

Reaktionen mit aktiviertem Aluminium.

Von

V. Prey, B. Metzner und H. Berbalk.

Aus dem Institut für organische Chemie und dem Institut für chemische Technologie organischer Stoffe der Technischen Hochschule Wien.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 3. Febr. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 9. Febr. 1950.)

Die Entdeckung *Friedels* und *Crafts*¹, in aromatische KW Alkyl- oder Acylreste mit Hilfe von AlCl_3 einzuführen, hat eine große Anzahl von Untersuchungen nach sich gezogen, die sich damit beschäftigten, die Reaktion auf eine breitere Anwendungsbasis zu stellen, sowohl was die Auswahl der Reaktionspartner als auch der Kondensationsmittel betrifft.

Die alkylierten aromatischen KW und ihre Derivate haben in der neueren Zeit große technische und wirtschaftliche Bedeutung erlangt. Es sei hier auf die Anwendung von alkylierten Benzolen als hochklopf-feste Flugkraftstoffe verwiesen, oder auf die Verwendung alkylierter Benzole, Naphthaline oder Homologe als Ausgangsmaterial für hochaktive Waschmittel; auch als Paraflovs zur Verbesserung der Stockpunkte von Schmierölen haben die erwähnten Verbindungen größte Bedeutung.

Es ist daher nicht verwunderlich, daß von Seiten der großen Chemiekonzerne alle Anstrengungen gemacht wurden, die *Friedel* und *Crafts*sche Methode so auszubauen, daß bei einem Maximum der Ausbeute an den erwünschten KW mit möglichst leicht zugänglichen und wohlfeilen Rohstoffen gearbeitet werden kann. Dies hat dazu geführt, daß außer den Halogeniden der aliphatischen, araliphatischen und alicyclischen KW auch Olefine, Alkohole, Äther, Ester und in neuester Zeit Merkaptane zur Einführung von KW-Resten in den aromatischen Kern verwendet werden.

¹ C. R. Acad. Sci. Paris **84**, 1392, 1450 (1877).

Auch die Auswahl an Kondensationsmitteln ist heute eine recht große. Außer AlCl_3 werden noch die Halogenide anderer Metalle, anorganische Säuren, aromatische Sulfosäuren, Metalloxyde und Salze, Mischkatalysatoren und schließlich auch Aluminium verwendet². Schon *C. Radziewanowsky*³ verwendete Al zur Alkylierung und Benzylierung von Benzol und ging dabei nach zwei verschiedenen Verfahren vor. Er verwendete einerseits Al, ein Alkyl- oder Aralkylhalogenid und Benzol, welches mit HCl-Gas gesättigt war, andererseits Al und einen großen Überschuß an Sublimat (auf 2 g Al 90 g Sublimat). Die Ausbeuten von 50 bis 75% an Kondensat sind als gut zu bezeichnen, die Reaktionszeiten von 24 Stdn. bis 1 bis 2 Tage sind recht lange. Nach *L. Divuguid*⁴ kann amalgamiertes Aluminium zur Alkylierung von Benzol verwendet werden. Er stellte z. B. aus Äthylchlorid und Benzol Äthylbenzol (Ausbeute 76%), aus n-Propylchlorid und Benzol n-Propylbenzol (Ausbeute 15,0%) und i-Propylbenzol (Ausbeute 52,0%), aus i-Propylchlorid und Benzol i-Propylbenzol (Ausbeute 83,3%), aus n-Butylchlorid und Benzol sec. Butylbenzol (Ausbeute 36%) neben etwas n-Butylbenzol her. Die Herstellung des amalgam. Aluminiums ist ziemlich umständlich, die Reaktionszeiten sind ebenfalls lang.

Auch *A. Ray* und *S. Dutt*⁵ arbeiten mit Aluminium und aktivieren dieses durch Glühen im Wasserstoffstrom bei 500° C. Die von ihnen angegebenen Ausbeuten, z. B. 38% Diphenylmethan aus Benzylchlorid und Benzol sind als schlecht zu bezeichnen.

