

3042-113 Alcohol 30/4.02
30/4.02 113001420

Berichtesammlung des Versuchs-Laboratoriums

Bericht Nr.

512

Alkylbenzole

Darstellung, Eigenschaften und ihre Verwendung
als Klopfwertverbesserer und Sicherheitskraftstoffe.

Leuna Werke, d. 24. März 1939.

Dr. Bähr/Dr. Kolb.

© Herrn Dir.Dr. Schneider,
Herrn Dir.Dr. Bütefisch,
Herrn Dir.Dr. Pier,
Herrn Dir.Dr. v. Staden,
Herrn Dr. Schunck,
Herrn Dr. Herold,
Herrn Dr. Bähr,
A.W.P.
Berichtesammlung 3 x,
Herrn Dr. Kolb.

113001421

Alkylbenzole

Darstellung, Eigenschaften und ihre Verwendung
als Klopfwertverbesserer und Sicherheitskraftstoffe.

Die Literatur beschreibt zahlreiche Alkylbenzole,¹⁾ auch ihr motorisches Verhalten ist schon Gegenstand von Untersuchungen geworden.²⁾ Bekannt ist beispielsweise die Überlegenheit des Toluols und der Xylole gegenüber dem Benzol hinsichtlich Klopfwert und Verhalten in der Kiste. Diese Vorteile zeigen die mit C_2 , C_3 oder C_4 -alkylen substituierten Benzole in gleichem oder erhöhtem Maße.²⁾ Die mehrfach substituierten Alkylbenzole deren Gesamtalkylgruppen über C_5 hinausgehen siedeten bereits außerhalb des Benzolbereiches; sie wurden bisher als in Motorbrennstoffen nicht brauchbar angesehen.³⁾ Systematische Untersuchungen zeigten jedoch, daß auch diese ausnahmslos Klopfwerte über 100 haben und in Mischungen mit Benzinen geringeres Wärmefading aufweisen, als die unter 200° siedenden Alkylbenzole. Viele von ihnen sind in der Literatur noch nicht beschrieben; sie sind daher vorzugsweise Gegenstand dieses Berichtes.

1. Darstellung:

Sie wurden - soweit es sich um die Einführung von C_3 und C_4 Alkylgruppen handelte - allgemein dargestellt aus Benzol und dessen

¹⁾ Beilstein.

Brochet, Compt. rend. 117, 115 (1893); Slanina, Sowa u. Nieuwland, J. Amer. chem. Soc. 57 (1935), 1547; Ipatieff u.a., A.P. 2 067 764, J. Amer. chem. Soc. 58, 919, 1056 (1936); Mc. Kenna u.a., J. Amer. chem. Soc. 59, 470 (1937).

²⁾ Science of Petroleum Bd. IV, 3018, 3019.

³⁾ U.O.P. u. Gustav Egloff A.P.P. 2 010 948, 2 010 949.

Homologen durch drucklose Alkylierung mit Olefinen in Gegenwart von starker Schwefelsäure. Dieses an sich bekannte Verfahren ⁴⁾ läßt sich in den meisten Fällen so glatt und ohne sonderlich störende Nebenreaktionen durchführen, daß es sich lohnte noch einige systematische Untersuchungen zur Kenntnis dieses Alkylierungsverfahrens beizufügen.

Die Polymethyl- und Polyäthylbenzole wurden nach Friedel-Crafts mit Hilfe der Chloralkyle gewonnen ⁵⁾.

Die bisher bekannten Verfahren arbeiten mit konzentrierter Schwefelsäure zuweilen unter gleichzeitigem Zusatz von Borfluorid ⁶⁾ doch soll dieser Zusatz keine sonderlichen Vorteile bieten ⁷⁾.

In der Tat zeigt sich, daß die Schwefelsäurekonzentration nicht willkürlich geändert werden kann. Im allgemeinen kann, um Alkylierung zu erreichen, diejenige Mindestsäurekonzentration als Grenzkonzentration angesehen werden, bei der das betreffende Olefin von der Schwefelsäure noch genügend schnell absorbiert wird. Isobutylene wird also leichter als n-Butylene und Propylene aufgenommen, während für Äthylen die Schwefelsäure als alkylierendes Agens - gleich welcher Konzentration - bei druckloser Reaktion versagt. Die Alkylierung verläuft also über Alkylschwefelsäure als Zwischenstufe. Das die Alkylierung bei niederen Säurekonzentrationen verhindernde Agens ist in erster Linie das Wasser, weniger der Gehalt an Alkylsulfaten und Halbestern der Schwefelsäure, wie die später anzuführenden Versuche über die Wiederverwendbarkeit der Säure ausweisen. (Tab. 5, 6, 7, Fig. 12)

4) Krämer u. Spilker, Ber. 23, 3169, 3269, (1890), Brochet, Compt. rend. 117, 115 (1893).

5) Die Polymethylbenzole wurden von Herrn Dr. Deiters hergestellt.

6) Glanina, Sowa u. Nieuwland, J. Amer. chem. Soc. 57, 1547 (1935)
Wunderly, Sowa u. Nieuwland, J. Amer. chem. Soc. 58, 1007 (1936)

7) Ipatieff u. a., J. Amer. chem. Soc. 58, 919 (1936).

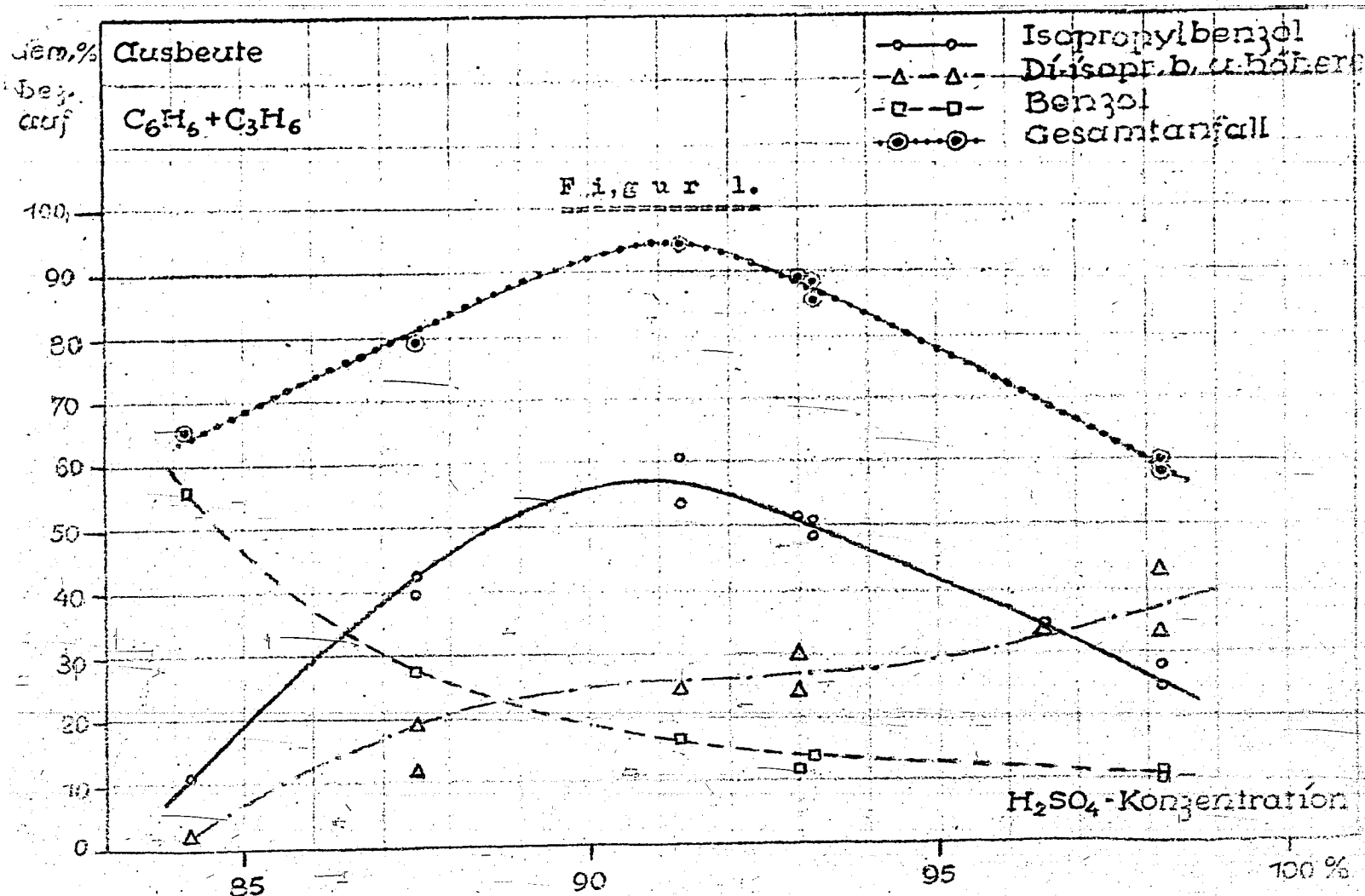
Systematische Versuche mit Benzol und Propylen zeigten, daß wenigstens für diesen Fall die Verwendung etwa 92 %iger Schwefelsäure am vorteilhaftesten ist (Tab. 1, Fig. 1). Höherkonzentrierte Säure verursacht Abfall der Ölausbeute, wahrscheinlich durch stärker in Erscheinung tretende Sulfurierungsreaktionen, dünnere Säure neigt zu Nebenreaktionen (Polymerisation der Olefine), kenntlich an der ansteigenden Jodzahl bei sinkendem Aromatengehalt im Reaktionsprodukt

