ist die Bildung von HCN deutlich nachweisbar. Erhebliche Unterschiede zeigen sich jedoch erst bei Acetonitrilüberschuß: Die Dicyanbanden (Abb. 1: --- $\rightarrow$ ) verschwinden völlig, gleichzeitig scheidet sich außerhalb des Ofens an der Innenwand des Quarzrohrs ein Graphitspiegel ab. Eine Bildung von Malononitril wird nicht beobachtet.

Für die heterogen-katalysierte Reaktion wurde  $\text{CuCl}_2$  auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  als Katalysator verwendet (Exp. Teil). Das als Beispiel dargestellte PE-Spektrum (Abb. 1: C) ist mit Dicyanüberschuß aufgenommen und zeigt durch den enormen HCN-Bandenkomplex, daß bereits bei 900 K weitgehende Reaktion stattfindet. Die charakteristischen Acetonitrilbanden bei 12.21, 12.46 und 13.14 eV<sup>7)</sup> sind gerade noch zu erkennen.

Die PE-spektroskopischen Beobachtungen lassen sich in einfacher Weise zusammenfassen: Bei der zur Reaktion von Acetonitril und Dicyan notwendigen Temperatur muß

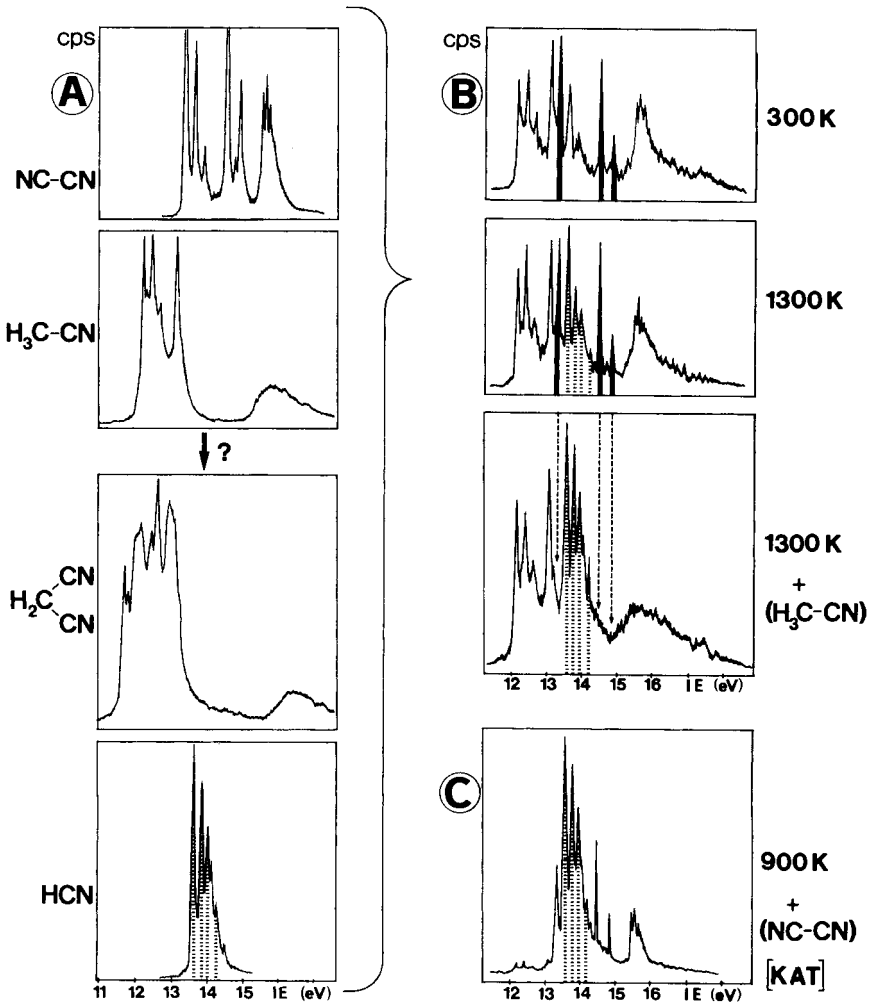
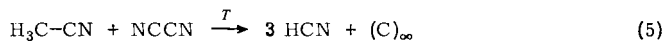


