

CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN
GESELLSCHAFT

98. Jahrg. Nr. 6

S. 1695—2058

GERHARD GEISELER, PETER HERRMANN und GERHARD KÜRZEL

Zur Kenntnis der Alkylierung von Benzol mit Hepten-(1) in Gegenwart konz. Schwefelsäure

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Leipzig

(Eingegangen am 12. Juni 1964)

Bei der Alkylierung von Benzol mit Hepten-(1) in Gegenwart hochkonzentrierter Schwefelsäure findet Doppelbindungsisomerisierung statt. An Hand eines vereinfachten kinetischen Modells wird gezeigt, daß die Doppelbindungsisomerisierung etwa 6mal schneller verläuft als die Alkylierung.

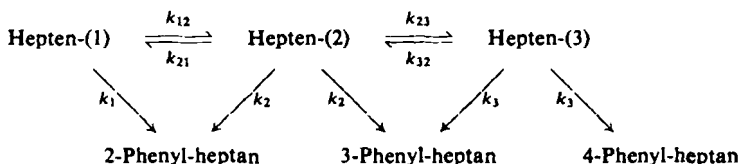
Wie frühere Untersuchungen¹⁾ gezeigt haben, verläuft die Alkylierung von Benzol mit Hepten-(1) in Gegenwart hochkonzentrierter Schwefelsäure unter Doppelbindungsisomerisierung. Es entsteht ein Gemisch aus den drei möglichen sekundären Isomeren. Das 1-Phenyl-heptan wird nicht, zumindest nicht in feststellbaren Mengen, gebildet. Auf Grund halbquantitativer infrarotspektroskopischer Messungen wurde die Vermutung ausgesprochen, daß in den Alkylierungsprodukten die einzelnen Isomeren in annähernd gleich großen Mengen vorhanden sind. Wir haben nunmehr entsprechende Versuche wiederholt und die bei der Reaktion von Benzol mit Hepten-(1) bei 3° unter Verwendung 92.5- bzw. 100.8-proz. Schwefelsäure als Katalysator gewonnenen Isomerengemische quantitativ auf ihre Zusammensetzung untersucht. Die sorgfältig entsäuerten und getrockneten Reaktionsprodukte wurden mit Hilfe einer hochwirksamen Rektifizierkolonne in eine große Zahl von Fraktionen zerlegt und in ihnen der Gehalt der Isomeren infrarotspektroskopisch und gaschromatographisch bestimmt. Die Zusammensetzung der Gemische erwies sich als unabhängig von der gewählten Schwefelsäurekonzentration und auch vom Überschuß an Benzol. Die Alkylierungsprodukte waren wie folgt zusammengesetzt:

1-Phenyl-heptan	Mol-%	—
2-Phenyl-heptan	Mol-%	46.5
3-Phenyl-heptan	Mol-%	37.5
4-Phenyl-heptan	Mol-%	16

Nimmt man an, daß die Alkylierung des endständigen Olefins nach der Regel von MARKOWNIKOW nur zum 2-Phenyl-heptan führt, aus den Olefinen mit innenständiger

¹⁾ F. ASINGER, G. GEISELER und W. BEETZ, Chem. Ber. **92**, 755 [1959].

Doppelbindung aber die beiden möglichen Phenylalkane in gleichen Anteilen entstehen, so kann zur Abschätzung der Geschwindigkeitsverhältnisse das nachstehend aufgeführte vereinfachte kinetische Modell zugrunde gelegt werden:



Alle Einzelschritte seien als Reaktionen 1. Ordnung betrachtet, das ist wegen des Überschusses an Benzol (4 Mol auf 1 Mol Hepten-(1)) auch für die Alkylierung zulässig.

