

**„Zur Friedel-Crafts-Alkylierung und –Acylierung  
in Gegenwart ionischer Flüssigkeiten“**

**Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades doctor rerum naturalium  
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der Chemisch Geowissenschaftlichen Fakultät der  
Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Dipl. Chem. (Umweltchemie) Jens Hoffmann  
geboren am 06. November 1975 in Crimmitschau

Gutachter:

1.

2.

Tag der öffentlichen Verteidigung:

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von März 2002 bis September 2005 am Institut für Technische Chemie und Umweltchemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena erstellt.

Für die interessante Themenstellung, die Anregungen und Ratschläge bedanke ich mich herzlich bei Herrn Prof. Dr. B. Ondruschka. Herrn Dr. M. Nüchter danke ich für die Betreuung während der Anfangszeit dieser Arbeit. Besonderer Dank gilt Frau Dr. A. Stark, die durch ihre zahlreichen Anregungen, Diskussionen und Mithilfe bei der Korrektur dieser Arbeit großen Anteil an deren Vervollständigung hat.

Bedanken möchte ich mich auch für das Stipendium der Deutschen Bundesstiftung Umwelt, wodurch diese Arbeit erst ermöglicht wurde.

Stellvertretend für alle Institutsangehörigen möchte ich mich bei Frau R. Grunert für die Bereitstellung der Chemikalien und die Ausführung der Karl-Fischer-Titrationen, bei Frau A. Tied für die Bereitstellung benötigter Geräte und bei Frau C. Palik für die Herstellung verschiedener ionischer Flüssigkeiten sehr herzlich bedanken.

Frau D. Kralisch danke ich für die schnelle und sehr hilfreiche Kooperation.

Der NMR-Abteilung des Inst. für Anorg. Chemie danke ich für die Anfertigung der NMR-Spektren.

Meiner Familie und meinen Freunden danke ich für die Unterstützung und das Verständnis, dass sie mir bisher und vor allem während meiner Promotionszeit entgegengebracht haben.

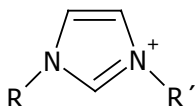
Der innigste Dank, den ich nicht in Worte fassen kann, gebührt meiner Tochter, die unvoreingenommen ihr sonniges Wesen in die Welt strahlt.

## Abkürzungsverzeichnis

---

Abkürzung	Erläuterung
$[(C_3F_7)COO]^-$	: Heptafluorbutyrat-Anion
$[(C_4F_9)SO_3]^-$	: Nonafluorbutansulfonat-Anion
$[Ac]^-$	: Acetat-Anion
$Ac_2O$	: Acetanhydrid
$AcCl$	: Acetylchlorid
$AlEtCl_2$	: Ethylaluminium(III)-chlorid
DCM	: Dichlormethan
HT	: Aufheizzeit
IS	: Interner Standard
LAB	: lineare Alkylbenzole
LAS	: lineare Alkylbenzolsulfonate
LS	: Lewis-Säure
MW	: Mikrowelle(n)
$Nm^3$	: Normkubikmeter
Ph	: Phenyl-Substituent
$P_{MW}$	: Mikrowellenleistung
RT	: Raumtemperatur
S	: Selektivität
Smp.	: Schmelztemperatur
$Tf_2N^-$	: Bis-trifluormethansulfonimid-Anion
TGA	: Thermogravimetrische Analyse
THF	: Tetrahydrofuran
TOF	: Turn over Frequency
TON	: Turn over Number
U	: Umsatz

Nomenklatur der 1-R-R'-Imidazolium-Kationen:



R = Alkyl Bsp.: Methyl =  $C_1$ , Ethyl =  $C_2$  ..., Octyl =  $C_8$  ...

R' = Methyl (M), Ethyl (E)

IM = Imidazolium

Bsp.:  $[C_4MIM]^+$  = 1-Butyl-3-methylimidazolium-Kation

Ausnahme:  $[C_8DMIM]^+$  = 1,2-Dimethyl-3-octylimidazolium-Kation

Nomenklatur der Tri(Tetra)alkylammonium- sowie Tetraalkylphosphonium Kationen:

R, R', R'', R''' = Alkyl Bsp.: Methyl =  $C_1$ , Ethyl =  $C_2$  ..., Octyl =  $C_8$  ...

Bsp:  $[(C_8)_3C_1N]^+$  = Methyltrioctylammonium-Kation

---

# Inhaltsverzeichnis

<b>1.</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2.</b>	<b>Problemstellung und Zielsetzung</b>	<b>3</b>
<b>3.</b>	<b>Theoretischer Teil</b>	<b>7</b>
<b>3.1.</b>	<b>Ionische Flüssigkeiten</b>	<b>7</b>
3.1.1.	Synthese ionischer Flüssigkeiten	8
3.1.2.	Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten	9
3.1.2.1.	Schmelzpunkt	10
3.1.2.2.	Dampfdruck und thermische Stabilität	11
3.1.2.3.	Dichte und Viskosität	12
3.1.2.4.	Lösungs- und Solvatationseigenschaften	13
3.1.2.5.	Acidität und Koordinationsfähigkeit	14
3.1.2.6.	Verhalten im Mikrowellenfeld	16
<b>3.2.</b>	<b>Friedel-Crafts-Reaktionen</b>	<b>19</b>
3.2.1.	Alternative Wege zur klassischen Friedel-Crafts-Reaktion	27
3.2.1.1.	Anwendung saurer Zeolithe	27
3.2.1.2.	Immobilisierte Friedel-Crafts-Katalysatoren	28
3.2.1.3.	Metalltriflate als Lewis-saure Friedel-Crafts-Katalysatoren	30
3.2.1.4.	Ionische Flüssigkeiten in Friedel-Crafts-Reaktionen	30
3.2.1.5.	Weitere Ansätze alternativer Methoden von Friedel-Crafts-Reaktionen	33
<b>4.</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>34</b>
<b>4.1.</b>	<b>Friedel-Crafts-Alkylierung</b>	<b>34</b>
4.1.1.	Friedel-Crafts-Alkylierung mit Lewis-sauren ionischen Flüssigkeiten	36
4.1.2.	Untersuchungen zum Recycling Lewis-saurer ionischer Flüssigkeiten in Friedel-Crafts-Alkylierungen	40
4.1.3.	Brønsted-sauer katalysierte Friedel-Crafts-Alkylierung unter Verwendung von ionischen Flüssigkeiten als Additiv	43
4.1.4.	Vergleichende Untersuchungen der schwefelsauer katalysierten Alkylierung von Benzol mit 1-Dodecen mit weiteren Additiven	58
4.1.5.	Untersuchungen zum Recycling schwefelsaurer katalysierter Friedel-Crafts-Alkylierungen	62
4.1.6.	Vergleich der Möglichkeiten ionischer Flüssigkeiten in Lewis-sauer sowie Brønsted-sauer katalysierter FC-Alkylierung	68
4.1.7.	Friedel-Crafts-Alkylierung von Aromaten mit Alkoholen	84
<b>4.2.</b>	<b>Friedel-Crafts-Acylierung unter Verwendung ionischer Flüssigkeiten</b>	<b>94</b>
<b>5.</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>103</b>
<b>6.</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>107</b>
<b>6.1.</b>	<b>Verwendete Geräte</b>	<b>107</b>
6.1.1.	Analysengeräte	107
6.1.1.1.	Waagen	107

6.1.1.2.	Karl-Fischer-Titration	107
6.1.1.3.	GC und GC/MS	107
6.1.1.4.	Kernresonanzspektroskopie	107
6.1.2.	Mikrowellenapparaturen	108
6.1.3.	Mehrfachreaktor	108
<b>6.2.</b>	<b>Verwendete Stoffe</b>	<b>109</b>
<b>6.3.</b>	<b>Analytik</b>	<b>110</b>
6.3.1.	GC-Analytik	110
6.4.	Darstellung von N-Ethylimidazol	111
6.5.	Darstellung ionischer Flüssigkeiten	112
6.5.1.	Darstellung von 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid	112
6.5.1.1.	Darstellung mit Mikrowellenunterstützung	112
6.5.1.2.	Darstellung ohne Mikrowellenunterstützung	113
6.5.2.	Darstellung von 1-Methyl-3-octylimidazoliumbromid	113
6.5.3.	Darstellung von 1,2-Dimethyl-3-octylimidazoliumbromid	114
6.5.4.	Darstellung von Methyltrioctylammoniumhydrogensulfat	114
6.5.5.	Darstellung von 1-Methylimidazoliumhydrogensulfat	115
6.5.6.	Darstellung von 1,3-Dimethylimidazolium- , 1,3-Diethylimidazolium- und 1-Ethyl-3-methylimidazolium- p-toluolsulfonat	115
6.5.6.1.	Spektroskopische Daten	116
6.5.7.	Darstellung von 1-Butyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat	117
6.5.8.	Darstellung von 1-Methyl-3-octylimidazoliumtetrafluoroborat	117
6.5.9.	Darstellung von 1,2-Dimethyl-3-octylimidazoliumtetrafluoroborat	118
6.5.10.	Darstellung von 1-Butyl-3-methylimidazoliumhexafluorophosphat	118
6.5.11.	Darstellung von 1-Methyl-3-octylimidazoliumhexafluorophosphat	119
<b>6.6.</b>	<b>Darstellung Lewis-acider ionischer Flüssigkeiten</b>	<b>120</b>
6.6.1.	Darstellung acider 1-Butyl-3-methylimidazolium-Schmelzen	120
6.6.2.	Darstellung von Cholinchlorid/ZnCl <sub>2</sub> (1 : 2)	121
<b>6.7.</b>	<b>Friedel-Crafts-Alkylierung von Benzol mit 1-Dodecen</b>	<b>121</b>
6.7.1.	Friedel-Crafts-Alkylierung von Benzol mit 1-Dodecen mit Lewis-aciden Spezies	121
6.7.1.1.	Standardbedingungen für Lewis-acide ionische Flüssigkeiten	121
6.7.1.2.	Bedingungen für Reaktion im Mikrowellenfeld	121
6.7.1.3.	Analytik	122
6.7.1.4.	Weitere Ergebnisse der Friedel-Crafts-Alkylierung von Benzol mit 1-Dodecen mit Lewis-aciden Spezies	123
6.7.1.5.	Recyclingversuche acider 1-Butyl-3-methylimidazoliumchloroaluminat-Schmelzen	123
6.7.2.	Friedel-Crafts-Alkylierung von Benzol mit 1-Dodecen Brønsted-sauer katalysiert	125
6.7.2.1.	Standardbedingungen für schwefelsauer katalysierte Reaktion	125
6.7.2.2.	Analytik der Proben	125
6.7.2.3.	Ergebnisse der Friedel-Crafts-Alkylierung von Benzol mit 1-Dodecen schwefelsauer katalysiert	126

6.7.3.	Weitere Ergebnisse der Brønsted-sauer katalysierten Reaktion	127
6.7.4.	Untersuchungen zum Recycling der schwefelsauer katalysierten Reaktion von Benzol bzw. Toluol mit 1-Dodecen	128
6.7.4.1.	Neutralisation des Reaktionsgemisches	128
6.7.4.2.	Untersuchungen zur thermischen Stabilität des mit N-Methylimidazol gebildeten Neutralisationsproduktes	130
6.7.4.3.	Untersuchungen zur hydrolytische Spaltung des mit N-Methylimidazol gebildeten Neutralisationsproduktes	131
6.7.4.4.	Einsatz des mit N-Methylimidazol gebildeten Neutralisationsproduktes als Additiv zur schwefelsauer-katalysierten Reaktion	132
<b>6.8.</b>	<b>Friedel-Crafts Alkylierung mit Alkoholen</b>	<b>132</b>
6.8.1.	Friedel-Crafts-Alkylierung mit n-Octanol bzw. Isopropanol	132
6.8.1.1.	Reaktion für feuchtigkeitsempfindliche Substanzen (acide ionische Flüssigkeiten)	132
6.8.1.2.	Reaktion ohne Schutzatmosphäre	133
6.8.1.3.	Reaktion im Mikrowellenfeld	134
6.8.1.4.	Probenaufbereitung und Analytik	134
6.8.1.5.	Ergebnisse der Reaktion von Toluol mit Isopropanol	135
6.8.1.6.	Ergebnisse der Reaktion von Toluol mit n-Octanol	137
6.8.1.7.	Ergebnisse der Reaktion von Anisol mit Isopropanol bzw. n-Octanol	139
<b>6.9.</b>	<b>Friedel-Crafts-Acylierung von Aromaten in Gegenwart ionischer Flüssigkeiten</b>	<b>141</b>
6.9.1.	Friedel-Crafts-Acylierung von Aromaten mit Lewis-aciden ionischen Flüssigkeiten	141
6.9.1.1.	Standardreaktion	141
6.9.1.2.	Analytik	141
6.9.2.	Friedel-Crafts-Acylierung von Aromaten mit nicht Lewis-aciden ionischen Flüssigkeiten	141
6.9.2.1.	Standardreaktion	141
6.9.2.2.	Standardreaktion mit Mikrowellenunterstützung	142
6.9.2.3.	Analytik	142
<b>7.</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>143</b>

## 1. Einleitung

Von den bekannten organischen Substanzen beträgt der Anteil an aromatischen Verbindungen etwa 30 Prozent. Ähnlich verhält sich der Anteil an aromatischen Chemikalien der industriellen organischen Chemie, was den hohen Stellenwert von produzierten aromatischen Verbindungen widerspiegelt<sup>[1]</sup>. Deshalb zählen derzeit, aber auch in Zukunft, Verbindungen mit aromatischen Grundkörpern zu den wichtigsten petrochemischen Grundstoffen und Zwischenprodukten der chemischen sowie der „Life-Science“-Industrie. Die durch entsprechende Modifizierung aromatischer Grundchemikalien erhaltenen Stoffe werden in verschiedenen Bereichen eingesetzt. Die häufigsten Anwendungen sind im Bereich von Polymeren, Aromastoffen, Pflanzenschutzmitteln, Farbstoffen und Pharmazeutika angesiedelt. Beispielsweise weisen etwa  $\frac{3}{4}$  aller bekannten Wirkstoffe aromatische Strukturelemente auf. Die Herstellung dieser wichtigen Endprodukte erfolgt meist durch den Aufbau der gewünschten Struktur aus leicht zugänglichen Basischemikalien. Als Ausgangsstoffe werden einfache Bausteine mit aromatischem Grundkörper verwendet, welche durch geeignete chemische Umwandlungen funktionalisiert werden. Häufig bedient man sich dabei in der Aromatenchemie der seit vielen Jahren etablierten organischen Reaktionen, wie Friedel-Crafts-Reaktionen, Nitrierungen und Halogenierungen. Dabei spielt die Knüpfung von C-C-Bindungen, wie sie durch Friedel-Crafts-Reaktionen erhalten werden, beim Aufbau der gewünschten Produktstruktur eine entscheidende Rolle. Es ist daher nicht verwunderlich, dass ein oder mehrere Teilschritt(e) beim Aufbau der aromatischen Produktstruktur mittels Reaktionen des Friedel-Crafts-Typs durchgeführt werden.

Ein entscheidender Nachteil bei Anwendung von Friedel-Crafts-Reaktionen mit konventionellen Katalysatoren ist der Anfall großer Mengen von Salzabfällen (teilweise überstöchiometrisch), welche zum großen Teil einem Leaching der Katalysatoren bzw. der hydrolytischen Aufarbeitung bestimmter Reaktionsgemische zuzuschreiben sind. Durch die häufig ebenfalls in der Aromatenchemie angewandte Schutzgruppentechnik fallen zur Herstellung eines Produktes nach klassischen Verfahrensweisen oft mehrere Tonnen Abfall pro Tonne Zielprodukt an. Extrema können bei der Produktion von Wirkstoffen auftreten. So ist es unter Umständen möglich, dass der Anteil des Abfalls teilweise das hundertfache des eigentlichen Produktes beträgt, was durch mehrstufige Prozesse dieser meist kompliziert aufgebauten Wirkstoffstrukturen mittels klassischer abfallbehafteter Synthesen nicht verwunderlich erscheint<sup>[2, 3]</sup>.



Unter den heutigen Gesichtspunkten einer nachhaltigen Entwicklung, welche umwelt- und ressourcenschonendes Wirtschaften einschließen, sind solche stark abfallbehafteten Produktionsweisen oft nicht tragbar. Aus diesem Grund ist die Entwicklung von Methoden für chemische Transformationen aromatischer Verbindungen, welche modernen nachhaltigen Anforderungen gerecht werden, unverzichtbar.

Für die Entwicklung nachhaltiger Synthesestrategien ist, neben der Optimierung vorhandener Prozesse, die Beschreitung neuer innovativer Synthesewege bzw. Verfahren unter Verwendung neuer Katalysatoren, alternativer Lösungsmittel und Wege des Energieeintrags sinnvoll. Unter alternativen Lösungsmitteln werden neben kritischen und superkritischen Solventien (z.B. Wasser und CO<sub>2</sub>) auch die bei niedrigen Temperaturen schmelzenden (unter 100 °C) Salze, die ionischen Flüssigkeiten (engl.: ionic liquid), stark diskutiert <sup>[4, 5]</sup> Als alternative Energieeintragungsmöglichkeiten seien hier stellvertretend die Mikrowellen- als auch die Ultraschalltechnik genannt.

## 2. Problemstellung und Zielsetzung

Der wesentliche Aspekt der Problemstellung ist die Notwendigkeit der Entwicklung abfallarmer bzw. -freier Synthesestrategien für Friedel-Crafts-Reaktionen an aromatischen Systemen. Es werden verschiedene mögliche Alternativen zu klassischen Synthesestrategien bei Friedel-Crafts-Reaktionen verfolgt (näheres siehe 3.2.1).

Diese Arbeit konzentriert sich auf die mögliche Verwendung ionischer Flüssigkeiten in Friedel-Crafts-Reaktionen. Verschiedene Möglichkeiten der Anwendung von ionischen Flüssigkeiten in aromatischen Substitutionsreaktionen dieses Typs sind bekannt. Beispielsweise können Lewis-acide Chloroaluminat-Schmelzen als Katalysator in Friedel-Crafts-Reaktionen Verwendung finden<sup>[6]</sup>. Auch andere Lewis-acide ionische Flüssigkeiten können verschiedene bekannte Friedel-Crafts-Alkylierungen und Friedel-Crafts-Acylierungen katalysieren und zeigen damit eine prinzipielle Anwendungsbreite dieser Verbindungsklasse.<sup>[7-11]</sup>

Diese Arbeiten weisen somit die Fähigkeit Lewis-acider ionischer Flüssigkeiten nach, Friedel-Crafts-Reaktionen zu katalysieren. Untersuchungen für deren Einsatz in größeren, technischen Dimensionen wurden hingegen nur untergeordnet angestellt.

In Beispielreaktionen der Friedel-Crafts-Alkylierung wurde häufig auf eine Aufarbeitung der Reaktionsgemische verzichtet, so dass diese Ergebnisse das Abbild eines Reaktionsgemisches aufzeigten und somit mehr analytischer Natur sind. Der Möglichkeit des Recyclings bzw. der wiederholten Verwendung der katalytischen Spezies wurde in diesen Arbeiten nur eine geringe Bedeutung beigemessen.

Hingegen mußte in Anwendungsbeispielen mit aciden ionischen Flüssigkeiten zur Friedel-Crafts-Acylierung ein Aufarbeitungsschritt (hydrolytische Spaltung) vollzogen werden, um das Produktgemisch analysieren zu können. Die bei Verwendung von aciden Chloroaluminat-Schmelzen und anderen Lewis-aciden ionischen Flüssigkeiten notwendige hydrolytische Spaltung des Katalysator-/ Produktkomplexes zerstört, wie bei der Verwendung konventioneller Friedel-Crafts-Katalysatoren ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ , etc.), die katalytische Komponente, was ein Recycling dieser Katalysatoren stark einschränkt.

Eine weitere Einsatzmöglichkeit ionischer Flüssigkeiten in Friedel-Crafts-Reaktionen, speziell in Friedel-Crafts-Alkylierungen, ist die Additivierung von Brønsted-Säuren, welche ebenfalls in der Lage sind, verschiedene Reaktionen dieses Typs zu katalysieren.<sup>[12]</sup> Die verschiedenen ionischen Flüssigkeiten zeigten die Fähigkeit die schwefelsauer katalysierte Friedel-Crafts-Alkylierung von Benzol mit 1-Decen zu

unterstützen, wenn sie als Additiv (1 - 20 mol% anteilig zur Katalysatorsäure) eingesetzt werden.

Weiterhin ist die Verwendungsmöglichkeit ionischer Flüssigkeiten als Lösungsmittel und somit als Immobilisationsmöglichkeit für wertvolle Friedel-Crafts-Katalysatoren wie beispielsweise Metalltriflate bekannt<sup>[13, 14]</sup>.

Die Anwendung ionischer Flüssigkeiten in Friedel-Crafts-Reaktionen als Alternative zu konventionellen Katalysatoren bildet den Schwerpunkt dieser Arbeit. Es soll deshalb das Potenzial Lewis-acider ionischer Flüssigkeiten als alternatives Reaktionsmedium oder Katalysator in Friedel-Crafts-Reaktionen sowie der Einsatz als Additivierungsmittel zu Brønsted-sauer katalysierten Friedel-Crafts-Alkylierungen in Hinblick auf eine technische Realisierbarkeit untersucht werden.

Für die Untersuchungen der Friedel-Crafts-Alkylierung wurde die Beispielreaktion der Friedel-Crafts-Alkylierung von Benzol mit 1-Dodecen ausgewählt. Diese Reaktion hat als Testreaktion insofern technische Bedeutung, dass sie im Wesentlichen als Untersuchungsbeispiel für die Herstellung von linearen Alkylbenzolen (LAB) herangezogen werden kann. Diese als industrielles Zwischenprodukt geltende Verbindungsklasse<sup>[15-21]</sup> wird vorwiegend als Rohstoff für die Darstellung der in industriellen Reinigungsmitteln enthaltenen linearen Alkylbenzolsulfonate (LAS) verwendet<sup>[22-29]</sup>. An der ausgewählten Beispielreaktion sollen verschiedene Lewis-acide ionische Flüssigkeiten sowie die Additivierung von Schwefelsäure mit ionischen Flüssigkeiten als katalytische Systeme untersucht werden. Als Bewertungsgrundlage dienen verschiedene Größen, wie z.B. Selektivität, Umsatz, Ausbeute und energetische Aspekte. Weitere Einflussgrößen werden in der Aufarbeitung des Produktgemisches, der Möglichkeit des Recyclings des Katalysators sowie im Handling der eingesetzten ionischen Flüssigkeiten gesehen.

Um die getesteten Varianten zu beurteilen, bedarf es nicht nur der Auffindung geeigneter katalytischer wirksamer Komponenten, sondern auch einer ökonomischen wie ökologischen Betrachtungsweise. Ökonomische Aspekte können unter anderem der Preis und somit die Verfügbarkeit der gewünschten ionischen Flüssigkeit sein. Auch gilt es, in Voruntersuchungen zu klären, ob die angebotene Reinheit dieser Substanzen für mittel- bis großtechnische Prozesse notwendig ist oder der Einsatz von Substanzen geringerer Reinheit auch zum gewünschten Ergebnis führt.

Neben ökonomischen Betrachtungen, die sich nicht nur auf die Kosten des Katalysators bzw. Lösungsmittels beschränken, sind auch ökologische Gesichtspunkte mit einzubeziehen. Oftmals bedingen sich beide Gesichtspunkte gegenseitig. Beispielsweise

ist das Abfallaufkommen, insbesondere bei Friedel-Crafts-Reaktionen der Anfall von Salzabfällen, nicht nur ökologisch, sondern auch zunehmend ökonomisch relevant. Ein weiteres Beispiel ist die energetische Betrachtung einer Synthese, eines Prozesses oder Verfahrens, denn die benötigte Energie (Heizung, Kühlung etc.) übt einen großen Einfluss aus. Energetische Einflüsse lassen sich für Maßstabsvergrößerungen erst im späteren Verlauf der Entwicklung erkennen.

Bei der Verwendung von ionischen Flüssigkeiten tritt zusätzlich ein weiteres ökologisch relevantes Problem auf. Durch die sich erst seit geringer Zeit entwickelnde Verwendung ionischer Flüssigkeiten in chemischen Synthesen und der meist zu Forschungszwecken verwendeten Substanzmengen ist die Untersuchung toxikologischer wie ökotoxikologischer Eigenschaften dieser Substanzen nicht zwingend notwendig gewesen. Um einen Prozess nachhaltig zu gestalten bzw. ihn als solchen bewertend mit anderen zu vergleichen, sind diese Daten erforderlich. Dieser Punkt ist einerseits ein Problem für die Bewertung von Prozessen mit diesen Verbindungen. Andererseits bietet sich die Chance, nicht nur chemisch für die jeweilige Reaktion die optimale Verbindung zu ermitteln, sondern auch ökologisch zu optimieren. Es besteht also die Möglichkeit, in interdisziplinärer Kooperation ein nachhaltiges Produktdesign für ionische Flüssigkeiten zu gestalten. Von Belang für eine ökologische Bewertung sind nicht nur toxikologische und ökotoxikologische Einflüsse. Auch weitere Eigenschaften, wie unter anderem das thermische Verhalten, Löslichkeiten und Stabilität, sind für ökologische wie sicherheitsrelevante Betrachtungen notwendig. Diese Betrachtungen wurden im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht weiter verfolgt. Hierbei sei auf in Kooperation entstandene Ergebnisse verwiesen, welche sich auf ökotoxikologische Daten von ionischen Flüssigkeiten beziehen.<sup>[30-32]</sup> Weitere Ausführungen zur Beurteilung der Ökonomie bzw. Ökologie von ionischen Flüssigkeiten können unter anderem durch weitere Untersuchungsergebnisse erhalten werden.<sup>[33-39]</sup>

Die Untersuchungen zur Friedel-Crafts-Alkylierung beschränken sich nicht nur auf Alkene als Alkylierungsreagenzien. Alkohole sind neben Ethern als halogenfreie, gut verfügbare und preiswerte Alkylierungsmittel bekannt. Jedoch muss bei Verwendung von Alkoholen im Gegensatz zu Alkenen mit stöchiometrischen Mengen an Katalysator gearbeitet werden, da Wasser als Koppelprodukt während der Reaktion entsteht, wodurch herkömmliche Lewis-Säuren als Katalysatoren zerstört werden. Deshalb sollen Alkohole (Isopropanol und n-Octanol) als Alkylierungsreagenzien angewandt werden, um ebenfalls Aussagen zum Einsatz ionischer Flüssigkeiten im Vergleich mit konventionellen Katalysatorsystemen treffen zu können.

Als Beispielreaktion für die Friedel-Crafts-Acylierung wurden die Reaktionen von Toluol bzw. Benzol mit Acetylchlorid bzw. Butyrylchlorid ausgewählt. An diesen Beispielreaktionen soll ebenfalls die Anwendung Lewis-acider ionischer Flüssigkeiten vergleichend mit konventionellen Katalysatoren untersucht werden. Aussichtsreich könnte der Einsatz von Mikrowellentechnik bei Übertragung des Einsatzes von ionischen Flüssigkeiten als Lösungsmittel für Bismutsalze<sup>[13]</sup> auf die weniger reaktiven Edukte der ausgewählten Beispielreaktionen sein.

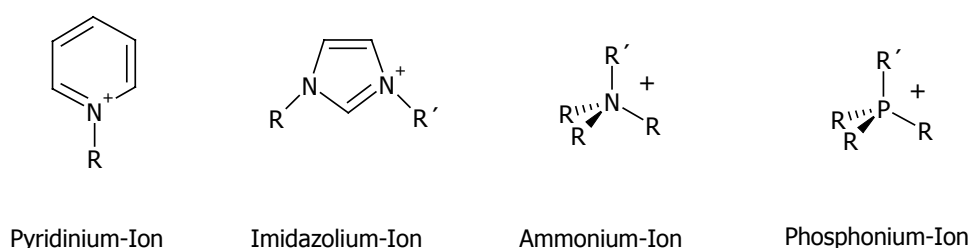
Zusammenfassend lässt sich das wesentliche Ziel des Forschungsvorhabens mit der Untersuchung des Potenzials ionischer Flüssigkeiten in Friedel-Crafts-Reaktionen beschreiben. Dazu sollen Vergleiche zwischen derzeit existierenden katalytischen Systemen unter Verwendung ionischer Flüssigkeiten und konventionellen Friedel-Crafts-Reaktionssystemen sowie der Vergleich der verschiedenen Möglichkeiten der Anwendung ionischer Flüssigkeiten in Friedel-Crafts-Reaktionen auch in Hinblick auf umwelt- und ressourcenschonende Aspekte angestrebt werden.

### 3. Theoretischer Teil

#### 3.1. Ionische Flüssigkeiten

Dieser Abschnitt soll einen kurzen Überblick über das Wesen ionischer Flüssigkeiten geben. Zur Verwendung ionischer Flüssigkeiten als Reaktionsmedium sowie weiterer Eigenschaften sei hier auf Reviews<sup>[5, 10, 40-44]</sup> und Bücher<sup>[4, 45, 46]</sup> verwiesen. Eine ausschließlich aus Ionen bestehende Flüssigkeit könnte man schon als ionische Flüssigkeit bezeichnen. Der Begriff ionische Flüssigkeiten wird aber zusätzlich durch die Definition von dem klassischen Begriff der Salzschnmelze<sup>[47]</sup> durch eine Grenzschnmelztemperatur abgetrennt. Salzschnmelzen sind hochschnmelzende, hochviskose und meist korrosive Medien. Bei den ionischen Flüssigkeiten handelt es sich aber um niedrig schnmelzende Salze (Schnmelztemperatur < 100 °C) mit vergleichsweise niedriger Viskosität. Durch die niedrigere Schnmelztemperatur lässt sich ein breites Feld neuer Anwendungen erahnen, beispielsweise in synthetischen Anwendungen durch Substitution konventioneller organischer Lösungsmittel. Zwar sind auch erfolgreiche Beispiele unter Verwendung von Hochtemperatur-Salzschnmelzen bekannt<sup>[41, 48]</sup>, doch lassen sich unter solch extremen Bedingungen viele synthetische Anwendungen nicht durchführen.

Bei ionischen Flüssigkeiten handelt es sich vorwiegend um quarternäre Stickstoff- und Phosphorverbindungen (Salze). Die wichtigsten Arten von Kationen sind in [Abbildung 1](#) dargestellt.



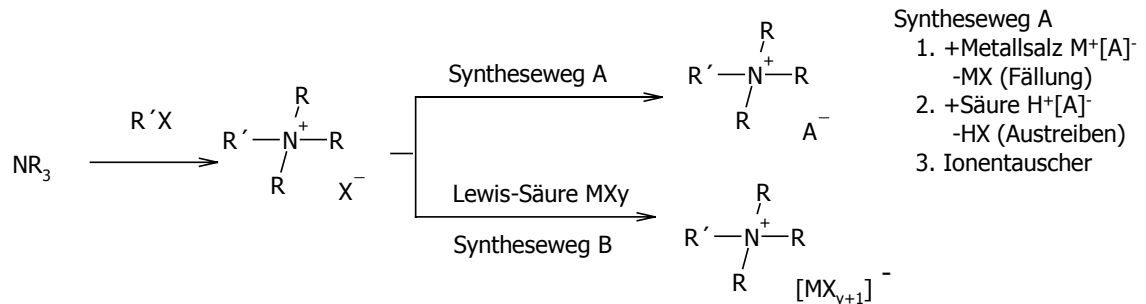
**Abbildung 1:** Typische Kationentypen ionischer Flüssigkeiten

Durch eine unterschiedliche Gestaltung der Substituenten ergibt sich eine vielfältige Variationsbreite der Kationen. Ähnliches trifft auch auf die Anionen zu. Deshalb ist eine Vielzahl von ionischen Flüssigkeiten allein durch den Austausch der Substituenten am Kation sowie durch Variation der Anionen realisierbar.

### 3.1.1. Synthese ionischer Flüssigkeiten

Der erste Schritt der Synthese von ionischen Flüssigkeiten dient dem Aufbau des kationischen Teils ([Reaktionsschema 1](#)). Dabei wird mittels Quarternisierung einesamins oder eines Phosphans das Kation erzeugt.

**Reaktionsschema 1:** Synthese von ionischen Flüssigkeiten am Beispiel eines Ammoniumsalzes<sup>[41, 49]</sup>



Bei diesem Schritt werden, je nach verwendetem Alkylierungsreagenz, die Salze mit den entsprechenden Anionen erhalten. Durch diese Quarternisierung ist bereits eine Fülle von Substanzen mit Schmelzpunkten unter 100 °C zugänglich ([Tabelle 1](#)).

**Tabelle 1:** Durch Quarternisierung synthetisierte ionische Flüssigkeiten<sup>[41, 48, 50]</sup>

Ionische Flüssigkeit	Alkylierungsreagenz	Smp. [°C]
[C <sub>4</sub> MIM][Cl]	Butylchlorid	65 - 69
[C <sub>2</sub> EIM][Br]	Ethylbromid	53
[C <sub>4</sub> MIM][CF <sub>3</sub> COO]	Trifluoressigsäuremethylester	16
[C <sub>8</sub> (Ph) <sub>3</sub> P][p-TS]	p-Toluolsulfonsäureoctylester	70 - 71
[(C <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>1</sub> N][p-TS]	p-Toluolsulfonsäuremethylester	62

Nach der Quarternisierung stehen zwei Möglichkeiten, das Anion auszutauschen bzw. zu verändern zur Verfügung.

Der Syntheseweg B in [Reaktionsschema 1](#) nutzt dazu eine Lewis-Säure, um zum Beispiel die Chlorid-Derivate mittels Aluminium(III)-chlorid in die entsprechenden Chloroaluminat<sup>[6, 41, 51]</sup> umzuwandeln. Verwendung finden aber auch andere Lewis-Säuren, wie Kupfer(I)-chlorid<sup>[52]</sup>, Bortrichlorid oder Zinn(II)-chlorid<sup>[41]</sup>. Tabelle 2 zeigt Beispiele für ionische Flüssigkeiten, welche durch die Reaktion eines Halogenids mit

einer Lewis-Säure hergestellt wurden, und die darin enthaltenen und nachgewiesenen Anionen.

**Tabelle 2:** Ionische Flüssigkeiten, die durch Umsetzung eines Halogenids mit einer Lewis-Säure hergestellt wurden <sup>[41, 50]</sup>

<b>Ionische Flüssigkeit</b>	<b>nachgewiesene Anionen</b>
[Kation] Cl/ AlCl <sub>3</sub>	[Cl] <sup>-</sup> ; [AlCl <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> ; [Al <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> ] <sup>-</sup> ; [Al <sub>3</sub> Cl <sub>10</sub> ] <sup>-</sup>
[Kation] Cl/ AlEtCl <sub>2</sub>	[AlEtCl <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> ; [Al <sub>2</sub> Et <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub> ] <sup>-</sup>
[Kation] Cl/ BCl <sub>3</sub>	[Cl] <sup>-</sup> ; [BCl <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>
[Kation] Cl/ CuCl	[CuCl <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> ; [Cu <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> ; [Cu <sub>3</sub> Cl <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>
[Kation] Cl/ SnCl <sub>2</sub>	[SnCl <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> ; [Sn <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub> ] <sup>-</sup>

Eine weitere Möglichkeit, die Anionen zu variieren, besteht darin, sie nach dem in [Reaktionsschema 1](#) beschriebenen Syntheseweg A auszutauschen. Dies kann zum einen durch eine Fällungsreaktion geschehen, indem man zum Beispiel ein Halogenid-Derivat mit einem Silbersalz des gewünschten Anions umsetzt und somit Silberhalogenid ausfällt. Denkbar sind aber auch Fällungsreaktionen anderer Salze aus wässrigen oder organischen Reaktionslösungen. Ein Beispiel hierfür wäre die Darstellung der Tetrafluoroborate durch Ausfällung von Ammoniumchlorid aus einer Aceton-Lösung des Chlorid-Derivates und Ammoniumtetrafluoroborat<sup>[50, 53]</sup>.

Zm anderen ist die Umsetzung mit Brønsted-Säuren üblich. Hierzu nutzt man die unterschiedliche Löslichkeit der entstehenden ionischen Flüssigkeiten in der wässrigen Phase. Die Hexafluorophosphat-Derivate werden dementsprechend dargestellt.<sup>[54-56]</sup>

Als letzte Möglichkeit bietet sich noch der direkte Anionenaustausch über Ionentauscher an.<sup>[41, 48]</sup> Durch Anionenaustausch können so unter anderem [BF<sub>4</sub>]<sup>[50]</sup>-, [PF<sub>6</sub>]<sup>[57]</sup>-, [SbF<sub>6</sub>]<sup>[49]</sup>-, [NO<sub>3</sub>]<sup>[53]</sup>- und [HSO<sub>4</sub>]<sup>[41]</sup>-Salze hergestellt werden.

### 3.1.2. Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten

Die chemischen und physikalischen Eigenschaften von ionischen Flüssigkeiten sind durch die Vielzahl der möglichen Kationen und Anionen stark variierbar. Dies hat den Vorteil, dass man ionische Flüssigkeiten durch geeignete Wahl der Ionen gezielt auf einen Anwendungsbereich zuschneiden kann. Deshalb werden sie auch als „Designer-Solvents“ bezeichnet.



Die folgende Abhandlung der Eigenschaften soll einen Überblick über die Variabilität, aber auch die Gemeinsamkeiten ionischer Flüssigkeiten geben.

### 3.1.2.1. Schmelzpunkt

Der Schmelzpunkt ist ein wichtiges Kriterium ionischer Flüssigkeiten, da schon die Definition deren Unterscheidung von klassischen Salzschnmelzen bestimmt.

Von großem Interesse ist dabei der Einfluss, den sowohl die Kationen als auch die Anionen auf den Schmelzpunkt ausüben.

Bei den Kationen, welche organischen Ursprungs sind, diskutiert man den niedrigen Schmelzpunkt mit Hilfe niedriger Symmetrie<sup>[4, 45, 46]</sup>, geringen intermolekularen Wechselwirkungen und guter Ladungsverteilung<sup>[41, 49]</sup>. [Tabelle 3](#) veranschaulicht den Einfluss des Kations.

**Tabelle 3:** Schmelzpunkte unterschiedlicher Chloride<sup>[41]</sup>

Salz	Smp. [°C]
NaCl	803
KCl	772
[C <sub>1</sub> MIM][Cl]	125
[C <sub>2</sub> MIM][Cl]	87
[C <sub>4</sub> MIM][Cl]	65

**Tabelle 4:** Anioneneinfluss auf Schmelzpunkt von Imidazoliumsalzen<sup>[41]</sup>

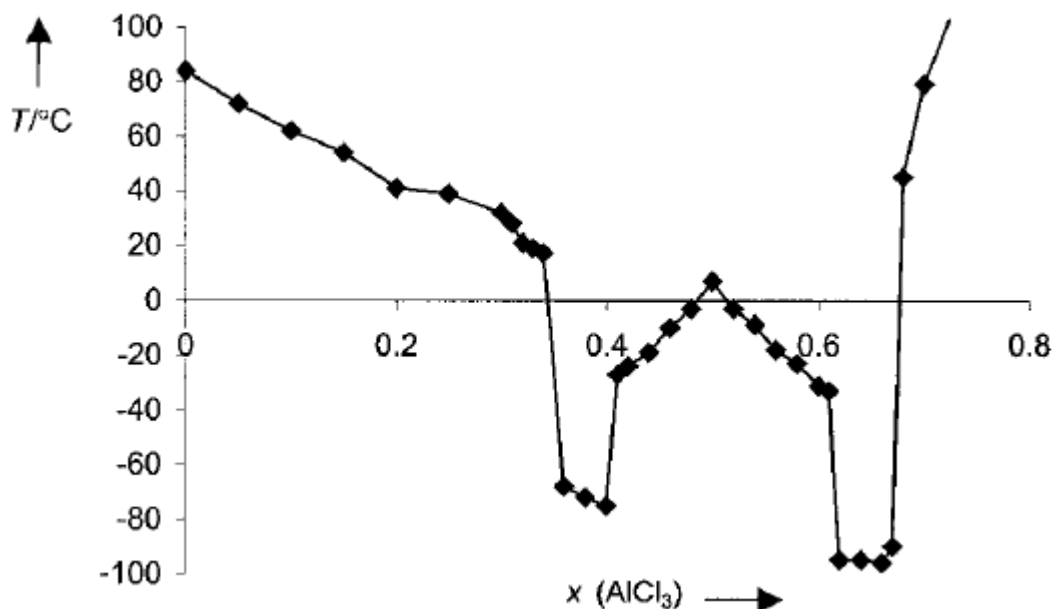
Imidazolium-Salz	Smp. [°C]
[C <sub>2</sub> MIM][Cl]	87
[C <sub>2</sub> MIM][NO <sub>2</sub> ]	55
[C <sub>2</sub> MIM][NO <sub>3</sub> ]	38
[C <sub>2</sub> MIM][AlCl <sub>4</sub> ]	7
[C <sub>2</sub> MIM][BF <sub>4</sub> ]	6 (Glasübergang)
[C <sub>2</sub> MIM][CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]	- 9
[C <sub>2</sub> MIM][CF <sub>3</sub> COO]	-14

Die Wahl des Anions bestimmt ebenfalls die Lage des Schmelzpunktes.

**Tabelle 4** zeigt den Einfluss des Anions. Dabei bewirkt unter anderem eine Vergrößerung des Anions, bei gleicher Ladung, eine Schmelzpunktniedrigung.

Ein weiterer Einfluss des anionischen Teils ergibt sich bei ionischen Flüssigkeiten, die nach dem Syntheseweg B in **Reaktionsschema 1** durch die Reaktion eines Halogenids mit einer Lewis-Säure gebildet wurden. Das molare Verhältnis der beiden Edukte bestimmt hier zusätzlich die Lage des Schmelzpunktes.

In **Abbildung 2** ist die Abhängigkeit der Lage des Schmelzpunktes vom Mischungsverhältnis in einem Phasendiagramm des Systems  $[\text{C}_2\text{MIM}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$  dargestellt. Das lokale Maximum der Schmelztemperatur bei einem molaren Mischungsverhältnis von 1:1 lässt auf schmelztemperatursenkende Einflüsse mehrerer Anionen, welche in diesem System auch nachgewiesen wurden (**Tabelle 2**), schließen.



**Abbildung 2:** Experimentelles Phasendiagramm des Systems  $[\text{C}_2\text{MIM}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$ <sup>[41]</sup>

### 3.1.2.2. Dampfdruck und thermische Stabilität

Bei ionischen Flüssigkeiten ist kein messbarer Dampfdruck vorhanden. Dies eröffnet die Möglichkeit einfacher destillativer Trennmöglichkeiten von Reaktionsgemischen, zudem hierbei keine Azeotropbildung von Lösungsmittel (ionische Flüssigkeit) und Produkt zu erwarten ist.

Die thermische Stabilität ionischer Flüssigkeiten wird durch die Heteroatom-Kohlenstoff-Bindung im kationischen Teil beeinflusst. Beispielsweise zersetzen sich die

durch direkte Protonierung dargestellten tertiären Amine und Phosphane je nach Siedepunkt des Amins und der Säure, bereits ab Temperaturen von 80 °C im Hochvakuum<sup>[41, 48]</sup>.

Ionische Flüssigkeiten, die durch Alkylierung dargestellt wurden, sind bei der thermischen Stabilität sehr stark von der Art des Anions abhängig. Diese beeinflussen deren Neigung zur thermischen Um- und Dealkylierung, also der Rückreaktion der Quarternisierung. Quarternäre Tetraalkylammoniumchloride haben einen oberen angegebenen Arbeitsbereich von ca. 150 °C. Hingegen wird zum Beispiel die obere Arbeitsbereichsgrenze bei [C<sub>2</sub>MIM][BF<sub>4</sub>] bei ca. 300 °C und die von [C<sub>2</sub>MIM][Tf<sub>2</sub>N] sogar bis über 400 °C (Smp. -3 °C) angegeben.<sup>[41, 47, 48]</sup>

Die erreichbaren hohen oberen Arbeitsbereichsgrenzen einiger Spezies stellen einen Vorteil durch den damit verbundenen großen Flüssigkeitsbereich gegenüber verschiedenen herkömmlichen Lösungsmitteln dar. Dieser Flüssigkeitsbereich erstreckt sich teilweise über 300 K, während zum Beispiel der von Wasser nur 100 K beträgt.

### **3.1.2.3. Dichte und Viskosität**

Die Dichte ionischer Flüssigkeiten wird ebenfalls vom kationischen wie vom anionischen Teil beeinflusst. Dabei kann man verallgemeinernd feststellen, dass das Anion den Dichtebereich festlegt. Durch Veränderungen am Kation kann man dann innerhalb dieses Dichtebereichs leicht variieren.

Die Viskosität von ionischen Flüssigkeiten wird im Wesentlichen von van-der-Waals-Wechselwirkungen und der Neigung zur Bildung von Wasserstoffbrücken geprägt.

Auswirkungen der Wasserstoffbrückenbindungen sind beispielsweise bei Imidazoliumchloroaluminat-Derivaten zu beobachten. Dabei erhält man bei ionischen Flüssigkeiten mit einem Molanteil von AlCl<sub>3</sub> < 0,5 einen Viskositätsanstieg um mehr als eine Zehnerpotenz. Dies ist auf die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Wasserstoffatomen des Imidazolium-Kations und dem basischen Chlorid-Ion zurückzuführen<sup>[41]</sup>.

Das Zusammenspiel von van-der-Waals-Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen unterschiedlicher hydrophober ionischer Flüssigkeiten wird in [Tabelle 5](#) am Beispiel von [C<sub>4</sub>MIM]-Derivaten verdeutlicht.

Beim Übergang vom Trifluoracetat zum Heptafluorbutyrat sowie vom Trifluormethansulfonat zum Nonafluorbutansulfonat erkennt man einen deutlichen Viskositätsanstieg. Dafür macht man die größeren van-der-Waals-Wechselwirkungen verantwortlich.

Auffällig ist, dass dies nicht beim Übergang vom Trifluormethansulfonat zum Bis-trifluormethansulfonimid zu beobachten ist, da in diesem Fall ebenfalls ein Anstieg der van-der-Waals Wechselwirkungen auftritt. Dies wird mit einer Überkompensation der van-der-Waals-Wechselwirkungen durch die fast vollständige Unterdrückung der Wasserstoffbrückenbindungen begründet<sup>[41]</sup>.

**Tabelle 5:** Einfluss der Anionen auf die dynamische Viskosität<sup>[41, 49]</sup>

<b>Ionische Flüssigkeit</b>	<b>dyn. Viskosität bei 20°C</b> [10 <sup>-2</sup> g/ cm×s]
[C <sub>4</sub> MIM][Tf <sub>2</sub> N]	52
[C <sub>4</sub> MIM][CF <sub>3</sub> COO]	73
[C <sub>4</sub> MIM] [CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]	90
[C <sub>4</sub> MIM][(C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> )COO]	182
[C <sub>4</sub> MIM][(C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> )SO <sub>3</sub> ]	373

Zusätzlich zum Einfluss des Anions auf die Viskosität lässt sich auch ein Einfluss der Struktur des Kations feststellen. Die niedrigsten Viskositäten werden bei den Imidazolium-Derivaten mit [C<sub>2</sub>MIM] als Kation erreicht, da dieses eine ausreichende Beweglichkeit der Seitenkette mit einer geringen Molmasse in sich vereint. Längere Seitenketten führen aufgrund der ansteigenden van-der-Waals-Wechselwirkungen zu höheren Viskositäten<sup>[49]</sup>.

Die Viskosität ist auch bei ionischen Flüssigkeiten stark temperaturabhängig. Eine Viskositätsminderung tritt ebenfalls bei Zugabe kleiner Mengen geeigneter organischer Solventien ein<sup>[41]</sup>.

#### **3.1.2.4. Lösungs- und Solvatationseigenschaften**

Die Bezeichnung „Designer-Solvents“ bezieht sich nicht nur auf die bisher beschriebenen Eigenschaften. Auch die Solvatationsstärke und die Löslichkeitseigenschaften sind durch Variation der Kationen und Anionen einstellbar.

Der Einfluss des Kations auf die Löslichkeit von ionischen Flüssigkeiten in unpolaren Lösungsmitteln zeigt sich durch die Zunahme des unpolaren Charakters bei Verlängerung der Alkylketten des Substituenten am Kation. Es stellt sich heraus, dass die Löslichkeit mit Verlängerung der Alkylketten am Kation zunimmt. Dadurch lässt sich

die Löslichkeit von organischen Lösungsmitteln und von Produkten bzw. Edukten chemischer Reaktionen in ionischen Flüssigkeiten einstellen.

Der Einfluss des Anions lässt sich zum Beispiel an der Wasserlöslichkeit von [C<sub>4</sub>MIM]-Derivaten zeigen. Während das Bromid, das Trifluoracetat und das Trifluormethansulfonat gut wasserlöslich sind, bildet das Hexafluorophosphat und das Bis-trifluormethansulfonimid zweiphasige Systeme mit Wasser aus.

Ionische Flüssigkeiten, die Mischungslücken aufweisen, bieten die Möglichkeit der Stofftrennung mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion. So hat sich beispielsweise bei der Untersuchung des Löslichkeitsverhaltens von Säuren und Basen im zweiphasigen System [C<sub>4</sub>MIM][PF<sub>6</sub>] / Wasser bei unterschiedlichen pH-Werten der Wasserphase herausgestellt, dass eine erhöhte Löslichkeit pH-neutraler Substanzen in der ionischen Phase gegeben ist. Die ionischen Substrate lösen sich dabei bevorzugt in der wässrigen Phase. Dieses Verhalten zeigt ähnliche Lösungseigenschaften wie herkömmliche organische Lösungsmittel. Eine Möglichkeit zur Substitution sonst gebräuchlicher, zum Teil leichtflüchtiger Extraktionsmittel wäre somit denkbar.

### 3.1.2.5. Acidität und Koordinationsfähigkeit

Die Acidität und Koordinationsfähigkeit ionischer Flüssigkeiten wird vor allem von der Art des Anions bestimmt. Auch hier ist eine Auswahl nach den gewünschten Eigenschaften möglich. Dabei sind die koordinativen Eigenschaften eng mit der Acidität verknüpft. So kann durch gezielte Auswahl des Anions zwischen stark basisch / stark koordinierend bis stark sauer / praktisch nicht koordinierend variiert werden (Tabelle 6).<sup>[41, 48]</sup>

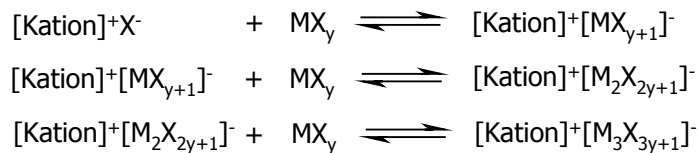
**Tabelle 6:** Koordinative und acide Eigenschaften verschiedener Anionen<sup>[41, 48]</sup>

Acidität / Koordinationseigenschaften						
basisch / stark koordinierend			neutral/ schwach koordinierend	sauer/ nicht koordinierend		
[Cl] <sup>-</sup>	[Ac] <sup>-</sup>	[SO <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	[AlCl <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	[SbF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	[Al <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> ] <sup>-</sup>	[Al <sub>3</sub> Cl <sub>10</sub> ] <sup>-</sup>
	[NO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>		[CuCl <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	[BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	[Cu <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	[Cu <sub>3</sub> Cl <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>
				[PF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>		

Aus Tabelle 6 ist ersichtlich, dass sich die ionischen Flüssigkeiten, die durch Zugabe einer Lewis-Säure entstanden (vgl. Reaktionsschema 1) sind, durch den molaren Anteil der Lewis-Säure von neutral/ schwach koordinierend bis sauer/ nicht koordinierend

variieren lassen. Dies ist möglich, da sich zusätzliche Anionen durch weitere Säure-Base-Reaktion mit bereits gebildetem Anion ausbilden. Chloroaluminat zeigen ein solches Verhalten ([Reaktionsschema 2](#)).<sup>[58]</sup>

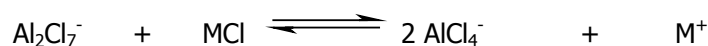
**Reaktionsschema 2:** Bildung verschiedener Anionen bei Zugabe eines Metallsalzes  $MX_y$  zu einem Salz  $[Kation]^+X^-$



Die Bildung der verschiedenen Anionen erfolgt in Abhängigkeit des Verhältnisses von Chlorid zu  $AlCl_3$ . Zunächst wird bei Zugabe von  $AlCl_3$  zum Chlorid-Salz das Anion  $[AlCl_4]^-$  gebildet. Bei einem molaren Verhältnis von 1 : 1 (Chlorid-Salz :  $AlCl_3$ ) liegt praktisch nur dieses Anion vor. Bei Vergrößerung des Anteils der Lewis-Säure zum Chlorid-Salz bilden sich mehrkernige Chloroaluminat-Anionen aus ( $[Al_2Cl_7]^-$ ,  $[Al_3Cl_{10}]^-$ ), welche untereinander mit  $[AlCl_4]^-$  im Gleichgewicht stehen. Bei sehr hohem  $AlCl_3$ -Gehalt nimmt der Einfluss von dimerem Aluminium(III)-chlorid auf das Gleichgewicht zu. Bei einem molaren Verhältnis von 1 : 1 ist eine Chloroaluminat-Schmelze somit neutral, während höhere Mengenanteile an  $AlCl_3$  durch die gebildeten mehrkernigen Anionen-Spezies eine Aciditätserhöhung bewirken.

Zwei weitere Phänomene lassen sich in Hinblick auf das Säure-Base-Verhalten von ionischen Flüssigkeiten aufzeigen. Zum einen ist dies die sogenannte „latente Acidität“, welche bei Zugabe schwacher Basen zu neutral gepufferten Chloroaluminat-Schmelzen auftritt.

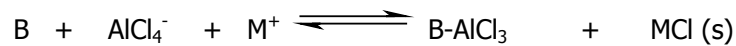
**Reaktionsschema 3:**



Man spricht von gepufferten Schmelzen, wenn man zu der Chloroaluminat-Schmelze ein Alkalimetallchlorid hinzugibt. Dieses reagiert nach [Reaktionsschema 3](#) mit dem Chloroaluminat bis zur Neutralität der Schmelze. Das überschüssige Alkalimetallchlorid verhindert dann bei weiterer Zugabe von Aluminium(III)-chlorid ein erneutes Versäuren der Schmelze, was einer Pufferung entspricht. Gibt man jedoch zu diesem

gepufferten System eine schwache Base (B) wie Pyrrol oder N,N-Dimethylanilin hinzu, kommt es zur Ausfällung des Alkalichlorids und einer Adduktbildung zwischen schwacher Base und  $\text{AlCl}_3$  (**Reaktionsschema 4**). Ohne überschüssige Alkalimetall-Kationen tritt diese Reaktion allerdings nicht auf<sup>[41, 59]</sup>.

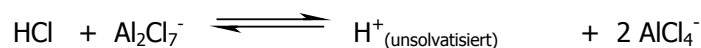
**Reaktionsschema 4:**



Weiterhin ist die Eigenschaft der „Superacidität“ zu erwähnen, welche durch Lösen von starken Mineralsäuren in Lewis-aciden ionischen Flüssigkeiten auftritt<sup>[51]</sup>. In Abhängigkeit der Acidität der Schmelze ergeben sich teilweise Säurestärken über denen von 100%iger Schwefelsäure.

Die superaciden Eigenschaften der Protonen in aciden Chloroaluminat-Schmelzen kann durch die Reaktion zwischen gelöstem Chlorwasserstoff und Lewis-aciden Anionen der ionischen Flüssigkeiten erklärt werden. Dadurch entstehen extrem schwach solvatisierte Protonen (**Reaktionsschema 5**). Diese superaciden ionischen Flüssigkeiten sind in der Handhabung wesentlich sicherer und einfacher als herkömmliche supersaure Systeme.

**Reaktionsschema 5:**



Aber auch der Einfluss des Kations auf die Acidität wurde schon festgestellt. So besitzt das Imidazolium-Ion selbst schwache Lewis-Acidität.<sup>[60]</sup> Außerdem ist das Wasserstoffatom in 2-Position Brønsted-acid<sup>[61, 62]</sup>, was für die Reaktion mit Übergangsmetallkomplexen von Bedeutung ist, da in Gegenwart von Basen in solchen Systemen in situ Carben-Complexe gebildet werden können<sup>[63]</sup>.

**3.1.2.6. Verhalten im Mikrowellenfeld**

In vorangegangenen Arbeiten<sup>[64-75]</sup> konnte gezeigt werden, dass ionische Flüssigkeiten des 1,3-Dialkylimidazolium-Typs ein großes Potenzial für innovative Anwendungen von Mikrowellen in Synthese und Stofftrennungen aufweisen. Sie absorbieren in effizienter Weise Mikrowellenenergie und können somit als Lösungsmittel bzw. Co-Solventien dort

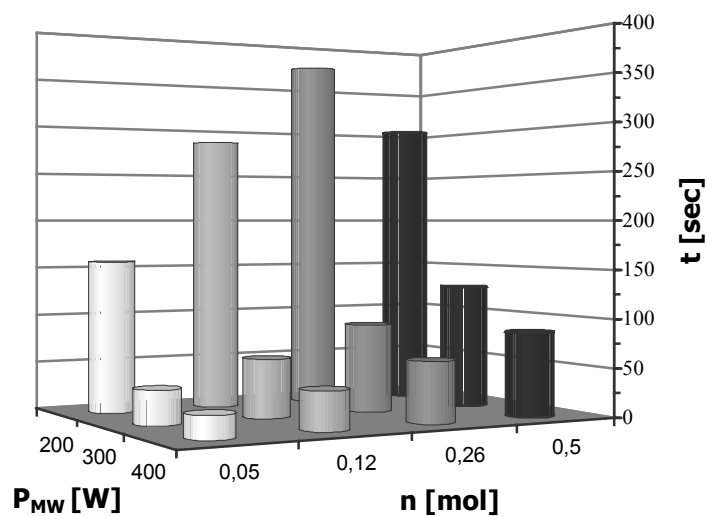
Anwendung finden, wo Mikrowellenassistenz bei der Durchführung von Synthesen bzw. unit operations vorteilhaft einzusetzen ist.

Abhängigkeiten lassen sich vom kationischen und anionischen Teil ableiten (Tabelle 7).

**Tabelle 7:** Aufheizzeiten (HT) von ionischen Flüssigkeiten (20 g) bei unterschiedlichen Mikrowellenleistungen ( $P_{MW}$ ) im Ethos<sup>®</sup> 1600 Mikrowellensystem, MLS GmbH Leutkirch/ Allgäu<sup>[64]</sup>

$P_{MW}$ [W]	HT <sub>40-140 °C</sub> [s]					
	[C <sub>1</sub> MIM][Tf <sub>2</sub> N]	[C <sub>2</sub> MIM][Tf <sub>2</sub> N]	[C <sub>2</sub> MMIM][Tf <sub>2</sub> N]	[C <sub>4</sub> MIM][Tf <sub>2</sub> N]	[C <sub>4</sub> MIM][BF <sub>4</sub> ]	[C <sub>4</sub> MIM][PF <sub>6</sub> ]
200	142	129	103	85	105	93
300	32	30	25	28	55	51
400	20	23	20	22	35	33

Dies bedeutet, dass bei gleicher eingestrahelter Mikrowellenleistung bestimmte Kationen-/ Anionenvariationen bezüglich ihres Aufheizverhaltens begünstigt sind.



**Abbildung 3** Aufheizverhalten von [C<sub>4</sub>MIM][PF<sub>6</sub>] bei unterschiedlichen Mikrowellenleistungen und Substanzmengen<sup>[64]</sup>

Der wesentliche Unterschied des Einsatzes von Mikrowellen als Energieeintragsform, ist ein viel stärkeres Aufheizen bei Erhöhung der Mikrowellenleistung, als es dem Faktor der Leistungserhöhung entsprechen würde.

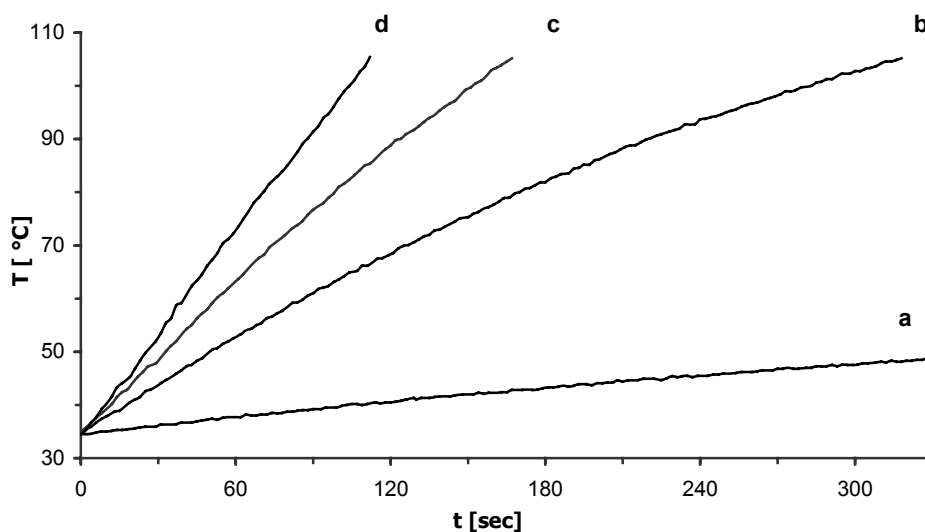
Bei Verdopplung der eingestrahelten Mikrowellenleistung verkürzt sich die Zeit zum Aufheizen über eine bestimmte Temperaturdifferenz (Aufheizzeit) um mehr als das



Doppelte (Tabelle 7). Daraus lässt sich schlussfolgern, dass für diesen Vorgang auch weniger Energie benötigt wird. Die Ursache für dieses Phänomen ist in der quadratischen Abhängigkeit der absorbierbaren Mikrowellenleistung pro Volumen  $P$  zur elektrischen Feldstärke  $E$  begründet ( $P \sim E^2$ ).<sup>[76]</sup>

Ein weiterer Unterschied der Verwendung von Mikrowellen als Energieeintragsmedium ist die polynomische Abhängigkeit der Menge der eingesetzten Substanz zu eingestrahelter Mikrowellenleistung (Abbildung 3). Es ist kein linearer Zusammenhang, da beispielsweise bei Verdopplung der Menge weniger als die doppelte Zeit benötigt wird. Es besteht also ein wesentlicher Vorteil bei der Verwendung von Mikrowellen gegenüber konventionellem Energieeintrag beim Aufheizen.