Tabelle 1.

Einfluß der H_2SO_4 -Konzentration auf die Reaktion $C_6H_6 + C_3H_6$.

Je 440 g Benzol (= 500 ccm) und 500 ccm Säure; Temp. 10^0 ; Dauer 6 Std

Säure- konzentr.	Mol% C_3H_6	A u s b e u t e n.										Verlust	
		Gesamtöl		H_2SO_4	Benzol		Isopropyl- benzol		Diprodukt u. höhere				
		g	%	g	g	%d.Th.	g	%d.Th.	g	%d.Th.	g	%d.Th.	
84,2	112	468	66	1015	383	54	72	10,5	10	1,5	245	54	
87,5	116	570	78	983	189	26,5	288	40,0	83	11,5	160	22	
91,3	94	632	95	943	117	17,5	364	54,5	152	23,0	32	5	
93,0	104	602	88,5	960	80	12	343	50,0	181	26,5	76	11,5	
93,2	100	568	88	930	92	13,5	327	48,0	180	26,5	79	12	
98,2	100	410	58	1143	72	10,5	182	27,0	137	20,5	289	42	



In Übereinstimmung mit der Literatur erweisen sich bei den Alkylierungen Temperaturen um $10^\circ C$ und tiefer als am vorteilhaftesten.

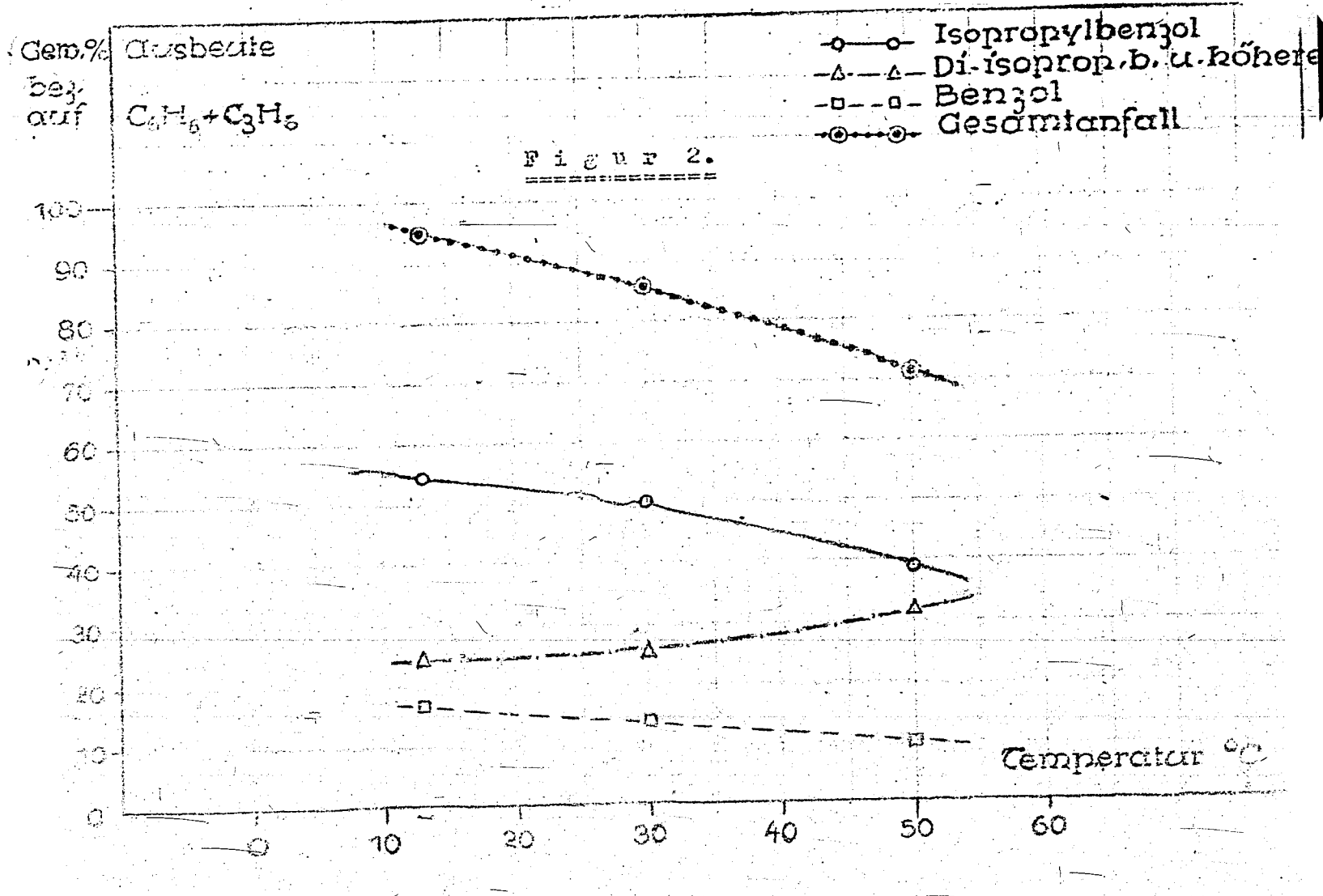
Tabelle 2.

Einfluß der Temperatur auf die Reaktion $C_6H_6 + C_3H_6$

Je 440 g Benzol mit 910 g Säure (91,3 %); Dauer 6 Stunden.

