



Studiengang Diplom – Chemie

Diplomarbeit

Acylierung aromatischer Verbindungen
an Zeolithen vom Typ Beta

vorgelegt von: Elke Schlotthauer

Betreuender Gutachter: Prof. Dr. Frank Rößner

Zweiter Gutachter: Priv.-Doz. Dr. Axel Brehm

Oldenburg, 31. August 1999

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	4
2. Literaturübersicht	7
2.1. Fries-Umlagerung mit Aluminiumtrichlorid	7
2.1.1. Einfluß der Temperatur	7
2.1.2. Reaktionsmechanismus	8
2.2. Fries-Umlagerung an Zeolithen	8
2.2.1. Struktur der Zeolithe.....	8
2.2.2. Einfluß der Temperatur	9
2.2.3. Einfluß des Katalysators	10
2.2.4. Reaktionsmechanismus	11
2.3. Fries-Umlagerung an Nafion Harzen	11
2.3.1. Struktur des Nafion Harzes	11
2.3.2. Eigenschaften des Nafion Harzes	12
2.3.3. Vergleich von Zeolithen und Nafion Harz	12
2.4. Desaktivierung der heterogenen Katalysatoren	13
2.5. Fries-Umlagerung verschiedener Ester	14
2.5.1. Fries-Umlagerung von Phenylacetat	15
2.5.2. Fries-Umlagerung von 2,6-Dimethylphenylacetat	15
2.5.3. Fries-Umlagerung von Propionsäurephenylester	16
2.5.4. Fries-Umlagerung von Buttersäurephenylester	18
2.5.5. Fries-Umlagerung von Phenyltrifluoracetat	18
2.5.6. Fries-Umlagerung von Phenylpyruvat	19
2.5.7. Fries-Umlagerung von Acrylsäurephenylester	20
2.6. Umlagerungsreaktion von Alkylphenylethern	20
2.6.1. Reaktionsbedingungen und Ergebnisse	20
2.6.2. Reaktionsmechanismus	21
2.7. Auswahl der Ester	21
3. Experimenteller Teil	23
3.1. Versuchsaufbau	23
3.1.1. Der Rieselbettreaktor	23
3.1.2. Der modifizierte Rieselbettreaktor	25
3.2. Chemikalien und Katalysatoren	26

3.3. Aktivierung der Zeolithe	28
3.3.1. Aktivierung im Aktivierungsrohr	28
3.3.2. Aktivierung im Muffelofen	28
3.4. Bestimmung des Glühverlustes	28
3.5. Trocknung des Phenylacetats	29
3.6. Versuchsdurchführung	29
3.6.1. Versuchsdurchführung im Rieselbettreaktor	29
3.6.2. Versuchsdurchführung im modifiziertem Rieselbettreaktor	30
3.7. Herstellung von 2,6-Dimethylphenylacetat	30
3.8. Herstellung von Propionsäurephenylester	31
4. Analyse und Auswertung	33
4.1. Probennahme	33
4.2. Der Gaschromatograph	33
4.3. Bestimmung der Responsefaktoren	35
4.4. Auswertung	36
5. Ergebnisse und Diskussion	38
5.1. Reproduzierbarkeit von Versuchen im Rieselbettreaktor	38
5.2. Variation der Eduktmenge	39
5.3. Einfluß der Aktivierung des Katalysators	40
5.4. Einfluß des Wassergehaltes im Phenylacetat	41
5.5. Zugabe von dem Lösungsmittel Sulfolan	41
5.6. Optimierung des Versuchsaufbaus und der Katalysatorschichtung	41
5.7. Einfluß des Si/Al-Verhältnisses des Katalysators	42
5.8. Vergleich Rieselbettreaktor / modifizierter Rieselbettreaktor	43
5.9. Fries-Umlagerung von 2,6-Dimethylphenylacetat	47
5.10. Fries-Umlagerung von Propionsäurephenylester	49
6. Zusammenfassung und Ausblick	55
7. Literatur	58

1. Einleitung

Acylsubstituierte Phenolderivate oder allgemeiner aromatische Ketone sind wichtige Zwischenprodukte zur Darstellung von pharmazeutischen Produkten, Kosmetika und Feinchemikalien. So finden zum Beispiel Propiophenole Verwendung für die Synthese von Kryptophenolen, die als mögliche Alternative für die sehr giftigen Phenole als keimtötendes Mittel untersucht werden [1].

Die Darstellung aromatischer Ketone kann auf zwei unterschiedlichen Wegen erfolgen. Teils wird die Fries-Umlagerung angewendet, und teils verwendet man die Acylierung von Phenolen. Bei der Fries-Umlagerung werden Phenylester der unterschiedlichsten Carbonsäuren am Katalysator (zum Beispiel Aluminiumtrichlorid) bei erhöhter Temperatur zu acylsubstituierten Phenolderivaten umgelagert (siehe Abbildung 1.1.):

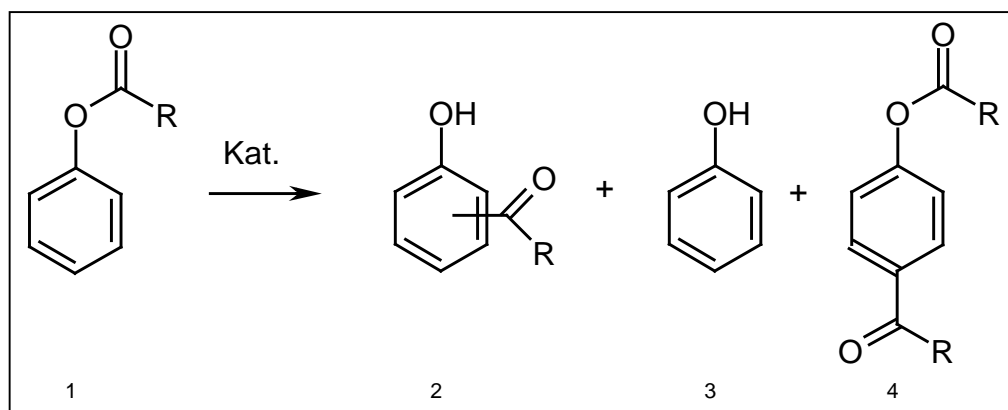


Abbildung 1.1.: Fries-Umlagerung

1: Phenylester, 2: acylsubstituierte Phenolderivate, 3: Phenol, 4: acylsubstituierte Phenylester

Die Acylierung von Phenolen geschieht ebenfalls am Katalysator (z. B.: Aluminiumtrichlorid) mit Carbonsäurechloriden oder Carbonsäureanhydriden und ist auch unter dem Namen Friedel-Crafts-Alkanoylierung bekannt [2].

Die Vorteile der Fries-Umlagerung liegen in ihrer gelegentlich besseren Ausbeute und der geringen Notwendigkeit zur Modifikation des experimentellen Prozesses für verschiedene Ester. Aus diesem Grund wird sie häufig bevorzugt, obwohl es sich um eine Zwei-Schritt-Reaktion (1. Herstellen des Esters, 2. Umlagerungs-

reaktion) handelt im Vergleich zur Ein-Schritt-Reaktion der Acylierung von Phenolen [3].

Der Einsatz von Aluminiumtrichlorid als Katalysator in der konventionellen Fries-Umlagerung hat viele Nachteile. So muß das Aluminiumtrichlorid zum Beispiel in überstöchiometrischen Mengen zugegeben werden und wird bei der Reaktion verbraucht. Das anfallende Salz führt zu hohen Deponiekosten. Es handelt sich hierbei also nicht wirklich um die Zugabe eines Katalysators laut seiner herkömmlichen Definition. Zudem entsteht bei der Aufarbeitung Salzsäure, die zu umweltschutztechnischen und auf Grund der Korrosion zu materiellen Problemen führt. Aus diesen Gründen hat man Alternativen zum Aluminiumtrichlorid gesucht.

Die Verwendung von Acetanhydrid mit Fluorwasserstoff [4] als Katalysator ist für die aromatische Acylierung z. B. von Phenol untersucht worden. Sie führt zu salzarmen Synthesen und wird bei Hoechst industriell angewendet. Allerdings bleiben auch hier die Nachteile der homogenen Katalyse (z. B. Trennung des Katalysators vom Produkt) und das Arbeiten mit Fluorwasserstoff bedingt ebenfalls besondere Materialien. Eine vielversprechende Alternative scheint aus diesen Gründen die heterogene Katalyse zu sein. Man versucht sie mit Hilfe von Nafion-Harzen [5] oder Zeolithen zu realisieren.

Zeolithe besitzen eine genau definierte und sehr große Oberfläche. Zudem läßt sich ihre Säurestärke genau regulieren und einstellen. Bedingt durch ihre bestimmte Porengröße besitzen sie zusätzlich die Möglichkeit der Formselektivität, wodurch ihre Anwendung besonders von Interesse wäre. Es stellte sich aber heraus, daß die Zeolithe in der Regel nach einer anfänglich hohen Aktivität sehr schnell desaktivieren. Um diesen Nachteil zu umgehen, wurde der Rieselbettreaktor [6] entwickelt, in dem zusätzlich zur Reaktion eine Extraktion des Zeolithen stattfindet, die der Desaktivierung entgegenwirken soll. Vergleiche mit dem herkömmlichen Rührkesselreaktor bewiesen die langsamere Desaktivierung und führten dadurch zu höheren Umsätzen.

Aufgabe dieser Arbeit war es, die Versuchsbedingungen im Rieselbettreaktor anhand einer Modellreaktion, der Fries-Umlagerung von Phenylacetat am Zeolithen H-Beta, Si/Al = 90, zu untersuchen und zu variieren. Nach einer Modifizierung des Rieselbettreaktors sollte der H-Beta mit unterschiedlichen Si/Al-Verhältnissen getestet werden. Diese verbesserten Versuchsbedingungen sollten dann auf die Fries-Umlagerung anderer Phenylester übertragen und angewendet werden. Die Wahl der Ester sollte nach Diskussion ausgewählter Beispiele (siehe Kapitel 2.5. und 2.7.) erfolgen. Zudem sollten andere Reaktionen, bei denen der Rieselbettreaktor Anwendung finden könnte, erörtert werden (siehe Kapitel 2.6.). Bei der Bearbeitung der homogenen Katalyse am Beispiel des Aluminiumtrichlorids (siehe Kapitel 2.1.) und der heterogenen Katalyse am Zeolithen (siehe Kapitel 2.2.) ist vor allen Dingen auf die Reaktionsbedingungen mit dem Schwerpunkt der Temperaturführung eingegangen worden, da die Frage nach der optimalen Reaktionstemperatur für die Fries-Umlagerung vor allem bei der Verwendung von Zeolithen als Katalysatoren bisher noch nicht zufriedenstellend geklärt worden ist. Zur ausführlicheren Diskussion der heterogenen Katalyse, z. B. über die Eigenschaften der Zeolithe oder den Reaktionsmechanismen an diesen, sei auf die aus dem letzten Jahr aktuelle Literaturstelle [6] verwiesen.

2. Literaturübersicht

2.1. Fries-Umlagerung mit Aluminiumtrichlorid

Wie schon in der Einleitung erwähnt, handelt es sich bei der Fries-Umlagerung, die 1908 entdeckt wurde, um eine Umlagerungsreaktion von Phenylestern zu Acylphenolen. In der konventionellen Synthese, die auch industrielle Anwendung findet, werden häufig Lewisäuren, zum Beispiel Aluminiumtrichlorid, als Katalysatorersatz verwendet.

Arbeitet man ohne Lösungsmittel (polare Lösungsmittel begünstigen die Bildung des p-Produktes), so verwendet man das Aluminiumtrichlorid in überstöchiometrischen Mengen im Verhältnis zum Ester. Je mehr Aluminiumtrichlorid man einsetzt, desto höher ist die Menge an gebildetem p-Produkt. In der Regel arbeitet man bei Temperaturen zwischen 120-160 °C. Nach der Reaktion reagiert die Aluminiumverbindung mit Eis und verdünnter Salzsäure ab. Das Reaktionsprodukt scheidet sich meist als ölige Schicht ab und wird in Ether oder Benzol aufgenommen. Nach Ausschütteln mit verdünnter Natron- oder Kalilauge isoliert man die Acylphenole aus der alkalischen Lösung durch Ansäuern. 2-Acylphenole sind meist wesentlich leichter flüchtig als 4-Acylphenole durch die Möglichkeit zur Ausbildung eines Chelates. Die Siedepunktdifferenz beträgt bis zu 50 °C, so daß die Produkte gut destillativ getrennt werden können [7].

2.1.1. Einfluß der Temperatur

In der Regel wird bei niedrigen Temperaturen bevorzugt das p-Acylphenol gebildet und bei höheren Temperaturen hauptsächlich das o-Isomer [8]. Manche Autoren versuchen die Temperaturen genauer zu definieren. So meinen z.B. Hauptmann et al. [9], daß bei circa 60 °C in der Regel das p-Produkt entsteht und bei Temperaturen von über 160 °C meistens das o-Acylphenol. Beyer und Walter [10] dagegen setzten die Grenze bei 100 °C: über 100 °C entsteht das o-Isomer und darunter das p-Produkt.

Eine Erklärung für diese Beobachtung liefert Christen [8]: Er geht davon aus, daß das p-Isomer kinetisch gesteuert gebildet wird und daß seine Synthese somit rascher erfolgt. Das o-Produkt dagegen soll stabiler sein trotz der Nähe der beiden

Substituenten zueinander, da die Möglichkeit zur Bildung eines Chelatkomplexes besteht.

Bei der Wahl der Temperatur beachte man aber ebenfalls, daß bei niedrigen Temperaturen, z. B. Raumtemperatur die Reaktion sehr langsam vonstatten geht. Mit steigender Temperatur erhöht sich auch die Reaktionsgeschwindigkeit [7].

2.1.2. Reaktionsmechanismus

Es ist anzunehmen, daß der Umlagerungsmechanismus der Fries-Reaktion sowohl intra- (Reaktion 1. Ordnung) als auch intermolekular (Reaktion 2. Ordnung) abläuft, je nach Wahl des Phenylesters, der Menge an Aluminiumchlorid, der Reaktionstemperatur, der Polarität des Lösungsmittels und der Konzentration [7]. Hierbei liegt die Vermutung nahe, daß die Umlagerung in p-Position hauptsächlich intermolekular abläuft, während die Verschiebung in o-Position meist intramolekular verläuft [11]. Ogata und Tabuchi [11] finden den Beweis für diese These, die Beobachtung der Fries-Umlagerung mit radioaktiv markiertem Essigsäureanhydrid und seine Verteilung in den Produkten, unzulänglich, da die Abweichungen innerhalb des experimentellen Fehlers liegen. Sie schlagen daher einen übergreifenden Mechanismus über einen π -Komplex vor.

2.2. Fries-Umlagerung an Zeolithen

Aufgrund der in der Einleitung schon erwähnten Nachteile der Fries-Umlagerung mit Aluminiumtrichlorid oder auch anderer homogener Katalysatoren, ist man weiterhin auf der Suche nach Katalysatoren mit günstigeren Eigenschaften. Als vielversprechende Alternative werden unter anderem die Zeolithe als saure heterogene Katalysatoren für die Fries-Umlagerung untersucht.

2.2.1 Struktur der Zeolithe

Zeolithe sind Alkali- bzw. Erdalkali-Alumosilikate, die sowohl natürlich vorkommen als auch synthetisch hergestellt werden können [6]. TO_4 -Tetraeder mit T gleich Si^{4+} - oder Al^{3+} -Kation bilden dabei die elementare Struktureinheit. Eine Verknüpfung dieser TO_4 -Tetraeder über die Sauerstoffatome führt über sekundäre Baueinheiten zu Strukturen, die über Hohlräume und Kanäle verfügen. Um den Ladungsausgleich der AlO_4^- -Tetraeder herbeizuführen, befinden sich in

diesen Hohlräumen und an der Oberfläche Kationen, z.B. Ammonium-, Alkali- oder Erdalkalitionen oder Protonen.

Die Struktur des in dieser Arbeit verwendeten Zeolithen H-Beta verfügt über ein tetragonales Kristallgitter mit zwei verschiedenen 12-Ring-Poren-Systemen. Er gehört zu den weitporigen Zeolithen [6].

2.2.2. Einfluß der Temperatur

Viele Versuche wurden in der Gasphase in einem Durchflußreaktor bei 400 °C und Atmosphärendruck durchgeführt. Die Menge des Zeolithen betrug 0,5 g und der Druck der organischen Reaktanden betrug 0,1 bar in 0,9 bar Stickstoff [12,13]. Als Reaktion wurde die Fries-Umlagerung von Phenylacetat untersucht, wobei Phenol als Hauptprodukt entstand. Der Umsatz lag nach acht Stunden zwischen 4,2 und 6,6 mol %, je nach Wahl des Katalysators. Die Selektivität des o-Isomers überschritt dabei nicht 3,5 mol % und die des p-Produktes betrug unter 0,5 mol % [13].

Vogt, Kouwenhoven und Prins [14] führten Experimente bei unterschiedlichen Bedingungen durch. Zum einen machten sie ebenfalls Versuche in der Gasphase in einem Durchflußreaktor bei Atmosphärendruck und 250, 300 sowie 420 °C. Zum anderen machten sie im selben Reaktor Versuche in der flüssigen Phase bei Temperaturen von 180 °C (1 atm) und 250 °C (5 atm) und in einem Chargenreaktor Versuche in der flüssigen Phase bei 180 °C mit 1,5 g Zeolith und 55 mmol Substrat. In der Regel wurden die Zeolithe vor Gebrauch aktiviert.