Weitere Untersuchungen zeigten, dass durch Zugabe von kleinen Mengen (bis 5 Vol%) ionischer Flüssigkeiten zu mikrowelleninaktiven Substanzen (Toluol, Cyclohexan) das Erhitzen dieser auf Siedetemperatur im Mikrowellenfeld in kurzer Zeit möglich ist (Abbildung 4).<sup>[72, 75, 77]</sup> Dies erschließt der mikrowellenunterstützten Synthese die Möglichkeit, auch diese Lösungsmittel zu nutzen.



**Abbildung 4**

Aufheizkurven einer Toluol /  $[C_4MIM][PF_6]$  – Mischung bei unterschiedlichen eingestellten Mikrowellenleistungen<sup>[64]</sup>

- a) Toluol :  $[C_4MIM][PF_6]$  (100 mL : 0 mL),  $P_{MW}=500$  W;
- b, c, d) Toluol :  $[C_4MIM][PF_6]$  (100 mL : 1 mL);
- b)  $P_{MW} = 300$  W, c)  $P_{MW} = 400$  W, d)  $P_{MW} = 300$  W,

### 3.2. Friedel-Crafts-Reaktionen

Friedel-Crafts-Reaktionen umfassen ein breites Feld chemischer Reaktionen. Die C. C. Price in der *Encyclopædia Britannica* gegebene Definition:

*„The Friedel-Crafts reaction is commonly considered as a process of uniting two or more organic molecules through the formation of carbon to carbon bonds under the influence of certain strongly acidic metal halide catalysts such as aluminium chloride, boron trifluoride, ferric chloride, zinc chloride, etc. ...“* verweist auf das umfassende Gebiet von Friedel-Crafts-Reaktionen<sup>[78]</sup>. Olah fasste in seinem mehrbändigen Werk<sup>[79]</sup> noch weitere Reaktionen zusammen, so dass Friedel-Crafts-Reaktionen im weitesten Sinne organisch-chemische Reaktionen (Substitutionen, Isomerisierungen, Eliminierungen, Cracken, Polymerisationen, Additionen) sind, die durch den Einfluss von Lewis- und / oder Brønsted-Säuren katalysiert werden.

Dieser Abschnitt soll deshalb bevorzugt auf die in dieser Arbeit wesentlichen Reaktionen, die Friedel-Crafts-Alkylierung und -Acylierung, beschränkt sein und kann nur einen kleinen Überblick über die Theorie dieser Reaktionen geben. Für detailliertere Betrachtungen sei hier auf weiterführende Literatur<sup>[78, 80-82]</sup> verwiesen.

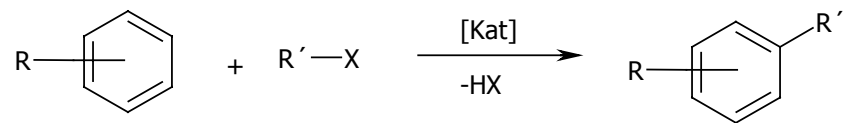
Die Namensgeber dieses Reaktionstyps, C. Friedel<sup>[83]</sup> und J. M. Crafts<sup>[84]</sup>, entdeckten Ende des 19. Jahrhunderts die Reaktion von Benzol mit Halogenalkanen in Gegenwart von Aluminiumtrihalogeniden. Als Produkt konnte Alkylbenzol und der Halogenwasserstoff identifiziert werden. Diese Reaktion verläuft ebenfalls mit anderen Lewis-Säuren bzw. Aromaten und wird als Friedel-Crafts-Alkylierung bezeichnet. Neben der Verwendung von Alkylhalogeniden als Alkylierungsreagenz ist es ebenfalls möglich, Alkylaromaten durch die Reaktion eines Aromaten mit dem entsprechenden Alken, Alkohol oder Ether in Gegenwart einer Lewis- oder Brønsted-Säure darzustellen.

Bei der Verwendung von Acyl-Derivaten erhält man bei der Reaktion mit einem Aromaten entsprechende Acylaromaten. Diese Reaktion wird Friedel-Crafts-Acylierung genannt, wenn sie unter dem Einfluss von Lewis- bzw. Brønsted-Säuren verläuft.

Beide Reaktionen am aromatischen System zählen zu den elektrophilen aromatischen Substitutionsreaktionen. Das Wesen der elektrophilen aromatischen Substitution besteht hierbei im Austausch eines aromatisch gebundenen Wasserstoffatoms durch ein elektrophiles C-Atom eines Alkylierungs- bzw. Acylierungsreagenzes und der damit verbundenen Neuknüpfung einer C-C-Bindung ([Reaktionsschema 6](#) und [Reaktionsschema 7](#)).

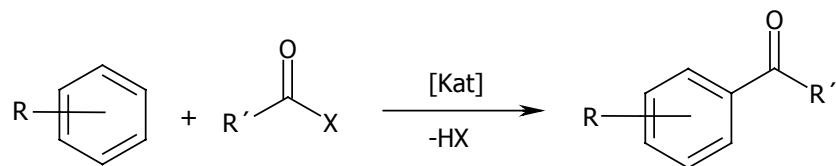
Sowohl bei der Friedel-Crafts-Alkylierung als auch bei der Friedel-Crafts-Acylierung wird eine C-C-Bindung geknüpft, was ein wichtiges Werkzeug zum Aufbau verschiedenster organischer Substanzen in der chemischen Synthese darstellt. Weiterhin zählt man zu den C-C-Knüpfungsreaktionen unter Friedel-Crafts-Bedingungen die Gattermann-Synthese, die Gattermann-Koch-Synthese, die Vilsmeier-Synthese sowie verschiedene Methylierungsreaktionen.

**Reaktionsschema 6:** Friedel-Crafts-Alkylierung



R' = Alkyl, Aryl; X = Halogen, OH, OR

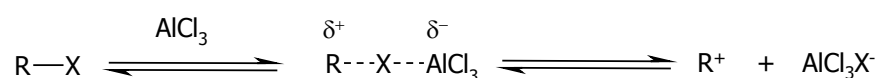
**Reaktionsschema 7:** Friedel-Crafts-Acylierung



R' = Aryl, Alkyl; X = Halogen, OR, OH, Alkyl, Aryl

Die Gemeinsamkeit dieser Funktionalisierungsreaktionen des aromatischen Systems besteht im Einsatz von Lewis- sowie Protonensäuren als Katalysator. Diese Katalysatoren bewirken bzw. verstärken in einem vorgelagerten Reaktionsschritt die Elektrophilie des Alkylierungs- bzw. Acylierungsmittels. Diese Aktivierung ist notwendig, um das unter normalen Bedingungen reaktionsträge aromatische System elektrophil angreifen zu können ([Reaktionsschema 8](#)) und fungieren verschiedene Substanzklassen als Alkylierungsmittel.

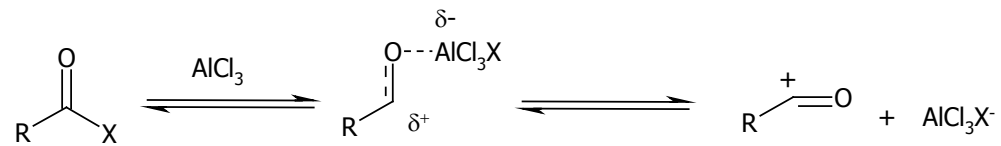
**Reaktionsschema 8:** Elektrophile Aktivierung eines Alkylierungsmittels durch  $\text{AlCl}_3$



Die meist verwendeten Friedel-Crafts-Alkylierungsreagenzien sind Alkylhalogenide, Olefine, Alkohole und Alkylsulfonate. Bei der Friedel-Crafts-Acylierung verwendet man

als elektrophile Reagenzien Carbonsäuren und deren Derivate (Anhydride, Halogenide, Ester) sowie unter anderem auch Aldehyde und Ketone ([Reaktionsschema 9](#)).

**Reaktionsschema 9:** Elektrophile Aktivierung eines Acylierungsmittels durch  $\text{AlCl}_3$

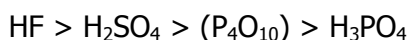


Als Lewis-Säure-Katalysatoren werden in erster Linie  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{BF}_3$  etc. eingesetzt. Bekannte Protonensäuren, welche ebenfalls als Katalysator, teilweise in Kombination mit den Lewis-Säuren verwendet werden, sind  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , HF und  $\text{HClO}_4$ . Ebenfalls können organische Protonensäuren, wie Sulfonsäuren und Essigsäure, in Friedel-Crafts-Reaktionen verwendet werden. Bei den Sulfonsäuren wird bevorzugt Trifluormethansulfonsäure genannt, welche als katalytische Brønsted-Säure eingesetzt werden kann. Essigsäure dient hingegen oft als Lösungsmittel, um die Acidität anderer eingesetzter Säuren zu erhöhen.

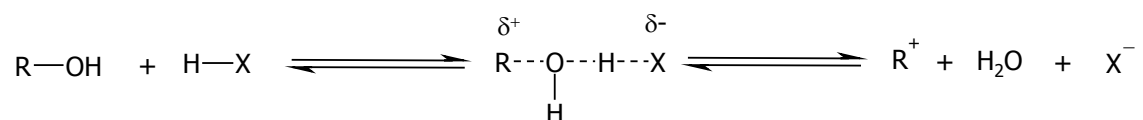
Sehr häufig wird in Friedel-Crafts-Reaktionen auch eine Kombination verschiedener Lewis- und Protonensäuren, teilweise additiviert mit Metallsalzen, als Katalysatorsystem eingesetzt.<sup>[78]</sup>

Für die Alkylierung mittels Olefinen und Alkoholen fungieren Protonensäuren als katalytische Spezies ([Reaktionsschema 10](#)).

Ihre Aktivität fällt in folgender Reihe:



**Reaktionsschema 10:** Elektrophile Aktivierung von Alkoholen und Olefinen durch Protonensäuren

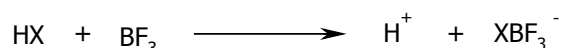


Die verwendeten Lewis-Säuren wirken bei der Alkylierung von Aromaten ebenfalls als Protonensäuren, in welche sie in Gegenwart von Wasser, Alkoholen oder Halogenwasserstoffen übergehen ([Reaktionsschema 11](#)).

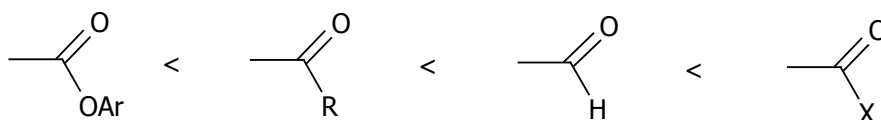
Die katalytische Wirksamkeit der Lewis-Säuren reiht sich wie folgt:



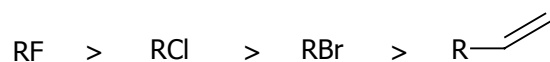
**Reaktionsschema 11:** Wirkungsweise von Lewis-Säuren als Protonensäuren in Gegenwart von Halogenwasserstoffen



Nicht nur die katalytische Aktivität lässt Unterschiede erkennen, ebenfalls ergeben sich Reihen bei der Betrachtung der Reaktivität der verwendeten Acylierungsreagenzien:



Analog dazu lässt sich auch eine Reaktivitätsreihe für die Alkylierungsreagenzien formulieren:



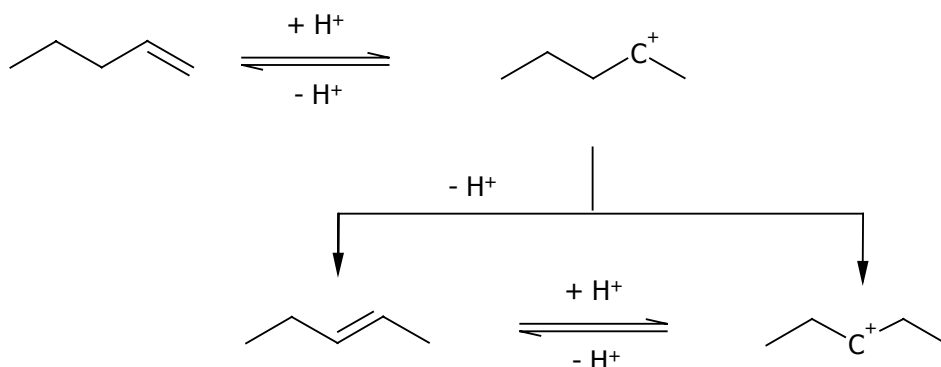
Die für die Alkylierungs- und Acylierungsreagenzien aufgestellten Reaktivitäten sind aber von unterschiedlichen Einflussgrößen abhängig. So lässt sich unter anderem die Reaktivität durch die Wahl des Katalysators und des Lösungsmittels verändern.

Dieser kurze Einblick in das Wesen der Friedel-Crafts-Alkylierung und -Acylierung sollte die Möglichkeiten der Funktionalisierung aromatischer Systeme durch C-C-Knüpfung mittels elektrophiler Substitution grob skizzieren.

Auf den ersten Blick scheinen diese beiden Friedel-Crafts-Reaktionen ein gutes Rüstzeug in der organischen Synthese zu sein. Es treten aber, bedingt durch den Reaktionsmechanismus, die verwendeten katalytischen Spezies und die Aufarbeitung, wesentliche Einschränkungen bzw. Nachteile bei Verwendung dieser Reaktionstypen zur C-C-Knüpfung am aromatischen System auf.

Grenzen der Alkylierung sind durch auftretende Mehrfachalkylierungen und Umlagerungen von Carbokationen gesetzt. Mehrfachalkylierungen entstehen durch die höhere Reaktionsbereitschaft des gebildeten einfach alkylierten Aromaten aufgrund dessen Aktivierung durch den neu eingeführten Substituenten. Aus diesem Grund wird der bereits alkylierte Aromat bevorzugt von der elektrophilen Verbindung angegriffen. Die somit gegebene erhöhte Basizität des monoalkylierten Produktes ist aber nur ein Grund für das Auftreten von Mehrfachalkylierungen. Ein weiterer ist die erhöhte Löslichkeit des einfach alkylierten Aromaten gegenüber dem nicht alkylierten aromatischen Edukt in der Katalysatorphase, wodurch die Wahrscheinlichkeit einer Weiterreaktion ebenfalls steigt. Eine weitere Nebenreaktion ist die Isomerisierung, welche durch den Einsatz von Alkylierungsreagenzien mit einer C-Zahl größer 2 entsteht. Durch mögliche Umlagerungen an der reaktiven Zwischenstufe bildet sich ein Isomerengemisch. Unter dem Einfluss von Protonen isomerisiert das intermediär gebildete Carbokation ([Reaktionsschema 12](#)).

**Reaktionsschema 12:** Addition von Säuren an Olefine und Umlagerung des gebildeten Carbokations



Weiterhin ist zu beachten, dass die Friedel-Crafts-Alkylierung eine reversible Reaktion ist. Die dadurch entstehenden Produktgemische aus mono- und mehrfachalkylierten Produkten sowie bei entsprechender Kettenlänge des Substituenten auftretenden Isomerengemische erfordern einen erheblichen Trennungsaufwand. Deshalb erhält man bei der Alkylierung unter Friedel-Crafts-Bedingungen nicht nur die gewünschten monoalkylierten Produkte ([Reaktionsschema 13](#)).

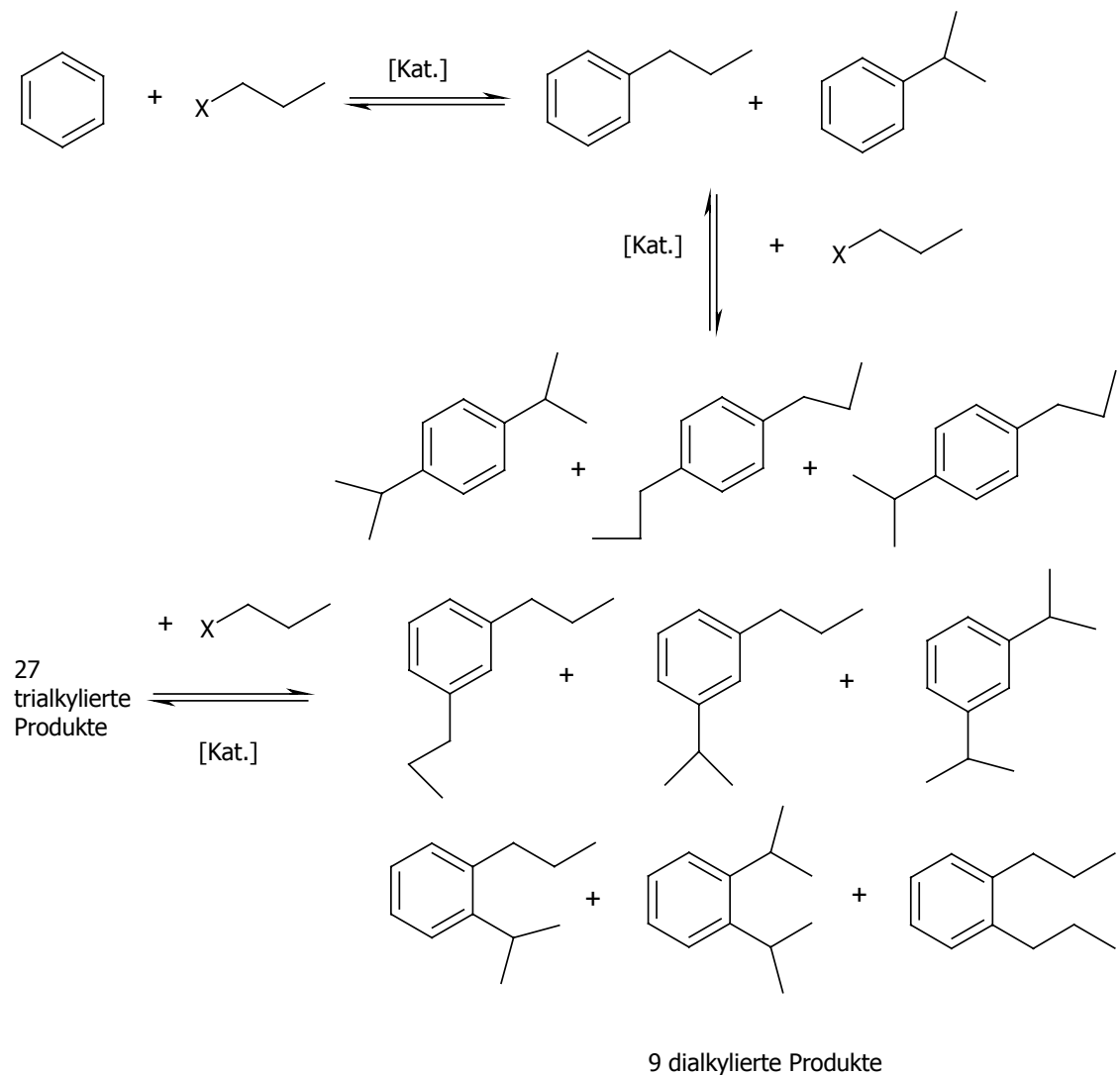
Die Reversibilität von Friedel-Crafts-Alkylierungen wird unter anderem ausgenutzt, indem man tert.-Butylgruppen als sterische Schutzgruppen verwendet, um bestimmte Stellungen des Aromaten bei der Substitution zu bevorzugen bzw. zu benachteiligen.

Durch spätere saure Abspaltung des tert.-Butyl-Substituenten bzw. Umalkylierung kann man gewünschte Produkte erhalten.

Für eine gezielte Monoalkylierung ist dieser Umstand von Nachteil. Deshalb arbeitet man bei der Alkylierung oft mit einem großen Überschuss an zu alkylierendem aromatischen Edukt.

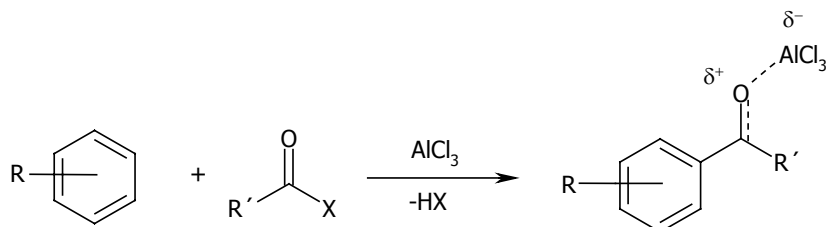
Auch der Parameter Temperatur spielt eine entscheidende Rolle. So ist das Arbeiten bei niedrigen Temperaturen notwendig, um die Alkylierung einerseits auf der Stufe der Monosubstitution anzuhalten, aber auch Umlagerungen an den auftretenden Zwischenstufen, den Carbokationen, zu unterdrücken. Längere Reaktionszeiten und zusätzlicher Trennungsaufwand vom überschüssigen Aromaten werden dabei in Kauf genommen.

**Reaktionsschema 13:** Produktschema der Friedel-Crafts-Alkylierung von Benzol mit n-Propylhalogenid (X = Cl, Br, F)



Ein wesentlicher Nachteil der Friedel-Crafts-Acylierung besteht im Anfall großer Salz mengen durch die hydrolytische Spaltung des Katalysator-Produktgemisches. Im Vergleich zur Alkylierung, bei der die katalytische Verbindung vorwiegend aufgrund des Leachingverhalten des verwendeten Katalysators aus dem Reaktionsgemisch entzogen wird (diskontinuierliche und kontinuierliche Prozesse) und der Katalysator auch in katalytischen Mengen verwendet werden kann, muss bei der Friedel-Crafts-Acylierung mit mindestens stöchiometrischen Mengen an Katalysator gearbeitet werden. Grund hierfür ist ein sich bildender Komplex aus Produkt und Katalysator, wodurch der Katalysator für die eigentlich zu katalysierende Reaktion entzogen wird, da der Komplex stabil ist und die Reaktion nicht zu katalysieren vermag (Reaktionsschema 14). Oft muss überstöchiometrisch gearbeitet werden, um vollständige Umsätze zu erreichen. Bei Verwendung von Säuren und Säureanhydriden muss mindestens mit einem doppelten Überschuss an Katalysator gearbeitet werden, da die zusätzlich entstehenden Produkte (Wasser bzw. Carbonsäure) ebenfalls mit dem Katalysator reagieren bzw. diesen in einem Komplex binden.

**Reaktionsschema 14:** Bildung eines stabilen Produkt-/Lewis-Säurekomplexes bei Friedel-Crafts-Acylierungen



Die gebildeten Produkt/Katalysator-Komplexe müssen meist hydrolytisch gespalten werden, was den Katalysator einerseits zerstört und andererseits die anfallenden Salzlösungen bei Friedel-Crafts-Acylierungen begründet. Deshalb ist es unter Umständen schwierig, die katalysierende Verbindung einer Friedel-Crafts-Acylierung als Katalysator im eigentlichen Sinne zu bezeichnen, da sie zwar die Reaktion katalysiert aber der Definition eines Katalysators<sup>[85]</sup> dadurch nicht entspricht, dass diese nach der Reaktion nicht wieder im ursprünglichen Zustand vorliegt. Nur bei manchen Synthesen, in denen aktivierte Aromaten und schwache Lewis-Säuren verwendet werden, ist es möglich, in katalytischen Dimensionen zu operieren. Es wird dabei angenommen, dass der Komplex aus der Lewis-sauren Spezies und dem Produkt bei den in diesen Reaktionen verwendeten höheren Temperaturen gespalten werden kann.<sup>[86-88]</sup>



Aber auch der Einsatz von nicht wasserempfindlichen Lewis-Säuren, wie z.B. Indium-Salzen, als Katalysator könnte es möglich machen, diesen nach der hydrolytischen Spaltung wieder einzusetzen<sup>[89-92]</sup>. Ebenfalls kann durch die Verwendung von Metalltriflaten, bevorzugt Selten-Erden-Triflate, sowie anderer stabiler Salze ( $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ ,  $[\text{p-TS}]^-$  etc.) dieser Metalle ein Recycling des Katalysators bzw. ein Einsatz katalytischer Mengen erreicht werden<sup>[13, 93-102]</sup>. Auch der Einsatz von festen Katalysatoren mit Lewis-aciden Eigenschaften stellt dabei eine mögliche katalytische Variante der Friedel-Crafts-Acylierung in Aussicht (vgl. 3.2.1.1 und 3.2.1.2).

Ein weiterer Unterschied zwischen der Friedel-Crafts-Acylierung und der -Alkylierung ist die Mehrfachsubstitution, welche bei der Acylierung praktisch nicht auftritt, was auf die Einführung eines desaktivierend (vgl. Substituenteneffekte<sup>[86, 103]</sup>) wirkenden Substituenten zurückzuführen ist, der eine weitere Substitution mittels Acylierungsreagenz verhindert. Ein weiterer Vorteil der Friedel-Crafts-Acylierung ist das Nichtauftreten von Isomerisierungsreaktionen des Acylierungsreagenzes, da Umlagerungen nicht begünstigt sind, wie es bei den entstehenden Carbokationen, den reaktiven Intermediaten der Alkylierungsreagenzien, der Fall ist. Aus diesem Grund verwendet man die Friedel-Crafts-Acylierung und anschließende Reduktion der Carbonylgruppe als alternativen Weg zur direkten Alkylierung von aromatischen Systemen mittels Friedel-Crafts-Alkylierung. Es ist damit möglich, monoalkylierte Produkte oder bestimmte isomere Alkylaromaten, vorwiegend 1-Alkylaromaten zu synthetisieren. 1-Alkylaromaten sind durch die Verwendung der üblichen Alkylierungsmittel nur schwer zugänglich. Es entsteht bei der Alkylierung meist ein Isomerengemisch verschiedener Alkylaromaten. Auch bei Verwendung von 1-Alkylchloriden wird eine Isomerisierung beobachtet, welche sich nur schwer durch die gewählten Reaktionsparameter unterdrücken lässt. Bei der Verwendung von Alkenen und Alkinen treten 1-Alkylromaten aufgrund der Stabilität des als Zwischenstufe existierenden Carbokations und dessen Stabilität sowie bedingt durch den Reaktionsmechanismus nur in sehr geringem Umfang auf. Es ist deshalb relativ schwierig, über den Weg einer Friedel-Crafts-Alkylierung längerkettige Alkylaromaten mit definierter Isomerie in reiner Form zu synthetisieren, ohne erheblichen Trennungsaufwand zu verursachen (vgl. [Reaktionsschema 13](#))

Zusammenfassend ist die Verwendung von Friedel-Crafts-Reaktionen zur C-C-Bindungsknüpfung ein Mittel zur Funktionalisierung aromatischer Systeme. Hingegen ist diese Art der Funktionalisierung durch den Reaktionsmechanismus und die Aufarbeitung sehr stark mit Nachteilen, ökonomischer und ökologischer Natur

(Nebenprodukte, Abfallsalzlösungen, Energieverbrauch), verbunden. Neuere Entwicklungen zur Vermeidung verschiedener auftretender Probleme, welche oft der Natur des Katalysators zuzuschreiben sind, werden im Folgenden beschrieben. Sie gelten unter anderem als Alternativen zur Anwendung konventioneller Friedel-Crafts-Katalysatoren.

### **3.2.1. Alternative Wege zur klassischen Friedel-Crafts-Reaktion**

In der Einleitung sowie den vorangegangenen Punkten wurde eingehend auf die Probleme bei Friedel-Crafts-Reaktionen zur Funktionalisierung aromatischer Systeme durch C-C-Knüpfung hingewiesen. Das Bestreben, die Probleme der Friedel-Crafts-Alkylierung und -Acylierung zu lösen und damit ökologische und ökonomische Belastungen zu minimieren, hat in den letzten Jahrzehnten verschiedene Alternativen zu konventionellen Verfahrensweisen entwickeln bzw. aufzeigen lassen. Der wesentliche hierbei verfolgte Ansatzpunkt war und ist die Verbesserung des Katalysators. Einerseits stehen dabei die Langlebigkeit oder auch die Fähigkeit zur Rezyklierung und Robustheit im Vordergrund. Die meist verwendeten Lewis-Säuren sind wasserempfindlich. Die damit einhergehende Deaktivierung für die Reaktion machte die Suche nach stabileren Katalysatoren, welche sich einfach abtrennen und regenerieren lassen, sinnvoll. Andererseits soll durch die Selektivität der Katalysatoren vor allem die der Friedel-Crafts-Alkylierung verbessert werden.

#### **3.2.1.1. Anwendung saurer Zeolithe**

Ein entscheidender Ansatz, welcher auch in der Technik teilweise schon Anwendung findet, ist die Verwendung von Lewis-sauren Zeolithen als feste Katalysatoren für Friedel-Crafts-Reaktionen.<sup>[82, 104-116]</sup>

Zeolithe sind mikroporöse kristalline Mineralien, welche durch eine Gerüststruktur von tetraedrisch verknüpften Sauerstoff-Ionen, angeordnet um ein Kation (meist Si oder Al), beschreibbar sind. Durch die dreidimensionale Verknüpfung entstehen Poren in Form von Kanälen und Käfigen (Polyeder), welche meist austauschbare weitere Kationen sowie Wassermoleküle enthalten. Die Kanäle gestatten aufgrund ihrer Größe die Diffusion von Gastmolekülen. Das Gerüst kann zusätzlich durch Hydroxylgruppen und Fluoridionen unterbrochen werden.<sup>[117]</sup>

Der Vorteil der Verwendung von Zeolithen als Friedel-Crafts-Katalysatoren liegt in der einfachen Abtrennung vom Produkt-/ Eduktgemisch sowohl in der Gasphase als auch in der Flüssigphase. Ebenfalls ist die Acidität durch die enthaltene Art und Menge der

Fremdatome (Al, Fe etc.) dieser Katalysatoren variierbar. Ein weiterer Vorteil ist die Beeinflussung der Produktzusammensetzung über die Porengröße des festen Katalysators. Dies hat unter anderem Bedeutung für die Darstellung langkettiger alkylsubstituierter Aromaten. Hier können einerseits Isomere begünstigt sein, da die katalytisch aktiven aciden Zentren weniger mit den sterisch gehinderten stark verzweigten Isomeren in Berührung kommen als mit den geringer verzweigten. Andererseits ist auch die Veränderung der Zusammensetzung der Produkte beschrieben. Hier ist es beispielsweise möglich, bevorzugt eine Zweitsubstitution in p-Stellung zu verwirklichen. Die weiterhin möglichen und teilweise begünstigten Stellungen des Zweitsubstituenten werden aufgrund sterischer Hinderung durch die Poren des zeolithischen Materials benachteiligt.<sup>[116, 118]</sup>

Vorteile sind aber auch bei der Acylierung zu verzeichnen. So kann sich der Lewis-Säure-Edukt-Komplex nicht so stark ausbilden wie bei der Verwendung konventioneller Lewissäuren. Unter den verwendeten Reaktionsbedingungen kann dieser gespalten werden.<sup>[82]</sup> Die dadurch resultierenden ökologischen wie ökonomischen Vorteile, wie zum Beispiel geringeres Abfallaufkommen (keine Salzabfälle, geringere Neben- und Folgeprodukte) und der daraus resultierende geringere Trennungsaufwand sprechen für den Einsatz als Friedel-Crafts-Katalysatoren. Weitere Vorteile liegen in der Möglichkeit des Recyclings, der Verfügbarkeit, der thermischen und hydrolytischen Stabilität sowie den geringen Kosten dieser Katalysatoren.

Bei der Verwendung von zeolithischen Materialien als katalytische Spezies in Friedel-Crafts-Reaktionen treten auch Einschränkungen auf. Beispielsweise ist eine Deaktivierung durch Verstopfung der Poren des zeolithischen Materials möglich.<sup>[119, 120]</sup> Die in den Poren befindlichen katalytisch aktiven Zentren sind somit nicht mehr für die Reaktion zugänglich. Auch die Steuerung der Selektivität durch die Porengröße ist somit eingeschränkt. Deshalb werden Regenerationsverfahren nötig, die einen kontinuierlichen Betrieb erschweren. Weiterer Nachteil sind die verwendeten hohen Temperaturen und Drücke<sup>[82]</sup>. Diese Reaktionsbedingungen erfordern zudem einen Mehraufwand an Energie, um diese Parameter einzustellen. Daraufhin erhöht sich der Kostenaufwand solcher Verfahren.

### **3.2.1.2. Immobilisierte Friedel-Crafts-Katalysatoren**

Neben der Verwendung von rein zeolithischen Katalysatoren mit sauren Eigenschaften ist die Anwendung von auf oxidischen Materialien (Si, Al etc.) sowie auf Zeolithen immobilisierten katalytischen Materialien bekannt.<sup>[17, 19, 82, 93, 104, 109, 110, 121-127]</sup> abei

werden die Katalysatoren chemisch und/oder physikochemisch auf einen Träger gebunden. Die Eigenschaften (Oberfläche, Porengröße, Bindung des Katalysators) des Trägers sind für die Katalyse wie bei der Verwendung von zeolithischen Materialien von großer Bedeutung. Als Katalysatoren werden neben den bekannten klassischen Friedel-Crafts-Katalysatoren auch weitere stark acide Verbindungen wie Nafion<sup>[128]</sup> und Heteropolysäuren (Dodecawolframatophosphorsäure, Dodecawolframatokieselsäure und Dodecamolybdato-phosphorsäure)<sup>[129-132]</sup> verwendet.

Auch bei Verwendung dieser Katalysatoren lassen sich Vorteile ähnlich derer bei den rein zeolithischen Materialien erkennen. Wesentlicher Nachteil ist das Auftreten von Leaching. Dieses kommt durch die teilweise nur schwache physikochemische Bindung des Katalysators auf der Oberfläche des Trägers zustande. Die chemisch gebundenen katalytischen Spezies weisen geringeres Leaching-Verhalten auf. Auch sind die Produktselektivitäten oft nicht so hoch wie bei Verwendung von sauren Zeolithen. Es ergeben sich aber auch Unterschiede in den Selektivitäten für bestimmte Alkylierungsprodukte, was die Attraktivität dieser Katalysatoren erhöht (Tabelle 8).

**Tabelle 8:** Selektivitätsverschiebung der monoalkylierten Produkte bei der Friedel-Crafts-Alkylierung von Benzol mit 1-Dodecen unter Verwendung von Heteropolysäuren auf Trägermaterialien.<sup>[129]</sup>

Katalysator	Umsatz [%]			Selektivität [%]		
	1-Dodecen	2-Phenyldodecan	3-Phenyldodecan	1-Dodecen	2-Phenyldodecan	3-Phenyldodecan
DWP/K-10	97	32	62			
DMP/K-10	92	28	52			
K-10	71	27	30			

K-10 = Montmorillonit K-10 (Trägermaterial), DWP = Dodecawolframatophosphorsäure, DMP = Dodecamolybdato-phosphorsäure

Die Anwendbarkeit dieser Materialien als Friedel-Crafts-Katalysatoren könnte durch die Optimierung der Bindungsverhältnisse von Träger und katalytischer Spezies erheblich verbessert werden. Das Leachingverhalten ist die größte Barriere auf dem Weg zu nachhaltigen Synthesestrategien.

### **3.2.1.3. Metalltriflate als Lewis-saure Friedel-Crafts-Katalysatoren**

Die Verwendung von Sulfonsäuren als Friedel-Crafts-Katalysatoren ist bekannt.<sup>[78, 86]</sup> Auch ihre Metallsalze weisen katalytische Aktivität auf. Besonders die Verwendung von Triflaten (Salze der Trifluormethansulfonsäure), bevorzugt Scandium- aber auch Indium-, Zirkonium-, Zink- und Kupfertriflate, wird als Alternative vorgeschlagen.<sup>[97, 133-138]</sup> Vorteil dieser Verbindungen ist ihre Unempfindlichkeit gegenüber Wasser, was eine wässrige Aufarbeitung bei der Friedel-Crafts-Acylierung erlaubt. Dadurch ist ein solcher Katalysator recyclebar. Auch niedrigere Reaktionstemperaturen als bei Verwendung von Zeolithen und geträgerten Katalysatoren verursachen weniger Energiebedarf während der Reaktion. Nachteile bei der Verwendung dieser Verbindungen ist die Verfügbarkeit und somit die unter Umständen hohen Kosten dieser Verbindungen. Gute Ergebnisse werden bevorzugt mit Selten-Erden-Spezies erreicht. Hinzukommende Verluste der Rückgewinnung aus dem wässrigen Medium und der benötigte Energieverbrauch der durch die Entfernung von Wasser nötig ist, lassen den Einsatz solcher Verbindungen als Friedel-Crafts-Katalysatoren nur bei großer Wertschöpfung durch den Prozess sinnvoll erscheinen.

### **3.2.1.4. Ionische Flüssigkeiten in Friedel-Crafts-Reaktionen**

Wie in der Einleitung erwähnt, wird der Einsatz von ionischen Flüssigkeiten als Reaktions- und Katalysatormedium auch in Friedel-Crafts-Reaktionen diskutiert. Dabei gibt es verschiedene Ansatzpunkte, welche im Folgenden diskutiert werden.

Die ersten Untersuchungen, bei denen ionische Flüssigkeiten erfolgreich als neue Reaktionsmedien eingesetzt wurden, waren Friedel-Crafts-Reaktionen. Die schon gut untersuchten Chloroaluminat-Schmelzen, welche für elektrochemische Anwendungen entwickelt wurden<sup>[139]</sup> erwiesen sich als gute Friedel-Crafts-Katalysatoren<sup>[6]</sup>. Es ist also möglich, dass ionische Flüssigkeiten selbst die katalytisch aktive Verbindung darstellen. Verschiedene Arbeiten<sup>[7-11, 15, 88, 140]</sup> zeigten, dass die Verwendung acider ionischer Flüssigkeiten als Katalysatormedium möglich ist. Die verwendeten Chloroaluminat-, -ferrate und -stannate zeigen unter den gewählten Bedingungen katalytische Aktivität (Tabelle 9).<sup>[140]</sup>

Der Vorteil der Verwendung dieser Verbindungen ist die einfache Variation der Acidität (siehe 3.1.2.5). Dadurch soll die Selektivität sowie der Umsatz der Edukte bzw. die Ausbeute an Produkt positiv beeinflussbar sein.<sup>[41]</sup> Ein Beispiel hierfür zeigt die

Verwendung von ionischen Flüssigkeiten mit superaciden Eigenschaften. Hier verändert sich das Produktspektrum der Friedel-Crafts-Alkylierung von Benzol mit 1-Dodecen<sup>[141]</sup>.

**Tabelle 9:** Friedel-Crafts-Acylierung mit aciden ionische Flüssigkeiten<sup>[140]</sup>

Ionische Flüssigkeit	Reaktion	Umsatz [%]	Selektivität [%]
[C <sub>4</sub> MIM] Cl/ AlCl <sub>3</sub> (1 : 2)	Mesitylen + AcCl	68	98
	Anisol + Ac <sub>2</sub> O	<1	94
[C <sub>4</sub> MIM] Cl/ SnCl <sub>2</sub> (1 : 2)	Anisol + Ac <sub>2</sub> O	3	90
[C <sub>4</sub> MIM] Cl/ FeCl <sub>3</sub> (1 : 2)	Mesitylen + AcCl	95	95
	Anisol + Ac <sub>2</sub> O	90	97

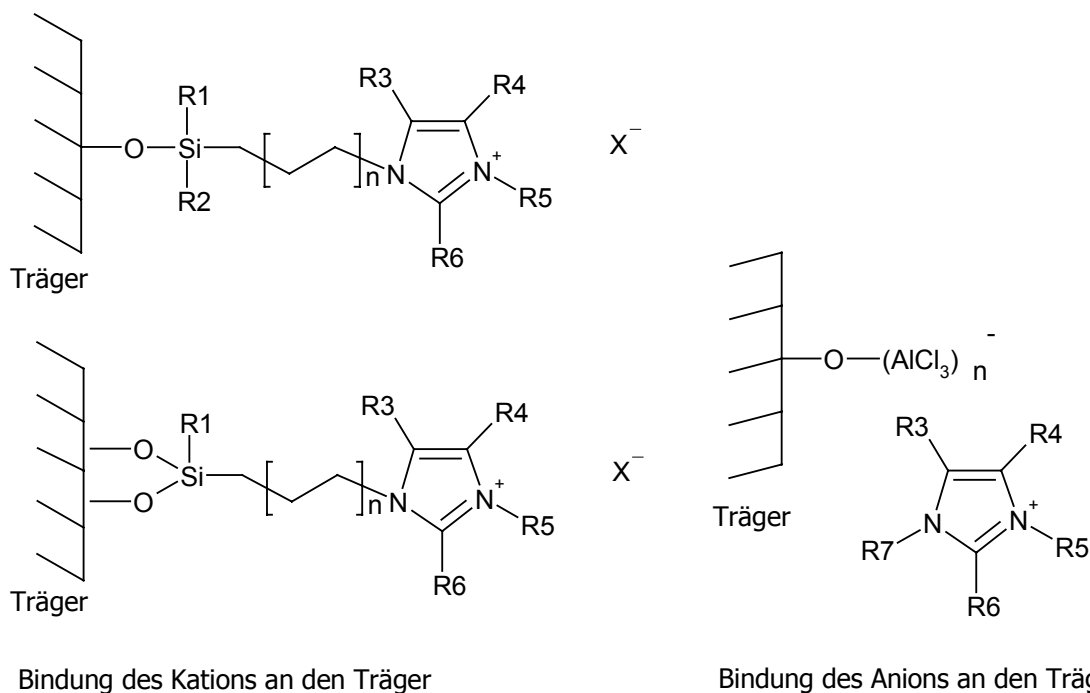
T = 100 °C, Reaktionszeit 1 h,  
mol. Verhältnis Aromat : Acylierungsmittel : ionische Flüssigkeit (1000 : 200 : 1)

Einfache Wiederverwendung ist bei der Alkylierung in Gegenwart acider ionischer Flüssigkeiten gegeben. Diese Reaktionen sind meist zweiphasig (organische und ionische Phase). Dadurch kann die organische Produktphase durch einfache Flüssigphasentrennoperationen von der katalytischen ionischen Phase getrennt werden. Es treten aber bedingt durch Löslichkeiten des Katalysators Auswascheffekte auf, wie sie auch unter Verwendung von konventionellen Lewis-sauren Katalysatoren aufzufinden sind.<sup>[8, 142, 143]</sup>

Das Recycling der ionischen Flüssigkeiten bei der Friedel-Crafts-Acylierung ist für die Verwendung von Chloroaluminaten nur bedingt untersucht. Bei der wässrigen Aufarbeitung ist von der Zerstörung der aciden ionischen Flüssigkeit auszugehen, da die katalytische wirksame Verbindung hydrolytisch zersetzt wird. Aus den Teilergebnissen, wie sie in [Tabelle 9](#) dargestellt sind, und durch Davey et al.<sup>[88]</sup> konnte gezeigt werden, dass es unter Umständen möglich ist, den bei der Acylierung entstehenden Komplex aus Katalysator und Produkt zu spalten und somit den katalytischen Einsatz Lewis-acider ionischer Flüssigkeiten möglich erscheinen lässt.

Um die Stabilität der als Katalysator eingesetzten aciden ionischen Flüssigkeiten zu erhöhen sowie die Produktabtrennung noch einfacher zu gestalten, wurde eine weitere Möglichkeit in der Immobilisierung ionischer Flüssigkeiten auf oxidischen Trägern aufgezeigt.<sup>[18, 123, 140, 142, 143]</sup> Die Immobilisierung kann dabei auf verschiedene Arten erfolgen, wobei die Adsorption die einfachste Methode ist. Es zeigt sich dabei jedoch ein starkes Leaching des Katalysators. Eine chemische Immobilisierung ist deshalb von

Vorteil. Durch Verwendung Lewis-acider ionischer Flüssigkeiten ist sowohl die Bindung des Anions als auch die des Kations an der Katalysatoroberfläche möglich ([Abbildung 5](#)). Die Bindung über den kationischen Teil erzielt dabei die besseren Ergebnisse aufgrund des geringen bis sehr schwachen Leachingverhaltens.



**Abbildung 5:** Chemische Immobilisierung Ionischer Flüssigkeiten auf oxidischem Träger<sup>[142]</sup>

Eine weitere Möglichkeit, ionische Flüssigkeiten in Friedel-Crafts-Reaktionen einzusetzen, ist die Immobilisierung von katalytisch aktiven Metallsalzen (z.B. Metalltriflate) in verschiedenen ionischen Flüssigkeiten.<sup>[13, 14, 91]</sup> Die Immobilisierung wird dabei in soweit verstanden, dass sich der Katalysator (Metallsalz) bevorzugt in der ionischen Phase (ionische Flüssigkeit) eines zweiphasigen Reaktionsgemisches aufhält. Im Gegensatz zu den aciden ionischen Flüssigkeiten werden hier bevorzugt neutrale ionische Flüssigkeiten gewählt, die keine Reaktion mit dem Metallsalz eingehen.

Eine von Song et al.<sup>[14]</sup> untersuchte Friedel-Crafts-Alkylierung erfolgte bei Raumtemperatur mit hohen Ausbeuten für bestimmte ionische Flüssigkeiten und Metalltriflate. Ein Recycling der ionischen Flüssigkeiten und des Katalysators wurde durch einfaches Abtrennen dieser von der organischen Phase bewältigt. Weiterhin konnten ionische Flüssigkeiten als Lösungsmittel für Indiumsalze in Friedel-Crafts-Acylierungen verwendet werden.<sup>[91]</sup> Aber auch die Kombination von zeolithischem

Material mit ionischen Flüssigkeiten ist Gegenstand neuerer Untersuchungen an Friedel-Crafts-Reaktionen.<sup>[114]</sup>

Dieser kurze Einblick soll die wesentlichen Möglichkeiten des Einsatzes ionischer Flüssigkeiten in Friedel-Crafts-Reaktionen andeuten. Weitere Erläuterungen werden im Abschnitt Ergebnisse und Diskussion gegeben.

### **3.2.1.5. Weitere Ansätze alternativer Methoden von Friedel-Crafts-Reaktionen**

In den vorangehenden Punkten wurden weitestgehend die verschiedenen Möglichkeiten der Verbesserung von Katalysatoren für nachhaltige Synthesestrategien für Friedel-Crafts-Reaktionen genannt. Zusätzlich sei hier noch auf die Verwendung von Graphit<sup>[144]</sup> als Friedel-Crafts-Katalysator sowie die Verwendung von superkritischen Lösungsmitteln<sup>[112, 145-148]</sup> als Reaktionsmedium verwiesen. Beide ermöglichen eine einfache Katalysator- und / oder Produktabtrennung. Graphit hat zudem den Vorteil des niedrigen Preises, obwohl die Reaktivität des in dieser Veröffentlichung eingesetzten Graphits als Katalysator nicht ausschließlich auf Kohlenstoff, sondern eher auf die im Graphit enthaltenen Metalle zurückzuführen ist. Deshalb kann Graphit hier eher als ein Träger angesehen werden.<sup>[149]</sup> Hingegen ist die Anwendung von superkritischen Medien sehr häufig als energieintensiv und damit auch kostenintensiv einzustufen.

Ein weiterer noch nicht genannter Ansatz ist die Verwendung von Mikrowellen als effiziente Methode des Energieeintrags. Es hat sich gezeigt, dass zumindest im Labormaßstab starke Verkürzungen der Reaktionszeiten und gute bis sehr gute Ausbeuten in verschiedenen Synthesen zu verzeichnen sind.<sup>[150-152]</sup> Die Verwendung von Mikrowellen als Energieeintrag wurde auch bei Friedel-Crafts-Reaktionen unter Verwendung klassischer Friedel-Crafts-Katalysatoren untersucht. Stellvertretend für Friedel-Crafts-Reaktionen von Benzolderivaten seien die Arbeiten von Marquie et al.<sup>[153-155]</sup> genannt. In diesen Veröffentlichungen wird zumeist mit  $\text{FeCl}_3$  als Katalysator gearbeitet. Die Synthesen zeichnen sich durch relativ kurze Reaktionszeiten aus, die Produktausbeuten und -selektivitäten befinden sich aber noch nicht in einem Bereich, in dem man von nachhaltigen Synthesestrategien sprechen kann.



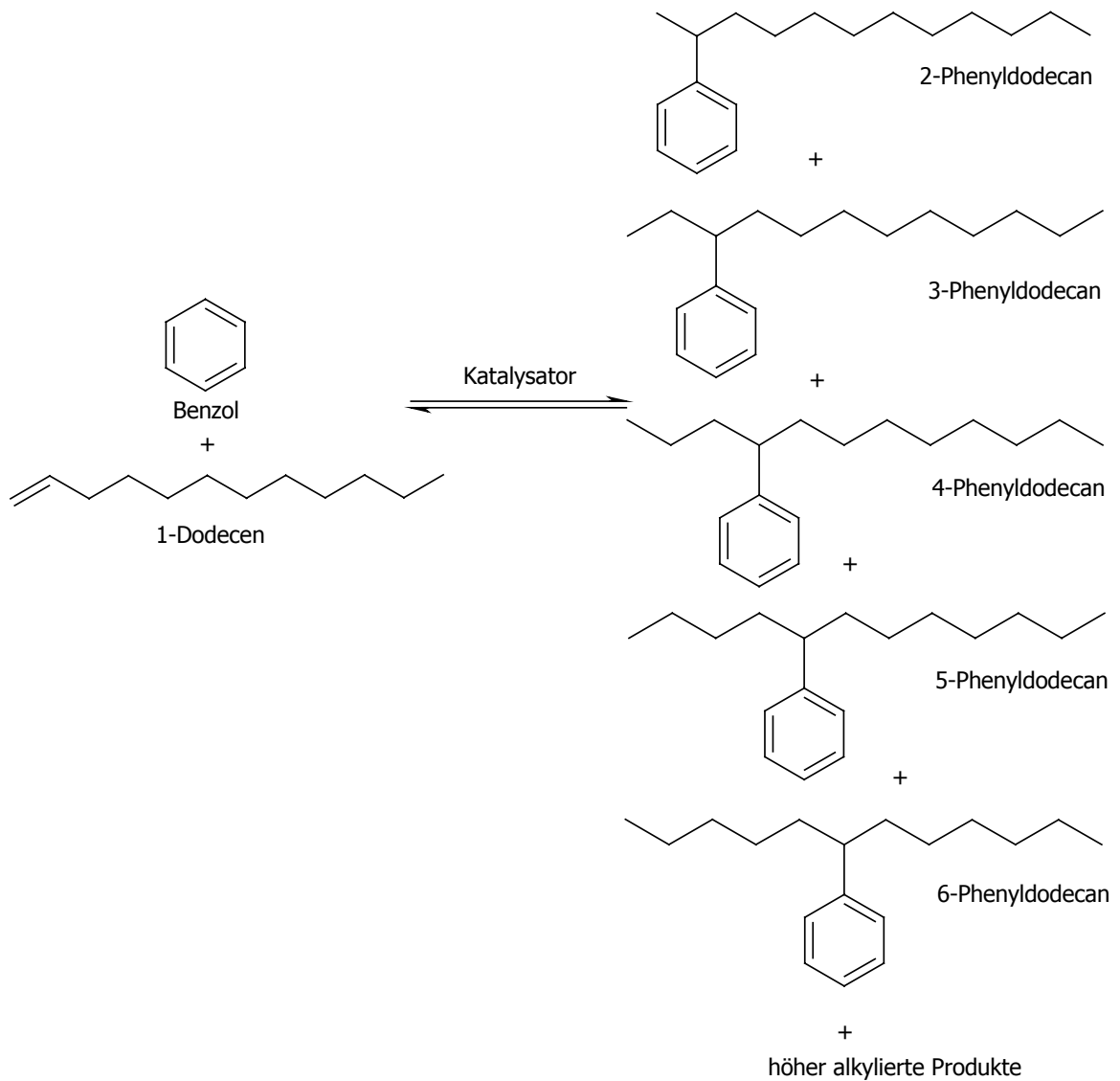
## 4. Ergebnisse und Diskussion

### 4.1. Friedel-Crafts-Alkylierung

Zur Untersuchung der Möglichkeit(en), ionische Flüssigkeiten in Friedel-Crafts-Alkylierungen einzusetzen, wurde als Beispielreaktion die Alkylierung von Benzol mit 1-Dodecen ausgewählt. Diese Reaktion kann als Referenzreaktion für Friedel-Crafts-Reaktionen genutzt werden, da sie in Publikationen als solche Untersuchungsgegenstand ist<sup>[15, 129, 141, 143, 156-172]</sup> und als gut überschaubare Reaktion (5 monoalkylierte Produktisomere vgl. [Reaktionsschema 15](#)), alle Eigenschaften (Mehrfachalkylierung, Isomerisierung, Dimerisierung) einer Friedel-Crafts-Alkylierung aufzeigt. Ein weiterer wesentlicher Aspekt für die Auswahl dieser Reaktion ist deren Bezug zur technischen Anwendung. Diese Alkylierung kann als aussagefähige Testreaktion für die Darstellung linearer Alkylbenzole (LAB) verstanden werden, welche für die Produktion linearer Alkylbenzolsulfonate (LAS) benötigt werden und somit eine Vorstufe eines industriellen Produktes darstellen. LAB mit einer Alkylkettenlänge von C10 bis C14 werden als Vorstufe zu den in industriellen Reinigungsmitteln enthaltenen LAS verwendet. Die Synthese erfolgt im technischen Maßstab meist durch Friedel-Crafts-Alkylierung von Benzol mit Alkenen der entsprechenden C-Zahl. Danach wird das erhaltene monoalkylierte Produktgemisch aus isomeren Alkylbenzolen sulfoniert, um den gewünschten Reinigungsmittelzusatz zu erhalten. Eine Auftrennung der verschiedenen monoalkylierten Isomere ist für dieses Produkt ökonomisch nicht sinnvoll, da diese Produktklasse nicht mit einer sehr hohen Wertschöpfung verbunden ist. Vielmehr versucht man die unterschiedlichen Eigenschaften der Isomere gezielt zu nutzen. Bei der Produktion der LAB ist es daher sinnvoll, das Produktspektrum der monoalkylierten Alkylaromaten so zu beeinflussen, dass sie später in gewünschtem Mengenanteil im sulfonierten Produkt enthalten sind. Angestrebt sind dabei im allgemeinen höhere Selektivitäten auf langkettige, wenig verzweigte monoalkylierte Alkylbenzole. Diese zeigen bezüglich Bioabbaubarkeit und Reinigungswirkung bevorzugte Eigenschaften auf. Kurzkettige Isomere erschweren die biologische Abbaubarkeit, so dass sie für die Verwendung als Reinigungsmittelzusatz weniger geeignet sind.

Im Falle der ausgewählten Beispielreaktion sind dies die beiden Isomere 2-Phenyldodecan und 3-Phenyldodecan. Insgesamt entstehen durch Isomerisierungsreaktionen noch drei weitere isomere Phenyldodecane ([Reaktionsschema 15](#)). 1-Phenyldodecan entsteht praktisch nicht. Bedingt durch den Reaktionsmechanismus tritt es nicht als

Zwischenstufe auftritt bzw. verfügt das entsprechende Carbokation nicht über eine ausreichende Stabilität, um als Zwischenstufe fungieren zu können (vgl. [Reaktionsschema 12](#)).



**Reaktionsschema 15:** Produktspektrum der Friedel-Crafts-Alkylierung von Benzol mit 1-Dodecen

Die durch Mehrfachalkylierung entstehenden zweitsubstituierten Dialkylbenzole konnten in verschiedenen zu analysierten Produktgemischen nachgewiesen werden. Die nochmalige Alkylierung zu Trialkylbenzolen wurde nicht festgestellt, was auf die milden Reaktionsbedingungen zurückzuführen ist. Zudem wird diese Folgereaktion aufgrund des sterischen Einflusses sowohl der Substituenten als auch des Alkylierungsreagenzes stark eingeschränkt. Auch durch den gewählten fünffachen

Überschuss an aromatischer Komponente wird die Mehrfachalkylierung zurückgedrängt, da somit der gebildeten reaktiven Zwischenstufe, dem protonierten Alken, ausreichend unalkylierter Aromat zur Verfügung steht.

Vereinzelt und vorwiegend bei der schwefelsauer katalysierten Reaktion konnte eine Dimerisierung der Alkylierungskomponente festgestellt werden. Die Dimerisierung stellt hierbei eine unerwünschte Nebenreaktion dar.

#### **4.1.1. Friedel-Crafts-Alkylierung mit Lewis-sauren ionischen Flüssigkeiten**

Für die ausgewählte Beispielreaktion wurde in Experimenten die Reaktivität verschiedener Lewis-acider ionischer Flüssigkeiten studiert. Die Untersuchungen waren auf den Einfluss der Acidität der ionischen Flüssigkeiten ausgerichtet, weshalb das Augenmerk auf das Anion gelegt wurde. Als Kation fungierte bevorzugt das 1-Butyl-3-methylimidazolium-Kation ( $[C_4MIM]^+$ ). Die Lewis-Acidität ist durch die Wahl der Lewis-Säure veränderbar. Aber auch das Mengenverhältnis der Lewis-Säure ist entscheidend für die aciden Eigenschaften der ionische Flüssigkeiten (vgl. 3.1.2.5). Als Lewis-Säuren wurden  $AlCl_3$ ,  $FeCl_3$ ,  $SnCl_2$  und  $ZnCl_2$  verwendet. [Tabelle 28](#) zeigt die durch Zusammenfügen eines Chlorids und einer Lewis-Säure dargestellten Verbindungen, welche für die katalytischen Untersuchungen eingesetzt wurden.

Das molare Verhältnis von Chlorid-Derivat und Lewis-Säure wurde von 1 : 1,2 bis 1 : 2 bei den entstehenden Chloroaluminaten variiert. Da sich das Verhältnis von 1 : 2 als besonders reaktiv herausstellte, wurde bei der Verwendung anderer Lewis-Säuren mit einem etwas geringeren Verhältnis ( $\approx 1 : 1,5$ ) gearbeitet, um eventuell verstärkt auf die Produktselektivität einwirken zu können.

In den Experimenten konnte unter den gewählten Reaktionsbedingungen (RT) katalytische Aktivität bei den Chloroaluminaten mit den molaren Verhältnissen 1 : 1,5 und 1 : 2,0 aufgezeigt werden ([Tabelle 10](#)).

Die Verwendung von  $ZnCl_2$ ,  $FeCl_3$  und  $SnCl_2$  als Lewis-Säuren in ionischen Flüssigkeiten im molaren Verhältnis von 1 : 1,5 zeigte keine katalytische Aktivität. Auch das schwach Lewis-saure Chloroaluminat-Derivat ( $[C_4MIM] Cl / AlCl_3$  (1 : 1,2)) erwies sich als nicht aktiv ([Tabelle 29](#)). Daraus ist zu schlussfolgern, dass die gewählten Verbindungen nicht Lewis-acid genug sind, um die Reaktion unter diesen milden Bedingungen zu katalysieren. Durch Erhöhung der Reaktionstemperatur (bis 80 °C) konnten bei den Zn-, Sn- und Fe-Derivaten ebenfalls keine Produkte in der Reaktionslösung nachgewiesen werden.

**Tabelle 10:**

Friedel-Crafts-Alkylierung von Benzol mit 1-Dodecen

Katalysator	U <sub>1-Dodecen</sub> [%]	S <sub>mono</sub> [%]	TON* [h <sup>-1</sup> ]	TOF [h <sup>-1</sup> ]	Zusammensetzung monoalkylierter Produkte (x-Phenyldodecane) [%]				
					2	3	4	5	6
AlCl <sub>3</sub>	quant.	97	11	66 <sup>(1)</sup>	33	19	16	16	16
[C <sub>4</sub> MIM] Cl/ AlCl <sub>3</sub> (1 : 1,5)	98,8	92	20	20 <sup>(2)</sup>	33	19	15	17	16
[C <sub>4</sub> MIM] Cl/ AlCl <sub>3</sub> (1 : 2)	quant.	91	10	61 <sup>(1)</sup>	34	19	15	16	16

Benzol : 1-Dodecen : Katalysator = 281 mmol : 56 mmol : 5 mmol; 1 h, RT

\*bezogen auf verfügbares Al, <sup>(1)</sup> t = 10 min, <sup>(2)</sup> t = 1 h

Daraufhin wurde die Reaktion im Mikrowellenfeld durchgeführt. Zusätzlich zu den unter konventionellen Bedingungen unreaktiven Zn-, Sn- und Fe-Derivaten wurde das einfach zu synthetisierende, gut handhabbare Cholinderivat (Cholinchlorid/ ZnCl<sub>2</sub>)<sup>[173]</sup> ausgewählt. Die Reaktion bei 100 °C in Druckgefäßen lieferte keinen Umsatz an eingesetztem 1-Dodecen (Reaktionszeit 3 h).

Dimerisierungsprodukte konnten in geringem Umfang bei Verwendung von FeCl<sub>3</sub> als Katalysator nachgewiesen werden. Bei allen weiteren reaktiven als auch unter den gewählten Reaktionsbedingungen inaktiven Lewis-sauren Verbindungen waren Dimerisierungen des 1-Dodecens nicht zu beobachten, obwohl diese Verbindungen in der Lage sind, die Dimerisierung von Alkenen zu katalysieren.<sup>[174-179]</sup>

Die Verwendung von FeCl<sub>3</sub> benötigt im Gegensatz zu AlCl<sub>3</sub> aufgrund geringerer Lewis-acider Eigenschaften längere Reaktionszeiten. Deshalb ist bei Verwendung von FeCl<sub>3</sub> eine Temperaturerhöhung für diese Reaktion notwendig, wodurch sich die Anwendung von Mikrowellen in den Arbeiten von Marquie et al.<sup>[153-155]</sup> begründet, welche Erfolge mit dieser Art des Energieeintrages bei Friedel-Crafts-Reaktionen erzielten.