Temp. °C	Mol% C ₃ H ₆	A u s b e u t e n.											
		Gesamtöl		H ₂ SO ₄	Benzol		Isopropyl- benzol		Diprodukt u. höhere		Verlust		
		g	%	g	g	% d. Th.	g	% d. Th.	g	% d. Th.	g	% d. Th.	
10	94	632	95	943	117	17,5	364	54,5	152	23	32	5	
30	100	578	86	945	94	14	340	50	146	22	100	14	
50	98	488	72	1048	64	9,5	267	39,5	157	23	187	28	

113001425

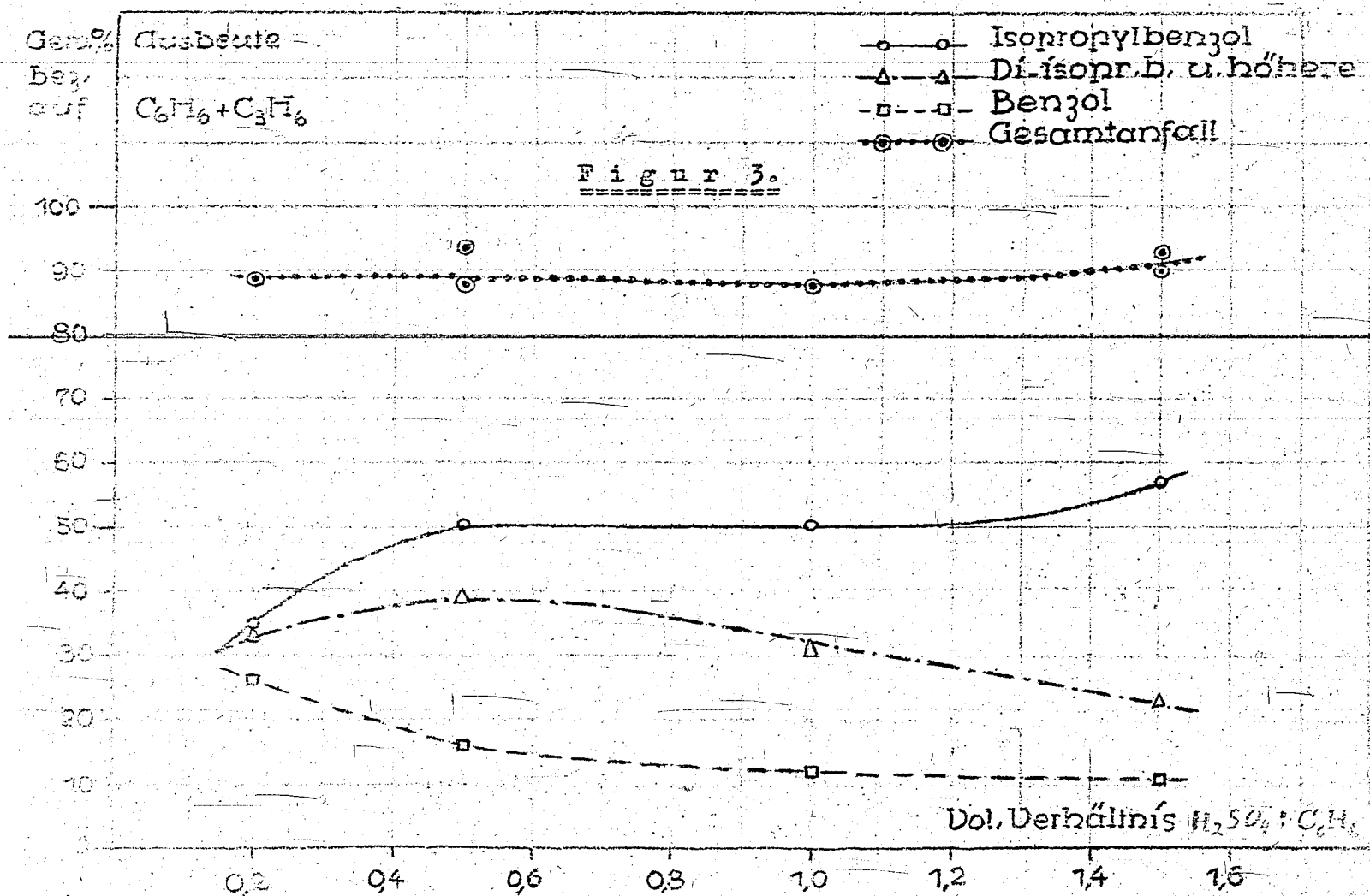


Der Einfluß der Säuremenge tritt unter sonst gleichen Bedingungen weniger in Erscheinung, doch kann aus Tab. 3 und Fig. 3 abgeleitet werden, daß größere Säuremengen besonders dann vorteilhaft sind, wenn die Bildung von Monoalkylprodukten beabsichtigt ist; außerdem verbraucht sich die Säure langsamer (siehe Wiederverwendung der Säure).

Tabelle 3.

Einfluß der Säuremenge auf die Reaktion $C_6H_6 + C_3H_6$.Je 440 g Benzol; 93 %ige Säure; Temp. $10^\circ C$; Dauer 6 Stunden.

H ₂ SO ₄ menge	Mol % C ₃ H ₆	A u s b e u t e n.										
		Gesamtöl		H ₂ SO ₄ Benzol		Isopropyl- benzol		Diprodukt u. höhere		Verlust		
		g	%	g	g	% d.Th.	g	% d.Th.	g	% d.Th.	g	% d.Th.
162	110	630	89	204	178	25,5	237	33,5	214	30,5	76	10,5
455	104	642	93	477	107	15,5	343	50	171	25	48	9,5
912	100	598	88	950	90	12,5	349	51,5	160	23,5	79	11,5
1365	100	610	90	1440	71	10,5	387	57	153	22,5	70	10,0



2.) Aufarbeitung und Beurteilung der Reaktionsprodukte.

Die Reaktionsgemische wurden getrennt in Säureschicht und Ölschicht. Die Säuremenge nimmt nach der ^{Alkylierungsreaktion} ~~Katalysatormenge~~ mehr oder weniger zu, das spez. Gewicht nimmt ab. Die abgetrennten Ölschichten können nicht direkt der Weiterverarbeitung durch Destillation zugeführt werden. Sie enthalten - wie auch die Literatur bestätigt - mehr oder weniger Alkylsulfate und Sulfo Säuren, die bei Erhitzung zu oft spontaner Zersetzung und Verkohlung führen. Meist gibt das spez. Gewicht des unbehandelten Öles schon einen Anhaltspunkt über den Gehalt an solchen Körpern. Am besten werden die öligen Oberschichten entweder ~~am besten~~ durch Waschen und Kochen mit Lauge unter Rückfluß, oder durch mehrmaliges Ausschütteln mit starker Schwefelsäure (etwa 85 %ig oder stärker) und nachfolgender Laugewaschung von den oben genannten Verbindungen befreit. Wie Tabelle 4 zeigt, kann der Gehalt an solchen sehr hoch sein.