Ergebnis ihrer Untersuchungen war [14], daß bei den Gasphasenreaktionen von Phenylacetat mit abnehmender Temperatur die Selektivität des Phenols sank und daß die Selektivität der gewünschten Produkte, o- und p-Hydroxyacetophenon (o-HAP bzw. p-HAP) und p-Acetoxyacetophenon (p-AAP), stieg. Die Katalysatorstabilität steigerte sich allerdings nicht. Die Autoren schlossen daraus, daß die Gasphasenbedingungen zu extrem sind für die Fries-Umlagerung.

Bei den Versuchen der Fries-Umlagerung von Phenylacetat in der flüssigen Phase im Chargenreaktor bei 180 °C hingen Umsatz und Selektivität stark ab von der Art des Zeolithen [14]. Nach 24 Stunden erzielte der ZSM-5 mit einem Umsatz von 69 % und einer Selektivität für das p-Produkt von 43 % die besten Ergebnisse. Die Phenolbildung war stark zurückgegangen auf 12 %. Die o-Isomer-Selektivität betrug 28 %. Ebenfalls gute Ergebnisse ergaben sich mit dem Beta-Zeolithen. Sein Umsatz betrug 58 % und die Selektivitäten: 16 % für das p-Isomer, 20 % für das o-Produkt und 27 % für Phenol. Mit diesen Ergebnissen war bewiesen, daß die Gasphase, also zu hohe Temperaturen, zu extrem sind für die Fries-Umlagerung.

Bei den kontinuierlichen Flüssigphasenversuchen von Phenylacetat im Durchflußreaktor ergab eine Temperaturerhöhung von 180 °C (1 atm) auf 250 °C (5 atm) eine Verschiebung vom p/o-Verhältnis von 1,1 zu 0,5 [14]. Bei höheren Temperaturen wird also wie bei der Reaktion mit Aluminiumtrichlorid als Katalysatorersatz die Selektivität in Richtung des o-Isomers verschoben.

Der Umsatz ist anfänglich im Durchflußreaktor meist größer bei höherer Temperatur, die Desaktivierung ist aber nach einiger Zeit bei jeglicher Temperatur gleich stark [14]. Bei gleicher Temperatur aber unterschiedlichen Drücken, sind die Umsätze in der flüssigen Phase größer als in der Dampfphase.

2.2.3. Einfluß des Katalysators

Die Art des Zeolithen hat großen Einfluß auf den Umsatz und die Selektivität. Die Zeolithen ZSM-5 und Beta erweisen dabei die höchsten Umsätze und Selektivitäten, wobei es bedingt durch den kleineren Porendurchmesser beim ZSM-5 zur Formselektivität und somit zur besonders hohen para-Selektivität kommt. Der Beta hat zwar anfänglich höhere Umsätze, aber seine Desaktivierung geht auch schneller vonstatten durch die Bildung unerwünschter, zum Teil nicht identifizierter Nebenprodukte [14,15].

Für den ZSM-5 ist die Bildungsrate von o-HAP , p-HAP und p-AAP 0,032 mol/min pro Aluminium-Atom, unabhängig vom Si/Al-Verhältnis des ZSM-5-Katalysators [14].

Ändert man das Si/Al-Verhältnis im Zeolithen H-Beta, was Vogt, Kouwenhoven und Prins [14] an der Fries-Umlagerung von Phenylacetat im Chargenreaktor bei 180 °C untersucht haben, so erhält man keine Abhängigkeit der Reaktion und des Umsatzes vom Si/Al-Verhältnis. Die Autoren folgerten daraus, daß die Reaktion einer starken diffusionalen Begrenzung unterliegt, die aber nicht durch unzureichendes Rühren im Reaktor bedingt war.

2.2.4. Reaktionsmechanismus

Wie auch bei der Reaktion mit Aluminiumtrichlorid wird angenommen, daß die Bildung des o-Isomers intramolekular verläuft und die des p-Produkts intermolekular (z. B. durch den Übergang einer Acylgruppe von einem Phenylacetatmolekül hin zu einem Phenolmolekül oder durch Reaktion von Phenol mit einem Acylium-Ion oder Keten, gebildet durch die Dissoziation von Phenylacetat). p-Acetoxy-acetophenon scheint ein Übergangsprodukt zu sein, das durch die Reaktion zweier Phenylacetatmoleküle miteinander oder durch die Reaktion von Phenylacetat mit einem Acylium-Ion oder Keten-Molekül oder durch Veresterung von p-Hydroxy-acetophenon entsteht und das durch Reaktion zum p-Hydroxy-acetophenon über eine Acyliumion-Abspaltung wieder abgebaut wird [6,14].

2.3. Fries-Umlagerung an Nafion Harzen

Aufgrund der schnellen Desaktivierung der Zeolithe, der aber ansonsten nicht zu unterschätzenden Vorteile der heterogenen Katalyse, wie z. B. die leichte Abtrennbarkeit des Katalysators, sucht man weiterhin Ersatz für Mineralsäuren. Ein weiteres Beispiel für die heterogen katalysierte Fries-Umlagerung stellt die Reaktion an Nafion Harz dar [5].

2.3.1. Struktur des Nafion Harzes

Nafion Harz ist ein stark saurer Perfluorschwefelsäureharz. Dieser Harz ist ein Copolymer von Tetrafluorethen, ein Perfluorschwefelether-Derivat mit einem Gerüst ähnlich wie Teflon.

2.3.2. Eigenschaften des Nafion Harzes

Die sauren Zentren des Harzes bilden die $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppen. Die Hammett-Säurestärke ist ähnlich wie die konzentrierter Schwefelsäure ($-\text{H}_0 = 12$). Bedingt durch das Perfluorcarbon-Gerüst ist die chemische Passivität sehr hoch für einen organischen Harz.

Bis jetzt ist eine beachtliche Anzahl an Reaktionen mit sauren Nafionharzen katalysiert worden. Wegen der sehr begrenzten Oberfläche ($0,02 \text{ m}^2/\text{g}$) des reinen Harzes und der sehr begrenzten Erreichbarkeit der sauren Zentren ist die Aktivität in wenig polaren Lösungsmitteln oder in der Gasphasenreaktion sehr gering.

Es sind jedoch neuere Materialien mit verbesserten Eigenschaften gefunden worden. Diese Verbesserung ist dadurch erreicht worden, daß man nanogroße Partikel von Nafion in eine hoch poröse Silicium-Matrix eingeschlossen hat. Auf diesem Wege ist die Oberfläche des neuen Nafion im Silicium-Verbund Katalysator angestiegen und was noch wichtiger ist, die Zugänglichkeit der sauren Zentren ist gestiegen. Die Aktivität dieser neuen Gruppe von harten Säuren ist signifikant angestiegen, sogar in wenig polaren Lösungsmitteln oder in Gasphasenreaktionen [5].

2.3.3. Vergleich von Zeolithen und Nafion Harz

Der Nafion in Silicium-Verbund Katalysator enthält 13 bzw, 40 Gew-% Nafion. Das reine Nafionharz ist mit 100 Gew-% ausgezeichnet. Alle Harze wurden vor ihrem Gebrauch für vier Stunden bei $150 \text{ }^\circ\text{C}$ im Vakuum getrocknet. Zeolithe zum Vergleich wurden vor Gebrauch bei $550 \text{ }^\circ\text{C}$ für acht Stunden calciniert. Auch Reaktanden und Lösungsmittel wurden über dem Molsieb getrocknet [5].

Die Reaktionen wurden im Chargenreaktor unter trockener Argonatmosphäre bei $100\text{-}200 \text{ }^\circ\text{C}$ für 18 Stunden durchgeführt. Die Reaktionslösung enthielt zu 78 Gew-% Lösungsmittel, zu 20 Gew-% Phenylacetat und zu 2 Gew-% Katalysator.

Die Fries-Umlagerung von Phenylacetat in Cumol führte zu den besten Ergebnissen mit dem Zeolithen Beta als Katalysator oder mit dem Nafion Harz-Silicium-Verbund mit 13 Gew-% Nafion. Mit Umsätzen von unter 20 % und

Selektivitäten für o- und p-HAP von unter 50 % waren die Ergebnisse aber nicht sehr ergiebig und selektiv. Das änderte sich mit der Fries-Umlagerung von Phenylacetat mit Phenol als Lösungsmittel. Wieder ergaben sich für den Verbund Nafion Harz und den Zeolithen Beta die besten Ergebnisse. Beim 13 Gew-% Nafion Harz blieb der Umsatz bei ca. 20 %, aber die Selektivität stieg auf über 90 %. Der Beta-Zeolith steigerte seinen Umsatz auf 40 % und die Selektivität auf über 70 %. Die anderen Zeolithe wie USY, Y und ZSM-5 hatten zwar auch gute Selektivitäten, aber Umsätze unter 20 %. Der Nafion Harz ist also mit seiner Aktivität im oberen Bereich der Zeolithe einzuordnen. Da er aber ebenso schnell desaktiviert wie die Zeolithe, werden mit ihm keine wirklichen Vorteile erzielt. Ebenfalls hat sich gezeigt, daß man mit dem Einbau des Harzes in eine Matrix aus Silicium bessere Ergebnisse, das heißt höhere Selektivität und Aktivität erzielt [5].

2.4. Desaktivierung der heterogenen Katalysatoren

Laut Heidekum, Harmer und Hoelderich [5] hat die Desaktivierung der heterogenen Katalysatoren wie Zeolithe und Nafion Harz folgende Ursachen: Das Hauptnebenprodukt Phenol kann durch Zersetzung von Phenylacetat oder durch Deacylierung der Produkte gebildet werden. In beiden Fällen kann reaktives Keten gebildet werden, welches in weiterer irreversibler Reaktion unselektiv zu verschiedenen Produkten reagiert. Diese Folgeprodukte des Ketens führen durch Verkoken zu der schnellen Desaktivierung des Katalysators und sind ebenfalls verantwortlich für die geringe Selektivität der Fries-Umlagerung. Nimmt man Phenol als Lösungsmittel, so ist es von vorneherein im Überschuß vorhanden und seine Bildung und damit die begleitende Bildung des Ketens wird unterdrückt bzw. umgekehrt.

Rohan, Canaff, Fromentin und Guisnet [16] haben die Desaktivierung des Zeolithen Beta, Si/Al = 10, während der Acylierung von Anisol mit Acetanhydrid in der flüssigen Phase in einem Festbettreaktor, wie er industriell verwendet wird, untersucht. Die Schlußfolgerung ihrer Versuche ist folgende: Das gewünschte entstehende Produkt, p-Methoxy-Acetophenon, begrenzt seine eigene Synthese dadurch, daß es in den Mesoporen des Zeolithen verbleibt und nur langsam von den aktiven sauren Zentren wegdiffundiert. Hierdurch hindert es nachfolgendes Anisol, in die Poren und an die sauren Zentren zu gelangen. Die Polyacetylierung

von Anisol, gefolgt von Cyclisierung und Dehydratisierung (siehe Abbildung 2.1.) oder die Aldolkondensation-Dehydratisierung von p-Methoxyacetophenon (siehe Abbildung 2.2.) führen zusätzlich zur Bildung von Koks, welcher die Mikroporen des Zeolithen blockiert und somit ebenfalls die Diffusion von Anisol an die sauren Zentren des Katalysators verhindert.

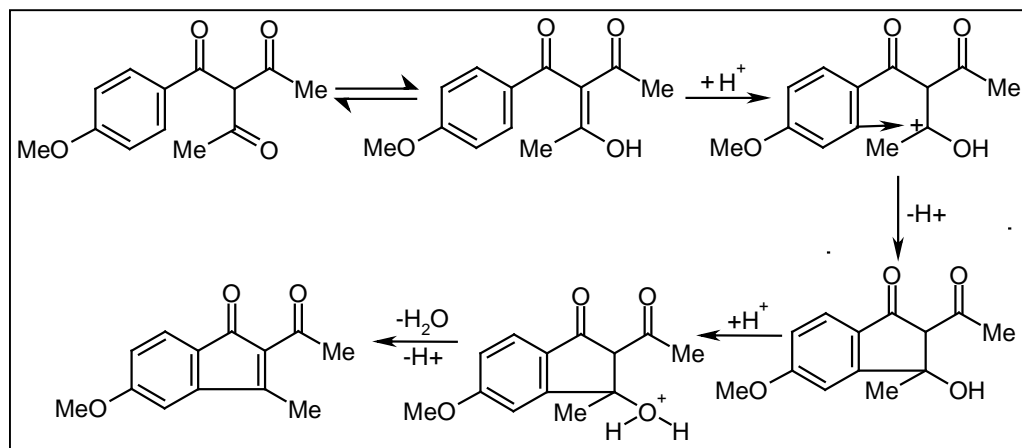


Abbildung 2.1.: Cyclisierung und Dehydratisierung von polyacetyliertem Anisol

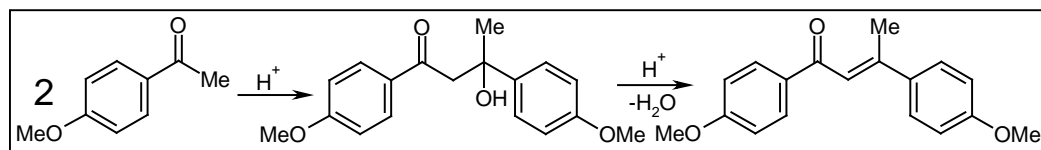


Abbildung 2.2.: Aldolkondensation-Dehydratisierung von p-Methoxyacetophenon

Das Produkt selber und sich bildender Koks führen also zur Desaktivierung des Katalysators. Nimmt man Anisol im Überschuß sozusagen als Lösungsmittel, so kann die Desaktivierung des Zeolithen verlangsamt werden, da das Edukt im Überschuß vorhanden leichter an die sauren Zentren gelangt.

2.5. Fries-Umlagerung verschiedener Ester

Die Fries-Umlagerung ist möglich mit den verschiedensten Arylestern [7]. So funktioniert die Fries-Umlagerung zum Beispiel mit Arylestern beliebiger Fettsäuren ausgenommen der Ameisensäure. Ein Anstieg der Molekulargröße des Restes R ($Ar-O-CO-R$) führt dabei zur bevorzugten Bildung des o-Derivates. Die Arylester aromatischer Carbonsäuren sind der Fries-Umlagerung etwas

schwieriger zugänglich als die aliphatischer Carbonsäuren, aber eine Umlagerung ist dennoch möglich. Arylester, die ein Halogen oder eine Nitrogruppe enthalten, sind der Fries-Umlagerung ebenfalls zugänglich. Auch O-Acyl-Derivate von Hydroxy-benzoensäuren wie die 2-Acetoxy-Benzoensäure oder Carbonsäureester aromatischer heterocyclischer Hydroxy-Verbindungen wie z. B. 4-Acetoxy-6-methyl-1-phenyl- α -pyridon gehen die Fries-Umlagerung ein. α,β -ungesättigte Carbonsäure-Phenylester wie z. B. Buten-2-säure-4-methylphenylester cyclisieren nach der Umlagerung zu Hydroxy-oxo-indanen (für das Beispiel: 7-Hydroxy-3,4-dimethyl-indanon-(1)) [7]. Auf eine Auswahl der Phenylester soll im folgendem genauer eingegangen werden.

2.5.1. Fries-Umlagerung von Phenylacetat

Die Fries-Umlagerung von Phenylacetat ist schon viel untersucht worden. Sie wird häufig als Beispielreaktion für die Umlagerung zur Untersuchung der unterschiedlichsten Bedingungen gewählt. So sind zum Beispiel die ganzen Untersuchungen der Fries-Umlagerung an Zeolithen zunächst mit Phenylacetat durchgeführt worden (siehe Kapitel 2.2.). Die Fries-Umlagerung von Phenylacetat z. B. führt im Chargenreaktor bei Atmosphärendruck und 180 °C mit 55 mmol Edukt und 1,5 g Beta-Zeolith, Si/Al = 25, nach 24 Stunden zu einem Umsatz von 58 % und einer Selektivitätenverteilung wie folgt: Phenol 27 %, o-HAP 20 %, p-HAP 16 %, p-AAP 8 % und andere 31 % [14].

2.5.2. Fries-Umlagerung von 2,6-Dimethylphenylacetat

Benington et al. [17] zeigen die Darstellung von 2,6-Dimethyl-phenylacetat aus 2,6-Dimethylphenol und Essigsäureanhydrid ohne Katalysator auf. Der Siedepunkt von 2,6-Dimethylphenylacetat wird mit 83-85 °C / 0,6 mm angegeben. Nach de la Mare et al. [18] beträgt der Siedepunkt 215-216 °C und der Schmelzpunkt 20-21 °C.

Laut Beilstein [19] ist die Fries-Umlagerung von 2,6-Dimethylphenylacetat oder auch Essigsäure-(2,6-dimethyl-phenylester) nach vier verschiedenen Variationen mit Aluminiumtrichlorid als Reagens untersucht worden. Benington et al. [17] beschreiben die Fries-Umlagerung von 2,6-Dimethylphenylacetat als Reaktion mit wasserfreiem Aluminiumtrichlorid, die mit einem Dampfbad gestartet wird und

dann bei Raumtemperatur für zwei Stunden geführt wird. Nach einer weiteren halben Stunde Dampfbad wird die Reaktionsmischung dann auf Salzsäure und Eis gegeben, wobei das Produkt, p-Hydroxy-2,6-dimethylacetophenon, ausfällt. Inclusive einer Umkristallisation in Methanol-Wasser erhält man eine Ausbeute von 71 %. Der Schmelzpunkt der erhaltenen gelben Plättchen beträgt 154-154,5°C.