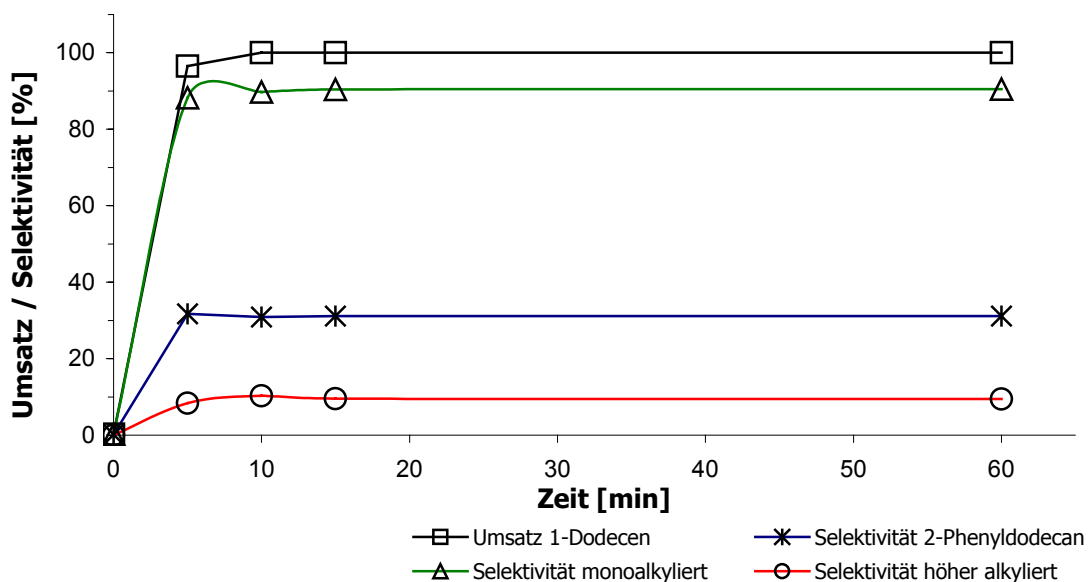
Eigene Experimente konnten den erwarteten positiven Effekt des Mikrowelleneinsatzes nicht bestätigen. Der Aufbau der eingesetzten Mikrowellenapparatur muss bezüglich der Verwendung von Schutzgas bzw. des Ausschlusses von Wasser für die eingesetzten wasserempfindlichen Verbindungen überdacht werden.

Auch der Versuch durch Erhöhung des Mengenanteils der Lewis-Säure in der ionischen Flüssigkeit führte aufgrund veränderter Eigenschaften (Aggregatzustand, Viskosität) nicht zum Erfolg.

Einen weiteren Einfluss auf die Aktivität der Lewis-aciden ionischen Flüssigkeiten übt die Reinheit (bezüglich Reststoffen vor allem von Amin-Basen (N-Alkylimidazol)) der eingesetzten Imidazoliumverbindung aus. Die Verwendung basisch verunreinigter Edukte (Amine) bei Herstellung der Lewis-aciden ionischen Flüssigkeiten unterdrückt die ausreichende Bildung der für die Reaktion notwendigen Lewis-aciden Anionen durch einen Lewis-Säure-Amin-Komplex.

Bei weiterer Betrachtung der [Tabelle 10](#) fällt auf, dass sich die Produktzusammensetzung der monoalkylierten Phenyl-dodecane und die Umsätze an 1-Dodecen nur gering voneinander unterscheiden. Unter Verwendung der Chloroaluminat wird annähernd das gleiche Produktspektrum sowie gleiche Mengenanteile der monoalkylierten Produkte erhalten. Festzustellen ist der höhere Anteil an dialkylierten Folgeprodukten unter Verwendung der Lewis-aciden Chloroaluminat im Vergleich mit der durch  $\text{AlCl}_3$  katalysierten Reaktion. Mit anderen Worten wird bei der Verwendung der Chloroaluminat zusätzlich mehr Abfall (Folgeprodukte, vgl. TON und TOF) erhalten.

Der Vergleich des Umsatz-/ Selektivitätsverhaltens ([Abbildung 6](#) und [Abbildung 7](#)) der durch Chloroaluminat katalysierten Alkylierung zeigt deutlich den Einfluss der Acidität auf die Geschwindigkeit der Reaktion.



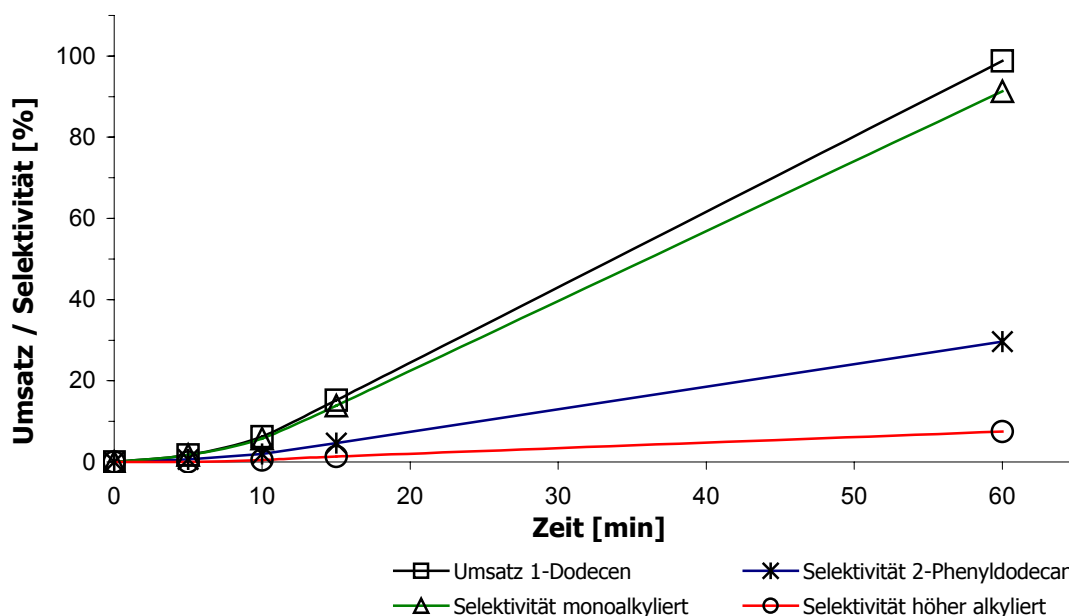
**Abbildung 6:** Umsatz / Selektivität der Reaktion von Benzol mit 1-Dodecen unter Verwendung von  $[\text{C}_4\text{MIM}]\text{Cl} / \text{AlCl}_3$  (1 : 2,0) als Katalysator, RT

Mit dem mehr  $\text{AlCl}_3$  enthaltenden Derivat (mol. Verh. 1 : 2,0) wird in kürzerer Zeit ein höherer Umsatz erreicht, wodurch die Aussage gestützt wird, dass die Acidität der

anderen Verbindungen durch ein erhöhtes molares Verhältnis der Lewis-Säure zu verstärkter katalytischer Aktivität führen sollte. Die weitere Betrachtung der Ergebnisse zeigt zumindest die Übereinstimmung mit der in Lit.<sup>[141]</sup> gefundenen Produktzusammensetzung.

Beim Vergleich mit den Ergebnissen von DeCastro et al.<sup>[143]</sup> stellte sich in eigenen Untersuchungen eine geringere Selektivität von 2-Phenyldodecan bei höherem Umsatz an 1-Dodecen trotz niedrigerer Temperatur heraus. Zurückzuführen ist dies auf die sich unterscheidenden eingesetzten Eduktverhältnisse sowie auf die geringere Katalysatormenge bei den Arbeiten von DeCastro et al.<sup>[143]</sup>.

Die Selektivität von 2-Phenyldodecan wird durch einen größeren Überschuss an aromatischer Komponente begünstigt<sup>[86, 143]</sup>. Dafür ist der Umsatz bei gleicher Reaktionszeit geringer, wodurch längere Reaktionszeiten und dementsprechend höherer Energieverbrauch auch durch die notwendige Abtrennung der Überschusskomponente entstehen. Bei dem gewählten Reaktionsbeispiel müsste eine Kosten-/ Nutzen-Abwägung die Gesamtbewertung entscheiden, die hier aufgrund unvollständiger Datenlage nicht Gegenstand der Betrachtung sein soll.



**Abbildung 7:**

Umsatz / Selektivität der Reaktion von Benzol mit 1-Dodecen unter Verwendung von  $[\text{C}_4\text{MIM}]\text{Cl} / \text{AlCl}_3$  (1 : 1,5) als Katalysator, RT

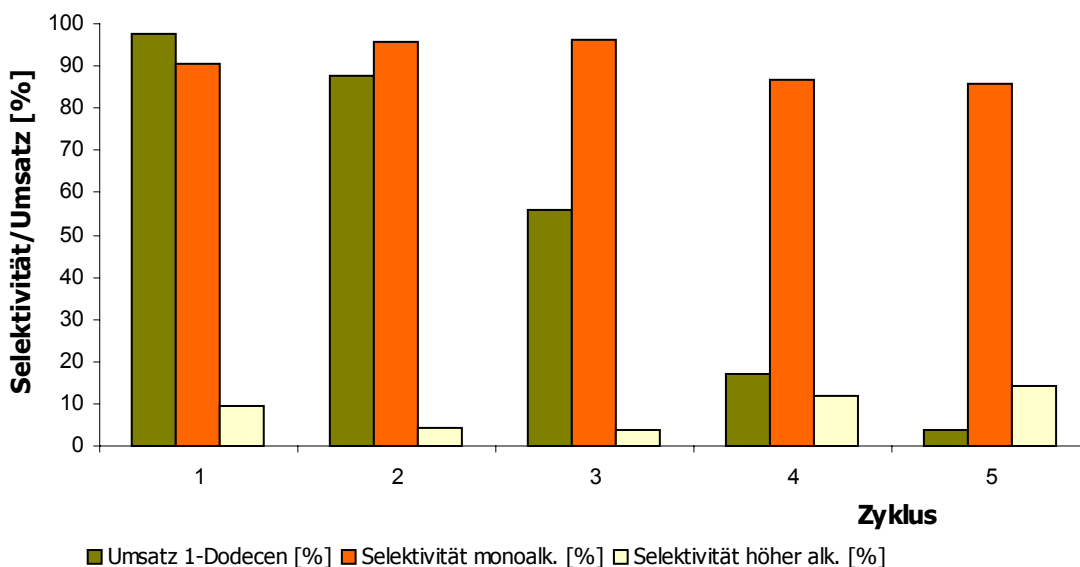
Der erste Teil der Untersuchungen war dem Einfluss der Acidität der ionischen Flüssigkeiten gewidmet. Durch Erhöhung dieser durch die Wahl der Lewis-Säure sowie deren Anteil in der ionischen Flüssigkeit wurde der Einfluss am Beispiel von

1-Butyl-3-methylimidazoliumsalzen, die Lewis-acide aluminium-, eisen-, zink- und zinnhaltige Anionen enthalten, untersucht.

In der Testreaktion (Friedel-Crafts-Reaktion von Benzol mit 1-Dodecen) zeigten die schwächer Lewis-sauren Verbindungen nicht die gewünschte Reaktivität. Versuche, die katalytische Aktivität durch eine Erhöhung des Anteils der Lewis-Säure ( $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ) in der ionischen Flüssigkeit zu steigern, blieben erfolglos (Inhomogenität, Aggregatzustand, Reproduzierbarkeit etc.)

#### 4.1.2. Untersuchungen zum Recycling Lewis-saurer ionischer Flüssigkeiten in Friedel-Crafts-Alkylierungen

Ein weiterer Teil der Untersuchungen war der Wiedergewinnung bzw. dem wiederholten Einsatz des Katalysators zugewandt. Dazu wurden die katalytisch aktiven Chloroaluminat ausgewählt. Die Ergebnisse des mehrfachen Einsatzes dieser Verbindungen als Katalysator für die gleiche Testreaktion nach erfolgter Abtrennung und Reinigung sind in [Abbildung 8](#) und [Abbildung 9](#) dargestellt.

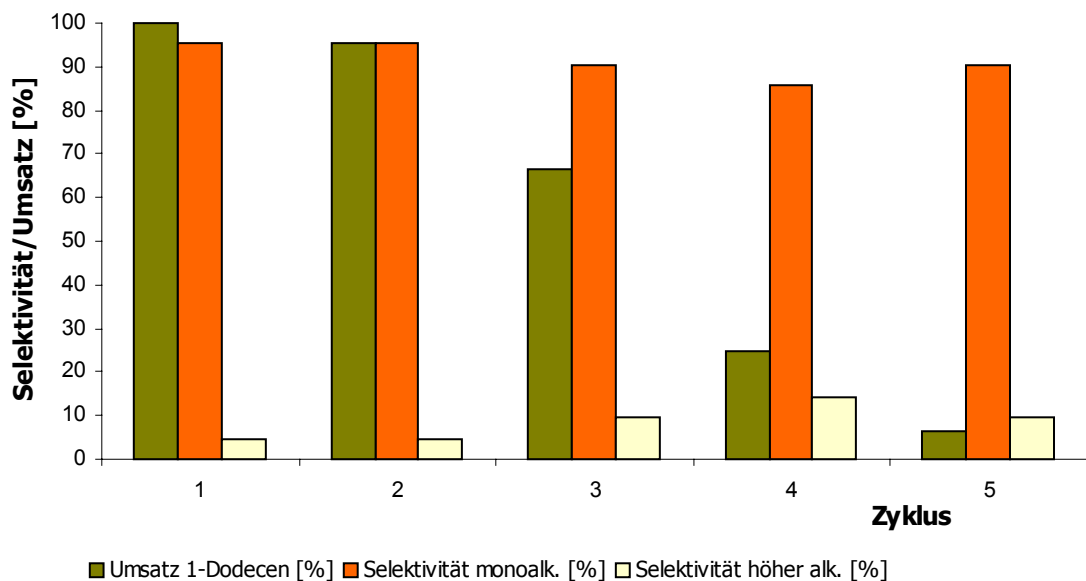


**Abbildung 8:** Umsätze und Selektivitäten bei Mehrfachanwendung des Katalysators  $[\text{C4MIM}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$  (1 : 1,5) bei Friedel-Crafts-Alkylierung Benzol mit 1-Dodecen, RT

Die katalytische Aktivität nimmt nach dem zweiten Rückgewinnungsschritt stark ab. Der zum fünften Mal wiederholt verwandte Katalysator zeigt fast keine Aktivität mehr. Eine Ursache ist in den eingesetzten Edukten Benzol und 1-Dodecen begründet, welche durch ihren Wassergehalt eine Deaktivierung des Katalysators durch Leaching bzw. durch Hydrolyse und damit die Zerstörung des Katalysators verursachen.

Durch weitere Zugabe von  $\text{AlCl}_3$  kann durch die erneute Bildung der katalytisch aktiven Chloroaluminat-Ionen wieder hohe Umsätze erreicht werden. Da dieser Vorgang nur der erneuten Zugabe von Katalysator entspricht und nicht der Rückführung eines deaktivierten Katalysators (z.B. Hydrolyseprodukte) in eine aktivierte Form, kann man bei diesem Vorgang nicht von einer Reaktivierung im eigentlichen Sinne sprechen.

Neben dem Einfluss des Wassergehaltes auf den Reaktivitätsverlust des Katalysators ist auch ein Leaching des Katalysators sowohl in Anwesenheit von Wasser als auch ohne gegeben.



**Abbildung 9:** Umsätze und Selektivitäten der Mehrfachanwendung des Katalysators  $[\text{C}_4\text{MIM}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$  (1 : 2) bei Friedel-Crafts-Alkylierung Benzol mit 1-Dodecane

Diese einfachen Recyclingexperimente zeigen auf, dass ein Batchbetrieb verbunden mit einfachen Recyclingoptionen (Abtrennung, Entfernung von Reststoffen) für dieses Reaktionsbeispiel nicht geeignet ist. Neuere Untersuchungen zeigen den möglichen Einsatz in kontinuierlichen Systemen.<sup>[180]</sup> Hierbei erreicht man bei strenger Einhaltung des Ausschlusses von Wasser im Reaktionssystem (Edukte, Reaktor) eine sehr gute Stabilität des Katalysators (Chloroaluminat). Hingegen zeigt der Einsatz von wasserhaltigen Edukten (200 ppm  $\text{H}_2\text{O}$ ) wie in eigenen Untersuchungen eine starke und rasche Deaktivierung des Katalysators. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass dem Wassergehalt der Edukte ein sehr großer Einfluss auf die Deaktivierung des aciden



Chloroaluminat-Systems zukommt. Der Einfluss eines möglichen Leachings von löslichen katalytischen Spezies in der organischen Phase ist dem untergeordnet.

Zusammenfassend kann man bei der Betrachtung der Verwendung von aciden ionischen Flüssigkeiten für die Friedel-Crafts-Alkylierung folgendes Fazit ziehen:

Die Vorteile acider ionischer Flüssigkeiten liegen in der schnellen Abtrennbarkeit des Katalysators vom Edukt-/ Produktgemisch. Eine Rezyklierung ist in gewissem Umfang möglich. Durch Verwendung der untersuchten Lewis-aciden ionischen Flüssigkeiten als Katalysator wird keine wesentliche Verbesserung der Produktzusammensetzung erreicht. Ein Nachteil ergibt sich aus der Stöchiometrie (Anteil Chlorid zu Lewis-Säure) dieser ionischen Flüssigkeiten. Es ist notwendig, einen mindestens 1,5-molaren Überschuss an Lewis-Säure zu verwenden, um ausreichende katalytische Aktivität zu erreichen. Aus diesen Gründen sowie dem energetischen wie substanziellen Aufwand zur Herstellung der aciden ionischen Flüssigkeiten scheint es ökologisch wie ökonomisch nicht sinnvoll, die untersuchten Lewis-aciden ionischen Flüssigkeiten für die Herstellung von linearen Alkylbenzolen durch Friedel-Crafts-Alkylierung einzusetzen. Es ist daher notwendig, andere Wege, wie zum Beispiel die Synthese stabiler acider ionischer Flüssigkeiten zu beschreiten. Nur eine Änderung der Produktselektivität, gepaart mit effizientem Katalysatorrecycling bzw. eine kontinuierliche Reaktionsführung ohne den Verlust der katalytischen Aktivität könnte die Verwendung ionischer Flüssigkeiten für Friedel-Crafts-Alkylierungen in technischen Produktionsmaßstab etablieren.

#### 4.1.3. Brønsted-sauer katalysierte Friedel-Crafts-Alkylierung unter Verwendung von ionischen Flüssigkeiten als Additiv

Die vorangegangenen Abschnitte beschäftigten sich mit der Verwendung Lewis-acider ionischer Flüssigkeiten für die ausgewählte Beispielreaktion. Die Untersuchungen dieser Arbeit sollten auch auf eine weitere mögliche Verwendung ionischer Flüssigkeiten für diesen Reaktionstyp ausgedehnt werden. Bekannt ist der Brønsted-sauer katalysierte Verlauf der ausgewählten Alkylierung, so dass auch Protonensäuren wie Schwefelsäure, Fluorwasserstoff etc. diese Reaktion katalysieren.<sup>[78, 86, 156]</sup>

Wasserscheid et al.<sup>[12]</sup> verwendeten ionische Flüssigkeiten als Additive zur schwefelsauer katalysierten Friedel-Crafts-Alkylierung von Benzol mit 1-Decen. Dabei wurde für bestimmte, hierbei untersuchte ionische Flüssigkeiten ( $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{B}(\text{HSO}_4)_4]$ ,  $[\text{C}_8\text{MIM}][\text{B}(\text{HSO}_4)_4]$ ,  $[\text{C}_8\text{MIM}][\text{HSO}_4]$ ) festgestellt, dass diese in Mengen von 0,5 bis 20,0 mol% zu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  die Reaktion positiv beeinflussen. Diese Möglichkeit des Einsatzes ionischer Flüssigkeiten in Friedel-Crafts-Reaktionen sollte an weiteren Derivaten untersucht werden, um andere ionische Flüssigkeiten als Additiv zu erschließen sowie vergleichende Betrachtungen (vgl. 4.1.6) zwischen Lewis- und Brønsted-sauer katalysierter Reaktion unter ähnlichen Bedingungen anstellen zu können.

Anfänglich wurden die Untersuchungen mit Toluol als Aromat in Erwägung gezogen. Es stellte sich jedoch heraus, dass die Verwendung von Benzol durch das geringere monoalkylierte Produktspektrum (5 Phenyl-dodecane) sowie die eindeutige Zuordnung der entstehenden Produktisomere (keine Konstitutionsisomere) eine größere Aussagekraft und Vergleichbarkeit gewährleistet. Ein Unterschied in der Reaktivität besteht kaum, da die Aktivierung von Toluol durch die enthaltene Methylgruppe im Vergleich zum Benzol nur sehr geringfügig ins Gewicht fällt.

Die Untersuchungen wurden mittels eines Mehrfachreaktors durchgeführt. Schwefelsäure fungierte vorwiegend als Hauptkatalysatorkomponente, während neben den bekannten Additiven Phosphorsäure und p-Toluolsulfonsäure<sup>[80]</sup> verschiedene ionische Flüssigkeiten getestet wurden.

Die in verschiedenen Publikationen häufig als Lösungsmittel eingesetzten Hexafluorophosphate und Tetrafluoroborate ( $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{PF}_6]$ ,  $[\text{C}_8\text{MIM}][\text{PF}_6]$ ,  $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{BF}_4]$ ,  $[\text{C}_8\text{MIM}][\text{BF}_4]$ ,  $[\text{C}_8\text{DMIM}][\text{BF}_4]$ ) waren dabei die ersten untersuchten Additivierungsreagenzien. Obwohl die verwendeten Derivate gute Ergebnisse (Umsatz an 1-Dodecen) erzielten, wurde die Verwendung dieser in weiteren Untersuchungen aus apparativen Gründen eingestellt, da eine geringe bis starke Ätzung der verwendeten Glasapparatur festgestellt werden konnte.

Daraufhin wurden andere, nicht fluorhaltige, einfach zugängliche ionische Flüssigkeiten favorisiert. Dies waren das in zwei Reaktionsschritten aus Trioctylamin darstellbare Methyltrioctylammoniumhydrogensulfat ( $[(C_8)_3C_1N][HSO_4]$ ) sowie die durch direkte Alkylierung von N-Methylimidazol bzw. N-Ethylimidazol darzustellenden Derivate 1,3-Dimethylimidazolium-p-toluolsulfonat ( $[C_1MIM][p-TS]$ ) und 1,3-Diethylimidazolium-p-toluolsulfonat ( $[C_2EIM][p-TS]$ )<sup>[64]</sup>. Weiterhin wurde eine ionische Flüssigkeit durch das Zusammenfügen von N-Methylimidazol und  $H_2SO_4$  im molaren Verhältnis 1:1 hergestellt ( $[HMIM][HSO_4]$ ).

Durch die Wahl drei verschiedener Reaktionstemperaturen (Raumtemperatur (RT), 40 °C und 80 °C Badtemperatur) sollte der Einfluss der Temperatur untersucht werden. Der Grund der Temperaturanhebung bei der Brønsted-sauer katalysierten Reaktion liegt in der Reaktivität der verwendeten Protonensäure. Im Gegensatz zur Verwendung von  $AlCl_3$  als Katalysator ist die Reaktionsgeschwindigkeit einer schwefelsauer katalysierten Friedel-Crafts-Alkylierung im allgemeinen etwas geringer und wird durch höhere Reaktionstemperaturen begünstigt<sup>[80]</sup>, was sich durch die erhaltenen Ergebnisse bestätigte.

Alle Ergebnisse der Untersuchungen der Friedel-Crafts-Alkylierung von Benzol mit 1-Dodecen UNTER Verwendung von  $H_2SO_4$  als Katalysator zeigen katalytische Aktivität. Die Alkylierung von Benzol mit 1-Dodecen wird durch  $H_2SO_4$  in und ohne Gegenwart von Additiven katalysiert<sup>[12, 78, 86]</sup>.

Es ergaben sich für die hier verwendeten Additivierungsmittel unterschiedliche Effekte, was in ähnlicher Form auch konform mit den Ergebnissen anderer ionischer Flüssigkeiten als Additivierungsmittel<sup>[12]</sup> geht. Teilweise konnte eine Umsatzsteigerung mit bestimmten Additiven erreicht werden. Bei anderen trat dieser positive Effekt nicht auf bzw. konnte in manchen Fällen eine Umsatzverringering aufgezeigt werden. Als reaktivste Additive erwiesen sich die eingesetzten Hexafluorophosphate und die Tetrafluoroborate, was vorwiegend aufgrund der entstandenen Fluorwasserstoff enthaltenden Zersetzungsprodukte der Anionen herrührt.<sup>[48, 181]</sup> Damit wird eine weitere katalytisch wirkende Protonensäure zusätzlich zur eingesetzten  $H_2SO_4$  in das Reaktionsgemisch eingetragen. Dies hat aber die Zerstörung der eingesetzten ionischen Flüssigkeit zur Folge, so dass dieser Reaktivitätsgewinn nur solange stattfindet, bis das Additiv nicht mehr in der Lage ist, HF freizusetzen. Deshalb ist der Einsatz fluorhaltiger Anionentypen bei ionischen Flüssigkeiten als Additivierungsmittel zu Schwefelsäure für diese Reaktion nicht sinnvoll.

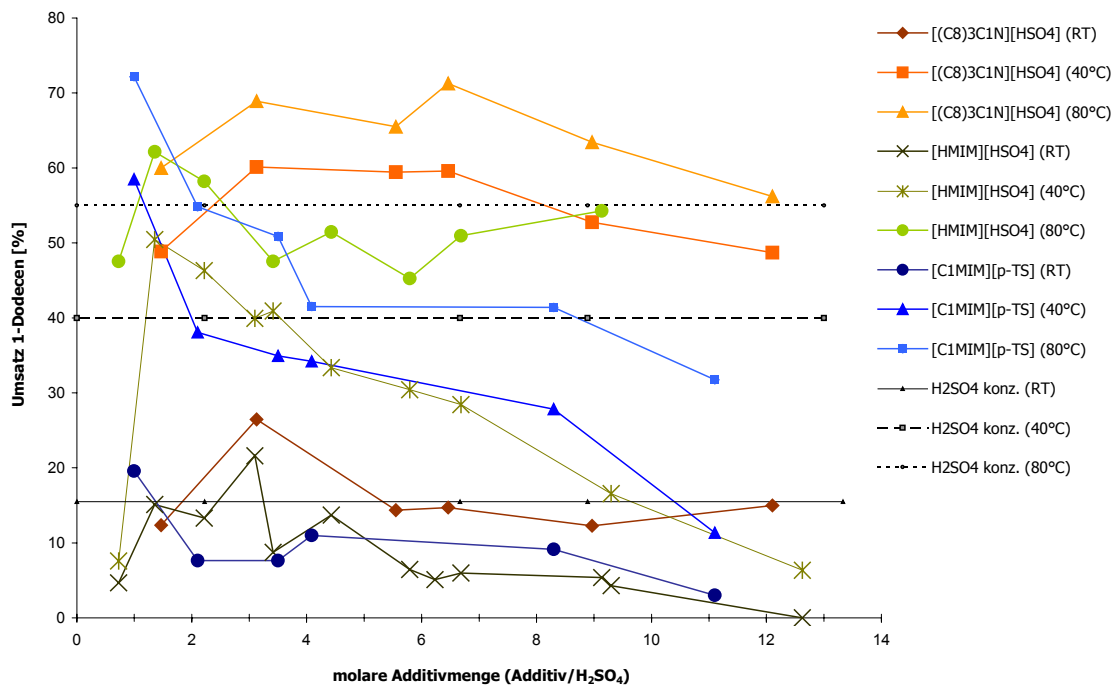
Die zum Vergleich mit herkömmlichen Additiven herangezogenen Säuren,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und p-Toluolsulfonsäure, wiesen unter den gewählten milden Reaktionsbedingungen keine wesentlichen Verbesserungen auf. Sie zeigten keine oder nur geringe katalytische Aktivität, sowohl als Brønsted-Säure selbst als auch als Additiv. Die Verwendung von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85 Gew.%) stellte sich unter den Reaktionsbedingungen als nicht katalysierend heraus. Als Additiv zu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist die Verwendung von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  dennoch wirksam<sup>[80]</sup> und stellt in Kombination mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ein Katalysatorsystem zur Verfügung, welches bis zu einem gewissen Grad Wasser als Reaktionsprodukt toleriert. Weiterhin ist bekannt, dass durch den Einsatz von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  im Gemisch mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  die destillative Abtrennung der Produktphase vom Katalysator erleichtert wird, da Bildung von Schwefelsäureestern unterdrückt wird. Diese bilden sich als Zwischenstufe aus und erschweren durch hohe Siedepunkte die Auftrennung des Produktgemisches. Durch die Verwendung von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  wird dieser Effekt unterdrückt<sup>[80]</sup>.

Die weiterhin als Additiv zu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verwendete p-Toluolsulfonsäure zeigte unter den gewählten milden Bedingungen ebenfalls keine katalytische Aktivität für eine säurekatalysierte Reaktion. Auch die Additivierung von p-Toluolsulfonsäure mit verschiedenen Derivaten ( $[\text{C}_1\text{MIM}][\text{p-TS}]$ ,  $[\text{C}_2\text{EIM}][\text{p-TS}]$ ,  $[\text{C}_1\text{MIM}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ,  $[(\text{C}_8)_3\text{C}_1\text{N}][\text{HSO}_4]$ ,  $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{BF}_4]$  und  $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{PF}_6]$ ) brachte keine Aktivitätssteigerung. Trotzdem können Derivate dieser Säure Verwendung finden, da sich schon bei der Additivierung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit p-TS-Derivaten leichte bis gute katalytische Aktivität herausstellte (vgl. [Abbildung 10](#)). Bessere Ergebnisse konnten durch die Additivierung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit verschiedenen Schwefelsäure-Derivaten erzielt werden. Aus diesen Gründen wurden die Verbindungen  $[\text{HMIM}][\text{HSO}_4]$ ,  $[(\text{C}_8)_3\text{C}_1\text{N}][\text{HSO}_4]$  und  $[\text{C}_1\text{MIM}][\text{p-TS}]$  für weitergehende Untersuchungen ausgewählt ([Abbildung 10](#)).

Diese Derivate zeichnen sich nicht nur durch eine Aktivitätssteigerung bei der Verwendung als Additiv zur verwendeten  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aus, sondern auch durch die schon erwähnte leichte Verfügbarkeit, ihre einfache synthetische Darstellung, wodurch sie sich von denen durch Wasserscheid et al.<sup>[12]</sup> beschriebenen Bor-Derivaten abheben. Dies war ein weiteres Entscheidungskriterium zu Gunsten dieser Derivate als Untersuchungsobjekte, da die ausgewählte Beispielreaktion auf die Herstellung von Bulkchemikalien abzielt und somit auch der Preis der eingesetzten Katalysatormischungen entscheidend sein kann.

Bei Betrachtung der Ergebnisse mit den ausgewählten Additiven ([Abbildung 10](#)) lässt sich feststellen, dass diese sich in einem gewissen Additivbereich positiv auf den

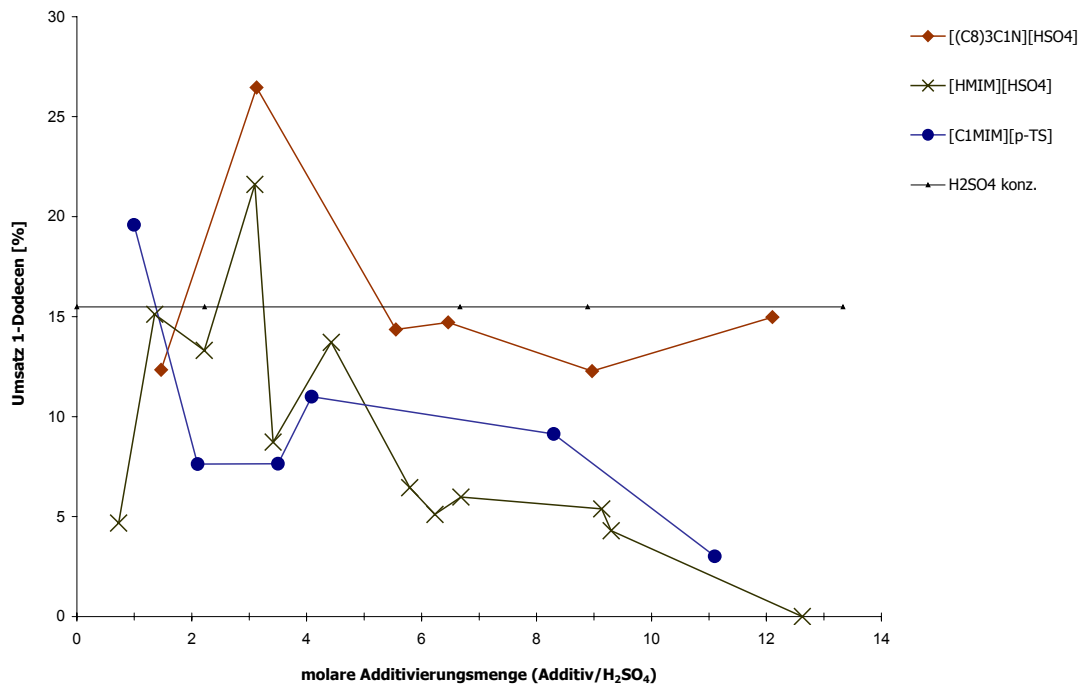
erreichbaren Umsatz an 1-Dodecen auswirken. Bei Raumtemperatur (Abbildung 11) ist der Effekt auf den ersten Blick nicht so deutlich.



**Abbildung 10:** Einfluss der Additivierung des Katalysators  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mittels ionischer Flüssigkeiten auf den Umsatz an 1-Dodecen bei der Friedel-Crafts-Alkylierung von Benzol mit 1-Dodecen. (Reaktionszeit 20 h, Reaktionstemperaturen: RT, 40 °C u 80 °C Badtemperatur)

Betrachtet man aber die Steigerung des Umsatzes, so kann im besten Fall eine Umsatzsteigerung zwischen 25 % ( $[\text{C}_1\text{MIM}][\text{p-TS}]$ ) und 70 % ( $[(\text{C}_8)_3\text{C}_1\text{N}][\text{HSO}_4]$ ) im Vergleich zum unadditvierten Katalysator ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) erreicht werden. Eine Steigerung des Umsatzes bei den beiden verwendeten  $\text{HSO}_4$ -Derivaten durchläuft ein Maximum bei etwa 3 mol% Additivierung. Hingegen verhält sich das untersuchte  $[\text{p-TS}]$ -Derivat etwas anders. Hier erreicht die Aktivitätssteigerung des Systems eine Steigerung bei sehr geringer ( $\leq 1$  mol%) Additivierung. Aufgrund der eingesetzten geringen Mengen und des hygroskopischen Verhaltens von  $[\text{C}_1\text{MIM}][\text{p-TS}]$  wurden die Untersuchungen nicht weiter auf geringere Additivierung angestrebt um den Fehler (Abweichung der Analysenwerte  $> 15$  % aus Doppelversuchen unter 1 mol% Additivierung) solcher Experimente gering zu halten.

Bei 40 °C (Abbildung 12) wurden ähnliche Umsatzsteigerungen (25 ( $[\text{HMIM}][\text{HSO}_4]$ ) bis 50 % ( $[(\text{C}_8)_3\text{C}_1\text{N}][\text{HSO}_4]$ ) erhalten.



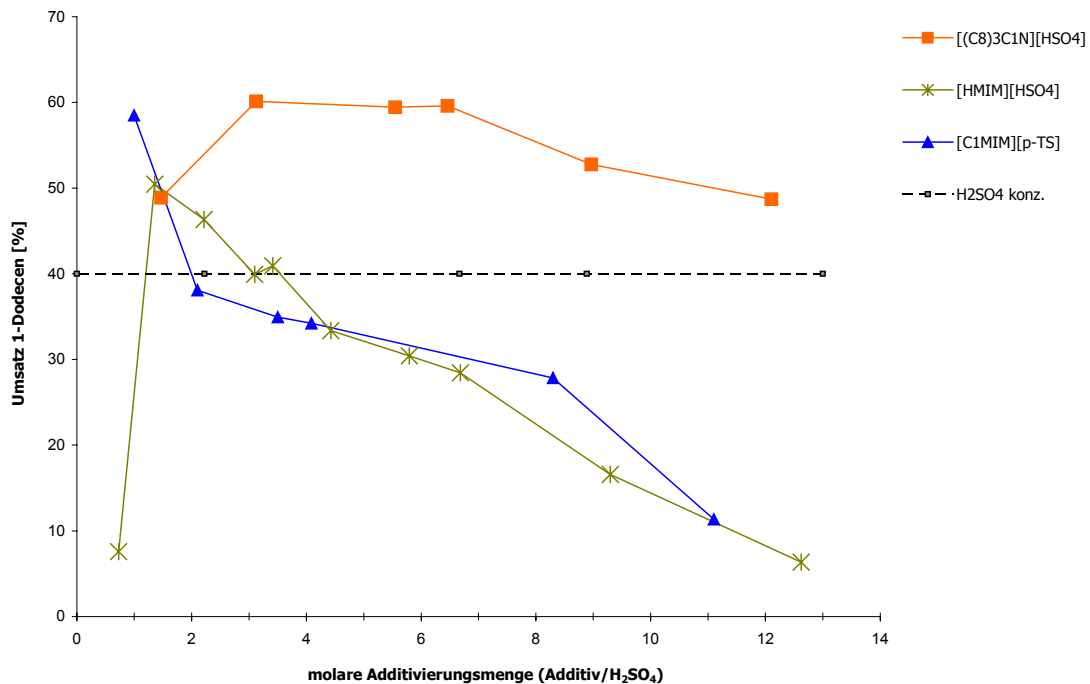
**Abbildung 11:** Einfluss der Additivierung des Katalysators H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mittels ionischer Flüssigkeiten auf den Umsatz an 1-Dodecylbenzol bei der Friedel-Crafts-Alkylierung von Benzol mit 1-Dodecylbenzol. (Reaktionszeit 20 h, Reaktionstemperatur: RT)

Die Kurven, welche sich aus den ermittelten Ergebnissen ergeben, weichen von dem Bild der Betrachtung der Experimente bei Raumtemperatur ab.

Vor allem die ermittelten Werte für das Additiv [(C<sub>8</sub>)<sub>3</sub>C<sub>1</sub>N][HSO<sub>4</sub>] zeigen kein deutliches Durchlaufen eines Maximums bei etwa 3 mol% Zugabe zu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Es ergibt sich ein breiteres Operationsfeld der Aktivierung des Katalysatorsystems mittels dieses Additives von etwa 3 bis 8 mol% Zugabe zu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Das andere Schwefelsäure-Derivat ([HMIM][HSO<sub>4</sub>]) weist diesen großen Bereich der Aktivierung nicht auf.

Hier verengt sich das durchlaufene Maximum einer Steigerung des Umsatzes zwischen 1 und 2 mol% Zugabe zur Säure. Das gleiche Verhalten wie bei Raumtemperatur zeigt nur das eingesetzte p-TS-Derivat ([C<sub>1</sub>MIM][p-TS]). Es entsteht eine ähnliche Kurvenform, etwa parallel zu den experimentellen Daten, welche bei Raumtemperatur erhalten wurden.

Bei der Verwendung höherer Temperaturen (80 °C, [Abbildung 13](#)) fiel die Steigerung des Umsatzes an Edukt bezogen auf die Ergebnisse mit unadditiverter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> geringer aus.



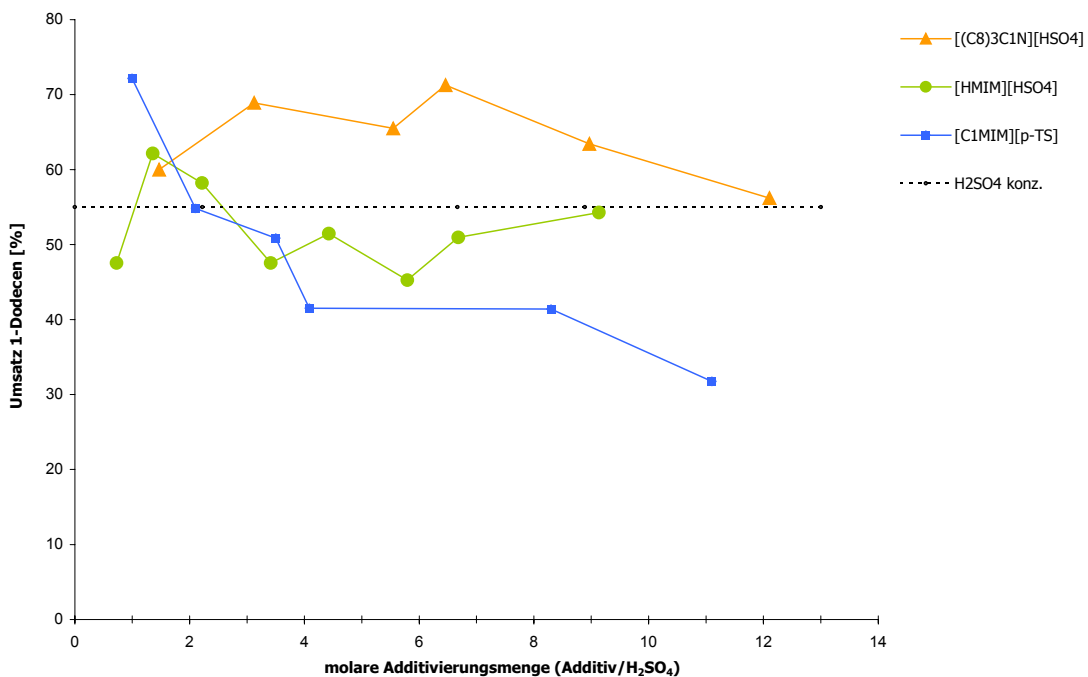
**Abbildung 12:** Einfluss der Additivierung des Katalysators H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mittels ionischer Flüssigkeiten auf den Umsatz an 1-Dodecen bei der Friedel-Crafts-Alkylierung von Benzol mit 1-Dodecen. (Reaktionszeit 20 h, Badtemperatur: 40 °C)

Sie beträgt noch etwa 30 % bei Verwendung von [C<sub>1</sub>MIM][p-TS] sowie [(C<sub>8</sub>)<sub>3</sub>C<sub>1</sub>N][HSO<sub>4</sub>] als Additiv, so dass ein Umsatz an 1-Dodecen von bis zu 70 % unter den gewählten Bedingungen erreicht werden konnte. Die erhaltenen Kurvenverläufe ähneln stark denen bei 40 °C Badtemperatur.

Zum Vergleich der jeweiligen Additive und zur weiteren Verdeutlichung zeigen die folgenden Abbildungen ([Abbildung 14](#), [Abbildung 15](#) und [Abbildung 17](#)) die Messwerte für die jeweiligen Substrate bei unterschiedlichen Temperaturen.

Beim Vergleich der Ergebnisse der verwendeten Schwefelsäure-Derivate muss zusätzlich noch ein weiterer Betrachtungspunkt einbezogen werden. Der Unterschied zwischen dem Einsatz von [(C<sub>8</sub>)<sub>3</sub>C<sub>1</sub>N][HSO<sub>4</sub>] und der durch einfache stöchiometrische Addition von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und N-Methylimidazol entstandenen Verbindung [HMIM][HSO<sub>4</sub>] ist einerseits die Reaktivität und andererseits, eng damit zusammenhängend, die entstehende ein- bzw. mehrphasige Reaktionsmischung. Das sich unter den Reaktionsbedingungen positiv auswirkende Ammonium-Derivat verursacht durch die langen Alkylketten am Kation eine einphasige Reaktionsführung. Die Imidazolium-Derivate lassen hingegen eine zweiphasige Reaktionsführung zu und wirken somit zweifach (Phasentransferkatalysator und Co-Katalysator).

Der Vorteil einer zweiphasigen Reaktionsführung mittels des Derivates  $[\text{HMIM}][\text{HSO}_4]$  liegt in der einfacheren Abtrennbarkeit der Katalysatorphase von der Reaktionsmischung. Auch das p-Toluolsulfonsäure-Derivat lässt eine zweiphasige Reaktionsführung zu. Im Vergleich mit  $[\text{HMIM}][\text{HSO}_4]$  zeigt es sich unter gewissen Bedingungen als besser katalytisch wirksam. Bei der durch Schwefelsäure (unadditiviert) katalysierten Reaktion, welche ebenfalls zweiphasig ist, spielt der Stofftransport zwischen Katalysatorphase und organischer Reaktionsphase eine wesentliche Rolle.

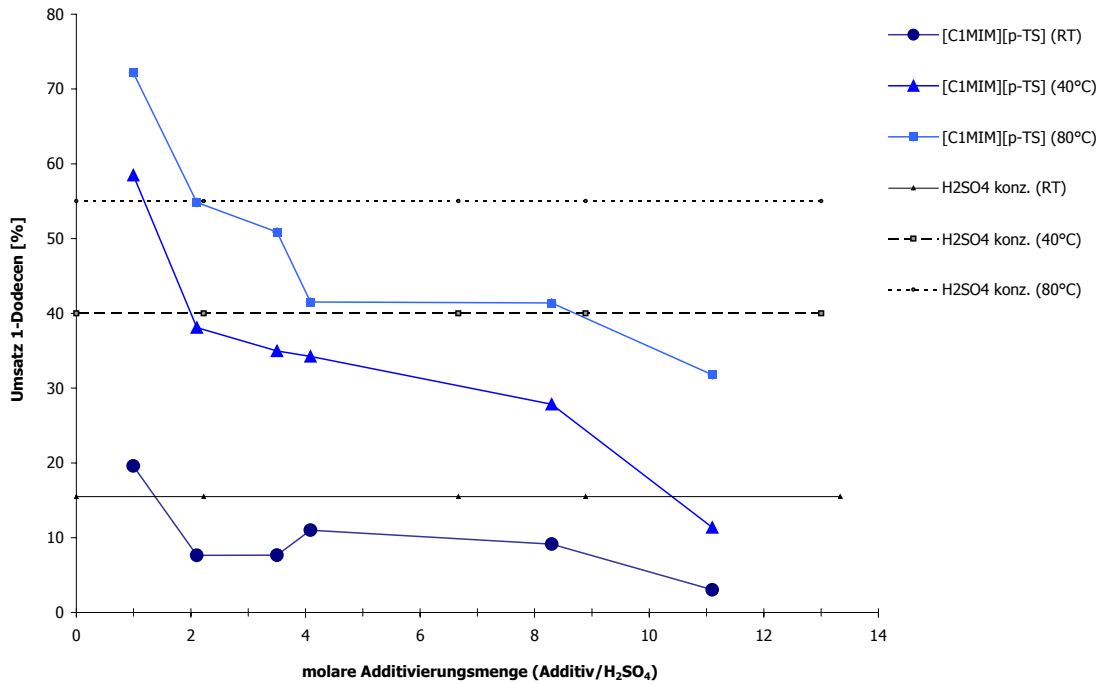


**Abbildung 13:** Einfluss der Additivierung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mittels  $[\text{C}_1\text{MIM}][\text{p-TS}]$  und der Temperatur auf den Umsatz an 1-Dodecenen bei der Friedel-Crafts-Alkylierung von Benzol mit 1-Dodecenen. (Reaktionszeit 20 h, Badtemperatur: 80 °C)

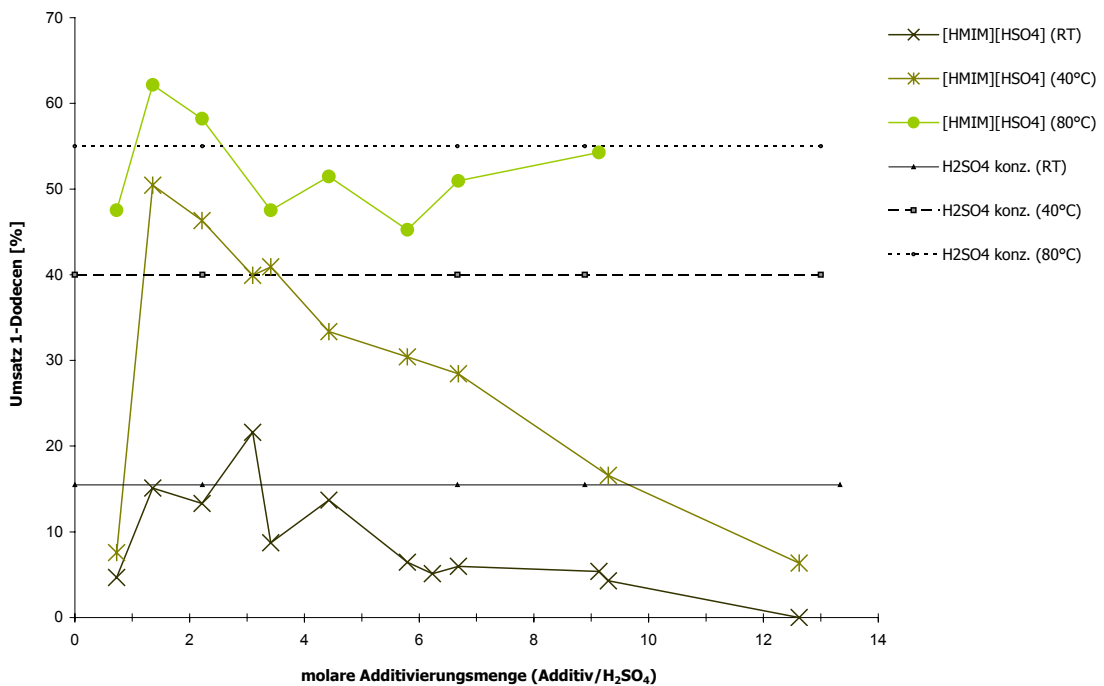
Die Reaktion wird durch Lösungsvermittlung zwischen Katalysatorphase und Produkt-/Eduktphase begünstigt. In einer einphasigen Reaktionsmischung, wie sie durch das Ammonium-Derivat erreicht wird, ist der Katalysator somit besser zugänglich.

Prinzipiell ergeben sich ähnliche Aussagen beim Ergebnisvergleich mit anderen untersuchten Derivaten<sup>[12]</sup>.





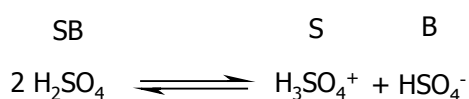
**Abbildung 14:** Einfluss der Additivierung von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mittels [C<sub>1</sub>MIM][p-TS] und der Temperatur auf den Umsatz an 1-Dodecylbenzol bei der Friedel-Crafts-Alkylierung von Benzol mit 1-Dodecylbenzol. (Reaktionszeit 20 h)



**Abbildung 15:** Einfluss der Additivierung von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mittels [HMIM][HSO<sub>4</sub>] und der Temperatur auf den Umsatz an 1-Dodecylbenzol bei der Friedel-Crafts-Alkylierung von Benzol mit 1-Dodecylbenzol. (Reaktionszeit 20 h)

Große Mengenanteile an Additiv beschleunigen die Alkylierung weniger als eine geringe Additivierung. Anscheinend kann die Additivierung mit Derivaten von Imidazolium- und Ammoniumsalzen die Reaktion besser katalysieren, wenn das Additiv in niedrigem Mengenanteil zur verwendeten Brønsted-Säure zugesetzt wird. Ein Grund, der dafür in Betracht kommt, ist die abnehmende Säurestärke bei Additivierung mittels eines adäquaten Säurederivates (Salz, Base der Säure (vgl. [Reaktionsschema 16](#) und [Gleichung 1](#)). Diese Betrachtung gilt aber streng genommen nur für die stark konzentrierte Säure.

**Reaktionsschema 16 :**



**Gleichung 1:**

$$pK_s = -\lg\left(\frac{[S] \times [B]}{[SB]}\right)$$

Wenn man sich die erhaltenen Ergebnisse aus der Reaktion von Benzol mit 1-Decen<sup>[12]</sup> näher ansieht, ist allerdings festzustellen, dass sich die erhaltenen Diagramme unterscheiden.

Die 1,3-Dialkylimidazolium-tetrakis(hydrogensulfato)borate ( $\text{B}(\text{HSO}_4)_4$ ), welche sehr gute Umsatzsteigerungen erzielen, weisen einen ähnlichen Verlauf mit einem breitem Maximum der Kurven auf, wie das hier eingesetzte  $[(\text{C}_8)_3\text{C}_1\text{N}][\text{HSO}_4]$ , obwohl sich die Additive in der Art der Reaktionsführung unterscheiden, da das eingesetzte  $[(\text{C}_8)_3\text{C}_1\text{N}][\text{HSO}_4]$  eine einphasige Reaktionsmischung verursacht. Die unterstützende Wirkung der eingesetzten Bor-Derivate geht sogar bis zu einem Mengenanteil bis 20 mol% und zeigt nur einen leicht zurückgehenden Verlauf dieser Aktivierung durch größere Anteile an Additiv (vgl. [Abbildung 16](#) und [Abbildung 17](#)).

Hingegen weisen die untersuchten ionischen Flüssigkeiten  $[\text{C}_1\text{MIM}][\text{p-TS}]$  und  $[\text{HMIM}][\text{HSO}_4]$  andere Kurvenverläufe auf. Das p-Toluolsulfonsäure-Derivat durchläuft ein Maximum der Steigerung des Umsatzes voraussichtlich bei einem Mengenanteil unter 1 mol%. Bis zu Mengenanteilen von 2 mol% verliert die Additivierung sehr schnell ihre positive Wirkung. Bei Mengenanteilen größer 2 mol% wird katalytische Aktivität der eingesetzten  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sogar erheblich einschränkt. Das weiterhin für die

Untersuchungen eingesetzte [HMIM][HSO<sub>4</sub>] verhält sich anders. Hier ist eine Steigerung des Umsatzes in einem geringen Additivierungsbereich (1 bis 2 mol%) ersichtlich, in dem ein Maximum der Umsatzsteigerung durchlaufen wird. Auch hier nimmt die Unterstützung bei Zugabe größerer Mengen an Additiv schnell ab und schwächt dabei die Aktivität der eingesetzten Brønsted-Säure. Der nicht aktivierende Effekt wurde auch bei den ionischen Flüssigkeiten [C<sub>4</sub>MIM][HSO<sub>4</sub>] und [C<sub>4</sub>MIM][Tf<sub>2</sub>N] aufgefunden<sup>[12]</sup>.

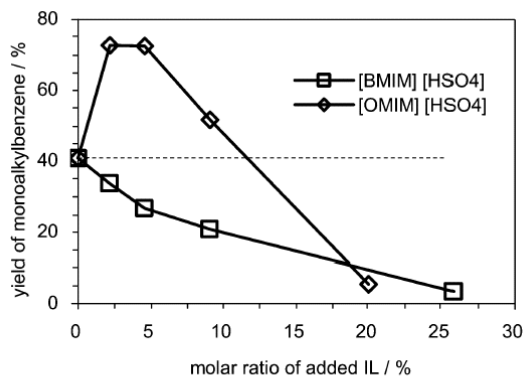


Fig. 1 Effect of the amount of added ionic liquid and influence of the cation of the ionic liquid on the Friedel–Crafts alkylation of benzene with 1-decene using H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/[cation][HSO<sub>4</sub>] as acidic catalyst system.

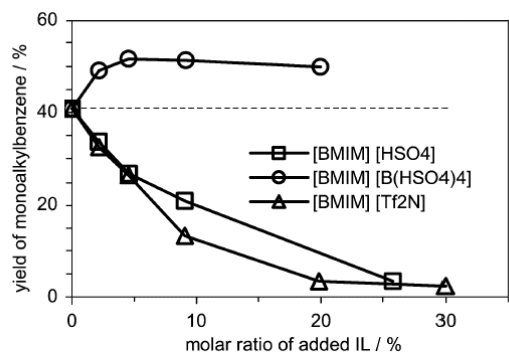


Fig. 2 Effect of the amount of added ionic liquid and influence of the anion of the ionic liquid on the Friedel–Crafts alkylation of benzene with 1-decene using H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/[bmim][A] as acidic catalyst systems; [Tf<sub>2</sub>N] = [(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N].

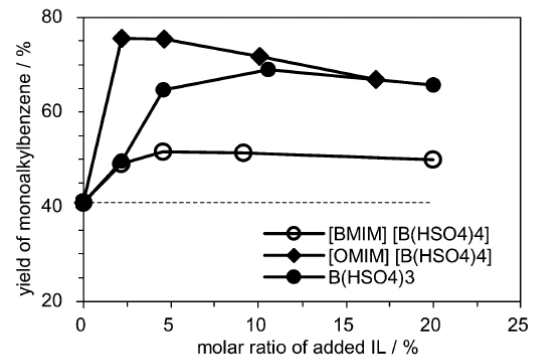


Fig. 3 Effect of the amount of added ionic liquid and influence of the cation of the ionic liquid on the Friedel–Crafts alkylation of benzene with 1-decene using H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/[cation][B(HSO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>] as acidic catalyst system.

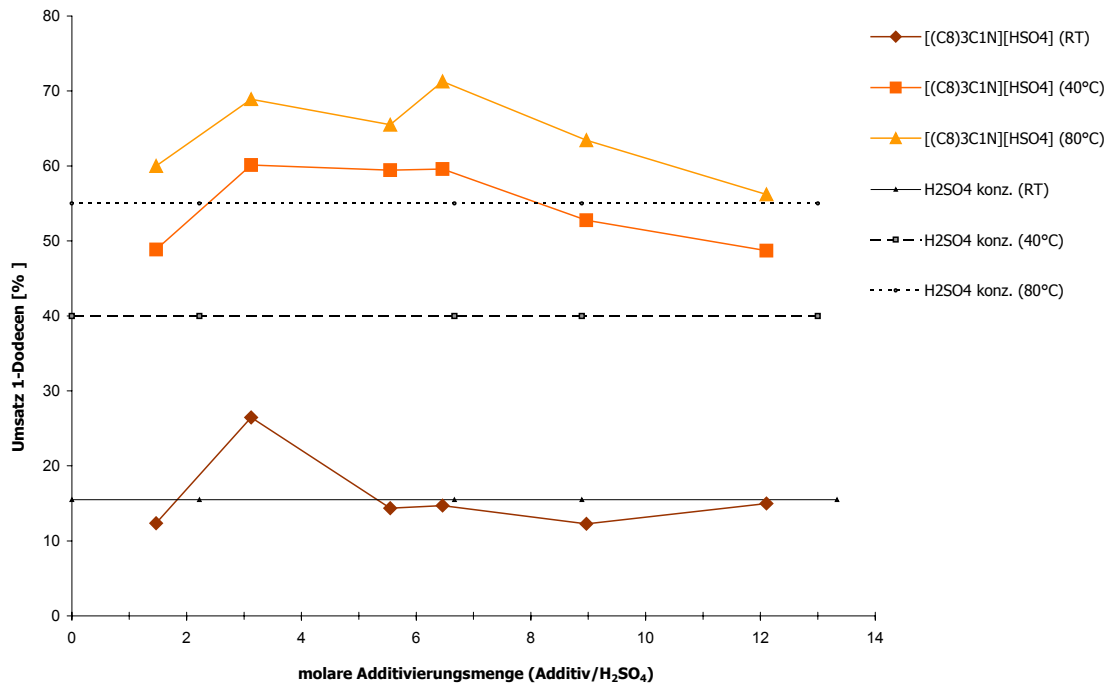
### Abbildung 16:

Einfluss der Additivierung von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (100%) auf den Umsatz an 1-Decen bei schwefelsauer katalysierter Friedel-Crafts-Alkylierung von Benzol mit 1-Decen.

(Reaktionszeit 1 h, 50 °C)<sup>[12]</sup>

Unter den dort verwendeten Reaktionsbedingungen und Additivierungsmengen wird aber nur eine desaktivierende Wirkung dieser Additive angegeben, während die hier untersuchten Verbindungen in einem kleinen Additivierungsbereich trotzdem positive Auswirkungen auf den Reaktionsverlauf zeigen. Es ist möglich, dass genau dieser

Bereich in den Untersuchungen an der Reaktion von Benzol mit 1-Decen nicht aufgefunden wurde, da vorwiegend mit größeren Additivmengen gearbeitet wurde.

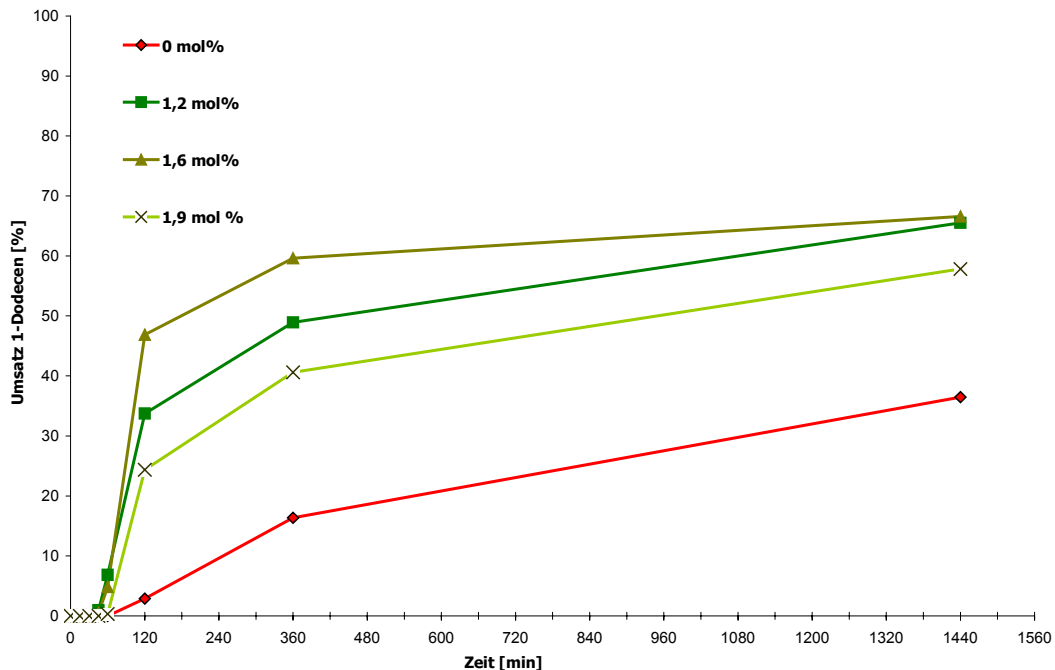


**Abbildung 17:** Einfluss der Additivierung von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mittels [(C<sub>8</sub>)<sub>3</sub>C<sub>1</sub>N][HSO<sub>4</sub>] und der Temperatur auf den Umsatz an 1-Dodecane bei der Friedel-Crafts-Alkylierung von Benzol mit 1-Dodecane. (Reaktionszeit 20 h)

Da die Ergebnisse auch durch die anderen Versuchsbedingungen, vor allem die Reaktionszeit und die eingesetzten Substanzen, verursacht werden, wurden zur Optimierung weitere Untersuchungen getätigt. In den von Wasserscheid et al.<sup>[12]</sup> aufgezeigten Experimenten konnte ein Umsatz von 40 % bei 50 °C Reaktionstemperatur in 1 h Reaktionszeit erreicht werden. Da der Unterschied der Edukte 1-Decen und 1-Dodecane keine entscheidende Rolle spielen sollte, wurde als erstes eine zeitliche Aufnahme des Umsatzes an 1-Dodecane an verschiedenen Katalysatormischungen mit [HMIM][HSO<sub>4</sub>] als Additiv unter den Bedingungen der Tests zur benötigten Additivmenge verwirklicht (Abbildung 18 und Abbildung 19).