*W. D. Asatjan*⁶ verwendet ebenfalls metall. Aluminium für die *Friedel- und Craftsschen* Kondensationen und beschreibt, daß es wesentlich ist, frisch geschnittene Aluminiumspäne zu verwenden, da sonst keine Reaktion eintritt. Es muß ziemlich lange erwärmt werden, bis die Reaktion in Gang kommt.

Die Problemstellung für unsere eigenen Versuche war, die Aktivierung des Aluminiums in einfacher Weise durchzuführen, die Reaktionszeit abzukürzen und die Reaktionsprodukte so rasch als möglich aus dem Reaktionsraum zu entfernen, um Nebenreaktionen möglichst auszuschalten.

Es wurde gefunden⁷, daß Aluminium am besten mit Halogen, vorzugsweise mit Brom oder Jod aktiviert werden kann ähnlich dem Mg bei *Grignard-Reaktionen*.

² *G. Kränzlein*, Aluminiumchlorid in der organischen Chemie. — *R. Adams*, Organic Reactions, Bd. III.

³ Ber. dtsh. chem. Ges. **28**, 1137, 1139 (1895).

⁴ J. Amer. chem. Soc. **63**, 3527 (1941).

⁵ J. Indian chem. Soc. **5**, 103 (1928).

⁶ Chem. Zbl. **1948 II**, 1057.

⁷ *V. Prey* und *B. Metzner*, Öst. Patentanmeldung v. 14. 1. 1946, 5 A. 116-46/4.

Der Einfluß der Reaktionstemperatur (Tabelle 1), der Katalysator-
menge (Tabelle 2) und der Verdünnung des Reaktionsgemisches durch
Anwendung eines Überschusses an aromatischen Kohlenwasserstoffen
(Tabelle 3) wurde studiert.

Zusammenfassend konnte festgestellt werden, daß eine Reaktions-
temperatur zwischen 40 bis 80° keinen wesentlichen Einfluß auf die
Bildung von hochsiedenden Nebenprodukten ausübt. Die Katalysator-
menge beeinflusst den Verlauf der Reaktion nur dahingehend, daß bei
zu geringer Katalysatormenge die Reaktionszeit sehr lange ist.

Zunehmende Verdünnung bewirkt eine starke Verminderung der
hochsiedenden Anteile (Di- und Polysubstitutionsprodukte). Die Ausbeute
an Monoalkylbenzol erreicht bei einem Komponentenverhältnis 10 Aro-
maten : 1 Alkylchlorid ein Maximum und fällt dann wieder ab.

Als günstigste Versuchsbedingungen wurden eine Reaktionstemperatur
von zirka 70° C und ein Molverhältnis der Komponenten Benzol : Alkyl-
chlorid 5 bis 10 : 1 ermittelt.

Als Ausführungsbeispiel sei folgendes angeführt: In einem 500-cm-
Rundkolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Thermometer werden
5 g Al-Späne mit einigen Kubikzentimetern eines Gemisches aus $\frac{1}{2}$ Mol
n-Butylchlorid und $2\frac{1}{2}$ Mole Benzol gerade bedeckt und 2 bis 3 Tropfen
Brom zugegeben. Es wird etwas erwärmt, bis die ersten Gasbläschen sichtbar
werden und dann das restliche Gemisch so zugetropft, daß die Reaktion
im flotten Tempo verläuft; die Temperatur stellt sich dabei auf 60 bis 70° C
ein. Nach Beendigung der Reaktion, das ist nach etwa 2 Stdn., wird das
Reaktionsgemisch in üblicher Weise aufgearbeitet, die Al-Späne können
weiter verwendet werden, wobei neuerdings aktiviert werden muß.

Die Untersuchung des auf diese Weise erhaltenen Gemisches der isomeren
Butylbenzole ergab (Tabelle 4) das Vorhandensein von nur 11,5% zweier
ziemlich weitgeschnittener Fraktionen, in denen n-Butylbenzol vorhanden war.

Der größte Teil des Reaktionsgemisches konnte, als Fraktion zwischen
170 und 173° C siedend, einwandfrei als sec. Butylbenzol identifiziert werden.