Laut Goldstein und McNelis [20] findet die Fries-Umlagerung von 2,6-Dimethylphenylacetat mit Aluminiumtrichlorid bei 120 °C statt. Die Ausbeute beträgt hier 96 %, der Schmelzpunkt 150-151 °C nach der Umkristallisation in Ethanol .

Auch v. Auwers und Mauss [21] haben die Fries.Umlagerung von 2,6-Dimethylphenylacetat mit Aluminiumtrichlorid untersucht, wobei sie ihre Versuche jeweils mit und ohne Nitrobenzol durchgeführt haben.

Das Produkt, p-Hydroxy-2,6-dimethylacetophenon, wird bei Benington et al. [17] für die Darstellung von 3,5-Dimethyl-4-methoxy- β -phenethylamin verwendet. In dieser Arbeit wird der Einfluß von Ringsubstituenten auf die psychopharmakologische Aktivität von substituierten β -Phenethylaminen anhand dem Verhalten von Katzen untersucht.

2.5.3. Fries-Umlagerung von Propionsäurephenylester

Miller und Hartung [22.] beschreiben eine sehr einfache Darstellung des Esters aus Phenol und Propionylchlorid ohne Katalysator, bei der eine anschließende Destillation der Reaktionsmischung nicht nötig ist, da das Nebenprodukt, Salzsäure, gasförmig entweicht, und die Reaktion so vollständig abläuft, daß man eine genügende Reinheit bekommt. Weitere Darstellungen erläutern unter anderem O'Connor und Mitha [23] aus Phenol und Propionylanhydrid oder Hartung et al. [24] aus Phenol, Propionylsäure und Thionylchlorid. Der Siedepunkt des Esters beträgt laut Hartung et al. [24] 200-210 °C.

Miller und Hartung [22] nehmen für die Fries-Umlagerung von Propionsäurephenylester wasserfreies Aluminiumtrichlorid und Kohlendisulfid. Die Mischung wird mit Hilfe eines Dampfbades zum gelinden Sieden gebracht. Nachdem dann das Kohlendisulfid abdestilliert worden ist, wird mit einem Ölbad auf 140 °C erwärmt. Die Zugabe von konzentrierter Salzsäure und Eiswasser führt dazu, daß

das p-Propiophenol ausfällt. Eine Umkristallisation in Methylalkohol ergibt eine Ausbeute von 34-39 % der theoretischen Menge. Der Schmelzpunkt beträgt 145-147 °C. Bei der Zugabe von Natronlauge zu der restlichen Reaktionsmischung fällt das o-Propiophenol als Öl an, welches mit Ether extrahiert werden kann. Die Zugabe von Salzsäure neutralisiert die wässrige Phase. Anschließend wird die organische Phase getrocknet und destilliert. Man erhält eine Ausbeute von 32-35 % der theoretischen Menge, und der Siedepunkt beträgt 110-115 °C / 6 mm. Noch zusätzlich gewonnenes p-Propiophenol siedet bei 135-150 °C / 11 mm, so daß die Gesamtausbeute von p-Propiophenol 45-50 % beträgt.

Farinholt, Harden und Twiss [1] geben den Propionsäurephenylester zu dem Aluminiumtrichlorid, das sich in einem Eisbad befindet. Nachdem die Reaktionsmischung für eine Stunde bei Raumtemperatur rührt, wird sie für zwei Stunden auf 100 °C erwärmt und weiter auf 120 °C. Nach Extraktion mit Salzsäure, wird der Rückstand in Benzen aufgenommen, getrocknet und destilliert. Man erhält p-Propiophenol als Feststoff in 43 %iger Ausbeute und einem Schmelzpunkt von 148 °C und o-Propiophenol als Öl in 30 %iger Ausbeute und einem Siedepunkt von 115 °C / 15 mm.

Veglia und de Rossi [25] haben die Fries-Umlagerung von Propionsäurephenylester photolytisch katalysiert untersucht. Es wurde dabei der Einfluß von β -Cyclodextrin auf die Ausbeuten von o- und p-Propiophenol studiert. Die Ausbeuten betragen ohne β -Cyclodextrin 10,3 % für o- und 6 % für p-Propiophenol. Bei Anwesenheit von β -Cyclodextrin stiegen die Ausbeuten auf 16,5 % für o- und auf 9,2 % für p-Propiophenol.

Cullinane und Edwards [26] beschäftigten sich mit der Fries-Umlagerung von Propionsäurephenylester und Aluminiumtrichlorid mit Nitrobenzol als Lösungsmittel und Dongorozi [27] nahm Chlorbenzol als Lösungsmittel.

Propiophenole finden laut Farinholt, Harden und Twiss [1] unter anderem Verwendung für die Darstellung von Kryptophenolen, die als mögliche Alternative für die sehr giftigen Phenole als keimtötendes Mittel untersucht werden.

2.5.4. Fries-Umlagerung von Buttersäurephenylester

Buttersäurephenylester kann auf unterschiedlichste Art und Weise hergestellt werden. So zum Beispiel laut Spassow [28] aus Buttersäurechlorid und Phenol mit den Reagenzien Magnesium und Benzol bei 90 °C. Eine andere Variante ist nach van Peski [29] mit Buttersäure, Phenol und Butterschwefelsäure beschrieben. Aelony [30] stellt den gewünschten Ester aus Buttersäure und Phenol her, wobei Schwefelsäure und Benzol als weitere Reagenzien verwendet werden. Das bei der Reaktion entstehende Wasser muß allerdings entfernt werden.

Die Fries-Umlagerung von Buttersäurephenylester mit Aluminiumtrichlorid und 1,1,2,2-Tetrachlorethan zu 1-(2-Hydroxy-phenyl)-und 1-(4-Hydroxy-phenyl)-butan-1-on bei 95 °C wurde von Baltzly et al. [31] speziell auf die Produktverteilung hin untersucht. Die gleichen Wissenschaftler [31] erforschten ebenfalls die Produktverteilung der Fries-Umlagerung von Buttersäurephenylester mit Aluminiumtrichlorid und Heptan bei 80-90 °C.

2.5.5. Fries-Umlagerung von Phenyltrifluoracetat

Die Darstellung von Phenyltrifluoracetat erfolgt nach Pierce und Joullie [32] aus Trifluoressigsäureethylester und Natriumphenolat.

Nach Matsumoto und Kobayashi [33] wird das Phenyltrifluoracetat tropfenweise zu einer Suspension von Aluminiumtrichlorid und Kohlendisulfid gegeben. Nach einer Stunde bei Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung noch für eine weitere Stunde unter gelindem Rückfluß gekocht. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und bei Raumtemperatur Salzsäure dazugegeben. Anschließend wird unter Dampf destilliert, und die organische Phase in Ether aufgenommen. Am Ende von noch weiteren Trennungs- und Reinigungsoperationen erhält man 42 % Ausbeute an 2-Trifluoracetylphenol und eine nicht näher beschriebene Menge an 4-Trifluor-acetylphenol. Der Siedepunkt des 2-Trifluoracetylphenol liegt bei 92 °C / 55 mmHg und der Schmelzpunkt vom 4-Trifluoracetylphenol ist 105,5-106 °C. Das 2-Trifluoracetylphenol wird als leichtflüchtiger Chelatkomplexligand verwendet.

Das 4-Trifluoracetylphenol wird von Short et al. [34] bei der Suche nach einem Mittel, das den Cholesterinspiegel im Blut erfolgreich senkt, untersucht und verwendet. Diese Forscher stellen das 4-Trifluoracetylphenol allerdings aus 4-Methoxyphenylmagnesiumbromid und Lithiumtrifluoracetat über das Zwischenprodukt 4-Methoxy-2,2,2-trifluoracetophenon her. Die Ausbeute an 4-Trifluoracetylphenol beträgt 75 % und der Schmelzpunkt 114 °C.

2.5.6. Fries-Umlagerung von Phenylpyruvat

Die Darstellung von Phenylpyruvat oder 2-Oxo-propionsäurephenylester wird von Yamamoto et al. [35] beschrieben. Die Synthese wird nach Hassner gemacht, indem Brenztraubensäure, Phenol und Pyridin in Dichlormethan gelöst werden. Zu der Mischung wird eine Lösung von Dicyclohexylcarbodiimid in Dichlormethan bei 0 °C gegeben. Der entstehende weiße Niederschlag wird filtriert und das Produkt mit Hilfe einer kurzen Silicagelsäule gereinigt. Die Ausbeute beträgt 70 %, der Schmelzpunkt 73-73,5 °C.

Pyruvate finden Verwendung in der Darstellung von tertiären Alkoholen wie z.B. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHXCYOHCH}_2\text{CH}_3$, mit $\text{Y} = \text{CO}_2\text{R}$. Sie reagieren dabei mit allylisch oder allenisch-organometallischen Reagenzien in diastereodivergent kontrollierter Reaktion. Diese tertiären Alkohole stellen das Gerüst von Pyrrolidizin Alkaloiden dar [35].

Die am meisten untersuchte Reaktion der Phenylpyruvate ist die Reaktion der 2-Oxo-Gruppe zur Hydroxygruppe. Die Fries-Umlagerung von Phenylpyruvat wurde zumindest im Beilstein [19] noch nicht beschrieben.

Als Darstellungsmöglichkeiten für die Synthese von 1-(4-Hydroxyphenyl)propan-1,2-dion wird die Fries-Umlagerung ebenfalls nicht im Beilstein [19] angegeben. Dieses gewünschte Produkt wird nach Pepper et al. [36] auf sehr langwierige Art und Weise hergestellt: Zunächst wird ein Monoketon der Formel $\text{HOPhCH}_2\text{COCH}_3$ nach Kulka und Hibbert aus p-Hydroxybenzaldehyd und Nitroethan synthetisiert (Ausbeute: 66 %). Anschließend wird das Monoketon mit Selendioxid in Dioxan als Lösungsmittel zum Diketon, 1-(4-Hydroxyphenyl)propan-1,2-dion, oxidiert (Ausbeute: 44 %). Der Schmelzpunkt beträgt 92-93 °C.

Andere Autoren wie zum Beispiel Kratzl und Schweers [37] setzen als Edukt 2-Hydroxy-1-(4-hydroxy-phenyl)-propan-1-on ein oder Knoll A.G. [38] nimmt als Edukt 2-Bromo-1-(4-Acetoxy-phenyl)-propanon-(1) zur Darstellung von 1-(4-Hydroxy-phenyl)-propan-1,2-dion. Ob die Fries-Umlagerung als möglicher Syntheseweg in Frage kommt, ist demnach noch nicht geklärt.

2.5.7. Fries-Umlagerung von Acrylsäurephenylester

Acrylsäurephenylester siedet nach Fiolachione und Fisher [39] bei 202-203 °C. Die Darstellung des Acrylsäurephenylesters kann laut Beilstein [19] zum Beispiel aus 3-Chlor-propionsäurephenylester in Pyridin erfolgen.

Eine Fries-Umlagerung mit diesem Ester zu den gewünschten Produkten, 1-(4-Hydroxy-phenyl)-propenon und 1-(2-Hydroxy-phenyl)-propenon, ist wahrscheinlich äußerst schwierig, wenn überhaupt möglich, da Hayes und Thompson [40] herausgefunden haben, daß bei der Reaktion des Esters mit Aluminiumtrichlorid bei 180 °C 7-Hydroxy-indan-1-on entsteht. Es scheint also nur das 1-(2-Hydroxy-phenyl)-propenon intramolekular zu entstehen, welches dann sofort weiter zum 7-Hydroxy-indan-1-on cyclisiert.

2.6. Umlagerungsreaktion von Alkylphenylethern

Außer der Fries-Umlagerung gibt es noch andere Umlagerungsreaktionen, die sauer am Zeolithen katalysiert durchgeführt werden können. Ein Beispiel hierfür ist die Umlagerungsreaktion von Alkylphenylethern zu Phenol, Alkoxyalkylbenzen und Alkylphenolen (siehe Abbildung 2.3.). Diese Umlagerungsreaktion ist eine wichtige synthetische Methode zur Synthese von polyfunktionellen Molekülen, unter anderem zur Bildung einer Reihe von pharmazeutischen Produkten und Feinchemikalien [41].

2.6.1. Reaktionsbedingungen und Ergebnisse

Overgaag et al. [41] führten die Umlagerungsreaktion verschiedener Ether in einem Chargenreaktor bei Atmosphärendruck und verschiedenen Temperaturen in der flüssigen Phase durch. Als Katalysator wurden 0,5 g aktivierter HY, Si/Al = 10, verwendet. Als Lösungsmittel wurden 50 ml 1,2-Dichlorbenzol eingesetzt für 0,01 mol Ether.

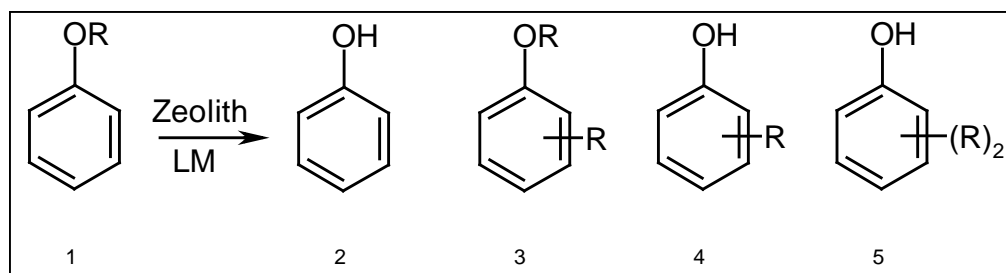


Abbildung 2.3.: Umlagerung von Alkylphenylethern

1: Alkylphenylether, 2: Phenol, 3: Alkoxyalkylbenzen, 4: Alkylphenol,
5: Dialkylphenol

Die Länge der Alkylkette des Alkylphenylethers hat großen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Reaktion. Bedingt durch induktive und sterische Effekte wächst die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion mit steigender Länge der Alkylkette. Die Produktverteilung bei gleichem Umsatz ist temperaturunabhängig, das heißt, daß jeder Reaktionsschritt ähnlich von der Temperatur beeinflusst wird.

2.6.2. Reaktionsmechanismus

Als Primärprodukte entstehen Phenol und o- und p-Alkoxyalkylbenzen durch intermolekulare Selbstalkylierung von Alkylphenylether [41]. Die Dealkylierung der Alkoxyalkylbenzene führt dann zu o- und p-Alkylphenol, ebenso wie die Alkylierung von Phenol. o-Alkylphenol kann ebenfalls durch intramolekulare Umlagerung der Alkylphenylether entstehen. m-Alkylphenol entsteht durch sekundäre Isomerisation der o- und p-Isomere. In geringen Mengen kommt es auch zur Bildung von Polyalkylphenol aus Alkylphenol und Alkylphenylether.

2.7. Auswahl der Ester

Von den in Kapitel 2.5. aufgeführten Estern wurden das 2,6-Dimethylphenylacetat und der Propionsäurephenylester als weitere Edukte für die Fries-Umlagerung im modifiziertem Rieselbettreaktor ausgetestet. Das 2,6-Dimethylphenylacetat läßt sich leicht herstellen und die erfolgreiche Umlagerung zum p-Produkt wäre ein Beweis, daß die Umlagerung in para-Position tatsächlich intermolekular abläuft, da die ortho-Positionen durch die Methylgruppen blockiert sind und somit eine intramolekulare Wanderung der Acylgruppe nicht möglich ist. Der

Propionsäurephenylester läßt sich ebenso problemlos herstellen, so daß der Nachteil der Zweischnittreaktion im Vergleich zur Acylierung von Phenolen möglichst gering ist. Zudem sind Propiophenole wichtige Zwischenprodukte in der Pharma-Industrie und durch die einfache Verlängerung der Alkylkette im Vergleich zum Phenylacetat lassen sich Aussagen darüber machen, welchen Einfluß induktive oder sterische Effekte auf die Stabilität des Esters und somit auf den Umsatz der Fries-Umlagerung haben.

Der Buttersäurephenylester wäre als weitere Verlängerung der Alkylkette interessant zu untersuchen, um die Ergebnisse durch den Propionsäurephenylester zu bestätigen. Im Rahmen dieser Arbeit war seine Untersuchung leider nicht mehr möglich. Von Interesse wäre ebenfalls die Fries-Umlagerung von Phenyltrifluoracetat, auch wenn die Darstellung des Esters nicht ganz so problemlos ist.

Die Fries-Umlagerung von Phenylpyruvat ist noch nicht untersucht worden. Das p-Produkt wird bislang auf anderen Wegen aufwendig hergestellt. Eine erfolgreiche Fries-Umlagerung wäre demnach wünschenswert, aber fraglich. Die Fries-Umlagerung von Acrylsäurephenylester führt zum 7-Hydroxy-indan-1-on. Das p-Produkt entsteht demnach gar nicht und das o-Isomer cyclisiert sofort weiter. Eine Umlagerung zu den o- und p-Hydroxyphenylpropenonen ist demnach nicht möglich. Es sei denn, man findet eine geeignete Schutzgruppe, um die Cyclisierung zu verhindern.

