

Die Isopropylierung von Benzol in Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid und tertiären Basen*

Von
F. Drahowzal**

Aus dem Institut für chemische Technologie organischer Stoffe der
Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 26. August 1957)

Tertiäre Basen bilden mit wasserfreiem Aluminiumchlorid Komplexverbindungen, die selbst nicht die Alkylierung von Benzol mittels Isopropylchlorid bewirken, aber deren Anwesenheit diese in Richtung einer erhöhten Bildung von Monoalkylierung verschiebt. Verminderung der Aluminiumchloridmenge hat ähnliche, wenn auch schwächere Wirkung.

Wasserfreies Aluminiumchlorid bildet mit tert. Aminen Komplexverbindungen¹. Erwartungsgemäß verliert das Aluminiumchlorid bei molarem Amineinsatz, also bei vollkommener Komplexbindung, seine Wirksamkeit als Alkylierungskatalysator bei der *Friedel-Crafts*-Reaktion. Es zeigte sich aber, daß neben freiem Aluminiumchlorid anwesende Komplexverbindung wesentlich den Ablauf der Alkylierung beeinflussen kann. Eine erste Versuchsreihe war mehr der Ausarbeitung praktischer Versuchsbedingungen gewidmet, wobei vor allem der steigend günstige Einfluß mit zunehmender Kohlenstoffzahl des Alkylierungsmittels festgestellt wurde². Diese eindeutigen, eine unterschiedliche und zum Teil recht günstige Wirksamkeit des Aminkomplexes auf die Alkylierungsreaktion zeigenden Ergebnisse ließen eine möglichst systematische Untersuchung an einem konkreten Beispiel wünschenswert erscheinen. Es wurde die Alkylierung von Benzol mit Isopropylchlorid dazu auserwählt und vorwiegend Triäthylamin als Base eingesetzt, so daß der Anfall möglichst

* Herrn Prof. Dr. F. Wessely zum 60. Geburtstag gewidmet.

** Derzeitige Adresse: University of Southern California, Los Angeles 7.

¹ D. D. Eley und H. Watts, J. Chem. Soc. London 1952, 1914.

² F. Drahowzal und H. Bildstein, Ö. P. vom 10. 7. 1957.

Tabelle 1

Konstant: 35°, 50 ccm Stickstoff/Min., 4,0 Mol (312 g) Benzol, 1,2 Mol (94 g) Isopropylchlorid

AlCl_3 Mol	Base Mol	Base $\frac{\text{Mol Base}}{\text{Mol AlCl}_3}$	Mono-		Di-		Mono- + Di- % d. Th.	$\frac{\text{g Mono}}{\text{g Di}}$	Rück- stand g	HCl % d. Th.	
			g	% d. Th.	g	% d. Th.					
0,40			93	64,5	16,7	17,2	81,7	5,6	8,7	77,5	
0,16			92	63,6	16,5	17,0	80,6	5,6	5,0	96	
0,08			106	73,4	13,7	14,1	87,5	7,8	3,8	90,5	
0,04			106	73,4	11,6	11,9	85,3	9,1	2,9	92,7	
0,40	T	0,08	0,2	97	67,5	16,0	16,4	83,5	6,1	10,8	83,4
		0,16	0,4	99	68,5	14,4	14,8	83,3	6,9	10,9	83
		0,24	0,6	111	76,7	14,7	15,1	91,8	7,6	5,0	88,3
		0,32	0,8	119	83,0	12,5	13,0	96,0	9,6	1,2	87,2
		0,32	0,8	126	87,0	7,8	8,0	95,0	16,2	2,8	91
		0,32 ³	0,8	124	85,8	9,8	10,1	95,9	12,7	1,8	96,7
		0,34	0,85	114	79,0	6,7	6,9	85,9	17,0	2,2	85,6
		0,358	0,895	127	88,0	6,9	7,1	95,1	18,4	1,2	90,3
		0,362	0,905	116	80,3	11,4	11,7	92,0	10,2	1,6	69,2
		0,366	0,915	107	74,0	10,8	11,1	85,1	9,9	1,7	53
		0,376	0,94	51	35,0	3,0	3,4	38,4	17	2,4	21
0,40	P	0,12	0,3	91	63,0	18,0	18,5	81,5	5,1	13,9	83,5
		0,24	0,6	113	78,2	16,5	17,0	95,2	6,8	3,5	88,3
		0,34	0,85	112	77,5	16,6	17,0	94,5	6,7	3,5	86,5
0,40	D	0,32	0,8	124	85,7	9,3	9,5	95,2	13,3	10,8	69,5

Abkürzungen: T = Triäthylamin, Mono- = Cumol (Isopropylbenzol),

P = Pyridin, Di- = Diisopropylbenzol.

