Zum Mechanismus von Kontakteliminierungen

XIV. Die Produktverteilungen an einigen Sulfatkatalysatoren für verschiedene Butanderivate *

P. ANDRÉU, M. ROSA-BRUSIN, C. SÁNCHEZ und H. NOLLER **

Escuela de Química, Universidad Central de Venezuela, Caracas

(Z. Naturforsch. 22 b, 814—819 [1967]; eingegangen am 9. Februar 1967)

Mit den in der vorhergehenden Mitteilung untersuchten Reaktionssystemen wurde unter denselben Bedingungen wie dort die Produktverteilung, d. h. das Verhältnis der drei linearen Butene, bestimmt. Mit zunehmender Temperatur nähert sich diese Verteilung zunehmend an das Gleichgewicht an.

Mit abnehmender Temperatur nehmen die Abweichungen von der Gleichgewichtsverteilung zu, und zwar wird häufig *cis*-2-Buten vor *trans*-2-Buten bevorzugt. Diese *cis*-Selektivität scheint mit abnehmender Aktivität des Katalysators größer zu werden.

Die Produktverteilung mit 1-Chlor- und 1-Brombutan ist der mit 2-Chlor- und 2-Brombutan erhaltenen sehr ähnlich. Lediglich Li_2SO_4 macht eine Ausnahme. Im unteren Bereich des Temperaturintervalls erhält man ausschließlich 1-Buten.

Ein Vergleich der Produktverteilung aus Eliminierungs- und Isomerisierungs-Versuchen läßt den Schluß zu, daß die Produktverteilung der Eliminierung, zumindest zu einem ganz erheblichen Teil, die Primärverteilung sein muß und nicht auf einer nachträglichen Isomerisierung beruht.

Diese Arbeit schließt sich unmittelbar an die vorhergehende an. Katalysatoren, Reaktanten und Experimentiertechnik sind die gleichen.

Für mechanistische Studien eignet sich neben Kinetik, Aktivität, Arrhenius-Parametern und weiteren Eigenschaften insbesondere auch die Produktverteilung. Vor allem die Anwendung der Gaschromatographie-Technik macht es möglich, diese so wichtige Informationen vermittelnde Eigenschaft zu untersuchen. Natürlich ist dabei nicht die dem Gleichgewicht entsprechende Endverteilung interessant, sondern insbesondere die Verteilung, die entsteht, wenn die Molekel einmal und noch nicht öfter reagiert hat, d. h. die Verteilung, die nach der ersten zur Reaktion führenden Adsorption der Molekeln entsteht, und von der aus sich dann in einer Reihe von Folgereaktionen das Gleichgewicht einstellt.

Diese Verteilung kann man Primärprodukt-Verteilung nennen. Daß diese gerade der Gleichgewichtsverteilung entspricht, scheint relativ selten zu sein, und dies leuchtet bei näherer Betrachtung auch ein. Betrachten wir eine Molekel A, die die Produkte B und C bilden kann. Die Gleichgewichtsverteilung zwischen zwei Produkten B und C wird durch den Unterschied der freien Energien der beiden Pro-

dukte bestimmt. Die Primärprodukt-Verteilung wird, zumindest näherungsweise, durch den Unterschied der (freien) Aktivierungsenergien der beiden zu B und C führenden Reaktionswege bestimmt. Es ist höchst unwahrscheinlich, und wäre wirklich ein seltsames Spiel des Zufalls, würden diese beiden Differenzen ganz genau gleich sein. So wird man im allgemeinen immer eine vom Gleichgewicht verschiedene Primärprodukt-Verteilung erwarten. Natürlich fällt dieses Phänomen besonders dann in die Augen, wenn ein thermodynamisch weniger stabiles Produkt primär bevorzugt wird. Dies ist jedoch nur eine der verschiedenen denkbaren Möglichkeiten.