Die Untersuchungen wurden unter den Bedingungen der vorangegangenen Tests zum Einfluss der Additivmenge durchgeführt. Beim ersten Vergleich der Ergebnisse kann man erkennen, dass der Umsatz bei der Verwendung unadditiverter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nach 20 h um etwa 15 % höher ist.

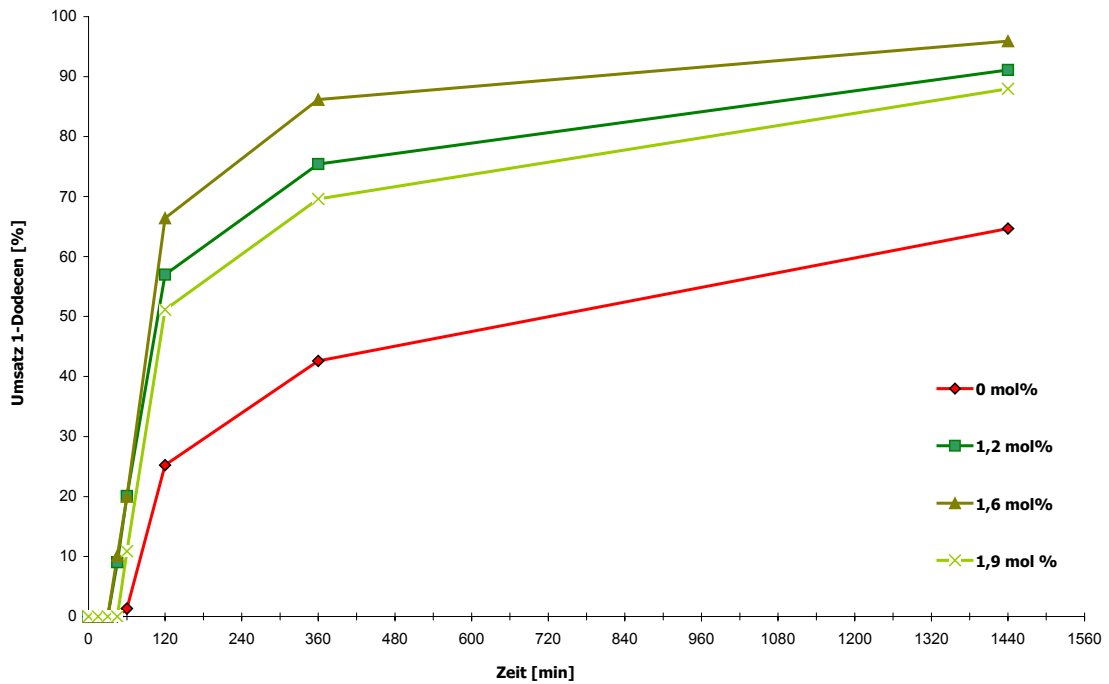
Auch die Ergebnisse für additivierte  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ergaben bis zu 30 % höheren Umsatz an 1-Dodecen. Nach 24 h Reaktionszeit konnte so im besten Fall ein Umsatz von 95 % bei 80 °C Badtemperatur bzw. 66 % bei Raumtemperatur geführter Reaktion erreicht werden.



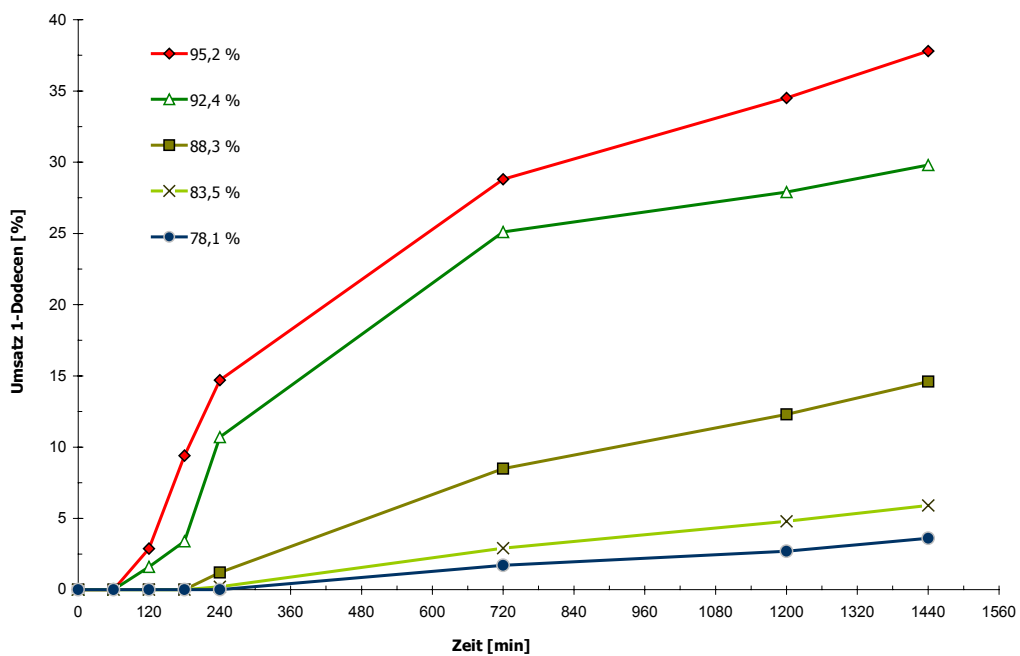
**Abbildung 18:** Umsatz/ Zeit-Verhalten der Reaktion von Benzol mit 1-Dodecane katalysiert durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  /  $[\text{HMIM}][\text{HSO}_4]$  Katalysatormischungen (RT)

Dies würde einer Steigerung des Umsatzes um bis zu 67 % bei 80 °C Badtemperatur bzw. 55 % bei Raumtemperatur für das gewählte Additiv entsprechen. Als Ursache stellte sich die in den vorangegangenen Untersuchungen verwendete niedriger konzentrierte Säure ( $\approx 88$  % vs. 95,2 %), wodurch sich auch die Unterschiede in der Reaktivität der unadditivierten Säure begründen. Wichtiges Resultat dieser Beobachtung ist der starke Einfluss der Säurekonzentration auf diesen Prozess. In der Literatur wird oft nur von konzentrierter Säure gesprochen. Deshalb wurde in Experimenten der Einfluss des Säuregehaltes näher untersucht ([Abbildung 20](#)).

Ein sinkender Säuregehalt bewirkt eine starke Abnahme der katalytischen Aktivität und somit einen niedrigeren erreichbaren Umsatz. Ab einem Säuregehalt unter 92 % erniedrigt sich der erreichbare Umsatz an 1-Dodecane stark.



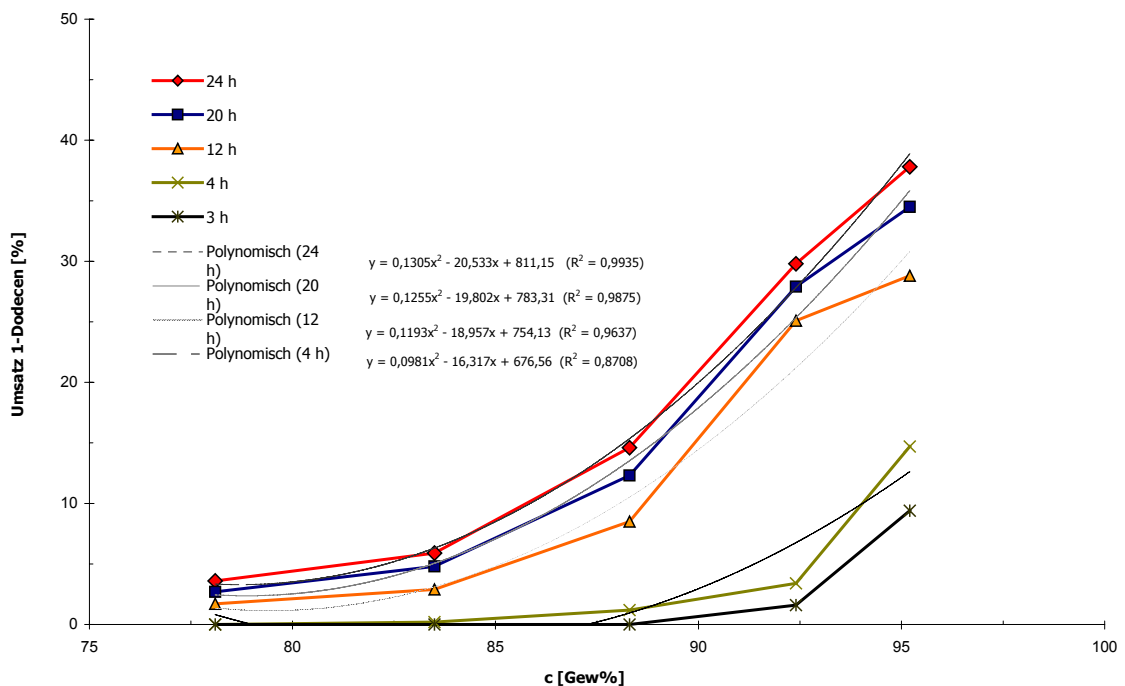
**Abbildung 19:** Umsatz/ Zeit-Verhalten der Reaktion von Benzol mit 1-Dodecylbenzol katalysiert durch  $H_2SO_4$  / [HMIM][ $HSO_4$ ] Katalysatormischungen (Badtemperatur: 80°C)



**Abbildung 20:** Untersuchungen zum Einfluss der Säurekonzentration auf den erreichbaren Umsatz der Friedel-Crafts-Alkylierung von Benzol mit 1-Dodecylbenzol. (RT)

Bei der Verwendung von Schwefelsäure mit einem Massegehalt von 83,5 % erreicht man nach 24 h unter den gewählten Reaktionsbedingungen nur noch einen Umsatz von etwa 6 %, während mit der konzentrierteren Säure (95,2 %) ein Umsatz von 38 % unter den gleichen Bedingungen erreichbar ist.

Eine andere Darstellung der Ergebnisse zum Einfluss der Konzentration der Schwefelsäure auf die Friedel-Crafts-Reaktion von Benzol mit 1-Dodecen ist in [Abbildung 21](#) abgebildet.



**Abbildung 21:** Einfluss der Schwefelsäurekonzentration auf den erreichbaren Umsatz an 1-Dodecen in der Friedel-Crafts-Reaktion von Benzol mit 1-Dodecen (RT)

Der hier aufgetragene Verlauf der Säurekonzentration gegen den erreichten Umsatz zeigt noch deutlicher die Abhängigkeit des erreichbaren Umsatzes von der Säurekonzentration. Verbindet man die Punkte des ermittelten Umsatzes bei gleicher Reaktionszeit für unterschiedliche Säurekonzentration, so erhält man Kurven, die sich annähernd mit polynomischen Gleichungen 2. Grades beschreiben lassen. Eine gewisse Parallelität der so erhaltenen Verbindungslinien ist erkennbar. Die Kurven haben bis zu einer bestimmten Konzentration ( $c_{\min} = 86 \%$ , vgl. Tabelle 11) einen geringen Anstieg. Ab dieser Konzentration vergrößert sich der Anstieg, was in diesem Fall zu besseren Umsätzen an 1-Dodecen führt. Aufgrund der Kurvenform wurde auf die möglich

erreichbaren Umsätze 100 %iger Schwefelsäure extrapoliert (Tabelle 11). Diese Ergebnisse zeigen deutlich die Notwendigkeit hoher Säurekonzentration zur Erreichung guter Umsätze an 1-Dodecen für dieses Reaktionsbeispiel.

Betrachtet man sich diese Ergebnisse unter dem Aspekt der Acidität ( $H_0$ , Hammett-Acidität) der Schwefelsäure, so stellt man fest, dass reine Schwefelsäure etwa 100 mal saurer ist als 95 %ige und ca. 100000 mal saurer als 75 %ige.

Durch diese Erkenntnis wird deutlich, dass die Konzentration der Säure und die damit verbundenen verfügbaren katalytisch aktiven Protonen einen großen Einfluss auf die Reaktivität besitzen (vgl. Tabelle 12).

**Tabelle 11:** Erreichte und extrapolierte Umsätze an 1-Dodecen bei schwefelsauer katalysierter Alkylierung von Benzol sowie Ermittlung einer erforderlichen Mindestkonzentration zur Erreichung moderater Umsätze

t [h]	Umsatz <sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(95,2 %)</sub> [%]	Umsatz <sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(100 %)</sub> extrapoliert [%]*	c <sub>min</sub> [Gew.%]*
4	15	26	-
12	29	51	86
20	35	58	86
24	38	63	86

\* extrapoliert auf 100 %ige H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit erhaltenen polynomischen Gleichungen aus Abbildung 21

\*\* ermittelt als „Wendepunkt“ durch Schnittpunkt von zwei Geraden

**Tabelle 12:** Einfluss der Konzentration von Schwefelsäure auf die Hammett-Acidität

c <sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> [Gew.%]	c <sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> [mol/L]	n <sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> : n <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	H <sub>0</sub> (n <sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> : n <sub>H<sub>2</sub>O</sub> ) <sup>[85]</sup>
69,0	11,2	0,30 : 0,70	-4,9 (0,2 : 0,8)
72,0	12,0	0,32 : 0,68	-6,8 (0,4 : 0,6)
75,0	12,8	0,35 : 0,65	
95,0	17,7	0,78 : 0,22	-9,8 (0,8 : 0,2)
97,5	18,3	0,88 : 0,12	
100,0		1,00 : 0,00	-11,9 (1,0 : 0,0)



Vergleicht man die Messwerte mit den erreichten Umsätzen aus der Lewis-sauer katalysierten Reaktion, so sind, abgesehen von den Reaktionszeiten (24-fach), die Umsätze bei erhöhter Temperatur (80 °C Badtemperatur) mit denen von aciden Chloroaluminat-Schmelzen vergleichbar.

Das Umsatz-/ Zeitverhalten ([Abbildung 18](#) und [Abbildung 19](#)) gibt weiterhin Aufschluß über die Wahl der Reaktionszeit. Schon nach etwa 8 h ist ein Umsatzgrad erreicht, der es zulassen würde, die Reaktion auf diesem Niveau abzubrechen. Verdeutlicht man sich den für die Einhaltung der Reaktionstemperatur notwendigen Energieaufwand und setzt den möglichen Verlust an Produkt durch den geringeren Umsatzgrad entgegen, werden voraussichtlich wirtschaftliche Aspekte darüber entscheiden müssen. Weiterhin zeigen diese Ergebnisse, dass durch die somit einzusparende Reaktionszeit (12 bis 16 h) auch eine kontinuierliche Fahrweise in Betracht kommt, ohne sehr lange Verweilzeiten verwirklichen zu müssen.

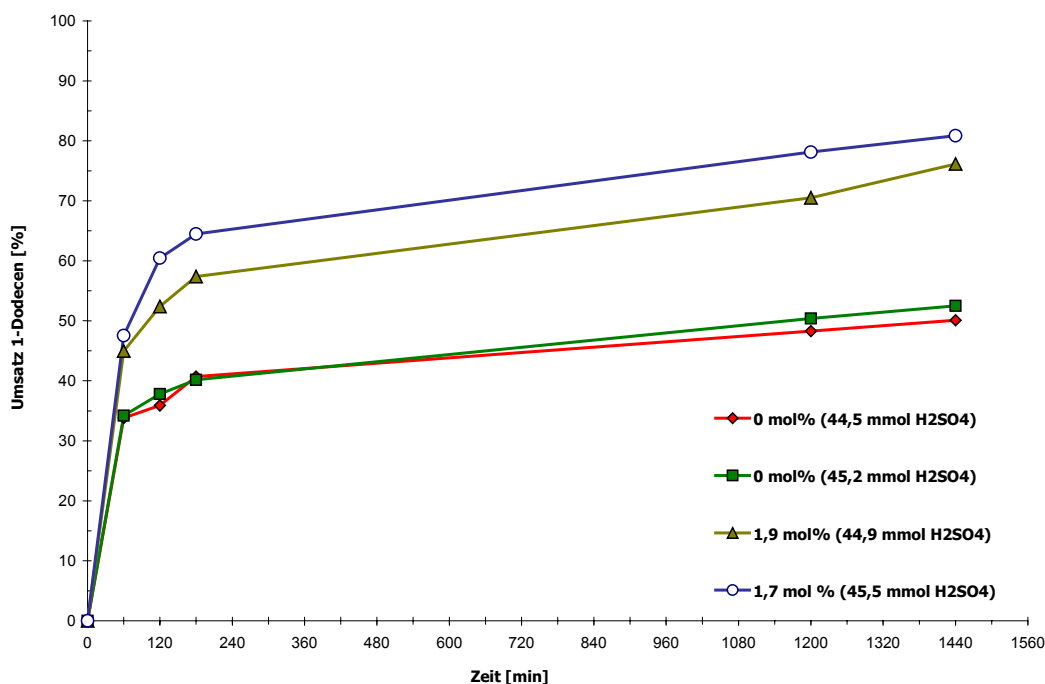
Es hat sich gezeigt, dass eine Additivierung von  $H_2SO_4$  auch mittels leicht zugänglicher einfacher ionischen Flüssigkeiten (z.B. [HMIM][ $HSO_4$ ]) ein großes Potential für diese Anwendung besitzt. Ein ausführlicherer Vergleich zwischen dem Einsatz ionischer Flüssigkeiten in diesen unterschiedlichen katalytischen Systemen folgt unter [4.1.6](#).

#### **4.1.4. Vergleichende Untersuchungen der schwefelsauer katalysierten Alkylierung von Benzol mit 1-Dodecen mit weiteren Additiven**

Um einen weiteren Vergleich mit den Literaturdaten<sup>[12]</sup> anzustellen, wurde versucht, ähnliche Bedingungen zu schaffen, um die mit den Bor- und Schwefelsäure-Derivaten erhaltenen Ergebnisse der schwefelsauer katalysierten Reaktion von 1-Decen mit Benzol mit der hier untersuchten Beispielreaktion vergleichen zu können ([Abbildung 22](#)). Hierbei zeigt sich, dass der Einsatz von [HMIM][ $HSO_4$ ] als Additiv im Additivbereich um 1,6 % ebenfalls sehr gute Ergebnisse erreicht. Die Analysenwerte nach 1 h zeigen, verglichen mit unadditiverter Schwefelsäure, eine erreichbare Umsatzsteigerung bis zu 40 %. Mit [ $C_8$ MIM][ $HSO_4$ ] wurde dem gegenüber eine Umsatzsteigerung bei Verwendung höher konzentrierter Säure (100 %) eine Umsatzsteigerung um 26 % bei 9 mol% Additivierung erreicht. Bessere Ergebnisse (Umsatzsteigerung um 64 %) lieferte [ $C_8$ MIM][ $B(HSO_4)_4$ ] mit 16 mol% Additivmenge<sup>[12]</sup>.

Der Vergleich der Umsatzsteigerung ist durch die verwandten unterschiedlichen Schwefelsäurekonzentrationen in den Experimenten notwendig. So erreichte man mit 100 %iger  $H_2SO_4$  einen Umsatz von 40,8 % an 1-Decen, während in den

Vergleichsexperimenten nur mit 95,2 %iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gearbeitet wurde, wodurch ein etwas geringerer Umsatz (34 %) erzielt wurde (vgl. [Abbildung 20](#)).



**Abbildung 22:**

Umsatz/ Zeit-Verhalten der Reaktion von Benzol mit 1-Dodecylbenzen  
katalysiert durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  /  $[\text{HMIM}][\text{HSO}_4]$  Katalysatormischungen

Badtemperatur:  $50^\circ\text{C}$ ,

$\text{H}_2\text{SO}_4$ (95,2 %)	: 1-Dodecylbenzen (95 %)	: Benzol (99,5 %)
(45 mmol)	: 59 mmol	: 296 mmol)

Solch hohe Umsatzsteigerungen sind mittels  $[\text{HMIM}][\text{HSO}_4]$  nach 1 h Reaktionszeit nicht zu erreichen. Die weitere zeitliche Aufnahme zeigt nach 2 h Reaktionszeit Umsatzsteigerungen bis zu 64 % ([Tabelle 13](#), [Abbildung 22](#)). Es ist also möglich, auch mit dem hier ausgewählten Additiv ähnlich hohe Umsatzsteigerungen zu erreichen. Ein wesentlicher Unterschied ist dabei die Additivmenge und auch der -bereich, in dem man diese Umsatzsteigerungen erzielen kann.

Im Gegensatz zu Wasserscheid et al.<sup>[12]</sup> (vgl. [Abbildung 16](#)) beschränkt sich der Additivierungsbereich des hier untersuchten  $[\text{HMIM}][\text{HSO}_4]$  auf  $1,6 \pm 0,2$  mol% in dem Umsatzsteigerungen über 50 % erreichbar sind. Hingegen ist der Additivierungsbereich mit erzielbaren Umsatzsteigerungen der verwendeten Bor- und Schwefelsäure-Derivate viel größer (2 bis 20 mol %)<sup>[12]</sup>.

**Tabelle 13:** Erreichte Umsätze bei Friedel-Crafts-Alkylierung von Benzol mit 1-Dodecen mittels  $\text{H}_2\text{SO}_4/[\text{HMIM}][\text{HSO}_4]$  Katalysatormischungen sowie erreichte Umsatzsteigerung im Vgl. zu unadditiverter  $\text{H}_2\text{SO}_4$

<b>Additivmenge</b>	<b>Zeit [h]</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>20</b>	<b>24</b>
<b>1,7 mol%</b>	Umsatz 1-Dodecen [%]	48	61	65	78	81
	Umsatzsteigerung [%]	<b>40</b>	<b>64</b>	<b>63</b>	<b>58</b>	<b>58</b>
<b>1,9 mol%</b>	Umsatz 1-Dodecen [%]	45	52	57	70	76
	Umsatzsteigerung [%]	<b>32</b>	<b>42</b>	<b>41</b>	<b>43</b>	<b>48</b>

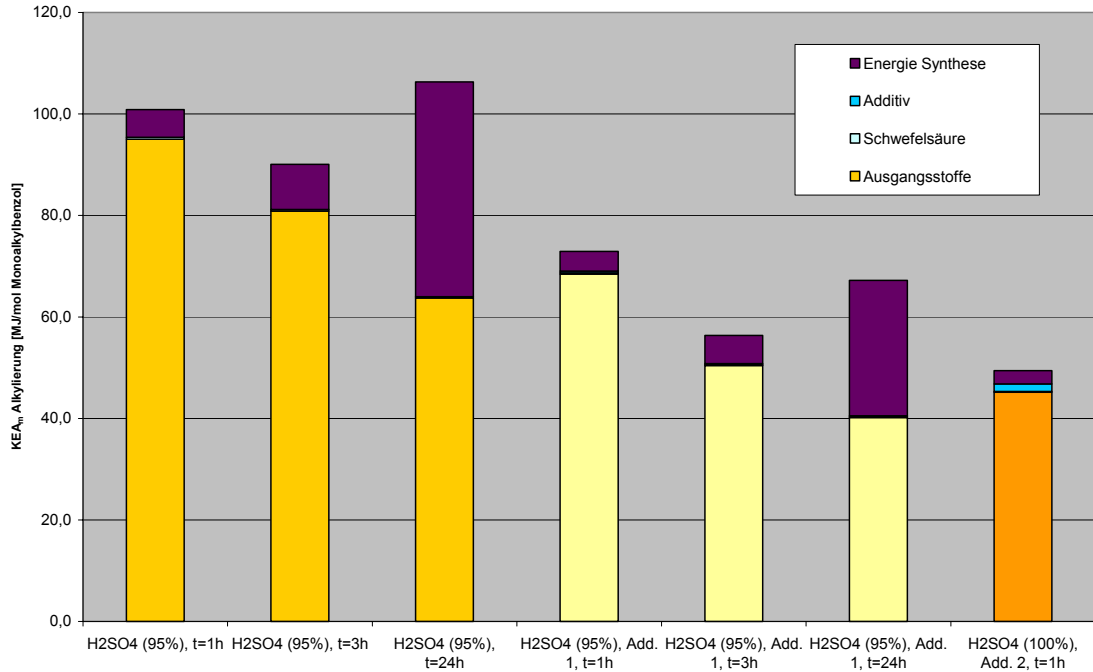
Badtemperatur: 50°C, Additiv  $[\text{HMIM}][\text{HSO}_4]$ , Angabe in mol% bezogen auf  $\text{H}_2\text{SO}_4$   
 $(\text{H}_2\text{SO}_4 (95,2\%) : 1\text{-Dodecen (95 \%)} : \text{Benzol (99,5 \%)} )$   
 $(45 \text{ mmol} : 59 \text{ mmol} : 296 \text{ mmol})$

In Kooperation<sup>[182]</sup> wurden die erhaltenen Ergebnisse der Vergleichsexperimente noch weiter aufbereitet, um einen Vergleich mittels des kumulierten Energieaufwandes und des Rohstoffverbrauches führen zu können ([Abbildung 23](#) und [Abbildung 24](#)).

Dabei wurden verschiedene Annahmen getroffen, welche aber die prinzipielle Aussage nicht beeinflussen. Beispielsweise wurden die Ergebnisse mit 100 %iger Schwefelsäure gleich den Ergebnissen mit 95 %iger gesetzt. Wobei diese Annahme, wie aus [4.1.3](#) ersichtlich ist, nicht unmittelbar zutrifft. Weiterhin wurde die Annahme getroffen, dass die Herstellung des zum Vergleich herangezogenen Additivs  $[\text{C}_8\text{MIM}][\text{HSO}_4]$  gleichzusetzen ist mit der Herstellung des entsprechenden Chlorids.

Die Bewertung anhand der Kennzahlen  $\text{KEA}_m$  und  $\text{RV}_m$  deutet darauf hin, dass der Einsatz ionischer Flüssigkeiten als Additive in der schwefelsauer katalysierten Friedel-Crafts-Alkylierung zu ökologischen Vorteilen führen kann. Die erreichte Steigerung des Umsatzes im Vergleich zur unadditivierten Schwefelsäure wiegt den energetischen und stofflichen Mehraufwand der Bereitstellung der Additive auf.

Auf Grund der höheren Aktivität scheint das präparativ aufwendigere Additiv ( $[\text{C}_8\text{MIM}][\text{HSO}_4]$ ) ökologisch vorteilhafter zu sein. Der entscheidende Faktor ist dabei aus [Abbildung 23](#) zu erkennen. Der größte Teil des kumulierten Energieaufwandes wird durch die Edukte Benzol und 1-Dodecen bestimmt. Der bestimmende Einflussfaktor ist hierbei der erreichte Umsatz an 1-Dodecen bzw. die Selektivität auf das monoalkylierte Produkt. Je höher der Umsatz wird, desto weniger Energie muss für die Bereitstellung der Edukte aufgebracht werden, um die gleiche Menge an Produkt zu erhalten. Ähnlich verhält es sich mit dem Rohstoffverbrauch (vgl. [Abbildung 24](#)).

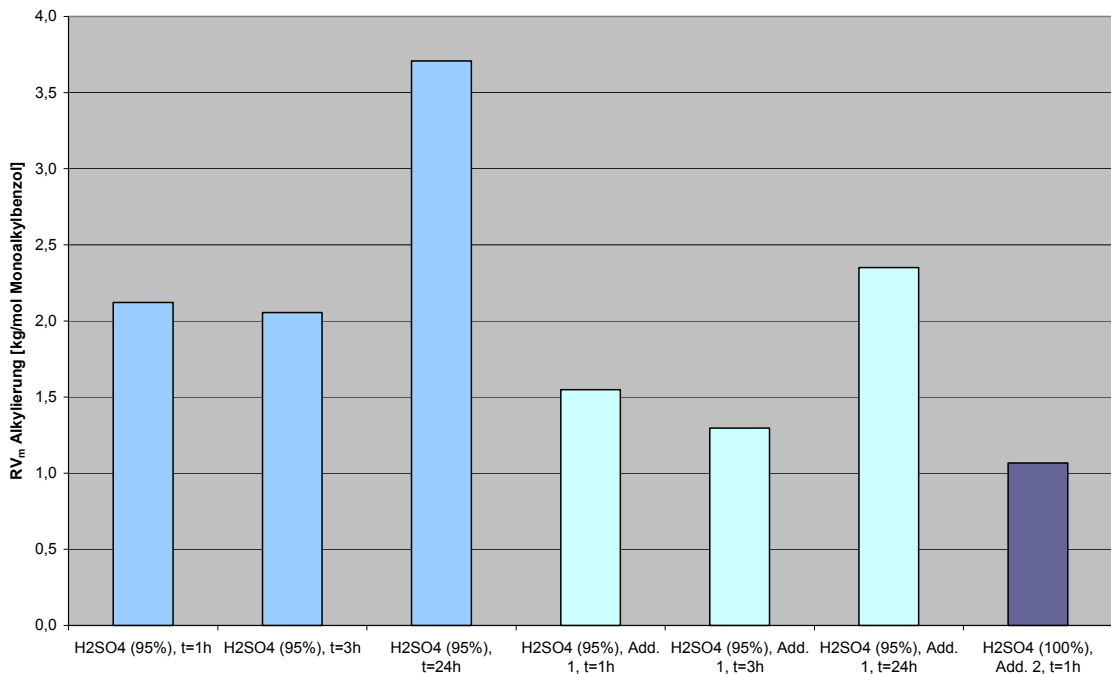


**Abbildung 23:** Kumulierter Energieaufwand (KEA) je Mol monoalk. Produkt bei Friedel-Crafts-Alkylierung von Benzol mit 1-Dodecen, T = 50 °C<sup>[182]</sup>

Benzol: 296 mmol, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 45 mmol, 1-Dodecen: 59 mmol

Add.1 = [HMIM][HSO<sub>4</sub>]: 0,79 mmol,

Add.2 = [C<sub>8</sub>MIM][HSO<sub>4</sub>]: 1,02 mmol



**Abbildung 24:** Rohstoffverbrauch (RV<sub>m</sub>) je Mol monoalk. Produkt bei Friedel-Crafts-Alkylierung von Benzol mit 1-Dodecen, T = 50 °C<sup>[182]</sup>

Benzol: 296 mmol, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 45 mmol, 1-Dodecen: 59 mmol

Add.1 = [HMIM][HSO<sub>4</sub>] 0,79 mmol,

Add.2 = [C<sub>8</sub>MIM][HSO<sub>4</sub>] 1,02 mmol

Für eine genauere Analyse ist es notwendig alle Reaktionen unter gleichen Bedingungen durchzuführen und mit gleichkonzentrierter Säure zu arbeiten. Weiterhin fehlen noch Daten zur Darstellung der von Wasserscheid et al.<sup>[12]</sup> beschriebenen Additive. Mögliches Recycling, wie es im folgenden vorgestellt wird, ist in diese Betrachtungen nicht einbezogen, da die eigentliche Reaktion vorerst im Mittelpunkt der Betrachtungen lag.

#### **4.1.5. Untersuchungen zum Recycling schwefelsaurer katalysierter Friedel-Crafts-Alkylierungen**

Die Additivierung mittels [HMIM][HSO<sub>4</sub>] und [C<sub>1</sub>MIM][p-TS] ergibt die Möglichkeit einer zweiphasigen Reaktionsführung, wodurch sich aufgrund der einfacher zu gestaltenden Abtrennung des Katalysators vom Produkt-/ Edukt-Gemisch ein weiterer Aspekt zur Anwendung dieser Katalysatorsysteme heraushebt. Die einphasige Reaktionsführung, wie sie z. B. bei Verwendung des Additivs [(C<sub>8</sub>)<sub>3</sub>C<sub>1</sub>N][HSO<sub>4</sub>] entsteht, bedingt vor weiteren Reinigungs- bzw. Auftrennungsschritten die Neutralisation der gesamten Reaktionsmischung. Die Notwendigkeit der Neutralisation einer schwefelsauer katalysierten Reaktion entsteht aus dem Beenden der Reaktion an einem gewollten Punkt. Die Anwesenheit von Säure würde bei den folgenden destillativen bzw. rektifikativen Schritten eine Weiterführung der Reaktion bedingen. Experimente zeigten, dass durch die höheren Temperaturen die Zweitsubstitution unterstützt wird und sich somit der Anteil an gewünschtem Produkt verringert. Die höheren Temperaturen begünstigen die Isomerisierung, so dass das monoalkylierte Produktspektrum einen kleineren Mengenanteil gewünschter Isomere (2- und 3-Phenyldodecan) enthält. Verursacht wird dies durch die ebenfalls unter Protoneneinfluss katalysierte Rückreaktion. Die wieder entstandenen Alkene können dann isomerisieren. Bei der daraufhin stattfindenden Alkylierung verändert sich das Produktspektrum erheblich. Zusätzlich ist bei einem destillativen Schritt davon auszugehen, dass der Anteil an Aromat aufgrund seines geringeren Siedepunktes reduziert wird und somit der Mehrfachalkylierungsgrad ansteigt.

Aus diesem Grund wurden Versuche unternommen, die zweiphasige Reaktionsführung auszunutzen. Während der Aufarbeitung der Proben zeigte die Produktphase stark saure Eigenschaften (pH = 1), so dass die Neutralisation der von der Katalysatorphase abgetrennten Produktphase notwendig ist. Aus Experimenten zur Feststellung des Säuregehaltes konnte die Korrelation mit dem Wassergehalt der Reaktionsmischung festgestellt werden, so dass davon ausgegangen werden muss, dass der größte Anteil

der Säure von in der aromatischen Phase gelöstem Wasser herrührt. Eine Trocknung der Edukte ist bei dem Einsatz von Wasser enthaltender  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als Hauptkatalysator nicht angemessen. Aus diesem Grund wurden Neutralisationsversuche mit Stickstoffverbindungen unternommen. Hierbei stellte sich N-Methylimidazol als sehr hilfreich heraus, da es sowohl das Reaktionsgemisch neutralisiert als auch eine zweite Phase bildet, um das Neutralisationsprodukt von der aromatischen Phase abzutrennen. Das gebildete Neutralisationsprodukt entspricht dem als Additiv eingesetzten  $[\text{HMIM}][\text{HSO}_4]$ . Auch der doppelte Überschuss an Neutralisierungskomponente N-Methylimidazol bewirkte eine Bildung der zweiten Phase, so dass dieser Neutralisationsprozess einfach und relativ unkompliziert gehandhabt werden kann und somit in späteren größeren Maßstäben auf eine genaue Bestimmung des Säurerestgehaltes der Reaktionsmischung verzichtet werden könnte. Bei der Verwendung von Trioctylamin und Triethylamin wurde die Reaktionsmischung neutralisiert. Es bildete sich keine zweite Phase.

Durch die gute Löslichkeit von N-Methylimidazol in Imidazolium-Schmelzen verbleibt ein Großteil des zur Neutralisation eingesetzten N-Methylimidazols in der ionischen Phase der Neutralisation zurück. Im Reaktionsgemisch konnten nur geringe Mengen von N-Methylimidazol trotz starker Überdosierung (bis zur dreifachen benötigten Menge) festgestellt werden (GC).

Aus diesem Grund wurden die Untersuchungen mit dem Neutralisationsprodukt weiter ausgeweitet. Das erhaltene Salz, welches die gleiche Substanz, wie das eingesetzte Additiv  $[\text{HMIM}][\text{HSO}_4]$  darstellt, wurde einer Reinigung (Entfernung verdampfbarer Rückstände im Vakuum, 10 mbar bei 80 °C) unterzogen. Als Destillat wurde hauptsächlich N-Methylimidazol sowie in geringen Mengen Benzol und Produkte der Alkylierung festgestellt.

Die so gereinigten Neutralisationsprodukte wurden dann erneut in der Beispielreaktion eingesetzt. Bei Zugabe von 2 mol% zu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wurde bei 80 °C ein Umsatz von 56 % an 1-Dodecen erreicht. Dies würde in etwa dem Umsatz der Reaktion von unadditiverter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (88 Gew%) entsprechen. Als mögliche Ursache für das Nichterreichen des gewünschten höheren Umsatzes, welchen man in diesem Additivierungsbereich erwarten würde, ist dem Restgehalt an N-Methylimidazol in der ionischen Flüssigkeit zuzuschreiben. Dieser würde durch die Reaktion mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  weiteres Additiv bilden und somit den Umsatz der Reaktion unter den gewählten Reaktionsbedingungen erniedrigen, da die Ergebnisse mit  $[\text{HMIM}][\text{HSO}_4]$  gezeigt haben, dass eine

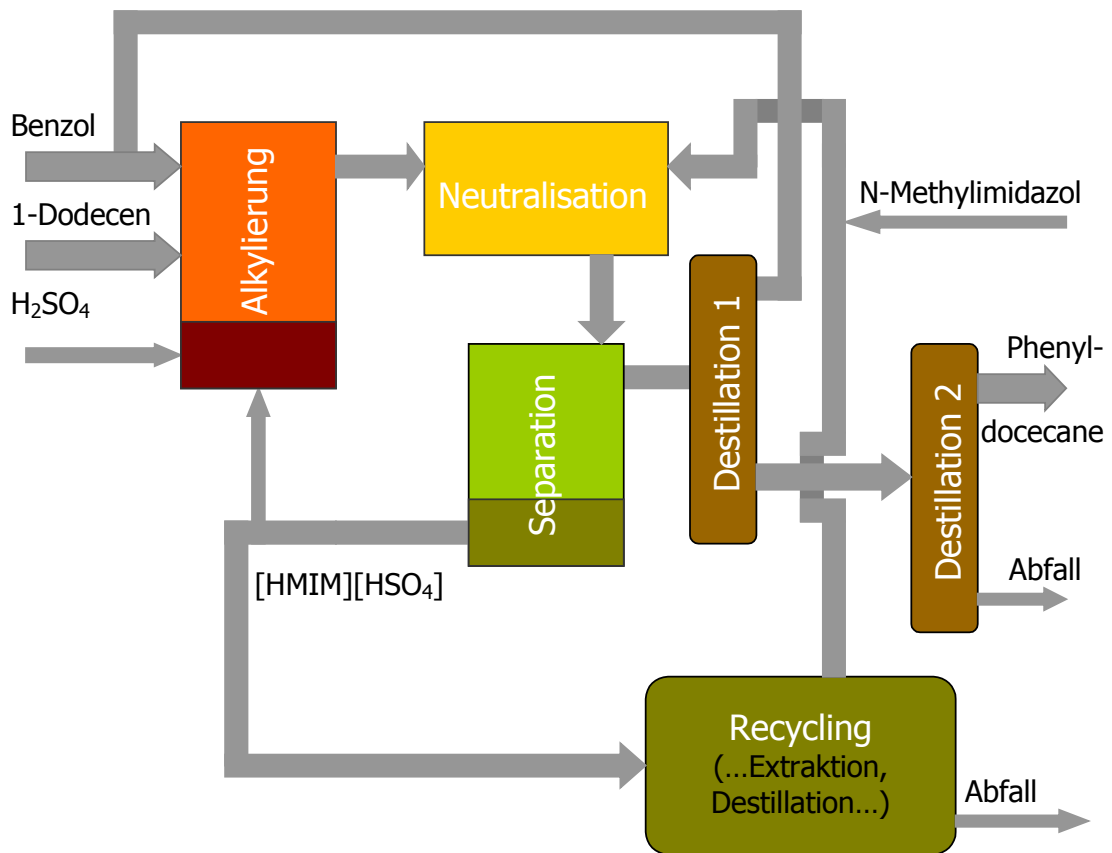
Additivierung mit Mengenanteilen größer 2 mol% keine Aktivitätssteigerung des Katalysatorsystems bewirken.

Hinzu kommt, dass durch die Bildung des Salzes dem Reaktionssystem geringe Mengen an katalysierender Säure entzogen werden, wodurch ebenfalls ein etwas geringerer Umsatz zu erwarten ist. Ältere Beschreibungen des Reaktionssystems mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  benutzen für die Erreichung höherer Umsätze und damit auch besserer Ausbeuten mehr Säurekomponente im Reaktionssystem. Oft werden dabei stöchiometrische Mengen an Brønsted-Säure im Verhältnis zum Alkylierungsmittel verwendet, um in kürzerer Zeit höhere Umsätze zu erreichen<sup>[80]</sup>. Im hier gewählten System wurde zu Testzwecken mit geringerem Anteil an  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gearbeitet, da der Einfluss des Additivs auf die Reaktion im Vordergrund stand. Weiterhin ist die verwendete Säure als Einflussfaktor zu erwähnen, da diese Experimente, wie die ersten Untersuchungen, mit geringer konzentrierter Säure durchgeführt wurden.

Trotz der erreichten geringeren Umsätze an 1-Dodecen könnte dieses System eine Alternative zu der durch Schwefelsäure katalysierten Reaktion sein, da es verschiedene Vorteile in sich birgt. Zur Verdeutlichung ist in [Abbildung 25](#) ein möglicher Kreislaufprozess aufgezeigt, der durch den Einsatz von N-Methylimidazol einen Prozess eröffnet, welcher zum einen N-Methylimidazol als Base zum Neutralisieren nutzt und zum anderen das gebildete Neutralisationsprodukt als unterstützend wirkendes Additiv einsetzt.

Ein weiterer zu nennender Vorteil ist die wasserfrei gestaltbare Neutralisation durch den Einsatz von Amin-Basen als Neutralisationsmittel. Somit kann auf die Trocknung des Reaktionsgemisches verzichtet werden, welche unter Umständen notwendig ist, um azeotrope Gemische bei der Abtrennung der Produkte zu vermeiden. Vorteil bietet auch die leichte Abtrennung des Reaktionsgemisches vom Neutralisationsprodukt bzw. -mittel. Eine Neutralisation mit wässrigen Medien gestaltet sich zumindest im Labormaßstab aufgrund der oft schlechten Auftrennung der Phasen schwieriger. Die Kontamination der wässrigen Phase mit aromatischen Produkten kann hierbei umgangen werden.

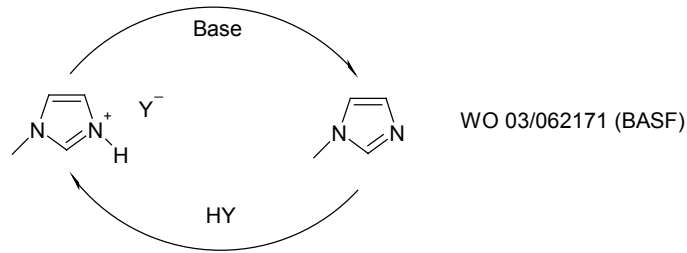
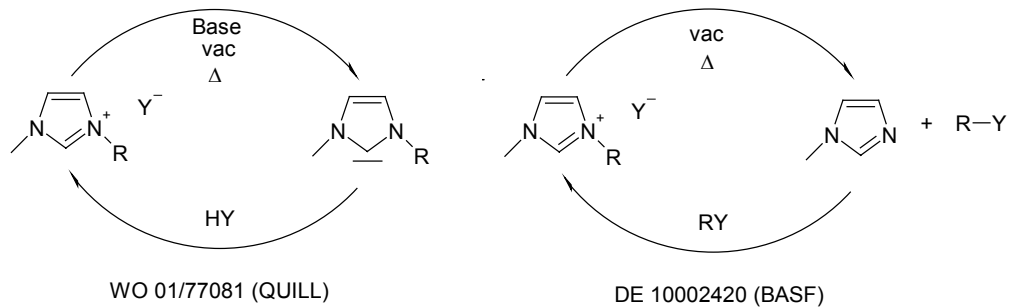
Da bei der Neutralisation der aromatischen Produktphase mehr Additiv gebildet wird, als zur Additivierung benötigt, wurde versucht, das N-Methylimidazol wieder zurückzugewinnen. Von BASF und QUILL werden dabei verschiedene Wege vorgeschlagen ([Abbildung 26](#)). Für das hier verwendete  $[\text{HMIM}][\text{HSO}_4]$  würde die Variante nach dem Patent von BASF (WO 03/062171) Anwendung finden.

**Abbildung 25:**

Möglicher Prozess für Herstellung von LAB unter Verwendung von N-Methylimidazol als Base zur Neutralisierung und Neutralisationsprodukt [HMIM][HSO<sub>4</sub>] als Additiv in schwefelsauer katalysierter Reaktion.

Durch eine Base ist es möglich, N-Methylimidazol freizusetzen. Aus Untersuchungen mit wässrigen NaOH- sowie KOH-Lösungen konnte die Rückgewinnungsmöglichkeit des Eduktes N-Methylimidazol bestätigt werden. Wasser reicht für die Aufspaltung in die Edukte nicht aus. Die durchgeführten Testreaktionen mit [HMIM][HSO<sub>4</sub>] zeigen, dass die Zerlegung von [HMIM][HSO<sub>4</sub>] in seine Edukte durch wässrige KOH- bzw. NaOH-Lösungen bei Temperaturen ab 80 °C gut in moderaten Zeiten (2 bis 4 h) zu verwirklichen ist. Durch die gute Löslichkeit von N-Methylimidazol in Wasser muss bei der Rückgewinnung jedoch ein extraktiver Schritt eingebaut werden, um N-Methylimidazol aus der wässrigen Phase entfernen zu können.



**HMIMs****RMIMs**

**Abbildung 26** Möglichkeiten des Recyclings verschiedener auf Imidazolium basierender ionischer Flüssigkeiten<sup>[183]</sup>

Bei Anwendung dieser Variante der Rückgewinnung entsteht eine äquivalente Menge an Salz als Abfall, welches sich aus der eingesetzten Base und dem entsprechenden Anion des [HMIM]-Derivates bildet. Für das hier untersuchte Beispiel wäre dies das Kalium- oder Natriumhydrogensulfat. Bei Verwendung entsprechender anderer Basen könnten hierbei auch andere Salze entstehen und ggf. eine Weiterverwendung des entstandenen Salzes ermöglichen.

Als eine Möglichkeit der Wiedergewinnung des eingesetzten N-Methylimidazols wird für [RMIM]-Derivate die thermische Auftrennung in die Einzelkomponenten ihrer Bildung gesehen (DE 10002420). Auch diese Art der Wiedergewinnung wurde für das gebildete Neutralisationsprodukt [HMIM][HSO<sub>4</sub>] untersucht, obwohl es sich dabei um ein [HMIM]-Derivat handelt. Aus Untersuchungen unter thermischer Belastung (3 h bei 300 °C Ölbadtemperatur) im Vakuum (7-10 mbar) konnte jedoch keine Auftrennung in die Einzelkomponenten verwirklicht werden. Lediglich geringe Mengen an N-Methylimidazol wurden im Destillat festgestellt. Voraussichtlich sind für diese Umwandlung noch extremere Bedingungen notwendig, welche hier aber nicht weiter untersucht wurden. Die Rückreaktion bei [RMIM] ist, wie unter 3.1.2.2 erwähnt, stark vom Anion abhängig. Für eine thermische Auftrennung von [HMIM]-Derivaten ist die zur Bildung eingesetzte Säure entscheidend. Bei der thermischen Spaltung in die Einzelkomponenten würde sich diese neben N-Methylimidazol zurückbilden. Bei dem verwendeten Derivat [HMIM][HSO<sub>4</sub>] würde sich Schwefelsäure bilden. Diese ist unter

diesen Bedingungen gasförmig, wird aber offensichtlich nicht freigesetzt, wie es beispielsweise bei Halogeniden der Fall wäre. Deshalb erschwert sich eine mögliche Auftrennung des [HMIM][HSO<sub>4</sub>] in die Einzelkomponenten unter thermischer Belastung. Eine Auftrennung wäre bei anderen Derivaten, welche die Bildung eines gasförmigen Säure-Produktes erlauben unter Umständen besser zu realisieren, da man somit besser durch Entzug der Produkte auf das Gleichgewicht der Reaktion einwirken kann. Aus thermogravimetrischen Untersuchungen mit anderen ionischen Flüssigkeiten<sup>[38, 184-186]</sup> ist bekannt, dass die ionischen Flüssigkeiten (u.a. Halogenide) mit Anionen, welche leicht wieder eine Verbindung mit einem Substituenten des quarternisierten Kations eingehen können, geringere thermische Stabilität aufweisen als solche, die keine solch möglichen stabilen Verbindungen bilden. Diese mögliche Rückreaktion der Quarternisierung ist bei verschiedenen quarternierten Verbindungen (Tetrafluoroborate, Hexafluorophosphate, bis-(Trifluormethan-sulfon)imiden etc.) gehemmt, wodurch unter anderem ihre thermische Stabilität herrührt. Hingegen wird die Rückreaktion einer Quarternisierung bei Anionen wie Chloriden, Bromiden etc. beobachtet, da hier wieder die entsprechenden Alkylhalogenide gebildet werden können. Ausnahme bilden hier die Hexafluorophosphate, welche bei thermischer Belastung Fluorverbindungen, speziell HF, freizusetzen<sup>[48, 181]</sup>. Dabei wird allerdings das Salz auf anderem Wege zerstört. Einfluss auf die thermische Variante der Rückgewinnung der eingesetzten Base könnte aber auch das Kation besitzen. Es wird davon ausgegangen, dass die Stabilität der Imidazoliumsalze gegenüber den Ammoniumsalzen aus der Fähigkeit herrührt, die Rückreaktion der Bildung leichter einzugehen, da das Gleichgewicht der Quarternisierungsreaktion stärker auf der Seite des Salzes als auf der der Edukte liegt.

Der in [Abbildung 26](#) weiter vorgeschlagene Weg der Rückgewinnung über Carben-Zwischenstufen (WO 01/77081) wurde nicht weiter untersucht, da diese Form der Rückgewinnung auf 1,3-dialkylierte bzw. 1,3-disubstituierte (Substituent ≠ H) Imidazoliumverbindungen beschränkt ist. Es zeigt eine weitere Möglichkeit der Wiedergewinnung und vor allem der Reinigung ionischer Flüssigkeiten auf.

#### 4.1.6. Vergleich der Möglichkeiten ionischer Flüssigkeiten in Lewis-sauer sowie Brønsted-sauer katalysierter FC-Alkylierung

In den beiden vorangegangenen Punkten wurden die Ergebnisse mit Lewis-aciden ionischen Flüssigkeiten als Friedel-Crafts-Katalysator sowie die Verwendung von ionischen Flüssigkeiten als Additiv zur  $\text{H}_2\text{SO}_4$  katalysierten FC-Alkylierung von Benzol mit 1-Dodecen vorgestellt. Da die Untersuchungen zur Friedel-Crafts-Alkylierung am gleichen Reaktionssystem durchgeführt wurden, soll hier ein Vergleich der beiden untersuchten Variationen des Einsatzes ionischer Flüssigkeiten stattfinden.

[Tabelle 14](#) zeigt in kurzer Form die Unterschiede und Gemeinsamkeiten dieser Systeme und schafft die Möglichkeit eines guten Überblickes des direkten Vergleiches der Ergebnisse aus Lewis- und Brønsted-sauer katalysierter Reaktion.

Für die Erstellung des Vergleiches wurden die mit den unterschiedlichen Systemen erhaltenen besten Ergebnisse der Untersuchung der Beispielreaktion herangezogen. Dabei wurden für die Lewis-saure Katalyse die untersuchten Chloroaluminat-Spezies ausgewählt, da diese sich als die reaktivsten Derivate hervorhoben.

Bei der Brønsted-sauer katalysierten Reaktion mittels  $\text{H}_2\text{SO}_4$  stellte sich das am einfachsten zugängliche  $[\text{HMIM}][\text{HSO}_4]$  als bestes der untersuchten Additivierungsmittel heraus und wurde hierbei auch durch die gute Möglichkeit eines einfachen Recyclings für die vergleichenden Betrachtungen ausgewählt.

Als ein wesentlicher Punkt des Vergleichs dieser Reaktionssysteme muss im Voraus darauf hingewiesen werden, dass durch die unterschiedliche Reaktivität der Systeme teilweise andere Bedingungen gewählt werden mussten. Die Betrachtung des Vergleiches liegt deshalb vor allem auf den erreichten Umsätzen an 1-Dodecen und den sich daraus ergebenden Reaktionsbedingungen. Wie man aus der [Tabelle 14](#) erkennen kann, sind mit beiden untersuchten alternativen katalytischen Systemen unter Einbeziehung von ionischen Flüssigkeiten annähernd gleich hohe Umsätze an Alkylierungskomponente erreichbar. Für das reaktivere System der Lewis-aciden  $[\text{C}_4\text{MIM}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$ -Derivate kann dabei ein nahezu quantitativer Umsatz innerhalb 1 h Reaktionszeit erreicht werden. Das katalytisch weniger aktive System,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  additiviert mit  $[\text{HMIM}][\text{HSO}_4]$ , erreicht diese hohen Umsätze erst nach längeren Reaktionszeiten und entsprechender Temperaturerhöhung (24 h, 80 °C).

Diese Unterschiede treten auch bei der Verwendung der jeweiligen konventionellen Systeme ( $\text{AlCl}_3$  vs.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) auf. So muss die Reaktionsmischung mit den hier verwendeten Chloroaluminat-Spezies unter Kühlung gehandhabt werden.

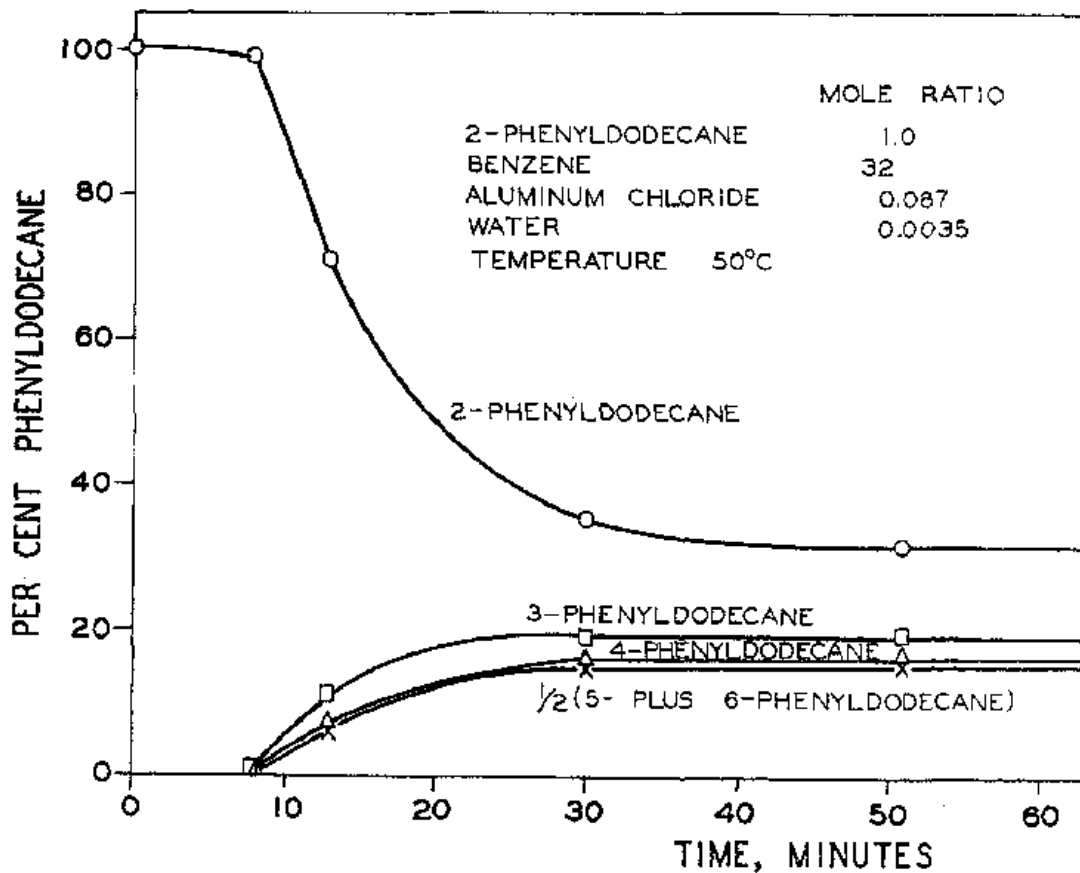
**Tabelle 14:** Vergleich von Brønsted- und Lewis-saurer katalysierter Friedel-Crafts-Alkylierung (Benzol mit 1-Dodecen ) unter Einsatz ionischer Flüssigkeiten

	Lewis-sauer katalysiert		Brønsted-sauer katalysiert	
<b>Edukte</b>	Benzol (281 mmol), 1-Dodecen (56 mmol)			
<b>katalytisches System</b>	AlCl <sub>3</sub>	1,3-Dialkylimidazoliumchloroaluminat Bsp.: [C <sub>4</sub> MIM] Cl/ AlCl <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (95,2 %)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (95,2 %)/[HMIM][HSO <sub>4</sub> ]
<b>Katalysatormenge</b>	5 mmol AlCl <sub>3</sub>	5 mmol acide IL	45 mmol H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	45 mmol H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 1-2 mol% [HMIM][HSO <sub>4</sub> ]
<b>Umsatz</b>	quant.	95 % ([C <sub>4</sub> MIM] Cl/ AlCl <sub>3</sub> (1 : 1,5)) quant. ([C <sub>4</sub> MIM] Cl/ AlCl <sub>3</sub> (1 : 2))	37 - 65 %	66 % - 96 % (1,6 mol% [HMIM][HSO <sub>4</sub> ])
<b>Reaktionszeit</b>	1 h	1 h	24 h	24 h
<b>Reaktionstemperatur</b>	≤ 30 °C (Kühlung mit Eiswasser)	≤ 30 °C (Kühlung mit Eiswasser)	RT (37 % Umsatz) 80 °C (65 % Umsatz)	RT (66 % Umsatz) 80 °C (96 % Umsatz)
<b>Selektivität</b>				
monoalkylierte Produkte	> 97 %	> 90 %	> 95 %	> 95 %
höher alkylierte Produkte	0 ... 3 %	00 ... 10 %	0 ... 2 %	0 ... 2 %
<b>Zusammensetzung mono</b>				
2-Phenyldodecan (2-PD)	33 ... 34 %	31 ... 34 %	42 ... 46 %	42 ... 49 %
3-Phenyldodecan (3-PD)	19 %	19 %	19 %	19 %
4-, 5-, 6-Phenyldodecan	100 % - S(2-PD)-S(3-PD) zu gleichen Teilen			
<b>Reaktionssystem</b>	zweiphasig flüssig/fest (fl/fl*)	zweiphasig flüssig/flüssig	zweiphasig flüssig/flüssig	zweiphasig flüssig/flüssig
<b>Besonderheiten</b>	Wasserausschluss		-	-
<b>Recycling</b>	starke Deaktivierung/ Auswaschung der katalytischen Spezies (vgl. <a href="#">Abbildung 8</a> und <a href="#">Abbildung 9</a> ) „Reaktivierung“ mittels Lewis-Säure		-	Recyclingstrategie (vgl. <a href="#">Abbildung 25</a> )

\*nach mehreren Stunden 2. Phase flüssig dunkelrot (Komplex, Wasser im System)

Angestrebt sind dabei im allgemeinen Temperaturen unter 20 °C. Hier wurde durch Kühlung mittels Eiswasser die Reaktionstemperatur unter 30 °C gehalten. Andernfalls erwärmt sich die Reaktionsmischung auf etwa 43 °C.

Die Kühlung ist bei der Verwendung von Chloroaluminaten,  $\text{AlCl}_3$  und anderen reaktiven Lewis-sauren Verbindungen notwendig, um die von diesen Katalysatoren unterstützten Nebenreaktionen, wie die Isomerisierung des Eduktes (vgl. [Abbildung 27](#)) sowie die Folgereaktion, die Mehrfachalkylierung des Aromaten, zu unterdrücken.



**Abbildung 27:** Isomerisierung von 2-Phenyldodecan zu einem Isomerengemisch von Phenyldodecanen in Gegenwart von Benzol und  $\text{AlCl}_3$  <sup>[156]</sup>

Bei der Anwendung des Systems mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als katalytische Hauptkomponente bedarf es einer zusätzlichen thermischen Aktivierung, um entsprechende Umsätze zu erreichen. Auch hier muss darauf geachtet werden, dass diese Temperatur moderat gehalten wird, um die ebenfalls auftretenden typischen Neben- bzw. Folgereaktionen zu unterdrücken. Außerdem kann es unter Verwendung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu Oxidationsreaktionen kommen, da diese konzentrierte Säure auch oxidierende Eigenschaften aufweist. Führt man die Beispielreaktion mit dem verwendeten

additivierten System  $\text{H}_2\text{SO}_4$ / [HMIM][ $\text{HSO}_4$ ] (1,6 mol%) bei 80 °C Badtemperatur aus, so kann man innerhalb von 24 h einen Umsatz von etwa 96 % erreichen. Nach 6 h entspräche dies einem Umsatz an 1-Dodecen von mehr als 85 % (vgl. [Abbildung 19](#)). Hingegen ist bei der Verwendung dieses Systems bei Raumtemperatur nur ein Umsatz von 66 % an Alkylierungskomponente nach 24 h erreichbar.

Nach 8 h bei Raumtemperatur entspricht dies einem Umsatz von mehr als 60 %. Bei weiterer Optimierung des Temperatureinflusses sollte es möglich sein, einen Umsatz von mehr als 85 % in relativ kurzer Reaktionszeit für dieses katalytische System zu erzielen.

Unter Verwendung der untersuchten Chloroaluminat-Spezies tritt ein weiterer Effekt auf. So ist das Derivat  $[\text{C}_4\text{MIM}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$  (1 : 1,5) weniger reaktiv als das eingesetzte Derivat  $[\text{C}_4\text{MIM}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$  (1 : 2). Das acidere und reaktivere Chloroaluminat-Derivat erreicht quantitative Umsätze an 1-Dodecen innerhalb kürzester Zeit (10 min). Hingegen benötigt das nicht so reaktive Derivat  $[\text{C}_4\text{MIM}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$  (1 : 1,5) eine Reaktionszeit von 1 h, um einen vergleichbaren Umsatz (95 %) an Edukt zu erreichen.

Daraus schlussfolgernd ist für das Lewis-acide System die Menge an  $\text{AlCl}_3$  in der aciden Chloroaluminat-Schmelze, also deren Acidität, ausschlaggebend für die Reaktivität des Systems. Das weniger reaktive Derivat hat durch den geringeren Anteil an  $\text{AlCl}_3$  demzufolge auch einen geringeren Anteil an zur Verfügung stehenden aciden Anionenspezies.

