

## Über die Zusammensetzung der durch schwefelsaure Alkylierung von Toluol erhaltenen Cymole

Von B. W. JOFFE, R. LEHMANN und B. W. STOLJAROW

Mit 1 Abbildung

### Inhaltsübersicht

Die Alkylierung von Toluol mit n-Propylalkohol in Anwesenheit von 80proz. Schwefelsäure verläuft mit einer vollen Isomerisierung des primären in das sekundäre Propylion. Unabhängig vom Alkylierungsreagenten (n-, iso-Propylalkohol oder Propylen) und von der Temperatur (im Bereich von 40–95°C) bleibt die Verteilung der erhaltenen isomeren Cymole praktisch unverändert (ortho:meta:para = 48:22:30). Die Literaturangaben über eine überwiegende Bildung von para-Cymol bei der schwefelsauren Alkylierung von Toluol mit Propylen werden einer kritischen Diskussion unterworfen.

---

Im Zusammenhang mit der Frage der industriellen Verarbeitung von Toluol zwecks Gewinnung von Cymol ist die Untersuchung des Alkylierungsprozesses von unmittelbarem Interesse<sup>1)2)</sup>. Es ist bekannt, daß sowohl isomere Cymole als auch ihre Derivate eine praktische Bedeutung haben.

Gegenwärtig besitzen Synthesen auf der Basis von ortho-Cymol die größere Bedeutung im Vergleich zu den anderen Isomeren. Dieser Umstand erklärt das erhöhte Interesse, das in den letzten Jahren den Ergebnissen über die Untersuchung der Isomerenverteilung der nach verschiedenen Methoden erhaltenen Cymole entgegengebracht wurde.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit besteht darin, den Orientierungseinfluß auf die Propylgruppe und den Grad ihrer Strukturisomerisierung bei der schwefelsauren Alkylierung von Toluol mit n- und iso-Propanol und Propylen zu untersuchen. Für die genaue quantitative Analyse der Alkylate wurde die Kapillargaschromatographie angewendet.

---

<sup>1)</sup> В. А. Сидоров, Промышленность синтетического каучука и нефтехимических процессов, информ. бюлл. 2, 38 (1965).

<sup>2)</sup> W. STRUBBEL, J. prakt. Chem. [4] 21, 184 (1963).

Die Verteilung der durch Alkylierung von Toluol mit Propylalkohol in Anwesenheit von 80proz. Schwefelsäure gebildeten isomeren Cymole ist in Tab. 1 dargestellt.

Tabelle 1  
Isomerenverteilung der Cymole bei der schwefelsauren Alkylierung von Toluol\*)

Temp. °C	Zusammensetzung der isomeren Cymole in %			Gesamt- ausbeute an Cymolen, %	Ausbeute an Butyltoluo- len in %**)
	ortho-	meta-	para-		
Alkylierung mit n-Propanol					
40	45,0	24,6	30,4	4,1	1,0
60	48,2	23,3	28,5	17,7	2,3
80	48,0	21,5	30,5	30,5	3,5
95	47,5	22,2	30,3	85,4	3,7
Alkylierung mit Isopropanol					
40	48,5	23,5	28,0	63,8	—
60	48,6	23,4	28,0	61,0	—
80	47,0	23,5	29,5	82,0	—
95	40,0	24,5	35,5	40,7	—
Alkylierung mit Propylen					
80	43,5	24,5	32,0	69,0	—

\*) Mittelwert von zwei Parallelversuchen.

\*\*\*) von der Summe der Monoalkyltoluole.

Sowohl bei der Anwendung von n- als auch von iso-Propylalkohol verändert sich im Bereich von 40—95 °C die Zusammensetzung der erhaltenen Cymole praktisch nicht. Bemerkenswert ist dabei jedoch der bedeutende Anteil an meta-Isomeren (20—25%). Interessant ist ein Vergleich der von uns erhaltenen Resultate mit den in der Literatur angeführten (Tab. 2). Daraus ist ersichtlich, daß die von uns aufgefundene Isomerenverteilung der Cymole gut mit den Angaben<sup>3)4)</sup> übereinstimmt und stark von einigen anderen abweicht<sup>5-7)</sup>. Vermutlich liegt die Ursache dieser Diskrepanz in der Ungenauigkeit der von den Autoren<sup>5-7)</sup> benutzten Analysemethoden für die Alkylate.

<sup>3)</sup> R. H. ALLEN u. L. D. YATS, J. Amer. chem. Soc. **89**, 2799 (1961).

<sup>4)</sup> Pat. USA, 2777007, РЖХим 46761 (1950).

<sup>5)</sup> Ю. М. Мамадалиев, Т. А. Зейналова, Ш. А. Мирзоева, Труды института нефти Академии Наук Азерб. ССР **5**, 26 (1958).

