

Über Isomerisierung und Fragmentierung von Karbeniumionen bei der schwefelsauren Alkylierung¹⁾

Von B. W. JOFFE und B. W. STOLJAROW

Inhaltsübersicht

Mit Hilfe einer speziell ausgearbeiteten Methodik der gaschromatographischen Analyse für Gemische von isomeren aromatischen Kohlenwasserstoffen wurde das Verhalten der Karbeniumionen bei der schwefelsauren Alkylierung von Benzol mit allen vierzehn Propyl-, Butyl-, Pentylalkoholen und einigen Hexylalkoholen untersucht. Unter den Bedingungen der schwefelsauren Alkylierung des Benzols (80proz. Schwefelsäure, 80 °C) werden alle primären Karbeniumionen $C_3H_7^+$ bis $C_6H_{11}^+$ praktisch vollständig isomerisiert. Die Skelettisomerisierung ist unter den Bedingungen der schwefelsauren Alkylierung sehr verbreitet und kann sowohl zu einer Verzweigung als auch zu einem Ausrichten der Kohlenstoffkette führen. Parallel mit der Isomerisierung sind alle verzweigten Karbeniumionen $C_5H_{11}^+$ – $C_6H_{13}^+$ einer bemerkenswerten Fragmentierung unterworfen.

Die gegenwärtigen Untersuchungen auf dem Gebiet der Alkylierung vom Typ der FRIEDEL-CRAFTS-GUSTAVSON-Reaktionen, durchgeführt unter Heranziehung genauerer quantitativer Bestimmungsmethoden, werden durch eine Überprüfung und Präzisierung der bisherigen Angaben charakterisiert²⁾. Die in unserem Laboratorium begonnene systematische Untersuchung³⁾ 4) der schwefelsauren Alkylierung aromatischer Kohlenwasserstoffe fortsetzend, haben wir für die Untersuchung der Umwandlungen der Karbeniumionen bei der Alkylierung von Benzol mit allen 14 Propyl-, Butyl- und Pentyl- ebenso mit Hexylalkoholen die GLC-Analyse angewendet.

Außer einigen bekannten Angaben über die Isomerisierung von primären Ionen in sekundäre bzw. tertiäre (unter den Bedingungen der schwefelsauren Alkylierung — ohne Veränderung der Skelettverzweigung^{5–7)}

1) Übersetzt von Dipl.-Chem. R. LEHMANN.

2) G. A. OLAH, Ed., FRIEDEL-CRAFTS and related reactions, Vol. 2, part 1, Interscience, 1963.

3) Б. В. Иоффе и Ян Цзань-си, Журнал общей химии **33**, 2196 (1963).

4) YANG ZAN-SHI, Acta Chimica Sinica **28**, 80 (1962).

5) M. A. VERLEY, Bull. Soc. chim. France **19**, 67 (1898).

6) H. MEYER u. K. BERNHAUER, Monatsh. **53**–**54**, 721 (1929).

7) V. N. IPATIEFF, H. PINES u. L. SCHMERLING, J. org. Chemistry **5**, 253 (1940).

wie auch über die Skelettisomerisierung bei der Alkylierung des Benzols mit Neopentyl-, n-Pentylalkohol⁷⁾⁸⁾ und einigen höheren normalen Alkoholen⁹⁾¹⁰⁾ blieb bisher die Frage des Auftretens der Skelettisomerisierung und die Möglichkeit eines Ausrichtens des Skeletts vollkommen ungeklärt.

Schwefelsäure, die, ebenso wie Aluminiumchlorid, BF₃-Verbindungen, Phosphorsäure und Aluminiumsilikate, einen der wichtigsten industriellen Katalysatoren zur Alkylierung darstellt, war für unsere Zwecke am geeignetsten, da sie keine Isomerisierung der gebildeten Alkylbenzole hervorruft. Bei der Anwendung von Schwefelsäure als Katalysator hängt die Zusammensetzung der Produkte der Alkylierung von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Alkoholen nur von den Umlagerungen und Reaktionen der intermediär entstehenden Ionen ab. Folglich kann man auf Grund der Verteilung der Alkylierungsprodukte auf den Grad und die Richtungen der Isomerisierung und Fragmentierung der aliphatischen Karbeniumionen unter den Bedingungen der Alkylierung schließen.

