

Ingo Eilks, Sabine Warntjes*, Andrea Torge*, Bernd Ralle***

ALKYLIERUNGSREAKTIONEN MIT ISOBUTEN AN VERSCHIEDENEN FESTKÖRPERSÄUREN BEI NORMALDRUCK

Es wird aufgezeigt, daß es mit Hilfe von Festkörpersäuren verschiedener Typen auch im Labormaßstab möglich ist, diverse Alkylierungsreaktionen mit Isobuten bei Normaldruck durchzuführen. Ähnlich wie in der großtechnischen Anwendung bieten die verschiedenen Festkörpersäuren auch hier erhebliche Erleichterungen in der experimentellen Umsetzung bei akzeptabler Reaktionsgeschwindigkeit und Selektivität.

EINLEITUNG

Die Katalyse durch Festkörpersäuren hat in jüngster Zeit immer breitere Anwendungen in der chemischen Technik erfahren. In der organisch-chemischen Laborsynthese hingegen haben diese Verbindungen bisher kaum Einzug gehalten. Aus diesem Grund werden einfache an der technischen Realisierung orientierte Vorschriften zur Durchführung von Alkylierungsreaktionen mit Isobuten an Alkoholen, Alkenen und aromatischen Verbindungen im Labormaßstab unter Katalyse verschiedener Festkörpersäuren bei Normaldruck vorgestellt. Das Gebiet der Katalyse durch Festkörpersäuren ist in den letzten zwanzig Jahren zu einem der wichtigsten neuen Gebiete der organischen Synthese geworden. Die großtechnische Herstellung von Methyl-tert.-butylether (MTBE), das MTG(methanol to gasoline)-Verfahren oder die selektive Synthese von p-Xylol sind nur einige der wichtigen Anwendungen von Zeolithen, sauren Tonen und Ionenaustauscherharzen. Ihr Aufbau und der Ursprung ihrer sauren Wirkung sind einschlägig untersucht und beschrieben worden [1,2]. Zentral für die hier beschriebenen Synthesen ist die vorliegende Brönsted-Aktivität, das heißt die Fähigkeit der Festkörpersäuren, katalytisch Protonen für eine Reaktion zur Verfügung zu stellen. Diese Fähigkeit liegt auch in nicht-wäßrigen Medien

* Carl-von-Ossietzky Universität Oldenburg, Fachbereich 9 Chemie, Didaktik der Chemie, D-26111 Oldenburg, Carl von Ossietzky Straße 9-11, Deutschland

** Universität Dortmund, Fachbereich Chemie, Didaktik der Chemie, D-44221, Dortmund, Otto Hahn Straße 6, Deutschland e-mail: bralle@pop.uni-dortmund.de.

vor, so daß ein Einsatz dieser Säuren insbesondere auch in organischen Lösungsmitteln von großem Nutzen sein kann. Wichtigster Vorteil aber ist, daß in diesem Fall ein heterogener Katalysator vorliegt, was die Prozeßführung nicht nur erheblich erleichtert, sondern mitunter neue technische Verfahren überhaupt erst ermöglicht. Entscheidender Vorgang bei Alkylierungsreaktionen von Olefinen mit Hilfe von Festkörpersäuren ist die Protonierung der Doppelbindung zur Generierung von Carbokationen. Aufgrund der unterschiedlichen Stabilitäten eignen sich für laborrelevante Synthesen bei Normaldruck insbesondere Olefine, die tertiäre Carbokationen ausbilden können. Einfachster Vertreter ist hier das Isobuten. Eigene Untersuchungen haben bestätigt, daß unter den unten beschriebenen Bedingungen (Normaldruck, Temperaturen bis 373.15 K) lediglich tertiäre Carbokationen hinreichend stabil sind, um nennenswerte Umsätze zu erzielen. Das Isobuten als einfachster Vertreter der tertiären Olefine ist auch deren technisch wichtigster. Isobuten wird zumeist aus dem C₄-Schnitt der Erdölraffination gewonnen und für verschiedenste technische Anwendungen genutzt. Bei einigen Prozessen, so der Synthese von MTBE, in die der größte Anteil des produzierten Isobutens gelangt, kann der C₄-Schnitt auch direkt eingesetzt werden, da aufgrund der besonderen Stabilität des tert.-Butylkations unter technischen Bedingungen von allen C₄-Verbindungen ausschließlich das Isobuten umgesetzt wird. Wichtigste Konkurrenzreaktion bei der Synthese von MTBE im technischen Verfahren ist die Oligomerisierung von Isobuten zu Diisobuten. Bei der von uns vorgeschlagenen Laborsynthese von MTBE bei Normaldruck ist eine Entstehung von Nebenprodukten aufgrund der sehr geringen Konzentrationen an Isobuten allerdings nicht nachweisbar. Ebenso wird auch technisch durch einen Überschuß an Methanol die Entstehung von Diisobuten in erheblichem Maße zurückgedrängt. Allerdings werden die Oligomere des Isobutens auch gezielt hergestellt. Hier spielt in erster Linie die Tatsache eine Rolle, daß sich das entstehende Isomerengemisch des Diisobuten durch einfache Hydrierung an Edelmetallkatalysatoren in Isooctan (2,2,4-Trimethylpentan) überführen läßt, das unter anderem als Vergleichssubstanz für die Oktanzahlbestimmung der verschiedenen Vergaserkraftstoffe benötigt wird. Daneben werden auch das Trimerengemisch und höhere Oligomere für unterschiedliche Verwendungen gezielt synthetisiert. Auch bei der Herstellung alkylierter Aromaten haben sich die Festkörpersäuren als interessante Alternative zu herkömmlichen Synthesestrategien etabliert. Neben der Synthese und Isomerisierung von p-Xylol an engporigen Zeolithen (HZSM 5-M28) ist die Herstellung von alkylierten Phenolen von größtem Interesse. Sie werden entweder direkt als Oxidationsinhibitoren für Kunststoffe eingesetzt oder dienen als Vorstufe für eine weitere Umsetzung mit Ethylenoxid zu nichtionischen Tensiden und Detergentien. Auch die alkylierten Anisole haben antioxidative Eigenschaften, die u.a. einen Einsatz in Nahrungsmitteln ermöglicht haben. Die klassische Herstellung über Friedel-Crafts-Katalysatoren (zum Beispiel