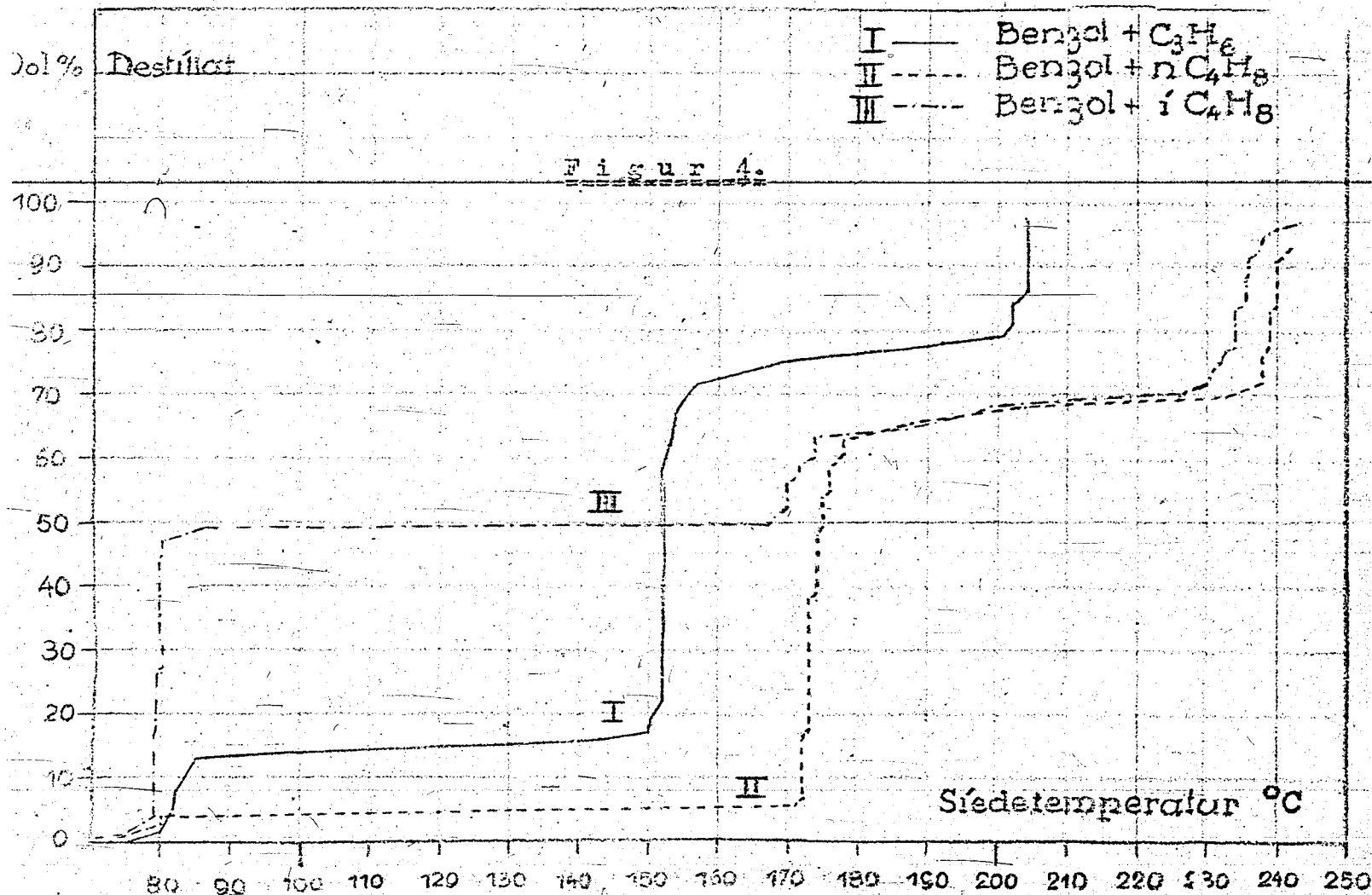
Die gewaschenen, säurefreien Öle wurden durch fraktionierende Destillation in ihre Bestandteile zerlegt (für etwa unter 200° siedende in 1,5 m Raschig-Kolonnen für die höhersiedenden in 0,75-1 m Raschig Kolonne). Zur Beurteilung der einzelnen Alkylbenzole begnügten wir uns mit dem Herausschneiden einer innerhalb weniger Celsiusgrade siedenden Fraktion ohne anschließende Redestillation und legten dabei die in den Figuren 4 bis 12 gezeigten Siedekurven zu Grunde. Im Fall des Di-tert-Butylbenzols, das als fester, sehr gut kristallisierender Körper anfällt, gelingt die Trennung von öligen Begleitprodukten im Destillat leicht durch Abpressen und nötigenfalls Umkristallisieren. Auf eine Charakterisierung der Alkylbenzole durch Elementaranalyse wurde angesichts der verhältnismäßig geringen Unterschiede im H- und C-Gehalt und der meist klaren Siedekurven verzichtet. Dagegen wurde in jedem Falle Olefin- und Aromatengehalt bestimmt, da auf diese