D = Dimethylanilin,

einfacher, einheitlicher Reaktionsprodukte die Verfolgung der Reaktion erleichterte. Durch Ablauf der Reaktion unter sauerstofffreiem Stickstoff im Thermostaten wurde möglichst gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse erstrebt.

Die Versuche zeigen (vgl. Tabelle 1), daß die Alkylierung um so mehr in Richtung des Monoalkylbenzols (Cumols) läuft, je weiter die eingesetzte Aminmenge dem Aluminiumchlorid äquivalent ist; erst knapp vor Erreichen des molaren Verhältnisses sinkt die gesamte Reaktionsausbeute rasch ab. Auch durch sorgfältigste Trocknung und Vorreinigung der Reaktionspartner war dies nicht zu verhindern, so daß auf eine den Katalysator unwirksam machende Nebenreaktion zu schließen ist. Dieses vorzeitige Abbrechen der Reaktion ist insofern bemerkenswert, als es nicht ein allmähliches „Einschlafen“ ist, sondern das Reaktionsende

³ Triäthylaminechlorhydrat.

sich durch eine kurz vorher auftretende erhöhte Wärmetönung (am plötzlichen lokalen Temperaturanstieg bei der Isopropylchloridzugabe kenntlich) stets ankündigt.

Bei den hier gewählten Versuchsbedingungen liegt die maximale Ausbeute an Cumol bei Ansätzen mit 0,8 bis 0,9 Mol Amin pro Mol Aluminiumchlorid. Steigert man den Aminanteil noch mehr, so geht die Bildung von Cumol rasch zurück, während die Diisopropylbenzolbildung erst etwas ansteigt, ehe auch sie abfällt. Versuche, bei denen über 0,9 Mol Amin dem Aluminiumchlorid zugesetzt wird, führen zur Ausbildung einer gesonderten Katalysatorphase wie Ansätze mit geringer Aminmenge. Die Zweiphasigkeit der Reaktionsmasse ist aber nicht die Ursache für diese Ausbeuteverschiebung, denn setzt man das Triäthylaminhydrochlorid ein, so ist die Reaktionsmasse schon bei 0,8 Mol Aminhydrochlorid zweiphasig, ohne bei der Alkylierung eine wesentliche Verschiebung der Ausbeuten gegenüber den Versuchen mit freier Base zu geben. Verwendung von Dimethylanilin als Base bringt keine wesentliche Änderung des Reaktionsablaufes. Pyridin macht sich schon bei kleineren Anteilen bemerkbar, anderseits aber bewirkt es mehr eine Steigerung der Ausbeute an Dialkylbenzol und nicht so sehr die Bildung von Monoalkylprodukt (Cumol) auf Kosten höher alkylierter Verbindungen.

Die im austretenden Stickstoffstrom erfaßbare Menge Chlorwasserstoff bleibt hinter der, den eingetretenen Alkylresten entsprechenden zurück, offenbar beruht dies auf einer Bindung des Chlorwasserstoffes durch den Amin-Aluminiumchloridkomplex, denn bei Einsatz von Aminhydrochlorid besteht kaum eine Differenz.

Da, wie oben berichtet, der Komplex aus äquimolaren Mengen Amin und Aluminiumchlorid für sich nicht die Alkylierung bewirken kann, könnten die berichteten Ergebnisse auch der abnehmenden Menge an wirksamem Aluminiumchlorid zugeschrieben werden. Da diesbezügliche systematische Versuche in der Literatur nicht gefunden wurden⁴, mußte eine kleine Versuchsreihe unter sonst gleichen Bedingungen ausgeführt werden. Tatsächlich kann auch durch Verminderung des Einsatzes an Aluminiumchlorid die Monoalkylierung begünstigt werden, jedoch nicht in dem Ausmaß wie durch Basen-Aluminiumchloridkomplex.

