

Über Umalkylierungsgleichgewichte zwischen Benzolkohlenwasserstoffen

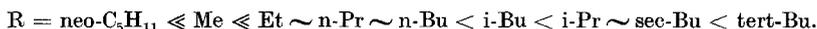
Von WILHELM PRITZKOW und GEORG MAHLER¹⁾

Inhaltsübersicht

Durch gaschromatographische Verfolgung der Reaktion wurden die Gleichgewichte der durch AlCl_3 katalysierten Komproportionierung



für $\text{R} = \text{Et}$, $n\text{-Pr}$, $i\text{-Pr}$, $n\text{-Bu}$, $i\text{-Bu}$ und sec-Bu bestimmt. Die Geschwindigkeit der Umalkylierung steigt in der Reihe



Während der Umalkylierung werden $n\text{-Bu}$ und $i\text{-Pr}$ nicht isomerisiert. $n\text{-Pr}$ wird sehr langsam in $i\text{-Pr}$ umgelagert, $i\text{-Bu}$ lagert sich in sec-Bu , sec-Bu lagert sich in $i\text{-Bu}$ um.

Die Gleichgewichte der gemischten Umalkylierung von Äthylbenzol und von Cumol mit Toluol wurden bestimmt.

Daß die Seitenketten von Alkylbenzolen unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid intermolekular ausgetauscht werden können, ist lange bekannt. Wenn im Reaktionsgemisch nur eine Art von Alkylgruppen vorhanden ist, kann es zu Komproportionierungs-²⁾ und Disproportionierungsreaktionen^{3) 4)} kommen, die zu einem Gleichgewicht



führen. Aus verschiedenen neueren Arbeiten lassen sich Gleichgewichtskonstanten für diese Reaktion entnehmen bzw. errechnen (Tab. 2). Die Komproportionierung von Dialkylbenzol mit Benzol zu Monoalkylbenzol ist technisch außerordentlich wichtig, sie ermöglicht erst die wirtschaftliche Herstellung von Äthylbenzol und von Cumol durch Alkylierung von Benzol mit Äthylen bzw. Propylen.

¹⁾ G. MAHLER, Dissertation, Univ. Halle 1962.

²⁾ R. RADZIEWANOWSKI, Ber. dtsh. chem. Ges. **27**, 3235 (1894); C. H. MILLIGAN u. E. E. REID, J. Amer. chem. Soc. **44**, 206 (1922).

³⁾ R. ANSCHÜTZ u. H. IMMENDORF, Ber. dtsh. chem. Ges. **17**, 2816 (1884) u. **18**, 657 (1885); M. COPISAROW, J. chem. Soc. (London) **1921**, 1806.

⁴⁾ R. ANSCHÜTZ, Liebigs Ann. Chem. **235**, 177 (1886).

Tabelle 1
Komproportionierungs- und Disproportionierungsversuche mit Isopropylbenzolen

Einsatzprodukt (Mol-%)			AlCl ₃ Gew.- %	Temp. °C	Rk-Zeit ^{a)} Min.	Reaktionsprodukt (Mol-%) ^{b)}			Gleich- gewichts- konstante K ^{d)}
Benzol	Cumol	DIPB ^{e)}				Benzol	Cumol	DIPB ^{e)}	
50,0	—	50,0	9	120	0	32,3	47,8	19,9	3,57
—	100,0	—	9	120	0	28,1	50,7	21,2	4,32
50,0	—	50,0	3	120	0	30,6	47,9	21,5	3,50
—	100,0	—	3	120	0	27,9	49,3	22,8	3,83
50,0	—	50,0	1	120	15	30,1	46,7	23,2	3,13
—	100,0	—	0,5	120	>500	1,5	98,5	—	— ^{e)}
50,0	—	50,0	9	85	5	29,2	50,3	20,5	4,23
—	100,0	—	9	85	5	26,8	51,1	22,1	4,42
50,0	—	50,0	3	85	10	28,5	50,6	20,9	4,30
66,6	—	33,4	3	85	5	45,2	44,4	10,4	4,20
75,0	—	25,0	3	85	5	56,8	37,7	5,5	4,55
50,0	—	50,0	1	85	>500	31,5	42,7	25,8	— ^{e)}
50,0	—	50,0	0,5	85	≧500	51,4	4,9	43,7	— ^{e)}
50,0	—	50,0	9	50	60	27,5	50,5	22,0	4,22
—	100,0	—	9	50	60	24,8	51,3	23,9	4,43
66,6	—	33,4	9	50	30	43,6	45,9	10,5	4,61
75,0	—	25,0	9	50	15	57,7	37,1	5,2	4,59
50,0	—	50,0	3	50	60	27,3	49,8	22,9	3,97
—	100,0	—	3	50	20	28,0	49,5	22,5	3,89