Aluminium(III)chlorid) wird heute, wo immer möglich, durch den Einsatz von Säuren verdrängt. Und auch hier bieten die Festkörpersäuren wegen ihren besseren Einsatzmöglichkeiten im technischen Verfahren und geringeren korrosiven Wirkung gegenüber technischen Anlagen deutliche Vorteile.

EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE UND DISKUSSION

1. Synthese von Methyl-tert.-buthylether (MTBE).

Isobuten reagiert unter Ausbildung eines tert.-Butylkations mit einem sauren Proton der Festkörpersäure. Dieses greift in Form eines elektrophilen Angriffs am vorliegenden Methanol an. Es kommt zur O-Alkylierung und der Bildung von Methyl-tert.-butylether (Abb. 1). Ein Einfluß vorhandener Lewisäurezentren bei dieser Reaktion ist ebenfalls anzunehmen (siehe unten).

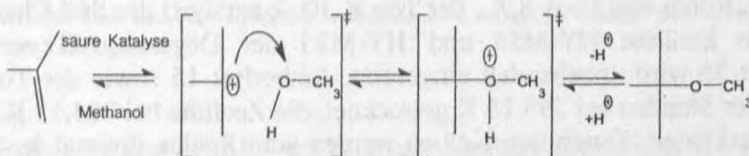


Abb. 1. Die Bildung von Methyl-tert.-buthylether

Die technische Synthese von Isobuten wird bei einem geringen Überdruck von 1,0–1,5 MPa an verschiedenen Festkörpersäuren in flüssiger Phase durchgeführt. Beschreibungen der wichtigsten technischen Verfahren finden sich bei Hutchings und Nicolaidis [3]. Im Labormaßstab sind Synthesen mit erhöhtem Druck allerdings nur mit relativ großem Aufwand durchführbar. Aus diesem Grund wird vorgeschlagen, die Synthese im Lösungsmittel 1,4-Dioxan durchzuführen [4, 5].

Synthese.

Der Versuch wird analog zu Abb. 2 aufgebaut. Die Gasometerglocke wird am oberen Ende am Stativ befestigt, um den entstehenden leichten Überdruck zur Nachführung des Isobutens zu nutzen. In den 100 cm³ Zweihalskolben werden 6 cm³ 1,4-Dioxan (70,4 mmol), 2 cm³ Methanol (49,4 mmol) und 4,0 g der entsprechenden Festkörpersäure vorgelegt.

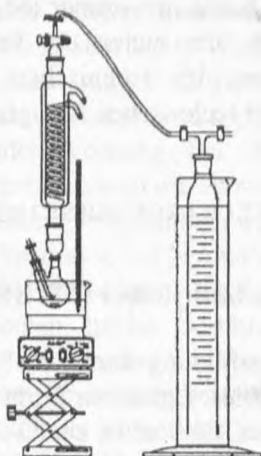


Abb. 2. Versuchsaufbau zur Alkylierung mit Isobuten

Als Katalysatoren werden z.B. die Ionenaustauscherharze Amberlyst 15 und 35 der Fa. Rohm und Haas S.A., der Ton K 10 (k-catalyst) der Süd-Chemie AG sowie die Zeolithe HY-M55 und HY-M25 der Degussa AG verwendet. Amberlyst 35 wird unbehandelt eingesetzt. Amberlyst 15 sowie der Ton K 10 werden vier Stunden bei 393.15 K getrocknet, die Zeolithe bei 723.15 K für vier Stunden calciniert. Durch den Kolben werden zum Spülen dreimal je 400 cm³ Isobuten in das Gasometer eingefüllt und durch das Gasometer abgelassen. Dann wird das Gasometer mit 800 cm³ Isobuten gefüllt.

Das 323.15 K (bei Ionenaustauscherharzen) beziehungsweise 333.15 K (bei Zeolithen und Tonen) warme Wasserbad wird unter den Kolben gebracht und der Rührer eingeschaltet. Nach einer Stunde wird das Wasserbad entfernt und die Reaktion durch Abzentrifugieren des Katalysators abgebrochen.

Analyse.

