

## Die Chlorierung von niederen Paraffinkohlenwasserstoffen und einige Umwandlungen der Alkylchloride

Von A. W. TOPTSCHIJEW

### Inhaltsübersicht

Gesetzmäßigkeiten der homogen und heterogen katalysierten Kohlenwasserstoffchlorierung wurden am Beispiel des Butans und Propans studiert.

Eine Reihe von Reaktionsbedingungen bei der Alkylierung von Kohlenwasserstoffen durch Alkylchloride werden beschrieben. Die zusammenfassende Betrachtung zusätzlichen Versuchsmaterials kann für die Weiterentwicklung der modernen Vorstellungen von der Struktur und der Reaktionsfähigkeit der organischen Verbindungen von Nutzen sein.

In den letzten Jahren untersuchten wir in Zusammenarbeit mit B. A. KRENZEL und L. N. ANDREJEW am Beispiel von Butan und teilweise Propan einige Gesetzmäßigkeiten bei der Chlorierung von niederen Paraffinkohlenwasserstoffen und die Umwandlungen einer Reihe von Alkylchloriden nach den Reaktionen der Alkylierung und Isomerisation. Die Versuchsergebnisse sind in einer Folge von Aufsätzen in der Zeitschrift Доклады Академии Наук СССР (Ber. Akad. Wiss. UdSSR), 1952—1954, veröffentlicht worden.

1. Einige kinetische Gesetzmäßigkeiten bei der thermischen Chlorierung von n-Butan<sup>1)</sup>.
2. Die thermische Chlorierung von Isobutan<sup>2)</sup>.
3. Die Chlorierung von n-Butan in Gegenwart von Katalysatoren<sup>3)</sup>.
4. Photochemische Chlorierung von n-Butan<sup>4)</sup>.
5. Alkylierung von Isopentan durch Isopropylchlorid und tertiäres Butylchlorid in Gegenwart von Schwefelsäure<sup>5)</sup>.

<sup>1)</sup> A. W. TOPTSCHIJEW, B. A. KRENZEL u. L. N. ANDREJEW, Доклады Академии Наук СССР (Ber. Akad. Wiss. UdSSR) **85**, 823 (1952).

<sup>2)</sup> A. W. TOPTSCHIJEW, B. A. KRENZEL u. L. N. ANDREJEW, Доклады Академии Наук СССР (Ber. Akad. Wiss. UdSSR) **87**, 999 (1952).

<sup>3)</sup> A. W. TOPTSCHIJEW, B. A. KRENZEL u. L. N. ANDREJEW, Доклады Академии Наук СССР (Ber. Akad. Wiss. UdSSR) **88**, 285 (1953).

<sup>4)</sup> A. W. TOPTSCHIJEW, B. A. KRENZEL u. L. N. ANDREJEW, Доклады Академии Наук СССР (Ber. Akad. Wiss. UdSSR) **85**, 1049 (1952).

<sup>5)</sup> A. W. TOPTSCHIJEW, B. A. KRENZEL u. L. N. ANDREJEW, Доклады Академии Наук СССР (Ber. Akad. Wiss. UdSSR) **92**, 319 (1953).

6. Der Komplex von Aluminiumchlorid mit Schwefelsäure als Katalysator der Alkylierung von Isopentan durch Isopropylchlorid und tertiäres Butylchlorid<sup>6)</sup>.

7. Alkylierung von Benzol durch Isopropylchlorid in Gegenwart des Komplexes von Aluminiumchlorid und Schwefelsäure und Isomerisation von n-Propylchlorid<sup>7)</sup>.

8. Alkylierung von Benzol mit Propylchlorid und n-Butylchlorid in Gegenwart des Komplexes  $\text{AlCl}_2 \cdot \text{HSO}_4$ <sup>8)</sup>.

Die Ergebnisse eines Teiles dieser experimentellen Arbeiten auf dem Gebiet der Umwandlungen der Alkylchloride wurden in unserem Aufsatz in<sup>9)</sup> zusammenfassend behandelt. In diesem Aufsatz wurden auch die Arbeiten der sowjetischen und ausländischen Forscher auf dem uns interessierenden Gebiet besprochen.

Die Ergebnisse unserer Untersuchungen erlaubten uns, einige allgemeine Schlußfolgerungen über die Gesetzmäßigkeiten bei der Chlorierung von niederen Paraffinkohlenwasserstoffen und bei den weiteren Umwandlungen der erhaltenen Chlorabkömmlinge zu ziehen. Es ist uns nicht möglich, in der vorliegenden Mitteilung im einzelnen auf alle oben genannten Arbeiten einzugehen. Wir gestatten uns, die Aufmerksamkeit auf einige von ihnen zu lenken, die von unserem Standpunkt aus das größte theoretische und möglicherweise auch praktische Interesse beanspruchen könnten.