Diskussion der Versuchsergebnisse

Die auf Grund der chromatographischen Analysen erhaltenen Angaben über die Verteilung der Monoalkylbenzole — Produkte der schwefelsauren Alkylierung von Benzol mit Alkoholen — sind den Tab. 1—3 zu entnehmen. Man kann folgende Haupttrichtungen für die Umwandlungen der Karbeniumionen, die unter den Bedingungen der schwefelsauren Alkylierung auftreten, hervorheben.

Tabelle 1

Monoalkylbenzole — erhalten durch Alkylierung von Benzol mit Propyl- und Butylalkoholen in Anwesenheit von 80proz. H₂SO₄ bei 80°C

Alkohole	Alkylbenzole, Gew.-%					
	1-Phenylpropan	2-Phenylpropan	1-Phenylbutan	2-Phenylbutan	2-Phenyl-2-methylpropan	2-Phenyl-2-methylbutan
Propanol-(1)	0,35	99,65	—	—	—	—
Propanol-(2)	—	100	—	—	—	—
Butanol-(1)	—	—	0,25	99,75	—	—
Butanol-(2)	—	—	—	85	12	3
2-Methylpropanol-(1)	—	—	—	12	85	3
2-Methylpropanol(2)	—	—	—	—	95	5

⁸⁾ H. PINES, L. SCHMERLING u. V. N. IPATIEFF, J. Amer. chem. Soc. **62**, 2901 (1940).

⁹⁾ Г. X. ХАКИМОВ и И. П. ЦУКЕРВАНИК, Журнал общей химии **33**, 493 (1963).

¹⁰⁾ Г. X. ХАКИМОВ и И. П. ЦУКЕРВАНИК, Узбекский хим. ж. **1963**, 76.

Tabelle 2

Monoalkylbenzole — erhalten durch Alkylierung von Benzol mit Pentylalkoholen in Anwesenheit 80proz. H_2SO_4 bei $80^\circ C$

Alkohole	Alkylbenzole, Gew.-%					
	2-Phenylbutan	2-Phenyl-2-methylpropan	2-Phenylpentan	3-Phenylpentan	2-Phenyl-2-methylbutan	tert. Hexylbenzole
Pentanol-(1)	—	Spuren	61,4	28,3	9,9	0,14
Pentanol-(2)	—	1,6	62,1	32,0	3,9	0,35
Pentanol-(3)	1,1	1,1	61,9	32,0	3,5	0,4
2-Methylbutanol-(1)	Spuren	25,7	16,7	8,5	45,0	4,1
2-Methylbutanol-(4)	0,2	13,0	1,2	0,8	80,2	4,6
2-Methylbutanol-(2)	Spuren	49,7	—	—	40,1	10,2
2-Methylbutanol-(3)	Spuren	49,0	—	—	40,0	11,0
2,2-Dimethylpropanol	4,7	36,8	—	—	49,2	9,3

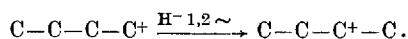
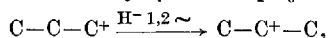
Tabelle 3

Monoalkylbenzole — erhalten durch Alkylierung von Benzol mit Hexylalkoholen in Anwesenheit 80proz. H_2SO_4 bei $80^\circ C$

Alkohole	Alkylbenzole, Gew.-%			
	2-Phenylbutan	2-Phenyl-2-methylpropan	2-Phenyl-2-methylbutan	tert. Hexylbenzol
2,2-Dimethylbutanol-(1)	14,8	17,8	18,4	49,0
2,2-Dimethylbutanol-(3)	Spuren	64,0	19,0	17,0
2,2-Dimethylbutanol-(4)	7,7	67,9	12,6	11,8
2,3-Dimethylbutanol-(2)	Spuren	65,6	15,8	18,6
2-Methylpentanol-(4)	Spuren	28,0	20,6	51,4

1. Isomerisierung durch Hydridverschiebung (ohne Veränderung der Skelettverzweigung) ist am meisten verbreitet und tritt bei der Alkylierung des Benzols mit n-Propyl-, n- und iso-Butyl- sowie mit allen Pentylalkoholen (mit Ausnahme von 2,2-Dimethylpropanol-(1), wo sie unmöglich ist) auf.