Experimenteller Teil

Die Experimente wurden wie im vorhergehenden Teil durchgeführt und in der Regel zusammen mit diesen. Die einzige Änderung betrifft die Trennsäule. Es konnte kein Trennmaterial gefunden werden, das ohne Temperaturprogramm die Trennung der drei linearen Butene voneinander sowie von den Reaktanten ermöglicht hätte. Das Verhältnis der drei linearen Butene wurde darum in einem von der Aktivitätsbestimmung getrennten Arbeitsgang ermittelt.

* XIII. Mitteilung; vorhergehende Arbeit, Z. Naturforsch. 22 b, 809 [1967].

** Anschrift auch: Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München.

Trennsäule

Trennmateriale: a) 30 Gew.-% Dinonylphthalat auf Chromopak 60–80mesh; Curtin USA; b) 30 Gew.-% Dimethylsulfolan auf Chromosorb 30–60 mesh, Curtin USA. Die sonstigen Bedingungen für beide Säulen waren gleich. Abmessungen: $3,5 \text{ m} \cdot \frac{1}{4}$ Zoll. Temperatur: 50°C . Trägergas: 120 ml He/Minute. Reihenfolge der Piks: 1-Buten, *trans*-2-Buten, *cis*-2-Buten. Die Reaktanten werden von den Säulen nicht durchgelassen.

Identifikation der Piks

Dazu wurden Muster, bezogen von der Firma Air Products and Chemicals USA, injiziert.

Die verwandten Säulen vermögen nicht 1-Buten und Isobuten zu trennen. Da jedoch, abgesehen von Li_2SO_4 , die Menge an 1-Buten stets relativ klein war, so wäre, falls es überhaupt entstünde, auch die Menge an Isobuten klein. Bei früheren Untersuchungen, bei denen wir auf Isobuten prüften, konnten wir nie welches auf-

finden. Sein Auftreten ist unter den hier vorliegenden Bedingungen zumindest unwahrscheinlich.

Wie wir kürzlich feststellten¹, entsteht Isobuten beim Cracken von (formal gleich Benzoleliminierung aus) 1- und 2-Phenylbutan am Silicium-Aluminium-oxid-Crackkatalysator, jedoch erst bei Temperaturen über 400°C . Auch dieser Befund macht die Entstehung von Isobuten unter den hier vorliegenden Bedingungen unwahrscheinlich.

Berechnung der Produktverteilung

Dazu wurde, unabhängig vom jeweiligen Umsatz, die Summe der Pikflächen der drei Butene gleich 100% gesetzt und der prozentuale (Flächen-) Anteil der einzelnen Butene errechnet.

Resultate und Diskussion

Die Produktverteilungen sind aus der Tabelle zu ersehen. Die Abb. 1 bis 5 stellen einige Beispiele

Abb. 1. Produktverteilung für 2-Brombutan an Li_2SO_4 .

Abb. 2. Produktverteilung an BaSO_4 , a) für 2-Brombutan, b) für 1-Brombutan.

Abb. 3. Produktverteilung an K_2SO_4 , a) für 2-Brombutan, b) für 1-Brombutan.

Abb. 4. Produktverteilung an BeSO_4 , a) für 2-Chlorbutan, b) für 1-Chlorbutan.

Abb. 5. Produktverteilung für 1-Brombutan an $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

dar, die im wesentlichen alle auftretenden Typen der Produktverteilung umfassen. Generell nähert sich die Produktverteilung mit steigender Temperatur dem Gleichgewicht.

2-Brombutan und 2-Chlorbutan

Wie man sieht, ist im unteren Temperaturbereich bei einigen Katalysatoren, z.B. $\text{Li}_2(\text{SO}_4)$ (Abb. 1) und BaSO_4 (Abb. 2) das *cis*-Buten vor dem *trans*-2-