Die Proben werden bei 403.15 K gaschromatographisch untersucht (Säule: Carbowax 15 % auf Chromosorb PAW, 100 cm). Tabellen 1 und 2 geben die Verteilungen in den entsprechenden Proben wieder.

Tabelle 1

Produktverteilung nach einer Stunde (alle Angaben in mmol)

Katalysator	Isobuten	MTBE	Methanol	1,4-Dioxan
Amberlyst 15	1.4	12.30	37.10	70.4
Amberlyst 35	0.6	11.88	37.52	70.4
Zeolith HY-M25	1.73	6.13	43.27	70.4
Zeolith HY-M55	1.84	4.21	45.19	70.4
Ton K 10	3.30	2.48	46.92	70.4

Die besten Ergebnisse erzielt man mit den Amberlyst-Ionenaustauscherharzen. Hier liegen nach einer Stunde rund 15–20 Gewichtsprozent MTBE im Produktgemisch vor. Dies entspricht einem Umsatz von etwa 25.0% des eingesetzten Methanols. Eine Steigerung über Verlängerung der Reaktionszeit ist möglich. So steigt zum Beispiel bei Amberlyst 15 der Umsatz an Methanol von 24.9% auf 30% nach zwei Stunden.

Tabelle 2

Erreichte Ausbeuten nach 60 Minuten

Katalysator	Umgesetztes Methanol	Gehalt an MTBE*
Amberlyst 15	24.90 %	68.5 Gew.-%
Amberlyst 35	24.03 %	66.1 Gew.-%
Zeolith HY-M25	12.39 %	29.2 Gew.-%
Zeolith HY-M55	8.50 %	20.6 Gew.-%
Ton K 10	5.01 %	14.2 Gew.-%

* Berücksichtigung fanden nur die Mengen an Isobuten, Methanol und MTBE. Das als Lösungsmittel vorhandene 1,4-Dioxan wurde hier nicht berücksichtigt.

Isolierung.

Zur Isolierung von MTBE wird aufgrund der Azeotropbildung mit Methanol eine Wäsche mit Wasser durchgeführt. Diese führt zwar aufgrund einer geringen

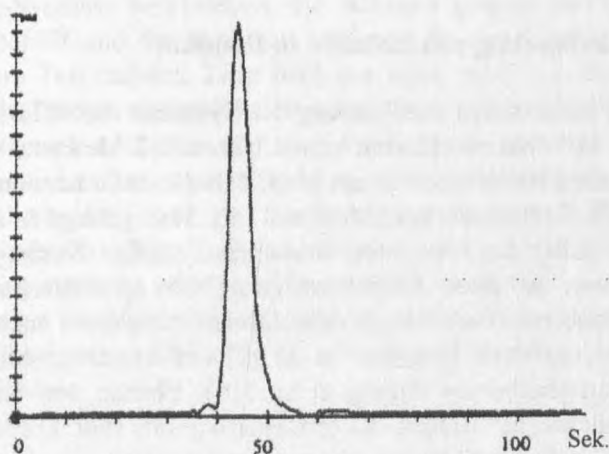


Abb. 3. Gaschromatogramm der organischen Phase (GC: MBM TCD 91 PR, Säule: Carbowax 15% auf Chromosorb PAW (100 cm), Gas: 40 cm³/Min. He, Strom: 0.150 A, Temperatur: 403.15 K, Detektor: WLD)

Löslichkeit von MTBE in Wasser zu kleinen Verlusten, liefert aber eine wesentlich höhere Reinheit. Nach Trennung der Phasen wird die organische Phase gaschromatographisch untersucht (GC-Parameter siehe oben). Abbildung 3 zeigt die Reinheit des isolierten Produkts. Aus der an Amberlyst 15, wie beschrieben durchgeführten Reaktion, kann man im Mittel etwa 1 cm^3 (0.75 g) MTBE isolieren.

Ergebnis.

Es zeigt sich, daß Methyl-tert.-butylether auf diesem Weg relativ leicht herzustellen und zu isolieren ist. Im Gegensatz zur klassischen Synthese derartiger Ether über die Williamson-Ethersynthese oder einer Katalyse mit Mineralsäuren liegt hier ein einfaches, modernes und an der technischen Umsetzung orientiertes Verfahren zur Synthese vor. Nebenreaktionen finden bei der hier beschriebenen Versuchsdurchführung nicht in nennenswerten Mengen statt. Im technischen Verfahren ist die wichtigste Konkurrenzreaktion die Oligomerisierung des Isobutens. Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit und zur Reaktionskinetik dieser MTBE-Synthese finden sich in [5]. Untersuchungen zur direkten Synthese durch Einleiten von Isobuten in Methanol bei Normaldruck ohne Lösungsmittel [6], die zu einer relativ hohen Ausbeute führen sollen, konnten experimentell nicht nachvollzogen werden. Es ergab sich jeweils nur eine Ausbeute von deutlich unter 1.5 Gewichtsprozenten MTBE in Methanol (vergleiche auch [7]). Derartig geringe Ausbeuten sind für eine spätere Isolierung des Ethers oder vergleichende Untersuchungen der Katalysatoraktivität nicht geeignet.