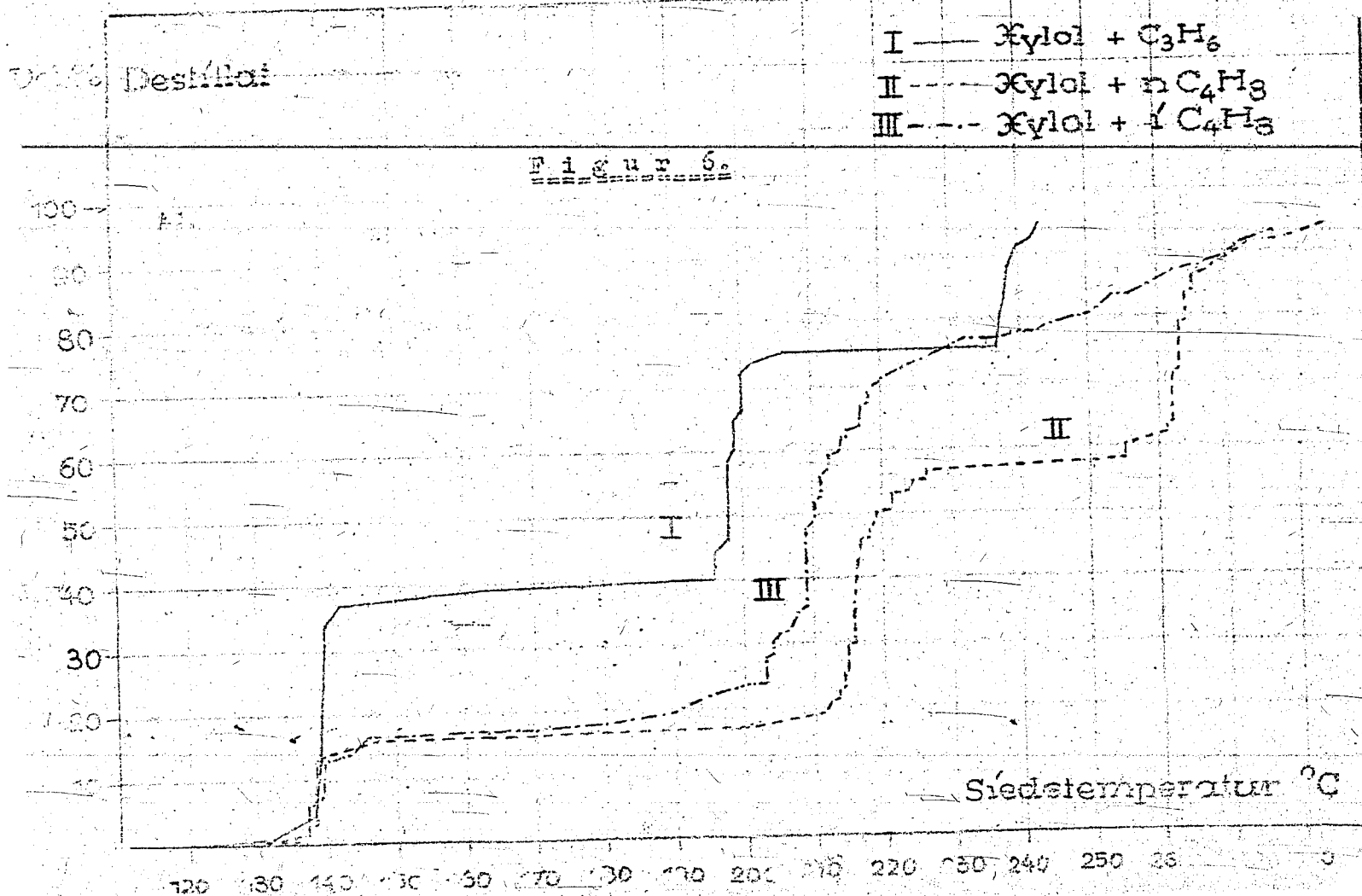
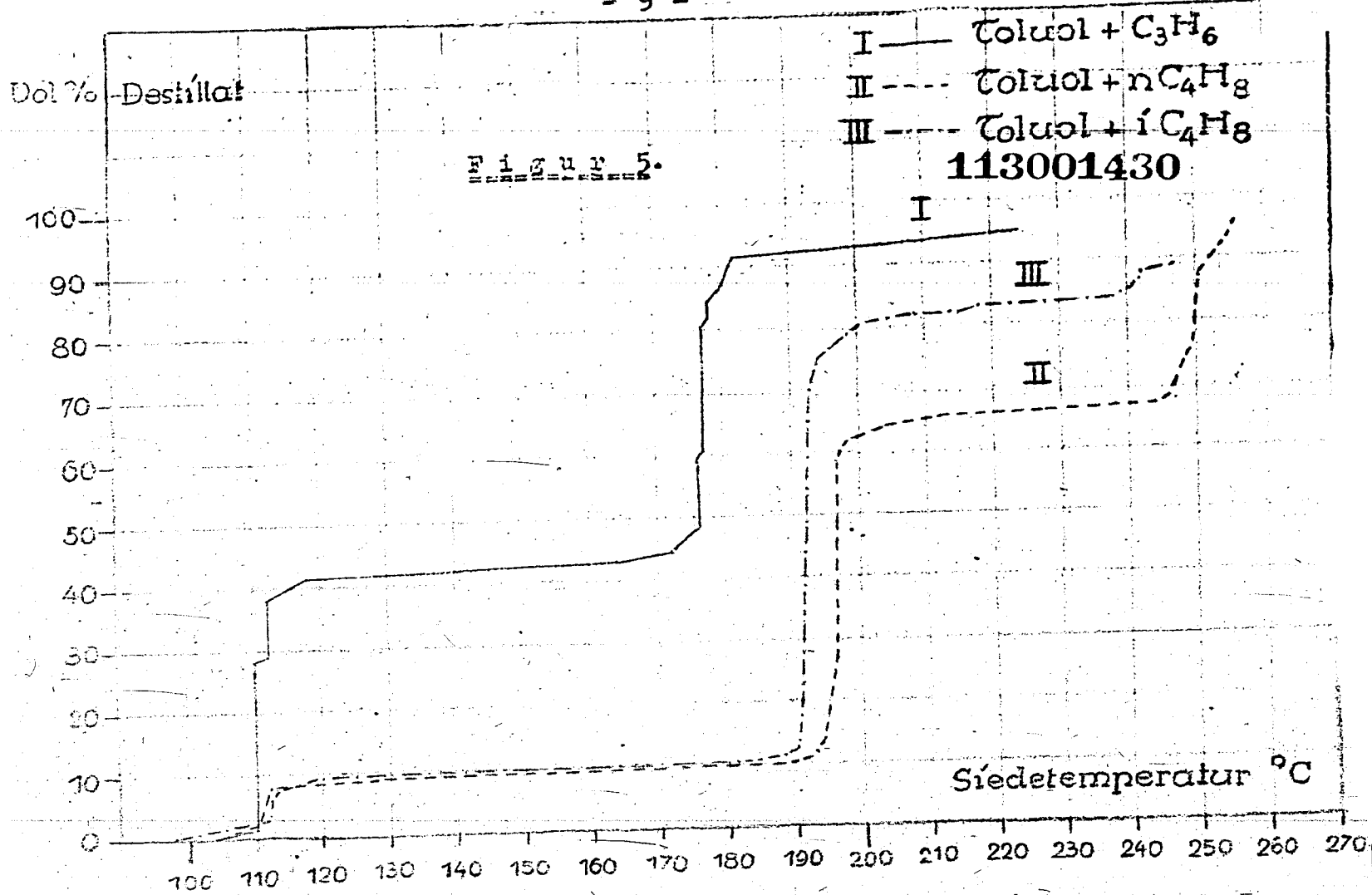
Modellversuche:

Benzol + Olefin in Gegenwart von Schwefelsäure.