Kat.	Reaktant	Temp. [°C]	Um- satz [%]	1-Buten [%]	trans- 2-Buten [%]	cis- 2-Buten [%]
MgSO₄						
1-Chlorbutan	200	27	4	62	34	
	220	54	8	60	32	
	240	80	10	60	30	
1-Brombutan	200	27	5	63	32	
	220	57	23	51	26	
	240	88	46	34	20	
2-Chlorbutan	160	100	15	45	40	
	200	100	13	55	32	
	240	100	13	59	28	
2-Brombutan	184	100	6	52	42	
	200	100	8	60	32	
	240	100	13	64	23	
BaSO₄						
1-Chlorbutan	230	46	26	27	47	
	245	70	21	36	43	
	260	93	16	42	42	
1-Brombutan	210	28	22	30	48	
	228	56	18	41	41	
	260	100	10	58	32	
2-Chlorbutan	130	34	7	32	61	
	180	97	9	46	45	
	240	100	11	62	27	
2-Brombutan	130	49	8	36	56	
	180	100	9	56	35	
	240	100	10	60	30	
BeSO₄						
1-Chlorbutan	180	5	10	56	34	
	230	20	14	54	32	
	280	100	18	50	32	
1-Brombutan	180	5	11	56	33	
	230	11	12	55	33	
	280	100	12	56	32	
2-Chlorbutan	140	19	7	63	30	
	200	70	12	58	30	
	280	—	19	50	31	
2-Brombutan	140	54	7	58	35	
	210	100	11	55	34	
	280	100	15	53	32	
Al₂(SO₄)₃						
1-Chlorbutan*	240	17	7	60	33	
	320	41	20	41	26	
	390	100	28	24	17	
1-Brombutan*	240	8	18	58	34	
	330	20	22	39	22	
	390	100	29	36	12	
2-Chlorbutan	200	42	13	53	34	
	240	65	14	52	36	
	270	100	16	50	34	
2-Brombutan	220	32	11	53	36	
	250	95	15	51	34	
	270	100	15	50	35	
Li₂SO₄						
1-Chlorbutan	360	2	100	—	—	
	390	10	100	—	—	
	420	—	100	—	—	
1-Brombutan	320	2	100	—	—	
	370	19	100	—	—	
	390	28	88	12	—	
2-Chlorbutan	270	10	15	27	58	
	330	39	19	32	49	
	390	100	22	40	38	
2-Brombutan	230	45	13	29	58	
	330	100	18	43	39	
	390	100	20	52	28	

Kat.	Reaktant	Temp. [°C]	Um- satz [%]	1-Buten [%]	trans- 2-Buten [%]	cis- 2-Buten [%]
K₂SO₄						
1-Chlorbutan		390	43	15	43	42
		415	58	19	40	41
		440	68	23	39	38
1-Brombutan		390	49	19	41	40
		415	62	21	40	39
		440	68	22	39	39
2-Chlorbutan		300	40	9	43	48
		345	72	11	43	46
		390	100	13	42	45
2-Brombutan		300	48	10	44	46
		345	82	13	44	43
		390	100	17	43	40
Li₂SO₄/Al₂(SO₄)₃ 5 : 95 mol. %						
1-Chlorbutan		280	10	12	55	33
		340	16	15	55	30
		400	24	20	55	25
1-Brombutan		300	8	19	51	30
		350	12	19	49	32
		400	21	19	47	34
2-Chlorbutan		200	14	5	60	35
		300	35	15	54	31
		400	100	20	50	30
2-Brombutan		200	13	6	58	36
		300	31	14	55	31
		400	100	20	51	29
Gleichgewicht						
		100	—	7	65	28
		200	—	13	55	32
		300	—	19	50	31
		350	—	23	46	31
		427	—	27	45	28
		527	—	33	41	26

Tab. 1. Umsätze und Produktverteilungen bei der Eliminierung sowie Gleichgewichtswerte der drei linearen Butene.

* Der zu 100% fehlende Rest, entspricht einem nicht identifizierten Produkt.

Buten stark bevorzugt. Diese Produktverteilung entspricht nicht dem Gleichgewicht. Das bevorzugte Primärprodukt ist nicht das thermodynamisch stabilste (vgl. die Gleichgewichtsverteilungen, die in der Tabelle angegeben sind).