a) Zeit zur Gleichgewichtseinstellung

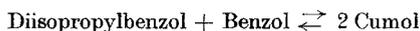
b) die höheren Polyalkylbenzole sind nicht berücksichtigt

c) Diisopropylbenzol (5% o-, 58% m- und 37% p-Isomeres)

d) $K = \frac{[\text{Cumol}]^2}{[\text{Benzol}][\text{DIPB}]}$

e) Gleichgewicht wurde nicht erreicht; Zusammensetzung des Reaktionsproduktes nach 500 Minuten.

Uns interessierte, ob und unter welchen Bedingungen es bei der drucklosen Benzolalkylierung mit Äthylen bzw. mit Propylen zur Einstellung des Umalkylierungsgleichgewichtes kommt. Zunächst mußten wir die Lage des Gleichgewichtes, d. h. die Gleichgewichtskonstante der Reaktion



bestimmen. Tab. 1 gibt die Ergebnisse wieder, die in einigen Komproportionierungs- und Disproportionierungsversuchen bei Gegenwart von Aluminiumchlorid gewonnen werden. Man erkennt, daß bei 85°, der Temperatur, die sich bei der drucklosen Benzolalkylierung unter technischen Bedingungen einstellt, mehr als 1% AlCl₃ nötig sind, um das Umalkylierungsgleichge-

wicht in einem Zeitraum, der der Verweilzeit bei der Alkylierung entspricht, einzustellen. Die Alkylierung selbst gelingt bereits mit weniger als 0,5% AlCl_3 ; offenbar verläuft also die Umalkylierung um mindestens eine Größenordnung langsamer als die Alkylierung.

Tabelle 2
Gleichgewichte der Komproportionierung $\text{C}_6\text{H}_4\text{R}_2 + \text{C}_6\text{H}_6 \rightleftharpoons 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{R}$

R	Rk-Zeit ^{a)} Min.	Gleichgewichtskonstante K (Temperatur)		
		eigener Wert	Literaturwert	Literatur
Me	≥ 500		5,6 (50°)	(5)
			1,3 (80°)	(6)
Et	35	3,89 (85°)	4,0 (20°)	(7)
			4,1 (40°)	(8)
			4,7 (130°)	(4)
n-Pr	50	3,87 (85°)	1,25 (20°)	(7)
i-Pr	5	4,42 (50°)	4,5 (20°)	(7)
		4,11 (85°)	4,94 (60°)	(9)
		3,60 (120°)		
n-Bu	30	5,05 (85°)	4,1 (100°)	(10)
i-Bu	20	4,79 (85°)		
sec-Bu	5	4,38 (85°)		
tert-Bu			3,7 (20°)	(7)

^{a)} Zeit zur Gleichgewichtseinstellung bei 85° in Gegenwart von 10% AlCl_3

In Fortsetzung unserer Versuche über die Cumolsynthese wurden auch mit anderen Alkylbenzolen Disproportionierungs- und Komproportionierungsversuche ausgeführt, die Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengestellt. Die Tabelle enthält gleichzeitig alle erreichbaren Gleichgewichtsdaten aus der Literatur. Unsere Ergebnisse weichen nur im Falle des n-Propylbenzols stark von den Literaturangaben ab. Im System Xylol/Benzol/Toluol konnten wir auch nach 8 Stunden keine Gleichgewichtseinstellung erzielen, allerdings war eine Umalkylierung nachweisbar. Neopentylbenzol disproportionierte unter den von uns angewandten Bedingungen nicht; das entspricht den Erfahrungen von McCauley und Lien¹¹⁾. tert-Butylbenzol disproportionierte mit sehr großer Geschwindigkeit, es entstand aber ein

⁵⁾ K. S. PITZER u. D. W. SCOTT, J. Amer. chem. Soc. **65**, 803 (1943).