3. Experimenteller Teil

Zur Untersuchung der Fries-Umlagerung wurden folgende Experimente durchgeführt. Zunächst wurde der Rieselbettreaktor genauer untersucht, und es wurde eine Modifizierung des Rieselbettreaktors entwickelt. Dann wurden neue Katalysatoren getestet und neben der Fries-Umlagerung von Phenylacetat wurden andere Edukte als mögliche Ausgangsstoffe für die Umlagerung untersucht.

3.1. Versuchsaufbau

3.1.1. Der Rieselbettreaktor

Der Rieselbettreaktor ist eine Apparatur, entwickelt von Frank Heinrich [6], bei der die Idee einer gleichzeitigen Extraktion des Zeolithen und Reaktion der Fries-Umlagerung verwirklicht worden ist. Hierdurch soll erreicht werden, daß der Zeolith langsamer deaktiviert und man dadurch zu höheren Umsätzen und Selektivitäten gelangt.

Das Prinzip des Reaktors bestand darin, daß das Reaktionsgemisch und der Katalysator räumlich getrennt waren. Der Reaktor selber war ein Glasrohr, das am unteren Ende über Einkerbungen im Glas verfügte, auf denen ein herausnehmbarer Glastiegel mit eingeschmolzener Glasfritte POR 1 stand. Zwischen Reaktorwand und Glastiegel blieb rundherum ein Spalt von ca. 1 cm, um das Aufsteigen des Dampfes an dem Glastiegel vorbei zu gewährleisten. Der Reaktor war mit einem Heizdraht umwickelt, der mit einem Trafo geregelt wurde [6].

Mit einem Normalschliff wurde der Reaktor auf einen 250-ml-Dreihalskolben gesetzt, der über einen Magnetprüher mit Zirkulus und ein Thermometer verfügte. Auf dem Reaktor wurde ein Rückflußkühler angebracht, in dem der Dampf kondensieren konnte. Das Kondensat tropfte in den Glastiegel, in dem sich während der Reaktion die Katalysatorschüttung befand. Ein Thermoelement reichte durch den Rückflußkühler in den Glastiegel in die Katalysatorschüttung hinein. Die gesamte Anlage stand unter Stickstoffatmosphäre. Aufgrund der benötigten hohen Temperaturen wurde ein Heizpilz als Wärmequelle verwendet (siehe Abbildung 3.1.).

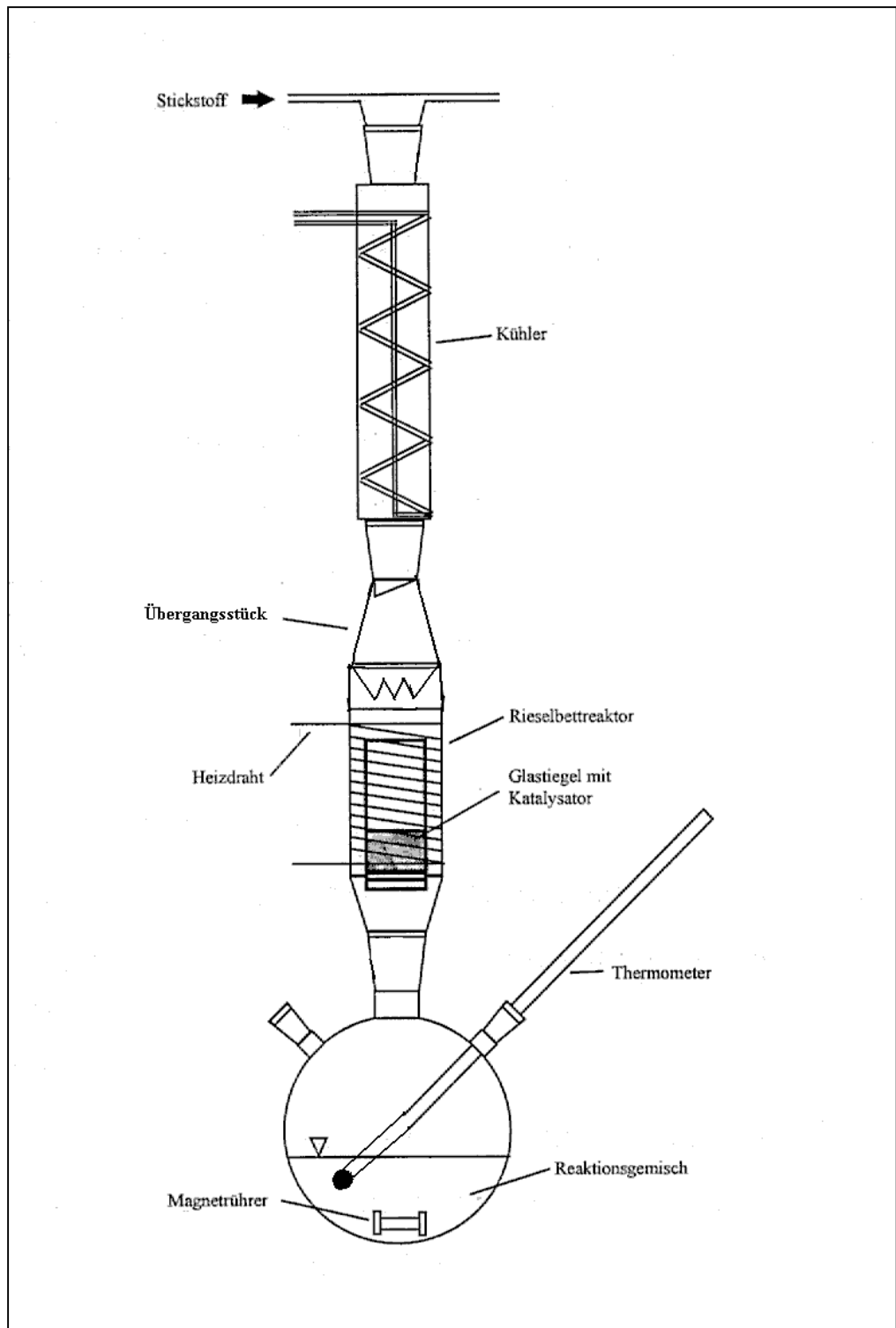


Abbildung 3.1.: Der Rieselbettreaktor

Ein Zurücktropfen des Reaktionsgemisches auf die Katalysatorschüttung war in diesem Reaktor frühestens nach einer Strecke von ca. 27 cm möglich (Abstand zwischen dem Reaktionsgemisch und der Tropfvorrichtung des Übergangstücks zwischen Reaktor und Rückflußkühler), was bedeutete, daß sich in dieser Apparatur quasi eine Trennkolonie mit einer unbekanntem Zahl an theoretischen Trennstufen in der Höhe von mindestens 27 cm befand. Die Idee war nun, daß wegen ihrer höheren Siedepunkte durch die Trennstufen möglicherweise weniger Hydroxyacetophenone, Acetoxyacetophenone und andere Nebenprodukte in die Reaktionsmischung über dem Katalysator gelangten, da sie schon vorher wieder kondensierten und in den Dreihalskolben zurücktropften. In der Reaktionsmischung über dem Katalysator sollte sich hauptsächlich Phenylacetat - als Edukt und Extraktionsmittel - und Phenol, da es einen niedrigeren Siedepunkt (182 °C) als das Phenylacetat (196 °C) hat, befinden.

3.1.2. Der modifizierte Rieselbettreaktor

Die Idee bei der Modifizierung des Rieselbettreaktors bestand darin, durch kompaktere Gestaltung des Reaktionskolbens nebst Reaktors den Wärmehaushalt zu verbessern und die Umlaufwege des Reaktionsgemisches zu verringern. Dieses wurde dadurch erreicht, daß auf einen verlängerten 250-ml-Zweihalskolben, in den das Reaktionsgemisch hinein sollte, ein Aufsatz aufgesteckt wurde, der in den Kolben hineinreichte. Dieser Aufsatz bestand im Prinzip aus einem Glasrohr, das am unteren Ende mit einer Fritte POR 1 geschlossen war, so daß man dort den Katalysator einfüllen konnte. Am oberen Ende dieses Rohres befanden sich zwei Reihen Löcher mit einem Durchmesser von ca. 0,8 cm, so daß der aufströmende Dampf des Reaktionsgemisches in den Einsatz gelangen konnte. Auf dem Einsatz befand sich ein Rückflußkühler, in dem der Dampf kondensieren konnte. Das Kondensat tropfte dann in den modifizierten Rieselbettreaktor, in dem sich auf der Fritte der Katalysator befand. Wichtig hierbei war, daß der Katalysator in dem Reaktor über der Flüssigkeit stand, um zu gewährleisten, daß das Reaktionsgemisch und der Katalysator räumlich getrennt waren. In die zweite Öffnung des Zweihalskolbens, durch die auch die Probennahme erfolgte, wurde ein Thermometer gesteckt, so daß die Temperatur des Reaktionsgemisches gemessen werden konnte. Durch den Rückflußkühler hindurch wurde ein Thermoelement bis in die Katalysatorschüttung geführt. Als Heizquelle diente ein

Heizpilz, für die Durchmischung sorgte ein Zirkulus mit Magnetprüher. Es wurde unter Stickstoffatmosphäre gearbeitet (siehe Abbildung 3.2.).

In diesem Reaktor ist ein Kondensieren und Zurücklaufen der Reaktionsmischung auf die Katalysatorschüttung schon nach 10-12 cm möglich (Abstand zwischen der Reaktionsmischung und den Löchern des Aufsatzes) und erstreckt sich bis zu einem Bereich von ca. 20 cm (Abstand der Reaktionslösung von der Tropfvorrichtung des Rückflußkühlers), so daß sich in dieser Apparatur quasi eine Trennkolonne von einer durchschnittlichen Höhe von 15 bis 20 cm befindet.

3.2. Chemikalien und Katalysatoren

Tabelle 3.1.: Substanzen und deren Herkunft

Phenylacetat, 99 %	Aldrich Chemical Company
2,6-Dimethylphenol, 97 %	Merck Schuchardt
Essigsäureanhydrid, 98 %	Riedel-de-Häen AG, Seelze
Phenol, 99+ %	Aldrich Chemical Company
Propionylchlorid	Artikel-Nr. 2317, GBI
Sulfolan, 99 %	Sigma-Aldrich, Steinheim
Dichlormethan zur Analyse, 99,5 %	Merck, Darmstadt

Tabelle3.2.: Zeolithe und deren Herkunft

H-Beta, Si/Al = 90, Pulver	Süd-Chemie AG München
H-Beta, Modul 65, 1/16 Extrudate	CU Chemie Uetikon AG, Schweiz
H-Beta, Modul 25, 1/16 Extrudate	CU Chemie Uetikon AG, Schweiz

Der Zeolith H-Beta, Si/Al = 90, wurde mit einem Prüfsieb der Maschenweite 400 µm gesiebt, um zu gewährleisten, daß die Fritte POR 1 nicht verstopfte.

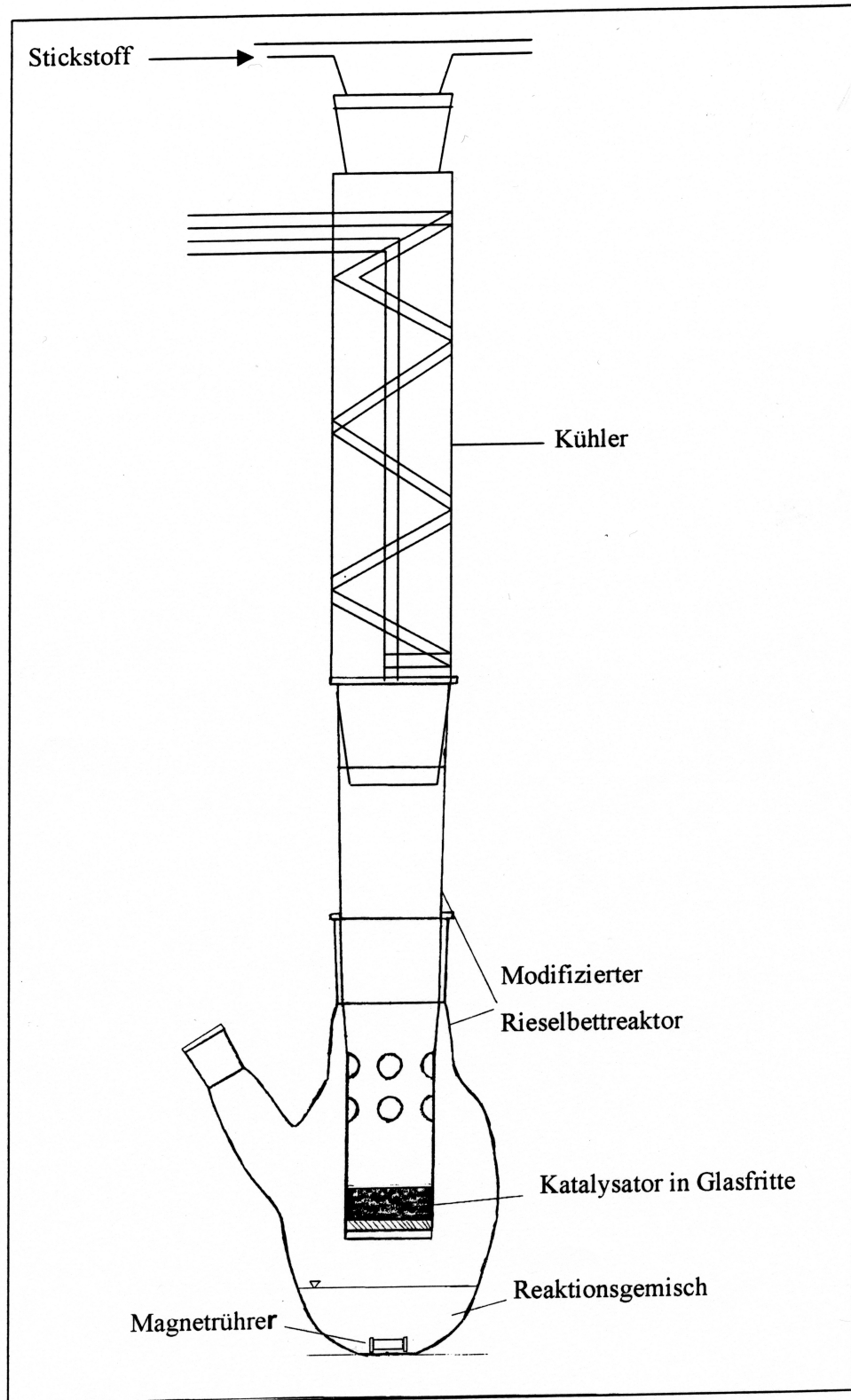


Abbildung 3.2.: Der modifizierte Rieselbettreaktor

3.3. Aktivierung der Zeolithe

Die Aktivierung des Zeolithen erfolgte teils mit dem Aktivierungsrohr unter Stickstoffatmosphäre und teils im Muffelofen in normaler Luft. Der Zeolith wurde, bevor er in den jeweiligen Ofen gestellt wurde, gewogen.

3.3.1. Aktivierung im Aktivierungsrohr (Methode 1)

Die gewogene Zeolithprobe wurde in das Aktivierungsrohr gefüllt. Das Aktivierungsrohr stand unter Stickstoffatmosphäre ($V \sim 6,6 \text{ ml / min}$) und wurde mit $14 \text{ }^\circ\text{C / min}$ auf $400 \text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Anschließend wurde diese Temperatur für zwei Stunden gehalten. Für die Reaktion wurde der heiße Zeolith verwendet.

3.3.2. Aktivierung im Muffelofen (Methode 2)

Innerhalb einer halben Stunde wurde die Temperatur im Muffelofen auf $350 \text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Der Zeolith befand sich während dieser Zeit schon im Ofen. Im Anschluß daran wurde der Zeolith dann für zwei Stunden bei dieser Temperatur aktiviert. Für die Reaktion wurde der heiße Zeolith verwendet.

3.4. Bestimmung des Glühverlustes

Um zu testen, ob der Zeolith H-Beta, $\text{Si/Al} = 90$, Templat enthielt, wurden vier Proben des Zeolithen in der Größenordnung von $0,5 \text{ g}$ im Muffelofen innerhalb von einer Stunde auf $500 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt und dann für ca. drei Stunden bei dieser Temperatur geglüht. Nach dem Abkühlen und weiteren drei Tagen konnte angenommen werden, daß die Proben das abgegebene Wasser wieder adsorbiert hatten. Die Proben wurden nun erneut gewogen. Der Gewichtsverlust betrug ca $0,4 \%$.

Daraus ließ sich nun folgern, daß der H-Beta, $\text{Si/Al} = 90$, ohne Templat vorlag. Das Templat, das in der Regel aus Alkylammonium-Kationen besteht, hätte einen höheren Gewichtsverlust beim Glühen verursachen müssen.

Zur Überprüfung des Ergebnisses wurde nun noch ein Versuch der Fries-Umlagerung mit diesem ausgeglühten Katalysator gemacht. Da die Ergebnisse nicht wesentlich von den restlichen Versuchsergebnissen abwichen (Abweichung

lag innerhalb des Fehlers der Reproduzierbarkeit der Versuche von 15 – 28 %), wurde die Annahme bestätigt, daß der Zeolith kein Templat enthielt.