Isobutyl- und Tertiärbutylbenzol konnten nicht nachgewiesen werden,
wenn auch ihr Vorhandensein in der Fraktion (168 bis 170° C Siedegrenzen)
möglich wäre.

Es tritt also auch bei Verwendung von aktiviertem Al weitgehende
Isomerisierung ein; siehe auch *L. Duiguid*⁴. Im Rückstand konnte
nach entsprechender Oxydation der Seitenketten ein Gemisch der drei
isomeren Phthalsäuren nachgewiesen werden, wobei die Hauptmenge
iso-Phthalsäure (m) sein dürfte, was mit anderen Angaben im Einklang
steht⁸.

Es wurden in weiterer Folge auch Äthylchlorid, n-Propylchlorid,
Isoamylchlorid, n-Octylchlorid, n-Dodecylchlorid, Cyclohexylchlorid und

⁸ *C. K. Ingold, A. Lapworth, E. Rothstein und D. Ward, J. chem. Soc. London 1931, 1959. — M. L. Bird und C. K. Ingold, J. chem. Soc. London 1938, 918. — A. V. Grosse und N. S. Ipatieff, J. org. Chemistry 2, 447 (1937).*

Benzylchlorid mit Benzol kondensiert (Tabelle 5). Auch Naphthalin konnte in guter Ausbeute benzyliert werden, wobei indifferente Lösungsmittel verwendet wurden.

Um die Reaktionsprodukte so rasch als möglich aus dem Reaktionsraum zu entfernen und dadurch eventuell Nebenreaktionen, z. B. Isomerisierung, Di- und Polysubstitution, Verharzungen usw., zu verhindern, wurde die Methode auch zur kontinuierlichen Durchführung von Kondensationsreaktionen ausgestaltet.

Dabei wird das Gemisch der Reaktionskomponenten unter den oben ermittelten günstigsten Bedingungen kontinuierlich über aktiviertes Aluminium laufen gelassen und sofort nachher in kaltem Wasser aufgefangen.

Im Laboratorium hat sich z. B. ein 100-cem-*Erlenmeyer*-Kölbchen laut Skizze mit zwei angesetzten Hälsen für Tropftrichter und Thermometer sowie mit einem Ablaufrohr gut bewährt.

In dieser verhältnismäßig kleinen und sehr einfachen Apparatur kann stündlich $\frac{1}{2}$ Mol Alkylbenzol hergestellt werden.

Der Vorgang ist ähnlich wie bei dem diskontinuierlichen Verfahren. Man beschickt das Kölbchen mit zirka 3 bis 5 g Aluminium, bedeckt bei geschlossenem Ablaufrohr mit einigen Kubikzentimetern des Gemisches der Reaktionskomponenten, gibt zirka 3 Tropfen Brom zu und erwärmt kurz mit einem kleinen Flämmchen oder bestrahlt mit einer Ultrarotlampe, bis die ersten Gasbläschen den Beginn der Reaktion anzeigen. Jetzt öffnet man das Abflußrohr und tropft das Reaktionsgemisch so zu, daß die Reaktion in flottem Tempo verläuft. Die Temperatur stellt sich nach dem Tempo der Reaktion zwischen 50 bis 70° C ein. Unter 45° C verläuft die Reaktion nur mehr schleppend und der Umsatz ist ein sehr geringer. Es ist zu bedenken, daß bei zu raschem Durchfluß viel Wärme abgeführt wird. Man muß daher in solchen Fällen Wärme zuführen, entweder mit einer kleinen Flamme, einem kleinen Elektroheizkörper oder mit einer Ultrarotlampe.

Aus den durchgeführten Versuchen geht hervor (Tabelle 6), daß auch beim kontinuierlichen Verfahren eine Isomerisierung nicht vermieden werden kann. Die einzelnen Fraktionen unterscheiden sich weder qualitativ noch quantitativ wesentlich von denen des diskontinuierlichen Verfahrens (Tabelle 4). Auch bei der Kondensation von Isoamyl-, Octyl- und Dodecylbenzol wurden ähnliche Ergebnisse erhalten wie bei den diskontinuierlich durchgeführten Versuchen (Tabellen 5 und 7).