Die sehr weitgehende, jedoch nicht 100proz. Isomerisierung, hervorgerufen nur durch 1,2-Hydriumdlagerung, wurde im Fall der normalen primären Ionen $C_3H_7^+$ und $C_4H_9^+$ beobachtet:



Die Umlagerung der Struktur der Ausgangskationen erfolgt jedoch nicht ganz vollständig, wovon das Auffinden von 0,35% n-Propylbenzol bzw.

0,25% n-Butylbenzol im Alkylat zeugt. Bei Erniedrigung der Temperatur bis zur Raumtemperatur erhöht sich wahrscheinlich der Gehalt an Produkten mit nichtisomerisierter Seitenkette etwas und beträgt nach Angaben von ADAMS und HICKINBOTTOM¹¹⁾ 1–3% (für die Alkylierung von para-Xylol).

BAYLESS, FRIEDMANN und Mitarbeiter¹²⁾¹³⁾ erklären diese weitgehende Isomerisierung der primären Karbeniumionen in sekundäre unter den Bedingungen der schwefelsauren Alkylierung durch Einschließen der anfangs gebildeten Karbeniumionen in schützende Solvatationshüllen der Lösungsmittelmoleküle (Wasser). Tatsächlich treten bei der Wechselwirkung von Benzol im wasserfreien Medium mit Karbeniumionen — gebildet bei der Desaminierung der entsprechenden Amine — als Reaktionsprodukte zu 97–99% Alkylbenzole mit nichtumgruppiertes Seitenkette auf¹²⁾.

2. Skelettisomerisierung durch Methyl- oder — im allgemeinen — Alkylverschiebung. Eine derartige Isomerisierung bei der schwefelsauren Alkylierung, zuerst entdeckt von IPATIEFF und Mitarbeitern im Jahre 1940 bei Versuchen mit Neopentanol⁷⁾⁸⁾, wurde lange Zeit als einzige ungewöhnliche Erscheinung betrachtet.

Erst im Jahre 1963 entdeckten CHAKIMOW und ZUCKERWANIK mit Hilfe der IR-Spektroskopie tertiäre Alkylbenzole in den Alkylaten aus n-Pentyl- und einigen höheren normalen Alkoholen⁹⁾¹⁰⁾.

Die Resultate der vorliegenden Arbeit zeigen, daß die Skelettisomerisierung bei der schwefelsauren Alkylierung sehr verbreitet ist und schon im einfachsten Fall der Butylalkohole auftritt (Tab. 1). Interessant ist, daß hier nicht nur eine Verzweigung der Kette (Bildung bis zu 12% tertiärer Butylbenzole bei der Alkylierung mit sekundärem Butanol), sondern auch ein Ausrichten des Kohlenwasserstoffskeletts (Bildung bis zu 12% sekundärer Butylbenzole bei der Alkylierung mit Isobutanol) erfolgt, was unter den Bedingungen der schwefelsauren Alkylierung früher niemals beobachtet wurde¹⁴⁾.

¹¹⁾ P. R. ADAMS u. W. J. HICKINBOTTOM, J. chem. Soc. (London) **1965**, 4097.

¹²⁾ A. T. JUREWICZ, J. H. BAYLESS u. L. FRIEDMANN, J. Amer. chem. Soc. **87**, 5788 (1965).

¹³⁾ J. H. BAYLESS, F. D. MENDICINO u. L. FRIEDMANN, J. Amer. chem. Soc. **87**, 5790 (1965).