Bei dem additivierten  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -System ist dieser Effekt vergleichbar mit der Menge des Additivs. Hier hat sich für das jeweilige System ein optimaler Additivierungsbereich ergeben, in dem die Reaktion positiv beeinflusst werden kann (vgl. [Abbildung 10](#)).

Unterschiede der untersuchten katalytischen Systeme bestehen auch in der eingesetzten Katalysatormenge. Beim reaktiven Lewis-aciden System wurde mit einer Katalysatormenge von 5 mmol (8 mol% bezogen auf 1-Dodecen) gearbeitet. Diese Menge reicht aus, um die Reaktion in kurzer Zeit vollständig zu katalysieren. Um die Weiterreaktion zu höher alkylierten Produkten noch stärker zu unterdrücken, wäre es sogar denkbar, noch geringere Mengen an Katalysator anzuwenden. Beim Vergleich mit der konventionellen Synthesevariante unter Verwendung von  $\text{AlCl}_3$  als Katalysator kommt man zu entsprechenden Aussagen. Vergleicht man die Lewis-sauer katalysierte Reaktion mit der Brønsted-sauer katalysierten, so stellt man fest, dass in dem untersuchten System eine größere Menge an Katalysator  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eingesetzt wurde. Die erhaltenen Ergebnisse und die Literaturangaben<sup>[80, 156]</sup> begründen den Einsatz größerer Mengen an Säure. Durch die geringere Reaktivität dieses katalytischen Systems wurde

die 9-fache Menge an Katalysator (45 mmol  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 80 mol% bezogen auf 1-Dodecen) gewählt. Trotz der geringeren Aktivität und der 9-fachen Menge an Katalysator werden vergleichbare Umsätze an 1-Dodecen erst nach 24 h Reaktionszeit und erhöhter Temperatur erreicht. Aus diesem Grund werden in verschiedenen ähnlichen Beispielen der Friedel-Crafts-Alkylierung unter Verwendung von Brønsted-Säuren, speziell von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als Protonensäure, größere Mengen an Säure verwendet<sup>[80]</sup>. Teilweise geht man vom Einsatz mindestens stöchiometrischer Mengen an  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aus, um die Reaktion in kurzen Zeiten und hohen Umsätzen verwirklichen zu können. Der Einsatz von Additiven zeigt aber, dass eine Umsatzsteigerung um bis zu 70 % mit dem hier untersuchten System möglich ist, so dass nach weiterer Optimierung ein stöchiometrischer Einsatz vermieden, trotzdem relativ kurze Reaktionszeit verwirklicht und dabei ein hoher Umsatz erreicht werden kann.

Der Vergleich der Katalysatormenge ist bei der Verwendung der untersuchten Imidazoliumchloroaluminate etwas schwierig. Betrachtet man die gesamte Substanz als katalytisches System, so wären es 5 mmol Katalysator im untersuchten Reaktionsbeispiel. Bezieht man aber die Katalysatormenge auf den ursprünglichen Katalysator  $\text{AlCl}_3$ , so muss man feststellen, dass es sich z.B. bei dem Einsatz des Derivates  $[\text{C}_4\text{MIM}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$  (1 : 2) um die doppelte Menge an Katalysator handeln würde. Bei dem weniger reaktiven System  $[\text{C}_4\text{MIM}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$  (1 : 1,5) wären es somit 7,5 mmol an eingesetztem  $\text{AlCl}_3$ . Diese Betrachtung ist notwendig, da zur Bildung einer aciden Chloroaluminat-Spezies ein stöchiometrischer Teil zur Ausbildung der neutralen Spezies benötigt wird. Der weiterhin zugesetzte Teil an  $\text{AlCl}_3$  verursacht dann die Bildung der katalytisch aktiven aciden Anionen-Spezies ( $[\text{Al}_2\text{Cl}_7^-]$ ,  $[\text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-]$ ). Mit anderen Worten, ein Teil des  $\text{AlCl}_3$  ist nicht an der Reaktion beteiligt, aber notwendig, um die katalytische Spezies, welche in der aciden ionischen Flüssigkeit beinhaltet ist, zu formen. Bei Betrachtung der Ergebnisse zum Recycling (vgl. 4.1.2) dieses katalytischen Systems und im Vergleich mit der durch  $\text{AlCl}_3$  katalysierten Reaktion, muss diesem Aspekt größere Aufmerksamkeit zukommen.

Ein großer Vorteil der beiden alternativen, in [Tabelle 14](#) verglichenen katalytischen Systeme für die Reaktion von Benzol mit 1-Dodecen ist die Möglichkeit der zweiphasigen Reaktionsführung (Flüssigphasen). Bei den untersuchten Lewis-aciden Systemen konnte in allen Fällen eine zweiphasige Reaktion erreicht werden. Wesentlicher Aspekt bzw. Garant für die Ausbildung einer zweiten Katalysatorphase ist dabei die Verwendung von Imidazolium-Schmelzen mit niedriger C-Zahl am N-Substituenten. Diese Derivate lösen sich im allgemeinen sehr schlecht in

aromatischen Lösungsmitteln wie Benzol, Toluol und Xylol. Hingegen konnte bei der Additivierung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit verschiedenen ionischen Flüssigkeiten nicht immer eine zweiphasige Reaktionsführung gewährleistet werden. Als Beispiel lässt sich hier u.a. das verwendete  $[(\text{C}_8)_3(\text{C}_1)\text{N}]$ -Derivat aufführen, welches eine einphasige Reaktionsmischung ergab. Trotz der besseren Ergebnisse bezüglich des Umsatzes an 1-Dodecen wurde auf eine Weiteruntersuchung verzichtet, da die zweiphasige Reaktionsführung Vorteile, wie u. a. die einfache Katalysatorabtrennung, erst ermöglicht.

Beide gewählten näher untersuchten katalytischen Systeme weisen eine zweiphasige Reaktionsführung und somit eine einfache Abtrennung von Katalysator und Reaktionsgemisch auf. Das untersuchte schwefelsauer katalysierte System lässt sich unter einfachen Bedingungen handhaben und abtrennen. Das Leaching des Katalysators wird vorwiegend durch den Wassergehalt in der aromatischen Reaktionsphase bestimmt, da sich dort schwefelsaure Spezies einbringen können. Nach der Abtrennung der aromatischen Phase muss dieser enthaltene saure Anteil neutralisiert werden, wodurch er dem katalytischen System entzogen wird. Durch die Möglichkeit der zweiphasigen Reaktionsführung ist jedoch gewährleistet, dass nicht die gesamte Katalysatorphase neutralisiert werden muss. Auch der unadditivierte Katalysator lässt eine zweiphasige Reaktionsführung zu.

Bei den untersuchten Chloroaluminat-Spezies treten ebenfalls Leaching- bzw. Deaktivierungseffekte auf. Hier sind verschiedene Ursachen zu nennen, welche die Deaktivierung bzw. die Zerstörung der katalytischen Spezies für die Reaktion verursachen. Als erstes ist der Wassergehalt der eingesetzten Edukte aufzuführen. Hierdurch wird der Katalysator durch Hydrolyse zerstört. Es ist also notwendig, auf den Wassergehalt der Edukte zu achten bzw. getrocknete Edukte einzusetzen, um die Hydrolyse des Katalysators zu unterbinden. Ein weiterer Grund der Deaktivierung der katalytischen Chloroaluminat-Spezies ist die Löslichkeit von Aluminiumspezies in der aromatischen Phase. Ähnliche Probleme treten auch beim konventionellen Verfahren unter Verwendung von  $\text{AlCl}_3$  auf. Auch hier wird aus der sich bildenden Katalysatorphase („Red Oil“ ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{HCl}$ , Aromat)), welche im Prinzip auch eine ionische Flüssigkeit darstellt<sup>[78, 139]</sup>, katalytisch wirksames Material durch die Löslichkeit in der aromatischen Phase ausgetragen.

Der in [Tabelle 14](#) aufgeführte Vergleich deckt noch einen wesentlichen Unterschied zwischen Brønsted- und Lewis-sauer geführten Reaktion auf. Ein wichtiger Grund für die Auswahl eines katalytischen Systems ist nicht nur der erreichte Umsatz an Edukten



unter bestimmten Reaktionsbedingungen, welcher die Reaktivität eines Systems beschreibt. Die Selektivität bestimmter Produkte stellt ebenfalls ein wichtiges Kriterium dar. Die ausgewählte Beispielreaktion der Alkylierung von Benzol mit 1-Dodecen zielt auf lineare Alkylbenzole ab. Hierbei wird der Selektivität zu weniger verzweigten monoalkylierten Produktisomeren (2- bzw. 3-Phenyldodecan) besondere Aufmerksamkeit beigemessen. Weiterhin kann die Bildung von Neben- bzw. Folgeprodukten, wie Dimeren des eingesetzten Alkens bzw. höher alkylierte Produkte, vermieden werden.

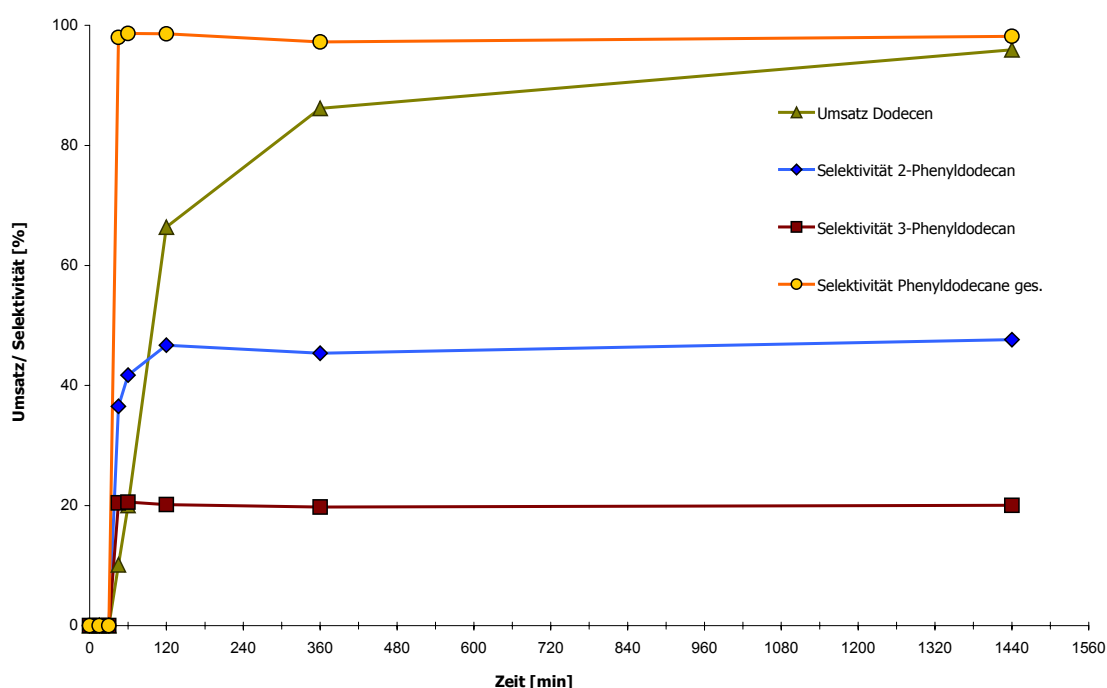
Bei der Lewis-sauer katalysierten Reaktion mittels  $[\text{C}_4\text{MIM}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$  werden Selektivitäten der monoalkylierten Produkte von etwa 90 % erhalten. Höher alkylierte Produkte entstehen bis zu einem Anteil von 10 %. Dieser liegt einerseits in der starken Reaktivität des katalytischen Systems begründet. Die Reaktion mit  $\text{AlCl}_3$  selbst verursacht einen etwas geringeren Anteil an höher alkyliertem Produkt. Andererseits spielt hier die Löslichkeit der Produkte und Edukte in der katalytisch aktiven Phase eine Rolle. Der Einsatz der hierbei untersuchten Imidazolium-Schmelzen verursacht eine größere Löslichkeit in der Katalysatorphase, so dass gebildete monoalkylierte Produkte besser zu höher alkylierten weiterreagieren.<sup>[78]</sup> Hier kann durch die Erhöhung des Gehaltes des Lösungsmittels und Eduktes Benzol eine Minderung des Anteils an höher alkyliertem Produkt erhalten werden (vgl. <sup>[129, 143]</sup>)

Der Einsatz des additivierten  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Systems verursacht bei vergleichbaren Umsätzen und den dazu notwendigen Reaktionsbedingungen einen geringeren Anteil (0...2 %) an höher alkylierten Produkten. Erst bei Anwendung höherer Reaktionstemperaturen erhöht sich der Anteil an Neben- und Folgeprodukten. Die Bildung von Dimeren des eingesetzten Dodecens wurde bei der schwefelsauer katalysierten Reaktion beobachtet. Aber auch die schwächer Lewis-sauren Imidazolium-Schmelzen (z.B.  $[\text{C}_4\text{MIM}]\text{Cl}/\text{FeCl}_3$ ) verursachten diese Nebenreaktion.

Ein wesentlicher Unterschied der katalytischen Systeme wird bei der Betrachtung der Anteile der isomeren Phenyldodecane ersichtlich. Bei Verwendung von Chloroaluminat-Spezies als Katalysator erreicht man eine Anteil von 33 - 34 % für 2-Phenyldodecan und etwa 19 % für 3-Phenyldodecan. Die weiteren Isomere 4-,5- und 6-Phenyldodecan werden im monoalkylierten Produktgemisch zu jeweils ca. 15 % gebildet.

Das untersuchte additivierte  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -System erreicht hingegen Anteile für das 2-Phenyldodecan von 42 bis 49 %, bei unverändertem Gehalt an 3-Phenyldodecan (19 %) im monoalkylierten Produktgemisch. Die weiteren isomeren Phenyldodecane werden ebenfalls zu gleichen Teilen gebildet, aber durch die höhere Selektivität auf

2-Phenyldodecan in geringerem Anteil. **Abbildung 28** verdeutlicht nochmals das Verhalten des Umsatzes und der Selektivität einer schwefelsauer katalysierten Reaktion in den Experimenten. Vergleicht man **Abbildung 28** mit **Abbildung 6** aus der durch ein Chloroaluminat ( $[\text{C}_4\text{MIM}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$  (1 : 2)) katalysierten Reaktion so erhält man ein ähnliches Abbild der Entwicklung der Selektivitäten sowie des Umsatzes, nur unter anderen Reaktionszeiten und Selektivitäten auf 2- und 3-Phenyldodecan. Bei beiden Untersuchungen wurde keine Veränderung der Zusammensetzung der monoalkylierten Produkte nach Erreichen hoher Umsätze festgestellt. So dass es nicht möglich war, Aussagen darüber zu fällen, ob man durch einen früheren Abbruch der Reaktion andere Produktselektivitäten erhalten kann.



**Abbildung 28:**

Umsatz und Selektivität der Reaktion von Benzol mit 1-Dodecen katalysiert durch  $\text{H}_2\text{SO}_4 / [\text{HMIM}][\text{HSO}_4]$  (1,6 mol%),

Badtemperatur: 80°C,

$\text{H}_2\text{SO}_4$ (95,2 %)	:	1-Dodecen (95 %)	:	Benzol (99,5 %)
(45 mmol)	:	56 mmol	:	281 mmol)

Die Ergebnisse zeigen einen Vorteil der Verwendung des addivierten  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Systems gegenüber dem Einsatz der untersuchten Chloroaluminat als Katalysator durch die höhere Selektivität auf das Zielisomer 2-Phenyldodecan. Die höhere Selektivität ist durch die Wahl des katalytischen Systems begründet. Unter Verwendung von  $\text{AlCl}_3$  als Lewis-Säure und der Verwendung von Imidazoliumchloroaluminat-Schmelzen entsteht

immer ein ähnliches monoalkyliertes Produktspektrum mit den genannten Selektivitäten. Die höhere Selektivität für das 2-Phenyldodecan in der schwefelsauer katalysierten Reaktion wird nicht durch die Wahl des Additivs, sondern durch die Wahl von Schwefelsäure als Hauptkomponente des Katalysators verursacht. Untersuchungen mit der unadditivierten Säure sowie mit  $\text{AlCl}_3$  selbst als Katalysator bestätigen diese Aussage.

Literaturangaben<sup>[80, 156]</sup> zeigen vergleichbare Ergebnisse. Auch die von Qiao et al.<sup>[141]</sup> erhaltenen Ergebnisse der Modifikation von Chloroaluminat-Schmelzen mit HCl bestätigen diesen Einfluss. Die erreichten höheren Selektivitäten durch das Hinzufügen einer Brønsted-Säure (HCl) zu dem Lewis-aciden System bewirkt durch den Einfluss der Protonensäure HCl eine Selektivitätsveränderung zu Gunsten des 2-Phenyldodecans. Das hierbei voraussichtlich gebildete superacide System beeinflusst die Selektivität in ähnlicher Weise, wie sie durch eine  $\text{H}_2\text{SO}_4$  katalysierte Reaktion erreicht wird. Bei diesem System werden somit der Vorteil der Reaktivität aus der Katalyse mit Imidazoliumchloroaluminaten mit dem Selektivitätsgewinn einer Brønsted-sauer katalysierten Reaktion verbunden. Die Wahl der Brønsted- aber auch der Lewis-Säure ist für die Selektivität bestimmter Produkte von großer Bedeutung (vgl. [Tabelle 15](#)). Beispielsweise erhält man durch den Einsatz von Fluorwasserstoff als Katalysator ein anderes Produktspektrum.<sup>[80, 156, 187]</sup>

**Tabelle 15:** Einfluss des verwendeten Katalysators auf das Produktspektrum der Friedel-Crafts-Alkylierung von Benzol mit 1-Dodecen<sup>[156]</sup>

Katalysator	HF	$\text{AlCl}_3$	$\text{H}_2\text{SO}_4$
Katalysatormenge	50,0 mol	0,1 mol	5,0 mL, 98%
n(1-Dodecen) [mol]	5	2	0,15
n(Benzol) [mol]	50	10	1,5
Selektivität mono [mol%]	92	68	72
2-PD [%]	20	32	41
3-PD [%]	17	22	20
4-PD [%]	16	16	13
5-PD [%]	23	15	13
6-PD [%]	24	15	13
Selektivität di [mol%]	5	21	9
Bedingungen	$16 \pm 3$ °C	30 °C	10 °C

Ein weiterer Punkt des Vergleichs der untersuchten katalytischen Systeme bezieht sich auf die Möglichkeit eines Recyclings. Für beide in [Tabelle 14](#) angegebenen Systeme wurden Untersuchungen zur Wiederverwendung und Rückgewinnung unternommen. Für das Lewis-acide System konnte gezeigt werden, dass eine Wiederverwendung des Katalysators möglich ist, dies aber durch einen starken Aktivitätsverlust begleitet wird (vgl. [Abbildung 8](#) und [Abbildung 9](#)). Die Ursachen für dieses Verhalten wurden schon beschrieben. Qiao et al.<sup>[180]</sup> konnten zeigen, dass die kontinuierliche Anwendung dieser katalytischen Spezies möglich ist. Weiterhin zeigen diese Ergebnisse bei Verwendung von Edukten mit geringem Wassergehalt (30 ppm) keine erkennbare Deaktivierung des katalytischen Systems unter kontinuierlichen Bedingungen, als die eigenen Recyclinguntersuchungen (Wassergehalt Edukte > 150 ppm). Die Ergebnisse mit Edukten höheren Wassergehaltes (200 ppm) verdeutlichen sehr schnell den Einfluss des Wassergehaltes auf die Deaktivierung des Katalysators und bestätigen die hier erhaltenen Ergebnisse der Mehrfachanwendung mittels einfacher erneuter Verwendung des Katalysators nach Abtrennung vom Reaktionsgemisch.

Auch für das untersuchte additivierte System  $\text{H}_2\text{SO}_4 / [\text{HMIM}][\text{HSO}_4]$  wurden Untersuchungen zur Rezyklierung vorgenommen. Ein wesentlicher Unterschied zum untersuchten Lewis-aciden Chloroaluminat-System besteht in der Anwendung der ionischen Flüssigkeit als Additiv. Die so eingesetzte ionische Flüssigkeit muss nur in geringen Mengen zur  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zugegeben werden und ist somit nicht ohne weiteres selbst recyclebar. Die Brønsted-saure Hauptkatalysatorkomponente wird durch den Wassergehalt im Reaktionssystem ausgetragen. Durch Überlegungen sowie die im Patent (WO 03/062171) angegebene Möglichkeit der Bildung einer ionischen Flüssigkeit durch N-Methylimidazol und Säure und der damit verbundenen leichten Abtrennung vom Reaktionsgemisch wurde eine Möglichkeit gefunden, einen Kreislaufprozess zu konzipieren (vgl. [Abbildung 25](#)), welcher die Vorteile der Additivierung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und der Bildung des Additivs bei der Neutralisation der Produktphase in sich vereint und somit eine Möglichkeit aufzeigt, dass ionische Flüssigkeiten sehr wohl in einem solchen Verfahren eingesetzt werden könnten, ohne den Prozess einer schwefelsauer katalysierten Reaktion wesentlich verändern zu müssen.

Ein weiterer Aspekt, der in [Tabelle 14](#) noch keine Erwähnung fand, ist der Vergleich der eingesetzten Katalysatoren (vgl. [Tabelle 16](#) und [Tabelle 17](#), [Abbildung 29](#) und [Abbildung 30](#)). Bei den eingesetzten Chloroaluminaten ist die Hauptkomponente des Katalysators  $\text{AlCl}_3$ . Dieses wird durch die Reaktion von Chlorgas

mit metallischem Aluminium bei einer Temperatur von etwa 780 - 800 °C erhalten (50 kt/a<sup>[85, 188]</sup>).

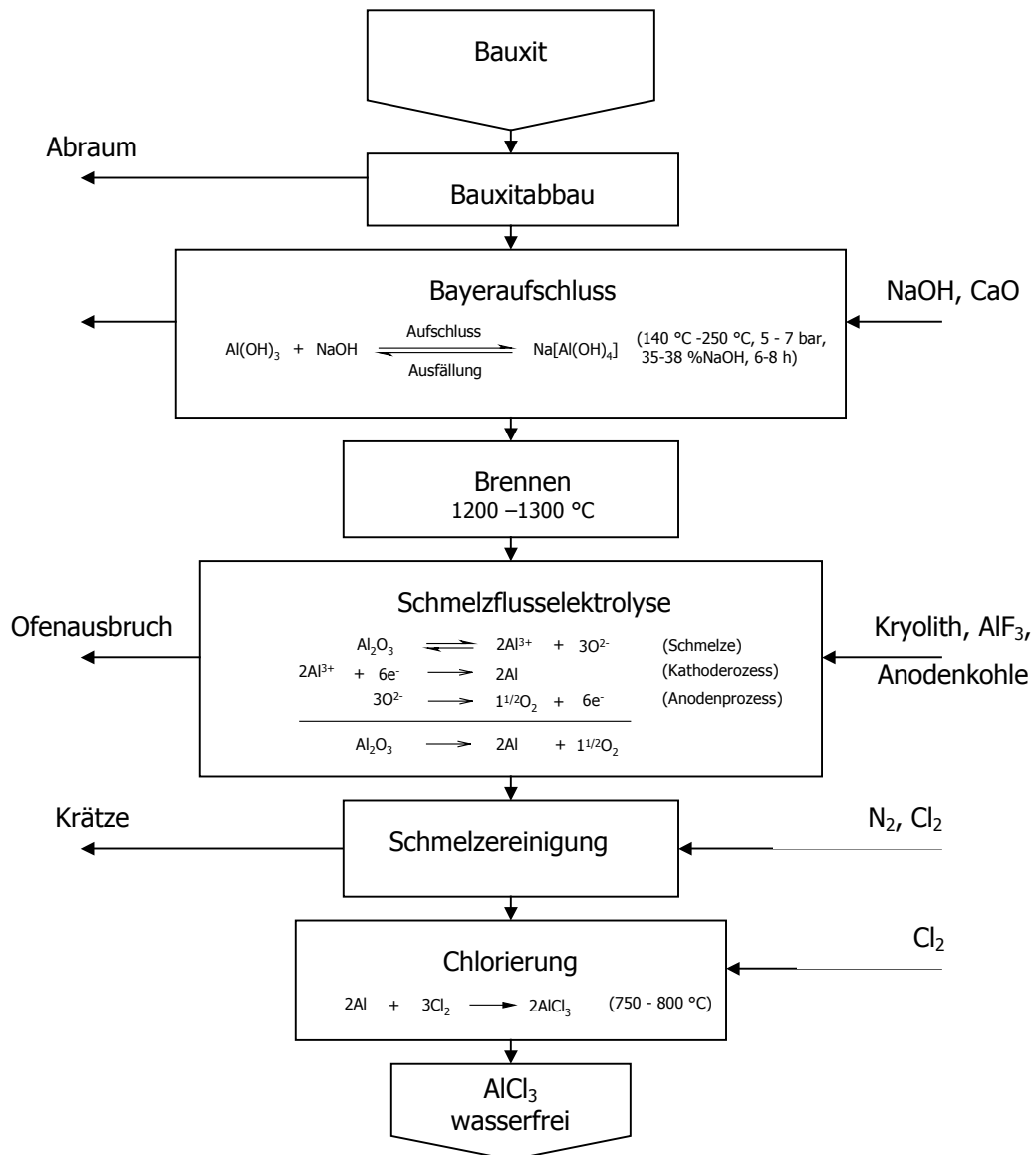
**Tabelle 16:** Rohstoffe, Energiebedarf, Emissionen etc. für die Herstellung von 1 t Aluminium

<b>Rohstoffe</b> <sup>[189]</sup> (vgl. <sup>[85]</sup> )	Bauxit	4000 (4000)kg
	NaOH	1500 kg
	AlF <sub>3</sub>	20 (15 – 20) kg
	Kokselektroden	485 (400 –800) kg
	Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub>	(4) kg
<b>Primärenergiebedarf</b> <sup>[188]</sup> (vgl. <sup>[189]</sup> )	164 (124) GJ (16,9 % Tonerdeherstellung, 79,2 % Schmelzflusselektrolyse, 2,7 % Schmelzereinigung, 1,2 % Vergießen <sup>[188]</sup> )	
<b>Wasserverbrauch</b>	57 m <sup>3</sup> (6 % NaOH Produktion, 73 % Schmelzflusselektrolyse, 19 % Tonerdeproduktion)	
<b>Emissionen</b> <sup>[188]</sup>	204 kg (57 % SO <sub>x</sub> , 16,3 %NO <sub>x</sub> , 10,9 % Staub, 8,9 % CO, 6,2 % restl. (C <sub>x</sub> H <sub>y</sub> , Cl etc.))	
<b>feste Rückstände</b> <sup>[188]</sup>	3650 kg (87,3 % Tonerdeherstellung (feuchter Rotschlamm 50% H <sub>2</sub> O-Gehalt), 9,0 % Elektrolyse, 3,7 % sonst.)	

Auch die Herstellung von Aluminium ist als energieintensiv bekannt. Hierzu muss nach dem nassen Aufschluss des Bayer-Verfahrens für die Abtrennung von Eisen und Siliziumdioxid als erstes totgebranntes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei 1200 – 1300 °C hergestellt werden. Aus diesem wird dann durch eine Schmelzflusselektrolyse bei 940 – 980 °C das Aluminium erhalten, welches auch für die Herstellung von Aluminiumchlorid benötigt wird (vgl. [Abbildung 29](#) und [Tabelle 16](#))<sup>[85]</sup>.

Schwefelsäure ist die in technischen Maßstäben billigste beziehbare Säure (150 Mt/a)<sup>[85]</sup>. Sie wird hauptsächlich im Kontaktverfahren (Doppelkontaktverfahren) hergestellt, welches die ökonomisch effizienteste Methode für deren Herstellung darstellt. Die freiwerdende Energie sowohl bei der Verbrennung von SO<sub>2</sub> zu SO<sub>3</sub> als auch bei der Reaktion von SO<sub>3</sub> mit Wasser (autotherme Fahrweise) sowie eine effiziente Kreislaufführung ermöglichen den niedrigen Preis dieser Chemikalie.

Eine Rückgewinnung von Abfallschwefelsäure bzw. deren Aufkonzentrierung gestaltet sich hingegen sehr kostenintensiv mit den zur Zeit zur Verfügung stehenden Methoden, da die Entziehung des Wassers energieintensiv ist. Abfallschwefelsäure, welche durch organische Substanzen verunreinigt ist und noch eine Konzentration über 60 % aufweist, wird deshalb bevorzugt thermisch zersetzt und das erhaltene  $\text{SO}_2$  wieder zur Gewinnung von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mittels Kontaktverfahren eingesetzt<sup>[85]</sup>.



**Abbildung 29:** Fließschema zur Herstellung von wasserfreiem Aluminium(III)-chlorid aus Bauxit über gereinigtes Primäraluminium<sup>[85, 188]</sup>

Schon bei dem Vergleich des Energieverbrauchs zur Herstellung von Aluminium und der von Schwefelsäure stellt man fest, dass es gravierende Unterschiede gibt. Für die

Herstellung der Säure werden nur etwa 1,5-2,0 % der Energie benötigt, um 1 t des Rohstoffes herzustellen. Der Vergleich der Emissionen zeigt ein ähnliches Bild (vgl. [Tabelle 16](#) und [Tabelle 17](#)).

Ein Vergleich fester Rückstände ist aufgrund der Datenlage schwierig. Die [Abbildung 30](#) soll deshalb schematisch die umweltrelevanten Parameter der Schwefelsäureherstellung darstellen. Im Vergleich dazu dient das Fließschema in [Abbildung 29](#) als Übersicht bei der Herstellung von Aluminiumchlorid. Sowohl die Herstellung von Schwefelsäure als die von Aluminium verursachen feste Rückstände.

**Tabelle 17:** Energiebedarf, Emissionen und Rückstände bei der Herstellung von 1 t Schwefelsäure

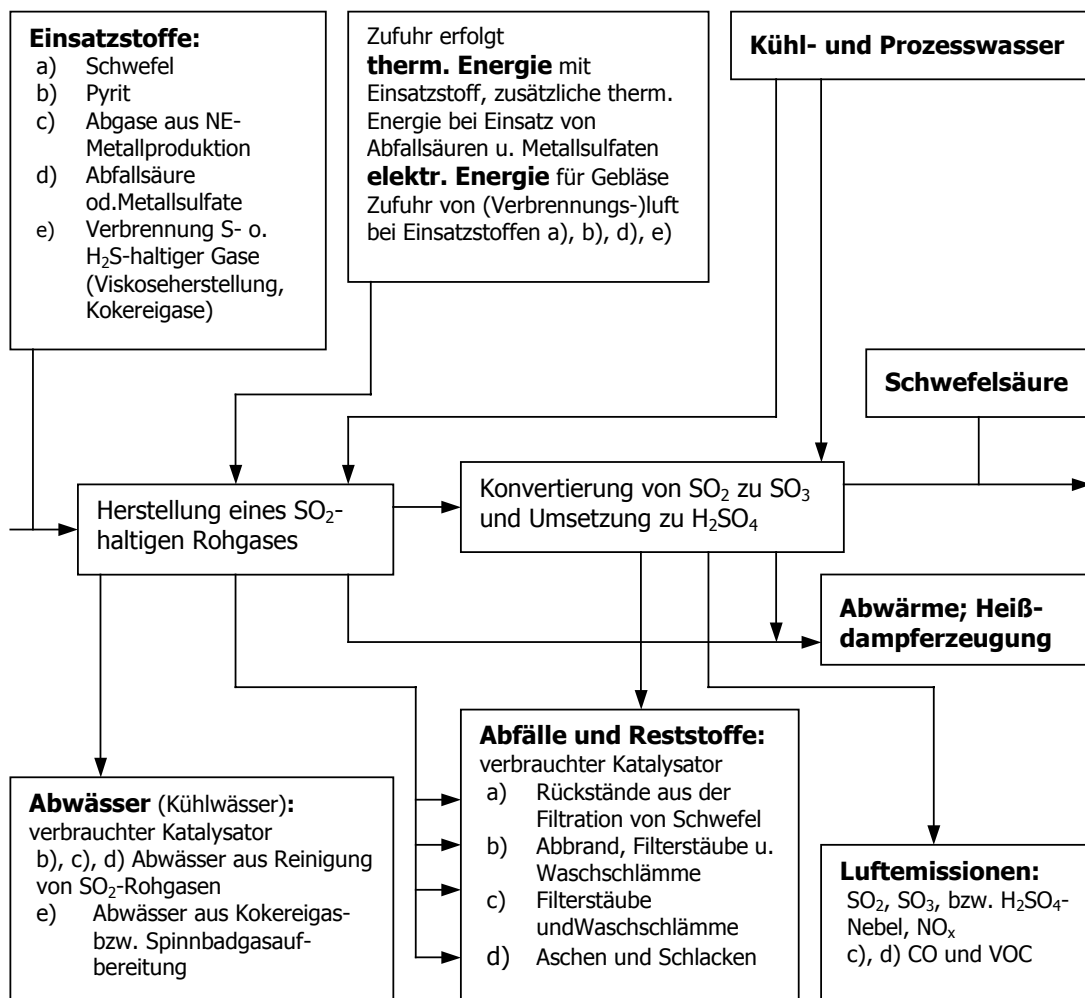
<b>Energiebedarf</b>	2500 MJ <sup>[190]</sup>	
<b>Emissionen</b> <sup>[190]</sup>	SO <sub>2</sub>	1,5 – 3,9 kg (250 –700 mg/ Nm <sup>3</sup> <sup>[191]</sup> )
	SO <sub>3</sub>	0,1 kg
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,1 kg
	NO <sub>x</sub>	< 30,0 mg/ Nm <sup>3</sup>
<b>feste Rückstände</b> <sup>[188]</sup>	10,0 g	
<b>Umsatz</b>	99,6 – 99,8 % (Doppelkontaktverfahren, 5 Horden) <sup>[191]</sup>	

Bei der Schwefelsäureherstellung sind dies vor allem Abfälle des Abbaus von Rohstoffen für die Herstellung (Schwefel und schwefelhaltige Erze) sowie Filterstäube und Waschschlämme etc. aus der Reinigung der Abgase sowie der verbrauchte Katalysator des Prozesses.

Bei der Aluminiumherstellung entsteht ebenfalls Abraum beim Abbau des Rohstoffes. Viel entscheidender sind aber die entstehenden Abfälle aus dem Bayer-Aufschluss. Hierbei fallen große Mengen an basischem Rotschlamm an. Teilweise wird dieser als Katalysator in der Ammoniakherstellung verwendet, was mengenmäßig eher eine untergeordnete Rolle spielt. Der Großteil des Rotschlammes muss deponiert werden.

Für die Darstellung der Imidazoliumsalze müssen noch weitere Schritte und Chemikalien aufgezählt werden, welche notwendig sind, um den Katalysator, wie er dann in der Reaktion eingesetzt wird, zu synthetisieren. Das additierte schwefelsaure Katalysatorsystem unter Verwendung von [HMIM][HSO<sub>4</sub>] verwendet lediglich das ebenfalls zur Darstellung von Imidazoliumhalogeniden benötigte N-Methylimidazolium. Dadurch ergibt sich selbst für die Vorstufe des Katalysators, dem Imidazoliumhalogenid, eine schlechtere Energiebilanz<sup>[34]</sup>.

Ein weiterer Entscheidungsgrund könnte der benötigte Einsatz eines Schutzgases für die Friedel-Crafts-Alkylierung sowie für die Darstellung des Katalysators sein. Die stark wasserempfindlichen Lewis-aciden Chloroaluminat müssen unter Ausschluss von Wasser hergestellt und verarbeitet werden. Selbst die Reaktion sollte dann unter Schutzgas bzw. Wasserausschluss durchgeführt werden, um eine Deaktivierung durch einen weiteren Eintrag von Wasser u. a. aus der Luft zu unterbinden.



**Abbildung 30:** Wesentliche umweltrelevante Parameter der Schwefelsäureherstellung<sup>[191]</sup>

Die Reaktionsführung mit der additivierten H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> benötigt dagegen keine solchen Bedingungen und kann ohne Schutzgas vollzogen werden. Auch alle weiteren Schritte verlangen nicht diesen zusätzlichen reaktionstechnischen Aufwand, welcher durch den Einsatz einer Schutzgasatmosphäre entstehen würde.



Als Resümée des Vergleichs der hierbei untersuchten Lewis-sauer katalysierten sowie Brønsted-sauer katalysierten Friedel-Crafts-Alkylierung von Benzol mit 1-Dodecen unter Verwendung von ionischen Flüssigkeiten lässt sich ein gewisser Trend erkennen. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass der Einsatz von ionischen Flüssigkeiten in Friedel-Crafts-Alkylierungen möglich ist. Die hierbei untersuchten Chloroaluminat-Verbindungen, welche als katalytisches System eingesetzt wurden, können vergleichbare Ergebnisse wie bei Verwendung des konventionellen Katalysators  $\text{AlCl}_3$  erreichen. Bezüglich des Umsatzes und der Produktverteilung der monoalkylierten Aromaten ergeben sich gleiche Ergebnisse. Die Selektivität der monoalkylierten Produkte ist allerdings etwas geringer. Die Selektivität auf Bildung mehrfach alkylierter Produkte wird durch die untersuchten Imidazoliumchloroaluminat erhöht, was einen Nachteil der Verwendung ausmacht. Ein wesentlicher Vorteil der Verwendung der hier untersuchten aciden Imidazolium-Derivate ist deren einfache Abtrennbarkeit vom Reaktionsgemisch. Das vergleichbare System mit  $\text{AlCl}_3$  als Katalysator lässt technisch keine effiziente und vor allem schnelle Abtrennung vom Reaktionsgemisch zu. Eine Phasentrennung benötigt hierbei mehrere Tage.<sup>[192]</sup>

Das andere untersuchte katalytische System zeigt eine weitere Verwendung von ionischen Flüssigkeiten bei der Alkylierung von aromatischen Systemen mittels Alkenen auf. Hierbei kann durch Zugabe geringer Mengen (1 bis 5 mol%) und damit verbundenen Erhöhung der katalytischen Aktivität der eingesetzten  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eine Umsatzsteigerung um bis zu 67 % erreicht werden. Ein konventioneller Prozess, welcher  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als Katalysator für eine solche Reaktion verwendet, könnte somit durch den Einsatz ionischer Flüssigkeiten eine einfache Verbesserung erfahren. Durch den unter 4.1.5 vorgeschlagenen Kreislaufprozess, welcher gleichzeitig bei der Neutralisation des aromatischen Reaktionsgemisches das benötigte Additiv bildet, könnte eine weitere einfache Verbesserung eines solchen Prozesses bewirkt werden. Dabei ändert der Einsatz von ionischen Flüssigkeiten als Additiv zur Säure nicht das Verhältnis der monoalkylierten Produkte, so dass diese vor allem eine Steigerung des Umsatzes mit einfachen Mitteln darstellt.

Da das gewählte Reaktionsbeispiel auf die Darstellung eines technischen Zwischenproduktes einer Bulk-Chemikalie abzielt, welches durch die Transformation nur eine geringe Wertschöpfung erhält, sollte das verwendete katalytische System sowie ein Prozess nur eines geringen ökonomischen Aufwandes bedürfen. Somit wird der Einsatz von aciden Chloroaluminaten, welcher keine erhebliche Verbesserung eines mit  $\text{AlCl}_3$  katalysierten Prozesses bewirkt, aus ökonomischer Sicht weniger von

Bedeutung sein. Dies liegt vor allem am zusätzlichen Aufwand zur Herstellung des katalytischen Systems, welcher auch aus ökologischer Sicht bedenklich erscheint, da hierbei ein erhöhter energetischer und stofflicher Aufwand zu verzeichnen ist. Wasser als Hauptursache der Deaktivierung bzw. Zerstörung des katalytischen Systems muss, wie bei Verwendung von  $\text{AlCl}_3$  als Katalysator, ausgeschlossen bzw. im Reaktionssystem vermieden werden.

Bei einem schwefelsauer katalysierten Prozess ist der Einsatz von ionischen Flüssigkeiten eher denkbar, da sie zum einen nur in geringen Maße als Additiv eingesetzt werden und zum anderen die Reaktion durch die Steigerung des Umsatzes wesentlich verbessern. Unter den hier gewählten Reaktionsbedingungen wurde gezeigt, dass weniger Neben- und Folgeprodukte unter den gewählten Reaktionsbedingungen erhalten wurden als in einer mittels Imidazolium-chloroaluminaten katalysierten Reaktion. Nachteil einer schwefelsauer katalysierten Reaktion ist deren geringere katalytische Aktivität. Es werden hier wesentlich längere Reaktionszeiten sowie höhere Reaktionstemperaturen benötigt. Deshalb ist der Vergleich der beiden verschiedenen katalytischen Systeme in punkto Ökonomie und Ökologie etwas schwierig. Hier spielt vor allem die Langlebigkeit bzw. Robustheit des katalytischen Systems eine entscheidende Rolle, da sich beispielsweise durch kontinuierlichen Einsatz des Katalysators die benötigte Energie, welche der Prozess bedarf, gegen die für die Herstellung des Katalysators benötigte relativiert.

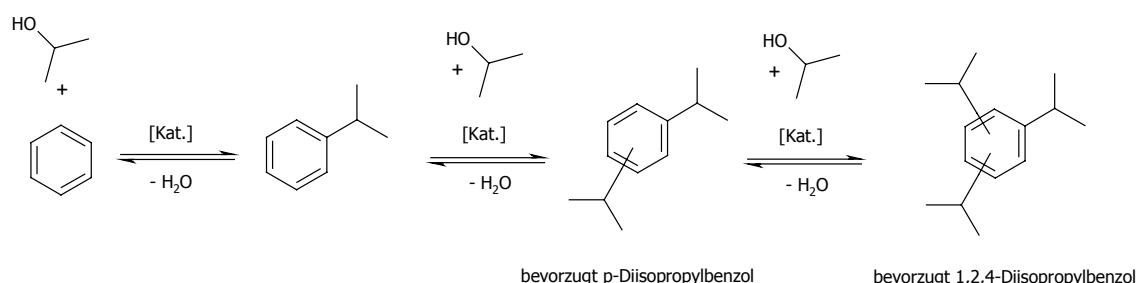
#### 4.1.7. Friedel-Crafts-Alkylierung von Aromaten mit Alkoholen

Die vorangehenden Punkte beschäftigten sich mit der Friedel-Crafts-Alkylierung von Aromaten mittels Alkenen, speziell der Alkylierung von Benzol mit 1-Dodecen unter Verwendung von ionischen Flüssigkeiten. Neben Alkenen sind auch andere Alkylierungsreagenzien einsetzbar. Typische Alkylierungsmittel sind Alkylchloride(halogenide) (vgl. 3.2). Neben Alkenen werden diese bevorzugt eingesetzt. Weitere mögliche Alkylierungsmittel sind Ether und Alkohole. Der Vorteil der Verwendung von Alkylalkoholen gegenüber den oft benutzten Alkylhalogeniden ist die leichte Verfügbarkeit dieser Substanzgruppe. Ein weiterer Gesichtspunkt ist die Entstehung des Koppelproduktes Wasser. Im Gegensatz dazu entsteht bei der Verwendung von Alkylhalogeniden HX (X = Cl, F oder Br). Da Wasser als weniger belastend für die Umwelt einzuschätzen ist als Halogenwasserstoff-Verbindungen, wäre der Einsatz von Alkoholen als Alkylierungsreagenz in Friedel-Crafts-Reaktionen neben dem Einsatz der ebenfalls preiswerten Alkene ökologisch wie ökonomisch bei gleicher Ausbeute und Reaktionsführung (Energie, Materialien etc.) sinnvoll.

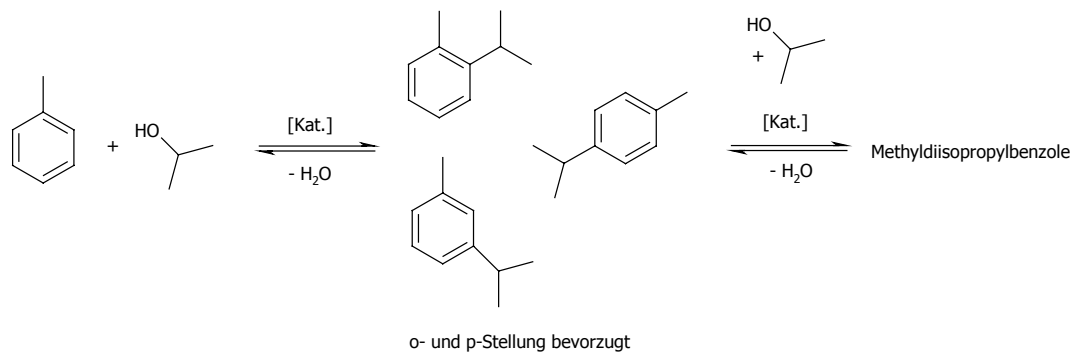
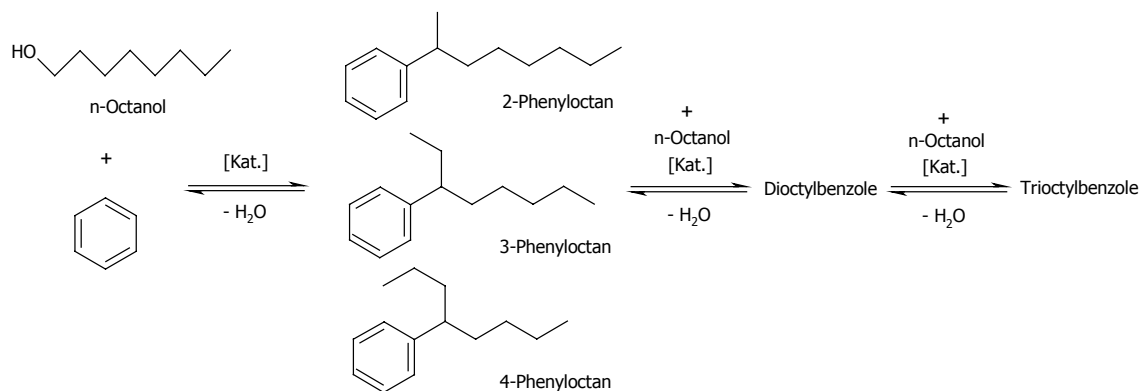
Für die Alkylierung mit Alkoholen wird neben  $\text{AlCl}_3$ <sup>[80, 193-200]</sup> und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ <sup>[201-204]</sup> vorwiegend  $\text{BF}_3$ <sup>[205, 206]</sup> als Katalysator verwendet. Daneben sind auch gute Ergebnisse mit  $\text{H}_3\text{PO}_4$ <sup>[80, 103, 202]</sup>,  $\text{ZnCl}_2$ <sup>[80]</sup>,  $\text{TiCl}_4$ <sup>[80, 207]</sup>,  $\text{FeCl}_3$ <sup>[208, 209]</sup> sowie Metalloxiden<sup>[80]</sup> erreichbar. Der Einsatz von Zeolithen und anderen festen, teilweise geträgerten Materialien wird ebenfalls beschrieben<sup>[210-215]</sup>.

Als Alkohole für die Friedel-Crafts-Alkylierung wurden Isopropanol und n-Octanol gewählt. Für die Reaktion mit Isopropanol fungierten Benzol ([Reaktionsschema 17](#)), Toluol ([Reaktionsschema 18](#)) und Anisol als zu alkylierende Aromaten.

##### **Reaktionsschema 17:** Friedel-Crafts-Alkylierung von Benzol mit Isopropanol



Für die Alkylierung mittels n-Octanol wurde ebenfalls Benzol ([Reaktionsschema 19](#)) als unaktivierter Aromat benutzt. Toluol und Anisol wurden als aktivierte Aromaten verwendet.

**Reaktionsschema 18:** Friedel-Crafts-Alkylierung von Toluol mit Isopropanol**Reaktionsschema 19:** Friedel-Crafts-Alkylierung von Benzol mit n-Octanol

Durch die Entstehung von Wasser als Koppelprodukt ist es oft notwendig, den Katalysator in mindestens stöchiometrischen Mengen einzusetzen. Für die hier beschriebenen Experimente wurde die Menge des Katalysators reduziert, um feststellen zu können, ob gegebenenfalls auch katalytische Mengen ausreichend sind. Die ersten Untersuchungen mit Alkoholen als Alkylierungsreagenz wurden mit den für die Alkylierung mittels 1-Dodecen ebenfalls hergestellten aciden Chloroaluminat-Schmelzen durchgeführt. Hierbei kann  $\text{AlCl}_3$  als Vergleich herangezogen werden, da es dem konventionellen Katalysator entspricht. Weiterhin wurden Untersuchungen mit  $\text{ZnCl}_2$ - und  $\text{FeCl}_3$ -haltigen Imidazoliumverbindungen getätigt. Das für die Alkylierung mittels 1-Dodecen untersuchte Katalysatorsystem von mit  $[\text{HMIM}][\text{HSO}_4]$  additiver Schwefelsäure wurde auch in der Reaktion von Alkoholen mit Benzol getestet. Als weitere mögliche Katalysatoren fungierten aufgrund ihrer Unempfindlichkeit gegenüber Wasser  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  und  $\text{BiCl}_3$  sowie in Kombination mit den ionischen Flüssigkeiten  $[\text{C}_8\text{MIM}][\text{BF}_4]$ ,  $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{BF}_4]$  und  $[\text{C}_8\text{MIM}][\text{PF}_6]$ .

**Tabelle 18** zeigt die Ergebnisse der Untersuchungen der Reaktion von Benzol mit Isopropanol. Die entsprechenden experimentellen Daten der Reaktion von Benzol mit n-Octanol werden in **Tabelle 19** dargestellt.

In beiden Reaktionen betrug die Katalysatormenge 25 mol% (bezogen auf Alkylierungskomponente) unter Verwendung Lewis-acider Katalysatoren. Bei der durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  katalysierten Reaktion wurde aufgrund der geringeren Reaktivität mit fast stöchiometrischen Mengen (93 mol%) an Katalysator gearbeitet. Alle eingesetzten Katalysatoren können die Reaktion von Benzol mit dem jeweiligen Alkohol katalysieren.  $\text{AlCl}_3$  sowie die eingesetzten Chloroaluminate katalysieren die Reaktion von Benzol mit Isopropanol am schnellsten. Unter den gewählten Bedingungen (80 °C/ 3 h) werden mit  $\text{AlCl}_3$  sowie mit  $[\text{C}_4\text{MIM}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$  (1 : 2) nahezu quantitative Umsätze bezogen auf eingesetzte Menge ( $\approx 25\%$  Ausbeute bei 25 mol% Katalysator bezogen auf 1-Dodecen) an katalysierender Spezies erreicht. Hingegen kann man durch den Einsatz der milder Lewis-aciden Schmelzen ( $[\text{C}_4\text{MIM}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$  (1 : 1,2),  $[\text{C}_4\text{MIM}]\text{Cl}/\text{FeCl}_3$  (1 : 1,5) und  $[\text{C}_4\text{MIM}]\text{Cl}/\text{ZnCl}_2$  (1 : 1,5)) nur Umsätze bis etwa 2 % bezogen auf Isopropanol bzw. 9 % bezogen auf eingesetzte katalytische Spezies erreichen. Das Derivat  $[\text{C}_4\text{MIM}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$  (1 : 1,5) erreicht diesbezüglich einen Umsatz von 7 % bezogen auf eingesetztes Edukt bzw. 28 % bezogen auf eingesetzte Katalysatormenge und platziert sich damit im Mittelfeld. Die Ergebnisse mit den eingesetzten  $[\text{C}_4\text{MIM}]$ -Verbindungen können somit wie folgt gedeutet werden:

Die Turn over Number ist bei allen Experimenten kleiner bzw. gleich 1. Dies bedeutet, dass der eingesetzte Katalysator als Reaktand zu betrachten ist und nicht als Katalysator erneut die Reaktion katalysieren kann. Ein vollständiger Umsatz an Alkohol bedarf stöchiometrische Mengen an Lewis-acider Komponente. Diese Mengen sind notwendig, da das entstehende Koppelprodukt Wasser die katalytisch aktive Spezies durch Hydrolyse zerstört. Somit ist diese nicht mehr in der Lage, die Reaktion zu katalysieren. Die Acidität und somit die Menge an verfügbaren katalytischen Spezies (vgl. 3.1.2.5 und 4.1.1) bestimmt den erreichbaren Umsatz. Betrachtet man die verfügbare Menge an Lewis-sauren Spezies in den eingesetzten aciden Imidazolium-Schmelzen, so korreliert deren Anteil mit dem erreichten Umsatz. Beispielsweise stehen bei dem Derivat  $[\text{C}_4\text{MIM}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$  (1 : 1,5), welches mit 15 mmol eingesetzt wurde etwa 7,5 mmol acider Spezies ( $[\text{Al}_2\text{Cl}_7^-]$ ,  $[\text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-]$ ...) zur Verfügung. Der restliche Anteil setzt sich aus den nicht aciden Chloroaluminat-Spezies  $[\text{AlCl}_4^-]$  zusammen, welche nicht in der Lage sind, die Reaktion zu katalysieren.

**Tabelle 18:** Ergebnisse der Friedel-Crafts-Alkylierung von Benzol mit Isopropanol

Katalysator	Menge [mmol]	T* / t	Produkte	Ausbeute [%]	Selektivität [%]
AlCl <sub>3</sub> **	15,0	RT/ 3 h	Isopropylbenzol p-Diisopropylbenzol	15 <1	94 6
AlCl <sub>3</sub> **	14,9	80 °C/ 3 h	Isopropylbenzol p-Diisopropylbenzol 1,2,4-Triisopropylbenzol	21 3 <1	85 12 3
[C <sub>4</sub> MIM] Cl/ AlCl <sub>3</sub> (1 : 1,2)**	15,1 (18,2 mmol AlCl <sub>3</sub> )	RT/ 3 h	Isopropylbenzol	<1	100
[C <sub>4</sub> MIM] Cl/ AlCl <sub>3</sub> (1 : 1,2)**	15,0 (18,1 mmol AlCl <sub>3</sub> )	80 °C/ 3 h	Isopropylbenzol p-Diisopropylbenzol	2 <1	96 4
[C <sub>4</sub> MIM] Cl/ AlCl <sub>3</sub> (1 : 1,5)**	15,0 (22,5 mmol AlCl <sub>3</sub> )	RT/ 3 h	Isopropylbenzol	2	100
[C <sub>4</sub> MIM] Cl/ AlCl <sub>3</sub> (1 : 1,5)**	15,1 (22,7 mmol AlCl <sub>3</sub> )	80 °C/ 3 h	Isopropylbenzol p-Diisopropylbenzol 1,2,4-Triisopropylbenzol	4 2 <1	59 33 7
[C <sub>4</sub> MIM] Cl/ AlCl <sub>3</sub> (1 : 2)**	15,0 (29,9 mmol AlCl <sub>3</sub> )	RT/ 3 h	Isopropylbenzol p-Diisopropylbenzol	12 <1	96 4
[C <sub>4</sub> MIM] Cl/ AlCl <sub>3</sub> (1 : 2)**	14,9 (30,0 mmol AlCl <sub>3</sub> )	80 °C/ 3 h	Isopropylbenzol p-Diisopropylbenzol 1,2,4-Triisopropylbenzol 1,2,4,5-Tetraisopropylbenzol	18 4 1 <1	74 18 7 1
[C <sub>4</sub> MIM] Cl/ FeCl <sub>3</sub> (1 : 1,5)**	14,9 (22,4 mmol FeCl <sub>3</sub> )	RT/ 3 h	Isopropylbenzol	<1	0
[C <sub>4</sub> MIM] Cl/ FeCl <sub>3</sub> (1 : 1,5)**	14,9 (22,3 mmol FeCl <sub>3</sub> )	80 °C/ 3 h	Isopropylbenzol	2	100
[C <sub>4</sub> MIM] Cl/ ZnCl <sub>2</sub> (1 : 1,5)**	15,1 (22,6 mmol ZnCl <sub>2</sub> )	RT/ 3 h	Isopropylbenzol	<1	0
[C <sub>4</sub> MIM] Cl/ ZnCl <sub>2</sub> (1 : 1,5)**	14,9 (22,4 mmol ZnCl <sub>2</sub> )	80 °C/ 3 h	Isopropylbenzol	1	100
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	56,0	RT/ 24 h	Isopropylbenzol	2	100

Katalysator	Menge [mmol]	T* / t	Produkte	Ausbeute [%]	Selektivität [%]
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	56,0	80 °C/ 24 h	Isopropylbenzol p-Diisopropylbenzol 1,2,4-Triisopropylbenzol 1,2,4,5-Tetraisopropylbenzol	12 3 3 <1	64 17 15 4
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / [HMIM][HSO <sub>4</sub> ] (1,8 mol %)	56,0/ 1,0	RT/ 24 h	Isopropylbenzol	2	100
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / [HMIM][HSO <sub>4</sub> ] (1,8 mol %)	56,0/ 1,0	80 °C/ 24 h	Isopropylbenzol p-Diisopropylbenzol 1,2,4-Triisopropylbenzol 1,2,4,5-Tetraisopropylbenzol	11 3 2 <1	65 18 14 4
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / [HMIM][HSO <sub>4</sub> ] (4 mol %)	56,0/ 2,3	RT/ 24 h	Isopropylbenzol	3	100
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / [HMIM][HSO <sub>4</sub> ] (4 mol %)	56,0/ 2,2	80 °C/ 24 h	Isopropylbenzol p-Diisopropylbenzol 1,2,4-Triisopropylbenzol 1,2,4,5-Tetraisopropylbenzol	13 4 3 1	59 20 15 5
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,3	80 °C/ 3 h	Isopropylbenzol	<1	0
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,1	110 °C/ 3 h*	Isopropylbenzol p-Diisopropylbenzol	3 <1	93 7
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / [C <sub>8</sub> MIM][BF <sub>4</sub> ]	15,1/ 5 g	110 °C/ 3 h*	Isopropylbenzol	2	100
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / [C <sub>4</sub> MIM][BF <sub>4</sub> ]	15,0/ 5 g	110 °C/ 3 h*	Isopropylbenzol	2	100
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / [C <sub>8</sub> MIM][PF <sub>6</sub> ]	14,9/ 5 g	110 °C/ 3 h*	Isopropylbenzol	2	100
BiCl <sub>3</sub>	14,9	80 °C/ 3 h	Isopropylbenzol	<1	0
BiCl <sub>3</sub>	15,1/ 5 g	110 °C/ 3 h*	Isopropylbenzol	<1	100
BiCl <sub>3</sub> / [C <sub>8</sub> MIM][BF <sub>4</sub> ]	15,2/ 5 g	110 °C/ 3 h*	Isopropylbenzol	<1	100
BiCl <sub>3</sub> / [C <sub>4</sub> MIM][BF <sub>4</sub> ]	15,1/ 5 g	110 °C/ 3 h*	Isopropylbenzol	<1	100
BiCl <sub>3</sub> / [C <sub>8</sub> MIM][PF <sub>6</sub> ]	15,0/ 5 g	110 °C/ 3 h*	Isopropylbenzol	<1	100

Benzol : 281 mmol; Isopropanol: 56 mmol

\*Reaktion RT und 80 °C im Rundkolben (250 mL) Heizung Ölbad; Reaktion 110°C Mikrowellenheizung geschlossenes Teflonrotorgefäß HPR 1000/10

\*\*Reaktion unter Schutzgasatmosphäre (N<sub>2</sub>)

Beim Vergleich dieser Reaktion mit der Friedel-Crafts-Alkylierung von Benzol mit 1-Dodecen lassen sich aber noch weitere Unterschiede erkennen. Die eingesetzten milden Lewis-aciden Imidazolium-Schmelzen erreichen geringe Umsätze an Isopropanol bei Raumtemperatur bzw. die Fe- und Zn-haltigen Derivate bei erhöhten Temperaturen. Die Alkylierung mittels 1-Dodecen wurde von einigen dieser Derivate auch nicht bei 80 °C Reaktionstemperatur katalysiert. Ein weiterer Aspekt fällt bei dem Vergleich des Produktspektrums auf. Hierbei tritt im Gegensatz zur Alkylierung mit 1-Dodecen die Mehrfachalkylierung stärker in Erscheinung. Auch die durch  $\text{AlCl}_3$  vermittelte Reaktion weist diesen Unterschied auf. Dies ist ein Indiz dafür, dass Alkohole reaktivere Spezies als Alkene für diese Katalysatoren darstellen, da die Bildung der notwendigen Zwischenstufe, des Carbokations, mehr unterstützt werden könnte. Dies könnte aber auch von der im Gegensatz zur Alkylierung mit 1-Dodecen einphasigen Reaktionsführung herrühren, da somit keine Beschränkung des Austauschs verschiedener Verbindungen zwischen den Phasen auftritt. Zusätzlich könnte nicht nur die Reaktivität der Edukte und die zunehmende Basizität des alkylierten Aromaten ausschlaggebend für die Weiterreaktion zu höher alkylierten Produkten sein, sondern zunehmend mit steigender Kettenlänge des eingeführten Erstsabstituenten ein sterischer Faktor stärkeren Einfluss auf die Mehrfachalkylierung. Auch hierin könnte eine Ursache in der ein- bzw. zweiphasigen Reaktionsführung begründet sein. In einer einphasigen Reaktionsmischung ist der Katalysator homogen verteilt und somit besser für die Bildung der reaktiven Zwischenstufe zugänglich. Bei einer zweiphasigen Reaktionsführung, in der eine Phase den Katalysator stellt, ist die Bildung des notwendigen Carbokations vorwiegend auf die Katalysatorphase beschränkt. Die Verfügbarkeit eines weiteren Reaktanden innerhalb der Lebensdauer dieses Carbokations in der Katalysatorphase ist dann u. a. ausschlaggebend für den später erreichten Umsatz und die Zusammensetzung des Produktgemisches.

Auch die Untersuchungen mit den Bismut-Verbindungen zeigen im Gegensatz zu den Experimenten mit 1-Dodecen als Alkylierungsmittel, dass die Reaktivität dieser Verbindungen ausreicht, um die Reaktion zu vermitteln. Bei den Untersuchungen konnte jedoch nicht herausgefunden werden, ob der Einsatz ionischer Flüssigkeiten zusätzlich zur Verwendung von Bi-Salzen sinnvoll ist. Die erreichten niedrigen Umsätze lassen keinen aussagefähigen (qualitativ und quantitativ) Vergleich der Ergebnisse zu. Es ist notwendig, bei der Untersuchung dieser Systeme noch verschärfte Reaktionsbedingungen (Temperatur, Druck) als die hier verwendeten zu wählen, um



bessere Ergebnisse zu erhalten. Diese Reaktionsbedingungen konnten in den zur Verfügung stehenden Apparaturen nicht durchgeführt werden.