3.5. Trocknung des Phenylacetats

Das Phenylacetat wurde über dem Molsieb 5 A getrocknet. Dazu wurde das Molsieb im Muffelofen innerhalb einer halben Stunde auf 400 °C erwärmt und dann für sechs Stunden ausgeheizt. Anschließend ließ man das Molsieb im Exsikkator abkühlen, ehe es zum Phenylacetat gegeben wurde.

3.6. Versuchsdurchführung

3.6.1. Versuchsdurchführung im Rieselbettreaktor

Es wurden 0,35 mol bzw. 0,7 mol getrocknetes bzw. nicht getrocknetes Phenylacetat in den 250-ml-Dreihalskolben gegeben. Je nach Versuch wurden noch 40 ml bzw. 80 ml Sulfolan zu dem Edukt gegeben. Gearbeitet wurde unter Stickstoffatmosphäre. Der entsprechend vorbehandelte Zeolith wurde in den Glastiegel gefüllt, mit Quarzwolle und versuchsweise auch mit 0,5-1 cm Seesand bedeckt und mit Hilfe einer „Angel“ in den Reaktor gelassen. Ein Zirkulus sorgte während der 300 min Reaktionszeit für die Durchmischung der Reaktionslösung. Zur Isolierung des Reaktionskolbens diente gelegentlich noch zusätzlich Glasfasergewebeband und Alufolie. Der Trafo für den Heizdraht des Reaktors wurde auf 80-100 V eingeregelt. Als Heizquelle diente ein Heizpilz, der auf Stufe drei das Phenylacetat bei 195 °C zum Sieden brachte. Der aufsteigende Dampf der Reaktionsmischung strömte an dem Glastiegel vorbei und kondensierte an dem Rückflußkühler. Der Rückfluß begann nach ca. 20 - 25 Minuten. Das Kondensat tropfte auf den beschichteten Katalysator, durch die Fritte POR 1 hindurch zurück in den Kolben. Der Seesand sorgte für eine gleichmäßige und höhere Temperatur am Katalysator, und die Quarzwolle bedingte eine bessere Verteilung der Flüssigkeit. Der Katalysator war während der Reaktion mit Reaktionsmischung durchtränkt.

Während der Reaktion verfärbte sich die Reaktionsmischung zunächst gelblich-orange, dann braun, bis sie zum Schluß braun-schwarz war. Der Katalysator war am Ende der Reaktion ebenfalls braun-schwarz.

In der ersten Stunde der Reaktionszeit wurde alle 15 min eine Probe genommen. Die restliche Zeit über wurde nach jeweils 30 min eine Probe zur gaschromatographischen Analyse entnommen.

3.6.2. Versuchsdurchführung im modifiziertem Rieselbettreaktor

Es wurden 0,35 mol nicht getrocknetes Phenylacetat oder 0,35 mol eines anderen nicht getrockneten Eduktes in den 250 ml Zweihalskolben gegeben. Zusätzlich wurden noch 40 ml Sulfolan in den Zweihalskolben gegeben. Es wurde unter Stickstoffatmosphäre gearbeitet. 2 g des aktivierten (Methode 2), heißen Zeolithen, des H-Beta, Si/Al = 90, in Pulverform, gesiebt auf 400 µm, wurden in das Glasrohr auf die Fritte gefüllt, mit Quarzwolle und 0,5-1 cm Seesand bedeckt und in den Zweihalskolben befördert. Der Reaktionskolben und der Reaktor wurden mit Alufolie und Glasfasergewebeband umwickelt. Als Heizquelle diente ein Heizpilz. Für die Durchmischung sorgte während der 300 minütigen Reaktionszeit ein Zirkulus.

Der Dampf stieg durch die Löcher in den Reaktor und kondensierte dann im Rohr bzw. später auch am Rückflußkühler und tropfte auf die Katalysatorschicht. Bei der Reaktion des Phenylacetats war der Katalysator nach 25 Minuten von Flüssigkeit benetzt. Nach ca. 33 Minuten begann der Rückfluß am Rückflußkühler. Die Temperatur im Reaktionskolben betrug zu dem Zeitpunkt 222 °C und in der Katalysatorschüttung 196-198 °C. Nach eineinhalb Stunden war die Probe schwachgelb. Am Ende der fünfständigen Reaktion betrug die Temperatur im Reaktionskolben ca. 250 °C und im Reaktor 205 °C. Sowohl die Reaktionsmischung als auch der Katalysator waren am Ende der Reaktion braunschwarz. Die Probennahme erfolgte wie bei den Reaktionen im Rieselbettreaktor.

3.7. Herstellung von 2,6-Dimethylphenylacetat

Die Herstellung von 2,6-Dimethylphenylacetat erfolgte nach der Versuchsvorschrift von Benington [17]. Hierzu wurden 242,6 g 2,6-Dimethylphenol und 363,9 ml Essigsäureanhydrid (siehe Tabelle 3.1.) in einem 1l-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Thermometer und Rührfisch vorgelegt. Unter Stickstoffatmosphäre wurde das Reaktionsgemisch langsam mittels eines Heizpilzes, der mit einem Trafo geregelt wurde, zum Sieden erhitzt. Der Rückfluß setzte bei einer

Temperatur von 148 °C ein. Während der ca. siebenstündigen Reaktionszeit wurden immer wieder Proben mit einer Pasteurpipette genommen und wie bei den Fries-Umlagerungen von Phenylacetat vorbereitet, um den Reaktionsverlauf am GC zu beobachten. Bei einem Reaktionsgemisch von ca. 80 Area% 2,6-Dimethylphenylacetat und nur noch 0,7 Area% 2,6-Dimethylphenol wurde die Reaktion abgebrochen. Im Anschluß daran wurde das Reaktionsgemisch unter Vakuum destilliert. Das Produkt, 2,6-Dimethylphenylacetat, siedete bei einem Druck von 20 mbar bei 92 °C (vgl. [17] 83-85 °C / 0,6 mm). Erneut wurden von den einzelnen Fraktionen Proben genommen und in den GC eingespritzt. Es wurden 250,4 g (76,78 %) 2,6-Dimethylphenylacetat erhalten. Die Reinheit des Produktes betrug nach gaschromatographischer Analyse > 98,6 % mit < 0,07 % 2,6-Dimethylphenol. Zur weiteren Identifizierung und Überprüfung der Reinheit wurden ein ¹H-NMR, ein ¹³C-NMR und ein GC-MS gemacht (siehe Tabelle 3.3.). Die Einstellungen des GC-MS sind im Kapitel 4.2. zu finden.

Tabelle 3.3.: Identifizierung des 2,6-Dimethylphenylacetats

¹ H-NMR	2,15 ppm (PhCH ₃), 2,35 ppm (COCH ₃), 7,05 ppm (Ph-H)
¹³ C-NMR	16,21 ppm (PhC _H ₃), 20,38 ppm (COCH ₃), 125,8 ppm (C ₄ -Aromat), 128,51 ppm (C ₃ -Aromat), 130,04 ppm (C ₂ -Aromat), 148,18 ppm (C ₁ -Aromat), 168,71 ppm (OCOPhCH ₃)
GC-MS	RT 15,83 min (98,98 %) 2,6-Dimethylphenylacetat

3.8. Herstellung von Propionsäurephenylester

Die Herstellung von Propionsäurephenylester erfolgte nach der Versuchsvorschrift von Ellis Miller und Walter Hartung [22]. In einem 1l-Dreihalskolben mit Thermometer, Rückflußkühler, Tropftrichter und Magnetrührfisch wurden 155,6 g Phenol vorgelegt und unter Stickstoffatmosphäre mit einem Ölbad auf 50-55 °C erwärmt und geschmolzen. Dann wurden innerhalb von zwei Stunden 153 g Propionylchlorid (siehe Tabelle 3.1.) zutropft. Die entstehende Salzsäure wurde in einer Waschflasche mit Natronlauge aufgefangen. Anschließend wurde die Reaktion mit regelmäßiger Probennahme, Messung am GC und mit Indikatorpapier verfolgt. Die Reaktionstemperatur betrug 60-70 °C. Nach sieben Stunden Reaktionszeit wurde die Reaktion beendet, obwohl sich das Indikatorpapier noch leicht rot verfärbte, da seit ca. fünf Stunden die Menge an

entstehendem Propionsäurephenylester bei ca. 97 % stehen blieb. Zur Identifizierung des Produktes wurde eine GC-MS-Untersuchung vorgenommen. Neben den 97,4 % Propionsäure-phenylester enthielt die Reaktionsmischung noch 2,3 % Phenol (siehe Tabelle 3.4.). Das entsprach ca. 242 g Propionsäure-phenylester.

Tabelle 3.4.: Identifizierung des Propionsäurephenylesters

GC-MS (RT in min)	RT 9,51 (2,33 %) Phenol RT 11,71 (0,15 %) Essigsäurephenylester RT 14,39 (97,44 %) Propionsäurephenylester RT 24,80 (0,08 %) unbekannte Substanz
-------------------	---

Die Einstellungen des GC-MS (siehe Tabelle 3.4.) sind im Kapitel 4 aufgeführt.

4. Analyse und Auswertung

Bei allen Reaktionen, die gemacht worden sind, erfolgte die Probennahme, die anschließende gaschromatographische Analyse und die Auswertung auf gleichem Wege.

4.1. Probennahme

Mit Hilfe einer Pasteurpipette erfolgte die Probennahme von neun bis zehn Tropfen direkt aus dem Reaktionskolben. Zur Filtration von Feststoffteilchen, die die Säule des GC verstopfen könnten, wurde die Probe auf eine speziell präparierte Pasteurpipette gegeben. Diese Pasteurpipette war mit Quarzwolle und einer sich darauf befindlichen Schüttung von ca. 1,5 cm Kieselgel gefüllt. Anschließend wurde die präparierte Pasteurpipette mit 1 ml Dichlormethan gespült, wobei die Probe mit dem Lösungsmittel in einem verschließbarem Probengläschen aufgefangen wurde.

4.2. Der Gaschromatograph

Mit Hilfe einer Mikroliterspritze wurden ca. 1 µl der zu analysierenden Probe und 1 µl Luft in die Flüssigdosierung des Gaschromatographen eingespritzt. Das Luftpolster hinter der Probennahme wurde genommen, um zu gewährleisten, daß die gesamte Probe erst beim Einspritzen in den Gaschromatographen verdampft und nicht schon teilweise beim Einführen der Nadel in die Flüssigkeitsdosierung. Im Anschluß daran gelangte die Probe auf die Säule, wo sie temperaturprogrammiert (siehe Tabelle 4.3., [6]) aufgetrennt wurde. Am Ende der Säule wurden die Substanzen je nach Wahl des Gaschromatographen mit einem Flammenionisations-detektor (siehe Tabelle 4.1.) oder einem Massenspektrometer (siehe Tabelle 4.2.) erfaßt. Die Identifikation der Bestandteile der Probe erfolgte durch den Vergleich der Retentionszeiten von Referenzsubstanzen oder durch die Analyse der Massenspektren. Die quantitative Analyse ergab sich aus den Integralen der Peakflächen des Chromatogramms unter Berücksichtigung des Responsefaktors.

Tabelle 4.1.: Einstellungen des Gaschromatographen HP 5890

Hewlett-Packard 5890 Gaschromatograph, Series 2	
Detektor	Flammenionisationsdetektor
Detektortemperatur	573 K
Gase	Luft p = 220 kPa Wasserstoff p = 125 kPa
Injektortemperatur	523 K
Trägergas	Wasserstoff p = 300 kPa
Gesamtstrom	v = 100 ml/min
Säulenvordruck	p = 55 kPa
Split	97,5 : 1,5
Trennsäule	Kapillarsäule HP- 5 MS, Länge 30 m
stationäre Phase	5 % Phenylmethylsiloxan, Filmdicke 0,25 µm

Tabelle 4.2.: Einstellung des GC-MS

Hewlett-Packard 6890, Mass Selective Detector 5973	
Detektor	Quadropol Massenspektrometer
Injektortemperatur	523 K
Trägergas	Helium 0,6 ml/min
Gesamtstrom	241 ml/min
Säulenvordruck	24,81 psi
Split	400 : 1
Trennsäule	HP-Pona Methyl Siloxane, Länge 50 m
stationäre Phase	Methylsiloxane, Filmdicke 0,5 µm

Tabelle 4.3.: Temperaturprogramm

373 K für eine Minute halten
Aufheizen bis 473 K mit $\Delta T/\Delta t = 5$ K/min
Aufheizen bis 533 K mit $\Delta T/\Delta t = 40$ K/min
533 K für drei Minuten halten

4.3. Bestimmung der Responsefaktoren

Um die Integrale der Peakflächen des Chromatogramms für die quantitative Analyse verwenden zu können, muß man normierte Responsefaktoren berechnen. Diese normierten Responsefaktoren sind Umrechnungsfaktoren der Signale in die jeweilige relative Masse bzw. Konzentration. Denn die Signale, die der Flammenionisationsdetektor liefert, sind von Art und Masse der gemessenen Substanz abhängig.

Zur Bestimmung der Responsefaktoren wurden von den Referenzsubstanzen Lösungen unterschiedlicher Konzentration hergestellt und im Gaschromatographen vermessen. Als Lösungsmittel wurde Dichlormethan verwendet. Dann wurde das Integral des Signals (pAs) gegen die Konzentration aufgetragen (siehe Abbildung 4.1.). Die Steigung der Eichgeraden entsprach den Responsefaktoren. Die Eichgeraden von p-Acetoxyacetophenon (p-AAP), m-Hydroxyacetophenon (m-HAP) und Phenylacetat lagen mit Regressionskoeffizienten von 0,9998; 0,9989 und 0,9992 ebenfalls im linearen Bereich, und die Konzentrationen befanden sich zwischen $3,54 \cdot 10^{-03}$ mol/l und $3,54 \cdot 10^{-02}$ mol/l für das p-Acetoxyacetophenon, zwischen $2,17 \cdot 10^{-04}$ mol/l und $2,17 \cdot 10^{-03}$ mol/l für das m-Hydroxyacetophenon und zwischen $2,45 \cdot 10^{-02}$ mol/l und $2,45 \cdot 10^{-01}$ mol/l für das Phenylacetat.

Zur Normierung der Responsefaktoren wurden diese zueinander in Beziehung gestellt (siehe Gleichung 4.1.) und der Korrekturfaktor der Schlüsselkomponente (hier Phenylacetat) wurde gleich eins gesetzt.

Gleichung 4.1. Berechnung des normierten Responsefaktors

$$RF_{\text{Norm.}} = \Delta_X * 1/\Delta_{\text{PA}}$$

Mit RF_{Norm} = normierter Responsefaktor

Δ_X = Steigung einer Produkteichgeraden

1 = Korrekturfaktor der Schlüsselkomponente (hier Phenylacetat)

Δ_{PA} = Steigung der Phenylacetateichgeraden

Die normierten Responsefaktoren sind in der Tabelle 4.4. zusammengefaßt. Die Einstellungen des Gaschromatographen befinden sich in Tabelle 4.1..

Tabelle 4.4.: Referenzen der Fries-Umlagerung von Phenylacetat

Substanz	PhAc	Phenol	o-HAP	m-HAP	p-HAP	p-AAP
Herkunft	Aldrich	Aldrich	Aldrich	Aldrich	Aldrich	Lancaster
RT [min]	3,67	2,73	5,19	9,81	10,88	11,37
Responsefaktor	1	0,897	1,103	0,847	1,173	1,522

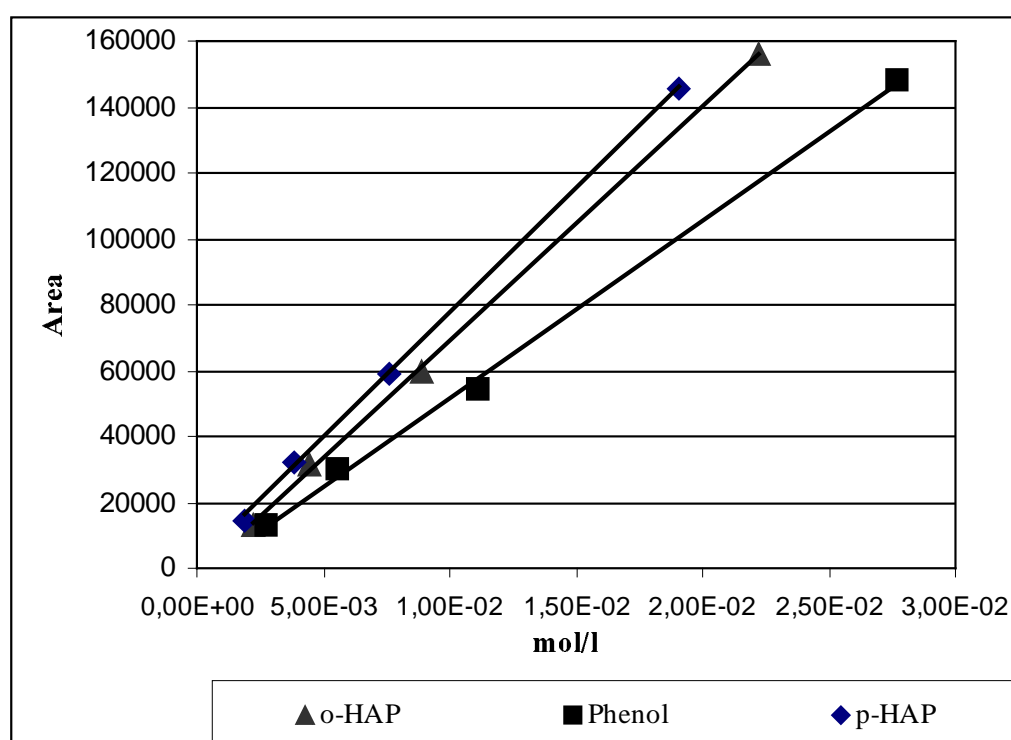


Abbildung 4.1.: Eichgeraden von Phenol, o- und p-HAP

4.4. Auswertung

Die Lösungen zur Aufnahme der Eichgeraden besaßen unterschiedliche molare Konzentrationen. Die Auswertung führte daher zu Mol-Prozenten im Umsatz, Ausbeute und Selektivität.