Höchstwahrscheinlich ist die hier gefundene Produktverteilung nicht genau die Primärprodukt-Verteilung. Was wir jedoch sagen können, das ist, daß die wirkliche Primärverteilung mindestens so weit, höchstwahrscheinlich aber weiter vom Gleichgewicht entfernt liegen muß als die hier angegebene Verteilung. Die Aktivierungsenergie für die Bildung von *cis*-2-Buten muß somit niedriger liegen als die für die beiden anderen Butene. Wir haben früher² eine Erklärung dafür vorgeschlagen, die von den Stabili-

¹ G. u. I. MARTÍN, noch unveröffentlichte Messungen, Caracas 1966.

² H. NOLLER, W. LÖW u. P. ANDRÉU, Ber. Bunsengesellsch. physik. Chem. **68**, 663 [1964].

tätsverhältnissen der Konformationen des intermediären Carbonium-Ions ausgeht. Als Alternative kann man jedoch auch an sterische Hinderungen am Katalysator denken, die bei der Bildung des *cis*-Olefins weniger ins Gewicht fallen als bei der Bildung des *trans*-Olefins.

Vergleicht man nun das Ausmaß der *cis*-Bevorzugung bei den einzelnen Katalysatoren, so erhält man den Eindruck, daß diese zunimmt, wenn die Aktivität (s. Tabelle in der vorhergehenden Mitteilung) des Katalysators abnimmt. An den Katalysatoren mit zwei- und dreiwertigen Kationen wird eher *trans*-2-Buten bevorzugt (Abb. 4 und 5), am wenigsten an BaSO_4 (Abb. 2). MgSO_4 bevorzugt je nach der Behandlung das *cis*- oder das *trans*-Olefin (vgl. Abb. 6 und Tabelle, s. weiter unten). Die Katalysatoren mit einwertigen Kationen, insbesondere Li_2SO_4 , zeigen *cis*-Bevorzugung (Abb. 1).

Wie eine neue Untersuchung zeigt³, ist diese *cis*-Bevorzugung an Li_2CO_3 und Li_3PO_4 noch stärker ausgeprägt.

Daß der aktivere Katalysator die geringere *cis*-Bevorzugung zeigt, hängt zu einem Teil wohl damit zusammen, daß am aktiveren Katalysator auch die sekundäre (als Folgereaktion ablaufende) Isomerisierung der Butene zum Gleichgewicht rascher verläuft. Ein wesentlicher Grund aber dürfte auch der sein, daß der aktivere Katalysator in der Regel die Aktivierungsenergien aller an ihm möglichen Reaktionen stärker herabsetzt als der weniger aktive. Etwas Ähnliches wird man für die Aktivierungsenergien aller zu einem Reaktionsakt gehörenden Teilschritte sagen dürfen. Der aktivere Katalysator hat sowohl für die Bildung des intermediären Carbonium-Ions die kleinere Aktivierungsenergie wie auch für die sich von diesem aus bildenden Butene. Da der Katalysator die Aktivierungsenergien, verglichen mit der Homogenreaktion oder auch mit einem wenig aktiven Katalysator, wohl nicht um den gleichen Absolutbetrag, sondern wahrscheinlich etwa im gleichen Verhältnis herabsetzt, so vermindern sich am aktiven Katalysator die Differenzen aller Aktivierungsenergien. Dies hat zur Folge, daß der aktivere Katalysator meist auch der weniger selektive sein wird. Denn Selektivität bedeutet ja nichts anderes als einen großen Unterschied in den (freien) Ak-

tivierungsenergien für die Bildung der einzelnen Butene.

Möglicherweise kommt noch etwas weiteres dazu. An zweiwertigen Kationen haben wir höchstwahrscheinlich einen Mechanismus mit stark ausgeprägtem E1-Charakter (d. h. einen Reaktionsverlauf über ein intermediäres Carbonium-Ion). Ein experimenteller Hinweis darauf ist das Fehlen jeglicher Stereospezifität an solchen Katalysatoren⁴. An Katalysatoren mit einwertigen Kationen dagegen nimmt der E1-Charakter des Mechanismus ab zugunsten des E2-Charakters (Synchronmechanismus), und zwar um so mehr, je basischer das Anion ist⁵. Dies könnte bedeuten, daß an Li_2SO_4 und K_2SO_4 (Abb. 1 und 3) der E2-Charakter höher ist als an zweiwertigen Sulfaten. Wenn dies zutrifft, dann müßte die stärkere *cis*-Bevorzugung mit dem höheren E2-Charakter des Mechanismus zu tun haben. Eine endgültige Klärung dieser Frage steht noch aus.