<sup>6)</sup> Ш. Т. Ахмедов, Д. А. Гусейнов, Б. М. Мирзоев, Ученые записки Азерб. гос. университета, серия физ.-мат. и хим. наук **3**, 105 (1960).

<sup>7)</sup> С. И. Бурмистров, В. Г. Чехута, Журнал органической химии **1**, 1832 (1965).

Tabelle 2  
Isomerenverteilung der Cymole bei der Alkylierung von Toluol unter verschiedenen Bedingungen (nach Literaturangaben)

Alkylierungs-agent	Katalysator	Temp. °C	Zusammensetzung der Cymole in %			Lit.
			ortho-	meta-	para-	
iso-PrOH	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	70	85,3			7)
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (90%)	0	43,0	19,0	38,0	3)
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5	47,5	19,8	32,7	4)
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0	11,9	6,4	81,2	5)
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	25	13,0	5,0	82,0	5)
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	50	10,9	6,7	82,4	5)
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	75	11,9	5,8	82,7	5)
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	15--20	überwiegend para-Cymol			6)
iso-PrOH	HClO <sub>4</sub>	15--20	43,0	20,0	37,0	8)
Zerlegung von Isopropyl-p-toluolsulfonat in Toluol		110	44,0	19,0	37,0	9)
Desaminierung von Isopropylamin in Toluol			41,0	25,0	34,0	10)

Die in den Arbeiten<sup>5)6)</sup> aufgetretenen Fehler in der Bestimmung der Zusammensetzung hängen wahrscheinlich mit der Methode der Oxydation zur Phthalsäure zusammen. Wie festgestellt wurde, ist die früher in der Analyse der aromatischen Kohlenwasserstoffe weit verbreitete Methode der Oxydation mit Permanganat nicht für die quantitativen Untersuchungen der Gemische sowohl von Cymolen als auch von höheren Kohlenwasserstoffen anwendbar<sup>11)</sup>. Unlängst wurden Resultate der GLC-Untersuchungen über die Zusammensetzung der Cymole veröffentlicht, die bei der Alkylierung von Toluol mit Isopropanol in Anwesenheit von Perchlorsäure<sup>8)</sup> bzw. durch thermische Zerlegung von Iso-Propyl-p-toluolsulfonat in Toluol<sup>9)</sup> sowie bei der Desaminierung von Isopropylamin in Toluol<sup>10)</sup> erhalten wurden.

Alle diese Reaktionen, die über die Bildung von freien Karbeniumionen verlaufen, liefern eine Isomerenverteilung, die der von uns ermittelten sehr nahe kommt. Höchstwahrscheinlich ist diese von den Temperaturbedingungen und der Natur der Alkyreagenten unabhängige Isomerenverteilung

<sup>8)</sup> P. COVACIC u. J. J. HILLER, J. org. Chemistry **30**, 1581 (1965).

<sup>9)</sup> K. M. DAVIES u. W. J. HICKINBOTTOM, J. chem. Soc. (London) **1965**, 2295.

<sup>10)</sup> A. T. JUREWICZ, N. H. BAYLESS u. L. FRIEDMANN, J. Amer. chem. Soc. **87**, 5788 (1965).

<sup>11)</sup> Е. М. Робинсон, Е. А. Дьячкова, Н. И. Комиссарова, Г. С. Гаревская, П. И. Санин, Нефтехимия **4**, 598 (1963).

charakteristisch für Reaktionen, die über freie Karbeniumionen verlaufen. Die von uns durchgeführte Alkylierung von Toluol mit Propylen in Anwesenheit von 80proz. Schwefelsäure bei 80 °C führte ebenfalls zu einer ähnlichen Zusammensetzung der Produkte (Tab. 1). Die beobachtete durchschnittliche Verteilung der Isomeren bei der schwefelsauren Alkylierung (ortho-meta:para = 48:22:30) unterscheidet sich von der statistischen Verteilung, die sich, ausgehend von der Zahl der freien ortho-, meta- bzw. para-Positionen, zu 40:40:20 berechnen läßt, und zwar in einer Verminderung der Bildung von meta-Isomeren bzw. einer Erhöhung des Gehaltes an ortho- und para-Isomeren. Die von uns durchgeführten Untersuchungen der Verteilung der Cymolisomere im Verlauf des Alkylierungsprozesses zeigt, daß bei der schwefelsauren Alkylierung von Toluol mit Alkohol eine gleichzeitige Bildung aller drei Isomeren erfolgt.

Die in Tab. 3 angeführten Resultate zeugen davon, daß sich schon nach 15minütigem Rühren der Reagenzien eine Verteilung der ortho-, meta- und para-Cymole einstellt, die im Verlauf von 4,5 Stunden unverändert bleibt. Die Gesamtausbeuten wachsen dabei bis zu 80—85% an.