### 1. Die Anwendung von heterogenen und homogenen Katalysatoren bei der Chlorierung von Normalbutan

Die Untersuchung der thermischen Chlorierung von n-Butan im strömenden System zeigte, daß eine 100proz. Ausnutzung des Chlors bei einer Temperatur von 300° erreicht wird. Die Anwendung eines trägen Füllstoffes (Glasstücke) im Reaktionsrohr führt zu einer Herabsetzung der nötigen Anfangstemperatur der Chlorierung. Hier begegnen wir der interessanten, ungenügend erforschten Umwandlung des heterogenen Prozesses in einen homogenen. Die Kettenreaktion der Chlorierung des Paraffinkohlenwasserstoffes beginnt an der Oberfläche; bei der

<sup>6)</sup> A. W. TOPTSCHIJEW, B. A. KRENZEL u. L. N. ANDREJEV, Доклады Академии Наук СССР (Ber. Akad. Wiss. UdSSR) **92**, 577 (1953).

<sup>7)</sup> A. W. TOPTSCHIJEW, B. A. KRENZEL u. L. N. ANDREJEV, Доклады Академии Наук СССР (Ber. Akad. Wiss. UdSSR) **92**, 781 (1953).

<sup>8)</sup> A. W. TOPTSCHIJEW, B. A. KRENZEL u. L. N. ANDREJEV, Доклады Академии Наук СССР (Ber. Akad. Wiss. UdSSR) **98**, 75 (1954).

<sup>9)</sup> A. W. TOPTSCHIJEW, B. A. KRENZEL u. L. N. ANDREJEV, Успехи Химии (Ergebn. Chem.), Nr. 1, 1954.

weiteren Temperaturerhöhung erfolgt dann die weitere Entwicklung und Verzweigung der Ketten im Volumen. Sehr interessant ist auch der Einfluß der Temperatur und der Volumgeschwindigkeit auf die Zusammensetzung der bei der thermischen Chlorierung von n-Butan entstehenden isomeren Chloride. So erreicht die Ausbeute der Monochlorbutane bei den üblichen Bedingungen bei 300°, bei der Volumgeschwindigkeit von etwa 100 und 4,5 molarem Überschuß an Kohlenwasserstoff 85–90% der Theorie; Dichloride entstehen hierbei praktisch nicht. Die Monochloride enthalten 38% 1-Chlorbutan und 62% 2-Chlorbutan. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur bis 400–500° bei gleichzeitiger Erhöhung der Volumgeschwindigkeit bis 400–500 Liter/Stunde erhöht die Ausbeute an 1-Chlorbutan fast auf das Doppelte. Dies eröffnet Möglichkeiten für die Lenkung der Chlorierungsreaktion in die gewünschte Richtung.

Wie unsere Arbeiten über die photochemische Chlorierung von n-Butan zeigten, wird in diesem Fall eine wesentliche Senkung der Reaktionstemperatur beobachtet und bereits bei Zimmertemperatur eine praktisch vollständige Ausnutzung des Chlors erreicht. Die erhaltenen Produkte enthielten bis zu 20% Dichlorbutan.

Anschließend untersuchten wir die Chlorierung von n-Butan in Gegenwart einiger Katalysatoren, um ihren Einfluß auf die Senkung der Reaktionstemperatur und auf die Ausbeute an Monochlorabkömmlingen zu klären. Wir untersuchten folgende heterogene Katalysatoren: aktives Aluminiumoxyd, Silicagel, mit Kupferchlorid getränktes Silicagel und Eisenkatalysator. Die Versuche erfolgten im gewöhnlichen Strömungssystem.

Nach der Analyse durch Tieftemperaturrektifikation enthielt das Ausgangsprodukt (in Vol.-%): 97% n-Butan, 0,55% Isobutan, 1,9% Propan, 0,55% höhere Verbindungen.

Die Versuche mit den Katalysatoren  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2 + \text{CuCl}_2$  erfolgten bei einer Volumgeschwindigkeit von etwa 300 Liter/Stunde und beim molaren Verhältnis Butan:Chlor = 4,5:1, bei welchem, wie bereits erwähnt, die bei der thermischen Chlorierung entstandenen Produkte praktisch nur aus Monochlorbutanen bestanden.