¹⁴⁾ In den letzten Jahren wurde ebenso die Bildung von Alkylbenzolen mit einer unverzweigten Seitenkette aus Alkylhalogeniden und Alkoholen mit einer verzweigten Struktur bei der Alkylierung in Anwesenheit von AlCl_3 und erhöhten Temperaturen nachgewiesen. In diesem Falle jedoch spielen die sekundären Umlagerungen der alkylierten Benzole die bestimmende Rolle^{15–18)}.

¹⁵⁾ R. M. ROBERTS u. D. SHIENGTONG, J. Amer. chem. Soc. **82**, 732 (1960).

¹⁶⁾ R. M. ROBERTS u. Y. W. HAN, J. Amer. chem. Soc. **85**, 1168 (1963).

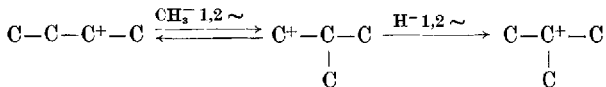
¹⁷⁾ C. D. NENITZESCU, *Experientia* **16**, 332 (1960).

¹⁸⁾ D. FARKASIU, *Rev. Roum. Chim.* **10**, 457 (1965).

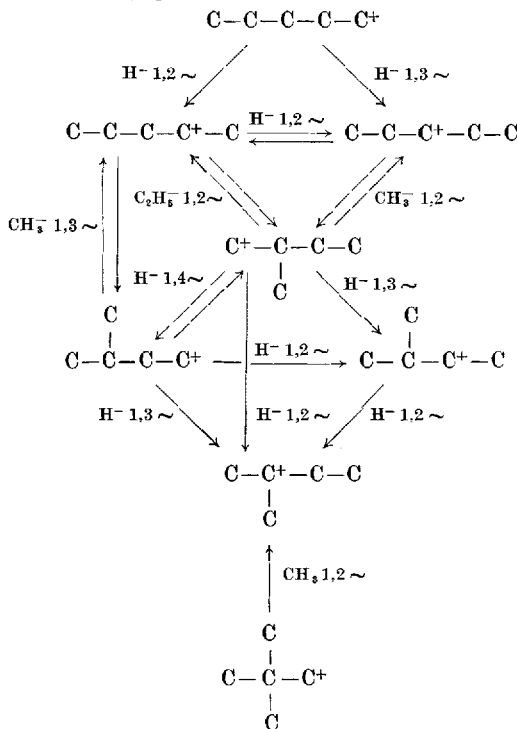
Die Verzweigung der Kette tritt auch bei der Alkylierung des Benzols mit allen 3 normalen Pentanolen auf (Bildung von 5–10% tertiärer Pentylbenzole, s. Tab. 2).

Andererseits wird auch ein Ausrichten des Kohlenstoffskeletts bei der Alkylierung mit primären Isopentanolen beobachtet. So sind im Alkylat des 2-Methylbutanols-(1) mehr als 25% der Kohlenwasserstoffe mit normaler Kohlenstoffkette (2- und 3-Phenylpentane) enthalten.

Die Verteilung der isomeren Kohlenwasserstoffe — Produkte der Alkylierung des Benzols mit Butylalkoholen — kann durch die in folgenden Schemen aufgezeigten Umwandlungen der intermediär entstehenden Karbeniumionen erklärt werden.



Ein analoges Schema für die Karbeniumionen aus Pentylalkoholen wird nachstehend gegeben:



Besondere Aufmerksamkeit ist bei den Versuchen mit 2-Methylbutanol-(4) auf die Bildung der Produkte mit einer ausgerichteten Kette (2- und 3-Phenylpentan in etwa 2%) zu richten. Eine Erklärung für diese Richtung der

Isomerisierung des Ausgangsions, Isobutylkarbinolion, kann nur durch die Annahme gegeben werden, daß die Umlagerung des Substituenten aus der vierten oder entsprechend dritten Stellung in bezug auf das die Ladung tragende Kohlenstoffatom verläuft (s. Schema 2). Diese Tatsache ist besonders interessant in Zusammenhang mit der Diskussion über die Möglichkeit einer direkten 1,3- und 1,4-Migration¹⁹⁻²¹).