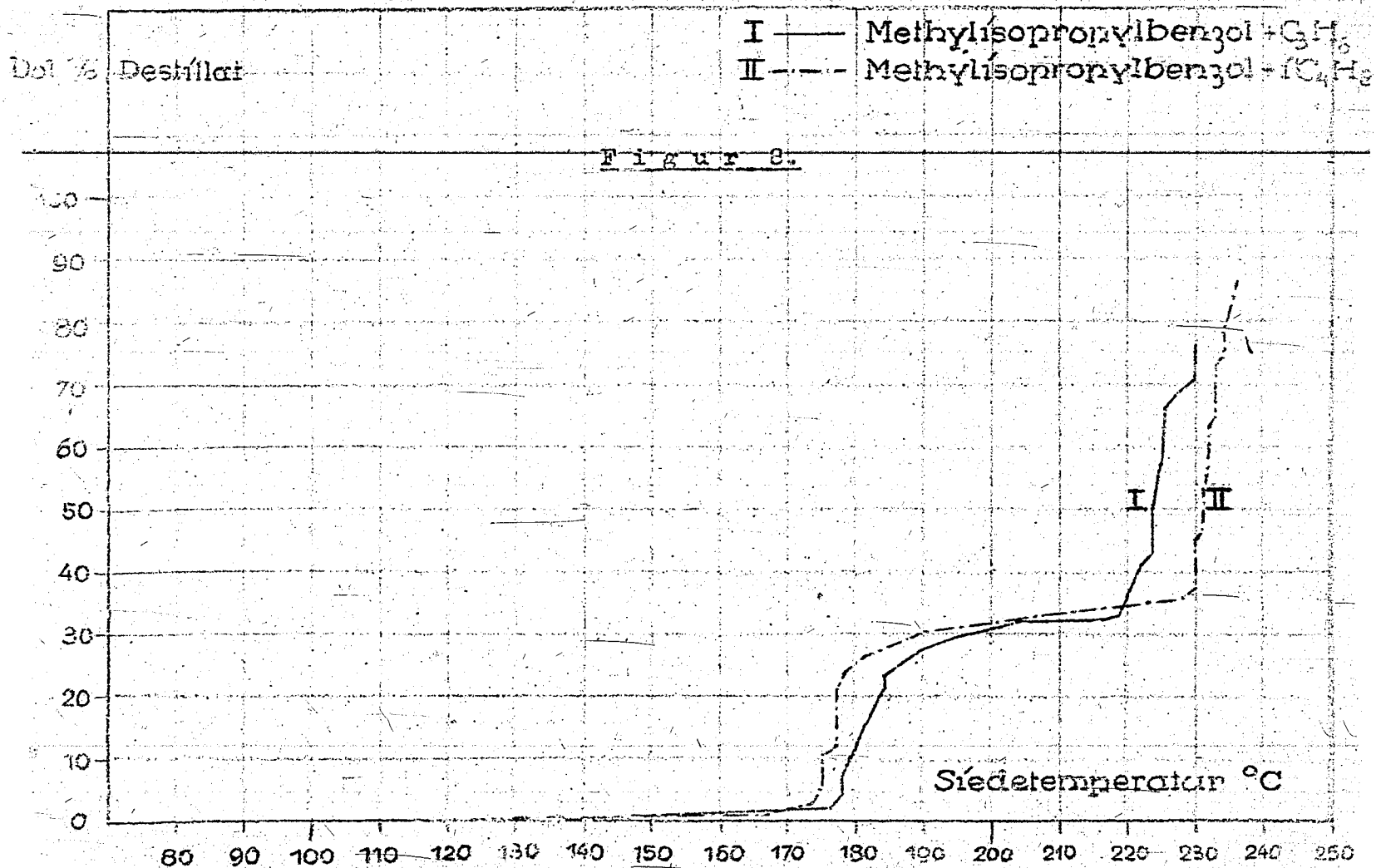
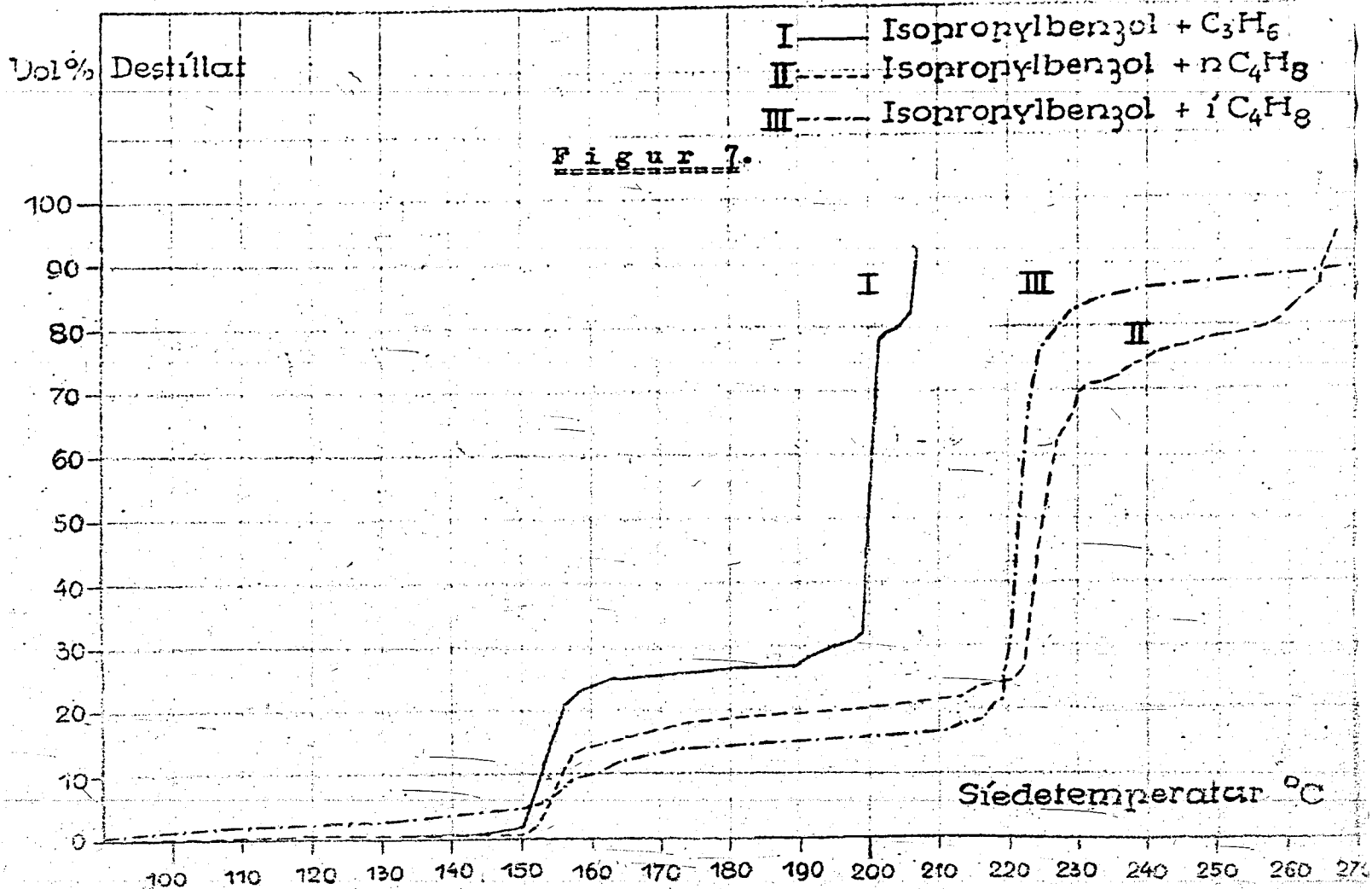
Kohlenwasserstoff		O l e f i n		H ₂ SO ₄		A u s b e u t e n:							
						Gesamtprodukte		unveränd.	Monoprodukt	Diprodukt	höhere Produkte		
Bez.	g	Bez.	g	Mol%	gem. Konz.	g	% d. Th.	Jeder. % d. Th.	% d. Th.	% d. Th.	% d. Th.	% d. Th.	
Benzol	440	C ₃ H ₆	225	94	500	93,2	632	95	1,5	17,5	54,5	23	
"	440	n-C ₄ H ₈	405	128	500	93,2	747	88,5	3,5	4	55	21	8,5
"	880	i-C ₄ H ₈	340	55	250	96,0	1140	93,5	-	46	18	25	4,5
Toluol	642	C ₃ H ₆	270	68,5	750	92,0	660	72	-	29	37	6	
"	642	n-C ₄ H ₈	396	100	300	96,0	875	84	3,7	8	47	22	7
"	642	i-C ₄ H ₈	392	96,5	500	92	835	81	5,7	8	57	6	10
Xylol	2120	C ₃ H ₆	861	103	500	92	1700	57	11	22	22	10	3
"	3180	n-C ₄ H ₈	2525	150	750	96	3700	65	9,2	11	25	23	6
"	3180	i-C ₄ H ₈	2508	148	750	96	4950	87	16,4	17	44	26	
Athylbenzol	530	C ₃ H ₆	215	101	600	92	605	81,0	3,4	11,5	47	22,5	
"	530	n-C ₄ H ₈	295	103,5	600	92	665	80,5	3,2	7	52	21,5	
"	530	i-C ₄ H ₈	280	100	600	92	710	87,5	4,4	13	54	20,7	
Isopropylbenzol	840	C ₃ H ₆	588	140	300	96	1155	80	-	22	53	5	
"	840	n-C ₄ H ₈	398	102	300	96	1030	83	1,8	16	46	26	
"	720	i-C ₄ H ₈	335	100	500	92	960	91	1,5	13,5	64	13,5	
Methylisopropylbenzol	402	C ₃ H ₆	145	113	200	96	395	72	-	21	28	23,0	
"	670	i-C ₄ H ₈	306	109	300	96	632	64,5	-	19	39	6,5	
Diethylbenzol	603	C ₃ H ₆	190	100,5	700	92	510	64,5	8,7	13	35,5	16,0	
"	603	n-C ₄ H ₈	251	99,5	700	92	550	64,5	7,1	6,5	40,0	18	
"	603	i-C ₄ H ₈	265	105	700	92	690	79,5	9,8	20	24	35	
Diisopropylbenzol	810	C ₃ H ₆	345	164	500	92	905	78	6,6	27	35	9	