Zusammenfassend kann man sagen, daß die Methode einige Vorteile bietet, so die einfache Aktivierung des Aluminiums, die kurze Reaktions-

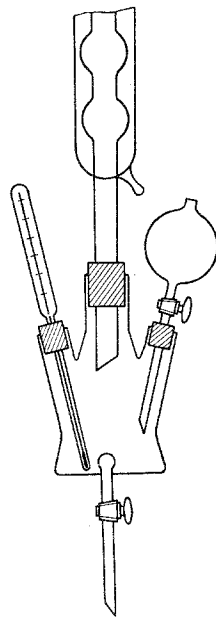


Abb. 1.

zeit und beim kontinuierlichen Verfahren die Möglichkeit, mit einer kleinen Apparatur größere Mengen Alkylbenzol in bequemer Weise darzustellen.

Die neben der Kondensation auftretende Isomerisierung setzt den Wert der Methode für das Laboratorium stark herab, wenn auch die Ausbeute an einheitlichen isomeren Alkylbenzolen z. B. im Falle des Butylbenzols das sec. Butylbenzol (zirka 60% Ausbeute) weitaus größer sind wie bei anderen *Friedel-Crafts*-Reaktionen. Auch der Anfall an Polykondensaten und Verharzungen ist klein, besonders wenn man die verhältnismäßig hohe Reaktionstemperatur von 50 bis 75° C und damit die kurze Reaktionsdauer in Betracht zieht.

Man kann ohne weiteres annehmen, daß bei einer Verbesserung der Apparatur und Arbeitsweise (Einbau einer Kühl- und Heizvorrichtung), wodurch eine völlige Steuerbarkeit der Reaktion (Temperatur und Durchsatzgeschwindigkeit) ermöglicht wird, mit noch wesentlich günstigeren Ergebnissen wie die schon angeführten gerechnet werden kann.

Experimenteller Teil.

Einfluß der Temperatur auf Ausbeute und Nebenprodukte.

In einem 500-ccm-Rundkolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Thermometer (bis an den Boden des Kolbens reichend) wurden 1 g Aluminiumspäne mit einigen Kubikzentimetern des Reaktionsgemisches ($2\frac{1}{2}$ Mole = 195 g Benzol und $\frac{1}{2}$ Mol = 46 g n-Butylchlorid) gerade bedeckt, 2 bis 3 Tropfen Brom zugefügt und kurze Zeit zum Sieden erhitzt, bis die Reaktion unter Entwicklung von HCl einsetzte. Die Temp. wurde während des weiteren Versuches auf 40 bis 45° gehalten und das Reaktionsgemisch innerhalb $2\frac{1}{4}$ Stdn. zutropfen gelassen. Das Reaktionsprodukt wurde in kaltes Wasser gegossen und nachher die abgetrennten KW nacheinander mit HCl, Wasser, Sodälösung und wieder Wasser säurefrei gewaschen, getrocknet und fraktioniert destilliert.

Nach einer Rektifikation wurden die zwischen 168 und 184° siedenden Anteile als Summe der isomeren Butylbenzole, die Anteile über 184° als Summe der Di- und Polysubstitutionsprodukte und Verharzungen bei der Auswertung der Versuche berücksichtigt.

In ähnlicher Weise wurden auch Versuche bei 72 und 85° durchgeführt.

Tabelle 1.

Temp. in ° C	Isom. Butylbenzol in %	Polykondensate in %
40—45	54,9	20,1
72	65,4	13,7
85	61,0	17,0

Zur Ermittlung des Einflusses der Katalysatormenge wurden Versuche bei zirka 70 bis 75° und einem Komponentenverhältnis Benzol zu Butyl-

chlorid wie $1\frac{1}{2} : 1$ Mole und wechselnden Mengen an aktiviertem Aluminium durchgeführt. Alle anderen Anordnungen waren wie oben.

Tabelle 2.

Al-Menge in %	Isom. Butylbenzol in %	Polykondensate in %
15,0	36,1	35,5
6,5	34,0	35,3
4,3	31,2	35,5
2,18	39,2	35,5
1,0	28,4	30,0
0,2	28,8	39,0

In der schon beschriebenen Apparatur wurde bei 70 bis 75° mit einer Menge von 2,2% Al gearbeitet und das Molverhältnis der Komponenten variiert.