3. Fragmentierung der Karbeniumionen als eine der möglichen Richtungen der Stabilisierung der Karbeniumionen wird schon bei der Alkylierung des Benzols mit sekundären, tertiären und iso-Butylalkoholen (Bildung bis zu 5% tertiärer Pentylbenzole) beobachtet. Bei der Alkylierung von Pentylalkoholen überwiegt die Menge der gebildeten Butyl- und Hexylbenzole in einigen Fällen den Anteil der Pentylbenzole im Alkylat Tab. 3, vgl. Versuche mit 2-Methylbutanol-(2), 2-Methylbutanol-(3) und 2,2-Dimethylpropanol-(1). Die Fragmentierung der Karbeniumionen spielt eine besonders wichtige Rolle bei der Alkylierung mit Hexylalkoholen (Tab. 4).

Man kann voraussetzen, daß sogar unter den verhältnismäßig milden Bedingungen der schwefelsauren Alkylierung alle verzweigten Karbeniumionen $C_5H_{11}^+$ und $C_6H_{13}^+$ der Fragmentierung unterworfen werden. Wie aus Tab. 2 ersichtlich ist, sind in den Alkylaten aus verzweigten Pentylalkoholen Hexylbenzole in wesentlich kleineren Mengen als Butylbenzole²²) enthalten. Es werden also unmittelbar die Ionen $C_5H_{11}^+$ fragmentiert und nicht nur ihre Dimeren oder Trimeren.

Somit kann der allgemein angenommene Mechanismus der Fragmentierung²³⁻²⁶) durch Polymerisation des Ausgangsions mit nachfolgender Skelettisomerisation und Destruktion des Dimeren oder Trimeren²⁷) keinesfalls als einzige Möglichkeit akzeptiert werden.

Als leicht flüchtige Produkte der Fragmentierung der Ionen $C_5H_{11}^+$ und $C_6H_{13}^+$ können Methyl- und Äthylalkohol gezählt werden, die in der bearbeiteten Schwefelsäure gefunden wurden.

¹⁹) W. H. SAUNDERS u. G. L. CARGES, J. Amer. chem. Soc. **82**, 3582 (1960).

²⁰) O. A. RETOV, Pure a. appl. Chem. **7**, 203 (1963).

²¹) C. C. LEE, J. E. KRUGER u. E. W. C. WONG, J. Amer. chem. Soc. **87**, 3985 (1965).

²²) Spezialuntersuchungen mittels GLC-Analyse im Alkylat nach C_5 - C_7 -Olefinen ergaben negative Resultate.

²³) J. E. HOFFMANN u. A. SCHREISHEIM, J. Amer. chem. Soc. **84**, 953 (1962).

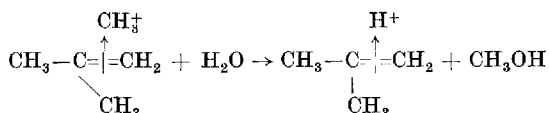
²⁴) G. J. KARABATSOS, F. M. VANE u. S. MEYERSON, J. Amer. chem. Soc. **85**, 733 (1963).

²⁵) F. C. WHITMORE, u. W. A. MOSHER, J. Amer. chem. Soc. **68**, 281 (1946).

²⁶) F. C. WHITMORE u. E. E. STAHLY, J. Amer. chem. Soc. **55**, 4153 (1933).

²⁷) Gerade auf diese Art und Weise bildet sich wahrscheinlich das tert.-Amylbenzol, das n den Alkylaten aus Butylalkoholen zu finden ist.

Ausgehend von den Vorstellungen DEWAR²⁸⁾ 29) über die Möglichkeit der Existenz eines Gleichgewichtes zwischen σ - und π -Formen der Karbeniumionen und unter Beachtung einer möglichen Wechselwirkung des entsprechenden π -Komplexes mit dem Lösungsmittel (Wasser oder Schwefelsäure), kann folgender Mechanismus für eine Fragmentierung vorgeschlagen werden, z. B.:



Eine Wechselwirkung dieser Art wurde früher nur für Protonen (im Ergebnis des Deuteriumaustausches) diskutiert. Wir halten es für möglich, diese Vorstellungen auch auf den Fall auszudehnen, in dem im π -Komplex eine Alkygruppe als Akzeptor auftritt.