### Versuche mit aktivem Aluminiumoxyd

Das käufliche aktive Aluminiumoxyd wurde 2 Stunden bei 400° mit Stickstoff behandelt, dann bei 200° mit Chlor gesättigt. Danach wurde der Katalysator unmittelbar im Reaktionsgefäß abgekühlt, bei Zimmertemperatur das überschüssige Chlor entfernt. Der so vorbehandelte Katalysator wurde bei der Chlorierung von Butan angewandt. Eine merkliche Reaktion setzte bereits bei 100° ein; bei 200° erreichte die Umsetzung des Chlors 100%. Das Reaktionsprodukt enthielt 50% Monochlorbutane und 50% Dichloride.

### Versuche mit Silicagel

Das Silicagel wurde mit siedender konzentrierter Salpetersäure behandelt, mit destilliertem Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen und bei 110° getrocknet. Das so behandelte Silicagel bestand aus durchsichtigen Körnern und war gebrauchsfertig. Dieser Katalysator war aktiver als Aluminiumoxyd. Eine volle Ausnutzung des Chlors wurde bei 170° erreicht. Die Chloride unterschieden sich nicht von den mit Aluminiumchlorid erhaltenen Produkten.

### Mit Kupferchlorid getränktes Silicagel

Für die weiteren Versuche wurde das Silicagel nach dem üblichen Verfahren so mit einer Kupferchloridlösung getränkt, daß der fertige Katalysator davon 20 Gew.-% enthielt. Mit diesem Katalysator wurde eine 35proz. Ausnutzung des Chlors bereits bei 80° erzielt. Eine vollständige Umwandlung des Chlors beobachtete man jedoch erst bei etwa 200°, wobei ebenfalls 50% Dichlorbutane sich bildeten. Eine besondere Betrachtung verdienen die Versuche mit einem Eisenkatalysator. Der Eisenkatalysator bestand aus Spiralen eines nichtrostenden Stahls 18/8 von 2 mm Durchmesser. Wir wählten diesen Katalysator, weil wir bei unseren Versuchen beobachtet hatten, daß die Wände des eisernen Reaktionsgefäßes eine katalytische Wirkung auf die thermische Chlorierung des Butans ausübten. Der Katalysator erwies sich als sehr aktiv; in seiner Gegenwart ging die Chlorierung des Butans schon bei Zimmertemperatur praktisch bis zu Ende. Die hohe Aktivität des Katalysators verhinderte, die kinetische Kurve und die Aktivierungsenergie auf üblichem Wege zu bestimmen.

Es ist interessant, daß in Gegenwart dieses Katalysators die Bindung des Chlors am Butan nicht beständig war; die Umsetzung ist weitgehend vom Verhältnis Butan zu Chlor abhängig, was bei Chlorierung des Butans in Gegenwart von Aluminiumoxyd und Silicagel nicht beobachtet wurde.

Die bei der Chlorierung von Butan in Gegenwart eines Eisenkatalysators gewonnenen Chloride enthielten 45,5% Monochloride; den Rest bildeten Dichloride mit geringer Beimengung von Trichloriden. Wie auch in den vorgenannten Versuchen bewirkte der Katalysator eine verstärkte Bildung von Dichlorabkömmlingen.

Die gleichen katalytischen Eigenschaften wie der Eisenkatalysator des genannten Typs zeigte das Eisenerz von Chalilowo. Die Chlorierung mit diesem Katalysator unterschied sich nicht von der obigen; schon bei Zimmertemperatur erfolgte eine 100proz. Umsetzung des Chlors. Das Reaktionsprodukt enthielt ebenfalls 50% Dichloride.

Es muß besonders darauf hingewiesen werden, daß bei der Chlorierung von Butan in Gegenwart eines Eisenkatalysators keine merkliche Korrosion des Metalles eintritt. Der auf der Oberfläche des Katalysators gebildete Film von Eisenchlorid ist genügend fest.

Am wahrscheinlichsten ist die Annahme, daß in Wirklichkeit als Katalysator dieser Eisenchloridfilm auftritt, der die Rolle eines Chlorüberträgers übernehmen kann. Wie beim Kupferchlorid, mit dem das Silicagel getränkt wird, kann man sich den Mechanismus der Eisenchloridwirkung in der Weise vorstellen, daß Chlorionen aus dem Film in das Gasvolumen wandern und anschließend der Film kontinuierlich regeneriert wird. Dieser Mechanismus der Katalyse bedarf der weiteren experimentellen Nachprüfung.

Zur Einschätzung der trägen Oberfläche eines heterogenen Katalysators bei der Chlorierung von n-Butan ist die Bestimmung der Aktivierungsenergie unter unterschiedlichen Verhältnissen interessant.

Die kinetischen Gesetzmäßigkeiten bei der Chlorierung von Butan sind früher noch nicht untersucht worden.