Tabelle 3. Einfluß des Molverhältnisses aromat. KW zu Alkylchlorid.

Molverhältnis $C_6H_6 : n-C_4H_9Cl$	Isom. Butylbenzol in %	Polykondensate in %
1 : 1	28,3	40,7
1,5 : 1	39,3	35,5
3 : 1	61,6	17,0
5 : 1	65,2	13,7
10 : 1	77,6	13,9
20 : 1	74,2	14,2

Versuch zur Identifizierung des Reaktionsgemisches.

$\frac{1}{2}$ Mol (46 g) n-Butylchlorid und $2\frac{1}{2}$ Mole (195 g) Benzol wurden, wie vorstehend beschrieben, bei 70 bis 75° in Gegenwart von 5 g aktivierten Al-Spänen kondensiert.

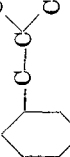
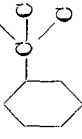
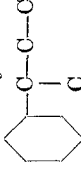
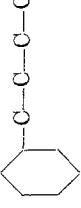

Vom entstandenen Reaktionsgemisch wurde nach Waschen und Trocknen mit einer *Raschig*-Kolonnen das unverbrauchte Benzol und Butylchlorid abdestilliert. Der Rückstand wurde über eine Feinfraktionierkolonne mit totalem Rücklauf, Rücklaufverhältnis 1 : 20, destilliert. (Tabelle 4.)

Die Fraktion 3 konnte über das Acetaminoderivat als sec. Butylbenzol identifiziert werden⁹. Es wurden zirka 1 ccm der Fraktion 3 mit 5 ccm Nitriersäure nitriert, das Nitroprodukt isoliert, mit Sn und HCl in alkohol. Lösung reduziert, über das ätherlösliche Zinndoppelsalz isoliert, das freigemachte Amin mit Essigsäureanhydrid acetyliert, und das erhaltene Acetaminoderivat aus verd. Alkohol umkristallisiert. Schmp. 125,5° (Lit. 126,0°).

Von der Fraktion 4 + 5 wurde ein Diacetaminobutylbenzol⁹ hergestellt, Schmp. 215° (Lit. 214°). In den beiden Fraktionen ist daher n-Butylbenzol enthalten.

1,7 g des Rückstandes (6) wurden mit 7 ccm Salpetersäure ($D = 1,35$) und 3 ccm H_2O im Bombenrohr 2 Stdn. auf 200 bis 220° erhitzt. Die braune Reaktionsmasse wurde in Sodälösung gelöst, mit HCl gefällt, der Niederschlag abfiltriert und diese Operation wiederholt. Die so erhaltene Substanz war gelb und enthielt kein Halogen.

Tabelle 4.

Fraktion N ^o	Siedegrenzen °C	Ansheite in g (%)	d ₄ ²⁰ , n _D ²⁰	Vermutete Verbindung	Literaturangaben			Derivate
					Siedegrenzen	d ₄ ^t	n _D ^t	
1	81—168	1,74 (2,6)	0,8690 1,49178	—	—	—	—	—
2	168—170	3,88 (5,8)	0,8627 1,48987	Isobutylbenzol  tert. Butylbenzol 	169—169,5	d ₄ ²⁰ = 0,8672	n _D ^{14,5} = 1,4957	—
3	170—173	33,5 (50,0)	0,8620 1,48996	sec. Butylbenzol 	169,3	d ₄ ²⁰ = 0,8671	n _D ¹⁸ = 1,4972	—
4	173—186	3,44 (5,1)	0,8591 1,48987	norm. Butylbenzol 	172—172,5	d ₄ ¹⁸ = 0,8612	n _D ¹⁶ = 1,4914	Monoacetami- nobylybenzol ⁹
5	186—195	4,3 (6,4)	0,8604 1,49006	—	183,1	d ₄ ²⁰ = 0,8612	n _D ²⁰ = 1,4936	Diacetamino- butylbenzol ⁹
6	Rückstand	10,0 (14,6)	0,8688 1,49247	 Di- und Poly- Alkylbenzol	—	d ₄ ²⁰ = 0,8613	n _D ²⁰ = 1,4899	10

⁹ V. N. Ipatieff und L. Scherzberg, J. Amer. chem. Soc. 59, 1056 (1937); 60, 1476 (1938).¹⁰ A. W. Schmidt, G. Hopp und V. Schöller, Ber. dtsh. chem. Ges. 72, 1893 (1939).¹¹ L. Rosenthaler, Nachweis organischer Verbindungen, S. 332/33. 1914.