Nach Untersuchungen von H. KOCH und H. RICHTER²⁾ hat das Gemisch der Heptenisomeren bei 190° folgende thermodynamische Gleichgewichtszusammensetzung:

Hepten-(1)	3 Mol-%
Hepten-(2)	48.5 Mol-%
Hepten-(3)	48.5 Mol-%

In Anlehnung an Berechnungen von F. D. ROSSINI³⁾ über die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtsisomerisierung der niederen homologen Olefine kann angenommen werden, daß bei 0° etwa 1 Mol-% Hepten-(1) und je 49.5% Hepten-(2) bzw. Hepten-(3) vorhanden sind. Aus der Gleichgewichtszusammensetzung folgt:

$$\frac{k_{12}}{k_{21}} = \frac{49.5}{1} = 49.5 \quad \text{und} \quad \frac{k_{23}}{k_{32}} = \frac{49.5}{49.5} = 1$$

Macht man die Annahme, daß die Alkylierungsgeschwindigkeiten für Hepten-(2) und Hepten-(3) von gleicher Größenordnung sind⁴⁾, also $k_2 \approx k_3$ gesetzt werden kann, so ergibt sich folgendes System von Differentialgleichungen:

$$\frac{d[\Delta^1]}{dt} = -49.5 k_{21}[\Delta^1] + k_{21}[\Delta^2] - k_1[\Delta^1]$$

$$\frac{d[\Delta^2]}{dt} = 49.5 k_{21}[\Delta^1] - k_{21}[\Delta^2] - k_{23}[\Delta^2] + k_{23}[\Delta^3] - 2k_2[\Delta^2]$$

$$\frac{d[\Delta^3]}{dt} = k_{23}[\Delta^2] - k_{23}[\Delta^3] - 2k_2[\Delta^3]$$

$$\frac{d[2\text{-Phn}]}{dt} = k_1[\Delta^1] + k_2[\Delta^2]$$

$$\frac{d[3\text{-Phn}]}{dt} = k_2[\Delta^2] + k_2[\Delta^3]$$

$$\frac{d[4\text{-Phn}]}{dt} = k_2[\Delta^3]$$

²⁾ Öl und Kohle 40, 231 [1944].

³⁾ Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and related Compounds, S. 759, Carnegie Press, Pittsburg, Pennsylvania 1953.

⁴⁾ Siehe hierzu: F. ASINGER, B. FELL, G. HADIK und G. STEFAN, Chem. Ber. 97, 1562, 1568 [1964].

Hierin bedeuten Δ^1 , Δ^2 , Δ^3 die Heptenisomeren und 2-Phn, 3-Phn sowie 4-Phn die stellungsisomeren Phenylheptane. Da die Differentialgleichungen nicht geschlossen lösbar sind, wurde numerisch integriert und mit zunächst willkürlich gewählten Zahlenwerten für k_1 und k_2 die Gemischzusammensetzung berechnet. Durch Vergleich der hierbei erhaltenen Daten mit den experimentellen ließen sich durch schrittweise Näherung die Konstanten korrigieren. Das Verhältnis der beiden Isomerisierungsgeschwindigkeitskonstanten k_{21} und k_{23} ist nicht bekannt. Aus energetischen Gründen ist aber anzunehmen, daß

$$k_{21} < k_{23}$$

ist; weiterhin ergibt sich aus der größeren Reaktionsfähigkeit der primären Olefine

$$k_{12} > k_{23}$$

so daß — unter Berücksichtigung des Wertes der Gleichgewichtskonstanten — das Verhältnis der Isomerisierungsgeschwindigkeitskonstanten zwischen den Grenzen

$$0.02 < \frac{k_{21}}{k_{23}} < 1$$

liegen muß. Die Berechnungen wurden deshalb für 4 verschiedene Werte von k_{21}/k_{23} innerhalb dieser Grenzen vorgenommen. Die Zahlenrechnungen erfolgten mit dem Rechenautomaten ZRA 1 der Fa. Carl Zeiss, Jena. In der Tabelle sind die Ergebnisse zusammengestellt.