⁶⁾ A. SCHRIESHEIM, J. org. Chemistry **26**, 3530 (1961).

⁷⁾ H. C. BROWN u. C. R. SMOOT, J. Amer. chem. Soc. **78**, 2176 (1956).

⁸⁾ A. P. LIEN u. D. A. MCCAULAY, J. Amer. chem. Soc. **75**, 2407 (1953).

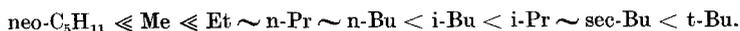
⁹⁾ J. A. ALEKSEWA, W. G. PLUSNIN, E. P. BABIN u. G. A. ALEKSEWA, J. physik. Chem. (russ.) **34**, 726 (1960).

¹⁰⁾ R. E. KINNEY u. L. A. HAMILTON, J. Amer. chem. Soc. **76**, 786 (1954).

¹¹⁾ D. A. MCCAULAY u. A. P. LIEN, J. Amer. chem. Soc. **75**, 2411 (1953).

unübersichtliches Gemisch von Reaktionsprodukten, so daß auf die Berechnung einer Gleichgewichtskonstante verzichtet wurde.

Die Umalkylierungsgeschwindigkeiten von Alkylbenzolen steigen bei Variation des Alkylrestes in der Reihe



Aus der Literatur ist bekannt, daß unter den Bedingungen der Umalkylierung auch die Seitenketten von Alkylbenzolen isomerisiert werden können, Tab. 3 gibt eine Übersicht über die bisherigen Arbeiten.

Tabelle 3
Seitenkettenisomerisierung bei der Umalkylierung von Alkylbenzolen,
Literaturangaben

Alkylrest im Ausgangsprodukt	Endprodukt	Literatur
n-Pr	keine Umlagerung 2–4% i-Pr 3% i-Pr	(7) (11) (12) (13) (14)
i-Pr	18% n-Pr	(14)
n-Bu	keine Umlagerung	(10) (14)
i-Bu	32% sec-Bu	(15)
sec-Bu	i-Bu 30–67% i-Bu	(14) (15)
tert-C ₅ H ₁₁	3-Methyl-2-butyl	(14)
3-Methyl-2-butyl	neo-C ₅ H ₁₁	(14)
2-Methyl-1-butyl	keine Umlagerung	(14)
2- ¹⁴ C-Et	8% 1- ¹⁴ C-Et	(16)
2- ¹⁴ C-n-Pr	31% 1- ¹⁴ C-n-Pr	(13)
1- ¹⁴ C-n-Bu	5% 2-, 3- u. 4- ¹⁴ C-n-Bu	(16)

Wir unterwarfen die beiden Propylbenzole sowie n-Butyl-, Isobutyl- und sec-Butylbenzol 6 Stunden lang den Bedingungen der Umalkylierung mit Aluminiumchlorid. Bei Cumol und bei n-Butylbenzol ließ sich keine Seitenkettenisomerisierung nachweisen, n-Propylbenzol wurde zu 1% zu Cumol isomerisiert, Isobutyl- und sec-Butylbenzol lagerten sich ineinander um (Tab. 4). Die Seitenkettenisomerisierung verläuft offenbar viel langsamer als die Umalkylierung; im Falle des sec-Butylbenzols muß man aber

¹²⁾ R. HEISE u. A. TÖHL, Liebigs Ann. Chem. **270**, 155 (1892); G. BADDELEY u. J. KENNER, J. chem. Soc. (London) **1935**, 303.

¹³⁾ R. M. ROBERTS u. S. G. BRANDENBERGER, J. Amer. chem. Soc. **79**, 5484 (1957).

¹⁴⁾ C. D. NENITZESCU, I. NECOIU, A. GLATZ u. M. ZALMAN, Chem. Ber. **92**, 10 (1959).