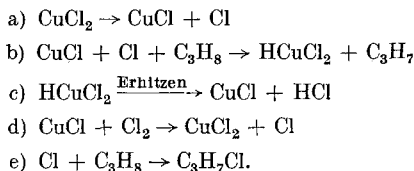
Amerikanische Veröffentlichungen über die Kinetik der Propanchlorierung enthalten einige Unrichtigkeiten und sind außerdem veraltet. Deshalb untersuchten wir einige kinetische Gesetzmäßigkeiten bei der thermischen und katalytischen Chlorierung von n-Butan. Die Kinetik dieser Reaktion untersuchten wir in der Gasphase mit Hilfe der bei solchen Arbeiten üblichen Vorrichtung. Die Versuche erfolgten bei verschiedenen Volumgeschwindigkeiten der Reaktionsgase und bei verschiedener Temperatur. Den Grad der Umsetzung berechneten wir aus der Chlormenge, die eine Reaktion mit Butan eingegangen war. Die Versuche ermöglichten die Berechnung des Temperaturkoeffizienten der Butanchlorierung in Abwesenheit eines Katalysators, an der trägen Oberfläche und in Gegenwart verschiedener Katalysatoren. Auch die Aktivierungsenergie dieser Reaktion konnte in allen diesen Fällen ermittelt werden. Die hierbei erzielten Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt.

### Die Aktivierungsenergie der Chlorierung von n-Butan unter verschiedenen Bedingungen

Bedingungen der Chlorierung	Aktivierungsenergie in cal/Mol
Ohne Katalysator . . . . .	39000
Mit trägem Füllstoff . . . . .	17000
In Gegenwart von aktivem Aluminiumoxyd . . . . .	14700
In Gegenwart von Silicagel . . . . .	8200
In Gegenwart von mit Kupferchlorid getränktem Silicagel . . . . .	4350
In Gegenwart eines Eisenkatalysators . . . . .	< 4000

Bemerkenswert ist die Abnahme der Aktivierungsenergie bei Anwendung des mit Kupferchlorid getränkten Silicagels im Vergleich zu reinem Silicagel.

Dies läßt sich damit erklären, daß bei der Butanchlorierung an diesem Katalysator eine heterogene Reaktion eintritt, die durch nachstehendes Schema beschrieben wird:



Geht man vom Kettencharakter des Reaktionsmechanismus der Chlorierung von Paraffinkohlenwasserstoffen aus, so ist zu erwarten, daß jene Stoffe, die leicht freie Radikale bilden, eine katalytische Wirkung auf die Chlorierung ausüben.

Von anderer Seite wurde die katalytische Wirkung von Tetraäthylblei bei der Chlorierung von Äthan und Propan experimentell

untersucht. Es zeigte sich, daß dieser Katalysator die Temperatur der Chlorierung senkt. So verläuft die Chlorierung von Äthan zu etwa 95% bei 130°, während die thermische Chlorierung in Abwesenheit eines Katalysators erst bei 280° beginnt. Das in Gegenwart von Tetraäthylblei erhaltene Chlorierungsprodukt von Äthan enthielt 80% Äthylchlorid, 20% Dichloräthan und Polychloride. Es entsprach ungefähr jenem Produkt, das bei der gewöhnlichen thermischen Chlorierung von Äthan erhalten wird.

Es ist interessant, daß die hohe Wirksamkeit dieses homogenen Katalysators bei einer äußerst geringen Konzentration im Reaktionsgemisch erreicht wird. In einigen Versuchen beträgt sie nur 0,002 Vol.-%.

In den letzten Jahren, die durch eine Fülle von interessanten Arbeiten über die heterogene Katalyse gekennzeichnet sind, hat man sich leider verhältnismäßig wenig mit der homogenen Katalyse beschäftigt, besonders in der Anwendung auf die Chlorierung von Kohlenwasserstoffen. Nach unserer Ansicht bietet die homogene Katalyse große Möglichkeiten sowohl hinsichtlich der Klärung wichtiger theoretischer Fragen der chemischen Kinetik und des Reaktionsvermögens als auch hinsichtlich der Ausarbeitung neuer chemisch-technologischer Prozesse zur Umwandlung der Kohlenwasserstoffe in verschiedene Produkte der organischen Synthese.