2. Oligomerisierung von Isobuten in Dodecan

In der technischen Realisierung der Synthese von MTBE in flüssiger Phase bei 1–1.5 MPa ist, obwohl mit einem Überschuß Methanol gearbeitet wird, die Konzentration an Isobuten derart groß, daß dieses in nennenswerten Mengen in nucleophile Konkurrenz zum Methanol tritt. Man gelangt zu den Oligomeren des Isobutens. Liegt kein weiteres hinreichend starkes Nucleophil im Reaktionsmedium vor, ist diese Oligomerisierung für synthetische Zwecke auch im Labormaßstab bei Normaldruck durchführbar (vergleiche auch [8]). Zur Reaktion an Tönen vergleiche Balantine *et al.* [9] und zur technischen Umsetzung mit Ionenaustauscherharzen Krönig *et al.* [10]. Ebenso wie bei der Etherbildung findet zunächst die Bildung des tert.-Butylkations statt. Dieses Elektrophil greift an der Doppelbindung eines weiteren Moleküls Isobuten an. Unter Abgabe eines Protons bildet sich das Isomerengemisch des Diisobuten aus. Es entstehen ca. 75% 2,4,4-Trimethyl-penten-1 und 25% 2,4,4-Trimethylpenten-2 (Abb. 4). Bei

zunehmender Konzentration an Oligomeren treten diese in Konkurrenz zum vorliegenden Isobuten.

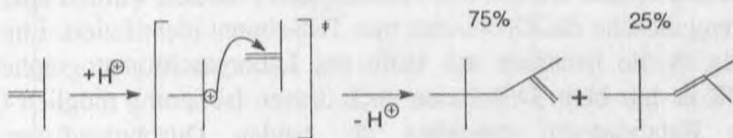


Abb. 4. Saure Dimerisierung von Isobuten

Synthese.

Da Isobuten bei Normaldruck nicht in flüssiger Phase vorliegt und ein Arbeiten bei Überdruck vermieden werden soll, wird analog zur MTBE-Synthese auf ein Lösungsmittel (hier: Dodecan) zurückgegriffen. Hier liegt Isobuten gelöst in ausreichend großen Konzentrationen vor, um hinreichend hohe Reaktionsgeschwindigkeiten für vergleichende Untersuchungen zu erzielen. Dodecan wurde gewählt, da es einen genügend hohen Siedepunkt hat, um anschließend das Diisobuten aus der Probe herausdestillieren zu können. Als Katalysatoren werden zum Beispiel das Ionenaustauscherharz Amberlyst 15 der Fa. Rohm und Haas S.A., der Ton K 10 der Süd-Chemie AG sowie die Zeolithe HY-M25 und HZSM 5-M 28 der Degussa AG verwendet. Amberlyst 15 sowie der Ton werden drei Stunden bei 373.15 K getrocknet, die Zeolithe bei 723.15 K für vier Stunden calciniert. Der Versuchsaufbau wird analog zu Abb. 2 realisiert. Vorgelegt werden 1.5 g Katalysator und 5 cm³ Dodecan (21.92 mmol). Die Apparatur wird, wie bei der MTBE-Synthese beschrieben, mit Isobuten gespült, das Gasometer mit 800 cm³ Gas befüllt und die Reaktion gestartet. Da der Gasverbrauch bei dieser Reaktion zum Teil mehrere Liter betragen kann, muß von Zeit zu Zeit Isobuten in das Gasometer nachgeführt werden. Von einer kontinuierlichen Einleitung wurde abgesehen, da dies mit hohen Verlusten an Isobuten verbunden gewesen wäre und ein Arbeiten unter dem Abzug notwendig gemacht hätte. Da die Reaktion exotherm ist, wird der Kolben unter ständigem Rühren im Wasserbad auf konstant 323.15 K temperiert, um gleichmäßige und vergleichbare Bedingungen zu erhalten. Die Reaktion wird nach einer Stunde durch Abzentrifugieren des Katalysators abgebrochen. Die Analyse der Produkte erfolgte mittels Gaschromatographie und GC-MS. Eine Isolierung der Produkte erfolgte über Destillation.

Analyse.

Die Proben werden gaschromatographisch untersucht (MBM TCD 91 PR, Säule: 15% OV 101 auf Chromosorb PAW/DMCS (100 cm), Gas: 60 cm³/Min. He, Strom: 0.150 A (1/4), Temp.: 473.15 K, Detektor: WLD). Die molaren

Mengen werden unter Berücksichtigung entsprechender Korrekturfaktoren bezüglich der Molmassen und der Wärmeleitfähigkeiten aus der Menge des Lösungsmittels berechnet. Tabellen 3 und 4 geben die Verteilungen in den entsprechenden Proben wieder. Die entstandenen Produkte wurden über GC-MS als Isomerengemische des Diisobuten und Triisobuten identifiziert. Eine weitere Aufspaltung in die Isomeren mit Hilfe des Laborgaschromatographen MBM TCD 91 PR ist nur beim Diisobuten nach dessen Isolierung möglich (Abb. 5). Bei allen Katalysatoren entstehen die beiden Diisobutendimere 2,4,4-Trimethylpenten-1 und 2,4,4-Trimethylpenten-2 im Verhältnis 3:1.

