Bentonit — ein Schichtsilikat — als Katalysator bei der elektrophilen aromatischen Substitution

Bentonite, a Layered Silicate in Electrophilic
Aromatic Substitution

J. Gosselek und W. W. Lotz

Bereich Organische Chemie der Gesamthoch-
schule Kassel

Z. Naturforsch. **33b**, 346 (1978);
eingegangen am 14. Dezember 1977

Bentonite, Catalyst, Friedel-Crafts-Alkylation

Bentonite is used as an heterogenous catalyst
in the liquid-phase alkylation of benzene and
toluene.

Der Einsatz von Montmorillonit, einem in Schichtengittern vorliegenden Aluminiumsilikat mit austauschbaren Kationen, als Hochtemperatur-Katalysator für Alkylierungsreaktionen in der Gasphase ist seit längerem bekannt [1].

Im Rahmen unserer Untersuchungen über organisch-chemische Reaktionsabläufe innerhalb zweidimensionaler Strukturen setzten wir Calcium-Bentonit — ein zu 78% aus Montmorillonit bestehendes Aluminiumsilikat — als festen Katalysator in der flüssigen Phase ein. Als sich zeigte, daß Benzol und Brom bei 80 °C glatt in hoher Ausbeute (79%) Brombenzol ergaben, verwandten wir auch Alkylhalogenide als Reaktionspartner von Aromaten. Mit Benzol erhielten wir monoalkylierte bzw. 1.4-dialkylierte Benzolderivate als Reaktionsprodukte, während mit Toluol als Monosubstitutionsprodukte 1.4-dialkylierte, daneben aber auch 1.3.5-trialkylierte Benzole entstanden.

Dabei ergab die Reaktion von Benzol mit den verschiedenen Butylbromiden eine deutliche Ab-

stufung der Reaktivität: 2-Brom-2-methyl-propan reagierte rascher und mit höherer Ausbeute als 2-Brom-butan, während 1-Brom-butan sich nicht umsetzen ließ. Die Alkylierung mit 1-Brom-2-methyl-propan verlief langsam und lieferte nach Umlagerung die gleichen Produkte wie die mit 2-Brom-2-methyl-propan. Benzylbromid reagierte ähnlich schnell wie 2-Brom-butan. Das durch Disubstitution entstandene 1.4-Dibenzyl-benzol läßt die Lösung violett fluoreszieren.

Charakteristisch für das Eintreten der Reaktion ist eine Rotfärbung von Katalysator und Lösung, die beim 2-Brom-2-methyl-propan augenblicklich, bei den anderen Alkylhalogeniden erst nach unterschiedlichen Zeiten auftritt. Da sich die gleiche Verfärbung auch bei Abwesenheit der Aromaten zeigt, nehmen wir für diese — den Friedel-Crafts-Alkylierungen analogen — Aromatenalkylierungen die vorhergehende Bildung eines Komplexes aus Alkylierungsmittel und Schichtengitter an. Untersuchungen zur Struktur dieser Komplexe werden zur Zeit durchgeführt. Daß die katalytische Wirkung des Calcium-Bentonits nicht auf in den Schichten befindliche Fe-III-Ionen zurückzuführen ist, geht aus dem Einsatz eines Bentonits hervor, der zuvor mit Natriumdithionit als Reduktionsmittel [2] behandelt wurde und noch seine ursprüngliche Wirksamkeit aufwies.

Arbeitsvorschrift: Zu 10 g Calcium-Bentonit werden der Aromat (1 mol) und das Alkylierungsmittel (0,3 mol) gegeben. Unter Rühren und Rückfluß erhitzt man das Gemisch zum Sieden. Nach Abklingen der HBr-Entwicklung wird die Lösung vom Katalysator abfiltriert, mit Wasser neutral gewaschen und mit MgSO_4 getrocknet. Anschließend wird destillativ aufgearbeitet.

Der Firma Erbslöh & Co, Geisenheimer Kaolinwerke, Geisenheim, danken wir für die Überlassung von Bentonitproben.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. J. Gosselek, Bereich Organische Chemie der Gesamthochschule Kassel, Heinrich-Plett-Straße 40, D-3500 Kassel.

[1] G. A. Olah, Friedel-Crafts-Chemistry, John Wiley and Sons, New York 1973.

[2] Privatmitteilung Prof. Dr. Lagaly, Kiel.

Tabelle. Ausbeuten der Alkylierungsprodukte.

Aromat	Alkylierungsmittel	Reaktionszeit [h]	Ausbeute [%]		Gesamt
			Monosubstitution	Disubstitution	
Benzol	2-Brom-2-methyl-propan	20	22,0	55,0	77,0
Benzol	2-Brom-butan	96	42,5	24,7	67,2
Benzol	1-Brom-2-methyl-propan	200	20,7	3,2	23,9
Benzol	1-Brom-butan	220	—	—	—
Toluol	2-Brom-2-methyl-propan	24	76,6	2,2	78,8
Toluol	2-Brom-butan	210	60,4	—	60,4
Benzol	Benzylbromid	24	44,5	10,0	54,5