Bei der Titration mit $n/10$ NaOH verbrauchen 0,0513 g Sbst. 6,14 ccm $n/10$ NaOH (0,0513 g Phthalsäure verbrauchen 6,18 ccm $n/10$ NaOH).

Mit Resorcin-Schwefelsäure schwache Fluoreszenz, daher wenig *o*-Phthalsäure. Mit einer Lösung von Thallonitrat gibt das Na-Salz der Säuren keine Kristallfällung¹¹. Die Hauptmenge dürfte daher *m*-Phthalsäure sein.

An monoalkylierten Produkten wurden 67,3%, an Di- und Polykondensaten 14,6%, das sind insgesamt 81,9%, erhalten, was mit dem in Tabelle 3 angeführten Versuch (4) gut übereinstimmt.

Ein unter denselben Bedingungen durchgeführter Versuch mit $1/2$ Mol (53 g) Isoamylchlorid zeigte nach Aufarbeitung und Fraktionierung folgendes Ergebnis:

Fraktion Nr.	Siedegrenzen in °C	d_4^{20} , n_D^{20}	% der isomeren Amylbenzole in g (%)	Polykondensate höher sied. Anteile
1	183—188	0,8630	} 30,4 (40,5)	—
		1,49025		
2	188—192	0,8667		
		1,49169		
3	192—210	0,8684		
		1,49397	} 10,0 (14,0)	
4	210—230	0,8813		
		1,50013		
5	Rückstand	—	—	

Eine nähere Identifizierung wurde nicht versucht, sondern die Fraktionen, die durch die ermittelten Siedegrenzen, Dichte und Brechungsexponenten als Amylbenzole laut Literaturangaben⁹ gelten können, als Summe der isomeren Amylbenzole für die Ausbeuteberechnung verwendet.

Tabelle 5. Zusammenstellung der Ausbeuten von nach dem diskontinuierlichen Verfahren gewonnenen substituierten Benzole.

Bezeichnung	Durchsatz in g Molen	Reaktionsdauer in Stunden (Reaktionstemp. in °C)	Molverhältnis $C_6H_5:RCl$	Isomer. subst. Benzol in %
Propylbenzol	$1/2$	$1 1/2$ (70—75)	2 : 1	25,1
Butylbenzol	$1/2$	2 (70—75)	10 : 1	77,6
Butylbenzol	$1/2$	2 (70—75)	5 : 1	67,3
Isoamylbenzol	$1/2$	2 (70—75)	5 : 1	40,5
Octylbenzol	$1/4$	2 (70—75)	10 : 1	52,2
Octylbenzol	2	14 (25)		
		14 (40)		
		1 (84)	5 : 1	87,0
Dodecylbenzol	$1/4$	3 (70—75)	10 : 1	24,0
Dodecylbenzol	$1/3$	2 (75—80)	5 : 1	55,6
Cyclohexylbenzol	$1/5$	2 (50)	3 : 1	75,5
Benzylbenzol	$1/2$	2 (70—75)	5 : 1	53,0

Auch n-Octylchlorid und n-Dodecylchlorid wurden in ähnlicher Weise mit Benzol kondensiert, aufgearbeitet und die Ausbeuten berechnet.