Tabelle 3

Produktverteilung der Oligomerisierung (alle Angaben in mmol)

Katalysator	Diisobuten	Triisobuten	Dodecan
Amberlyst 15	8.20	16.63	21.92
Ton K 10	2.73	3.87	21.92
Zeolith HY-M25	10.17	6.53	21.92
Zeolith HZSM 5-M28	5.67	2.35	21.92

Tabelle 4

Verteilung des umgesetzten Isobuten nach 1 Stunde

Katalysator	Verbrauch an Isobuten	Anteil Isobuten im Diisobuten	Anteil Isobuten im Triisobuten
Amberlyst 15	66.29 mmol	24.74 %	75.26 %
Ton K 10	17.07 mmol	31.99 %	68.01 %
Zeolith HY-M25	39.92 mmol	50.95 %	49.05 %
Zeolith HZSM 5-M28	18.39 mmol	61.66 %	38.34 %

Isolierung.

Aufgrund der geringen Mengen der einzelnen Untersuchungen wurde die Isolierung der Produkte aus der Vereinigung der verschiedenen Ansätze heraus unternommen. Aus dem Gemisch Diisobuten, Triisobuten und Dodecan läßt sich mit einem Ölbad über eine Vigreux-Kolonne bereits bei Normaldruck Diisobuten herausdestillieren, das von hinreichender Reinheit (> 95%) für weitere Verwendungen oder Reinigungsschritte ist. Die Abtrennung des Triisobutens erfordert eine langsame Destillation, dennoch lassen sich auch aus dem Gemisch Triisobuten/Dodecan die Trimere des Isobutens isolieren (Abb. 6).

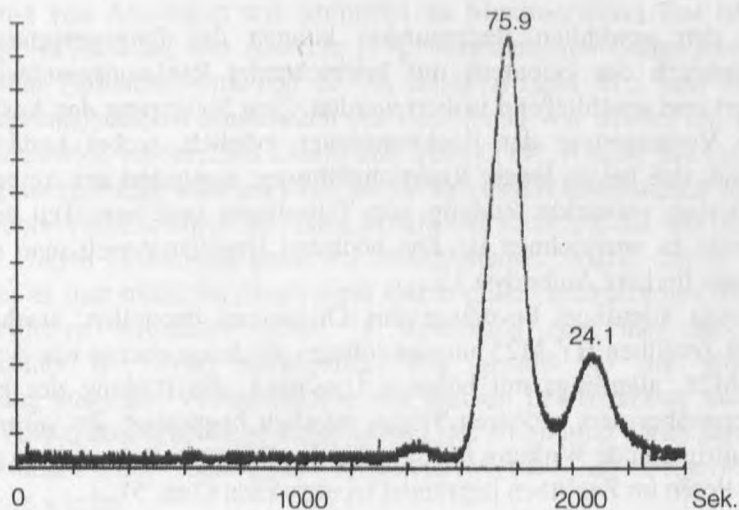


Abb. 5. Analyse des isolierten Diisobutens (GC: MBM TCD 91 PR, Säule: 15% OV 101 auf Chromosorb PAW/DMCS (100 cm), Gas: 60 cm³/Min. He, Temp.: 313.15 K, Strom: 0.150 A (1/4), Detektor: WLD)

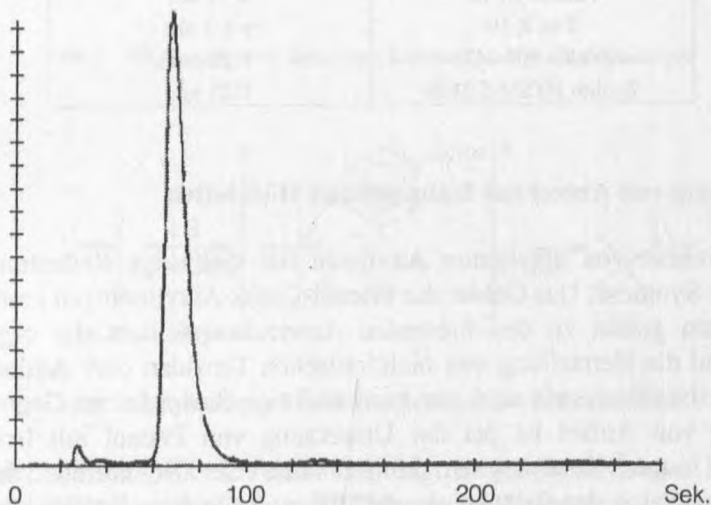


Abb. 6. Analyse des isolierten Triisobutens (GC: MBM TCD 91 PR, Säule: 15% OV 101 auf Chromosorb PAW/DMCS (100 cm), Gas: 60 cm³/Min. He, Temp.: 473.15 K, Strom: 0.150 A (1/4), Detektor: WLD)

Ergebnis.

Unter den gewählten Bedingungen können das Dimerengemisch und Trimerengemisch des Isobutens mit hinreichender Reaktionsgeschwindigkeit synthetisiert und anschließend isoliert werden. Eine Steigerung der Ausbeute ist über eine Verlängerung der Reaktionsdauer möglich, wobei berücksichtigt werden muß, daß bei zu langer Reaktionsführung, zumindest bei Amberlyst 15 und K 10 eine verstärkte Bildung von Triisobuten und zum Teil auch von Tetraisobuten zu verzeichnen ist. Die höchsten Umsätze erzielt man mit dem Ionenaustauscherharz Amberlyst 15.