Abb. 1. (A) He(I)-PE-Spektrum der Reaktionskomponenten Dicyan und Acetonitril sowie der mutmaßlichen Produkte Malononitril und Blausäure (||||). (B) Thermische Umsetzung bei 300 und 1300 K in etwa stöchiometrischem Verhältnis und mit Acetonitrilüberschuß. (C) Durch  $\text{CuCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  katalysierte Umsetzung bei 900 K mit einem Dicyanüberschuß (vgl. Text)

gebildetes Malononitril nach Gleichung (2) bereits in Blausäure und Kohlenstoff zerfallen, so daß als Gesamtreaktions-Gleichung resultiert:



Diese naheliegende Vermutung läßt sich durch die innerhalb weniger Stunden zusätzlich durchführbare Pyrolyse von Malononitril erhärten<sup>2,4</sup>: Die Zersetzung von  $\text{H}_2\text{C}(\text{CN})_2$  beginnt bei 1270 K und ist bei 1320 K vollständig. Der gebildete Kohlenstoff

scheidet sich hinter dem Ofen an der Innenwand des Pyrolyserohres als Graphitspiegel ab.

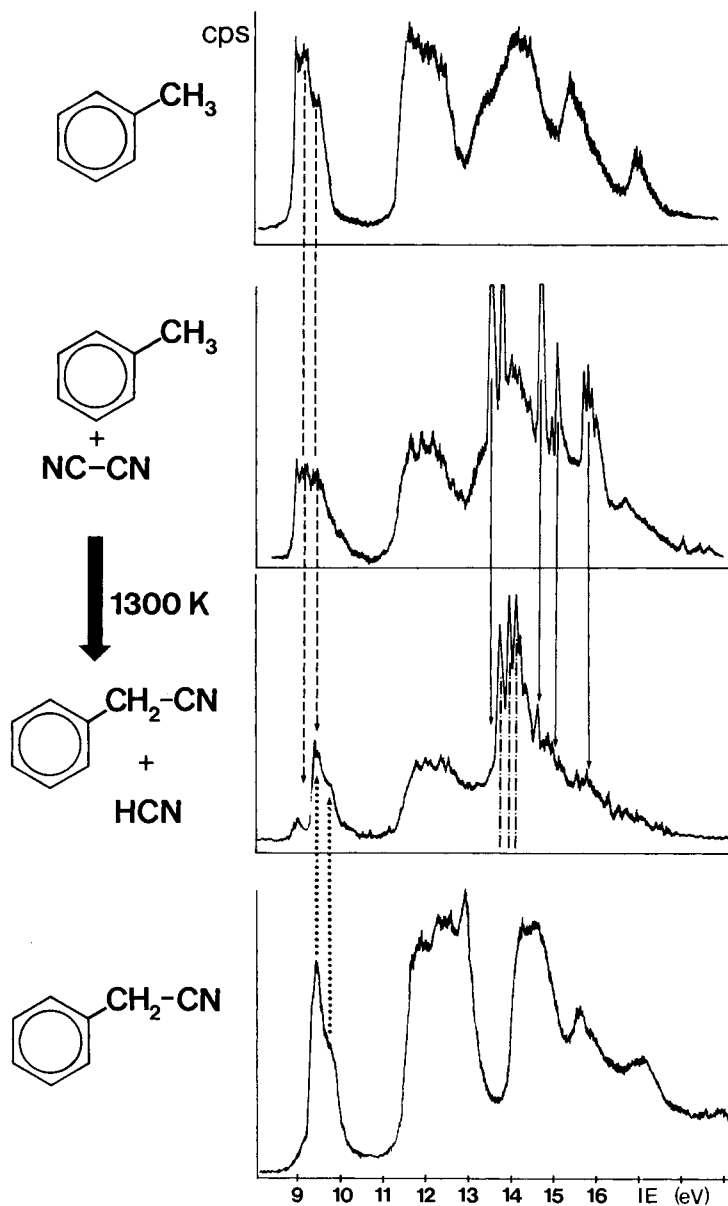


Abb. 2. He(I)-PE-Spektren von Toluol, seines Gemisches mit Dicyan, der Reaktionsprodukte Benzylcyanid und Blausäure bei 1300 K sowie von Benzylcyanid (--- Verschwinden von Toluol, ... Bildung von Benzylcyanid, — Verschwinden von Dicyan, ···· HCN)