¹⁵⁾ R. M. ROBERTS, Y. W. HAN, C. H. SCHMID u. D. A. DAVIS, J. Amer. chem. Soc. **81**, 640 (1959).

¹⁶⁾ R. M. ROBERTS, S. G. BRANDENBERGER u. S. G. PANAYIDES, J. Amer. chem. Soc. **80**, 2507 (1958).

Tabelle 4
Seitenkettenisomerisierung bei der Umalkylierung von Alkylbenzolen,
eigene Ergebnisse

Temperatur 85°		Katalysator 10% AlCl ₃	Reaktionszeit 6 Stunden
Ausgangsprodukt	Alkylrest im Endprodukt (Monoalkylbenzol)		Analysenmethode
n-Pr	99% n-Pr 1% i-Pr		Gaschromatographie
i-Pr	100% i-Pr		Gaschromatographie
n-Bu	100% n-Bu		Gaschromatographie
i-Bu	68% i-Bu 32% sec-Bu		IR-Spektroskopie
sec-Bu	25% i-Bu 75% sec-Bu		IR-Spektroskopie

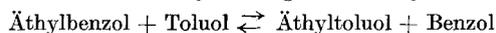
Tabelle 5
Gleichgewichte der Umalkylierung $C_6H_5R + C_6H_5Me \rightleftharpoons C_6H_4MeR + C_6H_6$
Temperatur 85°, Katalysator 10% AlCl₃

R	Rk-Zeit ^{a)} Min.	Gleichgewichts- konstante K	Isomerenverteilung im Alkyltoluol		
			o	m	p
Et	30	0,447	8	68	24
			9,0	64,8	26,2 ²⁰⁾
i-Pr	10	0,480	3	69	28
			1,5	68,7	29,8 ²¹⁾

^{a)} Zeit zur Gleichgewichtseinstellung

damit rechnen, daß es schon unter den Bedingungen der drucklosen Synthese aus n-Buten und Benzol zu einer teilweisen Umlagerung in Isobutylbenzol kommt.

Von McCaulay und Hoff¹⁷⁾ wurde die gemischte Umalkylierung von Äthylbenzol mit den drei Xylenen untersucht, die auch technisches Interesse besitzt¹⁸⁾. Die gemischte Umalkylierung von Äthylbenzol mit Toluol nach



wurde als Verfahren zur Abtrennung von Äthylbenzol aus C₈-Aromatengemischen vorgeschlagen¹⁹⁾. Bei diesen gemischten Umalkylierungen kann

¹⁷⁾ D. A. McCaulay, M. C. Hoff, N. Stein, A. S. Couper u. A. P. Lien, J. Amer. chem. Soc. **79**, 5808 (1957).

¹⁸⁾ A. P. 2683760 v. 13. 7. 54 der Standard Oil Co. A. P. 2766305 v. 9. 10. 56 der Standard Oil Co. A. P. 2773916 v. 11. 12. 56 der Standard Oil Co. A. P. 2904604 v. 15. 9. 59 der Standard Oil Co.

¹⁹⁾ A. P. 2922827 v. 26. 1. 60 der Mid-Century Corp.

²⁰⁾ R. H. Allen, L. D. Yats u. D. S. Erley, J. Amer. chem. Soc. **82**, 4853 (1960).

²¹⁾ R. H. Allen, T. Alfrey u. L. D. Yats, J. Amer. chem. Soc. **81**, 42 (1959).

man erreichen, daß Methylgruppen gar nicht ausgetauscht werden; es liegt das an der extrem niedrigen Umalkylierungstendenz der Methylgruppe.

Die gemischten Umalkylierungen zwischen höheren Alkylbenzolen und Toluol sind bisher nicht systematisch untersucht worden, insbesondere liegen keine Gleichgewichtsdaten vor. Tab. 4 gibt die von uns erhaltenen Ergebnisse über die Umalkylierungen von Äthylbenzol bzw. von Cumol mit Toluol wieder. Gleichzeitig sind die von uns bestimmten Gleichgewichtskonzentrationen der Äthyltoluol- bzw. Isopropyltoluolisomeren angegeben.