Präparative Möglichkeiten der schwefelsauren Alkylierung. Die oben dargelegten Fakten müssen zweifellos bei der Einschätzung der präparativen Möglichkeiten einer schwefelsauren Alkylierung beachtet werden. Von den 14 Alkoholen gaben bei der Alkylierung nur drei, nämlich n-Propyl-, iso-Propyl- und n-Butylalkohol, Alkylbenzole, die praktisch frei von Beimischungen an Isopropylbenzolen und sekundären Butylbenzolen waren. Diese Tatsache erlaubt, die schwefelsaure Alkylierung mit diesen Alkoholen als präparative Methode zu empfehlen. Die Ausbeute der Monoalkylfraktion in den präparativen Versuchen betrug in der Regel 60–80%.

Mit den Propyl- und n-Butylalkoholen scheinen die präparativen Möglichkeiten der schwefelsauren Alkylierung zur Synthese reiner Kohlenwasserstoffe erschöpft zu sein, was jedoch nicht ausschließt, diese Reaktion zur Synthese technischer Produkte, die ein Gemisch aus Isomeren und Homologen enthalten, zu verwenden.

Beschreibung der Versuche

Die Kontrolle der Reinheit der käuflichen und synthetisierten Alkohole wurde gaschromatographisch durchgeführt.

Die Alkylierung des getrockneten und über Natrium destillierten Benzols erfolgte in zylindrischen Glasreaktoren, Fassungsvermögen 50 ml, versehen mit einem Rückflußkühler und einem hocheffektiven Schraubenrührer aus Teflon.

Der größte Teil der Versuche wurde unter Verwendung von 0,02–0,05 Mol Alkohol durchgeführt. Hierbei wurden die früher verwendeten optimalen Verhältnisse der Reagenzien³⁾ beibehalten, d. h. für primäre Alkohole auf 0,02 Mol Alkohol 0,05 Mol Benzol und 10 ml 80proz. Schwefelsäure; für sekundäre und tertiäre Alkohole wurde das Verhältnis

²⁸⁾ M. J. S. DEWAR, Bull. Soc. chim. France **1951**, 70 C.

²⁹⁾ M. J. S. DEWAR u. A. P. MARCHAND, Ann. Rev. phys. Chem. **16**, 321 (1965).

Benzol:Alkohol von 2,5:1 auf 2:1 herabgesetzt und die Menge an Schwefelsäure von 10 ml auf 6 ml.

Alkohol, Benzol und 80proz. Schwefelsäure wurden in den angegebenen Verhältnissen in den Reaktor eingegeben, der dann unter nachfolgendem Einschalten des Rührers in ein auf $80^{\circ} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ erhitztes Bad gebracht wurde.

Die Dauer der Versuche betrug in der Regel 4 Stunden. Eine Verkürzung der Versuchsdauer bis auf ein oder zwei Stunden führte zu einer Erniedrigung der Ausbeute an Monoalkylfraktionen, die Verteilung der isomeren Monoalkylbenzole bleibt jedoch unverändert. Bei Anwendung großer Mengen (0,5–1,0 Mol) von Propyl-, Butyl- und n-Pentylalkoholen betragen die Ausbeuten der Monoalkylfraktionen 60–80%. In den anderen Fällen waren die Ausbeuten der entsprechenden Monoalkylbenzole auf Grund der Fragmentierung und der Bildung von Olefinen merklich niedriger.

Chromatographische Analyse der Alkylate. Die Alkylatproben wurden ohne weitere Reinigung direkt zur gaschromatographischen Analyse eingesetzt. Bei der Ausarbeitung einer Methodik für die GLC-Analyse aller der Struktur der Seitenkette nach isomeren Monoalkylbenzole wurden Testsubstanzen benutzt, die speziell nach Verfahren, welche eine mögliche Isomerisierung der Seitenkette ausschließen³⁰⁾, synthetisiert wurden.