Die Versuche zur Umsetzung von Acetonitril mit Dicyan zu Malononitril und Blausäure führen somit unter den gewählten Bedingungen zu einem negativen Ergebnis: Bei der notwendigen Reaktionstemperatur zerfällt Malononitril in Blausäure und Kohlenstoff. Dieser Befund ist im Einklang mit einem Patent, das bei 1300 K und Verweilzeiten von 0,5 bis 2 s im leeren Strömungsrohr bis zu 3% Malononitril im Gleichgewicht beschreibt<sup>16)</sup>.

### C. Umsetzung von Toluol mit Dicyan

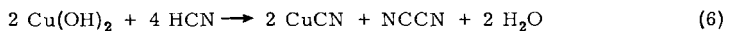
Bei dieser Reaktion (3) wird Benzylcyanid (Benzolacetonitril) als Reaktionsprodukt erwartet, aus dem die HCN-Abspaltung energetisch wesentlich ungünstiger sein sollte als aus Malononitril (Abb. 1). Die bei Erhitzen eines Toluol/Dicyan-Gemisches aufgenommenen PE-Spektren (Abb. 2) erlauben bei Vergleich mit denen von Blausäure, Dicyan (Abb. 1), Toluol und Benzylcyanid (Abb. 2), den Reaktionsverlauf zu verfolgen.

Die Umsetzung beginnt bei etwa 1220 K: Das charakteristische Ionisierungsmuster von Dicyan verschwindet (Abb. 2  $\longrightarrow$ ), die schwingungsfine strukturierte Bande von HCN erscheint (Abb. 2  $\cdots$ ). Der Reaktionsablauf läßt sich auch am Cyanierungsprodukt verfolgen: Die beiden ersten Ionisierungsenergien von Toluol bei 8,84<sup>12)</sup> und 9,15 eV<sup>17)</sup> werden den  $\pi_s$ - und  $\pi_{as}$ -Radikalkation-Zuständen des Benzolringes zugeordnet. Cyan-Substitution erhöht die  $\pi_s$ -Ionisierung auf etwa 9,6 eV (Abb. 2 Schulter  $\cdots$ ). In den Reaktionsgemisch-Spektren (Abb. 2) ist deutlich zu erkennen, daß die  $\pi_{as}$ -Ionisierung lagekonstant bleibt; die  $\pi_s$ -Ionisierung jedoch nach höheren Energien verschoben wird.

Die PE-Spektren von Benzonitril (Abb. 3) und seinen Methylderivaten<sup>4)</sup> weisen im niederenergetischen Bereich andersartige Ionisationsmuster auf. Insgesamt ergeben die PE-spektroskopischen Untersuchungen, daß die thermische Gasphasen-Cyanierung von Toluol nicht am Kern, sondern an der Seitenkette stattfindet.

### D. Die heterogen-katalysierte Gasphasen-Cyanierung von Benzol

Die literaturbekannte thermische Reaktion<sup>18)</sup> zwischen Benzol und Dicyan beginnt bei Temperaturen oberhalb 1270 K und liefert als Reaktionsprodukte überwiegend Benzonitril und Blausäure. Die Umsetzung wurde in einer Apparatur für Reaktionen bei höheren Drucken mit Ausblutkapillar-Anschluß an das PE-Spektrometer (Abb. 4) im Molverhältnis  $C_6H_6 : NCCN = 1 : 1,5$  wiederholt; der Druck im Strömungsrohr betrug 0,3 mbar. Das Schwergewicht der Untersuchungen lag auf der Erniedrigung der für einen technischen Prozeß unrealistisch hohen Temperatur durch heterogene Katalyse. Bei der Suche nach geeigneten Katalysatoren fiel die Wahl auf Kupfer-Verbindungen, da diese z. B. Blausäure in Dicyan umwandeln können, Gleichung (6).