Ein interessanter Effekt zeigt sich an MgSO_4 . Behandelt man den Katalysator bei 160 °C vor und untersucht dann, ohne abzukühlen, die Produktverteilung bei dieser Temperatur, so findet man eine *cis*-Bevorzugung. Bei Temperaturerhöhung geht diese zunehmend in eine *trans*-Bevorzugung über. Auch dann, wenn man nach der Vorbehandlung bei 160 °C abkühlt und anschließend bei aufsteigender Temperatur die Produktverteilung bestimmt, so findet man *cis*-Bevorzugung (Abb. 6).

Abb. 6. Katalysator MgSO_4 . Vergleich von Eliminierung (durchgezogene Kurven) aus 2-Brombutan und Isomerisierung (gestrichelte Kurven) einer Mischung 1:1 von 1-Buten und HCl. ○ 1-Buten, ⊙ *trans*-2-Buten, ● *cis*-2-Buten.

Behandelt man dagegen den Katalysator bei 240 °C vor und bestimmt dann die Produktverteilung, ohne zuvor abzukühlen, so findet man bis herab zu 140 °C *trans*-Bevorzugung (diesem Ver-

³ A. ISMAYEL, Trabajo Especial de Grado, Caracas 1966.

⁴ H. NOLLER, H. HANTSCHKE u. P. ANDRÉU, J. Catalysis 4, 354 [1965]; S. SERAIN, Trabajo Especial de Grado, Caracas 1965.

⁵ O. NEUFANG, Dissertation, München 1967; J. GIRÓN, noch unveröffentlichte Messungen, Caracas 1966.

halten entsprechen die Angaben in der Tabelle). Wird bei dieser zuletzt geschilderten Verfahrensweise die Injektion bei 160 °C mehrmals wiederholt, so geht die *trans*-Bevorzugung in eine *cis*-Bevorzugung über.

Worauf dieses Verhalten zurückzuführen ist, läßt sich auf Grund der vorliegenden Resultate kaum schon sagen. Möglicherweise hat es mit dem Wassergehalt des Katalysators zu tun. MgSO_4 gibt bei etwa 160 °C sechs von seinen insgesamt sieben Molekeln Wasser ab⁶, das letzte Molekül wird bei 178 bis 285 °C abgegeben. Der geschilderte Befund verdient wohl eine getrennte Untersuchung, da er wahrscheinlich wertvolle Aufschlüsse über die Selektivität liefern wird.

1-Brombutan und 1-Chlorbutan

Wie bei früheren Untersuchungen^{2,7} an anderen Katalysatoren, finden wir nun auch an Sulfaten, daß man, von den 1-Butenderivaten ausgehend, etwa die gleiche Produktverteilung erhält, wie von den 2-substituierten Butanen aus (Abb. 2 bis 5). Was diesen Befund betrifft, so brauchen wir unserer früheren Deutung nichts hinzuzufügen, daß das zunächst entstehende 1-Carbonium-Ion zum stabileren 2-Carbonium-Ion isomerisiert, das dann mit den aus den 2-substituierten Butenderivaten gebildeten identisch ist. Ein überraschender neuer Befund ist, daß Li_2SO_4 in einem gewissen Temperaturbereich streng selektiv ausschließlich 1-Buten entstehen läßt (Abb. 7). Li_2SO_4 ist der erste Katalysator (von den bisher

untersuchten), der streng selektiv zu 1-Buten führt. Diese Eigenschaft läßt sich, wie wir kürzlich vorgeschlagen haben⁸, möglicherweise für die präparative Darstellung von 1-Buten ausnützen.

Inzwischen haben wir festgestellt, daß auch andere Lithiumsalze (z. B. Li_2CO_3 und Li_3PO_4) diese Eigenschaft haben, die offenbar zusammen mit einer ganz starken *cis*-Bevorzugung bei den 2-Derivaten des Butans auftritt³.