Komplexverbindungen aus äquimolaren Mengen Base und Aluminiumchlorid können mit überschüssigem Aluminiumchlorid und aromatischem Kohlenwasserstoff homogene Lösungen bilden. Bei im Überschuß angewandtem Nitrobenzol bleibt die alkylierende Wirkung noch in ge-

⁴ Vielfach ist jedoch festgestellt worden, daß größere Katalysatormenge, längere Reaktionszeit oder höhere Temperatur, also schärfere Bedingungen an Stelle von o- und p-Dialkyl- bzw. von 1,2,3-Trialkylverbindungen die stabileren m-Dialkyl- bzw. die 1,3,5-Trialkylverbindungen entstehen lassen. Vgl. Ch. C. Price, Org. Reactions 3, 8 (1946).

mildertem Maße bestehen, Basen müssen dagegen im Unterschuß bleiben. Der bei Einsatz von Dimethylanilin markante Farbumschlag des gebildeten Kristallvioletts von Blaugrün nach Rotgelb tritt im wasserfreien Medium scharf bei äquimolaren Mengen von Base und Aluminiumchlorid gleichzeitig mit dem Aktivwerden des Katalysators ein. Vermutlich ist dann im Gegensatz zu den Nitrobenzolansätzen sehr aktives Aluminiumchlorid in der als Lösungsvermittler von hoher Dielektrizitätskonstante dienenden Komplexverbindung gelöst, so daß hier ganz andere Reaktionsbedingungen vorliegen; dem entspricht auch die Beobachtung von *Jacober* und *Kraus*⁵, wonach Aluminiumbromid in Pyridin, nicht aber in Nitrobenzol, starke elektrolytische Leitfähigkeit zeigt.

Über Umalkylierungen zwischen Aromaten und deren alkylierten Homologen ist vielfach berichtet worden und man erklärt dies durch ein Gleichgewicht, das sich in Gegenwart von Aluminiumchlorid einstellt⁶. Bei den hier beschriebenen Versuchen ist das Verhältnis von Mono- zu Diisopropylbenzol aber lediglich vom Katalysator abhängig, es muß also angenommen werden, daß es hier nicht zur Einstellung eines Gleichgewichtes gekommen ist. Die trotzdem hohen Ausbeuten an alkylierten Verbindungen lassen erkennen, daß eine Gleichgewichtseinstellung anderer Bedingungen bedarf als die Alkylierung selbst.

Experimenteller Teil (unter Mitwirkung von *E. Schuscha*)

Bei allen Versuchen diente als Reaktionsgefäß ein Mehrhalsschliffkolben mit KPG-Rührwerk, Thermometer, Gaseinleitungsrohr, Rückflußkühler mit Gasableitung und Tropftrichter mit unter das Flüssigkeitsniveau des Kolbens reichendem Tropfrohr. Zur Temperaturkonstanthaltung befand sich der Kolben in einem als Thermostat adaptierten Emailtopf (Kontaktthermometer, 0,1°-Thermometer, Rührer, Tauchsieder, Kühlslange und Schaltrelais). Der einer Stahlflasche entnommene Stickstoff wurde nach *Meyer* und *Ronge*⁷ von Sauerstoff befreit und über konz. Schwefelsäure und festem KOH getrocknet. Zur Erfassung mit geführter organischer Dämpfe wurde das aus dem Rückflußkühler austretende Gas noch durch zwei auf — 30° bzw. — 50° gekühlte Ausfriertaschen geleitet; es kondensierte darinnen zwar stets nur reines Benzol, anderseits erreichte aber so der gesamte Substanzabgang nie 1% vom Ansatz. (Der Verlust ist offenbar auf nicht kondensierendes Isopropylechlorid zurückzuführen und beträgt bei Versuchen mit hohem Aminanteil 5 g, sonst 2 bis 3 g.) Zur HCl-Bestimmung wurde das Gas durch eine G-1-Fritte in 300 ccm Wasser, das langsam gerührt wurde, eingeleitet und mit 2,5 n Lauge in Gegenwart von Methylorange laufend titriert. Das Aluminiumchlorid wurde stets unmittelbar vor seiner Verwendung durch Sublimation gereinigt. Benzol und über p-Toluolsulfochlorid destilliertes

⁵ *W. J. Jacober* und *Ch. A. Kraus*, *J. Amer. Chem. Soc.* **71**, 2405 (1949).