Insgesamt wurden auf  $\text{SiO}_2$  sowie  $\alpha, \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  als Trägern fünf Typen von Katalysatoren (Tab. 2) hergestellt (vgl. Exp. Teil), welche sich in der Imprägnierungskomponente unterscheiden. Alle verwendeten Katalysatoren wurden im Wasserstoffstrom an ihrer Oberfläche reduziert.

Die PE-spektroskopische Analyse und Optimierung der Benzol-Cyanierung (Abb. 3) läßt sich wie bei Benzylcyanid (Abschnitt C) am Verschwinden des NCCN-Ionisierungsmusters, am Auftauchen der schwingungsfinestrukturierten HCN-Bande sowie an der Verschiebung der  $\pi$ -Ionisierung von Benzol zu Benzonitril nach höherer Energie verfolgen.

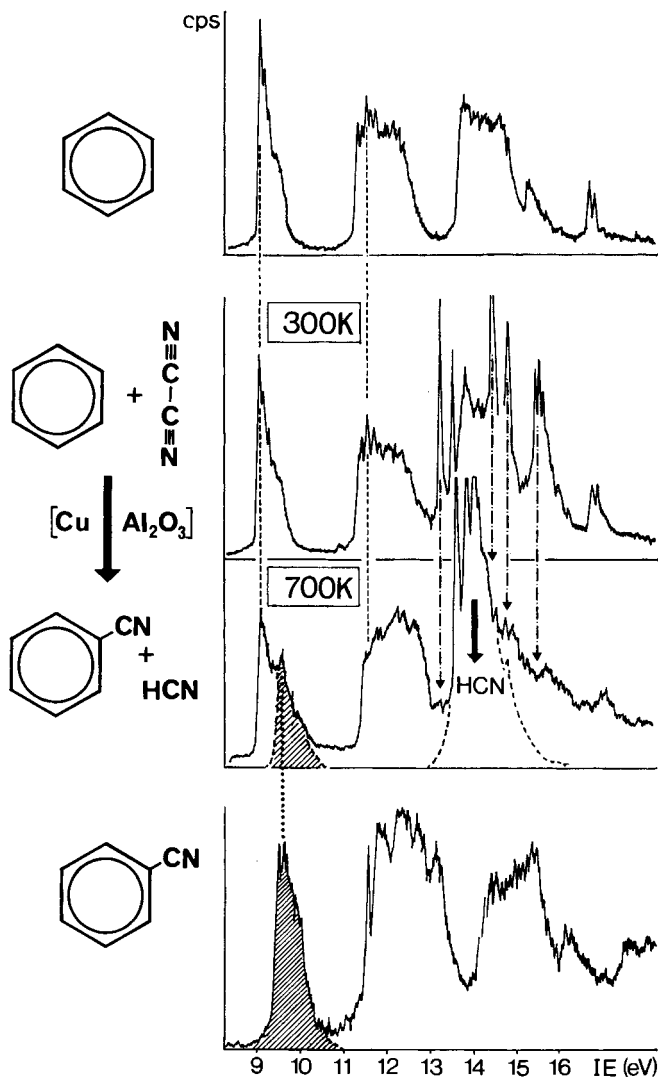


Abb. 3. He(I)-PE-Spektren von Benzol, seines Gemisches mit Dicyan bei 300 bzw. 700 K und des Reaktionsproduktes Benzonitril. Es bedeuten: --- abnehmende Benzol-Bande, - - - verschwindende Dicyan-Banden, —> HCN-Bande bei 700 K, schraffiert Benzonitril-Ionisierung

Die Katalysatoren wurden unter weitgehend gleichen Bedingungen getestet (Tab. 2).