Zur kontinuierlichen Herstellung von Butylbenzol wurden in der schon beschriebenen Apparatur zirka 5 g Späne mit 5 ccm eines Gemisches von $2\frac{1}{2}$ Molen Benzol und $\frac{1}{2}$ Mol n-Butylchlorid bedeckt und 2 bis 3 Tropfen Brom zugegeben. Nach kurzem Erwärmen springt die Reaktion unter Entwicklung von HCl an. Man öffnet den Ablaufhahn und regelt die Zufuhr des Reaktionsgemisches so, daß die Temp., in der Reaktionsflüssigkeit gemessen, zirka 50 bis 60° beträgt. Das abfließende Reaktionsprodukt fängt man in kaltem H₂O auf. Nach zirka 2 Stdn. ist die Reaktion beendet, man wäscht mit zirka 20 bis 30 ccm Benzol nach und trennt das Reaktionsprodukt vom H₂O. Man wäscht bis zur Entfernung der HCl, trocknet und destilliert unverbrauchtes Butylchlorid und Benzol über eine gut wirkende *Raschig*-Kolonne ab. Der Rückstand wird mit einem Rücklaufverhältnis 1 : 20 feinfractioniert. (Tabelle 6, S. 770.)

Die Fraktion (4), Siedegrenzen 172 bis 174°, wurde über das Monoacetaminobutylbenzol, Schmp. 125,5° (Lit. 126,0°)⁹, als sec. Butylbenzol identifiziert.

Von der Fraktion (6), Siedegrenzen 180 bis 195°, wurde nach V. N. *Ipatieff*⁹ ein Diacetaminobutylbenzol hergestellt, das einen Schmp. von 214° zeigte (Lit. 214°), daher liegt hier ein n-Butylbenzol vor.

Aus den zwei letzten Fraktionen und dem Rückstand konnte nach Oxydation mit verd. Salpetersäure (D = 1,35) wieder ein Gemisch der isomeren Phthalsäuren erhalten werden. Titration mit n/10 NaOH.

Ausbeute an monoalkyliertem Benzol 74,3%, an Di- und Polykondensat 11,9%.

Unter denselben Bedingungen wurden $\frac{3}{4}$ Mole (90 g) Isoamylchlorid mit Benzol kondensiert. Die Aufarbeitung nach demselben Schema ergab:

Fraktion Nr.	Siedegrenzen in °C	d_4^{20} , n_D^{20}	ϵ der isomeren Amylbenzole in g (%)	Polykondensate höhersied. Anteile
1	90—177	0,8741	—	—
		1,46613	—	—
2	177—184	0,8687	—	—
		1,48746	—	—
3	184—188	0,8663	} 36,6 (36,2)	—
		1,49103		—
4	188—192	0,8676		—
		1,49236		—
5	192—210	0,8741		—
		1,49521		—
6	210—230	0,8832	—	} 11,5 (11,3)
		1,50004	—	
7	Rückstand	—	—	

Eine nähere Identifizierung wurde nicht versucht. Die den isomeren Amylbenzolen laut Literatur⁹ entsprechenden Fraktionen wurden zusammengezogen und zur Ausbeuteberechnung verwendet.

$\frac{2}{3}$ Mole (120 g) n-Octylchlorid und $\frac{10}{3}$ Mole (260 g) Benzol wurden im kontinuierlichen Verfahren kondensiert und das Reaktionsprodukt in üblicher Weise aufgearbeitet.

Die Fraktionen (5), (6) und (7) können als isomere Octylbenzole angesehen werden.

Die Fraktion (8) besteht im wesentlichen aus n-Octylbenzol.

Fraktion Nr.	Siedegrenzen in °C	Ausbeute in g (%)	d_4^{20} , n_D^{20}	Kennzeichnung
1	81—182	4,5 (3,5)	—	—
2	182—204	10,7 (8,5)	—	—
3	204—230	2,6 (2,0)	1,46484	—
4	230—241	19,5 (15,4)	0,8563 1,48117	M = 182
5	241—243	14,0 (11,1)	0,8555 1,48283	M = 186
6	243—250	8,0 (6,3)	0,8566 1,48457	M = 186
7	250—257	12,3 (9,7)	1,48476	—
8	257—264	1,8 (1,4)	0,8595 1,48553	M = 188
9	264—270	1,8 (1,4)	—	—
10	Rückstand	12,3 (9,7)	—	—

n-Octylbenzol Kp_{12} 131—134°, d_4^{20} 0,8582, n_D^{20} 1,4851¹⁰,

Kp_{760} 257—265°, d_4^{20} 0,8583¹².