Durch die Arbeiten von A. W. TOPTSCHIJEW wurde erstmalig gezeigt, daß das Chlor als homogener Katalysator der Nitrierung von Kohlenwasserstoffen durch Stickoxyde in der Gasphase auftritt. Neben den Hauptprodukten der Reaktion, den Nitroderivaten der Kohlenwasserstoffe, wurden hierbei auch Chloride festgestellt. Dies berechtigte zu der Annahme, daß bei einem bestimmten Verhältnis zwischen Chlor und Stickoxyden die Reaktion praktisch vollständig in Richtung der Chloridbildung verschoben werden kann, wobei die Stickoxyde als homogener Katalysator der Chlorierung wirksam sind.

Um die Richtigkeit dieser Annahme nachzuprüfen, führten wir die Reaktion zwischen Butan und Chlor auf der üblichen Vorrichtung durch, wobei dem Gasmisch 2% Stickoxyd zugesetzt wurden. In Gegenwart dieser Menge Stickdioxid begann die Chlorierung bei niedrigerer Temperatur, so daß bei 150° die Chlorumsetzung 44% erreichte, während beim thermischen Prozeß bei dieser Temperatur keine Reaktion eintritt.

Das weitere Studium der gleichzeitigen Chlorierung und Nitrierung der Paraffinkohlenwasserstoffe ist von großem theoretischen Interesse für die Entwicklung unserer Vorstellungen vom Reaktionsmechanismus der Radikale.

## 2. Alkylierung des Isopentans mit Isopropylchlorid und tertiärem Butylchlorid in Gegenwart von Säurekatalysatoren

Von den möglichen chemischen Umwandlungen der Alkylchloride, darunter den von uns untersuchten Reaktionen ihrer Hydrolyse und Ammonolyse, ist von besonderem Interesse die Anwendung der Alkylchloride als Alkylierungsmittel bei der Herstellung von aromatischen und Paraffinkohlenwasserstoffen verschiedener Struktur und anderen organischen Verbindungen.

Nach den Angaben von SCHMERLIN und anderen werden die Paraffine und Naphthene im Gegensatz zu den aromatischen Kohlenwasserstoffen durch Halogenalkyle in Gegenwart von Aluminiumchlorid nicht alkyliert. Es wurde nachgewiesen, daß hierbei statt einer Alkylierung eine zwischenmolekulare Hydrierung eintritt, wodurch das Halogenalkyl zu dem entsprechenden Paraffin und Chlorwasserstoff reduziert wird. Bei der Alkylierung von Isobutan und Isopentan durch Isopropylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid beobachtete man die Bildung von Propan aus Isopropylchlorid bei einer Ausbeute von 90 % der Theorie.

Die Patentliteratur der letzten Jahre enthält eine Reihe von Veröffentlichungen, welche die Alkylierung von Isoparaffinen durch Halogenalkyle in Gegenwart von Säurekatalysatoren vorschlagen. Über systematische Untersuchungen auf diesem Gebiet berichtet die Literatur jedoch nicht. Die Erforschung der Reaktion zwischen den Alkylchloriden und Kohlenwasserstoffen der verschiedenen Gruppen ist jedoch auch von theoretischem Interesse für unsere Vorstellungen vom Chemismus und Mechanismus der Reaktionen der Säure-Basekatalyse.

### Alkylierung von Isopentan mit Alkylchlorid und Schwefelsäure

Das Ausgangs-Isopentan wurde innerhalb von zwei Grad (27–29°) destilliert. Das Isopropylchlorid wurde aus Isopropylalkohol oder durch Chlorierung von Propan erhalten. Das durch Hydrochlorierung von Isopropylen gewonnene tertiäre Butylchlorid siedete bei 51–52°. Die Alkylierung erfolgte in einem Dreihalskolben. Zu einer bestimmten Menge Isopentan und Schwefelsäure wurde durch einen Tropftrichter nach und nach die erforderliche Menge Chlorid zugegeben.

Nach beendeter Zugabe des Chlorides wurde die Reaktionsmasse auf bis 25–27° erhitzt. Diese Temperatur wurde während des ganzen Versuches eingehalten. Nach beendeter Reaktion wurde das Reaktionsgemisch im Kolben mit Eis-Wasser gekühlt. Als Versuchsdauer wurde die Zeit zwischen Beginn der Chloridzugabe und Beginn der Kühlung angenommen. Die erkaltete Reaktionsmasse wurde im Scheidetrichter getrennt. Die Kohlenwasserstoffschicht wurde zunächst mit Wasser gewaschen, dann mit einer Natriumbicarbonatlösung neutralisiert und über Chlorcalcium getrocknet. Das getrocknete Produkt wurde mit Dephlegmator fraktioniert (l = 50 cm). Die Fraktion unterhalb 60° betrachteten wir als nicht in Reaktion getretenes Chlorid und Isopentan. Die höhersiedenden Fraktionen wurden in einer Säule mit 30 theoretischen Böden fraktioniert.