Tab. 2. Katalysator-Typen und Testbedingungen für die Gasphasen-Cyanierung von Benzol mit Dicyan

Cyanierungs-Katalysator	$P_{\text{Rohr}}$ [mbar]	$T_{\text{Beginn}}$ [K]	$T_{\text{opt}}$ [K]
[CuCl <sub>2</sub> + SiO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> ]	0.3	1020	1070
[Cu(OH) <sub>2</sub> + SiO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> ]	0.7	970	1070
[Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + SiO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> ]	0.7	1020	1070
[Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> ]	0.3	870	950
[CuCl <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> ]	0.7	570	620

Aus Tab. 2 folgt, daß der durch Imprägnieren von  $\alpha, \gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit Kupfer(II)-chlorid und anschließender Reduktion im H<sub>2</sub>-Strom (vgl. Exp. Teil) hergestellte Katalysator am wirksamsten ist. Der Reaktionsverlauf mit steigender Temperatur läßt sich wie folgt charakterisieren: Bei 570 K beginnt die HCN-Entwicklung, bei 620 K ist eine deutliche Abnahme der Dicyankonzentration zu erkennen, und ab 700 K ist Benzonitril PE-spektroskopisch nachweisbar (Abb. 3). Bei längerer Laufzeit scheiden sich an der Wandung des Pyrolyserohrs farblose Kristalle ab, welche aufgrund ihrer IR- und Massenspektren als Phthalonitril und Biphenyl in angenähertem Molverhältnis von 1 : 0.4 identifiziert werden.

Umsetzungen im präparativen Maßstab in der Apparatur in Abb. 4 unter Drucken oberhalb des PE-Spektrometer-Druckes von 0.5 mbar führen zu Temperaturerhöhungen auf 830 K bei 4 mbar oder 850 K bei 13.2 mbar. In einem repräsentativen Ansatz (vgl. Exp. Teil) werden bei einer Verweilzeit von 0.5 s 40% Benzol umgesetzt und 32% Benzonitril gewonnen, entsprechend einer Selektivität von 81%. Gegenüber der thermischen Reaktion, deren Ausbeute bei 1000 K 42% bei unbekannter Selektivität beträgt<sup>18)</sup>, fällt vor allem ins Gewicht, daß die Reaktionstemperatur durch einen Kupfer-Katalysator unter den hier gewählten Bedingungen von 1270 K um 420 auf 850 K abgesenkt wird.

Die Gasphasen-Cyanierung von Benzol läßt sich somit durch Kupfer auf  $\alpha, \gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Träger heterogen katalysieren.

Die Untersuchungen wurden vom Land Hessen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Hoechst AG gefördert. Herrn Dr. W. Riemenschneider danken wir für die Überlassung von Dicyan.

## Experimenteller Teil

*PE-Spektren* wurden mit einem Perkin-Elmer PS-16 mit Helium(I)-Lampe (21.11 eV) aufgenommen und mit den <sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>-Banden von Xe und Ar geeicht. Der Druck im PE-Spektrometer betrug 1.0 mbar.

*Reaktionsführung:* Die verwendete Apparatur (Abb. 4) besteht aus den Vorratsbehältern, dem außen beheizten und mit Raschig-Ringen gefüllten Mischkolben, dem Quarz-Reaktionsrohr (Länge 40 cm, Innendurchmesser 10 mm), gegebenenfalls mit Katalysator, in einem temperaturgesteuerten Rohrofen, der Gasentnahme zum PE-Spektrometer, den Produkt-Kondensationsfallen sowie der zur Druckeinstellung zwischen 10<sup>-2</sup> bis 10 mbar verwendeten Ölpumpe.