Die Bedingungen zur Trennung und quantitativen Analyse der isomeren Propyl- und Butylbenzole wurden bereits früher mitgeteilt³¹⁾. Die Anwendung von 7,8-Benzochinolin an Stelle von Dinonylphthalat als stationäre Phase garantiert die volle Trennung aller 6 Propyl- und Butylbenzole, einschließlich der schwer zu trennenden Iso- und sekundären Butylbenzole mit einer Säule von $4\text{ m} \times 4\text{ mm}$ bei einer Temperatur von 90°C und einer Trägergasgeschwindigkeit von 60 ml/min.

Die Analysen der Pentyl- und Hexylbenzole enthaltenden Alkylate wurden mit dem Chromatograph „Tswett-1“ unter Benutzung einer Kupferkapillarsäule $50\text{ m} \times 0,3\text{ mm}$ und Squalen als stationäre Phase (Temperatur 90°C , Helium- bzw. Stickstoffdruck am Säuleneingang 1 atm, Wasserstoff- und Luftzufuhr in den Flammenionisationsdetektor 20 bzw. 300 ml/min, Probeneingabe 0,2 l bei einer Trägergasabzweigung in die Atmosphäre von 80–100 ml/min.

Von den 8 isomeren Pentylbenzolen wurden zwei — 3-Phenylpentan und 2-Phenyl-3-methylbutan — als ein Pike eluiert. In den Alkylaten war 2-Phenyl-3-methylbutan jedoch nicht enthalten, was durch Abwesenheit der für diese Verbindung charakteristischen Banden (1264 und 969 cm^{-1}) in den IR-Spektren³²⁾ nachgewiesen wurde. Die quantitative Berechnung der Chromatogramme wurde mittels innerer Normierung der Bergflächen durchgeführt.

Der durchschnittliche relative Fehler in der Bestimmung des Gehaltes der im Gemisch in vergleichbaren Konzentrationen vorhandenen Komponenten betrug 5%.

Bei der Bestimmung kleiner Konzentrationen (0,1–1,0%) von n-Propyl- oder n-Butylbenzol betrug der absolute Fehler $\pm 0,05$ ³¹⁾.

Nachweis der mit Pentylalkohol durch Fragmentierung gebildeten leicht flüchtigen Produkte

Die abgetrennte Schwefelsäure wurde auf Eis gegossen und mit 5n Natronlauge neutralisiert. Für die volle Verseifung wurde die Lösung 2–3 Stunden mit überschüssiger Lauge (25% der früher zugegebenen Menge) gekocht, anschließend wurden die flüchtigen Produkte abdestilliert. Die chromatographische Analyse des wäßrigen Destillats mit Tri-

³⁰⁾ Б. В. Иоффе и Б. В. Столяров, Нефтехимия 4, 361 (1964).

³¹⁾ Б. В. Иоффе и Б. В. Столяров, Нефтехимия 2, 911 (1962).

³²⁾ Aufgenommen mit dem Doppelstrahlspektrometer DS-301.

äthanolamin als stationäre Phase zeigte die Anwesenheit von tertiärem Butyl-, daneben Methyl- und Äthylalkohol.

Außerdem wurden unter den für die Alkylierung angenommenen Bedingungen, im Kontakt mit Schwefelsäure, folgende Alkohole in den gleichen Verhältnissen zugegeben: Neopentyl-, Pinakolin-, tert. Pentylalkohol und tert. Pentylkarbinol.

Nach 2- bis 4stündigem Rühren bei 80 °C und analoger Aufarbeitung des Reaktionsgemisches mit Lauge zeigte die gaschromatographische Analyse des wäßrigen Destillats ebenfalls tertiären Butyl-, Methyl- bzw. Äthylalkohol.

Leningrad, Chemische Fakultät der Leningrader Staatlichen Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. September 1966.