Ein stark ausgeprägter E2-Charakter des Mechanismus würde den Befund erklären. Wir kommen jedoch mit dieser Erklärung vorerst noch nicht recht durch. Denn dann müßten die Kaliumsalze diese Erscheinung noch stärker zeigen, oder zumindest ebenso. Denn an Kaliumsalzen sollte der E2-Charakter noch stärker sein, da doch die Wechselwirkung zwischen dem Kation des Katalysators und dem Halogen des Substrats kleiner ist als bei entsprechenden Lithiumsalzen. Kaliumsulfat aber zeigt weder die Bevorzugung von 1-Buten noch die von *cis*-2-Buten so stark wie Lithiumsalze (vgl. Tabelle und Abb. 3).

Andererseits aber ist die Stereospezifität von Kaliumsalzen eher stärker als die von Lithiumsalzen mit dem gleichen Anion⁵. Nach der Stereospezifität zu urteilen, haben somit die Kaliumsalze mehr E2-Charakter, nach der Selektivität für 1- und *cis*-2-Buten zu urteilen, haben die Lithiumsalze mehr E2-Charakter. Offenbar ist hier noch ein weiterer Faktor im Spiel, den wir noch nicht kennen.

Eliminierung und Isomerisierung

Es ist nun interessant festzustellen, daß Li_2SO_4 auch nicht wie die anderen Katalysatoren 1-Buten zu isomerisieren vermag, wenn man es im Gemisch mit HCl über den Katalysator leitet. Wohl aber vermag Li_2SO_4 die Isomerisierung von *cis*- zu *trans*-2-Buten zuwegebubringen (Abb. 7).

Die Mehrzahl unserer Eliminierungs-Katalysatoren gibt auch die Isomerisierung der Butene, insbesondere im Beisein von HCl. In den Abbn. 6 und 8 wird die Isomerisierung von 1-Buten mit der Eliminierung aus 2-Brombutan verglichen. An MgSO_4 sind die Produktverteilungen bei hohen Temperaturen denen des Gleichgewichts ähnlich. Bei tiefen Temperaturen dagegen ist die Menge an 2-Buten bei einer Eliminierung größer als bei der Isomerisie-

Abb. 7. Vergleich der Produktverteilung von Eliminierung und Isomerisierung an Li_2SO_4 . Δ Eliminierung aus 1-Brombutan (es entsteht nur 1-Buten). $\square$ Isomerisierung von 1-Buten und HCl 1:1 (im ganzen Bereich keine Isomerisierung). Durchgezogene Linien Eliminierung aus 2-Brombutan, gestrichelte Linien Isomerisierung von *cis*-2-Buten und HCl 1:1. $\circ$ 1-Buten, $\odot$ trans-2-Buten, $\bullet$ cis-2-Buten.

⁶ C. DUVAL, Inorganic Thermogravimetric Analysis. Elsevier, Amsterdam 1963.

⁷ H. NOLLER, P. ANDRÉU, E. SCHMITZ, A. ZAHLOUT u. R. BALLESTROS, Z. physik. Chem., Neue Folge 49, 299 [1966].

Abb. 8. Katalysator $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Vergleich von Eliminierung (durchgezogene Kurven) aus 2-Brombutan und Isomerisierung (gestrichelte Linien) einer Mischung 1:1 von 1-Buten und HCl. $\circ$ 1-Buten, $\odot$ *trans*-2-Buten, $\bullet$ *cis*-2-Buten.