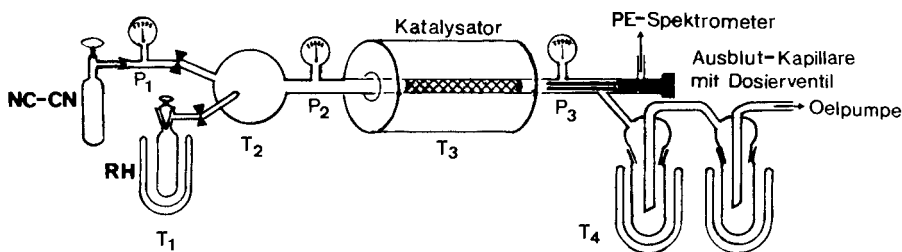


Abb. 4. Apparatur zur präparativen Gasphasen-Cyanierung von Kohlenwasserstoffen

Hervorgehoben seien folgende Details: Alle Leitungen zwischen den Vorratsgefäßen und den Kühlfallen sind durch Heizbandumwicklungen temperierbar. Mischkolben und Rohrföfen sind jeweils gesondert auf die Temperaturen  $T_2$  oder  $T_3$  aufheizbar. Der Druck wird an drei Stellen unabhängig voneinander gemessen: so an der Dicyan-Stahlbombe nach dem Mischkolben und vor der Gasentnahme ins PE-Spektrometer. Der Gesamtdruck wird über  $P_1$  und dem Dampfdruck der Reaktionskomponenten RH bei der Temperatur  $T_1$  eingestellt. Vor Versuchsbeginn wird die Apparatur über die Ölpumpe völlig evakuiert.

Das Verhältnis der Reaktionspartner wird mit Hilfe des PE-Spektrometers durch Feinregulierung des Dicyan-Partialdrucks  $P_1$  eingestellt. Von besonderer Wichtigkeit ist daher die Ausblutkapillare (Länge 16 cm, Innendurchmesser 0,5 mm), welche kurz bis hinter das Ofenende reicht und zusätzlich durch ein Dosierventil die kontinuierliche Probenentnahme zu steuern erlaubt.

Zunächst wird das PE-Spektrum einer äquimolaren Mischung registriert und anschließend die Ofentemperatur in 100-K-Schritten gesteigert. Die jeweilige Aufzeichnung der Spektren erlaubt es, die Bedingungen der temperaturabhängigen Reaktion zu optimieren.

Für die heterogen-katalysierten Umsetzungen werden in der Regel zwischen zwei Quarzwollestopfen 15 ml Katalysator eingebracht, so daß sich als Verweilzeit  $15 \text{ [ml]} \cdot t / V_{\text{Gas}} \text{ [s]}$  ergibt.

Das in den Kühlfallen ( $T_4$ ) auskondensierte Produkt kann im Falle von Gemischen anschließend getrennt und/oder unabhängig charakterisiert werden.

*Ausarbeitung der PES-Gasanalytik:* Ein außen beheizbarer 4-Hahnkolben mit Anschlüssen an NCCN- und HCN-Bombe, Manometer sowie Hochvakuumapparat bzw. PE-Spektrometer wird wie folgt mit den einzelnen Gasgemischen (Tab. 1) gefüllt. Der auf  $10^{-5}$  mbar ausgepumpte Kolben mit kalibriertem Hg-Manometer wird bis zu einer Differenz  $m$  des Hg-Meniskus mit HCN und anschließend bis zu einer Differenz  $n$  mit Dicyan gefüllt. Nach Anschluß an das PE-Spektrometer wird bei dessen Betriebsdruck von etwa 0,1 mbar das PE-Spektrum des Gasgemisches registriert. Nach beendeter Messung wird die Kühlfalle des PE-Spektrometers in einem NaOBr-Bad unter dem Abzug aufgetaut. Die Gewichtsmengen (Tab. 1) werden unter der Annahme des idealen Molvolumens aus dem vorab bestimmten Kolbenvolumen ermittelt.

Jede Messung wurde nur einmal durchgeführt. Die Auswertung erfolgte vereinfacht durch Ablesen der Peakhöhen oder durch Auszählen der Spektrpapier-Quadrate nach Vergrößerung durch Projektion. Als zusätzliche statistische Auswertung wurden die Spektren der reinen Ausgangsverbindungen sowie der 50:50-Mischung als Funktion für einen „Least Square Fit“  $d_i = f_3(x_i) - [af_1(x_i) + bf_2(x_i)]$  herangezogen, um die Differenzen durch Schwankung der Meßbedingungen auszugleichen<sup>19)</sup>.