Es gingen nur die identifizierten und aus der umsatzbegrenzenden Schlüsselkomponente hervorgegangenen Produkte in die Berechnung ein. Der

Fehler, verursacht durch nicht berücksichtigte Reaktionsprodukte, lag in der Regel unter einem Prozent. Verwendete Lösungsmittel und Verunreinigungen der Edukte wurden ebenfalls nicht berücksichtigt. Die Berechnung erfolgte nach den Gleichungen 4.2., 4.3. und 4.4.:

Gleichung 4.2.: Berechnung des Umsatzes X_S der Schlüsselkomponente

$$X_S = 1 - \frac{(pAs)_S / R_S}{\sum (pAs)_B / R_B} * 100$$

mit X_S : Umsatz der Schlüsselkomponente

(pAs) : Integral des Signals

R: Responsefaktor

B: Index für die Summe der Schlüsselkomponenten und Produkte

S: Index für die Schlüsselkomponente

Gleichung 4.3.: Berechnung der Ausbeute Y_P der Produkte

$$Y_P = \frac{(pAs)_P / R_P}{\sum (pAs)_B / R_B} * 100$$

mit Y_P : Ausbeute der Produkte

P: Index für das jeweilige Produkt

Gleichung 4.4.: Berechnung der Selektivität S_P der Produkte

$$S_P = \frac{Y_P}{X_S} * 100$$

mit S_P : Selektivität des Produktes

5. Ergebnisse und Diskussion

5.1. Reproduzierbarkeit von Versuchen im Rieselbettreaktor

Zunächst wurde getestet, ob das Phenylacetat, das als Modelledukt eingesetzt wurde, ohne Katalysator reagiert und sich umlagert. Ein entsprechender Blindversuch im Rieselbettreaktor ergab, daß keine Reaktion unter den gegebenen Bedingungen ohne Zeolith stattfindet.

Bei dem Versuch Literaturergebnisse [6] zu reproduzieren, verkockte das Reaktionsgemisch sehr stark. Es bildete sich ein schwarz-brauner Feststoff am Rand des Dreihalskolbens, und es war schwierig, die Reaktion bis zum Ende zu führen, da die Reaktionsmischung immer geringer wurde. Wahrscheinlich kam es zur lokalen Überhitzung. Es wurden bis zu vier Prozent unbekannte Nebenprodukte in den letzten Proben gefunden, bei denen es sich nach GC-MS-Analyse um polykondensierte Aromaten (z.B. Methylantracen, Methylphenantren, Phenyl-naphthalein und Fluoren) handelte. Die Ergebnisse nach ca. 300 minütiger Versuchszeit sind vergleichsweise in der folgenden Tabelle 5.1. dargestellt.

Tabelle 5.1.: Selektivitäten und Umsätze der Fries-Umlagerung von 0,35 mol Phenylacetat im Rieselbettreaktor an 2 g nicht aktiviertem H-Beta, Si/Al = 90, ohne Lösungsmittel nach 300 min

	(Anhang T.8.1.)	Literatur [6]
Umsatz PhAc in Mol-%	13,4	19,9
Selektivitäten in Mol-%:		
Phenol	40,1	35,1
o-Hydroxyacetophenon	11	19,2
m-Hydroxyacetophenon	0,6	2,6
p-Hydroxyacetophenon	1,5	9,6
p-Acetoxyacetophenon	46,9	33,5

Bei der Fries-Umlagerung von 0,35 mol Phenylacetat im Rieselbettreaktor an 2 g nicht aktiviertem H-Beta, Si/Al = 90, ohne Lösungsmittel war das Phenylacetat getrocknet und der Zeolith H-Beta, Si/Al = 90, auf 400 µm gesiebt. Der Reak-

tionskolben war weder mit Alufolie noch mit Glasfasergewebeband umwickelt. Der Trafo für den Heizdraht war auf 100 V eingestellt. Der Rührer stand auf 250 Umdrehungen pro Minute, und der Heizpilz heizte auf Stufe drei.

Die Versuchsbedingungen schienen ungünstig für die Reaktion zu sein. Besonders der Wärmehaushalt schien nachteilig für die Reaktion zu sein, da es zur lokalen Überhitzung und zu einem relativ hohen Anteil an Nebenprodukten kam. Leider lagen aber exakte Versuchsbedingungen in der Literatur [6] nicht vor.

5.2. Variation der Eduktmenge

Bei Verdopplung der Menge an Phenylacetat von 0,35 mol auf 0,7 mol bei ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen wie in Kapitel 5.1. (außer, daß der Reaktionskolben mit Glasfasergewebeband umwickelt wurde) kam es zur Halbierung des Umsatzes. Die Verkokung blieb wie zu erwarten aus. Auch sank dadurch der Anteil an unbekanntem Nebenprodukten auf unter ein Prozent. Die Selektivitätsverteilung entsprach ungefähr der Literaturverteilung [6] bei gleichem Umsatz (siehe Tabelle 5.2.).

Tabelle 5.2.: Vergleich der Selektivitäten bei gleichem Umsatz (Fries-Umlagerung von Phenylacetat (PA) an 2 g nicht aktiviertem H-Beta, Si/Al = 90, ohne LM)

	0,7 mol PA (Tab.8.2.) nach 300 Minuten	0,35 mol PA (Lit. [6]) nach 60 Minuten
Umsatz PhAc in Mol-%	7,3	7,5
Selektivitäten in Mol-%:		
Phenol	50	45,3
o-Hydroxyacetophenon	12,9	13,8
m-Hydroxyacetophenon	1,4	2,1
p-Hydroxyacetophenon	1,2	4,1
p-Acetoxyacetophenon	34,6	34,7

Bei der Überprüfung der Reproduzierbarkeit des Versuches mittels zweifacher Wiederholung unter gleichen Bedingungen kam es zu einer prozentualen

Standardabweichung des Umsatzes von ca. 15 %. Der Fehler bei den Selektivitäten schwankte zwischen 15 und 28 %.

Die prozentuale Standardabweichung des Umsatzes bei der Reproduzierbarkeit derselben Probe, viermal in den Gaschromatographen eingespritzt, betrug ca. 1 %. Der Fehler bei den Selektivitäten lag in diesem Fall unter 3 %.

5.3. Einfluß der Aktivierung des Katalysators

Bei der Fries-Umlagerung von 0,7 mol getrocknetem Phenylacetat an 2 g aktiviertem (Methode 1) H-Beta, Si/Al = 90, mit ansonsten gleichen Bedingungen wie in Kapitel 5.2. kam es zu einer Verschlechterung des Umsatzes um über 50 % auf 2,7 % im Vergleich zu demselben Versuch mit nicht-aktiviertem Katalysator nach ca. 300 minütiger Reaktionszeit (siehe Kapitel 5.2.). Vergleicht man allerdings die Selektivitäten der Versuche bei gleichem Umsatz, so konnte keine Veränderung beobachtet werden. Die Aktivierung des Katalysators schien also einen Einfluß auf den Umsatz zu haben, aber nicht auf die Selektivitätenverteilung.

Nach der Reaktion wurde zu der Reaktionslösung ein Spritzer destilliertes Wasser gegeben, um den Einfluß von Wasser in der Reaktionsmischung herauszufinden, und nach fünfzig Minuten wurde erneut eine Probe genommen. Der Umsatz hatte sich mehr als verdoppelt. Es gab allerdings auch eine Selektivitätenverschiebung hin zum Phenol, gleichzeitig nahmen die Selektivitäten der übrigen Produkte ab, so daß anzunehmen war, daß durch die Zugabe von Wasser in die Reaktionsmischung vor allen Dingen die Phenolbildung begünstigt wurde.

Fraglich war, welchen Einfluß Wasser, das im Katalysator gebunden war, auf den Umsatz hatte. Denn durch die Aktivierung des Katalysators versuchte man, den Zeolithen von gebundenem Wasser zu befreien. In der Literatur [6] wurde durch die Aktivierung des Katalysators im Muffelofen bei gleicher Reaktionszeit ein höherer Umsatz erreicht als ohne Aktivierung. Dieses Ergebnis widersprach also den in dieser Arbeit gemachten Versuchen. Da aber bei unterschiedlichen Reaktand/Katalysator-Verhältnissen gearbeitet wurde, waren diese Experimente nicht direkt miteinander vergleichbar.

5.4. Einfluß des Wassergehaltes im Phenylacetat

Das Trocknen des Phenylacetats hatte keinen Einfluß auf die Reaktion. Weder Umsatz noch Selektivität änderten sich außerhalb der Meßgenauigkeit. Das Phenylacetat schien also mit seiner 99 %igen Reinheit trocken genug für die Reaktion zu sein.

5.5. Zugabe von dem Lösungsmittel Sulfolan

Bei der Fries-Umlagerung von 0,7 mol getrocknetem Phenylacetat an 2 g aktiviertem (Methode 2) H-Beta, Si/Al = 90, mit 80 ml Sulfolan kam es nach fünfstündiger Reaktionszeit zu einem Umsatz von 4,3 %. Das waren 30-40 % mehr als bei derselben Reaktion ohne Lösungsmittel. Dieselbe Steigerung des Umsatzes durch Lösungsmittelzugabe wurde in der Literatur [6] gefunden. Allerdings war dieses Ergebnis schlechter als bei dem Versuch mit nicht aktiviertem Katalysator und ohne Lösungsmittel (siehe Kapitel 5.2.). Außerdem war ein solch geringer Umsatz nicht zufriedenstellend.

Die Fries-Umlagerung wurde mit 0,35 mol Phenylacetat und 40 ml Sulfolan an 2 g aktiviertem (Methode 2) H-Beta, Si/Al = 90, wiederholt. Der Reaktionskolben war umwickelt mit Glasfasergewebeband und der Rührer drehte bei 350-400 Umdrehungen pro Minute. Ansonsten waren die Versuchsbedingungen wie oben schon beschrieben. Durch die Zugabe des Lösungsmittels konnte angenommen werden, daß eine lokale Überhitzung verhindert werden konnte, was auch der Fall war. Der Umsatz stieg nach 300 Minuten Reaktionszeit auf 19,2 %. Das war schon ein Erfolg, aber immer noch nicht der Umsatz von 44 %, der laut Literatur [6] mit Sulfolan erreicht werden konnte.

5.6. Optimierung des Versuchsaufbaus und der Katalysatorschichtung

Es wurde wieder die Fries-Umlagerung von 0,35 mol Phenylacetat an 2 g aktiviertem (Methode 2) H-Beta, Si/Al = 90, mit 40 ml Sulfolan durchgeführt. Nur wurde dieses Mal der Reaktionskolben mit Alufolie und Glasfasergewebeband umwickelt, um eine noch bessere Wärmeisolation zu erhalten. Nach 30 Minuten betrug die Temperatur im Kolben 223 °C und in der Katalysator-

schüttung 183 °C. Am Ende der Reaktion war die Temperatur im Kolben bei ca. 240 °C und in der Katalysatorschüttung bei 194 °C. Der Umsatz nach fünf-stündiger Reaktionszeit sank auf 11,38 % (Vergleich mit den 19,2 % bei der Fries-Umlagerung von 0,35 mol Phenylacetat an 2 g aktiviertem (Methode 2) H-Beta, Si/Al = 90, mit 40 ml Sulfolan, wobei der Kolben allerdings nur mit Glasfasergewebeband umwickelt wurde. Siehe Kapitel 5.5.).

Unter der Annahme, daß eine höhere Katalysatortemperatur zu höheren Umsätzen führt, wurde beim nächsten Versuch über den Katalysator und die Quarzwolle noch 0,5-1 cm Seesand gegeben, um die Katalysatortemperatur zu erhöhen. Es wurde wieder die Fries-Umlagerung von 0,35 mol Phenylacetat an 2 g aktiviertem (Methode 2) H-Beta, Si/Al = 90, mit 40 ml Sulfolan untersucht. Der Kolben wurde wieder mit Alufolie und Glasfasergewebeband umwickelt. Die Temperatur in der Katalysatorschüttung stieg tatsächlich auf 190 °C nach 30 min und auf 202 °C nach fünf-stündiger Reaktionszeit, während die Temperatur im Reaktionskolben annähernd gleich blieb. Der Umsatz betrug am Ende der Reaktion ca. 7 %. Bei der Selektivitätsverteilung fiel auf, daß mehr o- und m-HAP in dem Versuch, in dem sich über dem Katalysator Seesand befand, gebildet wurde als in dem Versuch ohne Seesand und nur mit Glasfasergewebeband. Die prozentuale mittlere Standardabweichung des Umsatzes für drei Versuche der Fries-Umlagerung von Phenylacetat unter identischen Bedingungen (mit Seesand) betrug ca. 20 %. Die prozentuale mittlere Standardabweichung bei den Selektivitäten war wie folgt:

Phenol 9 %, o-HAP 8 %, m-HAP 20 %, p-HAP 30 %, p-AAP 20 %.

Eine Diskussion der Ergebnisse erfolgt in Kapitel 5.8..

5.7. Einfluß des Si/Al-Verhältnisses des Katalysators

Es wurde die Fries-Umlagerung von 0,35 mol Phenylacetat an 2 g aktiviertem (Methode 2) Katalysator mit 40 ml Sulfolan im Rieselbettreaktor untersucht. Über den Katalysator und die Quarzwolle wurden 0,5-1 cm Seesand geschüttet, und der Kolben wurde mit Alufolie und Glasfasergewebeband umwickelt. Die schlechten Versuchsbedingungen wurden deshalb genommen, da sie eine relativ gute Reproduzierbarkeit gewährleisteten.

Es wurden folgende Katalysatoren getestet:

- H-Beta, Si/Al = 90; in Pulverform
- H-Beta, Si/Al = 32,5 (Modul 65), 1/16“ Extrudate
- H-Beta, Si/Al = 12,5 (Modul 25), 1/16“ Extrudate

Die Ergebnisse nach 300 minütiger Reaktionszeit sind in folgender Tabelle 5.3. zusammengestellt.

Tabelle 5.3.: Vergleich von Umsatz und Selektivitäten der Fries-Umlagerung von Phenylacetat (0,35 mol; 40 ml Sulfolan; 300 min) an H-Beta-Zeolithen mit verschiedenen Si/Al-Verhältnissen (2 g; aktiviert nach Methode 2)

	Si/Al = 90	Si/Al = 32,5	Si/Al = 12,5
Umsatz [mol%]	7,0	4,1	11,3
Selektivität [mol%]			
Phenol	61,2	71,9	62,7
o-HAP	13,1	14,5	14,1
m-HAP	4,6	2,4	2,3
p-HAP	4,5	1,2	4,8
p-AAP	16,6	11,1	16,1

Wie aus der Tabelle 5.3. ersichtlich wird, war keine Abhängigkeit des Umsatzes oder der Selektivitäten vom Si/Al-Verhältnis erkennbar. Auch unterschieden sich die Werte nicht signifikant voneinander. Das Si/Al-Verhältnis schien also unter diesen Bedingungen keinen wesentlichen Einfluß auf die Reaktion zu haben.

5.8. Vergleich Rieselbettreaktor / modifizierter Rieselbettreaktor

Die Versuchsdurchführung im modifizierten Rieselbettreaktor mit Phenylacetat wurde wie im Kapitel 3.6.2. beschrieben.

Bei drei Versuchen ergaben sich mittlere Werte für Umsatz und Selektivität, die in der folgenden Tabelle 5.4. - im Vergleich zu den mittleren Werten erhalten mit dem Rieselbettreaktor - dargestellt sind.

Tabelle 5.4.: Vergleich der Fries-Umlagerung von 0,35 mol Phenylacetat an 2 g aktiviertem (Methode 2) H-Beta, Si/Al = 90, mit 40 ml Sulfolan im Rieselbettreaktor mit derselben Reaktion im modifizierten Rieselbettreaktor

	Rieselbettreaktor (nach 300 min)	modifizierter Rieselbettreaktor (nach 45 min)	modifizierter Rieselbettreaktor (nach 300 min)
Umsatz [mol%]	6,7	6,5	25,1
Selektivität [mol%]			
Phenol	59,5	59,6	39,7
o-HAP	13,8	8,1	11,0
m-HAP	4,7	2,0	1,3
p-HAP	4,8	5,1	16,2
p-AAP	17,3	25,3	31,7

Die prozentuale mittlere Standardabweichung bei Versuchen mit dem modifizierten Rieselbettreaktor betrug im Umsatz 16 % und in den Selektivitäten wie folgt: Phenol 9 %, o-HAP 8 %, m-HAP 11 %, p-HAP 16 %, p-AAP 11 %. Das ergab insgesamt eine etwas bessere Reproduzierbarkeit als im Rieselbettreaktor (siehe Kapitel 5.6.).