Tabelle 3

Abhängigkeit der Isomerenverteilung und der Ausbeuten der Cymole von der Zeit bei der Alkylierung von Toluol mit n-Propanol

Zeit (min)	Zusammensetzung der Cymole in %			Ausbeute in %
	ortho-	meta-	para-	
15	44,2	22,1	33,7	5,3
30	46,7	22,7	30,6	8,8
45	46,5	23,0	30,5	19,0
60	47,0	23,0	30,0	37,2
90	47,0	23,0	30,0	44,5
120	47,0	23,0	30,0	56,0
150	46,2	23,3	30,5	60,0
180	45,8	23,5	30,7	70,0
210	46,0	23,6	30,4	77,3
240	46,0	23,6	30,4	85,0
270	46,5	23,0	30,5	83,5

Bei der Umsetzung von para-Cymol mit 80proz. Schwefelsäure bei 80 °C wurden im Verlauf von 4 Stunden keinerlei Anzeichen für die Bildung von ortho- und meta-Cymolen beobachtet.

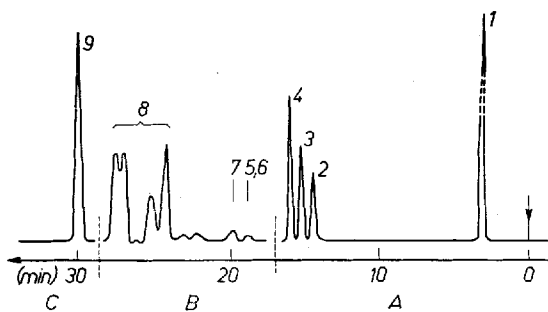
Für die Erklärung des relativ hohen Gehaltes an meta-Isomeren in den Alkylierungsprodukten wurden bisher verschiedene Vorschläge gemacht.

BROWN und OLAH mit Mitarbeiter<sup>12)13)</sup> verbinden das Verhältnis der ortho-, meta- und para-Alkyltoluole mit der relativen Beständigkeit der isomeren  $\sigma$ -Komplexe. Ähnlich ist die Erklärung von HICKINBOTTOM und Mitarbeiter<sup>14)</sup>, der den erhöhten Gehalt an meta-Produkten in den Alkylaten ebenfalls mit einer größeren Stabilität des entsprechenden Zwischenprodukts verbindet. Es existieren jedoch auch andere Vorstellungen. So schlägt z. B. SIDOROW<sup>15)</sup> ein Schema vor, das die Möglichkeit der Bildung eines Doppelkomplexes zwischen den aromatischen Kohlenwasserstoffen und dem Katalysator ( $AlCl_3$ ) voraussetzt. Dieser Komplex wirkt auf das Olefin ein, das wie ein Nucleophiles reagiert.

Besonderes Interesse ruft die Untersuchung der Isomerisierung der Seitenkette bei der Alkylierung von Toluol mit n-Propylalkohol hervor. Literaturangaben über den Grad der Isomerisierung der Seitenketten bei der schwefelsauren Alkylierung des Toluols existieren bisher nicht. In unserem Laboratorium wurde bei der Untersuchung der Alkylierung von Benzol mit Propyl-, Butyl- und Pentylalkoholen mit Hilfe der Gaschromatographie festgestellt, daß die Umlagerung der normalen primären Karbeniumionen in die beständigeren sekundären oder tertiären Strukturen fast vollständig verläuft<sup>16)</sup>. Bei der Alkylierung mit n-Propylalkohol bildet sich nur 0,35% n-Propylbenzol. Toluol wird mit einer größeren Geschwindigkeit alkyliert<sup>10)17)</sup>, und man könnte daher die Bildung großer Mengen von Produkten

Abb. 1. Chromatogramm des Alkylats aus Toluol und n-Propanol mit 80proz.  $H_2SO_4$  bei 80°C

1 = Toluol, 2 = meta-Cymol, 3 = para-Cymol, 4 = ortho-Cymol, 5 = meta-n-Propyltoluol, 6 = para-n-Propyltoluol, 7 = ortho-n-Propyltoluol, 8 = tertiäre Butyltoluole, 9 = Undekan (innere Testsubstanz). Die Empfindlichkeit des Chromatographs im Bereich C ist  $10 \times$  größer und im Bereich B  $33 \times$  größer als im Bereich A



<sup>12)</sup> H. C. BROWN, J. Amer. chem. Soc. **78**, 6255 (1956).

<sup>13)</sup> G. A. OLAH, J. Amer. chem. Soc. **86**, 1046 (1964).

<sup>14)</sup> J. BLACKWELL u. W. J. HICKINBOTTOM, J. chem. Soc. (London) **1963**, 518.