*Darstellung der Katalysatoren:* Die verschiedenen Typen der bei den Untersuchungen verwendeten Kupfer-Katalysatoren lassen sich wie folgt gewinnen:

*Cyanierungs-Katalysator für Acetonitril:* Die Lösung von  $3,4 \text{ g CuCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$  in 36 ml Wasser wird in 100 g Aluminiumsilicat (Grace Grade 970) aufgesaugt. Der Katalysator wird 2 h bei 600 K

vorgetrocknet und anschließend in eine Lösung von 10 g KOH in 400 ml Wasser eingebracht. Unter gelegentlichem Umrühren läßt man 30 min stehen, wäscht mit Wasser völlig Chlorid-frei, dampft auf dem Wasserbad zur Trockene ein und trocknet 1 h bei 200 mbar und 373 K nach, um das Porenvolumen für die zweite Imprägnierung zu erhalten. Der Vorkatalysator wird anschließend mit einer Lösung von 2.0 g KOH in 37 ml Wasser imprägniert und 6 h bei 700 K getrocknet.

*Cyanierungs-Katalysator durch Reduktion von  $\text{CuCl}_2$ :* 9.0 g  $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (3.35 g Cu) werden in 36 ml Wasser gelöst und damit 100 ml = 45 g  $\text{SiO}_2$  KA 120 (Korngröße 0.5 – 1.5 mm) imprägniert. Auf dem Dampfbad wird unter ständigem Rühren vorgetrocknet und der Vorkatalysator anschließend in einem außen beheizten Glasrohr mit etwa 5 l/h  $\text{H}_2$  durchgespült. Reduktion tritt ab 670 K ein; nach 8 h ist der Katalysator gleichmäßig hellrot.

*Cyanierungs-Katalysator durch Reduktion von  $\text{Cu(OH)}_2$ :* Die Imprägnierung erfolgt wie vorstehend beschrieben. Nach dem Trocknen wird der imprägnierte Träger in einer Lösung von 10 g NaOH in 190 ml Wasser 30 min belassen, dann in einer Glassäule Chlorid-frei gewaschen, getrocknet und in einem Strom von etwa 5 l/h  $\text{H}_2$  reduziert. Bei 550 K ist der Katalysator nach 8 h größtenteils schwarz mit wenigen hellroten Flecken.

*Cyanierungs-Katalysator durch Reduktion von  $\text{Cu(NO}_3)_2$ :* 12.8 g  $\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  (3.35 g Cu) werden in 36 ml Wasser gelöst und damit 100 ml = 45 g  $\text{SiO}_2$  KA 120 (Korngröße 0.5 – 1.5 mm) imprägniert. Auf dem Dampfbad wird unter ständigem Rühren vorgetrocknet und dieser Vorkatalysator in einem heizbaren Glasrohr in einem Strom von etwa 5 l/h  $\text{H}_2$  reduziert; bei Temperaturen oberhalb 600 K wird der Katalysator einheitlich hellrot.

In gleicher Weise werden 100 ml (68 g)  $\alpha, \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Hydronyl 136) in einen Kupfer-Cyanierungs-Katalysator übergeführt.

*Cyanierungs-Katalysator durch Umwandlung von  $\text{CuCl}_2$  in  $\text{Cu(OH)}_2$  und anschließende Reduktion:* 9.0 g  $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (3.35 g Cu) werden in 31 ml Wasser gelöst und damit 100 ml (= 68 g)  $\alpha, \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Hydronyl 136) imprägniert. Den vorbehandelten Träger trocknet man auf dem Dampfbad unter ständigem Rühren vor, taucht ihn anschließend 30 min in eine Lösung von 10 g NaOH in 190 g Wasser, wäscht in einer Glassäule Chlorid-frei, trocknet und reduziert in einem Strom von etwa 5 l/h  $\text{H}_2$ . Nach 8 h bei 600 K ist der Katalysator einheitlich schwarz.

*Umsetzungen bei Drucken > 1 mbar:* Ein repräsentativer Ansatz im präparativen Maßstab in der Apparatur (Abb. 4) mit Ausblut-Kapillar-Anschluß an das PE-Spektrometer geht von 4.72 g (60 mmol) Benzol und etwa äquimolaren Mengen Dicyan aus, die während 6 h bei 13.2 mbar und 850 K durch das Reaktionsrohr geleitet werden (Verweilzeit 0.5 s). Der Inhalt der auf 83 K gekühlten Fallen wird fraktioniert destilliert, und 2.84 g unumgesetztes Benzol, 1.52 g Benzonnitril und 0.3 g schwerflüchtiger Rest werden gefunden. Bei 40 % Umsatz an Benzol und 32 % Ausbeute an Benzonnitril beträgt die Selektivität 81 %.