Will man allerdings bevorzugt das Diisobuten herstellen, erscheint ein Einsatz des Zeolithen HY-M25 am sinnvollsten, da dieser ebenso wie der Zeolith HZSM 5-M28, allerdings mit höheren Umsätzen, die Bildung des kleineren Dimers gegenüber dem größeren Trimer deutlich begünstigt. Zu vermuten ist, daß diese dirigierende Wirkung in Richtung des Dimers mit der relativ geringen Größe der Poren im Zeolithen begründet werden kann (Tab. 5).

Tabelle 5

Größe der Hohlräume in den verschiedenen Festkörpersäuren

Festkörpersäure	mittlere Hohlraumgröße
Amberlyst 15	> 18 nm
Ton K 10	> 1-2 nm
Zeolith HY-M25	0.75 nm
Zeolith HZSM 5-M28	0.55 nm

3. Alkylierung von Anisol mit Isobuten und Diisobuten

Die Synthese von alkylierten Aromaten hat vielfältige Bedeutung in der organischen Synthese. Das Gebiet der Friedel-Crafts-Alkylierungen aromatischer Verbindungen gehört zu den breitesten Anwendungsfeldern der organischen Synthese und die Herstellung von nichtionischen Tensiden oder Antioxidantien für die Kunststoffindustrie sind nur zwei wichtige Beispiele. Im Gegensatz zur Alkylierung von Anisol ist bei der Umsetzung von Phenol mit Isobuten in Gegenwart saurer Katalysatoren immer auch die Konkurrenz durch die Veretherung analog der Bildung von MTBE zu bedenken. Zu Produktion und Einsatz alkylierter Phenole vergleiche [11]. Zum Einsatz alkylierter Phenole und Anisole in Lebensmitteln siehe [12]. Bei der Synthese von alkylierten Aromaten mit Hilfe von Festkörpersäuren wird zum Teil bereits auf mit Übergangsmetallionen modifizierte Tone zurückgegriffen. Da aber insbesondere die Tone unter entsprechenden Bedingungen auch undotiert eine erhebliche Lewisaktivität aufweisen können, ist eine Synthese auch direkt möglich. Eine derartige

Umsetzung von Alkoholen mit Aromaten an Montmorillonit-Ton beschreiben zum Beispiel Sieskind und Albrecht [13]. Vergleichende Untersuchungen von undotiertem Montmorillonit-Ton K 10, modifiziertem Ton und klassischen Lewissäurekatalysatoren hinsichtlich der Umsetzung von Benzol mit Alkoholen zu Alkylbenzolen beschreiben Laszlo und Mathy [14]. Analog zur Etherbildung und Oligomerisierung wird auch bei der brönstedsäurekatalysierten Alkylierung aromatischer Verbindungen im ersten Schritt der Reaktion das tert.-Butylkation gebildet. Dieses Elektrophil greift am delokalisierten System des vorliegenden Aromaten an und bildet im Sinne einer elektrophilen aromatischen Substitution den alkylierten Aromaten (Abb. 7). Zusätzlich zum hier beschriebenen Mechanismus ist davon auszugehen, daß gerade bei der aromatischen Alkylierung auch das Vorhandensein von aktiven Lewiszentren, insbesondere bei den Tönen, eine erhebliche Rolle spielt [15]. Abbildung 8 gibt den analogen Mechanismus eines derartigen Reaktionsverlaufes in Gegenwart einer Lewissäure wieder.

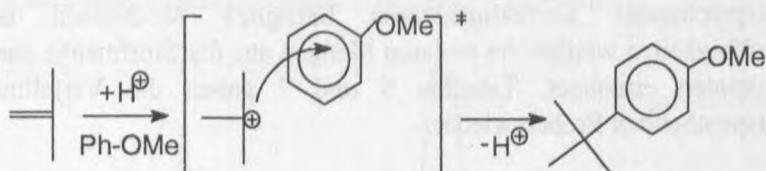


Abb. 7. Alkylierung von Anisol mit Isobuten an einer Brönstedsäure

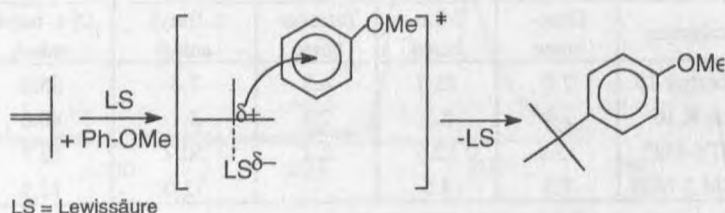


Abb. 8. Alkylierung von Anisol mit Isobuten an einer Lewissäure

Neben der aromatischen Verbindung liegt in geringen Mengen immer auch das gelöste Isobuten vor. Da das aromatische System im Vergleich zum olefinischen System des Isobutens aber relativ stabil ist, findet hier im Gegensatz zur Umsetzung mit Alkoholen (siehe oben) in nennenswerten Mengen Oligomerisierung in Konkurrenz zur aromatischen Alkylierung statt.

Synthese.