<sup>15)</sup> В. А. Сидоров, Промышленность синтетического каучука и нефтехимических процессов, информ. бюлл. **3**, 37 (1965).

<sup>16)</sup> Б. В. Иоффе, Б. В. Столяров, Журнал общей химии **32**, 3432 (1962); Доклады Академии Наук СССР **161**, 1339 (1965); J. prakt. Chem. **36**, 92 (1967).

<sup>17)</sup> G. A. OLAH u. N. A. OVERSCHUK, J. Amer. chem. Soc. **87**, 5786 (1956).

mit nichtisomerisierter Seitenkette erwarten. In unseren Versuchen hat sich jedoch so wenig n-Propyltoluol gebildet (weniger als 0,2%), daß wir nur einen qualitativen Nachweis geben konnten. Es ist augenscheinlich, daß die Geschwindigkeit der Isomerisierung des primären Ions  $C_3H_7^+$  in das sekundäre um vieles die Geschwindigkeit der Alkylierung übertrifft. Es scheint notwendig darauf hinzuweisen, daß gleichzeitig mit der Isomerisierung des n-Propylkations unter den Bedingungen der schwefelsauren Alkylierung noch andere komplizierte Umwandlungen beobachtet wurden. So wurde auf dem Chromatogramm der Alkylate aus Toluol und n-Propylalkohol (Abb. 1) eine Gruppe schwacher Piks als ein Gemisch von isomeren Butyltoluolen identifiziert. Die Menge der gebildeten Butyltoluole im untersuchten Temperaturintervall verändert sich wenig und liegt zwischen 1,0 und 3,7% des Cymolgehaltes. Bei der Alkylierung mit Isopropanol fehlt die Bildung von Butyltoluolen. Diese interessante Tatsache hat bisher noch keine Erklärung gefunden und wird weiterhin untersucht.

### Beschreibung der Versuche

Die chemisch reinen n- und iso-Propylalkohole, die zusätzlich rektifiziert und anschließend gaschromatographisch untersucht wurden, zeigten keine Beimischungen von Isomeren und Homologen. Die Alkylierung von Toluol wurde mit der unter<sup>16)</sup> ausgeführten Apparatur durchgeführt. Das Verhältnis der Reagenzien Alkohol:Toluol:Schwefelsäure betrug bei n-Propanol 0,03 Mol:0,075 Mol:15 ml 80proz. Schwefelsäure und 0,03 Mol:0,06 Mol:10 ml 80proz. Schwefelsäure bei Isopropanol. Die Versuche wurden jeweils bei Badtemperaturen von 40, 60, 80 und 95 °C ( $\pm 0,5$  °C) durchgeführt. Nach Beendigung der Versuche wurde das Alkylat ohne weitere Reinigung gaschromatographisch analysiert. (Chromatograph „Tswett-1“, Kupferkapillarsäule 50 m · 0,3 mm, Squalan als stationäre Phase, Säulentemperatur = 90 °C, Trägergasdruck am Säuleneingang = 1,2 atm, Wasserstoff- und Luftzufuhr in den Flammenionisationsdetektor = 20 bzw. 300 ml/min, Probeneingabe = 0,15 l, Trägergasabzweigung in die Atmosphäre = 60–80 ml/min).

Unter diesen Bedingungen wurde eine vollständige Trennung der isomeren Cymole und eine Trennung der n-Propyltoluole in ortho- und meta/para-Isomere (letztere ergaben einen gemeinsamen Pike) beobachtet. Ein typisches Chromatogramm des Alkylats ist in Abb. 1 gegeben. Die quantitative Analyse wurde durch Normierung der Berghöhen bzw. -flächen durchgeführt.

Da die Trennung der isomeren Butyltoluole nicht vollständig war, wurde die Berechnung ihres Gehaltes im Alkylat im Verhältnis zu den entstandenen Cymolen mittels Wägen der entsprechenden Flächen und anschließender Normierung durchgeführt. Bei der Bestimmung des Isomerenverhältnisses der Cymole betrug die Genauigkeit 5% (nach den Analyseergebnissen für die Kohlenwasserstoffgemische, die aus speziell synthetisierten Testkohlenwasserstoffen zusammengestellt wurden).

Die Identifizierung der Gruppe aus vier nicht vollständig getrennten Piks (vermutlich Butyltoluole) wurde durch Zugabe eines durch Kondensation von Toluol mit Isobutyl-

alkohol erhaltenen Alkylats erreicht. Das durch Zugabe dieser Testsubstanz erhaltene Diagramm zeigt eine volle Übereinstimmung aller Piks.

Wir danken Herrn Dr. HILGETAG für die Durchsicht des deutschen Textes.

Leningrad, Chemische Fakultät der Leningrader Staatlichen Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. September 1966.