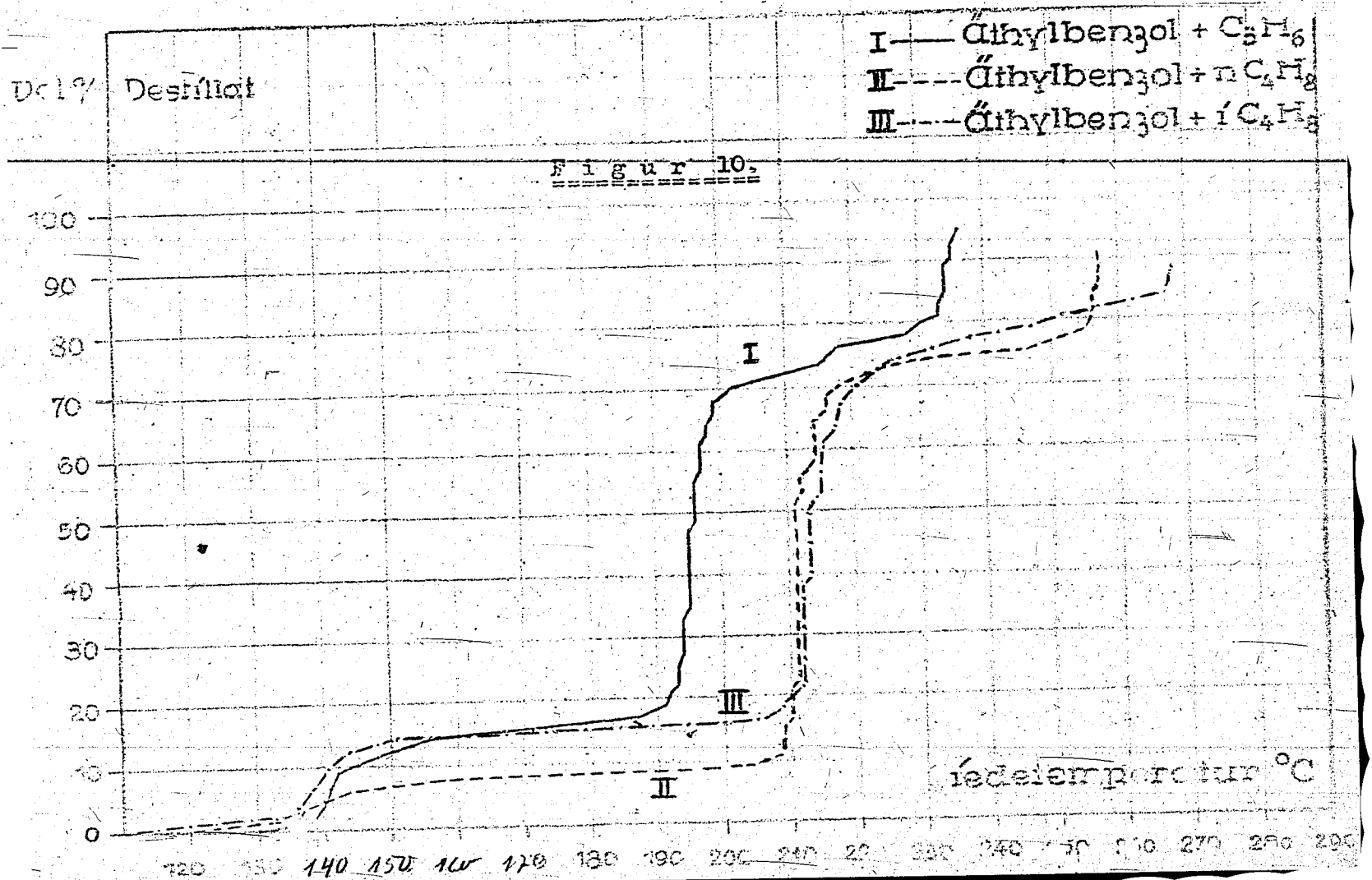
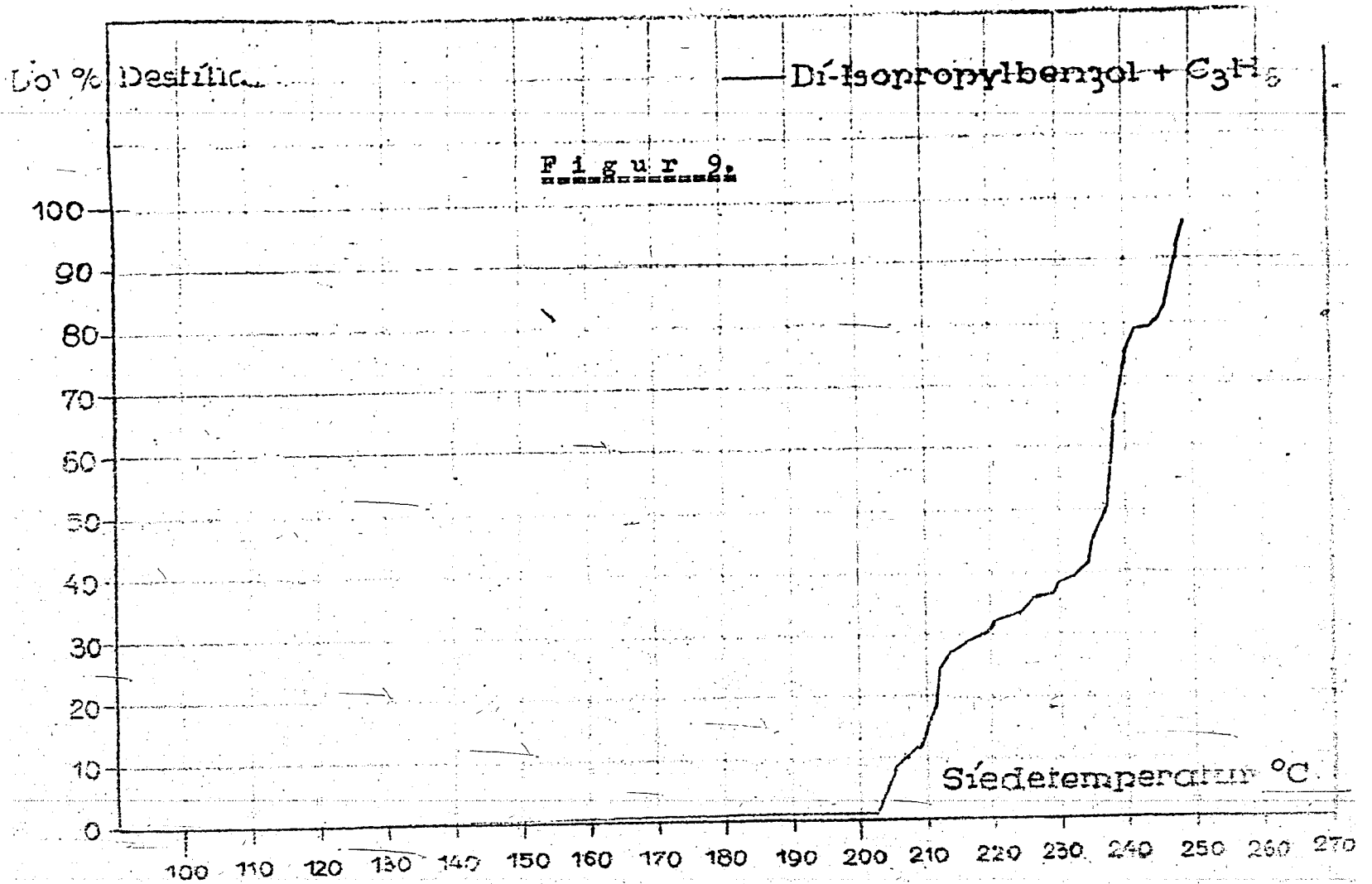
Weise die Eindeutigkeit des Reaktionsablaufs am besten überwacht werden konnte. (Bei 0 % Olefin- und 100 % Aromatengehalt ist die Alkylierung von keiner Eigenpolymerisation des Olefins begleitet). Soweit die dargestellten Alkylbenzole schon bekannt waren, stimmten Siedepunkt, spez. Gewicht, Schmelzpunkt und Brechungsindex mit denen der Literatur praktisch überein. Die Stellung der Alkylgruppen im Benzolring wurde nicht näher erforscht, doch scheint bei Disubstitutionsprodukten die Parastellung die bevorzugte zu sein. Zahlreichen und übereinstimmenden Literaturangaben zufolge wurde vorausgesetzt, daß die Addition des Propylens in jedem Falle zum Isopropyl-, die des n-Butylens zum sek-Butyl- und die des i-Butylens zum tert-Butyl-derivat führt. Die Olefine addieren also - wie einzusehen ist - am sekundären bzw. tertiären C-Atom.