Relative Geschwindigkeitskonstanten (alle Werte bezogen auf $k_{23} = 1$)

k_{12}	k_{21}	k_1	k_2	$\frac{k_1}{k_{12}}$	2-Phn	Mol.-% 3-Phn	4-Phn
49.5	1	6.3	0.17 ₅	0.13	46.7	37.4	15.9
12.4	0.25	3.0	0.18	0.24	46.8	37.3	15.9
4.1	0.08	1.2	0.18	0.30	46.8	37.4	15.8
1	0.02	0.33	0.18	0.33	46.9	37.3	15.8

Die Zahlen in den letzten Spalten sind mit den angegebenen Geschwindigkeitskonstanten berechnet worden, sie sollen den Grad der Annäherung zeigen. Unabhängig von dem Verhältnis k_{21}/k_{23} ergibt sich:

$$k_2 = 0.18 \ k_{23}$$

$$0.13 \ k_{12} < k_1 < 0.33 \ k_{12}$$

Hieraus folgt, daß die Isomerisierung etwa 3 bis 7mal schneller verläuft als die Alkylierung. Aussagen über das Verhältnis der Reaktivität des endständigen Heptens zu der der beiden Heptene mit innenständiger Doppelbindung läßt das obige Modell nicht zu. Für $k_{21}/k_{23} = 1$ verliefte die Alkylierung von Hepten-(1) 36mal schneller als die der anderen beiden Heptene, für $k_{21}/k_{23} = 0.08$ nur noch 7mal schneller. Wahrscheinlich liegt der wirkliche Wert zwischen diesen beiden Zahlen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alkylierung: Zu einer Mischung aus 78 g Benzol (1 Mol) und 50 g Schwefelsäure (bezogen auf 100-proz.) wurden unter Rühren und guter Kühlung langsam 24 g (0.25 Mol) Hepten-(1) (siehe l. c.¹¹⁾) hinzuge tropft (Zeit 60 Min.). Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes erfolgte wie früher durch mehrmaliges Waschen zunächst mit einem Methanol/Wasser-Gemisch (2:1) und darauf mit einer Methanol/Wasser-Natriumcarbonat-Lösung. Als dann wurde das überschüss. Benzol destillativ entfernt.

Fraktionierung: Zur Fraktionierung diente eine 2-m-Füllkörper-Kolonne hoher Trennleistung. (Füllkörper: Maschendrahtwickel aus V2A, \varnothing 2 mm.) Der Arbeitsdruck betrug 10 Torr, das Rücklaufverhältnis 90:1.

2- und 3-Phenyl-heptan konnten in den Hauptfraktionen sehr rein erhalten werden. Die entsprechende des 4-Phenyl-heptans enthielt jedoch noch etwas 3-Phenyl-heptan.

Analyse: Die Reinheit der Hauptfraktionen und die Zusammensetzung der Zwischenfraktionen (stets nur binäre Gemische) wurden wie früher durch Intensitätsmessungen an den charakteristischen Infrarotbanden im Schwingungsbereich zwischen 700 und 400/cm ermittelt. Die Unsicherheit der auf diese Weise gewonnenen Produktzusammensetzung liegt bei $\pm 3\%$. Später wurden diese Ergebnisse gaschromatographisch erhärtet. Mit 8-m-Säulen (30% Heißdampfzylinderöl bzw. 20% Siliconhochvakuumfett Typen DC und ND der Firma Wacker, München, auf Kieselgur als Träger) gelang die vollständige Abtrennung des 2-Phenyl-heptans aus dem Gesamtalkylat. Für dessen mengenmäßigen Anteil im Alkylierungsprodukt wurde auf diese Weise der gleiche Wert erhalten wie auf dem Wege über Fraktionierung und Infrarotuntersuchung. 3- und 4-Phenyl-heptan ließen sich gaschromatographisch nicht trennen.

Die experimentellen Arbeiten wurden 1960 in den Versuchsbetrieben der Leuna-Werke durchgeführt.