In einem Versuchsaufbau analog Abb. 2 werden 1.5 g Katalysator und 3 g Anisol (27.7 mmol) vorgelegt. Als Katalysator wurden das Ionenaustauscherharz Amberlyst 15 der Fa. Rohm und Haas S.A., der Ton K 10 der Süd-Chemie AG sowie die Zeolithe HY-M25 und HZSM 5-M28 der Degussa AG verwendet. Amberlyst 15 sowie der Ton werden drei Stunden bei 373.15 K getrocknet, die Zeolithe bei 723.15 K vier Stunden calciniert. Die Durchführung verläuft analog der Oligomerisierung des Isobutens.

Die Reaktion wird nach zwei Stunden durch Abzentrifugieren des Katalysators abgebrochen [16].

Analyse.

Die Proben werden gaschromatographisch untersucht (MBM TCD 91 PR, Säule: 15% OV 101 auf Chromosorb PAW/DMCS (100 cm), Gas: 60 cm³/Min. He, Strom: 0.150 A (1/4), Temp.: 473.15 K, Detektor: WLD). Unter Nutzung entsprechender Korrekturfaktoren bezüglich Molmassen und Wärmeleitfähigkeiten werden die molaren Mengen aus der Stoffmenge des eingesetzten Aromaten errechnet. Tabellen 6 und 7 geben die Verteilungen in den entsprechenden Proben wieder.

Tabelle 6

Produktverteilung der Butylierung von Anisol (alle Angaben in %)

Katalysator	Diiso-buten	Triiso-buten	Tetraiso-buten	t.-Butyl-anisol	Di-t.-butyl-anisol	Isooctyl-anisol
Amberlyst 15	7.0	23.5	4.8	7.5	55.0	2.3
Ton K 10	3.7	8.1	2.5	5.1	80.6	-
Z. HY-M25	15.8	12.6	2.2	50.7	13.7	4.9
HZSM 5-M28	7.3	4.5	-	72.0	13.1	3.1

Tabelle 7

Produktstoffmengen der Butylierung von Anisol (alle Angaben in mmol)

Katalysator	Diiso-buten	Triiso-buten	Tetraiso-buten	t.-Butyl-anisol	Di-t.-butyl-anisol	Isooctyl-anisol
Amberlyst 15	5.65	12.65	1.93	4.14	22.61	0.94
Ton K 10	2.3	3.36	0.78	2.17	25.53	-
Z. HY-M25	8.04	5.27	0.69	21.75	4.38	1.57
HZSM5-M28	3.5	1.45	-	23.72	3.21	0.76

Isolierung.

Aufgrund der hohen Siedepunkte (Tab. 10) der alkylierten Anisole ist eine Destillation nur bei vermindertem Druck möglich. Sie wird bei 10 hPa durchgeführt. Nach Abtrennung der Oligomere kann man in befriedigender Reinheit die monosubstituierten Alkylanisole aus den Umsetzungen an den Zeolithen abtrennen. Bei der Verwendung von Zeolith HZSM 5-M28 erhält man etwa 2–2.5 g 4-tert.-Butylanisol. Auch eine Isolierung der zweifach butylierten Aromaten ist möglich; hierfür destilliert man am sinnvollsten Proben der Umsetzung an K 10 (Abb. 9).

Tabelle 8

Siedepunkte einiger alkylierter Anisole [17]

	Normaldruck	verm. Druck
4-t.-Butylanisol	496.45 K	363.15 K (10.5 hPa)
2,4-Di-t.-butylanisol	ca. 527.15 K	388.15 K (10.5 hPa)

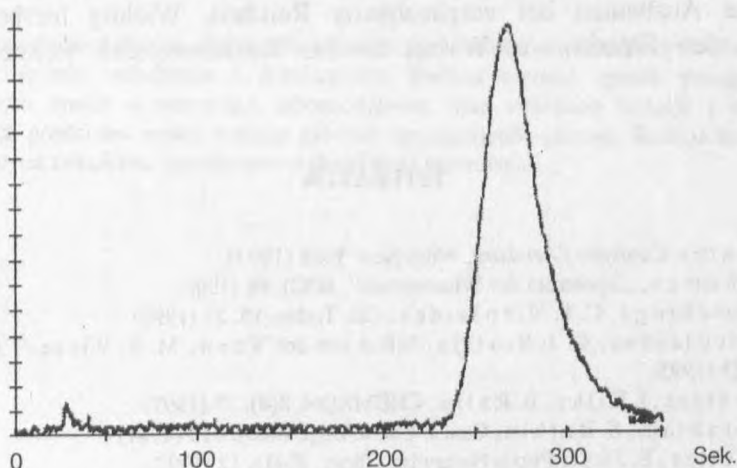


Abb. 9. Beispiel-Gaschromatogramm der Fraktion bei 383.15 - 387.15 K (10 hPa) der Butylierung von Anisol, identifiziert als 2,4-Di-tert.-Butylanisol (GC: MBM TCD 91 PR, Säule: 15% OV 101 auf Chromosorb PAW/DMCS (100 cm), Gas: 60 cm³/Min. He, Strom: 0.150 A (1/4), Temp.: 473.15 K, Detektor: WLD)

Ergebnis.