<sup>1)</sup> 31. Mittell.: B. Solouki, H. Bock, R. Appel, A. Westerhaus, G. Becker und G. Uhl, Chem. Ber. **115** (1982), im Druck.

<sup>2)</sup> Vorläufige Mittell.: H. Bock, B. Solouki, J. Wittmann und H. J. Arpe, Angew. Chem. **90**, 985, 986 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 932, 933 (1978), vgl. auch Lit.<sup>3)</sup>

<sup>3)</sup> H. Bock, Chem. Rundsch. **1981**, 29.

<sup>4)</sup> Teil der Dissertation J. Wittmann, Univ. Frankfurt 1981.

<sup>5)</sup> Vgl. z. B. K. Weissermel und H. J. Arpe, Industrielle Organische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim 1967.

<sup>6)</sup> Vgl. z. B. R. H. Fahrenstich, W. T. Heinberger, F. M. Theissen und W. M. Weigert, Chem.-Ztg. **96**, 388 (1972).

- <sup>7)</sup> *H. Stafast und H. Bock*, Photoelectron Spectra of Cyano Compounds in The Chemistry of Functional Groups, Vol.: The Cyano Group (Ed. *S. Patai*), Wiley Interscience, Chichester, Great Britain 1982, und zit. Lit.; vgl. z. B. *H. Stafast und H. Bock*, *Z. Naturforsch., Teil B* **28**, 746 (1973); *Chem. Ber.* **107**, 1882 (1974); *Tetrahedron* **32**, 855 (1976).
- <sup>8)</sup> *H. Bock und B. Solouki*, *Angew. Chem.* **93**, 425 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 424 (1981); und zit. Lit.
- <sup>9)</sup> *J. D. Burrington und R. K. Grasselli*, *J. Catal.* **59**, 82 (1982).
- <sup>10)</sup> Vgl. z. B. die Massenkorrlation-Tabellen in *J. Seibel*, *Massenspektroskopie* S. 185f., Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt 1970.
- <sup>11)</sup> Vgl. z. B. *L. J. Bellamy*, *Advances in Infrared Group Frequencies*, S. 58, Methuen & Co. Ltd., London 1968. Für HCN sowie NCCN vgl. *G. Herzberg*, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, S. 279, 294, D. Van Nostrand Company, Princeton 1945.
- <sup>12)</sup> *K. Kimura, S. Katsumata, Y. Achiba, T. Yamazaki und S. Iwata*, *Handbook of He(I) Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules*, Japan Scientific Societies Press, Tokyo 1981.
- <sup>13)</sup> *D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker und C. R. Brundle*, *Molecular Photoelectron Spectroscopy*, Wiley Interscience, London 1970, und zit. Lit.
- <sup>14)</sup> *A. Schweig, H. Vermeer und U. Weidner*, *Chem. Phys. Lett.* **26**, 229 (1974).
- <sup>15)</sup> *D. Betteridge, M. A. Williams und G. G. Chandler*, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **6**, 327 (1975), und zit. Lit.
- <sup>16)</sup> *Arthur D. Little, Inc.* (Erf.: *P. L. Levins, D. E. Johnson und W. L. Kranich*), US-Pat. 3497546 (28. Nov. 1966) [*Chem. Abstr.* **72**, 100085 m (1970)].
- <sup>17)</sup> *H. Bock und W. Kaim*, *Chem. Ber.* **111**, 3551 (1978); vgl. auch Lit.<sup>12,13</sup>.
- <sup>18)</sup> *G. J. Janz*, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 4529 (1952), und zit. Lit.
- <sup>19)</sup> Die Auswertung wurde in Zusammenarbeit mit *R. Klein* durchgeführt, vgl. Dipl.-Arbeit *R. Klein*, Univ. Frankfurt 1981.

[386/81]