Abb. 9. Katalysator BaSO_4 . Vergleich von Eliminierung (durchgezogene Kurven) aus 2-Brombutan und Isomerisierung (gestrichelte Kurven) einer Mischung 1:1 von *cis*-2-Buten und HCl. $\circ$ 1-Buten, $\odot$ *trans*-2-Buten, $\bullet$ *cis*-2-Buten.

rung. Dies zeigt, daß die Bildung des 2-Butens bei der Eliminierung direkt erfolgt, auf keinen Fall über die intermediäre Bildung des 1-Butens. Wir haben zwar nie einen solchen Mechanismus vermutet, was aber kaum bedeuten kann, daß man diese Frage nicht zu prüfen hätte. Wenn man bedenkt, daß die Pyrolyse von 2-Chlorbutan höchstwahrscheinlich eine *cis*-Eliminierung ist — sie liefert 1-Buten als Hauptprodukt⁹ — so scheint ein solcher Reaktionsmechanismus nicht so abwegig. Die hier vorliegenden Resultate schließen ihn jedoch aus. Denn in diesem Fall müßte bei tieferen Temperaturen 1-Buten das Hauptprodukt sein, da die Gelegenheit zu der anschließenden Isomerisierung geringer ist, als wenn man 1-Buten und HCl selbst vorgibt. An $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (Abb. 8) sind die beiden Produktverteilungen im gesamten Temperaturbereich einander gleich und sehr ähnlich dem Gleichgewicht. Dieser Fall erlaubt uns natürlich keinen ähnlichen Rückschluß auf den Mechanismus wie bei MgSO_4 .

Ein ähnlicher Vergleich für die Eliminierung aus 2-Brombutan und die Isomerisierung von *cis*-2-Buten ist in den Abbn. 7 und 9 für Li_2SO_4 bzw. BaSO_4 als Katalysator dargestellt. In beiden Fällen ist die bei der Eliminierung erhaltene Olefinverteilung näher dem Gleichgewicht als die bei der Isomerisierung erhaltene. Dies läßt den Schluß zu, daß sich als Primärprodukt nicht ausschließlich *cis*-2-Buten bildet, das dann in Folgereaktion zu den anderen Olefinen isomerisiert, sondern daß die drei Olefine wenigstens zu einem Teil wirkliche Primärprodukte sind. Würde es sich um eine Isomerisierung in einer Folgereaktion handeln, so müßte die Mischung aus

cis-2-Buten und HCl ein näher beim Gleichgewicht liegendes Olefingemisch geben, da sich ja bei der Eliminierung die zur Isomerisierung befähigten Reaktanten erst bilden müssen.

In Abb. 10 ist ein analoger Vergleich zwischen 1-Brombutan und der Mischung aus 1-Buten und HCl für BaSO_4 als Katalysator dargestellt. Auch in diesem Fall tritt die Frage auf, ob sich zunächst 1-Buten bildet, das desorbiert und in einer neuen Adsorption zu 2-Buten isomerisiert oder ob sich

Abb. 10. Katalysator BaSO_4 . Vergleich der Produktverteilung von Eliminierung (durchgezogene Kurven) aus 1-Brombutan und Isomerisierung (gestrichelte Kurven) einer Mischung 1:1 von 1-Buten und HCl. $\circ$ 1-Buten, $\odot$ *trans*-2-Buten, $\bullet$ *cis*-2-Buten.

2-Buten gleich in dem zur ersten Reaktion führenden Adsorptionsakt bildet. Wie man sieht, bleibt die 2-Butenbildung bei der Isomerisierung der Mischung von 1-Buten und HCl weit hinter der der Eliminierung zurück, was nur dann verständlich ist, wenn sich 2-Buten nicht in einem Folgeschritt bildet, sondern als Primärprodukt, d.h. wenn die Bildung des zur Isomerisierung fähigen Carbonium-Ions und dessen anschließende Isomerisierung im gleichen Adsorptionsakt erfolgen.

Wir danken dem Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico dafür, daß er die Besoldung eines der Autoren (P. A.) übernommen und außerdem diese Arbeit materiell unterstützt hat.

⁸ H. NOLLER, M. ROSA-BRUSIN u. P. ANDRÉU, Angew. Chem. 79, 187 [1967]; Internat. Ed. 6, 170 [1967].

⁹ H. HEYDTMANN u. G. RINCK, Z. physik. Chem., Neue Folge 30, 25 [1961]; 36, 75 [1963]; A. MACCOLL u. R. H. STONE, J. chem. Soc. [London] 1961, 2756.