Wie aus Tabelle 5.4. ersichtlich, erhielt man in dem modifizierten Rieselbettreaktor bei gleichen Reaktionsbedingungen und gleicher Reaktionszeit einen wesentlich höheren Umsatz. Auch scheinen sich die Selektivitäten bei gleichem Umsatz verschoben zu haben. Man erhielt im modifizierten Rieselbettreaktor weniger o- und m-HAP und dafür mehr p-AAP. Der modifizierte Rieselbettreaktor schien also für die Fries-Umlagerung von Phenylacetat bei ansonsten gleichen Bedingungen besser gewesen zu sein als der Rieselbettreaktor, da der Umsatz im modifizierten Reaktor bedeutend höher war als im Rieselbettreaktor (siehe ebenso Tabelle 5.5. und 5.6.).

Tabelle 5.5.: Vergleich der Reaktoren bei der Fries-Umlagerung von 0,35 mol Phenylacetat (2 g H-Beta, Si/Al = 90, aktiviert nach Methode 2, LM = Sulfolan) im Umsatz, in der Temperatur in der Katalysatorschüttung und in dem Beginn der Gelbfärbung einer Probe

	Rieselbettreaktor			Modifizierter Rieselbettreaktor
Isolierung	Isolierband	Alufolie, Isolierband	Alufolie, Isolierband, Seesand	Alufolie, Isolierband, Seesand
Tab.-Nr. (Anhang)	8.7.	8.8.	8.9.-8.11.	8.14.-8.16.
Umsatz nach 300 min	19,2	11,4	6,7	25,1
T [°C] in der Katalysatorschüttung, 30 – 300 min	n. b.	183 – 194	Ca. 193-203	Ca. 197-205
Gelbfärbung der Proben nach [min]	150	60	90-180	60-90

Der höhere Umsatz im modifizierten Rieselbettreaktor konnte folgende Ursachen haben:

1. Wie in Kapitel 3.1. erwähnt, befand sich im Rieselbettreaktor quasi eine Trennkolonne mit einer unbekanntem Anzahl an Trennstufen und einer Höhe von mindestens 27 cm. Die Trennkolonne im modifizierten Rieselbettreaktor dagegen hatte nur eine Höhe von 15–20 cm. Das bedeutet, daß die Trennung des Reaktionsgemisches im Rieselbettreaktor womöglich wesentlich besser war als im modifizierten Rieselbettreaktor und daß dadurch im Rieselbettreaktor mehr Phenol als das gewünschte Phenylacetat auf den Katalysator gelangte als im modifizierten Rieselbettreaktor, da der Siedepunkt des Phenols mit 182 °C niedriger war als der des Phenylacetats mit 196 °C. Der somit höhere Phenylacetatanteil im Reaktionsgemisch, das auf den Katalysator tropfte, im modifizierten Rieselbettreaktor erklärte demnach den höheren Umsatz im modifizierten Rieselbettreaktor als im Rieselbettreaktor unter ansonsten gleichen Bedingungen.

Tabelle 5.6.: Vergleich der Selektivitäten bei ungefähr gleichem Umsatz der Fries-Umlagerung von Phenylacetat (0,35 mol, 2 g H-Beta, Si/Al = 90, aktiviert nach Methode 2, LM = Sulfolan) in verschiedenen Reaktoren

	Rieselbettreaktor			Modifizierter Rieselbettreaktor	
Isolierung	Isolierband	Alufolie, Isolierband	Alufolie, Isolierband, Seesand	Alufolie, Isolierband, Seesand	
Tab.-Nr. (Anhang)	8.7.	8.8.		8.9.-8.11.	8.14.-8.16.
Zeit [min]	90	150	180	300	45
Umsatz [mol%]	7,6	6,7	7,3	6,7	6,5
Selektivität [mol%]					
Phenol	62,5	69,2	67,4	59,46	59,6
o-HAP	7,3	7,8	8,6	13,8	8,1
m-HAP	1,6	1,8	1,9	4,7	2
p-HAP	4,6	2,4	3,3	4,8	5,1
p-AAP	23,9	18,9	18,9	17,3	25,3

- Im Gegensatz zum Rieselbettreaktor, in dem der Katalysator nur befeuchtet durch die Reaktionsmischung war, stand der Katalysator im modifizierten Rieselbettreaktor in der Reaktionslösung über der Fritte. Im modifizierten Rieselbettreaktor war der Umlauf der Reaktionsmischung folglich so hoch, daß die Reaktionsmischung nicht sofort durch die Fritte abfließen konnte. Durch diese Beobachtung lag die Annahme nahe, daß der Umlauf der Reaktionslösung im modifizierten Rieselbettreaktor höher war als im Rieselbettreaktor, was ebenfalls den höheren Umsatz im modifizierten Rieselbettreaktor erklären würde.
- Beachtet man die erste Gelbfärbung einer Probe, so fiel auf, daß bei hohen Gesamtumsätzen die Gelbfärbung einer Probe erst nach dem Erreichen eines Umsatzes von ca. 7 % erfolgte. Bei geringeren Gesamtumsätzen erfolgte die Gelbfärbung einer Probe schon bevor ein Umsatz von ca. 7 % erreicht worden war (siehe Tabellen 5.5. und 5.6.). Nach der Annahme, daß die Gelbfärbung von den Spuren an Nebenprodukten (< 1%) her resultierte und daß diese den Katalysator vergifteten, erklärte sich die Umsatzabnahme in der Versuchsreihe

des Rieselbettreaktors bei unterschiedlichen Bedingungen dadurch, daß die Nebenprodukte bei höheren Temperaturen in größeren Mengen entstanden und dadurch den Katalysator schneller vergifteten, noch ehe ein höherer Umsatz erreicht werden konnte. Beim modifizierten Rieselbettreaktor konnten womöglich der höhere angenommene Phenylacetatanteil in der Reaktionsmischung über dem Katalysator und der verbesserte Reaktions-lösungsumlauf der schnellen Desaktivierung bei hoher Temperatur entgegenwirken. Die Nebenprodukte wurden quasi aus dem Katalysator besser heraus gewaschen als im Rieselbettreaktor.

5.9. Fries-Umlagerung von 2,6-Dimethylphenylacetat

Die Versuchsbedingungen der Fries-Umlagerung von 2,6-Dimethylphenylacetat sind in Kapitel 3.6.2. beschrieben. Es wurden 0,35 mol 2,6-Dimethylphenylacetat mit 40 ml Sulfolan im modifizierten Rieselbettreaktor unter Stickstoffatmosphäre gegeben. Als Katalysator wurden 2 g des H-Beta, Si/Al = 90, 400 µm (gesiebt), verwendet. Mit einem Heizpilz brachte man das Reaktionsgemisch nach 36 Minuten bei 234-237 °C im Reaktionskolben und 227 °C im Reaktor unter Rückfluß zum Sieden (Siedepunkt des 2,6-Dimethylphenylacetat: 215 – 216 °C [18]). Nach zwei Stunden wurden die Proben hellgelb. Bei der letzten Probennahme nach fünf Stunden Reaktionszeit war die Temperatur im Reaktionskolben auf 244 °C und im Reaktor am Katalysator auf 230 °C gestiegen. Die Reaktionsmischung war mittelbraun, der Katalysator braun-schwarz.

Eine Identifizierung der Substanzen der Reaktionsmischung erfolgte mit dem GC-MS. Die Spektren befinden sich im Anhang (Spektren 8.1. und 8.2.). Es wurden folgende Substanzen gefunden (siehe Tabelle 5.7.). Die Einstellungen für den GC und den GC-MS sind in Kapitel 4.2. beschrieben.

Tabelle 5.7.: Substanzen und deren Retentionszeiten

Substanz	RT _{GC} [min]	RT _{GC-MS} [min]
2,6-Dimethylphenol	4,24	13,04
Essigsäure-Methylphenylester*	4,67	13,77
Essigsäure-Methylphenylester*	5,18	14,56
Sulfolan	6,41	14,92
2,6-Dimethylphenylacetat	6,06	15,82
Hydroxy-Methyl-Acetophenon*	13,12	23,09
p-Hydroxy-Dimethyl-Acetophenon	13,65	23,39
p-Dimethyl-Acetoxy-Acetophenon	14,82	24,15

* Das 2,6-Dimethylphenol war mit Methylphenol verunreinigt (Folgeprodukte)

Die genaue Bestimmung des p-Hydroxy-Dimethylacetophenons (4-Hydroxy-3,5-dimethylacetophenons) als para-Isomer konnte nicht anhand des Massenspektrums gemacht werden. Es lag lediglich ein Vergleichsspektrum von 2-Hydroxy-4,5-dimethylacetophenon (siehe Anhang, Spektrum 8.3.) vor. Da die ortho-Positionen allerdings blockiert waren und die meta-Positionen aufgrund der induktiven und sterischen Effekte nicht begünstigt waren, lag die Annahme nahe, daß es sich bei diesem Isomer um die para-Variante handelte. Eine Zuordnung der Peaks wurde wie folgt vorgeschlagen:

Spektrum 8.1.: 164 (M^+), 149 ($164 - CH_3$)⁺, 91 ($149 - COCH_3 - CH_3$)⁺, 43 ($COCH_3$)⁺

Bei dem Peak 164 handelte es sich um den Molekülpeak. Durch den Verlust einer CH_3 -Gruppe aus dem Molekül erhielt man den Peak bei 149, verlor dieses Kation zusätzlich noch eine $COCH_3$ -Gruppe, so bekam man den Peak 91. Bei dem Peak 43 handelte es sich um das $COCH_3$ -Kation.

Für die Identifizierung des p-Dimethyl-Acetoxy-Acetophenons lag kein Vergleichsspektrum vor. Das Moleküllion von $M^+ = 206$ und die weitere Zuordnung der Peaks, als auch die Annahme, daß die Umlagerung nach demselben Mechanismus verlief wie bei der Fries-Umlagerung von Phenylacetat, sprachen allerdings für die Identifizierung der Substanz als p-Dimethyl-Acetoxy-

Acetophenon. Bei weiteren Untersuchungen wäre allerdings eine genaue Identifizierung der Substanzen ratsam.

Spektrum 8.2.: 206 (M^+), 164 ($206-COCH_2^+$), 149 ($164-CH_3^+$),
91 ($149-COCH_3-CH_3^+$), 43 ($COCH_3^+$)

Der Peak 206 war der Molekülpeak. Reduzierte man das Molekül um eine $COCH_2$ -Gruppe, so erhielt man den Peak 164, der nun der Masse des Hydroxydimethylacetophenon entsprach. Die restlichen Peaks (149, 91 und 43) kamen wie bei dem Zerfall des p-Hydroxydimethylacetophenon beschrieben zustande.

Da keine Referenzsubstanzen für die Chemikalien im Reaktionsgemisch vorlagen, wurden alle Responsefaktoren gleich eins gesetzt. Trotz des entstandenen Fehlers von 30-35 % konnten somit erste Auswertungen gemacht werden.

Nach fünf Stunden Reaktionszeit wurde hiernach ein Umsatz von 7,4 % erreicht. Die Selektivitäten für die Produkte waren nach dieser Zeit folgende:

Dimethylphenol 38,8 %, p-Hydroxy-Dimethyl-Acetophenon 31 % und p-Dimethyl-Acetoxy-Acetophenon 27,8 %.

Die Menge an Methylphenylacetat und unbekanntem Nebenprodukten betrug insgesamt unter einem Prozent.

Daraus, daß überhaupt eine Umlagerung stattgefunden hatte, ließ sich folgern, daß die Umlagerung in p-Position tatsächlich intermolekular abläuft (wie in der Literatur [6] vorgeschlagen) und nicht intramolekular, da eine intramolekulare Umlagerung über die o-Position durch die Methylgruppen blockiert war.

5.10. Fries-Umlagerung von Propionsäurephenylester

Für die Reaktion wurden 0,35 mol Propionsäurephenylester und 40 ml Sulfolan in den Zweihalsrundkolben des modifiziertem Rieselbettreaktors vorgelegt. Weiterhin wurden 2 g aktivierter (Methode 2) H-Beta, Si/Al = 90, 400 μ m (gesiebt), verwendet. Die genauen Versuchsbedingungen sind im Kapitel 3.6.2. beschrieben. Mit einem Heizpilz erhitzt begann das Reaktionsgemisch nach 32-34 Minuten bei 229 °C im Reaktionskolben und 209 °C im Reaktor unter Rückfluß zu sieden

(Siedepunkt des Esters: 200 –210 °C [24]). Nach einer Stunde war die Probe schwach gelb. Die Reaktionstemperaturen stiegen während der gesamten Reaktion auf 262 °C im Reaktionskolben und 210-219 °C am Katalysator im Reaktor. Nach einer Reaktionszeit von fünf Stunden war die Reaktionsmischung braun-schwarz und der Katalysator war ebenfalls braun-schwarz. Beim Abkühlen des Reaktionsgemisches fiel ein schmutzig-weißer Feststoff aus.

Die Identifizierung der Substanzen aus der Reaktionsmischung erfolgte mit dem GC-MS. Die Spektren der Substanzen befinden sich im Anhang (Spektren 8.4. – 8.8.). Es wurden folgende Chemikalien gefunden (siehe Tabelle 5.8.). Die Einstellungen vom GC sind in Tabelle 4.1. und vom GC-MS in Tabelle 4.2. zu finden.

Tabelle 5.8.: Substanzen und deren Retentionszeiten

Substanz	RT _{GC} [min]	RT _{GC-MS} [min]
Phenol	2,73	9,51
Propionsäurephenylester	5,06	14,32
Sulfolan	6,28	14,89
o-Hydroxypropiofenon	7,05	17,34
p-Hydroxypropiofenon	13,15	22,82
p-Propioxypropiofenon	16,02	24,81
kondensiertes o-Propioxypropiofenon	16,36	25,36
kondensiertes o-Propioxypropiofenon	17,95	26,35

Die Zuordnung der Hydroxypropiofenone in ortho- und para-Isomere konnte nicht direkt aus den Massenspektren erfolgen. Die Vergleichsspektren sprachen lediglich dafür, daß es sich um Hydroxypropiofenone handelte. Die Zuordnung geschah nach der Annahme, daß die Isomere in der gleichen Reihenfolge im GC erschienen waren, wie es bei den Hydroxyacetophenonen der Fall war. Zudem stimmte das Spektrum 8.4. (siehe Anhang) besser mit dem Vergleichsspektrum des o-Hydroxy-propiofenon (siehe Anhang, Spektrum 8.9.) überein als das Spektrum 8.5. (siehe Anhang), so daß auch hiernach die gemachte Zuordnung

logisch erschien. Außerdem fiel die Substanz mit der Retentionszeit von 22,82 Minuten (Spektrum 8.5., Anhang) in der Kälte aus der Reaktionsmischung aus, was laut Literatur [24] eher vom p-Hydroxypropiofenon zu erwarten ist als vom o-Isomer, da es sich beim p-Produkt um einen Feststoff handelt und beim o-Isomer um ein Öl. Zur exakten Bestimmung müsste man allerdings Referenzsubstanzen zum Vergleich in den GC einspritzen, die allerdings nicht vorhanden waren.

Die Spektren 8.4. und 8.5. waren einander in Anzahl und Massenzahl der Peaks sehr ähnlich, sie unterschieden sich hauptsächlich in der Intensität der Peaks. Von Isomeren ist aber auch keine wesentlich unterschiedliche Fragmentierung zu erwarten, weshalb die Deutung der Peaks zusammenfassend gemacht wurde. Aus den oben angegebenen Überlegungen wurde aber trotzdem die folgende Zuordnung der Spektren gemacht: das Spektrum 8.4. wurde als o-Hydroxypropiofenon identifiziert und das Spektrum 8.5. wurde dem p-Isomer zugeordnet.

Spektren 8.4. und 8.5.: 150 (M^+), 121 ($150-CH_2CH_3$)⁺, 93 ($121-CO$)⁺, 65 (C_5H_5)⁺,
39 (C_3H_3)⁺

Bei dem Peak 150 handelte es sich um den Molekülpeak. Nach Abspaltung einer CH_2CH_3 -Gruppe vom Molekül erhielt man den Peak 121. Wurde von diesem entstandenen Kation noch eine CO-Gruppe abgespalten, so erhielt man den Peak 93. Durch den Zerfall des Benzolrings entstanden die Peaks 65 (ein C_5H_5 -Kation) und 39 (ein C_3H_3 -Kation).

Für die Identifizierung des p-Propoxypropiofenon (p-PPP) lag kein Vergleichsspektrum vor; es konnte aber eine überzeugende Zuordnung der Peaks gemacht werden, die im folgendem dargestellt ist (siehe Spektrum 8.6.).

Spektrum 8.6.: 206 (M^+), 177 ($M^+-C_2H_5$)⁺, 121 ($177-COCH_2CH_3+1$)⁺,
57 ($COCH_2CH_3$)⁺, 29 (CH_2CH_3)⁺

Der Peak 206 entsprach dem Molekülpeak des p-PPP. Wurde eine CH_2CH_3 -Gruppe vom Molekül abgespalten, dann erhielt man den Peak 177. Nach Abspaltung einer COCH_2CH_3 -Gruppe von diesem Kation und gleichzeitiger Anlagerung eines Protons erhielt man den Peak 121. Bei dem Peak 57 handelte es sich um ein COCH_2CH_3 -Kation und bei dem Peak 29 um eine CH_2CH_3 -Gruppe.