⁶ Ausführliche Literatur in *Ch. A. Thomas*, *Anhydrous Aluminiumchlorid in Organic Chemistry*, S. 94, 690, 712. New York. 1941.

⁷ *F. Meyer* und *G. Ronge*, *Angew. Chem.* **52**, 637 (1940).

Triäthylamin wurden über Natrium, das Isopropylchlorid über Calciumchlorid getrocknet.

Die Badtemp. wurde auf 35,0° eingestellt und unter Einleiten von Stickstoff 4,0 Mol (312,2 g) Benzol mit der vorgesehenen Menge Aluminiumchlorid versetzt. Im Falle nachfolgender Aminzugabe schloß sich wieder eine Stickstoffspülung an, ehe nach Temperaturausgleich im konstanten Stickstoffstrom von 50 ccm/Min. 1,2 Mol (94,2 g) Isopropylchlorid unter kräftigem Rühren zugegeben wurden (alle 15 Min. 5 ccm langsam einfließen gelassen). Die hierbei auftretende kurzzeitige Temperaturerhöhung betrug nie mehr als 1°, außer bei Ansätzen mit hohem Aminanteil, wo die dem Reaktionsabbruch vorangehende Chloridzugabe einen Temperaturanstieg der Reaktionslösung bis zu 12° zustande brachte. Bei diesen Ansätzen war auch die HCl-Abgabe nach 200 Min. stets beendet und wurde nach 400 Min. der Versuch abgebrochen, im übrigen waren bis zur beendeten HCl-Abgabe Reaktionszeiten von 430 bis 450 Min. erforderlich.

Die Aufarbeitung erfolgte in üblicher Weise durch Gießen auf Eis, Waschen mit Salzsäure und Wasser, Trocknen mit Calciumchlorid und fraktionierte Destillation. Am besten bewährte sich eine 32 cm hohe Vakuummantelfüllkörperkolonne, in der unter totalem Rücklauf (1 : 30) Benzol und Cumol abgetrennt wurden. Aus diesem Destillationsrückstand wurde ebenfalls unter Normaldruck das Diisopropylbenzol über eine Widmer-Spirale abdestilliert.

Eine Bestimmung der Stellungsisomeren sowie eine genaue Untersuchung des hochsiedenden Rückstandes, der nicht nur aus Triisopropylbenzol bestand, wie Molgewicht und Elementaranalyse zeigten, konnte vorläufig nicht durchgeführt werden. Der Stickstoffgehalt des Rückstandes lag auch bei basenfreien Ansätzen bei 0,4 bis 0,8%.

Für den aus Dimethylanilin in Gegenwart von Aluminiumchlorid sich bildenden Farbstoff steht vor allem Kristallviolett C · [C₆H₄N(CH₃)₂]₃Cl und Methylviolett CH₃HNC₆H₄ · C · [C₆H₄N(CH₃)₂]₂Cl zur Diskussion. Nach Farbe und Papierchromatogramm (Gemisch Methanol und Wasser 95 : 5) handelt es sich um Kristallviolett.

Methylviolett $R_f = 0,83$, Kristallviolett $R_f = 0,87$ bis 0,88; 4 Farbstoffproben $R_f = 0,87$ bis 0,88.

Zur Gewinnung der Farbstoffproben wurde die bei Aufarbeitung des Alkylierungsansatzes anfallende wäßr. Phase mit n-Butanol-(I) extrahiert, das Butanol verdampft und der Rückstand aus Wasser und Äthylalkohol umkristallisiert.

Herrn Prof. Dr. H. Zorn möchte ich für zahlreiche interessante Diskussionen, die viele Anregungen brachten, danken.