Das erfolgreich in der Alkylierung von Benzol mit 1-Dodecen eingesetzte System ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  / [HMIM][ $\text{HSO}_4$ ]) katalysierte die Alkylierung mittel Isopropanol ebenfalls. Es handelte sich hier aber sowohl beim additivierten System als auch bei Verwendung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  selbst als Katalysator um eine einphasige Reaktion. Die erreichten Umsätze waren trotz langer Reaktionszeiten sehr gering. Die Reaktion bei Raumtemperatur erreichte 2,5 % Umsatz an Isopropanol bzw. 4 % bezogen auf eingesetzte Menge an Säure. Nach 24 h ließ sich durch eine Temperaturerhöhung auf 80 °C ein Umsatz von 21 % (Isopropanol) bzw. 38 % ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) erreichen. Dabei sind die Selektivitäten auf monoalkyliertes Produkt (Cumol) etwas schlechter als in der durch [C<sub>4</sub>MIM]-Schmelzen und  $\text{AlCl}_3$  katalysierten Reaktion. Es lässt sich kein Unterschied erkennen, ob die Additivierung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mittels ionischer Flüssigkeit die Reaktion positiv beeinflusst, wie sich dies bei den Untersuchungen der Reaktion von Benzol mit 1-Dodecen aufzeigen ließ. Auch hier scheint es notwendig, andere Reaktionsparameter (Temperatur, Druck) anzuwenden, um gewünschte Umsätze an Isopropanol erzielen zu können. Bei der Verwendung von Schwefelsäure als Katalysator ist zusätzlich der Einfluss des Koppelproduktes Wasser zu nennen. Dieses setzt die Säurestärke herab, wodurch anzunehmen ist, dass ein ähnlicher Einfluss wie auf die Alkylierung von Benzol mit 1-Dodecen auftritt (vgl. [4.1.3](#)).

Bei allen verwendeten Katalysatoren zeigte sich aber auch, dass eine Erhöhung der Temperatur eine Erhöhung der Produkte der Folgereaktionen (Mehrfachalkylierung) verursachen. Dies bedeutet, dass mehr Abfall (Folgeprodukte) erhalten wird, sowohl bei der Verwendung der konventionellen Katalysatoren als auch bei dem Einsatz ionischer Flüssigkeiten in dieser Reaktion. Deshalb ist es nicht sinnvoll ionische Flüssigkeiten für diese Beispielreaktion unter diesen Reaktionsbedingungen anzuwenden, da sich keine ersichtlichen Vorteile (Umsatz, Selektivität) durch die Verwendung der untersuchten ionischen Flüssigkeiten ergeben. Die untersuchten Lewis-aciden ionischen Flüssigkeiten wurden ebenfalls hydrolytisch durch Wasser (in Edukten, Koppelprodukt) zerstört. Sie müssten also stöchiometrisch eingesetzt werden, um gewünschte Umsätze an Isopropanol erreichen zu können. Aus diesem Grund sei hier nochmals auf die Definition eines Katalysators verwiesen, welche besagt, dass dieser nach der Reaktion unverändert vorliegt und somit wieder eingesetzt werden kann bzw. weitere Reaktionen vermittelt.

**Tabelle 19:** Ergebnisse der Friedel-Crafts-Alkylierung von Benzol mit n-Octanol

Katalysator	Menge [mmol]	T* / t	Ausbeute Selektivität				Ausbeute [%]	Ausbeute [%]
			monoalkyliert	2-PO	3-PO	4-PO		
AlCl <sub>3</sub> **	15,0	RT/ 3 h	3	85	7	8	<1	0
AlCl <sub>3</sub> **	15,1	80 °C/ 3 h	13	83	11	5	4	2
[C <sub>4</sub> MIM] Cl/ AlCl <sub>3</sub> (1 : 1,2)**	15,1 (18,3 mmol AlCl <sub>3</sub> )	RT/ 3 h	1	78	10	12	0	0
[C <sub>4</sub> MIM] Cl/ AlCl <sub>3</sub> (1 : 1,2)**	15,0 (18,2 mmol AlCl <sub>3</sub> )	80 °C/ 3 h	4	78	13	9	1	1
[C <sub>4</sub> MIM] Cl/ AlCl <sub>3</sub> (1 : 1,5)**	14,9 (22,3 mmol AlCl <sub>3</sub> )	RT/ 3 h	2	82	9	9	<1	<1
[C <sub>4</sub> MIM] Cl/ AlCl <sub>3</sub> (1 : 1,5)**	15,1 (22,7 mmol AlCl <sub>3</sub> )	80 °C/ 3 h	7	75	16	9	2	<1
[C <sub>4</sub> MIM] Cl/ AlCl <sub>3</sub> (1 : 2)**	15,0 (29,9 mmol AlCl <sub>3</sub> )	RT/ 3 h	3	81	6	13	0	0
[C <sub>4</sub> MIM] Cl/ AlCl <sub>3</sub> (1 : 2)**	14,9 (30,0 mmol AlCl <sub>3</sub> )	80 °C/ 3 h	9	79	12	9	3	2
[C <sub>4</sub> MIM] Cl/ FeCl <sub>3</sub> (1 : 1,5)**	14,9 (22,1 mmol FeCl <sub>3</sub> )	RT/ 3 h	<1	-	-	-	0	0
[C <sub>4</sub> MIM] Cl/ FeCl <sub>3</sub> (1 : 1,5)**	14,9 (22,2 mmol FeCl <sub>3</sub> )	80 °C/ 3 h	<1	91	6	3	0	0
[C <sub>4</sub> MIM] Cl/ ZnCl <sub>2</sub> (1 : 1,5)**	15,0 (22,5mmol ZnCl <sub>2</sub> )	RT/ 3 h	<1	-	-	-	0	0
[C <sub>4</sub> MIM] Cl/ ZnCl <sub>2</sub> (1 : 1,5)**	15,1 (22,6mmol ZnCl <sub>2</sub> )	80 °C/ 3 h	<1	82	12	6	0	0
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	56,0	RT/ 24 h	11	75	14	11	3	1
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	56,0	80 °C/ 24 h	15	67	19	14	6	2
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / [HMIM][HSO <sub>4</sub> ] (1,7 mol %)	56,0/ 1,0	RT/ 24 h	9	73	12	15	4	2
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / [HMIM][HSO <sub>4</sub> ] (1,7 mol %)	56,0/ 1,0	80 °C/ 24 h	14	65	20	15	6	2
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / [HMIM][HSO <sub>4</sub> ] (4 mol %)	56,0/ 2,3	RT/ 24 h	9	71	16	13	3	3
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / [HMIM][HSO <sub>4</sub> ] (4 mol %)	56,0/ 2,2	80 °C/ 24 h	15	68	17	15	4	3
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,3	80 °C/ 3 h	0				0	0

Katalysator	Menge [mmol]	T* / t	Ausbeute [%] <i>monoalkyliert</i>	Selektivität <i>monoalkyliert</i> [%]			Ausbeute [%] <i>dialkyliert</i>	Ausbeute [%] <i>trialkyliert</i>
				<i>2-PO</i>	<i>3-PO</i>	<i>4-PO</i>		
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,1	110 °C/ 3 h*	<1	67	18	15	0	0
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / [C <sub>8</sub> MIM][BF <sub>4</sub> ]	15,1/ 5 g	110 °C/ 3 h*	<1	-	-	-	0	0
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / [C <sub>4</sub> MIM][BF <sub>4</sub> ]	15,0/ 5 g	110 °C/ 3 h*	<1	-	-	-	0	0
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / [C <sub>8</sub> MIM][PF <sub>6</sub> ]	14,9/ 5 g	110 °C/ 3 h*	<1	-	-	-	0	0
BiCl <sub>3</sub>	14,9	80 °C/ 3 h	<1	-	-	-	0	0
BiCl <sub>3</sub>	15,1/ 5 g	110 °C/ 3 h*	<1	-	-	-	0	0
BiCl <sub>3</sub> / [C <sub>8</sub> MIM][BF <sub>4</sub> ]	15,2/ 5 g	110 °C/ 3 h*	<1	-	-	-	0	0
BiCl <sub>3</sub> / [C <sub>4</sub> MIM][BF <sub>4</sub> ]	15,1/ 5 g	110 °C/ 3 h*	<1	-	-	-	0	0
BiCl <sub>3</sub> / [C <sub>8</sub> MIM][PF <sub>6</sub> ]	15,0/ 5 g	110 °C/ 3 h*	<1	-	-	-	0	0

Benzol : 281 mmol; n-Octanol: 56 mmol

\*Reaktion RT und 80 °C im Rundkolben (250 mL) Heizung Ölbad; Reaktion 110°C Mikrowellenheizung im geschlossenen Rotorgefäß HPR 1000/8

\*\*Reaktion unter Schutzgasatmosphäre (N<sub>2</sub>)

Dies ist hier nicht der Fall, da die für die Reaktion notwendige, die Reaktion vermittelnde Komponente mit einem Produkt reagiert und somit der eigentlichen Reaktion nicht mehr zur Verfügung steht. Wenn man sich den Synthesaufwand der Lewis-aciden Imidazolium-Verbindungen vergegenwärtigt, so ergeben sich ähnliche Schlussfolgerungen, wie deren Einsatz in der Alkylierung von Benzol mit 1-Dodecen getroffen wurden. Diese Aussagen verschärfen sich noch durch die zusätzlich benötigte Menge an Katalysator, welcher aus ökonomischen wie ökologischen Abwägungen nicht den Einsatz dieser Lewis-aciden Imidazolium-Verbindungen rechtfertigt. Bei der Betrachtung der Ergebnisse der Reaktion von Benzol mit n-Octanol (Tabelle 19) ergeben sich ähnliche Ergebnisse.

Auch hier ergibt sich der Einsatz mindestens stöchiometrischer Mengen an Reaktion vermittelnden Verbindungen für die Reaktion. Dies gilt im Besonderen für die Verwendung der Lewis-aciden Imidazolium-Verbindungen, die hierbei untersucht wurden. Das schwefelsaure System scheint ebenfalls größere Mengen zu benötigen. Hierbei spielt der Wassergehalt noch eine weitere Rolle. Mit steigendem Umsatz an Isopropanol bzw. n-Octanol und damit steigendem Gehalt an Wasser verdünnt sich die Säure, was sich negativ auf deren katalytische Eigenschaften auswirkt. Aus diesem Grund wurden frühere Untersuchungen mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ <sup>[201-204]</sup> und  $\text{H}_3\text{PO}_4$ <sup>[80, 103, 202]</sup> als Katalysator vermutlich mit sehr großem Überschuss Säure getätigt. Dies liegt einerseits an der geringeren Reaktivität im Vergleich zu Lewis-aciden Verbindungen. Andererseits könnte der verwendete Überschuss auch in der Bildung des Wassers begründet sein.

Für die untersuchten Bi-Verbindungen kann bei den erzielten niedrigen Umsätzen an n-Octanol sowie Isopropanol keine Aussage über die notwendige Menge an Katalysator getroffen werden. Erst Untersuchungen mit verschärften Bedingungen (Temperatur, Druck) und unterschiedlichen Mengen an Katalysator könnten genauere Aussagen darüber treffen lassen.

Ein weiterer Vergleich der Ergebnisse aus der Reaktion von Benzol mit Isopropanol und n-Octanol zeigte, dass mit steigender Kettenlänge des Alkylalkohols dessen Reaktivität sank. Der Vergleich der weniger reaktiven Imidazolium-Schmelzen ( $[\text{C}_4\text{MIM}] \text{Cl} / \text{AlCl}_3$  (1 : 1,2),  $[\text{C}_4\text{MIM}] \text{Cl} / \text{FeCl}_3$  (1 : 1,5) und  $[\text{C}_4\text{MIM}] \text{Cl} / \text{ZnCl}_2$  (1 : 1,5)) macht dies durch einen Vergleich der erreichten Umsätze an Alkylierungskomponente ersichtlich. Bei  $\text{AlCl}_3$  selbst und dem Lewis-aciden Chloroaluminat ( $[\text{C}_4\text{MIM}] \text{Cl} / \text{AlCl}_3$  (1 : 2,0)) kann man keinen Unterschied erkennen.

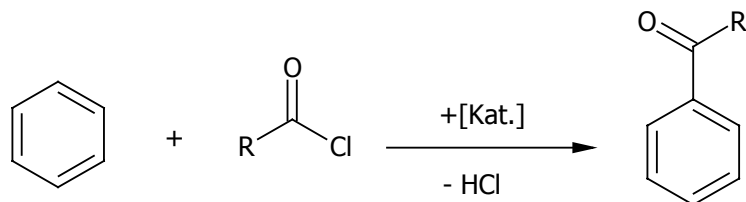
Ein weiterer Hinweis des Einflusses des sterischen Faktors auf die Tendenz der Bildung höher alkylierter Produkte zeigt sich bei der Betrachtung der Ergebnisse. Prozentual wurden etwas weniger höher alkylierte Produkte gebildet als bei der Alkylierung mit Isopropanol. Diese fiel aber trotz der größeren C-Zahl geringer als erwartet aus.

Die Ergebnisse mit anderen Aromaten als Edukte (vgl. [Tabelle 39](#), [Tabelle 40](#) und [Tabelle 41](#)) decken sich weitgehend mit den Ergebnissen aus den hier besprochenen Reaktionen mit Benzol als Aromat. Der Einsatz eines aktivierten Aromaten kommt erst bei Verwendung von Anisol zum Tragen. Hier wurden leicht erhöhte Umsätze im Vergleich zur Reaktion von unaktiviertem Aromaten (Benzol) mit n-Octanol erreicht, wodurch sich aber die prinzipielle Aussage nicht ändert.

## 4.2. Friedel-Crafts-Acylierung unter Verwendung ionischer Flüssigkeiten

Nachdem sich die voran gehenden Abschnitte vorwiegend der Friedel-Crafts-Alkylierung widmeten, werden in diesem die Ergebnisse der Untersuchungen zur Friedel-Crafts-Acylierung vorgestellt. Auch hier wurden ebenfalls einfache Testreaktionen ausgewählt. Als Acylierungsmittel fungierten einerseits Acetylchlorid und andererseits Butyrylchlorid. Als Aromaten fanden Benzol und Toluol Verwendung. Die sich daraus ergebenden Beispielreaktionen sind in [Reaktionsschema 20](#) und [Reaktionsschema 21](#) dargestellt.

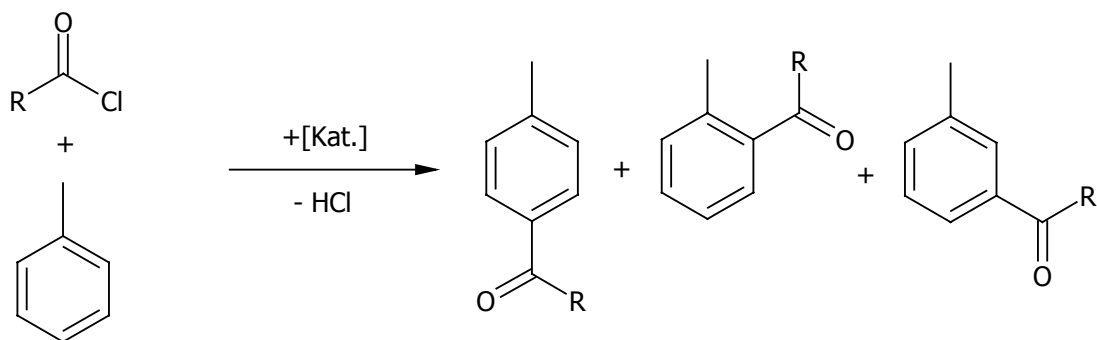
**Reaktionsschema 20:** Friedel-Crafts-Acylierung von Benzol mit Acetylchlorid bzw. Butyrylchlorid.



R = CH<sub>3</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>

Bei der Reaktion von Benzol mit Acetylchlorid sowie Butyrylchlorid erhält man Acetophenon bzw. Butyrophenon. Hingegen werden bei der Acylierung von Toluol durch die Reaktion drei stellungsisomere disubstituierte Produkte erhalten.

**Reaktionsschema 21:** Friedel-Crafts-Acylierung von Toluol mit Acetylchlorid bzw. Butyrylchlorid



R = CH<sub>3</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>

p

o

m

Dabei wird das jeweilige Produkt mit dem neuen Substituenten in p-Stellung (p-Methylacetophenon bzw. p-Methylbutyrophenon) bevorzugt gebildet. Dies liegt zum einen an der durch die Methylgruppe dirigierte und bevorzugte Zweitsubstitutionsstellung in p- und o-Stellung zur Methylgruppe. Zum anderen wird die Substitution in o-Stellung durch die Nähe zur Methylgruppe sterisch gehindert, so dass bevorzugt das p-Stellungsisomer gebildet wird.<sup>[81]</sup>

Als erstes wurden die ebenfalls für die Friedel-Crafts-Alkylierung verwendeten aciden [C<sub>4</sub>MIM]-Derivate als Katalysatoren untersucht. Der Katalysator wurde dabei in fast stöchiometrischer Menge zur Acylierungskomponente verwendet, da, wie bei der Verwendung konventioneller Lewis-Säuren (AlCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub> etc.) zu erwarten ist, dass bei der Reaktion ein stabiler Komplex aus Lewis-aciden Katalysatorspezies und Produkt gebildet wird, der eine erneute Reaktion dieser einschränkt. Die leicht unterstöchiometrische Menge wurde gewählt, um bei vollständigem Umsatz des eingesetzten Acylierungsmittels darauf schließen zu können, dass es möglich ist, die untersuchte acide ionische Flüssigkeit katalytisch einzusetzen. Jedoch kann bei unterstöchiometrischem Einsatz des Friedel-Crafts-Katalysators durch die Bildung des Komplexes nur ein Umsatz erreicht werden, der der Menge an der Reaktion vermittelnder Verbindungen entspricht. Diese Annahme begründet sich aber nur darauf, dass zwischen Lewis-saurer Verbindung und Produkt ein 1 : 1 - Komplex entsteht. Es stellte sich durch Untersuchungen der Reaktionslösung vor der hydrolytischen Aufarbeitung heraus, dass dieser Komplex existiert und eine Aufarbeitung zur Spaltung des Komplexes notwendig ist. Auch die errechneten  $\text{TON} \leq 1$  für die untersuchten Acylierungen verdeutlichen diese Aussage.

Weiterhin wird davon berichtet, dass ein stöchiometrischer sowie überstöchiometrischer Einsatz eines reaktiven Lewis-sauren Katalysators teilweise mit Nachteilen behaftet ist<sup>[81]</sup>. So erreicht man zwar gegebenenfalls vollständigen Umsatz an Acylierungskomponente, jedoch wird von Nebenprodukten berichtet, die durch die größere Menge an Katalysator begünstigt werden. Auch aus diesem Grund wurde ein etwas geringerer Anteil an Katalysator im Reaktionsgemisch verwendet.

**Tabelle 20** zeigt die erhaltenen Ergebnisse der Friedel-Crafts-Acylierung von Benzol mit Acetylchlorid sowie Butyrylchlorid nach wässriger Aufarbeitung der Reaktionsphase. Als Vergleich zu konventionellen Systemen wurde, wie bereits in vorangegangenen Untersuchungen zur Alkylierung, AlCl<sub>3</sub> gewählt. Als Lewis-acide ionische Flüssigkeiten wurden die aus [C<sub>4</sub>MIM][Cl] und den Lewis-Säuren AlCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub> und ZnCl<sub>2</sub> erhältlichen Derivate definierter Zusammensetzung (vgl. **Tabelle 20**) untersucht.

**Tabelle 20:** Ergebnisse der Friedel-Crafts-Acylierung von Benzol mit Acetyl- bzw. Butyrylchlorid zu Acetophenon bzw. Butyrophenon

<b>Acylierungs- mittel</b>	<b>Katalysator</b>	<b>Menge [mmol]</b>	<b>A* [%]</b>	<b>TON / TOF** [h<sup>-1</sup>]</b>
Acetylchlorid	AlCl <sub>3</sub>	25	88	1,0 / 0,3
Acetylchlorid	[C <sub>4</sub> MIM] Cl/ AlCl <sub>3</sub> (1 : 1,2)	25 (30,0 mmol AlCl <sub>3</sub> )	16	0,9 / 0,3
Acetylchlorid	[C <sub>4</sub> MIM] Cl/ AlCl <sub>3</sub> (1 : 1,5)	25 (37,5 mmol AlCl <sub>3</sub> )	38	0,9 / 0,3
Acetylchlorid	[C <sub>4</sub> MIM] Cl/ AlCl <sub>3</sub> (1 : 2)	25 (50,0 mmol AlCl <sub>3</sub> )	87	1,0 / 0,3
Acetylchlorid	[C <sub>4</sub> MIM] Cl/ FeCl <sub>3</sub> (1 : 1,5)	25 (37,5 mmol FeCl <sub>3</sub> )	5	0,1 / 0,0
Acetylchlorid	[C <sub>4</sub> MIM] Cl/ ZnCl <sub>2</sub> (1 : 1,5)	25 (37,5 mmol ZnCl <sub>2</sub> )	1	0,0 / 0,0
Butyrylchlorid	AlCl <sub>3</sub>	25	74	0,8 / 0,3
Butyrylchlorid	[C <sub>4</sub> MIM] Cl/ AlCl <sub>3</sub> (1 : 1,2)	25 (30,0 mmol AlCl <sub>3</sub> )	11	0,6 / 0,2
Butyrylchlorid	[C <sub>4</sub> MIM] Cl/ AlCl <sub>3</sub> (1 : 1,5)	25 (37,5 mmol AlCl <sub>3</sub> )	31	0,7 / 0,2
Butyrylchlorid	[C <sub>4</sub> MIM] Cl/ AlCl <sub>3</sub> (1 : 2)	25 (50,0 mmol AlCl <sub>3</sub> )	74	0,8 / 0,3
Butyrylchlorid	[C <sub>4</sub> MIM] Cl/ FeCl <sub>3</sub> (1 : 1,5)	25 (37,5 mmol FeCl <sub>3</sub> )	3	0,1 / 0,0
Butyrylchlorid	[C <sub>4</sub> MIM] Cl/ ZnCl <sub>2</sub> (1 : 1,5)	25 (37,5 mmol ZnCl <sub>2</sub> )	-	-

Benzol 281 mmol, Acylierungsmittel 28 mmol, Reaktion bei RT, Reaktionszeit 3 h

\* Ausbeute GC nach wässr. Aufarbeitung; \*\* TON bez. auf verfügbaren Kat., TOF mit t = 3 h

AlCl<sub>3</sub> erwies sich als reaktivste Katalysatorkomponente, sowohl allein als auch in den zu Testzwecken synthetisierten [C<sub>4</sub>MIM]-Chloroaluminaten. Vergleicht man die erhaltenen Ausbeuten mit der Verwendung von AlCl<sub>3</sub> als Katalysator, so erreicht man diese hohen Ausbeuten ebenfalls unter Verwendung des aciden Chloroaluminates [C<sub>4</sub>MIM] Cl/ AlCl<sub>3</sub> (1 : 2). Die Chloroaluminat mit geringeren Mengenanteil an AlCl<sub>3</sub> weisen auch geringere Ausbeuten an Produkt auf. Dies ist nicht verwunderlich, wenn man sich den Anteil an frei verfügbaren Lewis-aciden Spezies betrachtet. Es wurde jeweils die gleiche molare Menge an ionischer Flüssigkeit verwendet. Betrachtet man sich die Menge an theoretisch zur Verfügung stehenden katalytisch aktiven Lewis-aciden Komponenten, so stellt man schnell fest, dass die ionische Flüssigkeit mit geringerem Mengenanteil an AlCl<sub>3</sub> dadurch auch einen geringeren Anteil an aciden Spezies für die Friedel-Crafts-Reaktion zur Verfügung stellen kann. Stellt man die erreichten Ausbeuten an Produkt der Menge an zur Verfügung stehenden aciden Spezies gegenüber, so ergibt sich zweifellos ein Zusammenhang (Tabelle 21). Auch die errechneten fast gleichen TON verweisen darauf.

**Tabelle 21:** Vergleich der Ausbeuten aus Friedel-Crafts-Acylierung von Benzol mit den durch den Katalysator zur Verfügung stehenden Lewis-aciden Spezies.

Acylierungs-Mittel (AM)	Katalysator	verfügbare acide Spezies (VS)	VS/AM	A*
		[mmol]	[%]	[%]
Acetylchlorid	AlCl <sub>3</sub>	25	89	88
Acetylchlorid	[C <sub>4</sub> MIM] Cl/ AlCl <sub>3</sub> (1 : 1,2)	5	18	16
Acetylchlorid	[C <sub>4</sub> MIM] Cl/ AlCl <sub>3</sub> (1 : 1,5)	12,5	45	38
Acetylchlorid	[C <sub>4</sub> MIM] Cl/ AlCl <sub>3</sub> (1 : 2)	25	89	87
Butyrylchlorid	AlCl <sub>3</sub>	25	89	74
Butyrylchlorid	[C <sub>4</sub> MIM] Cl/ AlCl <sub>3</sub> (1 : 1,2)	5	18	11
Butyrylchlorid	[C <sub>4</sub> MIM] Cl/ AlCl <sub>3</sub> (1 : 1,5)	12,5	45	31
Butyrylchlorid	[C <sub>4</sub> MIM] Cl/ AlCl <sub>3</sub> (1 : 2)	25	89	74

Benzol 281 mmol, Acylierungsmittel 28 mmol, Reaktion bei RT, Reaktionszeit 3 h

\* Ausbeute a Acylierungsprodukt (Acetophenon bzw. Butyrophenon) wässriger Aufarbeitung

Diese Beispielreaktion zeigt auch deutlich den Reaktivitätsunterschied der eingesetzten Acylierungsmittel. Ähnlich wie bei der Alkylierung sinkt die Bereitschaft zur Reaktion mit steigender Kettenlänge für die hier ausgewählten Acylierungsmittel (vgl. erreichte Ausbeuten Acetylchlorid mit Butyrylchlorid).

Bei weiterer Betrachtung der Ergebnisse stellt man fest, dass die erwartete Reaktivität durch die verwendeten Lewis-Säuren in der ionischen Flüssigkeit beeinflusst wird. Die Chloroaluminate weisen bei gleichem Mengenanteil (1 : 1,5) von Lewis-Säure eine größere Reaktivität als das verwendete Fe-haltige Derivat auf. Die katalytische Aktivität der Zn-haltigen ionischen Flüssigkeit [C<sub>4</sub>MIM] Cl/ ZnCl<sub>2</sub> (1 : 1,5) ist dabei noch etwas geringer als die des entsprechenden Fe-Derivates. Die Reaktivität folgt damit der der konventionellen Lewis-Säuren (AlCl<sub>3</sub> > FeCl<sub>3</sub> > ZnCl<sub>2</sub>).<sup>[81, 86]</sup> Diese Reaktivitätsreihe steht aber im Gegensatz zu den durch Valkenberg et al.<sup>[140]</sup> erhaltenen Ergebnissen mit diesen ionischen Flüssigkeiten für Friedel-Crafts-Acylierungen. In diesen Untersuchungen werden die besten Ergebnisse mit den Fe-haltigen [C<sub>4</sub>MIM]-Derivaten erhalten. Die entsprechenden Chloroaluminate zeigen unter den dort gewählten Bedingungen (100 °C, 1 h) die geringsten Ausbeuten an Acylierungsprodukt. Ebenfalls kann in den hier untersuchten Reaktionen nicht bestätigt werden, dass ein katalytischer Einsatz bei der Verwendung dieser aciden ionischen Flüssigkeiten möglich ist (TON ≤ 1). In allen Experimenten, sowohl bei der Reaktion von Benzol mit



Acetylchlorid bzw. Butyrylchlorid als auch den entsprechenden Reaktionen mit Toluol, werden Ausbeuten entsprechend der eingesetzten bzw. verfügbaren Menge an Lewis-aciden katalytisch wirkenden Spezies erreicht, was beweist, dass der Katalysator durch die Bildung eines Komplexes mit dem Produkt der Acylierung entzogen wird. Es ist möglich, dass der Lewis-Säure/-Produkt-Komplex bei der Verwendung höherer Temperaturen gespalten werden kann, wodurch die Lewis-Säure erneut katalysiert. Vor allem bei Fe-haltigen aciden ionischen Flüssigkeiten konnte dieser Effekt gefunden werden, wodurch ein höherer Umsatz erreicht wird als Katalysatormenge der Reaktion zur Verfügung steht<sup>[88, 140]</sup> (vgl. [Tabelle 9](#)). Da die hier untersuchten Reaktionen mit Lewis-aciden ionischen Flüssigkeiten bei Raumtemperatur durchgeführt wurden, konnte dieser Effekt nicht bestätigt werden. Weiterhin wird angegeben, dass die Löslichkeit der Fe-Spezies in der aromatischen Phase sehr groß ist, so dass erhebliche Mengen an Katalysator ausgewaschen werden, wodurch die Verwendung dieser ionischen Flüssigkeiten für diese Reaktionen in der Flüssigphase stark eingeschränkt ist.<sup>[88, 140]</sup>

Auch die Ergebnisse der Friedel-Crafts-Acylierung von Toluol bestätigen die Aussagen über Reaktivität der unterschiedlichen ionischen Flüssigkeiten, dem erreichbaren Umsatz bezogen auf die zur Verfügung stehende Menge an acider katalytisch aktiver Spezies sowie dem Einfluss des Acylierungsmittels auf die erreichten Ausbeuten an Produkt ([Tabelle 22](#) und [Tabelle 23](#)).

**Tabelle 22:** Friedel-Crafts-Acylierung von Toluol mit Acetylchlorid

Katalysator	n [mmol]	A* [%]	S(x-Methylacetophenon)** [%]		
			p	o	m
AlCl <sub>3</sub>	25	84	94	3	3
[C <sub>4</sub> MIM] Cl/ AlCl <sub>3</sub> (1 : 1,2)	25 (30,0 mmol AlCl <sub>3</sub> )	15	95	2	3
[C <sub>4</sub> MIM] Cl/ AlCl <sub>3</sub> (1 : 1,5)	25 (37,5 mmol AlCl <sub>3</sub> )	32	92	4	4
[C <sub>4</sub> MIM] Cl/ AlCl <sub>3</sub> (1 : 2)	25 (50,0 mmol AlCl <sub>3</sub> )	3	3	3	3
[C <sub>4</sub> MIM] Cl/ FeCl <sub>3</sub> (1 : 1,5)	25 (37,5 mmol FeCl <sub>3</sub> )	5	93	4	3
[C <sub>4</sub> MIM] Cl/ ZnCl <sub>2</sub> (1 : 1,5)	25 (37,5 mmol ZnCl <sub>2</sub> )	-	-	-	-

Toluol 281 mmol, Acetylchlorid 28 mmol, Reaktion bei RT, Reaktionszeit 3 h

\* Ausbeute GC nach wässr. Aufarbeitung;

\*\* Selektivität bzw. Produktverteilung x-Methylacetophenone

In beiden Reaktionen stellt sich heraus, dass das eingesetzte [C<sub>4</sub>MIM] Cl/ AlCl<sub>3</sub> (1 : 2) vergleichbare Ausbeuten an acyliertem Produkt liefert. Die anderen Chloroaluminatereihen sich bezüglich ihres Gehaltes an AlCl<sub>3</sub> und eng damit verbunden den der verfügbaren katalytischen Spezies ein. Vergleicht man die erreichten Ausbeuten beim Wechsel des Aromaten von Benzol zu Toluol, so lässt sich feststellen, dass unter den gewählten vergleichbaren Reaktionsbedingungen höhere Ausbeuten mit Benzol bei Verwendung von AlCl<sub>3</sub> und den entsprechenden [C<sub>4</sub>MIM]-Derivaten zu erreichen sind. Erwartet wurden ähnliche Ausbeuten bei der Verwendung von Toluol, durch die geringfügige Aktivierung des Aromaten mittels Methylgruppe sogar eine gewisse Steigerung. Es zeigt sich, dass die leichte Aktivierung des aromatischen Systems durch eine Methylgruppe in diesem Fall keinen entscheidenden Einfluss ausübt.

**Tabelle 23:** Friedel-Crafts-Acylierung von Toluol mit Butyrylchlorid

Katalysator	Menge [mmol]	A* [%]	S(x-Methylbutyrophenon)** [%]		
			p	o	m
AlCl <sub>3</sub>	25	70	97	1	2
[C <sub>4</sub> MIM] Cl/ AlCl <sub>3</sub> (1 : 1,2)	25 (30,0 mmol AlCl <sub>3</sub> )	9	98	-	2
[C <sub>4</sub> MIM] Cl/ AlCl <sub>3</sub> (1 : 1,5)	25 (37,5 mmol AlCl <sub>3</sub> )	26	96	2	2
[C <sub>4</sub> MIM] Cl/ AlCl <sub>3</sub> (1 : 2)	25 (50,0 mmol AlCl <sub>3</sub> )	69	96	1	3
[C <sub>4</sub> MIM] Cl/ FeCl <sub>3</sub> (1 : 1,5)	25 (37,5 mmol FeCl <sub>3</sub> )	2	98	1	1
[C <sub>4</sub> MIM] Cl/ ZnCl <sub>2</sub> (1 : 1,5)	25 (37,5 mmol ZnCl <sub>2</sub> )	-	-	-	-

Toluol 281 mmol, Butyrylchlorid 28 mmol, Reaktion bei RT, Reaktionszeit 3 h

\*Ausbeute GC nach wässr. Aufarbeitung;

\*\*Selektivität bzw. Produktverteilung x-Methylbutyrophenone

Das eingesetzte Zn-haltige Derivat [C<sub>4</sub>MIM] Cl/ ZnCl<sub>2</sub> (1 : 1,5) zeigt unter den gewählten Reaktionsbedingungen bei der Verwendung von Toluol als Aromat keine katalytische Aktivität. Bei der Reaktion von Benzol mit Acetylchlorid wurden hingegen geringe Ausbeuten (1 %) an Acetophenon erhalten (vgl. [Tabelle 20](#)).

Bei der Friedel-Crafts-Acylierung von Toluol mit Butyrylchlorid sowie Acetylchlorid erhält man drei verschiedene stellungsisomer acylierte Produkte ([Reaktionsschema 21](#)). Die bei Toluol verstärkte p-Selektivität (96 - 98 %) zeigt sich in allen Experimenten. Das theoretisch auch bevorzugte o-Stellungsisomer wird in gleicher Selektivität wie das m-Produkt gebildet, wodurch sich die Verwendung der untersuchten ionischen

Flüssigkeiten nicht von der Verwendung von  $\text{AlCl}_3$  und anderen klassischen Lewis-Säuren unterscheidet.

Aufgrund der Ergebnisse und der Vergleichbarkeit mit konventionellen Lewis-Säuren als Katalysatoren kann festgestellt werden, dass der Einsatz Lewis-acider Imidazolium-basierender Verbindungen unter den hier gewählten Reaktionsbedingungen keine Vorteile gegenüber dem Einsatz der gebräuchlichen Lewis-sauren Katalysatoren aufzeigen kann. Durch den entstehenden Komplex aus Lewis-acider Spezies und Produkt, welcher unter den Reaktionsbedingungen stabil ist, sind stöchiometrische Mengen zum Erreichen hoher Umsätze unumgänglich. Betrachtet man sich die Vorkette der Darstellung dieser aciden ionischen Flüssigkeiten, so können ähnliche Aussagen bezüglich Ökonomie und Ökologie getroffen werden, wie sie schon bei deren Einsatz in Friedel-Crafts-Alkylierungen getroffen wurden.

Da die Verwendung von aciden ionischen Flüssigkeiten unter den gewählten Reaktionsbedingungen keine wesentlichen Unterschiede zur Verwendung von konventionellen Katalysatoren aufweist, wurden weitere Untersuchungen mit einem von Gmouh et al.<sup>[13]</sup> vorgestellten System für Friedel-Crafts-Acylierungen unternommen. In dieser Publikation wurden gute Ergebnisse mit Bismut(III)-Derivaten in ionischen Flüssigkeiten bei der Acylierung von Anisol oder Toluol mit Benzoylchlorid erhalten. Die Reaktion wurde bei 80 °C ausgeführt und konnte hohe Umsätze an Benzoylchlorid bei Verwendung von  $\text{Bi}(\text{Tf}_2\text{N})_3$  in Kombination mit der ionischen Flüssigkeit  $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{Tf}_2\text{N}]$  erzielen. Aber auch die Verwendung von  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  und  $\text{BiCl}_3$  in Kombination mit ionischen Flüssigkeiten zeigte eine Steigerung des Umsatzes an Acylierungskomponente durch den Einsatz verschiedener ionischer Flüssigkeiten ( $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ,  $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ,  $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{PF}_6]$  etc.). Da die erreichten Umsätze an Benzoylchlorid bei Verwendung von  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  und  $\text{BiCl}_3$  etwas geringer ausfallen als bei Verwendung des  $[\text{Tf}_2\text{N}]$ -Derivates und die Acylierung von Toluol mittels Acetylchlorid bzw. Butyrylchlorid im Vergleich mit dem sehr reaktiven Benzoylchlorid im allgemeinen geringere Umsätze bedingt, wurden etwas verschärfte Reaktionsbedingungen (Mikrowelleneinsatz,  $T = 115$  °C) gewählt. Die erhaltenen Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in [Tabelle 24](#) und [Tabelle 25](#) dargestellt.

Durch höhere Temperatur und Einsatz von Mikrowellen als Energieeintrag konnten nur geringe Ausbeuten (bis 5 %) an acyliertem Produkt erhalten werden.

Auch konnten die Untersuchungen unter konventionellen Bedingungen (24 h, 80 °C) die Ergebnisse im Mikrowellenfeld nicht bestätigen, da unter diesen Bedingungen keine Ausbeuten an Produkt festgestellt werden konnten.

**Tabelle 24:** Friedel-Crafts-Acylierung von Toluol mit Acetylchlorid im Mikrowellenfeld

Katalysator	Menge [mmol]	A* [%]	S(x-Methylacetophenon)** [%]		
			p	o	m
BiCl <sub>3</sub>	5	-	-	-	-
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	1	98	1	1
BiCl <sub>3</sub> /[C <sub>4</sub> MIM][BF <sub>4</sub> ]	5/ 2 g	-	-	-	-
BiCl <sub>3</sub> /[C <sub>4</sub> MIM][PF <sub>6</sub> ]	5/ 2 g	2	97	2	1
BiCl <sub>3</sub> /[C <sub>1</sub> MIM][Tf <sub>2</sub> N]	5/ 2 g	4	96	3	1
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /[C <sub>4</sub> MIM][BF <sub>4</sub> ]	5/ 2 g	1	98	1	1
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /[C <sub>4</sub> MIM][PF <sub>6</sub> ]	5/ 2 g	3	96	2	2
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /[C <sub>1</sub> MIM][Tf <sub>2</sub> N]	5/ 2 g	5	97	2	1

Toluol 281 mmol, Acetylchlorid 28 mmol, Reaktion bei 115 °C, MW, Reaktionszeit 2 h

\* Ausbeute GC ohne Aufarbeitung;

\*\* Selektivität bzw. Produktverteilung x-Methylacetophenone

Vergleicht man die erreichten Ausbeuten mit den Literaturwerten<sup>[13]</sup> aus der Reaktion von Toluol mit Benzoylchlorid, so stellt man ähnliche Beziehungen fest. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stellt gegenüber BiCl<sub>3</sub> die reaktivere Katalysatorkomponente dar. Ähnliche Gemeinsamkeiten entstehen bei dem Vergleich der unterstützenden Wirkung der eingesetzten ionischen Flüssigkeiten. Das Tetrafluoroborat bewirkt keine zusätzliche Steigerung der Ausbeute. Hingegen erreicht man durch die Verwendung von [C<sub>4</sub>MIM][PF<sub>6</sub>] sowie von [C<sub>1</sub>MIM][Tf<sub>2</sub>N] eine Steigerung der Ausbeute im Vergleich zu ihrer Verwendung ohne den Einsatz ionischer Flüssigkeit.

Bei Verwendung von BiCl<sub>3</sub> sowie Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurde laut Lit. eine Reaktion zwischen ionischer Flüssigkeit und Bi-Katalysator festgestellt. Es konnten verschiedene Bi-Salze (u.a. [C<sub>2</sub>MIM][BiCl<sub>4</sub>]) nach der Friedel-Crafts-Reaktion identifiziert werden, was eine Reaktion zwischen ionischer Flüssigkeit und dem verwendeten Katalysator nahelegt.<sup>[13]</sup>

Es wurde versucht, die eingesetzten Katalysatorkomponenten aus Bi-Salz und ionischer Flüssigkeit wiederzugewinnen, um sie erneut einzusetzen. Jedoch wurde eine Veränderung festgestellt. Eine starke Braunfärbung trat auf, sobald eine Reaktion zwischen Aromat und Acylierungsmittel durch Ausbeuten an Produkt nachweisbar war.

**Tabelle 25:** Friedel-Crafts-Acylierung von Toluol mit Butyrylchlorid im Mikrowellenfeld

Katalysator	Menge [mmol]	A* [%]	S(x-Methylbutyrophenon)** [%]		
			p	o	m
BiCl <sub>3</sub>	5	-	-	-	-
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	-	-	-	-
BiCl <sub>3</sub> /[C <sub>4</sub> MIM][BF <sub>4</sub> ]	5/ 2 g	-	-	-	-
BiCl <sub>3</sub> /[C <sub>4</sub> MIM][PF <sub>6</sub> ]	5/ 2 g	1	99	1	-
BiCl <sub>3</sub> /[C <sub>1</sub> MIM][Tf <sub>2</sub> N]	5/ 2 g	2	97	2	1
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /[C <sub>4</sub> MIM][BF <sub>4</sub> ]	5/ 2 g	-	-	-	-
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /[C <sub>4</sub> MIM][PF <sub>6</sub> ]	5/ 2 g	1	98	1	1
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /[C <sub>1</sub> MIM][Tf <sub>2</sub> N]	5/ 2 g	3	97	2	1

Toluol 281 mmol, Butyrylchlorid 28 mmol, Reaktion bei 115 °C, MW, Reaktionszeit 2 h

\* Ausbeute GC ohne Aufarbeitung;

\*\* Selektivität bzw. Produktverteilung x-Methylacetophenone

Ein einfaches Recycling der Katalysatorphasen, das heißt, deren Abtrennung, Reinigung, Trocknung und erneuter Einsatz in der Reaktion, bewirkte keine Reaktion der erneut eingesetzten Edukte. Ähnliche Katalysatorsysteme konnten aber erfolgreich bei der Friedel-Crafts-Acylierung mit Benzoylchlorid wiederholt eingesetzt werden<sup>[13]</sup>. Hier ist aber zu beachten, dass die Reaktion unter mildereren Bedingungen (80 °C) und unter Verwendung eines sehr reaktiven Acylierungsmittels durchgeführt wurde. Weitere Untersuchungen der Veränderung des Katalysators könnten hierbei hilfreich sein, um aufzuklären, weshalb in den Untersuchungen unter Mikrowellenbedingungen sowie bei dem Einsatz anderer Acylierungsreagenzien andere Resultate (Recycling) aufgefunden wurden.

## 5. Zusammenfassung

Gegenstand dieser Arbeit war die Untersuchung von Friedel-Crafts-Reaktionen in Gegenwart ionischer Flüssigkeiten. Dazu wurden Möglichkeiten des Einsatzes dieser Verbindungsklasse weitergehend untersucht, um einen Vergleich mit konventionellen Friedel-Crafts-Reaktionssystemen sowie den Vergleich zwischen den verschiedenen Möglichkeiten des Einsatzes ionischer Flüssigkeiten anzustreben.

Für die Friedel-Crafts-Alkylierung fungierte die Alkylierung von Benzol mit 1-Dodecen als Reaktionsbeispiel, da sie als Testreaktion für die Darstellung von linearen Alkylbenzolen (LAB), ein industrielles Zwischenprodukt, verwendet werden kann und alle wesentlichen Eigenschaften einer solchen Reaktion einschließlich Neben- und Folgereaktionen aufzeigt.

Als Lewis-acide ionische Flüssigkeiten wurden  $[C_4MIM]$ -Schmelzen durch Zusammenfügen von  $[C_4MIM][Cl]$  mit Lewis-Säuren ( $AlCl_3$ ,  $FeCl_3$ ,  $ZnCl_2$  und  $SnCl_2$ ) in molaren Verhältnissen von 1 : 1,2 bis 1 : 2,0 (Halogenid : Lewis-Säure). Die so dargestellten aciden Schmelzen weisen je nach gewählter Lewis-Säure und Mengenanteil dieser unterschiedlich acide und somit auch katalytisch aktive Eigenschaften auf. Die stark Lewis-sauren Chloroaluminate (Molmengenverhältnis 1 : 1,5 und 1 : 2) katalysieren unter den gewählten Reaktionsbedingungen (1 h, RT) die Reaktion. Die Ergebnisse sind vergleichbar mit dem Einsatz von  $AlCl_3$  als Katalysator. Das Produktspektrum monoalkylierter Produkte ist gleich. Unter Verwendung der Lewis-aciden ionischen Flüssigkeiten wird die Selektivität auf gewünschte monoalkylierte Produkte durch ein größeres Aufkommen mehrfachalkylierter Produkte vermindert. Die weiterhin für die Untersuchung synthetisierten ionischen Flüssigkeiten katalysieren die Reaktion unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht. Durch Recyclingversuche der Chloroaluminate wurde eine rasche Abnahme der katalytischen Aktivität mit zunehmender Zyklenzahl aufgezeigt. Als wesentliche Ursache des Verlustes der Aktivität stellte sich die hydrolytische Zerstörung des Katalysators heraus. Im Vergleich mit dem konventionell eingesetzten Katalysator  $AlCl_3$  konnten weder durch bessere Reaktivität noch durch Betrachtung der Katalysatorvorgeschichte (Herstellung) wesentliche Vorteile der Verwendung dieser Lewis-aciden ionischen Flüssigkeiten für dieses Reaktionsbeispiel herausgestellt werden.

Anders verhält es sich bei der Additivierung der schwefelsauer katalysierten Reaktion von Benzol mit 1-Dodecen. Hier konnten durch die Additivierung in einem Bereich von

1-2 mol% zur Säure erhebliche Steigerungen des Umsatzes an 1-Dodecen (bis 67 %) mit verschiedenen Additiven ([HMIM][HSO<sub>4</sub>], [(C<sub>8</sub>)<sub>3</sub>C<sub>1</sub>N][HSO<sub>4</sub>] und [C<sub>1</sub>MIM][p-TS]) bei unveränderter Produktzusammensetzung (vgl. mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) erreicht werden. Durch Verwendung von [(C<sub>8</sub>)<sub>3</sub>C<sub>1</sub>N][HSO<sub>4</sub>] wird das Reaktionsgemisch einphasig, was die einfache Separation der Katalysatorphase erschwert. Bei Verwendung der Imidazolium-basierenden Additive blieb die zweiphasige Reaktionsführung der schwefelsauer katalysierten Reaktion erhalten. Die Verwendung von Schwefelsäure als Katalysator bedingt eine Neutralisation der organischen Reaktionsphase nach Abtrennung. Die herkömmliche wässrige Neutralisation wurde erfolgreich durch Einsatz von tertiären Aminen (N-Methylimidazol, Triethylamin und Trioctylamin) ersetzt. Unter Verwendung von N-Methylimidazol als Base zur Neutralisation entsteht ein einfach abzutrennendes Neutralisationsprodukt, welches wieder als Additiv einsetzbar ist, da es dem untersuchten Additiv [HMIM][HSO<sub>4</sub>] entspricht. Dadurch ist es möglich, die Neutralisation ohne den Einsatz wässriger Basen zu gestalten und es entsteht ein Produkt, welches wieder als Zusatz zum Katalysator verwendet werden kann, um eine Umsatzsteigerung zu bewirken. Der so konstruierte Kreislauf bedarf noch eingehender Untersuchung, könnte aber in einfacher Weise in einen schwefelsauer katalysierten Prozess integriert werden und würde somit durch einfache Maßnahmen (Austausch der Base und Additivierung der Katalysatorsäure mit Neutralisationsprodukt) zu einer Verbesserung eines bestehenden Prozesses beitragen.

Bei dem Vergleich schwefelsauer katalysierter und Lewis-sauer (AlCl<sub>3</sub>, acide Imidazoliumchloroaluminate) katalysierter Reaktion von Benzol mit 1-Dodecen kann festgestellt werden, dass die durch Schwefelsäure katalysierte Reaktion trotz Additivierung mit ionischen Flüssigkeiten zur Erreichung adäquater Umsätze längere Reaktionszeiten (bis 24-fach), höhere Temperaturen (80 °C statt RT) und größere Katalysatormengen (bis 10-fach) benötigt. Die Zusammensetzung monoalkylierter Produkte ist unter Verwendung von Schwefelsäure zugunsten gewünschter langkettiger Isomere (2-Phenyldodecan) verschoben. Für die Herstellung der Hauptkomponenten der eingesetzten wirksamen Katalysatoren (AlCl<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) besteht energetisch ein großer Unterschied. Eine vergleichende Bilanz bestehender Prozesse mit AlCl<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> könnte genaueren Aufschluss über die Vor- und Nachteile sowohl des Einsatzes der konventionellen Katalysatorsysteme als auch der unter Verwendung ionischer Flüssigkeiten geben. Als Trend lässt sich jedoch feststellen, dass der Einsatz von ionischen Flüssigkeiten in einer schwefelsauer katalysierten Reaktion wesentliche Verbesserungen in sich birgt. Hingegen waren keine entscheidenden Verbesserungen durch den Einsatz von Lewis-aciden Chloroaluminat-Schmelzen ersichtlich.

Weiterhin wurde zusätzlich zur Alkylierung mittels 1-Dodecen die Reaktion von Benzol, Toluol bzw. Anisol mit Alkoholen (n-Octanol, Isopropanol) gewählt, um die erhaltenen Ergebnisse auf andere nicht halogenhaltige Substrate zu übertragen. In diesem Zusammenhang wurden auch Untersuchungen des von Gmouh et al.<sup>[13]</sup> gezeigten Einsatzes der Immobilisierung von Bismut-Salzen ( $\text{BiCl}_3$  und  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) als Friedel-Crafts-Katalysatoren in ionischen Flüssigkeiten ( $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{BF}_4]$ ,  $[\text{C}_8\text{MIM}][\text{BF}_4]$  und  $[\text{C}_8\text{MIM}][\text{PF}_6]$ ) angestrebt. Für die ausgewählten Reaktionsbeispiele konnte katalytische Aktivität nachgewiesen werden, jedoch wurde nur ein geringer Umsatz an Alkylierungskomponente sowohl unter konventionellen (80 °C, 3 h) als auch durch Einsatz von Mikrowellentechnik (110 °C, 3 h) erreicht, da die eingesetzten Bismut-Salze die Reaktionen mit diesen Aromaten und Alkoholen nicht ausreichend unterstützen, wie es unter anderem durch reaktivere Edukte (aromatische Alkohole) erreicht werden kann. Untersuchungen unter Anhebung der Parameter Druck und Temperatur könnten sich hierbei erfolgsversprechend auswirken.

Die Ergebnisse des Einsatzes Lewis-acider ionischer Flüssigkeiten sowie die der Verwendung mit ionischen Flüssigkeiten additiver Schwefelsäure waren vergleichbar mit der Verwendung konventioneller Katalysatoren. Es konnte keine Verbesserung durch den Einsatz ionischer Flüssigkeiten aufgezeigt werden. Das entstehende Koppelprodukt (Wasser) zerstört die Lewis-aciden Komponenten bzw. verdünnt die eingesetzte Brønsted-Säure und verhindert so den Einsatz unterstöchiometrischer Mengen an Katalysator.

Für die Untersuchungen der Friedel-Crafts-Acylierung wurden Acetylchlorid und Butyrylchlorid als Acylierungsreagenzien für Aromaten (Toluol, Benzol) gewählt. Untersucht wurden als Katalysatoren die Lewis-aciden ionischen Flüssigkeiten, welche auch Untersuchungsgegenstand der Alkylierung mit 1-Dodecen waren. Keine der untersuchten Reaktionsbeispiele konnte in Kombination mit ionischen Flüssigkeiten und den gewählten Reaktionsbedingungen (RT) einen TON größer 1 aufweisen, wodurch der Einsatz katalytischer Mengen ausgeschlossen werden konnte. Dadurch unterscheidet sich der Einsatz der untersuchten Lewis-aciden Schmelzen nicht vom Einsatz der konventionellen Lewis-sauren Katalysatoren, was eine ökonomische wie ökologische Betrachtung zu ähnlichen Aussagen kommen lässt, wie bei Verwendung dieser Verbindungen in der Friedel-Crafts-Alkylierung (Benzol mit 1-Dodecen).

Die weiterhin untersuchten Bi-Salze in Kombination mit den schon genannten ionischen Flüssigkeiten zeigten geringe katalytische Aktivität. Selbst unter Mikrowellenbedingungen (115 °C, 2 h) wurden nur Umsätze an Acylierungs-



komponente bis 5 % erreicht. Hier sind weitere Untersuchungen unter extremeren Bedingungen (Temperatur, Druck) notwendig, um gewünschte Reaktivitäten mit den eingesetzten Edukten zu erhalten.

Verallgemeinernd ist die Möglichkeit des Einsatzes ionischer Flüssigkeiten in Friedel-Crafts-Reaktionen festzuhalten. Jedoch ist durch die Verwendung der hierbei untersuchten Lewis-aciden Imidazolium-Schmelzen kein wesentlicher Vorteil im Vergleich zu konventionellen Katalysatoren in der ausgewählten Beispielreaktionen ersichtlich. Der Einsatz ionischer Flüssigkeiten als Additivierungsmittel zu einer schwefelsauer katalysierten Friedel-Crafts-Alkylierung eröffnet ein aussichtsreiches Anwendungsfeld, welches weiterer Untersuchungen und vergleichender Bilanzierung bedarf. Der Einsatz von Bismut-Salzen in Kombination mit ionischen Flüssigkeiten ist eine weitere Variante des Einsatzes ionischer Flüssigkeiten in Friedel-Crafts-Reaktionen. Hier sollten für weniger reaktive Edukte, wie sie hier in den Beispielreaktionen Anwendung fanden, durch die Wahl geeigneter Reaktionsparameter (Temperatur, Druck) erfolversprechende Ergebnisse erzielbar sein.

## 6. Experimenteller Teil

### 6.1. Verwendete Geräte

#### 6.1.1. Analysengeräte

##### 6.1.1.1. Waagen

- Precisa XT 220A ; ©Precisa Instruments AG, Schweiz
- Satorius PT 1200; BENDEZ&HOBEIN

##### 6.1.1.2. Karl-Fischer-Titration

**Gerät** : Mettler DL 37 KF Coulometer

##### 6.1.1.3. GC und GC/MS

	GC	GC/ MS
<b>Gerät</b>	: HP 6890 GC System	HP 5890 Serie II GC
<b>Software</b>	: Chemstation	MS Chemstation CBT
<b>Säule</b>	: Chrompack HP 5 MS 30 m × 0,25 mm × 0,25 µm	HP 5 MS 30 m × 0,25 mm × 0,25 µm
<b>Detektor</b>	: FID	HP 5972 MSD
<b>Trägergas</b>	: Wasserstoff	Helium
<b>Säulendruck</b>	: 10,4 psi	7,3 psi
<b>Interner Standard</b>	: Hexadecan 10 µL	Hexadecan 10 µL
<b>Injektionsvolumen</b>	: 1 µL	1 µL
<b>Probenaufgabe</b>	: Autosampler	Autosampler
<b>Anfangstemperatur</b>	: 50 °C/ 1 min	50 °C
<b>Aufheizrate</b>	: 5 K/min	5 K/min
<b>Endtemperatur</b>	: 270 °C / 40 min	270 °C / 40 min

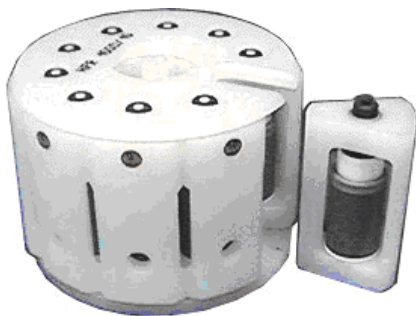
##### 6.1.1.4. Kernresonanzspektroskopie

**Gerät** : Bruker AVANCE 200  
**Messfrequenz** : <sup>1</sup>H (200 MHz)  
 : <sup>13</sup>C (50 MHz)  
**Einheit** : parts per million (ppm)  
**Standard** : TMS (extern)

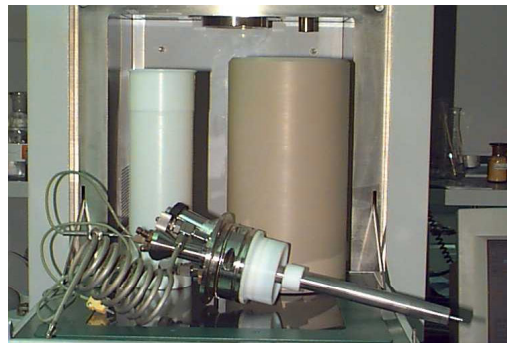
### 6.1.2. Mikrowellenapparaturen

- Gerät** : Ethos®1600 Mikrowellensystem, MLS GmbH Leutkirch/ Allgäu  
**Software** : Easywave; MLS GmbH Leutkirch/ Allgäu  
**Probengefäße** : a) 10-fach Rotor HPR 1000  
b) Mikrowellenautoklav „µClave“; MLS GmbH Leutkirch/Allgäu  
c) Glasrückflussapparatur (2-Hals-Kolben, Magnetrührer, faseroptischer Temperaturmessfühler)

a)



b)



### 6.1.3. Mehrfachreaktor

- Gerät** : Caroussel 6 Place Reaction Station, Radleys Discovery Technologies, Shire Hill, Saffron Walden, Essex CB11 3AZ, UK  
**Probengefäße** : 250 mL Rundkolben



## 6.2. Verwendete Stoffe

Substanz	Erläuterung
[C <sub>1</sub> MIM][Tf <sub>2</sub> N]	: P. Wasserscheid, Aachen
1-Dodecen	: Aldrich D22,160-0, 95 %
1-Octanol	: Merck 2297997 > 99 % (GC)
Acetonitril	: Fluka 00710, >99 % (GC)
Acetylchlorid	: Fluka 00990, >99 % (GC)
Aluminiumchlorid	: Fluka 06220, wasserfrei 99 %
Anisol	: Fluka 10520, >99 % (GC)
Benzol	: Fluka 12560; >99 % (GC)
Bismut(III)chlorid	: Fluka 95377, zur Analyse 97 %
Bismut(III)oxid	: Fluka 95381, > 98 % (KT)
Butylchlorid	: Fluka 19760, > 99% (GC)
Butyrylchlorid	: Fluka 19310, > 98 % (GC)
Dichlormethan	: Fluka 66750 >98 % (GC)
Cholinchlorid	: Aldrich C7,970-0, 99 %
Eisen(III)chlorid	: Riedel-de Haen 12321, wasserfrei > 98 %
Ethylacetat	: Fluka 45780
Ethylbromid	: Fluka 03150
Hexadecan	: Merck 8.20633.1000, zur Synth. 99 % (GC)
Hexafluorophosphorsäure	: Fluka 52515, techn. 65 % in Wasser
Imidazol	: Aldrich I20-2, 99 % (GC)
Natrium	: Fluka
Natriumhydrogensulfat	: VEB Laborchemie Apolda
Natriumsulfat	: VEB Laborchemie Apolda
Natriumtetrafluoroborat	: Fluka 71525, > 98 %
N-Methylimidazol	: Fluka 67560, > 99% (GC)
o-Methylacetophenon	: Merck 822089, zur Synth. 98 % (GC)
Phosphorsäure	: VEB Laborchemie Apolda, 85 % zur Analyse
p-Methylacetophenon	: Aldrich M2,6661-5, 95 % (GC)
p-Toluolsulfonsäure-Monohydrat	: Merck 8.14725.1000, zur Synt. > 98 %
p-Toluolsulfonsäureethylester	: Fluka
p-Toluolsulfonsäuremethylester	: Fluka
Schwefelsäure	: Riedel-de Haen 07208, 95-97 %
Toluol	: Riedel-de Haen 24529, > 99,5 % (GC)
Triethylamin	: Fluka 90340, > 99,5 % (GC)
Trioctylamin	: Fluka 92830, >98 % (GC)
Zink(II)chlorid	: Merck 1.08816.0250, zur Analyse
Zinn(II)chlorid	: Merck 8.18150.0100, wasserfrei, zur Synth. 97 %

### 6.3. Analytik

#### 6.3.1. GC-Analytik

Zur Bestimmung der Produktzusammensetzung, des Umsatzes und der Ausbeute wurden gaschromatographische Analysen durchgeführt. Qualitative Ergebnisse wurden durch entsprechende Vergleichssubstanzen oder durch GC-MS-Analytik ermöglicht. Quantitative Aussagen beruhen auf der Methode mit internem Standard. Dabei wurde jeder Probe die gleiche Menge an internem Standard zugesetzt. Durch die Proportionalität des Verhältnisses der Massen einer Komponente und des zugegebenen internen Standards zum Verhältnis der Flächen beider Substanzen im Gaschromatogramm, ließ sich nach einem experimentell bestimmten oder berechneten Korrekturfaktor der Umsatz (Gleichung 2) bzw. die Ausbeute (Gleichung 3) berechnen.