Bei der Berechnung der theoretischen Ausbeute an Reaktionsprodukten von Chlorid und Isopentan gingen wir von der Hauptreaktion der Alkylierung aus:  $C_5H_{12} + C_3H_7Cl \rightarrow C_8H_{18} + HCl$ . Die Ausbeute bezieht sich auf die zugeführte Chloridmenge. Die Betrachtung der Ergebnisse ermöglicht die Feststellung der wichtigsten Gesetzmäßigkeiten bei der Alkylierung von Isopentan durch Isopropylchlorid in Gegenwart von Schwefelsäure.

### Einfluß des Molverhältnisses von Isopentan und Isopropylchlorid auf die Ausbeute des Reaktionsproduktes

Die Abhängigkeit der Alkylatausbeute vom Molverhältnis des Isopentans und des Chlorides ist durch folgende Beobachtungen gekennzeichnet:

1. Die Ausbeute des Produktes, obwohl abhängig vom Verhältnis Isopentan:Chlorid, kann unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen 51% nicht übersteigen.
2. Beim Molverhältnis Isopentan:Isopropylchlorid = 1:1, 2:1, 4:1 beträgt die Umsetzung des Isopropylchlorides 29 bzw. 64 bzw. 83% der höchstmöglichen Umsetzung.

### Einfluß der Alkylierungsdauer auf die Ausbeute der Reaktionsprodukte

Der Charakter der die Versuchsergebnisse beschreibenden Gleichung berechtigt zu der Annahme, daß die Alkylierung unbedingt mit einer anfänglichen Induktionsperiode verläuft. Offenbar besteht der Mechanismus der Alkylierung von Isopentan durch Isopropylchlorid nicht in dem Zerfall des Isopropylchlorides nach  $C_3H_7Cl \rightleftharpoons C_3H_6 + HCl$  und in der Alkylierung des Isopentans durch Propylen im Augenblick seiner Entstehung. Berechtigter ist die Annahme, daß irgendein Zwischenprodukt entsteht. Diese Frage ist von großem theoretischem Interesse und bedarf einer eingehenden Erforschung. Die durchgeführten Versuche ermöglichen vorläufig noch keine eindeutige Schlußfolgerung.

### Einfluß der Säurekonzentration

Die Versuche wurden mit den gleichen Säuremengen wie in den früheren Versuchsreihen durchgeführt: Reaktionsdauer 4,5 Stunden; Isopentan: Isopropylchlorid = 1:0,5. Die Konzentration der Schwefelsäure wechselte innerhalb 93,1–106%. Das Optimum der Schwefelsäure lag bei 102%. Die Abnahme der Ausbeute bei weiterer Erhöhung der Säurekonzentration kann damit erklärt werden, daß bei den eingehaltenen Versuchsbedingungen die Nebenreaktionen wie Esterbildung, Oxydation und Isomerisation hierbei intensiver verlaufen.

### Charakteristik des Reaktionsproduktes

Das oberhalb 50° siedende Reaktionsprodukt zeigte folgende Eigenschaften: spezifisches Gewicht 0,7068; Brechungsindex 1,3990; Bromzahl 0,504. Die geringe Bromzahl kennzeichnet das praktische Fehlen einer Polymerisation bei der Reaktion zwischen Isopropylchlorid und Isopentan, wie aus der Destillationskurve ersichtlich ist, enthalten die Reaktionsprodukte etwa 15% Hexane, 8% Heptane, 62–65% Octane, Rest höhere Kohlenwasserstoffe. Diese Ergebnisse zwingen zu der Annahme, daß bei der Reaktion zwischen Isopentan und Isopropylchlorid eine destruktive Alkylierung stattfindet. Es sei vermerkt, daß das Isopentan selbst nach unseren Spezialversuchen bei unseren Versuchsbedingungen keine Umwandlungen erleidet. Einige Fraktionen wurden qualitativ auf ihre RAMAN-Spektren untersucht. Es wurde gefunden:



Siedepunkt der Fraktion in °C	Nachgewiesene Kohlenwasserstoffe
56—78	2-Methylpentan; 3-Methylpentan
106—112	2,4-; 2,3- und 2,6-Dimethylhexan; 2-Methyl-3-äthylpentan
112—116	2,3- und 2,4-Dimethylhexan

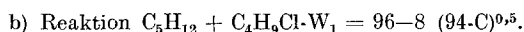
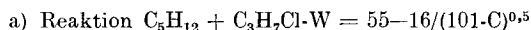
### Alkylierung von Isopentan durch tertiäres Butylchlorid

Die Versuche mit tertiärem Butylchlorid erfolgten beim Isopentan-Chloridverhältnis 1,0:0,25 und bei einer Reaktionsdauer von 4,5 Stunden. Untersucht wurde der Einfluß der Menge und Konzentration der Schwefelsäure auf die Ausbeute der Reaktionsprodukte.