Für die Umalkylierung von Äthylbenzol bzw. Cumol mit den isomeren Xylenen konnten keine Gleichgewichtsdaten bestimmt werden, weil es in diesem Fall auch zur Umalkylierung von Methylgruppen kam.

Beschreibung der Versuche

Herstellung der Kohlenwasserstoffe

Cumol und sec-Butylbenzol wurden durch Tieftemperaturalkylierung von Benzol mit Propylen bzw. Buten-(1) bei 0–10° in Gegenwart von 1% AlCl₃ gewonnen. Unter diesen Bedingungen kommt es zu keiner Seitenkettenisomerisierung.

n-Propylbenzol wurde durch Seitenkettenalkylierung von Toluol mit Äthylen in Gegenwart von Natrium und Anthracen bei 200° gewonnen²²). In einem 7 l-Schaukelautoklaven wurden 1472 g Toluol, 40 g Natrium und 40 g Anthracen gegeben. Es wurden 40 atü Äthylen aufgepreßt, dann wurde angeheizt und 4 Stunden bei 200° gehalten. Nach Abkühlen, Entspannen und Filtrieren wurde das Reaktionsgemisch destilliert.

Ausbeute 715 g n-Propylbenzol (Kp = 64–66°/30 mm)

150 g 3-Phenylpentan (Kp = 89–91°/30 mm)

n-Butylbenzol wurde durch WURTZ-FITTING-Synthese aus Brombenzol und n-Butylbromid hergestellt²³).

Isobutylbenzol wurde durch Seitenkettenalkylierung von Toluol mit Propylen in Gegenwart von Natrium und Anthracen bei 260° gewonnen²⁴). Destillation des Reaktionsproduktes ergab eine Fraktion von 95–104°/66 mm, die 96% Isobutyl- und 4% n-Butylbenzol enthielt. Feinfraktionierung lieferte reines Isobutylbenzol.

Neopentylbenzol wurde durch GRIGNARD-Synthese aus Benzylmagnesiumchlorid und tert-Butylbromid hergestellt²⁵).

Durchführung der Umalkylierungsversuche

Das in die Reaktion einzusetzende Kohlenwasserstoffgemisch wurde in einen 250 ml fassenden Dreihalskolben gegeben, der mit Rührer, Rückflußkühler und Thermometer ausgestattet war. Der Kolben befand sich in einem Ölbad, das an einem vorgeheizten Thermostaten angeschlossen wurde. Nach Einstellung der gewünschten Reaktionstemperatur im Kolben wurde der Katalysator zugegeben. Von diesem Zeitpunkt an wurden in regelmäßigen Abständen Proben von jeweils 5 ml entnommen, mit Wasser gewaschen und über Natrium-

²²) H. PINES, J. A. VESELY u. V. N. IPATIEFF, J. Amer. chem. Soc. **77**, 554 (1955).

²³) Org. Syntheses, Coll. Vol. **3**, 157.

²⁴) R. M. SCHRAMM u. G. E. LANGLOIS, J. Amer. chem. Soc. **82**, 4912 (1960).

²⁵) A. BYGDEN, Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 3479 (1912).

carbonat getrocknet. Die Proben wurden gaschromatographisch analysiert, wobei normalerweise mit einer 4 m langen Säule, die Squalen als Verteilungsflüssigkeit enthielt, gearbeitet wurde.

Die vorliegende Arbeit war nur durch die Unterstützung der Herren SCHMIDT und MÜLLER vom analytischen Laboratorium der Leuna-Werke „Walter Ulbricht“ möglich. Wir danken den genannten Herren sowie Herrn Dr. RENNHAKE, dem Leiter des analytischen Laboratoriums, auch an dieser Stelle.

Der Werkleitung der Leuna-Werke „Walter Ulbricht“ sowie insbesondere Herrn Dr. SMEYKAL, dem Leiter des Zentralen Versuchslaboratoriums, danken wir für die wohlwollende Förderung unserer Arbeit.

Leuna, Zentrales Versuchslaboratorium der Leuna-Werke „Walter Ulbricht“.

Merseburg, Institut für Chemie und Technologie der organischen Grund- und Zwischenprodukte der Technischen Hochschule für Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. September 1962.