#### Gleichung 2

$$U_i[\%] = \left[ 1 - K_i \frac{F_i \times m_{IS}}{F_{IS} \times m_i} \right] \times 100\%$$

#### Gleichung 3:

$$A_i[\%] = K_i \frac{F_i \times m_{IS} \times M_{Ed}}{F_{IS} \times m_{Ed}^0 \times M_i} \times 100\%$$

#### Gleichung 4:

$$K_i = \frac{m_i \times F_{IS}}{m_{IS} \times F_i}$$

#### Gleichung 5:

$$s_{Kf}(FID) = \frac{M_i}{n_i \times 12}$$

$$K_i = \frac{s_{Kf}(i)}{s_{Kf}(IS)}$$

- $U_i$  : Umsatz Substrat i
- $A_i$  : Ausbeute Produkt i
- $F_i$  : Peakfläche Substanz i (Substrat)
- $F_{IS}$  : Peakfläche IS
- $m_i$  : Masse Substrat
- $m_{IS}$  : Masse Standard
- $K_i$  : Korrekturfaktor der Substanz i (Substrat)
- $M_{Ed}$  : Molmasse Substrat
- $M_i$  : Molmasse Produkt i
- $F_i$  : Peakfläche Substanz I (Substrat)
- $F_{IS}$  : Peakfläche IS
- $m_i$  : Masse Substrat
- $m_{IS}$  : Masse Standard
- $K_i$  : Korrekturfaktor der Substanz i (Substrat)
- $M_i$  : Molmasse Produkt i
- $s_{Kf}$  : stoffspezifischer Korrekturfaktor
- $n_i$  : C-Atome mit H-Atom im Molekül

Experimentell ist der Korrekturfaktor für jede Verbindung durch die gaschromatografische Vermessung der Einzelkomponenten mit internem Standard und

Auswertung der Flächen erhältlich (Gleichung 4). Es ist aber auch möglich, den Korrekturfaktor näherungsweise zu berechnen und ihn somit festzulegen (Gleichung 5).<sup>[216]</sup>

Bei Strukturisomeren lässt sich näherungsweise annehmen, dass die Korrekturfaktoren gleich sind. Tabelle 26 zeigt die für die Berechnungen verwendeten Korrekturfaktoren.

**Tabelle 26:** Verwendete Korrekturfaktoren bezogen auf n-Hexadecan als interner Standard

Substanz	Korrekturfaktor
Acetophenon	1,85
Acetylchlorid	6,65
Anisol	1,62
Benzol	1,18
Butylacetophenon	1,60
Butyrylchlorid	3,51
Dodecen	1,18
Isopropanol	3,20
Methylacetophenone	1,52
N-Methylimidazol	5,90
Phenyldodecane	1,40
Toluol	1,15

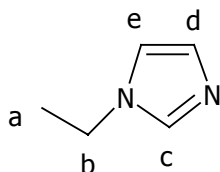
#### 6.4. Darstellung von N-Ethylimidazol

In Anlehnung an Bonhote et al.<sup>[49]</sup> wurde diese Verbindung als Ausgangsverbindung für ionische Flüssigkeiten dargestellt.

In einen 1 L Dreihalskolben mit Rückflusskühler, 250 mL Tropftrichter und magnetischem Rührer wurden unter Schutzgas 2,2 mol (50,8 g) Natrium gegeben. Nach der langsamen Zugabe von 500 mL abs. Ethanol (getrocknet über Molsieb 3A) zur Bildung des Natriumethanolats wurden 2 mol (140 g) Imidazol zugefügt und ½ h gerührt. Der noch warmen Lösung wurden anschließend über 2 h 2,2 mol (247 g) Ethylbromid langsam zugetropft. Danach wurde das Reaktionsgemisch noch 1 h am Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde das entstandene Natriumbromid durch Filtration abgetrennt und der Alkohol am Rotationsverdampfer

entfernt. Die endgültige Reinigung durch Destillation erfolgte über eine 20 cm lange Vigreux-Kolonne bei 15 mbar, 75-80 °C.

Ausbeute: 64% (1,28 mol)



**<sup>1</sup>H-NMR** : (CDCl<sub>3</sub>); δ = 6,9 ppm (s, 1H, H<sub>c</sub>); δ = 6,4 ppm (s, 1H, H<sub>e</sub>); δ = 6,3 ppm (s, 1H, H<sub>d</sub>); δ = 3,2 ppm (q, 2H, H<sub>b</sub>); δ = 0,8 ppm (t, 3H, H<sub>a</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR** : (CDCl<sub>3</sub>); δ = 136 ppm (C<sub>c</sub>); δ = 129 ppm (C<sub>e</sub>); δ = 118 ppm (C<sub>d</sub>); δ = 41 ppm (C<sub>b</sub>); δ = 16 ppm (C<sub>a</sub>)

## 6.5. Darstellung ionischer Flüssigkeiten

### 6.5.1. Darstellung von 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid

#### 6.5.1.1. Darstellung mit Mikrowellenunterstützung

1,35 mol (110 g) N-Methylimidazol und 1,5 mol (139 g) Butylchlorid wurden in ein 500 mL Teflondruckgefäß („µClave“) mit Magnetrührer überführt und dann im Mikrowellenfeld 1,5 h unter Schutzgas (N<sub>2</sub>) bei einer Temperatur von 110 °C zur Reaktion gebracht.

**Mikrowellenprogramm 1:** Eingestellte Mikrowellenparameter zur Darstellung von [C<sub>4</sub>MIM][Cl]

Schritt	Temperaturprogramm	Mikrowellenleistung
1. Aufheizen	RT auf 110°C/ 5 min	500 W
2.	110°C halten / 90 min	200 W
3. Abkühlen	110 °C auf RT/ 20 min	0 W

Nach dem Abkühlen erhält man das Reaktionsprodukt als leicht gelbliche, viskose Flüssigkeit. Das noch enthaltene überschüssige n-Butylchlorid wurde am Rotationsverdampfer bei 40 °C entfernt. Anschließend wurde 3-mal mit je ca. 50 mL Ethylacetat gewaschen. Das Produkt kristallisierte unter Kühlung (Kühlschrank) mit darüber befindlicher Waschlösung (Ethylacetat) langsam aus. Nach Abfiltrieren des

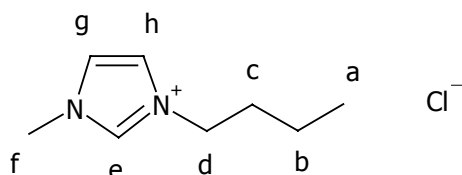
Produktes und der Entfernung flüchtiger Substanzen bei 40 °C im Vakuum einer Ölpumpe erhält man das Produkt als weißes Salz.

Ausbeute: 71% (0,95 mol; 166 g)

### 6.5.1.2. Darstellung ohne Mikrowellenunterstützung

1,00 mol (82 g) N-Methylimidazol und 2,00 mol (185 g) Butylchlorid wurden in einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler unter magnetischer Rührung und Schutzgas (N<sub>2</sub>) 24 h am Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlung der Reaktionsmischung wurde die untere klare Produktphase vom überschüssigen Butylchlorid abgetrennt und dreimal mit je 30 mL Diethylether gewaschen. Das Produkt kristallisiert unter Kühlung (Kühlschrank) mit darüber befindlicher Waschlösung (Diethylether) langsam aus. Nach Abfiltrieren des Produktes und der Entfernung flüchtiger Substanzen bei 40 °C im Vakuum einer Ölpumpe erhält man das Produkt als weißes Salz.

Ausbeute: 82% (0,82 mol; 143 g)



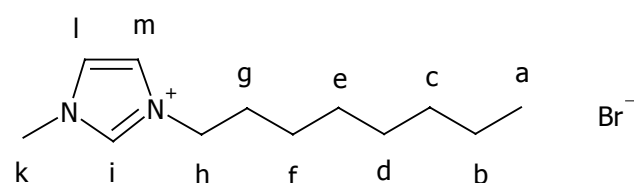
**<sup>1</sup>H-NMR** : (CDCl<sub>3</sub>);  $\delta$  = 10,3 ppm (s, 1H, H<sub>e</sub>);  $\delta$  = 7,5 ppm (d, 1H, H<sub>h</sub>);  $\delta$  = 7,4 ppm (d, 1H, H<sub>g</sub>);  $\delta$  = 4,2 ppm (t, 2H, H<sub>d</sub>);  $\delta$  = 3,9 ppm (s, 3H, H<sub>f</sub>);  $\delta$  = 1,7 ppm (m, 2H, H<sub>c</sub>);  $\delta$  = 1,2 ppm (m, 2H, H<sub>b</sub>);  $\delta$  = 0,7 ppm (t, 3H, H<sub>a</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR** : (CDCl<sub>3</sub>);  $\delta$  = 137 ppm (C<sub>e</sub>);  $\delta$  = 123 (C<sub>h</sub>);  $\delta$  = 121 ppm (C<sub>g</sub>);  $\delta$  = 49 ppm (C<sub>d</sub>);  $\delta$  = 36 ppm (C<sub>c</sub>);  $\delta$  = 31 ppm (C<sub>b</sub>);  $\delta$  = 19 ppm (C<sub>f</sub>);  $\delta$  = 13 ppm (C<sub>a</sub>)

### 6.5.2. Darstellung von 1-Methyl-3-octylimidazoliumbromid

In Anlehnung an [6.5.1.2](#) wurde diese Verbindung hergestellt. Dazu wurden 0,5 mol (41 g) N-Methylimidazol und 1 mol (201 g) n-Octylbromid 24 h bei 80 °C zur Reaktion gebracht. Als Produkt erhält man eine leicht gelbliche viskose Flüssigkeit.

Ausbeute: 75% (0,38 mol; 86 g)



**<sup>1</sup>H-NMR** : (D<sub>2</sub>O);  $\delta$  = 10,6 ppm (s, 1H, H<sub>i</sub>);  $\delta$  = 7,7 ppm (d, 2H, H<sub>l,m</sub>);  $\delta$  = 4,3 ppm (t, 2H, H<sub>h</sub>);  $\delta$  = 4,2 ppm (s, 3H, H<sub>k</sub>);  $\delta$  = 1,9 ppm (d, 2H, H<sub>g</sub>);  $\delta$  = 1,3 ppm (m, 10H, H<sub>b,c,d,e,f</sub>);  $\delta$  = 0,8 ppm (t, 3H, H<sub>a</sub>)

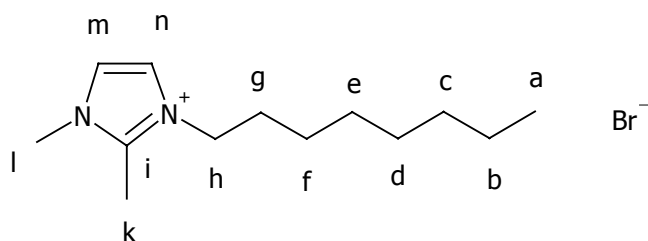


**<sup>13</sup>C-NMR** : (D<sub>2</sub>O);  $\delta = 137$  ppm (C<sub>i</sub>);  $\delta = 124$  ppm (C<sub>m</sub>);  $\delta = 122$  ppm (C<sub>l</sub>);  $\delta = 50$  ppm (C<sub>h</sub>);  
 $\delta = 36$  ppm (C<sub>k</sub>);  $\delta = 32$  (C<sub>g</sub>);  $\delta = 31$  ppm (C<sub>f</sub>);  $\delta = 29,3$  ppm (C<sub>d,e</sub>);  $\delta = 26$  ppm (C<sub>c</sub>);  
 $\delta = 22$  ppm (C<sub>b</sub>);  $\delta = 14$  ppm (C<sub>a</sub>)

### 6.5.3. Darstellung von 1,2-Dimethyl-3-octylimidazoliumbromid

In Anlehnung an 6.5.1.2 wurde diese Verbindung hergestellt. Dazu wurden 0,5 mol (48 g) 1,2-Dimethylimidazol und 1,0 mol (201 g) n-Octylbromid 12 h bei 60 °C zur Reaktion gebracht. Als Produkt erhält man eine leicht gelbliche, viskose Flüssigkeit.

Ausbeute: 83% (0,42 mol; 120,5 g)



**<sup>1</sup>H-NMR** : (D<sub>2</sub>O);  $\delta = 7,5$  ppm (d, 2H, H<sub>m,n</sub>);  $\delta = 4,2$  ppm (t, 2H, H<sub>h</sub>);  $\delta = 3,8$  ppm (s, 3H, H<sub>k</sub>);  $\delta = 2,6$  ppm (s, 3H, H<sub>l</sub>);  $\delta = 1,8$  ppm (m, 2H, H<sub>g</sub>);  $\delta = 1,2$  ppm (m, 10H, H<sub>b,c,d,e,f</sub>);  $\delta = 0,7$  ppm (t, 3H, H<sub>a</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR** : (D<sub>2</sub>O);  $\delta = 136$  ppm (C<sub>i</sub>);  $\delta = 124$  ppm (C<sub>n</sub>);  $\delta = 122$  ppm (C<sub>m</sub>);  $\delta = 50$  ppm (C<sub>h</sub>);  
 $\delta = 36$  ppm (C<sub>l</sub>);  $\delta = 32$  (C<sub>g</sub>);  $\delta = 30$  ppm (C<sub>f</sub>);  $\delta = 29$  (C<sub>d,e</sub>);  $\delta = 26$  ppm (C<sub>c</sub>);  $\delta = 22$  ppm (C<sub>b</sub>);  $\delta = 16$  ppm (C<sub>k</sub>);  $\delta = 14$  ppm (C<sub>a</sub>)

### 6.5.4. Darstellung von Methyltrioctylammoniumhydrogensulfat

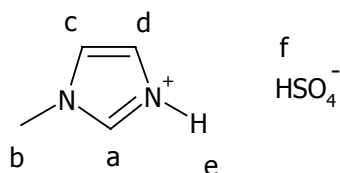
In Anlehnung an Sato et al.<sup>[217]</sup> wurden 0,2 mol (71 g) Trioctylamin und 100 mL Toluol in einem 500 mL Zweihalskolben mit Rückflusskühler und magnetischer Rührung überführt. Anschließend wurden 0,2 mol (27 g Dimethylsulfat) langsam bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von 1 h portionsweise mittels Tropftrichter zugefügt. Nach Zugabe des Dimethylsulfates wurde die Reaktionsmischung 17 h am Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurden der Reaktionslösung 4 mL Wasser zugefügt und die Reaktionsmischung weitere 12 h bei 90 °C gerührt. Nach erneuter Abkühlung auf Raumtemperatur wurden der Reaktionsmischung 80 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (49 Gew%) zudosiert und weitere 12 h stark bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abtrennen der Produktphase und Abdestillieren des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer erhält man eine leicht bräunliche, viskose Flüssigkeit als Produkt.

Ausbeute 95 % (0,19 mol, 88 g)

### 6.5.5. Darstellung von 1-Methylimidazoliumhydrogensulfat

In einen 250 mL Rundkolben mit magnetischem Rührer wurden 1 mol (82 g) N-Methylimidazol und 1 mol (52 g) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (98 %) gegeben und 24 h gerührt. Es entstand eine klare viskose Flüssigkeit. Das Produkt wurde anschließend am Rotationsverdampfer (40 °C, 20 mbar) vorgetrocknet. Die Endtrocknung bzw. Entfernung verdampfbarer Substanzen wurde mittels einer Ölpumpe (5 mbar, 40°C Badtemperatur) realisiert.

Ausbeute 97 % (0,97 mol, 174 g)



<sup>1</sup>H-NMR : (DMSO d<sub>6</sub>); δ = 8,9 ppm (s, 1H, H<sub>a</sub>); δ = 7,6 ppm (d, 2H, H<sub>c,d</sub>); δ = 3,8 ppm (s, 3H, H<sub>b</sub>); δ = 2,4 ppm (s, 1H, H<sub>e</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR : (D<sub>2</sub>O); δ = 136 ppm (C<sub>a</sub>); δ = 123 (C<sub>d</sub>); δ = 120 ppm (C<sub>c</sub>); δ = 35 ppm (C<sub>b</sub>)

### 6.5.6. Darstellung von 1,3-Dimethylimidazolium-, 1,3-Diethylimidazolium- und 1-Ethyl-3-methylimidazolium- p-toluolsulfonat

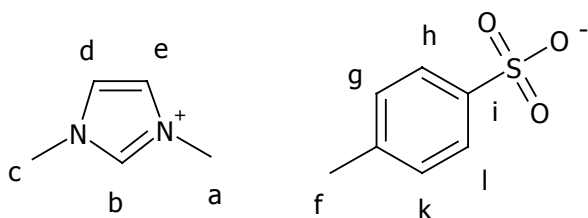
Analog der Darstellung der Imidazoliumchloride (6.5.1.1) wurde das entsprechende N-Alkylimidazol mit dem gewünschten p-Toluolsulfonsäurealkylester zum 1,3-Dialkylimidazolium-p-toluolsulfonat umgesetzt (Tabelle 27).

**Tabelle 27:** Darstellung von 1,3-Dialkylimidazolium-p-toluolsulfonsulfonaten durch Mikrowellensynthese

Substanz	Edukte	eingesetzte Menge	Ausbeute [%]
[C <sub>1</sub> MIM][p-TS]	N-Methylimidazol	16,4 g	95
	p-Toluolsulfonsäuremethylester	34,2 g	(0,19 mol; 51,0 g)
[C <sub>2</sub> EIM][p-TS]	N-Ethylimidazol	19,2 g	93
	p-Toluolsulfonsäureethylester	37,0 g	(0,19 mol; 55,1 g)
[C <sub>2</sub> MIM][p-TS]	N-Ethylimidazol	19,2 g	96
	p-Toluolsulfonsäuremethylester	34,2 g	(0,19 mol; 54,2 g)
	N-Methylimidazol	16,4 g	89
	p-Toluolsulfonsäureethylester	37,0 g	(0,18 mol; 50, 3 g)

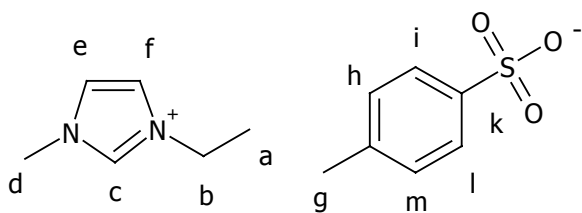
Bei dieser Darstellung ist es nicht sinnvoll, den Ester im Überschuss einzusetzen, da dieser einen höheren Siedepunkt als das N-Alkylimidazol aufweist. Je 0,2 mol des jeweiligen Edukts wurden in ein Teflongefäß des Parallelreaktors überführt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 20 min bei einer Temperatur von 120 °C zur Reaktion gebracht. Nach dem Abkühlen wurde die entstandene ionische Flüssigkeit 3 mal mit je 15 mL Ethylacetat gewaschen und die Reste des Waschmittels erst am Rotationsverdampfer und danach für 5 h bei 100 °C im Vakuum entfernt. Die dargestellten p-Toluolsulfonate kristallisierten über Nacht im Kühlschrank als weißliche Kristalle aus. Schutzgasatmosphäre ist bei der Lagerung zu empfehlen, da die Substanzen hygroskopisch sind.

### 6.5.6.1. Spektroskopische Daten



**<sup>1</sup>H-NMR** : (CDCl<sub>3</sub>); δ = 9,4 ppm (s, 1H, H<sub>b</sub>); δ = 7,7 –7,0 ppm (2d, 4H, H<sub>g,h</sub> und H<sub>i,k</sub>); δ = 7,3 ppm (s, 2H, H<sub>d</sub> und H<sub>e</sub>); δ = 3,8 ppm (s, 6H, H<sub>c</sub> und H<sub>a</sub>); δ = 2,2 ppm (s, 3H, H<sub>f</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR** : (CDCl<sub>3</sub>); δ = 143 ppm (C<sub>b</sub>); δ = 139 -138 ppm (C<sub>k</sub> und C<sub>h</sub>); δ = 128 -125 ppm (C<sub>g</sub> und C<sub>i</sub>); δ = 123 ppm (C<sub>d</sub> und C<sub>e</sub>); δ = 36 ppm (C<sub>f</sub>); δ = 21 ppm (C<sub>c</sub> und C<sub>a</sub>)



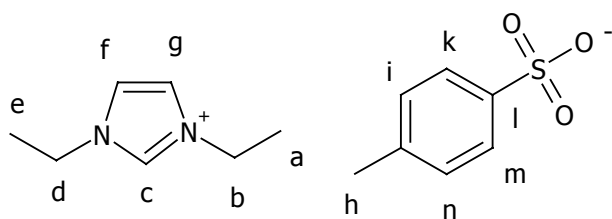
**<sup>1</sup>H-NMR** : (CDCl<sub>3</sub>); δ = 9,5 ppm (s, 1H, H<sub>c</sub>); δ = 7,7 –7,0 ppm (2d, 4H, H<sub>m,h</sub> und H<sub>i,i</sub>);

δ = 7,3 ppm (s, 2H, H<sub>e</sub> und H<sub>f</sub>); δ = 4,3 ppm (m, 2H, H<sub>b</sub>); δ = 3,8 ppm (s, 3H, H<sub>d</sub>);

δ = 2,2 ppm (s, 3H, H<sub>g</sub>); δ = 0,8 ppm (s, 3H, H<sub>a</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR** : (CDCl<sub>3</sub>); δ = 143 ppm (C<sub>c</sub>); δ = 139 -137 ppm (C<sub>i</sub> und C<sub>i</sub>); δ = 128 -125 ppm (C<sub>f</sub> und C<sub>e</sub>); δ = 123 - 121 ppm (C<sub>e</sub> und C<sub>f</sub>); δ = 45 ppm (C<sub>b</sub>); δ = 36 ppm (C<sub>g</sub>); δ = 21 ppm (C<sub>d</sub>);

δ = 15 ppm (C<sub>a</sub>)



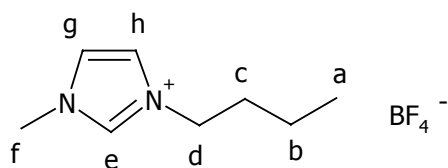
**<sup>1</sup>H-NMR** : (CDCl<sub>3</sub>);  $\delta = 9,6$  ppm (s, 1H, H<sub>c</sub>);  $\delta = 7,7 - 6,9$  ppm (2d, 4H, H<sub>i,n</sub> und H<sub>k,m</sub>);  $\delta = 7,3$  ppm (s, 2H, H<sub>f</sub> und H<sub>g</sub>);  $\delta = 4,1$  ppm (q, 4H, H<sub>b</sub> und H<sub>d</sub>);  $\delta = 2,6$  ppm (s, 3H, H<sub>h</sub>);  $\delta = 1,3$  ppm (s, 6H, H<sub>a</sub> und H<sub>e</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR** : (CDCl<sub>3</sub>);  $\delta = 143$  ppm (C<sub>c</sub>);  $\delta = 139 - 136$  ppm (C<sub>m</sub> und C<sub>k</sub>);  $\delta = 128 - 125$  ppm (C<sub>i</sub> und C<sub>n</sub>);  $\delta = 121$  ppm (C<sub>f</sub> und C<sub>g</sub>);  $\delta = 44$  ppm (C<sub>b</sub> und C<sub>d</sub>);  $\delta = 21$  (C<sub>h</sub>);  $\delta = 15$  (C<sub>a</sub> und C<sub>e</sub>)

### 6.5.7. Darstellung von 1-Butyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat

In einem 500 mL Kolben wurden 0,1 mol (17,5 g) 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid in 250 mL gereinigtem und getrocknetem Acetonitril unter Rühren (Magnetrührer) gelöst. Zu dieser Lösung wurden anschließend 0,13 mol (14 g) Natriumtetrafluoroborat zugegeben und 24 h unter Feuchtigkeitsausschluss (Trockenrohr) bei Raumtemperatur stark gerührt. Das entstandene Natriumchlorid wurde abfiltriert und das Lösungsmittel vom Reaktionsprodukt mittels Rotationsverdampfer (40 °C) abgetrennt. Nach Einengung auf etwa die Hälfte wurde die Lösung nochmals filtriert, da weiteres Natriumchlorid ausfiel. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer erfolgte die endgültige Entfernung flüchtiger Substanzen im Vakuum (40 °C, 7 mbar). Man erhält eine leicht viskose, leicht gelbliche Flüssigkeit.

Ausbeute 87 % (0,09 mol, 19,7 g)



**<sup>1</sup>H-NMR** : (Aceton d<sub>6</sub>);  $\delta = 8,9$  ppm (s, 1H, H<sub>e</sub>);  $\delta = 7,7$  ppm (d, 1H, H<sub>h</sub>);  $\delta = 7,6$  ppm (d, 1H, H<sub>g</sub>);  $\delta = 4,3$  ppm (t, 2H, H<sub>d</sub>);  $\delta = 3,9$  ppm (s, 3H, H<sub>f</sub>);  $\delta = 1,8$  ppm (m, 2H, H<sub>c</sub>);

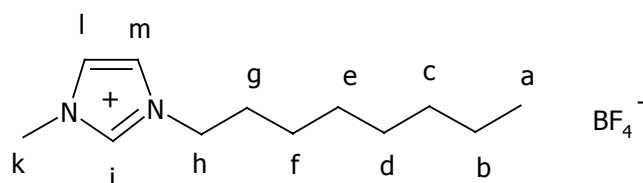
$\delta = 1,3$  ppm (m, 2H, H<sub>b</sub>);  $\delta = 0,9$  ppm (t, 3H, H<sub>a</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR** : (Aceton d<sub>6</sub>);  $\delta = 137$  ppm (C<sub>e</sub>);  $\delta = 124$  ppm (C<sub>h</sub>);  $\delta = 123$  ppm (C<sub>g</sub>);  $\delta = 49$  ppm (C<sub>d</sub>);  $\delta = 36$  ppm (C<sub>c</sub>);  $\delta = 32$  ppm (C<sub>b</sub>);  $\delta = 19$  ppm (C<sub>f</sub>);  $\delta = 13$  ppm (C<sub>a</sub>)

### 6.5.8. Darstellung von 1-Methyl-3-octylimidazoliumtetrafluoroborat

Analog der Darstellung von 1-Butyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat (6.5.7) wurden 0,1 mol (27,5 g) 1-Methyl-3-octylimidazoliumbromid zu 1-Methyl-3-octylimidazoliumtetrafluoroborat umgesetzt. Es entsteht eine leicht viskose Flüssigkeit.

Ausbeute 85 % (0,09 mol, 24,0 g)



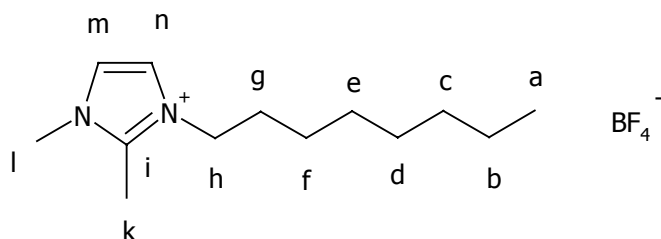
**<sup>1</sup>H-NMR** : (Aceton d<sub>6</sub>);  $\delta = 8,4$  ppm (s, 1H, H<sub>i</sub>);  $\delta = 7,3$  ppm (d, 2H, H<sub>l,m</sub>);  $\delta = 4,1$  ppm (t, 2H, H<sub>h</sub>);  $\delta = 3,9$  ppm (s, 3H, H<sub>k</sub>);  $\delta = 1,9$  ppm (d, 2H, H<sub>g</sub>);  $\delta = 1,3$  ppm (m, 10H, H<sub>b,c,d,e,f</sub>);  $\delta = 0,9$  ppm (t, 3H, H<sub>a</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR** : (Aceton d<sub>6</sub>);  $\delta = 137$  ppm (C<sub>i</sub>);  $\delta = 125$  ppm (C<sub>m</sub>);  $\delta = 123$  ppm (C<sub>l</sub>);  $\delta = 51$  ppm (C<sub>h</sub>);  $\delta = 32$  ppm (C<sub>k</sub>);  $\delta = 30$  ppm (C<sub>g,f</sub>);  $\delta = 29$  ppm (C<sub>d,e</sub>);  $\delta = 27$  ppm (C<sub>c</sub>);  $\delta = 24$  ppm (C<sub>b</sub>);  $\delta = 15$  ppm (C<sub>a</sub>)

### 6.5.9. Darstellung von 1,2-Dimethyl-3-octylimidazoliumtetrafluorborat

Analog der Darstellung von 1-Butyl-3-methylimidazoliumtetrafluorborat (6.5.7) wurden 0,1 mol (29 g) 1,2-Dimethyl-3-octylimidazoliumbromid zu 1,2-Dimethyl-3-octylimidazoliumtetrafluorborat umgesetzt. Es entsteht eine leicht viskose Flüssigkeit.

Ausbeute 79 % (0,08 mol, 23,5 g)



**<sup>1</sup>H-NMR** : (Aceton d<sub>6</sub>);  $\delta = 7,6$  ppm (d, 2H, H<sub>m,n</sub>);  $\delta = 4,3$  ppm (t, 2H, H<sub>h</sub>);  $\delta = 3,9$  ppm (s, 3H, H<sub>k</sub>);  $\delta = 2,3$  ppm (s, 3H, H<sub>l</sub>);  $\delta = 1,9$  ppm (m, 2H, H<sub>g</sub>);  $\delta = 1,3$  ppm (m, 10H, H<sub>b,c,d,e,f</sub>);  $\delta = 0,9$  ppm (t, 3H, H<sub>a</sub>)

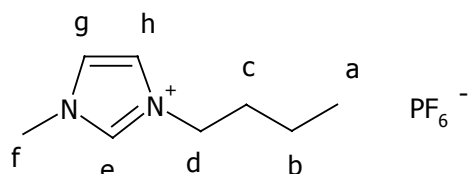
**<sup>13</sup>C-NMR** : (Aceton d<sub>6</sub>);  $\delta = 138$  ppm (C<sub>i</sub>);  $\delta = 125$  ppm (C<sub>n</sub>);  $\delta = 123$  ppm (C<sub>m</sub>);  $\delta = 51$  ppm (C<sub>h</sub>);  $\delta = 36$  ppm (C<sub>l</sub>);  $\delta = 33$  ppm (C<sub>g</sub>);  $\delta = 31$  (C<sub>f</sub>);  $\delta = 30$  ppm (C<sub>d,e</sub>);  $\delta = 28$  ppm (C<sub>c</sub>);  $\delta = 24$  ppm (C<sub>b</sub>);  $\delta = 18$  ppm (C<sub>k</sub>);  $\delta = 15$  ppm (C<sub>a</sub>)

### 6.5.10. Darstellung von 1-Butyl-3-methylimidazoliumhexafluorophosphat

In einem 250 mL Zweihalskolben mit aufgesetztem Rückflusskühler und Magnetrührer wurden 0,3 mol (53 g) 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid in 60 mL destilliertem Wasser gelöst. Danach wurden unter Eisbadkühlung 0,6 mol (ca. 50ml) Hexafluorophosphorsäure (65% wässrige Lösung) langsam über 1 h unter starkem

Rühren zugetropft. Nach dem Abschluss des Zutropfvorgangs wurde noch 1 h gerührt und anschließend wieder auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Abtrennung der unteren Produktphase im Scheidetrichter wurde diese anschließend mit je 4 mal mit 20 mL gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und je 4 mal mit 20 mL dest. Wasser gewaschen, in ca. 100 mL Dichlormethan aufgenommen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abfiltrieren des Trockenmittels und Entfernen des Lösungsmittels wurde das Produkt (klare, viskose Flüssigkeit) bei 40 °C im Vakuum (5 mbar) weiter von flüchtigen Substanzen befreit.

Ausbeute : 52 % (0,16 mol, 44,6 g)



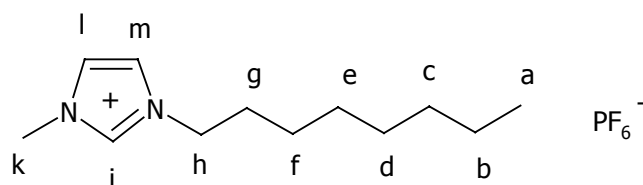
**<sup>1</sup>H-NMR** : (Aceton d<sub>6</sub>); δ = 8,7 ppm (s, 1H, H<sub>e</sub>); δ = 7,6 ppm (d, 1H, H<sub>h</sub>); δ = 7,5 ppm (d, 2H, H<sub>g</sub>); δ = 4,2 ppm (t, 2H, H<sub>d</sub>); δ = 3,8 ppm (s, 3H, H<sub>f</sub>); δ = 1,8 ppm (m, 2H, H<sub>c</sub>); δ = 1,3 ppm (m, 2H, H<sub>b</sub>); δ = 0,9 ppm (t, 3H, H<sub>a</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR** : (Aceton d<sub>6</sub>); δ = 137 ppm (C<sub>e</sub>); δ = 124 ppm (C<sub>h</sub>); δ = 122 ppm (C<sub>g</sub>); δ = 49 ppm (C<sub>d</sub>); δ = 36 ppm (C<sub>c</sub>); δ = 32 ppm (C<sub>b</sub>); δ = 19 ppm (C<sub>f</sub>); δ = 13 ppm (C<sub>a</sub>)

### 6.5.11. Darstellung von 1-Methyl-3-octylimidazoliumhexafluorophosphat

Analog der Darstellung des 1-Butyl-3-methylimidazoliumhexafluorophosphates wurden 0,15 mol (41,3 g) 1-Methyl-3-octylimidazoliumbromid eingesetzt, um das entsprechende Hexafluorophosphat darzustellen. Man erhält das Produkt als leicht gelbliche viskose Flüssigkeit.

Ausbeute : 55% (0,08 mol, 28,1 g)



**<sup>1</sup>H-NMR** : (Aceton d<sub>6</sub>); δ = 8,9 ppm (s, 1H, H<sub>i</sub>); δ = 7,6 ppm (d, 2H, H<sub>l,m</sub>); δ = 4,3 ppm (t, 2H, H<sub>h</sub>); δ = 4,0 ppm (s, 3H, H<sub>k</sub>); δ = 2,0 ppm (d, 2H, H<sub>g</sub>); δ = 1,3 ppm (m, 10H, H<sub>b,c,d,e,f</sub>); δ = 0,9 ppm (t, 3H, H<sub>a</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR** : (Aceton d<sub>6</sub>); δ = 137 ppm (C<sub>i</sub>); δ = 125 ppm (C<sub>m</sub>); δ = 123 ppm (C<sub>l</sub>); δ = 50 ppm (C<sub>h</sub>); δ = 36 ppm (C<sub>k</sub>); δ = 33 ppm (C<sub>g</sub>); δ = 32 ppm (C<sub>f</sub>); δ = 29 ppm (C<sub>e</sub>); δ = 28 ppm (C<sub>d</sub>); δ = 27 ppm (C<sub>c</sub>); δ = 23 ppm (C<sub>b</sub>); δ = 14 ppm (C<sub>a</sub>)

## 6.6. Darstellung Lewis-acider ionischer Flüssigkeiten

### 6.6.1. Darstellung acider 1-Butyl-3-methylimidazolium-Schmelzen

Unter Schutzgas wurden in einem Schlenkgefäß 5 mmol (0,87 g) 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid eingewogen und 2 bis 3 h im Vakuum (5 mbar) bei 80 bis 100 °C getrocknet. Danach löste man das Chlorid in etwa 15 mL Dichlormethan (getrocknet über Molsieb 3A) und überführte die Lösung unter Kühlung (Eiswasser) in einen 2-Halskolben, in dem sich unter Schutzgas abgewogenes Metallsalz (Lewis-Säure) befand. Die entstandene Lösung wurde noch 15 min unter Kühlung sowie 2 h bei RT magnetisch gerührt bis eine klare Flüssigkeit entstand. Danach wurde das Lösungsmittel durch Kälteedestillation sowie durch ein angelegtes Vakuum entfernt. Die so hergestellten aciden Verbindungen wurden anschließend weitere 2 h im Vakuum bei 80 bis 100 °C von möglichen flüchtigen Bestandteilen befreit. Die acide ionische Flüssigkeit war im gleichen Gefäß für die Testreaktionen einsetzbar. Tabelle 28 zeigt die nach dieser Vorschrift dargestellten Verbindungen. Alle Synthesen wurden mehrfach ausgeführt. Dafür wurde 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid in einer Dichlormethanmutterlösung nach Trocknung des Chlorides bereitgestellt und jeweils die benötigte Menge in das Reaktionsgefäß überführt. Es stellte sich heraus, dass die Trocknung des Chlorides sowie der daraus hergestellten aciden Schmelze notwendig ist, um enthaltenes Wasser und N-Methylimidazol zu entfernen.

**Tabelle 28:** Dargestellte acide 1-Butyl-3-methylimidazolium-Schmelzen für Friedel-Crafts-Reaktionen

acide IL	mol. Verh. IL : LS	IL [mmol]	Lewis-Säure [mmol]	Bemerkung
[C <sub>4</sub> MIM] Cl/AlCl <sub>3</sub>	1 : 1,5	[C <sub>4</sub> MIM][Cl] 5,1	AlCl <sub>3</sub> 7,5	gelb-dkl.
[C <sub>4</sub> MIM] Cl/AlCl <sub>3</sub>	1 : 1,2	[C <sub>4</sub> MIM][Cl] 5,1	AlCl <sub>3</sub> 6,3	gelb-hell
[C <sub>4</sub> MIM] Cl/AlCl <sub>3</sub>	1 : 2,0	[C <sub>4</sub> MIM][Cl] 5,1	AlCl <sub>3</sub> 10,3	gelb-dkl.
[C <sub>4</sub> MIM] Cl/ZnCl <sub>2</sub>	1 : 1,5	[C <sub>4</sub> MIM][Cl] 5,1	ZnCl <sub>2</sub> 7,8	leicht milchig
[C <sub>4</sub> MIM] Cl/ZnCl <sub>2</sub>	1 : 2,0	[C <sub>4</sub> MIM][Cl] 5,1	ZnCl <sub>2</sub> 10,2	milchig,viskos
[C <sub>4</sub> MIM] Cl/SnCl <sub>2</sub>	1 : 1,5	[C <sub>4</sub> MIM][Cl] 5,1	SnCl <sub>2</sub> 7,7	milchig, gelb
[C <sub>4</sub> MIM] Cl/SnCl <sub>2</sub>	1 : 2,0	[C <sub>4</sub> MIM][Cl] 5,1	SnCl <sub>2</sub> 10,3	viskos, milchig
[C <sub>4</sub> MIM] Cl/FeCl <sub>3</sub>	1 : 1,5	[C <sub>4</sub> MIM][Cl] 5,1	FeCl <sub>3</sub> 7,7	leicht exoth.
[C <sub>4</sub> MIM] Cl/FeCl <sub>3</sub>	1 : 2,0	[C <sub>4</sub> MIM][Cl] 5,1	FeCl <sub>3</sub> 10,2	dunkel, inhom.

## **6.6.2. Darstellung von Cholinchlorid/ $\text{ZnCl}_2$ (1 : 2)**

In Anlehnung an Abbott et al.<sup>[173]</sup> wurden 0,19 mol Cholinchlorid mit 0,38 mol  $\text{ZnCl}_2$  in einen Einhalskolben mit Trockenrohr gegeben und die Mischung auf 150 °C unter Rühren erwärmt bis sich eine homogene klare Flüssigkeit bildete. Danach kühlte man auf etwa 100 °C ab und trocknet 5 h im Vakuum einer Ölpumpe. Die so erhaltene Flüssigkeit kristallisierte bei 25-27 °C als milchigweiße Substanz aus und kann unter Schutzgas aufbewahrt werden.

## **6.7. Friedel-Crafts-Alkylierung von Benzol mit 1-Dodecen**

### **6.7.1. Friedel-Crafts-Alkylierung von Benzol mit 1-Dodecen mit Lewis-aciden Spezies**

#### **6.7.1.1. Standardbedingungen für Lewis-acide ionische Flüssigkeiten**

Die Reaktion wurde unter Schutzgas ( $\text{N}_2$ ) durchgeführt. Dazu wurde der Katalysator (5 mmol) wie unter 6.6.1 in einem Zweihalskolben hergestellt. Anschließend wurden 25 mL (281 mmol) Aromat und 12,5 mL (56 mmol) 1-Dodecen zugegeben, während der magnetische Rührer auf 250 U/min eingestellt war. Nach Zugabe wurde sofort die Rührung unterbrochen und die 1. Probe aus der organischen Phase entnommen (0 min Probe). Nach beendeter Probennahme wird die Rührung wieder eingestellt (1000 U/min). Proben wurden an den Zeitpunkten 5, 10, 15, 30 und 60 min, ausgehend von der 0 min Probe genommen (15 s vor Probennahme Rührer ausgestellt, damit sich die Phasentrennung einstellen konnte. Die Probennahme erfolgte direkt aus der oberen organischen Phase).

#### **6.7.1.2. Bedingungen für Reaktion im Mikrowellenfeld**

Die Reaktion im Mikrowellenfeld erfolgte durch die Überführung des Katalysators (5 mmol) in ein geschlossenes Teflongefäß (Rotorgefäß HPR 1000/10). Nach Zugabe von 25 mL (281 mmol) Aromat und 12,5 mL (56 mmol) 1-Dodecen wurde dieses verschlossen und in den Mikrowellenofen gestellt. Die Rührung erfolgte magnetisch. Die Temperaturmessung war durch einen im Reaktionsgefäß befindlichen faseroptischen Sensor gewährleistet. Danach startet man das Mikrowellenprogramm. Nach Beendigung des Programms wurde das Gefäß geöffnet und eine Probe aus der oberen organischen Phase entnommen, das Gefäß wieder verschlossen und das Programm erneut gestartet.



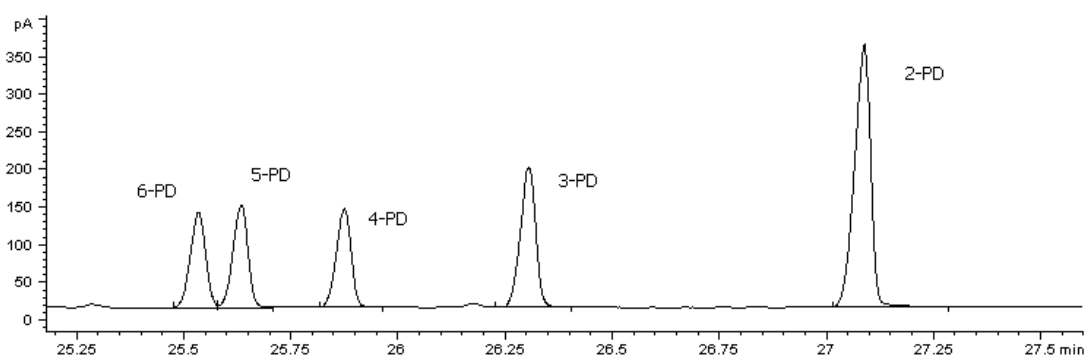
**Mikrowellenprogramm 2:** Programm für Friedel-Crafts-Alkylierung von Benzol mit 1-Dodecen im Mikrowellenfeld

Schritt	Temperaturprogramm	Mikrowellenleistung
1. Aufheizen	RT auf 100°C/ 5 min	300 W
2.	100 °C halten / 55 min	250 W
3. Abkühlen	100 °C auf RT/ 10 min	0 W

**6.7.1.3. Analytik**

Es wurden jeweils 100 µL Probe aus der organischen Phase entnommen. Zu dieser wurde anschließend 1 mL Dichlormethan und 10 µL n-Hexadecan (IS) hinzugefügt, das Probengefäß verschlossen und gaschromatografisch untersucht.

Für die Bestimmung des Umsatzes wurden Kalibrationen für Benzol und 1-Dodecen mittels IS-Methode erstellt.



**Abbildung 31:** Ausschnitt eines Chromatogramms der Alkylierung von Benzol mit 1-Dodecen und Zuordnung der monoalkylierten Produkte (x-Phenyldodecane (x-PD))

Abbildung 31 zeigt einen Ausschnitt eines Chromatogramms mit Zuordnung der isomeren Phenyldodecane als monoalkyliertes Produkt. Die Zuordnung konnte durch GC-MS und Chromatogrammvergleiche<sup>[218]</sup> gewährleistet werden.

#### 6.7.1.4. Weitere Ergebnisse der Friedel-Crafts-Alkylierung von Benzol mit 1-Dodecen mit Lewis-aciden Spezies

**Tabelle 29:** Ergebnisse der Friedel-Crafts-Alkylierung von Benzol mit 1-Dodecen

Ionische Flüssigkeit	Umsatz 1-Dodecen [%]	Bemerkung
[C <sub>4</sub> MIM] Cl/AlCl <sub>3</sub> (1 : 1,2)	0	
FeCl <sub>3</sub>	0	RT
	5	Mikrowellenreaktion
[C <sub>4</sub> MIM] Cl/FeCl <sub>3</sub> (1 : 1,5)	0	Reaktion bei 60 °C Badtemperatur und Mikrowellenreaktion
[C <sub>4</sub> MIM] Cl/SnCl <sub>2</sub> (1 : 1,5)	0	Reaktion bei 60 und 80 °C Badtemperatur
[C <sub>4</sub> MIM] Cl/ZnCl <sub>2</sub> (1 : 1,5)	0	Reaktion bei 60 und 80 °C Badtemperatur
Cholinchlorid/ZnCl <sub>2</sub> (1 : 2,0)	0	Mikrowellenreaktion
[C <sub>4</sub> MIM] Cl/FeCl <sub>3</sub> (1 : 2,0)	0	Mikrowellenreaktion
[C <sub>4</sub> MIM] Cl/SnCl <sub>2</sub> (1 : 2,0)	0	Mikrowellenreaktion
[C <sub>4</sub> MIM] Cl/ZnCl <sub>2</sub> (1 : 2,0)	0	Mikrowellenreaktion

#### 6.7.1.5. Recyclingversuche acider 1-Butyl-3-methylimidazoliumchloroaluminat-Schmelzen

Die 1. Reaktion wurde wie unter 6.7.1.1 beschrieben durchgeführt. Die Probenahme erfolgte bei 0 und 60 min. Anschließend wurde der Katalysator von der organischen Phase (Edukt-/Produktgemisch) abgetrennt (dekantiert bzw. mit Pipette entfernt), einmal mit Benzol (10 mL) gewaschen und danach im Vakuum einer Ölpumpe (6 mbar) bei 80 °C 6 h lang getrocknet bzw. von Rückständen der Reaktionslösung befreit. Danach wurde die Reaktion, wie unter 6.7.1.1 beschrieben, wiederholt und der Katalysator erneut gereinigt.

Nachdem 5. Zyklus wurde der Katalysator abgetrennt und gereinigt. Daraufhin wurde wieder AlCl<sub>3</sub> zugegeben und solange gerührt, bis wieder eine homogene Flüssigkeit entstand. Dieser Katalysator ist in der Lage, die Reaktion von Benzol mit 1-Dodecen zu katalysieren (Tabelle 31).

**Tabelle 30:** Verluste an Katalysator bei Rezyklierungsversuchen in Friedel-Crafts-Alkylierung von Benzol mit 1-Dodecen

Zyklus	Ionische Flüssigkeit	m [g] des Katalysators		Verlust insg. [%]
		vor	nach	
1	[C <sub>4</sub> MIM] Cl/AlCl <sub>3</sub> (1 : 1,5)	1,881	1,879	0,1
2		1,879	1,876	0,3
3		1,876	1,869	0,6
4		1,869	1,858	1,2
5		1,858	1,835	2,4
1	[C <sub>4</sub> MIM] Cl/AlCl <sub>3</sub> (1 : 2,0)	2,215	2,210	0,4
2		2,210	2,202	0,6
3		2,202	2,191	1,1
4		2,191	2,182	1,5
5		2,182	2,169	2,1

**Tabelle 31:** Ergebnisse der Friedel-Crafts-Reaktion von Benzol mit 1-Dodecen nach erneuter Zugabe von AlCl<sub>3</sub> zu „erschöpften“ Chloroaluminaten (Zyklus 5, [Tabelle 30](#))

Ionische Flüssigkeit	AlCl <sub>3</sub> Zugabe [g]	Umsatz [%]	Selektivität [%]	
		1-Dodecen	mono alk.	höher alk.
[C <sub>4</sub> MIM] Cl/AlCl <sub>3</sub> (1 : 1,5)	0,398	88	92	8
[C <sub>4</sub> MIM] Cl/AlCl <sub>3</sub> (1 : 2,0)	0,524	93	91	9

## **6.7.2. Friedel-Crafts-Alkylierung von Benzol mit 1-Dodecen Brønsted-sauer katalysiert**

### ***6.7.2.1. Standardbedingungen für schwefelsauer katalysierte Reaktion***

Die Reaktionen wurden in einem Sechsfach-Parallelreaktor (Fa. RDT) durchgeführt. Es wurden definierte Mengen an Additiv im Reaktionsgefäß eingewogen und anschließend 25 mL (281 mmol) Benzol sowie 5 mL (45 mmol) Schwefelsäure hinzugefügt. Nach Einbau der Reaktionsgefäße in das Reaktorsystem wurde der Reaktionsmischung unter magnetischer Rührung 12,5 mL (56 mmol) 1-Dodecen hinzugefügt.

Die Reaktionsmischung wurde anschließend bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktionszeit (20 h) wurden dem Reaktionsgemisch 1 mL Probe aus der organischen Phase entnommen, um anschließend die Heiztemperatur des Aluminiumblocks auf 40 °C einzustellen. Ab Erreichen der neu eingestellten Temperatur wurden die Reaktionsmischungen ebenfalls eine bestimmte Reaktionszeit gerührt und nach dieser eine Probe von ebenfalls je 1 mL aus der organischen Phase entnommen. Danach wurde die Badtemperatur auf 80 °C eingestellt. Nach beendeter Reaktionszeit und Abkühlung der Reaktionsgemische auf Raumtemperatur wurde schließlich die letzte Probe von 1 mL entnommen.

### ***6.7.2.2. Analytik der Proben***

Die entnommenen Proben der schwefelsauer katalysierten Friedel-Crafts-Alkylierung von Benzol mit 1-Dodecen (1 mL) wurden mit 5 mL Dichlormethan (in 10 mL Rollrandglas) aufgenommen und mit Natriumhydrogensulfat versetzt. Dann wurde das Rollrandglas verschlossen und leicht geschüttelt. Nach Entlüften des Probengefäßes wurde Natriumsulfat als Trockenmittel beigefügt. Nach erneutem Schütteln und Absetzen des Feststoffes wurden 500 µL neutralisierte Lösung entnommen und in ein GC-Vial überführt werden. Zu diesen wurden dann 10 µL Hexadecan (IS) hinzugefügt. Die so vorbereiteten Proben wurden anschließend gaschromatografisch untersucht.

### 6.7.2.3. Ergebnisse der Friedel-Crafts-Alkylierung von Benzol mit 1-Dodecen schwefelsauer katalysiert

**Tabelle 32:** Weitere Ergebnisse der Additivierung der schwefelsauer katalysierten Friedel-Crafts-Alkylierung von Benzol mit 1-Dodecen

Additiv	Menge [mmol]	T* [°C]	U [%]	S [%]	
				monoalk.	dialk.
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1	RT	5	100	-
	1	80 °C	34	97	3
	4	RT	12	100	-
	4	80 °C	45	95	5
p-Toluolsulfonsäure	1	RT	3	100	-
	1	80 °C	23	99	1
	2	RT	2	100	0
	2	80 °C	18	98	2
[C <sub>2</sub> MIM][p-TS]	1	RT	17	100	0
	1	80 °C	64	96	4
	3	RT	8	98	-
	3	80 °C	35	97	3
[C <sub>1</sub> MIM][Tf <sub>2</sub> N]	1	RT	11	99	-
	1	80 °C	46	97	3
[C <sub>4</sub> MIM][BF <sub>4</sub> ]	1	RT	18	98	1
	1	80 °C	68	91	8
[C <sub>8</sub> MIM][BF <sub>4</sub> ]	1	RT	23	98	2
	1	80 °C	65	89	6
[C <sub>8</sub> DMIM][BF <sub>4</sub> ]	1	RT	16	97	3
	1	80 °C	45	91	7
[C <sub>4</sub> MIM][PF <sub>6</sub> ]	1	RT	19	95	5
	1	80 °C	78	89	11
[C <sub>8</sub> MIM][PF <sub>6</sub> ]	1	RT	19	92	7
	1	80 °C	73	87	13

Reaktionszeit 20 h, 45 mmol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Reaktion im Mehrfachreaktor  
\*eingestellte Badtemperatur

### 6.7.3. Weitere Ergebnisse der Brønsted-sauer katalysierten Reaktion

**Tabelle 33:** Weitere Ergebnisse der Brønsted-sauer katalysierten Friedel-Crafts-Alkylierung von Benzol mit 1-Dodecen

Katalysator	Additiv	Menge [mmol]	T* [°C]	U S [%]			
				[%]	monoalk.	dialk.	
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (85%)			RT	3	97	2	
			80 °C	8	93	7	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		10	RT	3	100	-	
		10	80 °C	11	96	4	
		20	RT	6	100	-	
		20	80 °C	24	95	4	
	p-Toluolsulfonsäure		1	RT	1	100	-
			1	80 °C	6	99	1
			5	RT	2	100	0
			5	80 °C	9	94	5
[C <sub>4</sub> MIM][BF <sub>4</sub> ]		2	RT	2	98	2	
		2	80 °C	15	96	4	
		2	RT	4	99	-	
		2	80 °C	17	97	3	
p-Toluolsulfonsäure			RT	0	97	3	
			80 °C	0	91	7	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		5	RT	0	95	5	
		5	80 °C	2	89	11	
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>		5	RT	-	-	-	
		5	80 °C	-	-	-	
[C <sub>4</sub> MIM][BF <sub>4</sub> ]		2	RT	-	-	-	
		2	80 °C	-	-	-	
[C <sub>4</sub> MIM][PF <sub>6</sub> ]		3	RT	-	-	-	
		3	80 °C	-	-	-	
[C <sub>1</sub> MIM][Tf <sub>2</sub> N]		1	RT	-	-	-	
		1	80 °C	-	-	-	
[C <sub>1</sub> MIM][p-TS]		1	RT	-	-	-	
		1	80 °C	-	-	-	
[C <sub>2</sub> MIM][p-TS]		1	RT	-	-	-	
		1	80 °C	-	-	-	

Reaktionszeit 20 h, 45 mmol Katalysator, Reaktion im Mehrfachreaktor  
\*eingestellte Badtemperatur

## 6.7.4. Untersuchungen zum Recycling der schwefelsauer katalysierten Reaktion von Benzol bzw. Toluol mit 1-Dodecen

### 6.7.4.1. Neutralisation des Reaktionsgemisches

Für die Untersuchungen wurde der Wassergehalt der eingesetzten aromatischen Edukte (Benzol, Toluol) mittels Karl-Fischer-Titration ermittelt.

Als nächster Schritt wurden je 25 mL des Aromaten mit 5 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt und 24 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abtrennung von der Katalysatorphase wurde der Säuregehalt der aromatischen Phase mittels Titration (0,05 molare KOH, Phenolphthalein als Indikator) sowie der Wassergehalt bestimmt. Anschließend wurde für Benzol und Toluol ein Standardansatz (vgl. 6.7.2.1) bei 40 °C durchgeführt, dieser von der Katalysatorphase abgetrennt und ebenfalls die Bestimmung des Säure- und Wassergehaltes vorgenommen. Tabelle 34 zeigt die erhaltenen Daten der Untersuchungen.

**Tabelle 34:** Ermittlung des Gehaltes an H<sub>2</sub>O und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in aromatischer Phase

Probe	H <sub>2</sub> O [Gew%]	n(H <sub>2</sub> O) [mmol]*	Verbrauch KOH (0,05 N)* [mL]	n(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) [mmol]*	$\frac{n_{H_2SO_4}}{n_{H_2O}}$
Benzol	0,020	0,085	0,0	0,000	0,0
Benzol sauer	0,040	0,171	30,5	1,525	15,8
Benzol-RM	0,040	0,172	31,0	1,550	15,9
Toluol	0,022	0,113	0,0	0,000	0,0
Toluol sauer	0,041	0,209	34,5	1,725	17,5
Toluol-RM	0,043	0,219	36,0	1,800	17,3

\*bezogen auf 10 mL Probevolumen aromatische Phase

RM = Reaktionsmischung

Aus den Untersuchungen zum Säuregehalt wurde ermittelt, dass für die Neutralisation eines Standardreaktionsansatzes (vgl. 6.7.2.1) etwa 4,5 mmol Base notwendig sind, um die Reaktionsmischung zu neutralisieren. Als Basen zur Neutralisation wurden N-Methylimidazol, Triethylamin und Trioctylamin gewählt. Dazu wurde die unter 6.7.2.1 beschriebene Standardreaktion erneut mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> als Katalysator angesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 20 h bei 80 °C Badtemperatur wurde die aromatische Phase von der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> abgetrennt und anschließend mit Amin-Base zur Neutralisation versetzt. Tabelle 35 zeigt die Ergebnisse der Untersuchungen.

Die Zugabe des Amins zur Reaktionsmischung verursacht einen Farbumschlag von dunkelbraun nach gelb bis gelborange. Dieser Farbumschlag wird bei wässriger Aufarbeitung nicht beobachtet. Bei Verwendung von N-Methylimidazol als Base entsteht nach kurzer Zeit ein weißer Niederschlag und gleichzeitig eine 2. Phase.

**Tabelle 35:** Untersuchungen zur Neutralisation des aromatischen Reaktionsgemisches mittels tert. Aminen

<b>Aromat</b>	<b>Base</b>	<b>Zugabe</b> [mmol]	<b>Beobachtung</b>	<b>Gehalt Base</b> (in arom. Phase*)
<b>Benzol</b>	N-Methylimidazol	4,5	Aufhellung (braun nach gelb),	n.d.
		9,0	2. Phase und weißer Feststoff	n.d.
		13,5		0,5 %
	Triethylamin	4,5	Aufhellung (braun nach	0,1%
		9,0	gelborange)	1,5 %
	Trioctylamin	4,5	Aufhellung (braun nach	0,3 %
9,0		gelborange)	1,7 %	
<b>Toluol</b>	N-Methylimidazol	4,5	Aufhellung (braun nach gelb),	n.d.
		9,0	2. Phase und weißer Feststoff	0,1%
		13,5		0,7 %
	Triethylamin	4,5	Aufhellung (braun nach	0,6 %
		9,0	gelborange)	1,4 %
	Trioctylamin	4,5	Aufhellung (braun nach	0,5 %
9,0		gelborange)	1,3 %	

\*GC-Analyse der neutralisierten aromatischen Phase, Umsatz 1-Dodecen 53 – 57 %

Die verwendeten weiteren Basen Triethylamin und Trioctylamin verursachen nicht die Bildung einer abtrennbaren Phase als Neutralisationsprodukt und wurden deshalb für weitere Untersuchungen nicht favorisiert.

Nach Abtrennung des entstandenen Neutralisationsproduktes, mehrmaliger Extraktion mittels Diethylether (3 bis 4 x 10 mL) und dem Entfernen leicht verdampfbarer Substanzen (Vakuum, 10 mbar, 40 °C Badtemperatur) konnte durch NMR-Untersuchungen festgestellt werden, dass es sich bei der gebildeten 2. Phase sowie bei dem gebildeten weißlichen hygroscopischen Feststoff, um die unter 6.5.5 hergestellte Substanz [HMIM][HSO<sub>4</sub>] handelte, welche durch Reste an Reaktionslösung (Aromat, Produkte) sowie N-Methylimidazol (Tabelle 36) verunreinigt war.



**Tabelle 36:**  $^1\text{H-NMR}$  – Bestimmung des Gehaltes an N-Methylimidazol im Neutralisationsprodukt der aromatischen Phase mittels N-Methylimidazol

<b>Aromat</b>	<b>Base</b>	<b>Zugabe</b> [mmol]	<b>Neutralisationsprodukt</b>	<b>Gehalt Base</b> [mol %]*
<b>Benzol</b>	N-Methylimidazol	9,0	Flüssige Phase	5
		13,5	Feststoff	2
			flüssige Phase	10
<b>Toluol</b>	N-Methylimidazol	9,0	Weißer Feststoff	n.d.
			flüssige Phase	4
		13,5	Feststoff	1
			flüssige Phase	12

\* $^1\text{H-NMR}$  Auswertung des Neutralisationsproduktes

#### **6.7.4.2. Untersuchungen zur thermischen Stabilität des mit N-Methylimidazol gebildeten Neutralisationsproduktes**

Die aus den Neutralisationsversuchen (6.7.4.1) erhaltenen Produkte (neu gebildete Salzphase) sowie das als Additiv eingesetzte 1-Methylimidazoliumhydrogensulfat wurden thermischer Belastung ausgesetzt. Dazu wurden die Proben in einen Rundkolben überführt und ein Vakuum (5-7 mbar) erzeugt. Die Temperatur wurde dann schrittweise (jeweils 2 h) erhöht (40 °C, 60 °C, 100 °C, 200 °C Ölbadtemperatur). Durch eine nachgeschaltete Kühlfalle (Kühlung mit Trockeneis/ Isopropanol) sollten noch enthaltene verdampfbare Substanzen sowie bei höheren Temperaturen entstehende Zersetzungsprodukte festgestellt werden können.

Die aus unter 6.7.4.1 erhaltenen Flüssigkeiten und Feststoffen (vgl. Tabelle 36) konnten durch Analyse des mittels Kühlfalle erhaltenen Kondensates vorwiegend N-Methylimidazol und Reaktionsprodukte (mono- und mehrfachalkylierte Aromaten) nachgewiesen werden. Die Phasen färbten sich ab einer Temperatur von 100 °C bräunlich ein. Bei 200 °C Badtemperatur ergeben sich in allen Fällen klare dunkelbraune Flüssigkeiten, die bei Abkühlung erstarren. Nach weiteren 6 h bei 200 °C konnten nur noch Spuren von N-Methylimidazol und Reaktionsprodukten der Alkylierungsreaktion im Kondensat nachgewiesen werden. Eine weitere Zersetzung des erhaltenen festen dunkelbraunen Rückstandes wurde nicht festgestellt. NMR-Untersuchungen zeigten das Spektrum von  $[\text{HMIM}][\text{HSO}_4]$ , was durch den Vergleich mit der unter 6.5.5 synthetisierten Verbindung festgestellt wurde.

Die vergleichbaren Untersuchungen mit der nach 6.5.5 hergestellten Verbindung [HMIM][HSO<sub>4</sub>] zeigten ähnliche Ergebnisse. Im Kondensat wurden hierbei bis 200 °C nur Spuren an Ausgangsverbindung N-Methylimidazol gefunden. Eine Zersetzung in die Ausgangskomponenten wurde nicht festgestellt. Die erhaltene braune Substanz nach thermischer Belastung, welche bei Raumtemperatur erstarrt, liefert ein fast identisches Spektrum zu thermisch belasteten Neutralisationsprodukten und zeigt ebenfalls das Ausgangsprodukt [HMIM][HSO<sub>4</sub>].

#### 6.7.4.3. Untersuchungen zur hydrolytische Spaltung des mit N-Methylimidazol gebildeten Neutralisationsproduktes

**Probe 1:** Es wurden 3 g [HMIM][HSO<sub>4</sub>] in einem Rundkolben eingewogen und mit 10 mL dest. Wasser versetzt und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde dreimal mit 10 mL Ethylacetat extrahiert und die Extrakte vereinigt. Nach Einengen des Extraktes auf 10 mL wurde dieses mittels GC und GC-MS untersucht.