Zwischen der Ausbeute und der Schwefelsäuremenge besteht eine reziproke Beziehung. Bei einer Säurekonzentration von 101% führt eine Erhöhung der Säuremenge von 100 auf 400 ml je Gramm-Mol Chlorid zu einer Abnahme der Ausbeute von 83% auf 59%. Dies erklärt sich möglicherweise aus der Zersetzung des tert. Butylchlorides in Gegenwart einer großen Säuremenge. Diese Annahme muß jedoch noch experimentell nachgeprüft werden.

Die Abhängigkeit der Ausbeute von der Schwefelsäurekonzentration ist durch ein Maximum gekennzeichnet, das ungefähr 96% Schwefelsäure entspricht. Die Abnahme der Ausbeute bei der weiteren Steigerung der Säure hängt offenbar mit einer Zersetzung des tert. Butylchlorides und mit einer Intensivierung der Nebenreaktionen zusammen.

Bemerkenswert ist, daß die Gleichungen, welche diese Abhängigkeit bei der Alkylierung des Isopentans durch Isopropylchlorid und tert. Butylchlorid beschreiben, vom gleichen Typ sind. Wir beobachten tatsächlich:



Diese Frage muß bei den Untersuchungen über den Mechanismus der Alkylierung durch Alkylchloride weiter erforscht werden.

Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß die Anwendung von Aluminiumchlorid als Katalysator der Reaktionen von Halogenalkylen (darunter auch Chloriden) und Paraffinkohlenwasserstoffen zu einer zwischenmolekularen Hydrierung führt, wobei aus dem Halogenalkyl Chlorwasserstoff und der entsprechende Paraffinkohlenwasserstoff entstehen. In der Literatur findet man Hinweise darauf, daß Lösungen in Nitroparaffinen (z. B. Nitropropan) diese Eigenschaft nicht besitzen. In ihrer Gegenwart kann die Alkylierung der Isoparaffine mit Hilfe von Halogenalkylen durchgeführt werden. Wie wir gezeigt haben, verläuft die Alkylierung der Isoparaffine (z. B. Isopentan) in Gegenwart von Schwefelsäure. Es war deshalb interessant, die Möglichkeit einer Anwendung der bisher wenig erforschten Molekülverbindung von Aluminiumchlorid und Schwefelsäure als Katalysator zu untersuchen.

Der Komplex von Aluminiumchlorid und Schwefelsäure entsteht nach der Reaktion:



Die Ausgangssäure hatte eine Konzentration von 100%. Die Methodik der Alkylierung und die Behandlung des gewonnenen Produktes waren die gleichen wie bei den Versuchen

mit Schwefelsäure. Aus den Ergebnissen lassen sich einige Gesetzmäßigkeiten der Alkylierung von Isopentan durch Isopropylchlorid und tert. Butylchlorid in Gegenwart dieses Komplexes ablesen.

### Alkylierung des Isopentans durch Isopropylchlorid

Einfluß der Molverhältnisse. Die Abhängigkeit der Ausbeute vom Verhältnis  $C_5H_{12}:C_3H_7Cl$  ist, ähnlich wie bei der Alkylierung mit Schwefelsäure, eine lineare.

#### Einfluß der Alkylierungsdauer

Die ermittelte Abhängigkeit läßt vermuten, daß bei diesen Versuchen im Unterschied zu den Versuchen in Gegenwart von Schwefelsäure eine Induktionsperiode fehlt, daß die berechnete Umwandlungsdauer des Isopropylchlorides wesentlich zunimmt. Diese Verschiedenheit läßt sich damit erklären, daß ein anderer Alkylierungsmechanismus vorliegt. Diese Frage muß noch näher untersucht werden.

#### Einfluß der Katalysatormenge

Die Versuche wurden bei dem oben genannten Verhältnis von Isopentan und Isopropylchlorid bei einer Reaktionsdauer von 4,5 Stunden durchgeführt. Die Katalysatormenge schwankte zwischen 2,5 und 10 g. Es gibt ein bestimmtes Optimum für die Katalysatormenge (ungefähr 7 g je 1 Mol Isopropylchlorid), dessen Überschreitung keinen Vorteil bringt.