Die Bestimmung der kondensierten o-Propioxypropiofenone (Formeln siehe Abbildung 5.1.) erfolgte nach den Molekülpeaks von 188. Das war die Masse, die resultierte, wenn man von der Masse des Propioxypropiofenon (206) die des Wassers (18) abzog. Eine Zuordnung der weiteren Peaks war allerdings schwierig (siehe Spektren 8.7. und 8.8., Anhang).

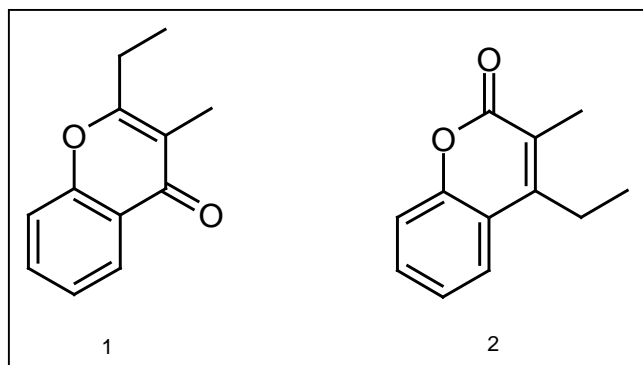


Abbildung 5.1.: kondensierte o-Propioxypropiofenone

(1: Spektrum 8.7., 2: Spektrum 8.8.)

Spektrum 8.7.: $187 (\text{M}^+ - 1)$, $121 (188 - \text{C}_5\text{H}_8 + 1)^+$, $92 (121 - \text{HCO})^+$

Bei dem Peak 187 handelte es sich um den Molekülpeak mit dem Verlust eines Protons. Wurde von dem Molekül eine C_5H_8 -Gruppe abgespalten unter Anlagerung eines Protons, so erhielt man den Peak 121. Der Peak 92 entstand durch Abspaltung einer HCO -Gruppe von dem Kation (Peak 121).

Spektrum 8.8.: $188 (\text{M}^+)$, $160 (188 - \text{CO})^+$, $145 (160 - \text{CH}_3)^+$,
 $115 (145 - \text{CH}_2\text{O})^+$

Der Peak 188 war der Molekülpeak. Durch Abspaltung einer CO -Gruppe vom Molekül und Anlagerung eines Protons erhielt man den Peak 160. Wurde von

diesem Kation eine weitere Methylgruppe abgespalten, so erhielt man den Peak 145. Durch die erneute Abspaltung einer CH_2O -Gruppe erhielt man den Peak 115.

Es sei darauf hingewiesen, daß die Identifizierung allein nach den Massenspektren unzureichend war. Sie erlaubte lediglich erste Vermutungen, die einer weiteren Untersuchung bedürfen.

Da keine Referenzsubstanzen für die bestimmten Substanzen vorlagen, wurden alle Responsefaktoren willkürlich gleich eins gesetzt. Trotz eines Fehlers von ca. 30-35 % konnten somit erste Aussagen über die Reaktion gemacht werden.

Der somit errechnete Umsatz nach fünf Stunden Reaktionszeit betrug 70 %. Es wurden folgende Selektivitäten für diesen Umsatz errechnet: Phenol 24,4 %, o-Hydroxypropiofenon 5,4 %, p-Hydroxypropiofenon 36,8 %, p-Propioxypropiofenon 19,6 %, kondensierte o-Propioxypropiofenone 11,5 % und 2,3 %. Weitere unbekannte Nebenprodukte machten weniger als ein Prozent aus.

Bei der Untersuchung der Reproduzierbarkeit des Versuches wurden folgende prozentuale mittlere Standardabweichungen gefunden:

Umsatz 7 %, Phenol 14 %, o-Hydroxypropiofenon 13 %, p-Hydroxypropiofenon 12 %, p-Propioxypropiofenon 6 %, kondensierte o-Propioxypropiofenone 22 %.

Ein Variieren der Responsefaktoren ergab, daß eine Änderung der Responsefaktoren in der Weise, daß die Summe der Propioxypropiofenone der Menge an Phenol entsprach, im Bereich der Fehlerzone möglich war. Die Massen- und Molekülbilanz der Reaktion schien also zufriedenstellend gelöst zu sein.

Im Vergleich zu der Fries-Umlagerung von Phenylacetat ergaben sich außer eines höheren Umsatzes auch eine Selektivitätsverschiebung hin zum p-Hydroxypropiofenon. Zusätzlich tauchte erstmalig das o-Isomer des Propioxypropiofenons auf. Die Verlängerung der Alkylkette des Phenylacetats schien also die

intermolekulare Fries-Umlagerung vor allen in Richtung des p-Hydroxypropiofenons zu begünstigen. Dies mochte an dem positiven induktiven Effekt liegen, den die verlängerte Alkylkette auf das Molekül bewirkte.

Eine Untersuchung des nach der Reaktion beim Abkühlen ausfallenden Feststoffes ergab, daß sich dieser in Aceton löste, nicht aber in Dichlormethan, Toluol, Cyclohexan und Chloroform. Der in Aceton aufgelöste Feststoff wurde zur Untersuchung in den GC eingespritzt. Der Vergleich mit der letzten Probe des Versuches ergab, daß die Feststoffprobe überwiegend aus p-Hydroxypropiofenon bestand. Daraus ließ sich schließen, daß es sich bei dem Feststoff um p-Hydroxypropiofenon handelte. Durch die Unlöslichkeit in Dichlormethan war womöglich nicht das ganze p-Hydroxypropiofenon in den Versuchsproben ermittelt worden, da die Probenvorbereitung mit Dichlormethan erfolgte. Da die Probennahme allerdings mit dem heißem Reaktionsgemisch durchgeführt worden war und da große Mengen an p-Hydroxypropiofenon in den Proben gefunden worden waren, schien dieser Fehler bei ersten Aussagen nicht zu stören. Bei näherer Untersuchung dieser Reaktion sollte er aber Beachtung finden.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, den Rieselbettreaktor zu modifizieren, die Bedingungen für die Modellreaktion von Phenylacetat am Zeolithen H-Beta, Si/Al = 90, zu optimieren und unter diesen Bedingungen dann auch andere Katalysatoren und Ester zu testen.

Bei Versuchen mit dem herkömmlichen Rieselbettreaktor tauchten unerwartet Probleme auf. Es gelang nicht, die schon erhaltenen Ergebnisse mit diesem Reaktor [6] zu reproduzieren und darüber hinaus wurde eine empfindliche Abhängigkeit der Modellreaktion von der Art der Isolierung des Reaktors und der Temperatur am Katalysator gefunden. Die Reaktorisolierung und die Temperatur in der Katalysatorschicht schienen also einen großen Einfluß auf den Umsatz der Reaktion, die Desaktivierung des Katalysators, die Reaktionsmischungszusammensetzung am Katalysator und die Selektivitätenverteilung zu haben.

Die Fries-Umlagerung von Phenylacetat am Zeolithen H-Beta, Si/Al = 90, in Sulfolan erzielte in der Modifizierung des Rieselbettreaktors bei ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen nach fünfständiger Reaktionszeit einen höheren Umsatz (25 %) und eine bessere Selektivitätenverteilung als im Rieselbettreaktor (Umsatz: 6,7 %). Eine mögliche Deutung hierfür mögen die günstigere Trennstufenzahl des Reaktors und der größere Umlauf der Reaktionsmischung sein.

Eine Verringerung des Katalysator-Reaktand-Verhältnisses durch Verdopplung der Reaktandenmenge ergab eine Halbierung des Umsatzes.

Fraglich schien der Einfluß der Aktivierung des Katalysators auf den Umsatz der Modellreaktion zu sein. Der Vergleich von Versuchen mit aktiviertem Katalysator mit Experimenten mit nicht aktiviertem Zeolithen ergab, daß die Aktivierung des Katalysators zur Verringerung des Umsatzes führte. Das Ergebnis widersprach Auswertungen in der Literatur [6].

Das Si/Al-Verhältnis im Zeolithen H-Beta dagegen schien keinen signifikanten Einfluß auf die Reaktion zu haben. Womöglich unterlag die Reaktion einer

starken diffusionalen Begrenzung, die aber nicht durch unzureichendes Rühren im Reaktor bedingt war.

Die Fries-Umlagerung von 2,6-Dimethylphenylacetat am Zeolithen H-Beta, Si/Al = 90, in Sulfolan im modifizierten Rieselbettreaktor ergab einen Umsatz von 7,4 % nach fünfstündiger Reaktionszeit. Die Tatsache, das p-Hydroxy-Dimethyl-Acetophenon entstand, bestätigte die Theorie [6], daß das p-Isomer durch intermolekulare Umlagerung entsteht, da eine intramolekulare Umlagerung über die o-Position durch die Methylgruppen blockiert war.

Ein besonders hoher Umsatz von über 70 % wurde nach fünfstündiger Reaktionszeit bei der Fries-Umlagerung von Propionsäurephenylester am Zeolithen H-Beta, Si/Al = 90, in Sulfolan im modifizierten Rieselbettreaktor erzielt. Als Produkte entstanden nach Auswertung der Massenspektren o- und p-Hydroxypropiofenon, Phenol, p-Propoxypropiofenon und kondensierte o-Propoxypropiofenone.

Um genauere und auch quantitative Aussagen zu den Fries-Umlagerungen von 2,6-Dimethylphenylacetat und Propionsäurephenylester zu machen, wäre es notwendig die Responsefaktoren der Produkte zu bestimmen. Eine Überprüfung der Identifikation der Substanzen wäre ebenfalls ratsam. Bei der Fries-Umlagerung von Propionsäurephenylester wäre es angebracht, die Probennahme mit Aceton als Spülmittel zu praktizieren anstatt mit Dichlormethan, da sich der in der Kälte ausfallende Feststoff der Reaktionsmischung nicht in Dichlormethan löst. Ebenso wäre es von Interesse, die Fries-Umlagerung weiterer Phenylester, wie z. B. Buttersäurephenylester, am Zeolithen im Rieselbettreaktor oder im modifizierten Rieselbettreaktor zu testen.

Eine umfangreiche Untersuchung des Einflusses der theoretischen Trennstufenzahl des Reaktors, des Reaktionslösungsumlaufes, des Wärmehaushaltes und der Temperatur am Zeolithen auf den Umsatz einer Reaktion, die Desaktivierung des Katalysators, die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches am Katalysator und die Selektivitätenverteilung wäre von Bedeutung. Dazu wäre eine Probennahme der Reaktionsmischung am Katalysator vorteilhaft, um die

Extraktion des Katalysators durch diese Reaktionsmischung beobachten und optimieren zu können. Auch wäre eine theoretische Berechnung der Trennung des Reaktionsgemisches durch die Kolonnen in den Reaktoren hilfreich. Weiterhin wäre zu überlegen, ob man eine weitestgehende Trennung des Siedewärmehaushaltes mit der Temperatur am Katalysator, z. B. durch intensivere Kühlmöglichkeit der verdampften Reaktionsmischung direkt am Katalysator, vollzieht, um eine optimale Zusammensetzung der Reaktionsmischung am Katalysator durch einen optimalen Siedewärmehaushalt und eine optimale Reaktionstemperatur am Katalysator, die womöglich niedriger sein sollte als die Temperatur im Siedebereich, unabhängig voneinander ermitteln zu können.

Da die Desaktivierung des Katalysators ein entscheidender Nachteil der Zeolithe ist, wäre es von Vorteil, den Mechanismus der Desaktivierung noch genauer zu untersuchen, um somit die Versuchsbedingungen für die Fries-Umlagerung gezielt verbessern zu können. Dabei wäre es vielleicht auch von Bedeutung, den Einfluß von Wasser, das im Zeolithen gebunden ist, noch genauer zu untersuchen. Damit die Fries-Umlagerung von Phenylestern an Zeolithen eine wirkliche Alternative zu der Fries-Umlagerung mit Aluminiumtrichlorid wird, muß der Einsatz der Zeolithe und die Abläufe im Katalysator noch genauer untersucht und verbessert werden.

7. Literatur

- [1] L. H. Farinholt, W. C. Harden, D. Twiss,
Journal of American Chemical Society, 55 (1933) 3383

- [2] K. P. C. Vollhardt, „Organische Chemie“
VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1988, S. 905

- [3] A. H. Blatt, Tetrahedron, 7 (1964) 342

- [4] H. van Bekkum, A. J. Hoefnagel, M. A. van Koten, E. A. Gunnewegh, A.
Vogt, H.W. Kouwenhoven, in „Zeolites and Microporous Crystals“ (Stud.
Surf. Sci. Catal. 83), ed. Von T. Hattori, T. Yashima, Elsevier,
Amsterdam, 1994, S. 379

- [5] A. Heidekum, M. A. Harmer, W. F. Hoelderich, Journal of Catalysis,
176 (1998) 260

- [6] F. Heinrich, Diplomarbeit, 1998, C. v. O. Universität Oldenburg

- [7] H. Henecka, in L.-F. Tietze, T. Eicher „Reaktionen und Synthesen im
organisch-chemischen Praktikum“, Georg Thieme Verlag,
Stuttgart/New York, 1981, S. 379

- [8] H. R. Christen, „Grundlagen der organischen Chemie“,
Salle und Sauerheinder Verlag, 1985, S. 836

- [9] S. Hauptmann, J. Graefe, H. Remane, „Lehrbuch der organischen
Chemie“, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig,
1976, S. 298

- [10] H. Beyer, W. Walter, „Lehrbuch der organischen Chemie“, S. Hirzel Verlag, Stuttgart, 1991, S.500
- [11] Y. Ogata, H. Tabuchi, Tetrahedron, 20 (1964) 1661
- [12] I. Neves, F. R. Ribeiro, J. P. Bodibo, Y. Pouilloux, M. Gubelmann, P. Magnoux, M. Guisnet, G. Perot, Catalysis, S. 543 [228] (281)
- [13] Y. Pouilloux, N. S. Gnep, P. Magnoux, G. Perot, Journal of Molecular Catalysis, 40 (1987) 231
- [14] A. Vogt, H. W. Kouwenhoven, R. Prins, Applied Catalysis A, General 123 (1995) 37
- [15] E. Gunnewegh, „Zeolite catalysed aromatic acylations and related reactions“, Technische Universität Delft, 1996, S. 18
- [16] D. Rohan, C. Canaff, E. Fromentin, M. Guisnet, Journal of Catalysis, 177 (1998) 296
- [17] F. Benington, R. D. Morin, L. C. Clark, R. P. Fox, Journal of Organic Chemistry, 23 (1958) 1979
- [18] P. B. de la Mare et al., Journal of Chemical Society Perkin Trans., 2 (1976) 1389, aus [19]
- [19] Chemiedatenbank Beilstein-Commander 4.0
- [20] S. L. Goldstein, E. McNelis, Journal of Organic Chemistry, EN, 49 (1984) 1613
- [21] v. Auwers, Mauss, Justus Liebigs Ann. Chem., 460 (1928) 266, Justus Liebigs Ann. Chem., 464 (1928) 305, aus [19]

- [22] E. Miller, W. Hartung, *Organic Syntheses, Collective Vol. 2*, 1943, S. 543
- [23] J. O'Connor, A. S. H. Mitha, *Australian Journal of Chemistry*, 39 (1986) 259
- [24] W. H. Hartung, J. C. Munch, E. Miller, F. Crossley, *Journal of the American Chemical Society*, 53 (1931) 4149
- [25] A. V. Veglia, R. H. de Rossi, *Journal of Organic Chemistry, EN*, 58 (1993) 4941
- [26] Cullinane, Edwards, *Journal of Chemical Society*, (1958) 2926, aus [19]
- [27] Dongorozi, *Rev. Chim. Bukarest*, 8 (1957) 357, aus [19]
- [28] Spassow, *Godisnik University Sofia*, 35 *Chimija* (1938/39) 289, *Chem. Ber.*, 75 (1942) 779, aus [19]
- [29] van Peski, *Recueil des Travaux Chimique des Pays-Bas*, 40 (1921) 738, aus [19]
- [30] Aelony, *Journal of American Oil Chemical Society*, 32 (1955) 170, aus [19]
- [31] Baltzly et al., *Journal of American Chemical Society*, 77 (1955) 2522, aus [19]
- [32] A. C. Pierce, M. M. Joullie, *Journal of Organic Chemistry*, 27 (1962) 3968
- [33] S. Matsumoto, H. Kobayashi, K. Ueno, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 42 (1969) 960

- [34] J. H. Short, U. Biermacher, D. A. Dunnigan, G. F. Lambert, D. L. Martin, C. W. Nordeen, H. B. Wright, *Journal of Medicinal Chemistry*, EN, 8 (1965) 223
- [35] Y. Yamamoto, K. Maruyama, T. Komatsu, W. Ito, *Journal of Organic Chemistry*, 51 (1986) 886
- [36] J. M. Pepper, M. Saha, *Canadian Journal of Chemistry*, 42 (1964) 113
- [37] Kratzl, Schweers, *Chemische Berichte*, 89 (1956) 186, aus [19]
- [38] Knoll A. G., Patent, DE 573722, 1931, *Fortschr. Teerfarbenfabr. Verw. Industriezweige*, 19, 1474, aus [19]
- [39] Fiolachione, Fisher, Patent, US 2423089, 1943, aus [19]
- [40] Hayes, Thompson, *Journal of Chemical Society*, (1956) 1585, aus [19]
- [41] M. Overgaag, P. Amouzegh, A. Finiels, P. Moreau, *Applied Catalysis A, General* 175 (1998) 139
- [42] U. Freese, Diplomarbeit, 1997, C. v. O. Universität Oldenburg