**Probe 2:** Es wurden 3 g [HMIM][HSO<sub>4</sub>] in einem Rundkolben eingewogen und mit 10 mL dest. Wasser versetzt und 20 h bei 80 °C gerührt. Anschließend wurde dreimal mit 10 mL Ethylacetat extrahiert und die Extrakte vereinigt. Nach Einengen des Extraktes auf 10 mL wurde dieses mittels GC und GC-MS untersucht.

**Probe 3:** Es wurden 3 g [HMIM][HSO<sub>4</sub>] in einem Rundkolben eingewogen und mit 15 mL 1,0 N KOH versetzt und 8 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde dreimal mit 10 mL Ethylacetat extrahiert und die Extrakte vereinigt. Nach Einengen des Extraktes auf 10 mL wurde dieses mittels GC und GC-MS untersucht.

**Probe 4:** Es wurden 3 g [HMIM][HSO<sub>4</sub>] in einem Rundkolben eingewogen und mit 15 mL 1,0 N KOH versetzt und 8 h bei 80 °C gerührt. Anschließend wurde dreimal mit 10 mL Ethylacetat extrahiert und die Extrakte vereinigt. Nach Einengen des Extraktes auf 10 mL wurde dieses mittels GC und GC-MS untersucht.

**Tabelle 37:** Ermittelte Gehalte an N-Methylimidazolim im Extrakt (Ethylacetat) aus Versuchen zur hydrolytischen Spaltung

Probe	1	2	3	4
<b>n</b> (N-Methylimidazol) im Extrakt [mmol]	n.d.	0,1	1,7	6,8
$\frac{n_{N\text{-Methylimidazol}}}{n_{[HMIM][HSO_4]}}$ [mol%]	-	0,9	15,5	60,6

#### 6.7.4.4. **Einsatz des mit N-Methylimidazol gebildeten Neutralisationsproduktes als Additiv zur schwefelsauer-katalysierten Reaktion**

Die aus einem Neutralisationsversuch mittels N-Methylimidazol eines Standardansatzes der schwefelsauer katalysierten Reaktion von Benzol mit 1-Dodecen (vgl. [Tabelle 35](#) Versuch mit Zugabe von 9 mmol N-Methylimidazol) entstandenen isolierten Neutralisationsprodukte (weißlicher Feststoff, orange Flüssigkeit) wurden als Additiv zu einer weiteren Reaktion von Benzol mit 1-Dodecen verwendet. Ebenfalls wurden die isolierten Neutralisationsprodukte des Reaktionsgemisches aus der Reaktion von Toluol mit 1-Dodecen (vgl. [Tabelle 35](#) Versuch mit Zugabe von 13,5 mmol N-Methylimidazol) als Additiv in einer erneuten schwefelsauer katalysierten Reaktion eingesetzt.

Tabelle 38 zeigt die erhaltenen Ergebnisse.

**Tabelle 38:** Ergebnisse der schwefelsauer katalysierten Friedel-Crafts-Alkylierung von Benzol bzw. Toluol mit 1-Dodecen unter Verwendung von Neutralisationsprodukten als Additive

Aromat	Additiv	m [g]	Umsatz 1-Dodecen [%]
Benzol	weißl. Feststoff	0,1312	56
	orange Flüssigkeit	0,1287	45
Toluol	weißl. Feststoff	0,1196	56
	orangegelbe Flüssigkeit	0,1356	35

Standardansatz nach [6.7.2.1](#), 281 mmol Aromat, 56 mmol 1-Dodecen, 45 mmol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Reaktion im 6-fach-Reaktor, Reaktionstemperatur 80 °C, 20 h Reaktionszeit

## 6.8. Friedel-Crafts Alkylierung mit Alkoholen

### 6.8.1. Friedel-Crafts-Alkylierung mit n-Octanol bzw. Isopropanol

#### 6.8.1.1. **Reaktion für feuchtigkeitsempfindliche Substanzen (acide ionische Flüssigkeiten)**

In Anlehnung an die Synthese (siehe [6.6.1](#)) der aciden 1-Butyl-3-methylimidazolium-Schmelzen wurden jeweils 15 mmol dieser Schmelzen in einem 100 mL Zweihalskolben unter Schutzgasatmosphäre dargestellt. Zu diesen Schmelzen wurden bei Raumtemperatur 281 mmol des Aromaten unter magnetischer Rührung zugefügt. Anschließend wurden über einen Tropftrichter innerhalb von 5 min 56 mmol des

Alkohols zugetropft und anschließend 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach den 3 h Reaktionszeit wurden der Reaktionsmischung 2 mal 2 mL Probe entnommen und die Reaktion durch Zugabe von 5 mL dest. Wasser unterbrochen. Die Proben wurden nach Neutralisation gaschromatografisch untersucht.

Für die Reaktion bei 80 °C Badtemperatur wurden ebenfalls die aciden 1-Butyl-3-methylimidazolium-Schmelzen nach Vorschrift (6.6.1) in einem 100 mL Zweihalskolben dargestellt. Nach Zugabe des Aromaten (281 mmol) wurde das Reaktionsgefäß mit einem Rückflusskühler sowie einem temperaturgeregelten Heizbad ausgestattet und die Reaktionsmischung auf 80 °C Badtemperatur erwärmt. Anschließend wurden 56 mmol des Alkohols unter Rühren innerhalb von 5 min zugetropft und 3 h bei eingestellter Temperatur unter Rührung gehalten. Der Reaktionsmischung wurden 10 mL entnommen und rasch auf Raumtemperatur abgekühlt. Diesen 10 mL wurden dann je 2 mal 2 mL Probe entnommen, welche nach erfolgter Probenaufbereitung gaschromatografisch untersucht wurden.

#### **6.8.1.2. Reaktion ohne Schutzatmosphäre**

Die Reaktionen wurden im Sechsfach-Parallelreaktor (Fa. RDT) durchgeführt. Dazu wurde die entsprechende Menge an Katalysatorkomponente eingewogen bzw. zudosiert ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) und anschließend 281 mmol des Aromaten zugefügt. Nach Einbau der Reaktionsgefäße in das Reaktorsystem wurden der Reaktionsmischung unter magnetischer Rührung 56 mmol des Alkohols innerhalb von 5 min hinzugefügt.

Die Reaktionsmischung wurde anschließend bei Raumtemperatur 24 h gerührt. Nach beendeter Reaktionszeit wurden dem Reaktionsgemisch zweimal 2 mL Probe aus der organischen Phase entnommen und nach erfolgter Probenaufbereitung gaschromatografisch untersucht.

Die Reaktion bei 80 °C eingestellter Badtemperatur wurde analog der Reaktion bei Raumtemperatur durchgeführt. Dazu wurde die Reaktionsmischung nach Zugabe des Alkohols auf 80 °C erwärmt und anschließend 24 h bei der eingestellten Temperatur gerührt. Nach Beendigung und Abkühlung auf Raumtemperatur wurden den Reaktionsmischungen dann Proben entnommen und nach Aufbereitung gaschromatografisch untersucht.

**6.8.1.3. Reaktion im Mikrowellenfeld**

Die Reaktion im Mikrowellenfeld erfolgte durch die Überführung des Katalysators in ein Teflongefäß (Rotorgefäß HPR 1000/10). Nach Zugabe von 281 mmol Aromat und 56 mmol Alkohol wurde das Reaktionsgefäß verschlossen, mit Temperaturfühler ausgestattet und in den Mikrowellenofen gestellt. Die Rührung erfolgte magnetisch. Die Temperaturmessung war durch einen faseroptischen Sensor gewährleistet. Danach wurde das Mikrowellenprogramm 3 gestartet. Nach Beendigung des Programms wurde das Gefäß nach Abkühlung geöffnet und zweimal 2 mL Probe entnommen. Die Proben wurden nach Probenaufbereitung gaschromatografisch untersucht.

**Mikrowellenprogramm 3:** Programm für FC-Alkylierung von Aromaten mit n-Octanol bzw. Acetylchlorid im Mikrowellenfeld unter Verwendung des Rotorgefäßes HPR 1000/10

Schritt	Temperaturprogramm	Mikrowellenleistung
1. Aufheizen	RT auf 110°C/ 5 min	300 W
2.	110 °C halten / 180 min	250 W
3. Abkühlen	100 °C auf RT/ 30 min	0 W

**6.8.1.4. Probenaufbereitung und Analytik**

Die Probennahme wurde wie folgt ausgeführt. Bei einphasigen Reaktionsgemischen wurden die 2 mL Proben auf NaHCO<sub>3</sub> gegeben und gut vermischt. Daraufhin wurden nach Beendigung des Schäumens 10 mL Dichlormethan und Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> als Trockenmittel zugefügt, bis eine klare Probenlösung entstand. Dieser Probenlösung wurden anschließend 1 mL Probe entnommen und in ein GC-Vial überführt sowie 10 µL Hexadecan (IS) zudosiert.

Bei zweiphasigen Reaktionsgemischen wurde den aus der aromatischen Phase entnommenen 2 mL Proben ebenso wie mit einphasigen Reaktionsmischungen verfahren.

**6.8.1.5. Ergebnisse der Reaktion von Toluol mit Isopropanol****Tabelle 39:** Ergebnisse der Friedel-Crafts-Alkylierung von Toluol mit Isopropanol

Katalysator	Menge [mmol]	T* / t	Produkte	Ausbeute [%]	Selektivität [%]
AlCl <sub>3</sub> **	15,1	RT/ 3 h	p-Isopropyltoluol	16	78
			o-,m-Isopropyltoluol	2	7
			Diisopropyltoluole	3	14
AlCl <sub>3</sub> **	14,9	80 °C/ 3 h	p-Isopropyltoluol	19	73
			o-,m-Isopropyltoluol	3	11
			Diisopropyltoluole	4	16
[C <sub>4</sub> MIM] Cl/ AlCl <sub>3</sub> (1 : 1,2)**	15,0 (18,2 mmol AlCl <sub>3</sub> )	RT/ 3 h	p-Isopropyltoluol	<1	98
[C <sub>4</sub> MIM] Cl/ AlCl <sub>3</sub> (1 : 1,2)**	15,1 (18,1 mmol AlCl <sub>3</sub> )	80 °C/ 3 h	p-Isopropyltoluol	3	91
			o-,m-Isopropyltoluol	<1	3
			Diisopropyltoluole	<1	6
[C <sub>4</sub> MIM] Cl/ AlCl <sub>3</sub> (1 : 1,5)**	15,1 (22,5 mmol AlCl <sub>3</sub> )	RT/ 3 h	p-Isopropyltoluol	2	97
[C <sub>4</sub> MIM] Cl/ AlCl <sub>3</sub> (1 : 1,5)**	15,0 (22,7 mmol AlCl <sub>3</sub> )	80 °C/ 3 h	p-Isopropyltoluol	5	76
			o-,m-Isopropyltoluol	<1	6
			Diisopropyltoluole	1	18
[C <sub>4</sub> MIM] Cl/ AlCl <sub>3</sub> (1 : 2)**	15,0 (29,9 mmol AlCl <sub>3</sub> )	RT/ 3 h	p-Isopropyltoluol	13	69
			o-,m-Isopropyltoluol	2	10
			Diisopropyltoluole	4	21
[C <sub>4</sub> MIM] Cl/ AlCl <sub>3</sub> (1 : 2)**	15,0 (30,1 mmol AlCl <sub>3</sub> )	80 °C/ 3 h	p-Isopropyltoluol	18	74
			o-,m-Isopropyltoluol	3	10
			Diisopropyltoluole	4	16
[C <sub>4</sub> MIM] Cl/ FeCl <sub>3</sub> (1 : 1,5)**	14,8 (22,4 mmol FeCl <sub>3</sub> )	RT/ 3 h	p-Isopropyltoluol	0	0

Katalysator	Menge [mmol]	T* / t	Produkte	Ausbeute [%]	Selektivität [%]
[C <sub>4</sub> MIM] Cl/ FeCl <sub>3</sub> (1 : 1,5) **	15,0 (22,5 mmol FeCl <sub>3</sub> )	80 °C/ 3 h	p-Isopropyltoluol	2	98
[C <sub>4</sub> MIM] Cl/ ZnCl <sub>2</sub> (1 : 1,5) **	15,1 (22,6 mmol ZnCl <sub>2</sub> )	RT/ 3 h	p-Isopropyltoluol	0	0
[C <sub>4</sub> MIM] Cl/ ZnCl <sub>2</sub> (1 : 1,5) **	15,0 (22,5 mmol ZnCl <sub>2</sub> )	80 °C/ 3 h	p-Isopropyltoluol	1	98
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	56,0	RT/ 24 h	p-Isopropyltoluol	2	99
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	56,0	80 °C/ 24 h	p-Isopropyltoluol	36	65
			o-,m-Isopropyltoluol	8	15
			Diisopropyltoluole	11	20
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / [HMIM][HSO <sub>4</sub> ] (1,8 mol %)	56,0/ 1,0	RT/ 24 h	p-Isopropyltoluol	2	100
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / [HMIM][HSO <sub>4</sub> ] (1,8 mol %)	56,0/ 1,0	80 °C/ 24 h	p-Isopropyltoluol	12	62
			o-,m-Isopropyltoluol	3	15
			Diisopropyltoluole	4	23
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / [HMIM][HSO <sub>4</sub> ] (4 mol %)	56,0/ 2,2	RT/ 24 h	p-Isopropyltoluol	2	98
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / [HMIM][HSO <sub>4</sub> ] (4 mol %)	56,0/ 2,4	80 °C/ 24 h	p-Isopropyltoluol	14	62
			o-,m-Isopropyltoluol	3	15
			Diisopropyltoluole	5	23
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,3	80 °C/ 3 h	p-Isopropyltoluol	0	0
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,1	110 °C/ 3 h*	p-Isopropyltoluol	3	82
			o-,m-Isopropyltoluol	<1	6
			Diisopropyltoluole	<1	12
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / [C <sub>8</sub> MIM][BF <sub>4</sub> ]	15,1/ 5,1 g	110 °C/ 3 h*	p-Isopropyltoluol	2	97
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / [C <sub>4</sub> MIM][BF <sub>4</sub> ]	14,9/ 5,0 g	110 °C/ 3 h*	p-Isopropyltoluol	2	98
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / [C <sub>8</sub> MIM][PF <sub>6</sub> ]	15,0/ 5,0 g	110 °C/ 3 h*	p-Isopropyltoluol	2	98
BiCl <sub>3</sub>	14,9	80 °C/ 3 h	p-Isopropyltoluol	0	0

Katalysator	Menge [mmol]	T* / t	Produkte	Ausbeute [%]	Selektivität [%]
BiCl <sub>3</sub>	15,0/ 5 g	110 °C/ 3 h*	p-Isopropyltoluol	<1	100
BiCl <sub>3</sub> / [C <sub>8</sub> MIM][BF <sub>4</sub> ]	15,1/ 5,0 g	110 °C/ 3 h*	p-Isopropyltoluol	<1	100
BiCl <sub>3</sub> / [C <sub>4</sub> MIM][BF <sub>4</sub> ]	15,1/ 5,1 g	110 °C/ 3 h*	p-Isopropyltoluol	<1	100
BiCl <sub>3</sub> / [C <sub>8</sub> MIM][PF <sub>6</sub> ]	15,2/ 5,0 g	110 °C/ 3 h*	p-Isopropyltoluol	<1	100

Toluol : 281 mmol; Isopropanol: 56 mmol

\*Reaktion RT und 80 °C im Rundkolben (250 mL) Heizung Ölbad; Reaktion 110 °C Mikrowellenheizung geschlossenes Teflonrotorgefäß HPR 1000/8

\*\*Reaktion unter Schutzgasatmosphäre (N<sub>2</sub>)

#### 6.8.1.6. Ergebnisse der Reaktion von Toluol mit n-Octanol

**Tabelle 40** Ergebnisse der Friedel-Crafts-Alkylierung von Toluol mit n-Octanol

Katalysator	Menge [mmol]	T* / t	Produkte	Ausbeute [%]	Selektivität [%]
AlCl <sub>3</sub> **	15,1	RT/ 3 h	monoalkyliert (Octyltoluole) mehrfachalkyliert (Dioctyltoluole)	16 2	91 9
AlCl <sub>3</sub> **	14,9	80 °C/ 3 h	monoalkyliert (Octyltoluole) mehrfachalkyliert (Dioctyltoluole)	20 6	79 21
[C <sub>4</sub> MIM] Cl/ AlCl <sub>3</sub> (1 : 1,5)**	15,1 (22,5 mmol AlCl <sub>3</sub> )	RT/ 3 h	monoalkyliert (Octyltoluole)	2	97
[C <sub>4</sub> MIM] Cl/ AlCl <sub>3</sub> (1 : 1,5)**	15,0 (22,7 mmol AlCl <sub>3</sub> )	80 °C/ 3 h	monoalkyliert (Octyltoluole) mehrfachalkyliert (Dioctyltoluole)	5 <1	93 7
[C <sub>4</sub> MIM] Cl/ AlCl <sub>3</sub> (1 : 2)**	15,0 (29,9 mmol AlCl <sub>3</sub> )	RT/ 3 h	monoalkyliert (Octyltoluole) mehrfachalkyliert (Dioctyltoluole)	13 2	87 13
[C <sub>4</sub> MIM] Cl/ AlCl <sub>3</sub> (1 : 2)**	15,0 (30,1 mmol AlCl <sub>3</sub> )	80 °C/ 3 h	monoalkyliert (Octyltoluole) mehrfachalkyliert (Dioctyltoluole)	20 5	79 21



Katalysator	Menge [mmol]	T* / t	Produkte	Ausbeute [%]	Selektivität [%]
[C <sub>4</sub> MIM] Cl/ FeCl <sub>3</sub> (1 : 1,5) **	15,0 (22,5 mmol FeCl <sub>3</sub> )	80 °C/ 3 h	monoalkyliert (Octyltoluole)	2	98
[C <sub>4</sub> MIM] Cl/ ZnCl <sub>2</sub> (1 : 1,5) **	15,0 (22,5 mmol ZnCl <sub>2</sub> )	80 °C/ 3 h	monoalkyliert (Octyltoluole)	1	98
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	56,0	RT/ 24 h	monoalkyliert (Octyltoluole)	2	99
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	56,0	80 °C/ 24 h	monoalkyliert (Octyltoluole) mehrfachalkyliert (Dioctyltoluole)	25 5	83 17
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / [HMIM][HSO <sub>4</sub> ] (1,8 mol %)	56,0/ 1,0	RT/ 24 h	monoalkyliert (Octyltoluole)	1	100
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / [HMIM][HSO <sub>4</sub> ] (1,8 mol %)	56,0/ 1,0	80 °C/ 24 h	monoalkyliert (Octyltoluole) mehrfachalkyliert (Dioctyltoluole)	19 4	83 17
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / [HMIM][HSO <sub>4</sub> ] (4 mol %)	56,0/ 2,1	RT/ 24 h	monoalkyliert (Octyltoluole)	1	98
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / [HMIM][HSO <sub>4</sub> ] (4 mol %)	56,0/ 2,2	80 °C/ 24 h	monoalkyliert (Octyltoluole) mehrfachalkyliert (Dioctyltoluole)	16 4	80 20
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,2	80 °C/ 3 h	monoalkyliert (Octyltoluole)	0	0
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,2	110 °C/ 3 h*	monoalkyliert (Octyltoluole) mehrfachalkyliert (Dioctyltoluole)	2 1	70 30
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / [C <sub>8</sub> MIM][BF <sub>4</sub> ]	15,0/ 5,1 g	110 °C/ 3 h*	monoalkyliert (Octyltoluole)	1	97
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / [C <sub>4</sub> MIM][BF <sub>4</sub> ]	15,1/ 5,0 g	110 °C/ 3 h*	monoalkyliert (Octyltoluole)	2	98
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / [C <sub>8</sub> MIM][PF <sub>6</sub> ]	14,9/ 5,0 g	110 °C/ 3 h*	monoalkyliert (Octyltoluole)	2	98
BiCl <sub>3</sub>	14,9	80 °C/ 3 h	monoalkyliert (Octyltoluole)	0	0
BiCl <sub>3</sub>	15,1/ 5,1 g	110 °C/ 3 h*	monoalkyliert (Octyltoluole)	<1	99
BiCl <sub>3</sub> / [C <sub>8</sub> MIM][BF <sub>4</sub> ]	15,1/ 5,0 g	110 °C/ 3 h*	monoalkyliert (Octyltoluole)	<1	97
BiCl <sub>3</sub> / [C <sub>4</sub> MIM][BF <sub>4</sub> ]	15,0/ 5,0 g	110 °C/ 3 h*	monoalkyliert (Octyltoluole)	<1	100
BiCl <sub>3</sub> / [C <sub>8</sub> MIM][PF <sub>6</sub> ]	15,0/ 5,0 g	110 °C/ 3 h*	monoalkyliert (Octyltoluole)	<1	98

Toluol : 281 mmol; n-Octanol: 56 mmol

\*Reaktion RT und 80 °C im Rundkolben (250 mL) Heizung Ölbad; Reaktion 110°C Mikrowellenheizung geschlossenes Teflonrotorgefäß HPR 1000/8

\*\*Reaktion unter Schutzgasatmosphäre (N<sub>2</sub>)

**6.8.1.7. Ergebnisse der Reaktion von Anisol mit Isopropanol bzw. n-Octanol****Tabelle 41:** Ergebnisse der Friedel-Crafts-Alkylierung von Anisol mit n-Octanol bzw. Isopropanol

Katalysator	Menge [mmol]	T* / t	Produkte	Ausbeute [%]	Selektivität [%]
AlCl <sub>3</sub> **	14,9	80 °C/ 3 h	p-Isopropylanisol	20	79
			o-,m-Isopropylanisol	2	8
			Diisopropylanisol	3	13
[C <sub>4</sub> MIM] Cl/ AlCl <sub>3</sub> (1 : 2)**	15,0 (30,1 mmol AlCl <sub>3</sub> )	80 °C/ 3 h	p-Isopropylanisol	16	77
			o-,m-Isopropylanisol	2	9
			Diisopropylanisol	3	14
[C <sub>4</sub> MIM] Cl/ FeCl <sub>3</sub> (1 : 1,5)**	15,0 (22,4 mmol FeCl <sub>3</sub> )	80 °C/ 3 h	p-Isopropyltoluol	2	99
[C <sub>4</sub> MIM] Cl/ ZnCl <sub>2</sub> (1 : 1,5)**	15,0 (22,6 mmol ZnCl <sub>2</sub> )	80 °C/ 3 h	p-Isopropyltoluol	1	99
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,2	110 °C/ 3 h*	p-Isopropylanisol	2	98
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / [C <sub>8</sub> MIM][BF <sub>4</sub> ]	15,0/ 5,0 g	110 °C/ 3 h*	p-Isopropylanisol	1	97
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / [C <sub>4</sub> MIM][BF <sub>4</sub> ]	15,1/ 5,1 g	110 °C/ 3 h*	p-Isopropylanisol	2	98
BiCl <sub>3</sub>	14,9	80 °C/ 3 h	p-Isopropylanisol	<1	100
BiCl <sub>3</sub>	15,1/ 5,1 g	110 °C/ 3 h*	p-Isopropylanisol	<1	99
BiCl <sub>3</sub> / [C <sub>8</sub> MIM][BF <sub>4</sub> ]	15,0/ 5,0 g	110 °C/ 3 h*	p-Isopropylanisol	1	97
BiCl <sub>3</sub> / [C <sub>4</sub> MIM][BF <sub>4</sub> ]	15,1/ 5,1 g	110 °C/ 3 h*	p-Isopropylanisol	<1	100
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	56,0	80 °C/ 24 h	monoalkyliert (Octylanisole)	28	79
			mehrfachalkyliert (Dioctylanisole)	7	21
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / [HMIM][HSO <sub>4</sub> ] (1,8 mol %)	56,0/ 1,0	80 °C/ 24 h	monoalkyliert (Octylanisole)	20	81
			mehrfachalkyliert (Dioctylanisole)	5	19

Katalysator	Menge [mmol]	T* / t	Produkte	Ausbeute [%]	Selektivität [%]
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / [HMIM][HSO <sub>4</sub> ] (4 mol %)	56,0/ 2,2	80 °C/ 24 h	monoalkyliert (Octylanisole) mehrfachalkyliert (Dioctylanisole)	22 5	81 19
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,2	110 °C/ 3 h*	monoalkyliert (Octylanisole) mehrfachalkyliert (Dioctylanisole)	2 1	74 26
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / [C <sub>8</sub> MIM][BF <sub>4</sub> ]	15,0/ 5,1 g	110 °C/ 3 h*	monoalkyliert (Octylanisole)	1	99
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / [C <sub>4</sub> MIM][BF <sub>4</sub> ]	15,1/ 5,0 g	110 °C/ 3 h*	monoalkyliert (Octylanisole)	2	99
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / [C <sub>8</sub> MIM][PF <sub>6</sub> ]	14,9/ 5,0 g	110 °C/ 3 h*	monoalkyliert (Octylanisole)	3	97
BiCl <sub>3</sub>	15,0/ 5,0 g	110 °C/ 3 h*	monoalkyliert (Octylanisole)	1	100
BiCl <sub>3</sub> / [C <sub>8</sub> MIM][BF <sub>4</sub> ]	15,0/ 5,1 g	110 °C/ 3 h*	monoalkyliert (Octylanisole)	1	100
BiCl <sub>3</sub> / [C <sub>4</sub> MIM][BF <sub>4</sub> ]	15,0/ 5,0 g	110 °C/ 3 h*	monoalkyliert (Octylanisole)	<1	100
BiCl <sub>3</sub> / [C <sub>8</sub> MIM][PF <sub>6</sub> ]	14,9/ 5,1 g	110 °C/ 3 h*	monoalkyliert (Octylanisole)	1	98

Anisol : 281 mmol; n-Octanol bzw. Acetylchlorid: 56 mmol

\*Reaktion RT und 80 °C im Rundkolben (250 mL) Heizung Ölbad; Reaktion 110 °C Mikrowellenheizung geschlossenes Teflonrotorgefäß HPR 1000/8

\*\*Reaktion unter Schutzgasatmosphäre (N<sub>2</sub>)

## **6.9. Friedel-Crafts-Acylierung von Aromaten in Gegenwart ionischer Flüssigkeiten**

### **6.9.1. Friedel-Crafts-Acylierung von Aromaten mit Lewis-aciden ionischen Flüssigkeiten**

#### **6.9.1.1. Standardreaktion**

In Anlehnung an Vorschrift 6.6.1 wurden 25 mmol einer aciden [C<sub>4</sub>MIM]-Schmelze in einem Dreihalskolben unter Schutzgasatmosphäre dargestellt. Anschließend wurden 281 mmol (25 mL Benzol bzw. 30 mL Toluol) zugegeben und 5 min gerührt. Danach erfolgte die Zugabe des Acylierungsmittels (28 mmol = 2 mL Acetylchlorid bzw. 3 mL Butyrylchlorid) mittels eines Tropftrichters innerhalb von 2 min. Die Reaktionsmischung wurde dann 3 h bei Raumtemperatur gerührt und durch Zugabe von 10 mL dest. Wasser unterbrochen. Die aromatische Phase wurde von der wässrigen Phase abgetrennt, jeweils einmal mit 2 %iger Natronlauge und dest. Wasser gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet.

#### **6.9.1.2. Analytik**

Es wurden jeweils 100 µL Probe aus der organischen Phase entnommen. Zu dieser wurde anschließend 0,5 mL Dichlormethan und 10 µL n-Hexadecan (IS) hinzugefügt, das Probengefäß verschlossen und gaschromatografisch untersucht.

### **6.9.2. Friedel-Crafts-Acylierung von Aromaten mit nicht Lewis-aciden ionischen Flüssigkeiten**

#### **6.9.2.1. Standardreaktion**

Die Reaktion wurde in einem Sechsfach-Parallelreaktor (Fa. RDT) durchgeführt. Es wurden definierte Mengen an Katalysator (5 mmol BiCl<sub>3</sub> bzw. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) und benötigter ionischer Flüssigkeit (2 g) im Reaktionsgefäß eingewogen und anschließend 281 mmol Aromat (25 mL Benzol bzw. 30 mL Toluol) und 28 mmol des Acylierungsmittels (2 mL Acetylchlorid bzw. 3 mL Butyrylchlorid) hinzugefügt. Nach Einbau der Reaktionsgefäße in das Reaktorsystem wurden der Reaktionsmischung unter magnetischer Rührung 28 mmol des Acylierungsmittels (2 mL Acetylchlorid bzw. 3 mL Butyrylchlorid) hinzugefügt.

Die Reaktionsmischung wurde anschließend 24 h bei 80 °C (Badtemperatur) gerührt. Nach beendeter Reaktionszeit und Abkühlung auf Raumtemperatur wurden dem Reaktionsgemisch die Proben aus der organischen Phase entnommen und anschließend gaschromatografisch untersucht.

#### **6.9.2.2. Standardreaktion mit Mikrowellenunterstützung**

In den Teflonreaktionsgefäßen (HPR 1000/8) wurden 5 mmol Katalysatorkomponente ( $\text{BiCl}_3$  bzw.  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) sowie die benötigte Menge an ionischer Flüssigkeit (2 g) eingewogen. Danach wurden 281 mmol Aromat (25 mL Benzol bzw. 30 mL Toluol) und 28 mmol des Acylierungsmittels (2 mL Acetylchlorid bzw. 3 mL Butyrylchlorid) zugefügt, das Gefäß verschlossen, in das Mikrowellenrotorsystem verbaut und in den Mikrowellenofen gestellt. Die Rührung erfolgte magnetisch. Die Temperaturmessung war durch einen im Reaktionsgefäß befindlichen faseroptischen Sensor gewährleistet. Danach startet man das Mikrowellenprogramm. Nach Beendigung des Programms wurde das Gefäß geöffnet und eine Probe aus der oberen organischen Phase entnommen.

**Mikrowellenprogramm 4:** Programm für die Untersuchung der Friedel-Crafts-Acylierung von Aromaten (Benzol, Toluol) mit Acetylchlorid und Butyrylchlorid

<b>Schritt</b>	<b>Temperaturprogramm</b>	<b>Mikrowellenleistung</b>
1. Aufheizen	RT auf 115°C/ 5 min	300 W
2.	115°C halten / 180 min	250 W
3. Abkühlen	115 °C auf RT/ 10 min	0 W

#### **6.9.2.3. Analytik**

Es wurden jeweils 100 µL Probe aus der organischen Phase entnommen. Zu dieser wurde anschließend 0,5 mL Dichlormethan und 10 µL n-Hexadecan (IS) hinzugefügt, das Probengefäß verschlossen und gaschromatografisch untersucht.

## 7. Literaturverzeichnis

- [1] P. Rys, *"Chemische Technologie I, 1. Teil - Industrielle Aromatische Zwischenprodukte"*, ETH-Zürich, Zürich, **1999**.
- [2] R. A. Sheldon, *Journal of Molecular Catalysis* **1996**, 75
- [3] R. A. Sheldon, *Pure and Applied Chemistry* **2000**, 72, 1233
- [4] P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, 1. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- [5] K. R. Seddon, *Green Chemistry* **2002**, 4, G25
- [6] J. A. Boon, J. A. Levisky, J. L. Pflug, J. S. Wilkes, *Journal of Organic Chemistry* **1986**, 51, 480
- [7] C. J. Adams, M. J. Earle, G. Roberts, K. R. Seddon, *Chemical Communications* **1998**, 2097
- [8] M. J. Earle, P. B. McCormac, K. R. Seddon, *Chemical Communications* **1998**, 2245
- [9] J. K. D. Surette, L. Green, R. D. Singer, *Chemical Communications* **1996**, 2753
- [10] J. Dupont, C. S. Consorti, J. Spencer, *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2000**, 11, 337
- [11] A. Stark, B. L. MacLean, R. D. Singer, *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1999**, 63
- [12] P. Wasserscheid, M. Sessing, W. Korth, *Green Chemistry* **2002**, 4, 134
- [13] S. Gmouh, H. Yang, M. Vaultier, H. Yang, *Organic Letters* **2003**, 5, 2219
- [14] C. E. Song, W. H. Shim, E. J. Roh, J. H. Choi, *Chemical Communications* **2000**, 1695
- [15] F. G. Sherif, L.-j. Shyu, (Akzo Nobel Inc., USA). WO 9903163, **1999**
- [16] L. Xu, Y. Gao, Q. Wang, L. Gao, X. Wang, M. Mu, J. Cui, (Dalian Chemical Physics Institute, Chinese Academy of Sciences, Peop. Rep. China). CN 1169889, **1998**, [Can 130:268869].
- [17] L. Wen, E. Min, G. Pang, W. Yu, (China Petrochemical Corp., Peop. Rep. China). CN 1245158, **2000**, [Can 133:281597].
- [18] M. H. Valkenberg, E. Sauvage, C. P. De Castro-Moreira, W. F. Hoelderich, (Imperial Chemical Industries Plc, UK). WO 2001032308, **2001**
- [19] I. Wang, (Taiwan Styrene Monomer Corporation, Taiwan). JP 2002326964, **2002**, [Can 137:352766].
- [20] C. M. Elsik, H. M. Stridde, G. A. Smith, (Huntsman Petrochemical Corporation, USA). WO 2003096807, **2003**
- [21] A. Abazajian, (Syntroleum Corporation, USA). U.S. 2004176654, **2004**, [Can 141:245236].
- [22] D. M. Marquis, (Chevron Research Co.). U.S. 3356709, **1967**, [Can 68:41340].
- [23] D. M. Marquis, (Chevron Research Co.). U.S. 3325422, **1967**, [Can 67:65772].
- [24] K. Okamoto, Y. Asano, (Kao Soap Co., Ltd.). JP 49013205, **1974**, [Can 81:14987].

- [25] Biodegradable detergents, (Procter & Gamble Co.). BE. 665954, **1965**, [*Can 65:4826*].
- [26] K. Schwadtke, E. Smulders, H. Andree, (Henkel K.-G.a.A., Fed. Rep. Ger.). DE 3516091, **1986**
- [27] K. W. Willman, (The Procter & Gamble Company, USA). WO 9919436, **1999**
- [28] P. R. Anantaneni, G. A. Smith, (Huntsman Petrochemical Corporation, USA). U.S. 6630430, **2003**, [*Can 139:294310*].
- [29] S. Casey, P. R. Moore, (Unilever Home & Personal Care USA, Division of Conopco, Inc., USA). U.S. 2004110658, **2004**, [*Can 141:25358*].
- [30] J. Ranke, K. Moelter, F. Stock, U. Bottin-Weber, J. Poczobutt, J. Hoffmann, B. Ondruschka, J. Filser, B. Jastorff, *Ecotoxicology and Environmental Safety* **2004**, *58*, 396
- [31] F. Stock, J. Hoffmann, J. Ranke, R. Stoermann, B. Ondruschka, B. Jastorff, *Green Chemistry* **2004**, *6*, 286
- [32] B. Jastorff, R. Stoermann, J. Ranke, K. Moelter, F. Stock, B. Oberheitmann, W. Hoffmann, J. Hoffmann, M. Nuechter, B. Ondruschka, J. Filser, *Green Chemistry* **2003**, *5*, 136
- [33] J. Pernak, I. Goc, *Polish J. Chem.* **2003**, *77*, 975
- [34] D. Kralisch, A. Stark, R. Bierbaum, G. Kreisel, B. Ondruschka, *Proceedings "Green Solvents for Synthesis"*, Bruchsal, Germany, **2004**.
- [35] J. Pernak, K. Sobaszkievicz, I. Mirska, *Green Chemistry* **2003**, *5*, 52
- [36] P. Majewski, A. Pernak, M. Grzymislowski, I. K., J. Pernak, *Acta Histochemica* **2003**, *105*, 135
- [37] Stolte, Diplomarbeit, Universität Bremen, Bremen, **2004**.
- [38] H. L. Ngo, k. LeCompte, L. Hargens, A. B. McEwen, *Thermochimica Acta* **2000**, *357-358*, 97
- [39] M. Koel, *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.* **2000**, *49*, 145
- [40] J. D. Holbrey, K. R. Seddon, *Clean Products and Processes* **1999**, *1*, 223
- [41] P. Wasserscheid, W. Keim, *Angewandte Chemie-International Edition* **2000**, *39*, 3773
- [42] T. Welton, *Chemical Reviews* **1999**, *99*, 2071
- [43] R. Sheldon, *Chemical Communications* **2001**, 2399
- [44] M. J. Earle, in *ACS Symposium Series, No.818*, Am Chem. Soc., Washington, DC, **2002**, 90-105.
- [45] M. A. Abraham, L. Moens, in *ACS Symposium Series, No. 819*, Am Chem. Soc., Washington, DC, **2002**.
- [46] R. D. Rogers, K. R. Seddon, in *ACS Symposium Series, No. 818*, Am Chem. Soc., Washington, DC, **2002**.
- [47] K. R. Seddon, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **1997**, *68*, 351
- [48] H. Waffenschmidt, Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, Aachen, **2000**.
- [49] P. Bonhote, A. P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Gratzel, *Inorganic Chemistry* **1996**, *35*, 1168

- [50] J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko, *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* **1992**, 965
- [51] G. P. Smith, A. S. Dworkin, R. M. Pagni, S. P. Zingg, *Journal of American Chemical Society* **1989**, *111*, 5075
- [52] Y. Chauvin, H. Olivierbourbigou, *Chemtech* **1995**, *25*, 26
- [53] J. Fuller, A. C. Breda, R. T. Carlin, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1998**, *459*, 29
- [54] S. E. Friberg, Q. Yin, F. Pavel, R. A. Mackay, J. D. Holbrey, K. R. Seddon, P. A. Aikens, *Journal of Dispersion Science and Technology* **2000**, *21*, 185
- [55] J. Fuller, R. T. Carlin, H. C. Delong, D. Haworth, *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* **1994**, 299
- [56] C. M. Gordon, J. D. Holbrey, A. R. Kennedy, K. R. Seddon, *Journal of Materials Chemistry* **1998**, *8*, 2627
- [57] P. A. Z. Suarez, J. E. L. Dullius, S. Einloft, R. F. deSouza, J. Dupont, *Inorganica Chimica Acta* **1997**, *255*, 207
- [58] H. A. Oye, M. Jagtoyen, T. Oksefjell, J. S. Wilkes, *Mater. Sci. Forum* **1991**, *73-75*, 183
- [59] D. King, R. Mantz, R. Osteryoung, *Journal of American Chemical Society* **1996**, *118*, 11933
- [60] J. Howarth, K. Hanlon, D. Fayne, P. McCormac, *Tetrahedron Letters* **1997**, *38*, 3097
- [61] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *Journal of American Chemical Society* **1991**, *113*, 361
- [62] A. J. Arduengo, H. V. R. Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *Journal of American Chemical Society* **1992**, *114*, 5530
- [63] L. Xu, W. Chen, J. Xiao, *Organometallics* **2000**, *19*, 1123
- [64] J. Hoffmann, Diplomarbeit, Friedrich-Schiller-Universität, Jena, **2001**.
- [65] S. M. S. Chauhan, N. Jain, *Journal of Chemical Research* **2004**, 693
- [66] W.-W. Wang, Y.-J. Zhu, *Crystal Growth & Design* **2005**, ACS ASAP Article
- [67] I. H. Chen, J.-N. Young, S. J. Yu, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 11903
- [68] M. V. Alexander, A. C. Khandekar, S. D. Samant, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2004**, *223*, 75
- [69] G.-q. Shao, *Hecheng Huaxue* **2004**, *12*, 325 [An 2004:778007 on SciFinder (R)].
- [70] N. E. Leadbeater, H. M. Torenius, H. Tye, *Combinatorial Chemistry and High Throughput Screening* **2004**, *7*, 511
- [71] X.-M. Xu, Y.-Q. Li, M.-Y. Zhou, Y.-H. Tan, *Youji Huaxue* **2004**, *24*, 184 [An 2004:145472 on SciFinder (R)].
- [72] E. Leadbeater Nicholas, M. Torenius Hanna, *Journal of Organic Chemistry* **2002**, *67*, 3145
- [73] K. S. A. Vallin, P. Emilsson, M. Larhed, A. Hallberg, *Journal of Organic Chemistry* **2002**, *67*, 6243
- [74] E. Leadbeater Nicholas, M. Torenius Hanna, H. Tye, *Molecular diversity* **2003**, *7*, 135



- [75] J. Westman, (Personal Chemistry I Uppsala AB, Swed.). WO 2000072956, **2000**
- [76] C. Persch, Dissertation, Universität Karlsruhe, Karlsruhe, **1997**.
- [77] J. Hoffmann, M. Nuechter, B. Ondruschka, P. Wasserscheid, *Green Chemistry* **2003**, 5, 296
- [78] G. A. Olah, *Friedel-Crafts and Related Reactions, I*, Interscience (Div. of Wiley), New York, **1964**
- [79] G. A. Olah, *Friedel-Crafts and Related Reactions, I-IV*, Interscience (Div. of Wiley), New York, **1964**
- [80] G. A. Olah, *Friedel-Crafts and Related Reactions, II*, (Interscience (Div. of Wiley), New York, **1964**
- [81] G. A. Olah, *Friedel-Crafts and Related Reactions, III*, Interscience (Div. of Wiley), New York, **1964**
- [82] R. A. Sheldon, H. Van Bekkum, *Fine Chemicals through Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, 151-175.
- [83] C. Friedel, Professor an der Sorbonne, Paris, **1932-1899**
- [84] J. M. Craft, Professor am Massachusetts Institute of Technology, Boston, **1839-1917**
- [85] A. F. Hollemann, E. H. Büchner, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 101 verb. und stark erw. Aufl., de Gruyter, Berlin, New York, **1995**, 233 ff, 567 ff, 1061 ff.
- [86] H. G. O. Becker et al., *Organikum: organisch-chemisches Grundpraktikum*, 20., bearb. und erw., Barth-Verlag, Heidelberg, Leipzig, Berlin, **1996**, 334 ff.
- [87] A. Plagens, *Namens- und Schlagwort-Reaktionen der Organischen Chemie*, 3. überarb. und erw., Teubner Studienbücher Chemie, Stuttgart, **1998**, 127ff, 147ff, 313f.
- [88] P. N. Davey, C. P. Newman, K. R. Seddon, M. J. Earle, (Quest International B.V., Neth.). WO 9919288, **1999**
- [89] R. Ding, H. B. Zhang, Y. J. Chen, L. Liu, D. Wang, C. J. Li, *Synlett* **2004**, 555
- [90] N.-Y. Fu, M.-L. Pang, Y.-F. Yuan, J.-T. Wang, *Youji Huaxue* **2003**, 23, 1085 [An 2003:830390 on SciFinder (R)].
- [91] K. R. Seddon, C. Hardacre, B. J. McAuley, (The Queens University of Belfast, UK). WO 2003028883, **2003**
- [92] F. G. Sherif, L.-J. Shyu, C. C. Greco, (Akzo Nobel N.V., Neth.). U.S. 5824832, **1998**
- [93] D. Baudry-Barbier, A. Dormond, F. Duriau-Montagne, *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences, Serie IIC: Chimie* **1998**, 1, 41 [An 1998:151871 on SciFinder (R)].
- [94] D. Baudry-Barbier, A. Dormond, F. Duriau-Montagne, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1999**, 149, 215
- [95] M. J. Earle, U. Hakala, B. J. McAuley, M. Nieuwenhuyzen, A. Ramani, K. R. Seddon, *Chemical Communications* **2004**, 1368
- [96] M. Furuya, H. Nakashima, (Asahi Chemical Industry Co., Ltd., Japan; Noguchi Research Institute). JP 10230167, **1998**, [An 1998:576508 on SciFinder (R)].

- [97] A. Kawada, S. Mitamura, J.-i. Matsuo, T. Tsuchiya, S. Kobayashi, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **2000**, *73*, 2325 [An 2000:786518 on SciFinder (R)].
- [98] S.-G. Lee, J. H. Park, *Bulletin of the Korean Chemical Society* **2002**, *23*, 1367 [An 2002:897344 on SciFinder (R)].
- [99] S.-g. Lee, J. H. Park, J. K. Lee, J. Kang, *Chemical Communications* **2001**, 1698
- [100] J. Ross, J. Xiao, *Green Chemistry* **2002**, *4*, 129
- [101] S. Repichet, C. Le Roux, N. Roques, J. Dubac, *Tetrahedron Letters* **2003**, *44*, 2037
- [102] J. Nishikido, M. Kamishima, H. Matsuzawa, K. Mikami, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 8345
- [103] S. Hauptmann, *Organische Chemie*, 3, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, **1991**, 265 ff.
- [104] Y. G. Adewuyi, J. Mbah, *Proceedings "228th ACS National Meeting,"* Philadelphia, PA, United States, **2004**.
- [105] A. V. Krishnan, K. Ojha, N. C. Pradhan, *Organic Process Research & Development* **2002**, *6*, 132
- [106] H. L. Wang, W. Y. Xin, *Catalysis Letters* **2001**, *76*, 225
- [107] Q. L. Wang, Y. D. Ma, X. D. Ji, H. Yan, Q. Qiu, *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* **1995**, 2307
- [108] A. Deshmukh, V. K. Gumaste, B. M. Bhawal, *Catalysis Letters* **2000**, *64*, 247
- [109] V. R. Choudhary, S. K. Jana, N. S. Patil, *Catalysis Letters* **2001**, *76*, 235
- [110] M. Campanati, F. Fazzini, G. Fornasari, A. Tagliani, A. Vaccari, O. Piccolo, *Chemical Industries (Dekker)* **1998**, *75*, 307
- [111] C. Gauthier, B. Chiche, A. Finiels, P. Geneste, *Journal of Molecular Catalysis* **1989**, *50*, 219
- [112] R. A. Sheldon, *Current Topics in Flavours and Fragrances* **1999**, 59
- [113] M. Spagnol, L. Gilbert, D. Alby, *Industrial Chemistry Library* **1996**, *8*, 29
- [114] C. Hardacre, S. P. Katdare, D. Milroy, P. Nancarrow, D. W. Rooney, J. M. Thompson, *Journal of Catalysis* **2004**, *227*, 44
- [115] M. Guisnet, *Actualite Chimique* **1998**, 9
- [116] L. Kiwi-Minsker, A. Renken, *Novel Chemical Reaction Engineering for Cleaner Technologies* **1999**, *1*, 29
- [117] R. Fischer, "Zeolithe: Minerale, Ionentauscher, Katalysatoren- Eine Informationsbroschüre für Lehrer und Schüler zur Verwendung im projektorientierten Unterricht", **2001**, <http://www.dmg.uni-koeln.de/Schule/SchuleZeo.html>.
- [118] B. Chiche, A. Finiels, C. Gauthier, P. Geneste, J. Graille, D. Pioch, *Journal of Organic Chemistry* **1986**, *51*, 2128
- [119] Z. Da, P. Magnoux, M. Guisnet, *Catalysis Letters* **1999**, *61*, 203
- [120] D. Rohan, C. Canaff, E. Fromentin, M. Guisnet, *Journal of Catalysis* **1998**, *177*, 296
- [121] M. Eissen, J. O. Metzger, *Chemistry - A European Journal* **2002**, *8*, 3580
- [122] G. D. Yadav, S. Sengupta, *Organic Process Research & Development* **2002**, *6*, 256

- [123] M. H. Valkenberg, C. de Castro, W. F. Hölderich, *Studies in Surface Science and Catalysis* **2001**, *135*, 4629
- [124] A. Kamal, G. Chouhan, *Tetrahedron Letters* **2003**, *44*, 3337
- [125] A. Corma, H. Garcia, *Chemical Reviews* **2003**, *103*, 4307
- [126] J. H. Clark, K. Martin, A. J. Teasdale, S. J. Barlow, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1995**, 2037
- [127] B. P. Bandgar, S. P. Kasture, *Journal of the Chinese Chemical Society (Taipei)* **2000**, *47*, 1243 [An 2001:58016 on SciFinder (R)].
- [128] Q. Sun, M. A. Harmer, W. E. Farneth, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1997**, *36*, 5541
- [129] G. D. Yadav, N. S. Doshi, *Organic Process Research & Development* **2002**, *6*, 263
- [130] Y. Izumi, K. Urabe, M. Onaka, *Catalysis Today* **1997**, *35*, 183
- [131] I. V. Kozhevnikov, J. Kaur, E. F. Kozhevnikova, *Catalysis in Application* **2003**, 136
- [132] T. Tagawa, J. Amemiya, S. Goto, *Applied Catalysis, A: General* **2004**, *257*, 19
- [133] M. Walker, (College of the Holy Cross, USA). U.S. 6362375, **2002**
- [134] I. Hachiya, M. Moriwaki, S. Kobayashi, *Tetrahedron Letters* **1995**, *36*, 409
- [135] A. Kawada, S. Mitamura, S. Kobayashi, *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* **1993**, 1157
- [136] N. Gathergood, W. Zhuang, K. A. Jorgensen, *Journal of American Chemical Society* **2000**, *122*, 12517
- [137] T. Tsuchimoto, T. Maeda, E. Shirakawa, Y. Kawakami, *Chemical Communications* **2000**, 1573
- [138] T. Tsuchimoto, K. Tobita, T. Hiyama, S. Fukuzawa, *Journal of Organic Chemistry* **1997**, *62*, 6997
- [139] J. S. Wilkes, *Green Chemistry* **2002**, *4*, 73
- [140] M. H. Valkenberg, C. deCastro, W. F. Hölderich, *Applied Catalysis A: General* **2001**, *215*, 185
- [141] K. Qiao, Y. Q. Deng, *Journal of Molecular Catalysis A - Chemical* **2001**, *171*, 81
- [142] M. H. Valkenberg, C. deCastro, W. F. Hölderich, *Topics in Catalysis* **2001**, *14*, 139
- [143] C. DeCastro, E. Sauvage, M. H. Valkenberg, W. F. Hölderich, *Journal of Catalysis* **2000**, *196*, 86
- [144] M. Kodomari, Y. Suzuki, K. Yoshida, *Chemical Communications* **1997**, 1567
- [145] M. G. Hitzler, F. R. Smail, S. K. Ross, M. Poliakoff, *Chemical Communications* **1998**, 359
- [146] J. E. Chateaneuf, K. Nie, in *ACS Symposium Series, No. 819*, Am Chem. Soc., Washington, DC, **2002**, 136-150.
- [147] J. E. Chateaneuf, K. Nie, *Proceedings "219th ACS National Meeting"*, San Francisco, CA, US, **2000**.
- [148] J. Whittall, *Tce* **2002**, *730*, 38 [An 2002:370972 on SciFinder (R)].
- [149] M. Nagai, T. Yoda, S. Omi, M. Kodomari, *Journal of Catalysis* **2001**, *201*, 105

- [150] P. Lidstrom, J. Tierney, B. Wathey, J. Westman, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 10229
- [151] M. Nuechter, B. Ondruschka, A. Jungnickel, U. Mueller, *Journal of Physical Organic Chemistry* **2000**, *13*, 579
- [152] M. Alterman, A. Hallberg, *Journal of Organic Chemistry* **2000**, *65*, 7984
- [153] J. Marquie, A. Laporterie, J. Dubac, N. Roques, J. R. Desmurs, *Journal of Organic Chemistry* **2001**, *66*, 421
- [154] J. Marquie, G. Salmoria, M. Poux, A. Laporterie, J. Dubac, N. Roques, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2001**, *40*, 4485
- [155] J. Marquie, C. Laporte, A. Laporterie, J. Dubac, J. R. Desmurs, N. Rogues, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2000**, *39*, 1124
- [156] A. C. Olson, *Industrial and Engineering Chemistry* **1960**, *52*, 833
- [157] B. Wang, C. W. Lee, T.-X. Cai, S.-E. Park, *Catalysis Letters* **2001**, *76*, 99
- [158] H.-o. Zhu, J. Wang, W.-j. Zhang, C.-y. Zeng, *Nanjing Gongye Daxue Xuebao, Ziran Kexueban* **2002**, *24*, 20 [An 2002:430166 on Sci Finder (R)].
- [159] K. Qiao, Y.-Q. Deng, *Fenzi Cuihua* **2002**, *16*, 187 [An 2002:698442 on SciFinder (R)].
- [160] X.-D. Yuan, J.-N. Park, J. Wang, C. W. Lee, S.-E. Park, *Korean Journal of Chemical Engineering* **2002**, *19*, 607 [An 2002:731476 on SciFinder (R)].
- [161] T.-C. Tsai, I. Wang, S.-J. Li, J.-Y. Liu, *Green Chemistry* **2003**, *5*, 404
- [162] J. Wang, H.-O. Zhu, *Catalysis Letters* **2004**, *93*, 209
- [163] V. Petrillo, A. Peditto, (Liquichimica S.p.A., Italy). DE 2541079, **1976**, [*Can 86:89360*].
- [164] Y. Cao, R. Kessas, C. Naccache, Y. Ben Taarit, *Applied Catalysis, A: General* **1999**, *184*, 231
- [165] J. F. Knifton, P. R. Anantaneni, (Huntsman Petrochemical Corp., USA). U.S. 5777187, **1998**
- [166] M. N. Magerramov, A. G. Lyutfaliev, R. A. Khalilova, E. F. Godzhaev, *Doklady - Akademiya Nauk Azerbaidzhanskoi SSR* **1988**, *44*, 31 [An 1989:153789 on SciFinder (R)].
- [167] A. C. Olson, *American Chemical. Society., Div. Petrol. Chem., Preprints* **1959**, *4*, 89
- [168] A. M. Henke, R. T. Sebulsky, (Gulf Research and Development Co.). U.S. 3346657, **1967**, [*Can 68:77941*].
- [169] H. S. Bloch, (Universal Oil Products Co.). U.S. 3459822, **1969**, [*Can 71:83301*].
- [170] R. T. Sebulsky, A. M. Henke, *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* **1971**, *10*, 272
- [171] L. B. Young, (Mobil Oil Corp., USA). EP 30084, **1981**
- [172] P. Cozzi, G. Giuffrida, T. Pellizzon, P. Radici, (Enichem Augusta S.p.A., Italy). EP 554942, **1993**, [*Can 120:57165*].
- [173] A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, H. L. Munro, R. K. Rasheed, V. Tambyrajah, *Chemical Communications* **2001**, 2010
- [174] X. Yang, L. Dai, Y. Shan, M. He, *Cuihua Xuebao* **2003**, *24*, 895 [An 2004:74501 on SciFinder (R)].

- [175] A. Kumar, S. S. Pawar, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2004**, *208*, 33
- [176] B. Ellis, W. Keim, P. Wasserscheid, *Chemical Communications* **1999**, 1049
- [177] B. Ellis, W. Keim, P. Wasserscheid, *Chemical Communications* **1999**, 337
- [178] D. Commereuc, A. Forestiere, F. Hugues, H. Olivier-Bourbigou, (Institut Francais du Petrole, Fr.). U.S. 2002052537, **2002**
- [179] F. Favre, A. Forestiere, F. Hugues, H. Olivier-Bourbigou, J. A. Chodorge, *Proceedings of the DGMK-Conference "Chances for Innovative Processes at the Interface between Refining and Petrochemistry"* **2002**, *4*, 107 [An 2002:891588].
- [180] C. Z. Qiao, Y. F. Zhang, J. C. Zhang, C. Y. Li, *Applied Catalysis, A: General* **2004**, *276*, 61
- [181] R. P. Swatloski, J. D. Holbrey, R. D. Rogers, *Green Chemistry* **2003**, *5*, 361
- [182] D. Kralisch, interne Kooperation, "*Darstellung von monoalkylierten Phenyldodecanen ausgehend von Benzol und 1-Dodecen in einer Friedel-Crafts-Alkylierung*", AG Prof. G. Kreisel, Inst. für Techn. Chemie und Umweltchemie, Friedrich-Schiller-Universität Jena, Jena, **2005**.
- [183] M. Maase, *Proceedings "Green Solvents for Synthesis"*, Bruchsaal, Germany, **2004**.
- [184] J. Hoffmann, *Arbeitsbericht 2002*, Institut für Technische Chemie und Umweltchemie, Friedrich-Schiller-Universität Jena, Jena, **2002**.
- [185] Z. Zhang, R. G. Reddy, *Proceedings "EPD Congress and Fundamentals of Advanced Materials for Energy Conversion"*, Seattle, WA, US, **2002**.
- [186] K. J. Baranyai, G. B. Deacon, D. R. MacFarlane, J. M. Pringle, J. L. Scott, *Australien Journal of Chemistry* **2004**, *57*, 145
- [187] H. R. Alul, G. J. McEwen, *Journal of Organic Chemistry* **1967**, *32*, 3365
- [188] U. Boin, T. Linsmeyer, F. Neubacher, B. Winter, "*Stand der Technik in der Sekundäraluminiumerzeugung im Hinblick auf die IPPC-Richtlinie*", Umweltbundesamt GmbH (Federal Environment Agency Ltd), Austria, Wien, **2000**, 111.
- [189] R. Blume, D. Wiechoczek, "*Prof. Blumes Bildungsserver für Chemie: Studienmaterialien für Umweltwissenschaften, Technische Chemie und ökologische Chemie*", **2004**, <http://dc2.uni-bielefeld.de/dc2/wsu-teok/>.
- [190] B. Gornacka, Vortrag, "*Schwefelsäureherstellung - Prozessanalytik*", Fachhochschule Köln, Köln, **2004**.
- [191] H. Wiesenberger, J. Kirchner, "*Stand der Technik in der Schwefelsäureerzeugung im Hinblick auf die IPPC-Richtlinie*", Umweltbundesamt GmbH (Federal Environment Agency Ltd), Austria, Wien, **2001**, 39.
- [192] P. Wasserscheid, in, Rostock, **2004**.
- [193] J. F. Norris, B. M. Sturgis, *Journal of American Chemical Society* **1939**, *61*, 1413
- [194] J. F. Norris, J. N. Ingraham, *Journal of American Chemical Society* **1938**, *60*, 1421
- [195] R. C. Huston, *Journal of American Chemical Society* **1924**, *46*, 2775

- [196] R. C. Huston, A. L. Houk, *Journal of American Chemical Society* **1932**, *54*, 1506
- [197] R. C. Huston, W. C. Lewis, *Journal of American Chemical Society* **1931**, *53*, 2379
- [198] R. C. Huston, W. C. Lewis, W. H. Grotemut, *Journal of American Chemical Society* **1927**, *49*, 1365
- [199] R. C. Huston, H. A. Swartout, G. R. Wardwell, *Journal of American Chemical Society* **1930**, *52*, 4484
- [200] L. H. Welsh, N. L. Drake, *Journal of American Chemical Society* **1938**, *60*, 59
- [201] V. N. Ipatieff, H. Pines, L. Schmerling, *Journal of Organic Chemistry* **1940**, *5*, 253
- [202] R. L. Burwell, S. Archer, *Journal of American Chemical Society* **1942**, *64*, 1032
- [203] M. Inatome, K. W. Greenlee, J. M. Derfer, C. E. Boord, *J. American Chemical Society* **1952**, *74*, 292
- [204] H. Pines, L. Schmerling, V. N. Ipatieff, *Journal of American Chemical Society* **1940**, *62*, 2901
- [205] J. F. McKenna, F. J. Sowa, *Journal of American Chemical Society* **1937**, *59*, 470
- [206] N. Toussaint, H. G. F., *Journal of American Chemical Society* **1940**, *62*, 1145
- [207] N. M. Cullinane, D. M. Leyshon, *Journal Chemical Society* **1954**, 2942
- [208] D. R. Stevens, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1943**, *35*, 655
- [209] E. D. Parker, Z. A. Goldblatt, *Anal. Chem.* **1949**, *21*, 807
- [210] J. J. Chiu, D. J. Pine, S. T. Bishop, B. F. Chmelka, *Journal of Catalysis* **2004**, *221*, 400
- [211] B. M. Choudary, B. P. C. Rao, N. S. Chowdari, M. L. Kantam, *Catalysis Communications* **2002**, *3*, 363
- [212] S. Jun, R. Ryoo, *Journal of Catalysis* **2000**, *195*, 237
- [213] B. S. Kwak, T. J. Kim, *Applied Catalysis, A: General* **1999**, *188*, 99
- [214] K. Smith, G. M. Pollaud, I. Matthews, *Green Chemistry* **1999**, *1*, 75
- [215] O. Sieskind, P. Albrecht, *Tetrahedron Letters* **1993**, *34*, 1197
- [216] W. Rödel, G. Wöhm, *Grundlagen der Gaschromatographie*, 3. bearbeitete Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1982**, 96-113.
- [217] K. Sato, M. Aoi, M. Ogawa, T. Hashimoto, R. Noyori, *Journal of Organic Chemistry* **1996**, *61*, 8310
- [218] R. D. Swisher, E. F. Kaelble, S. K. Liu, *Journal of Organic Chemistry* **1961**, *26*, 4066

## Lebenslauf

Name : Jens Hoffmann  
Adresse : Rosenstr. 14, 07749 Jena  
Geburtsdatum und -ort : 06.11.1975, Crimmitschau  
Familienstand : geschieden/ 1 Kind  
Staatsangehörigkeit : deutsch

### Ausbildung

9/1982 – 08/1990 : Zehnklassige allgemeinbildende polytechnische Oberschule „Wilhelm Stolle“, Crimmitschau  
09/1990-07/1992 : Leistungsklasse Gymnasium „Julius Motteler“, Crimmitschau  
8/1992-6/1994 : Abiturstufe Gymnasium „Julius Motteler“, Crimmitschau (allg. Hochschulreife, Abitur)

### Zivildienst

10/1994-12/1995 : Kreiskrankenhaus Werdau

### Studium

10/1995-8/1997 : Studium an Friedrich-Schiller-Universität Jena  
Fachrichtung Chemie (Vordiplom)  
9/1997-9/2001 : Studium an Friedrich-Schiller-Universität Jena  
Fachrichtung Umweltchemie  
11/2001 –9/2001  
Diplomarbeit: „Ionische Flüssigkeiten im Mikrowellenfeld“  
Abschluss: Diplomchemiker (Umweltchemie)  
Seit 3/2002 : Stipendiat der Deutschen Bundesstiftung Umwelt,  
Promotionsvorhaben  
Institut für Technische Chemie und Umweltchemie, Friedrich-Schiller-Universität Jena  
voraussichtl. Abschluss 10/2005

### Berufliche Tätigkeit

10/2001-2/2002 : Wissenschaftlicher Mitarbeiter, Institut für Technische Chemie und Umweltchemie, Friedrich-Schiller-Universität Jena

Jena, 03. September 2005

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel, persönlichen Mitteilungen und Quellen angefertigt habe.

Jena, 03. September 2005