Mit allen benutzten Festkörpersäuren lassen sich die verschiedenen mono- und dibutylierten Anisole synthetisieren. Zum Teil ist auch eine Alkylierung mit dem in Konkurrenz hergestellten Diisobuten zum Isooctylanisol zu beobachten. In allen Fällen tritt die Oligomerisierung des Isobutens als Konkurrenzreaktion in erheblichem Umfang auf. Will man gezielt die monoalkylierten Aromaten

synthetisieren, empfiehlt sich der Einsatz eines engporigen Pentasil-Zeolithen (HZSM 5), da hier einerseits die Alkylierung am Aromaten begünstigt wird und zweitens am selektivsten das monobutylierte Produkt gebildet wird. Zur Synthese der zweifach butylierten Produkte ist offensichtlich der Ton K 10 am vorteilhaftesten. Ein Einsatz von Amberlyst 15 oder HY-M25 ist aufgrund der umfangreichen Bildung der Oligomere wenig empfehlenswert.

4. Zur laborrelevanten Herstellung von Isobuten aus tert.-Butanol

Zur Durchführung der entsprechenden Synthesen kann auch auf die säurekatalysierte Wasserabspaltung aus tert.-Butanol zur Synthese von Isobuten zurückgegriffen werden. Das Verfahren in Kombination mit der Synthese von MTBE ist beschrieben in [5, 6]. Man erhält so hochreines Isobuten, das nach Durchlauf durch ein Trockenrohr, direkt in eine Apparatur nach Abb. 2 eingeleitet werden kann. Bei allen beschriebenen Synthesen erhält man so gleichhohe Ausbeuten bei vergleichbarer Reinheit. Wichtig hierbei ist es lediglich, den Eintritt von Wasser in das Reaktionsgefäß weitgehend zu vermeiden.

LITERATUR

- [1] B. C. Gates, *Catalytic Chemistry*, Wiley New York (1993)
- [2] J. M. Thomas, „Spektrum der Wissenschaft“, **6(92)**, 88 (1992)
- [3] G. J. Hutchings, C. P. Nicolaides, *Cat. Today*, **15**, 23 (1992)
- [4] J. P. Nicolaides, C. J. Stotijn, E.R.A.van der Veen, M. S. Visser, *Appl. Cat.*, **103**, 223 (1993)
- [5] S. Warntjes, I. Eilks, B. Ralle, *CHEMKON*, **2(4)**, 77 (1997)
- [6] C. Subrahiam, S. Bathia, *Can. J. Chem. Eng.*, **8(65)**, 613 (1987)
- [7] R. Scheller, E. Just, *Praxis Naturwiss. Chem.*, **2(41)**, 12 (1992)
- [8] R. Scheller, E. Just, *Praxis Naturwiss. Chem.*, **2(43)**, 37 (1994) and **1(44)**, 26 (1995)
- [9] J. A. Ballantine, W. Jones, J. H. Purnell, D. T. B. Tenakoon, J. M. Thomas, *Chem. Lett.*, 763, (1985)
- [10] W. Krönig, G. Scharfe, *Erdöl Kohle Erdgas Petrochem.*, **19**, 497 (1966)
- [11] H. Fiege, H. W. Voges, T. Hamamoto, S. Umemura, T. Iwata, H. Miki, H. J. Buysch, D. Garbe, W. Paulus, *Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry*, VCH Weinheim, (1991) A19, Seite 313
- [12] T. H. Donelly, *J. Chem. Educ.*, **2(73)**, 158 (1996)
- [13] O. Sieskind, P. Albrecht, *Tetrahedron Lett.*, **7(34)**, 1197 (1993)
- [14] P. Laszlo, A. Mathy, *Helv. Chim. Acta*, **79**, 577 (1987)
- [15] P. Laszlo, *Science*, **235**, 1473 (1987)
- [16] A. Torge, I. Eilks, B. Ralle, *Chem. Lab. Biotechn.*, **8(48)**, 331(1997)
- [17] *Beilstein Handbook of Organic Chemistry (on Line)*, STN International (1996)

Ingo Eilks , Sabine Warntjes, Andrea Torge, Bernd Ralle

ALKYLATIONS BY ISOBUTENE ON SOLID STATE ACIDS AT ATMOSPHERIC PRESSURE

In the last few years application of catalysis by solid state acids in chemical engineering increased. On the other hand use of these catalysts did not get any greater influence in laboratory synthesis of organic compounds. Therefore easy way alkylations orientated on technical procedures of alcohols, olefins and aromatic compounds with isobutene in laboratory scale at atmospheric pressure are described.

Ingo Eilks , Sabine Warntjes, Andrea Torge, Bernd Ralle

ALKILOWANIE ISOBUTENEM W ŚRODOWISKU RÓŻNYCH STAŁYCH KWASÓW ORGANICZNYCH, W WARUNKACH CIŚNIENIA ATMOSFERYCZNEGO

W pracy opisano reakcje alkilowania metanolu izobutenem, oligomeryzacje izobutenu, oraz alkilowanie anizolu izobutenem i diizobutenem. Podano również sposób przeprowadzenia wspomnianych syntez w warunkach laboratoryjnych, oraz dokonano izolacji i identyfikacji powstających produktów reakcji stosując głównie chromatografię gazową. Reakcje katalizowano różnymi stałymi związkami chemicznymi o charakterze kwasowym.