M = 190.

$\frac{1}{3}$ Mol (66 g) n-Dodecylchlorid und $\frac{5}{3}$ Mole (130 g) Benzol wurden im kontinuierlichen Verfahren kondensiert und das Reaktionsprodukt nach Waschen und Trocknen im Vak. von 10 mm destilliert.

Fraktion Nr.	Siedegrenzen in °C	Ausbeute in g (%)	n_D^{20}	Kennzeichnung
1	bis 122	6,1 (7,4)	1,43762	—
2	122—159	12,0 (14,6)	1,47235	—
3	159—162	30,0 (36,5)	1,48117	$d_4^{20} = 0,8546$, M = 246 C = 88,0%, H = 12,0%
4	163—182	23,9 (28,0)	1,4826	$d_4^{20} = 0,8568$

n-Dodecylbenzol Kp_{12} = 183—185° C, n_D^{20} = 1,4822, d_4^{20} = 0,8564¹⁰.

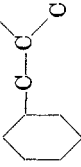
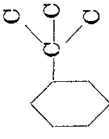
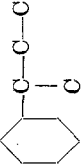
M = 246, C = 87,8%, H = 12,2%.

Die Fraktion (3) kann als ein Gemisch von isomeren Dodecylbenzolen angesprochen werden.

Die Fraktion (4) enthält wesentliche Mengen n-Dodecylbenzol.

¹² R. G. Paquette, E. C. Lingafelter und H. V. Tartar, Chem. Zbl. 1945 I, 878.

Tabelle 6.

Fraktion Nr.	Siedegrenzen °C	Ansheute in g (%)	d_4^{20} , n_D^{20}	Vermutete Verbindungen	Literaturangaben			
					Siedegrenzen	d_4^t	n_D^t	Derivate
1	81,8—83	4,4 (3,3)	0,8745 1,49994	—	—	—	—	—
2	83—168	6,5 (4,8)	0,8707 1,49016	—	—	—	—	—
3	168—170	10,4 (7,7)	0,8625 1,49007	Isobutylbenzol 	169—169,5	$d_4^{20} = 0,8672$	$n_D^{14,5} = 1,4957$	—
				tert. Butylbenzol 	169,3	$d_4^{20} = 0,8671$	$n_D^{18,5} = 1,4972$	—
4	172—174	77,5 (59,2)	0,8610 1,49002	sec. Butylbenzol 	172—172,5	$d_4^{18} = 0,8612$	$n_D^{16} = 1,4914$	Monoacetami- nobylybenzol ⁹

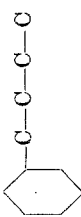

5	174—180	7,7 (5,9)	0,8602 1,49007		183,1	$d_4^{20} = 0,8612$	$n_D^{20} = 1,4936$	Diacetamino- butylbenzol ⁹
6	180—195	2,0 (1,5)	0,8602 1,49012	norm. Butylbenzol	—	$d_4^{20} = 0,8613$	$n_D^{20} = 1,4899$	¹⁰
7	195—230	5,5 (4,1)	0,8607 1,48997	—	—	—	—	—
8	230—235	6,0 (4,5)	0,8623 1,48929		—	—	—	Bestimmungsals Phthalsäuren ¹¹
9	Rückstand	4,5 (3,3)	0,8788 1,49711	—	—	—	—	—

Tabelle 7. Zusammenstellung der Ausbeuten von nach dem kontinuierlichen Verfahren gewonnenen substituierten Benzole.

Bezeichnung	Durchsatz in g Molen	Reaktionsdauer in Stunden (Temp. in ° C)	Mol- verhältnis C ₆ H ₆ : RCl	Isom.-subst. Benzole in %	Polykonden- sat hochst. Anteile
Butylbenzol	1	2 (52—57)	5 : 1	74,3	11,9
Amylbenzol	3/4	2 (45—56)	5 : 1	36,2	11,3
Octylbenzol	2/3	2 (54)	5 : 1	29,9	9,7
Dodecylbenzol	1/3	2 (50—52)	5 : 1	54,5	6,5