#### Charakteristik des Alkylates

Im Vergleich zur Alkylierung in Gegenwart von Schwefelsäure war das erhaltene Produkt durch folgende Eigenschaften gekennzeichnet:

Charakteristik des Alkylates ( $t = 50^\circ$ )

Katalysator	$d_4^{50}$	$n_D^{50}$	Bromzahl
$AlCl_3 \cdot HSO_4$	0,7480	1,4059	3,275
$H_2SO_4$	0,7068	1,3990	0,504

Aus diesen Zahlen folgt, daß in Gegenwart des Komplexes  $AlCl_3 \cdot HSO_4$  ein Alkylat entsteht, das gegenüber dem Produkt mit Schwefelsäure erhöhte Werte von spezifischem Gewicht, Brechungsindex und Bromzahl aufweist. Wie aus der Destillationskurve ersichtlich ist, enthält das gewonnene Produkt etwa 18% Hexane, 22% Heptane, 60% Octane und höhermolekulare Kohlenwasserstoffe. Hier findet also gleichfalls eine Disproportionierung statt.

### Alkylierung des Isopentans durch tert. Butylchlorid

Die Versuchsmethodik und die Behandlung des gewonnenen Produktes waren die gleichen wie früher. Als erwünschtes Reaktionsprodukt wurden die oberhalb  $55^\circ$  siedenden Kohlenwasserstoffe angesehen. Das tert. Ausgangs-Butylchlorid wurde innerhalb  $50-52^\circ$  destilliert.

Die Versuche mit diesem Katalysator hatten zum Ziel, den Einfluß der Reaktionsdauer und der Katalysatormenge auf die Ausbeute des gesuchten Reaktionsproduktes festzustellen. Die Versuche erfolgten bei einem Molverhältnis Isopentan zu Butylchlorid = 1,0:0,25 und bei einer Temperatur von  $25-27^\circ$ .

Die Versuchsergebnisse führen zu folgenden Grundthesen der Gesetzmäßigkeiten bei der Reaktion zwischen Isopentan und tert. Butylchlorid:

1. Die Ausbeute des erwünschten Reaktionsproduktes ist im untersuchten Bereich der Reaktionsdauer (1,5 bis 4,5 Stunden) praktisch unabhängig von der Zeit.

2. Die Abhängigkeit der Ausbeute des Reaktionsproduktes von der Katalysatormenge läßt sich durch eine logarithmische Kurve darstellen. Eine Erhöhung der Katalysatormenge über etwa 15 g je 1 Mol Butylchlorid erhöht die Ausbeute nur geringfügig.

Die bei der Alkylierung von Isopentan durch tert. Butylchlorid in Gegenwart des Komplexes  $\text{AlCl}_2 \cdot \text{HSO}_4$  gewonnenen Kohlenwasserstoffe waren durch nachstehende Werte gekennzeichnet:

Kennzahlen der erhaltenen Kohlenwasserstoffe

Katalysator	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	Bromzahl
$\text{H}_2\text{SO}_4$	0,7359	1,4074	2,14
$\text{AlCl}_2 \cdot \text{HSO}_4$	0,8113	1,4115	2,95

In Gegenwart des Komplexes  $\text{AlCl}_2 \cdot \text{HSO}_4$  entstehen also Kohlenwasserstoffe von größerem spezifischem Gewicht und größerer Brechungszahl. Die Zunahme des spezifischen Gewichtes wird auch durch die Fraktionierung in einer Säule mit 30 theoretischen Böden bestätigt. Die Destillationskurven zeigen, daß, ebenso wie bei der Alkylierung des Isopentans durch Isopropylchlorid, eine Disproportionierung der Kohlenwasserstoffe stattfindet, die in einer anderen Versuchsreihe von uns studiert wird.

Die vorläufige qualitative Analyse der innerhalb 108,5–135° siedenden Fraktion mit Hilfe des RAMAN-Spektrums erbrachte den Beweis für die Anwesenheit von 2,2,5-Trimethylhexan (Hauptbestandteil), 2,3,5-Trimethylhexan, 2,5-Dimethylhexan. Diese Ergebnisse beweisen, daß bei der Alkylierung des Isopentans durch tert. Butylchlorid stark verzweigte Kohlenwasserstoffe entstehen.

Zu guten Ergebnissen kamen wir auch bei den Untersuchungen über die Alkylierung von aromatischen (auch kondensierten) Kohlenwasserstoffen durch Alkylchloride.

Die weitere Beibringung von Versuchsmaterial und dessen zusammenfassende Betrachtung können bei der Weiterentwicklung der modernen Vorstellungen von der Struktur und der Reaktionsfähigkeit der organischen Verbindungen von Nutzen sein.

*Moskau, Akademie der Wissenschaften der UdSSR.*

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Februar 1955.