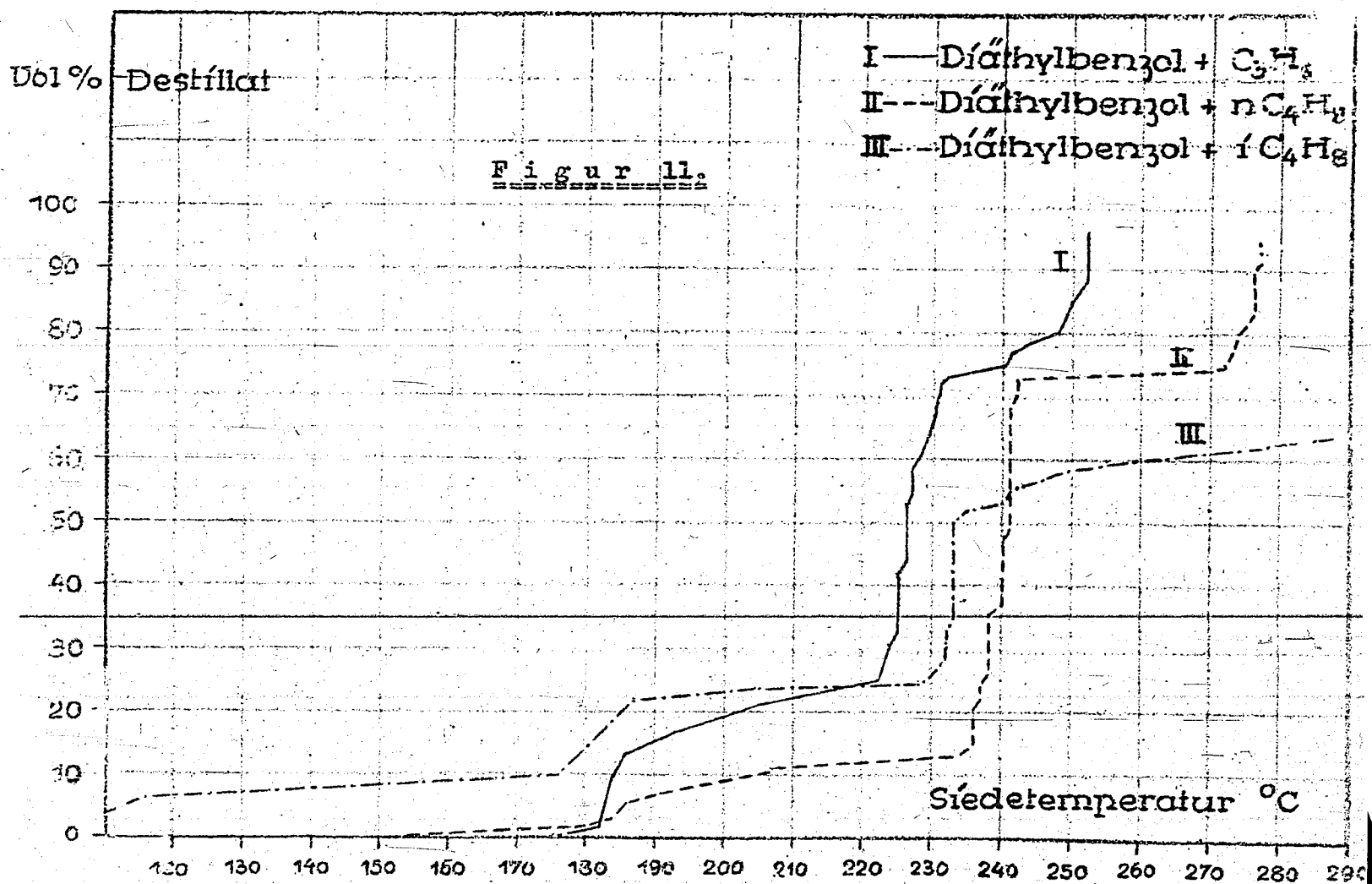




113001431







3. Ergebnisse:

Die Alkylierung mit Olefinen liefert - selbst wenn nur mit 100 Mol % oder weniger Olefin durchgeführt - in jedem Falle Gemische von unverändertem Kohlenwasserstoff, Mono- und höheralkylierten Benzolen, in welcher letzterem die Diprodukte vorherrschen.

Die bevorzugte Bildung des einen oder anderen ist unter sonst gleichen Versuchsbedingungen bei den verschiedenen Olefinen und Aromaten recht unterschiedlich. Überwiegt beispielsweise bei der Reaktion Benzol + Propylen und Benzol + n-Butylen die Ausbeute an Monoalkylderivat die des Diproduktes erheblich, so liegen die Verhältnisse bei der Reaktion Benzol + i-Butylen ganz anders. Hier geht der Anlagerung des Olefins im größeren Umfang die Dimerisierung des Isobutylen voraus, das - wenn auch unter Zerfall - mit Benzol sich zum Dialkylprodukt umsetzt. (Tabelle 4, Fig. 4). Dagegen bevorzugen die Reaktionen Toluol + i-Butylen und Isopropylbenzol + i-Butylen augenfällig die Monoalkylierung. (Tabelle 4, Figuren 5 u. 7). Die letztgenannte Reaktion führt zum Isopropyl-tert-Butylbenzol in erstaunlich glatter Reaktion, weniger gut die Reaktion tert-Butylbenzol + Propylen. Xylol gibt mit Propylen, n-Butylen und i-Butylen vorwiegend Monoalkylderivate; bei letzterem ist die Dialkylfraktion vollkommen verwaschen - ein Zeichen für umfangreiche Nebenreaktionen. Auch die Alkylierung des Äthylbenzols gibt durchweg und vorzugsweise Monosubstitutionsprodukte, die des Diäthylbenzols jedoch nur im Falle des Propylen und n-Butylen, beim Isobutylen tritt reine Polymerisation in solchem Umfange auf, daß schon 10 % unterhalb des normalen Siedebereichs siedend (d.h. niedriger Siedepunkt als Diäthylbenzol) und wenig Monoalkylprodukt und kein Dialkylprodukt entsteht; etwa 35 % sind hochsiedende Polymere ohne definierten Siedepunkt.

4. Ausbeuten:

Wie die Tabellen 1-4 zeigen, kann bei der Alkylierung des Benzols unter optimalen Verhältnissen mit über 90 % der Theorie Ausbeute gerechnet werden. Die Alkylierung der Benzolhomologen ergab meist geringere Ausbeuten, was insbesondere beim Xylol zutrifft, wo die Olefinverluste durch Nebenreaktionen besonders groß werden. Die angegebenen Ausbeuten sind in diesen Fällen wahrscheinlich keine maximalen; es zeigte sich nämlich, - insbesondere bei Weiteralkylierungen von aus früheren Versuchen stammenden Alkylbenzolen - daß die Olefine vielfach schwerer aufgenommen werden. Diesem Nachteil müßte man durch entsprechende Änderungen der Versuchsbedingungen, wie Zeitdauer der Olefineinleitung und Änderung der Säuremenge und Konzentration weitgehend begegnen können.

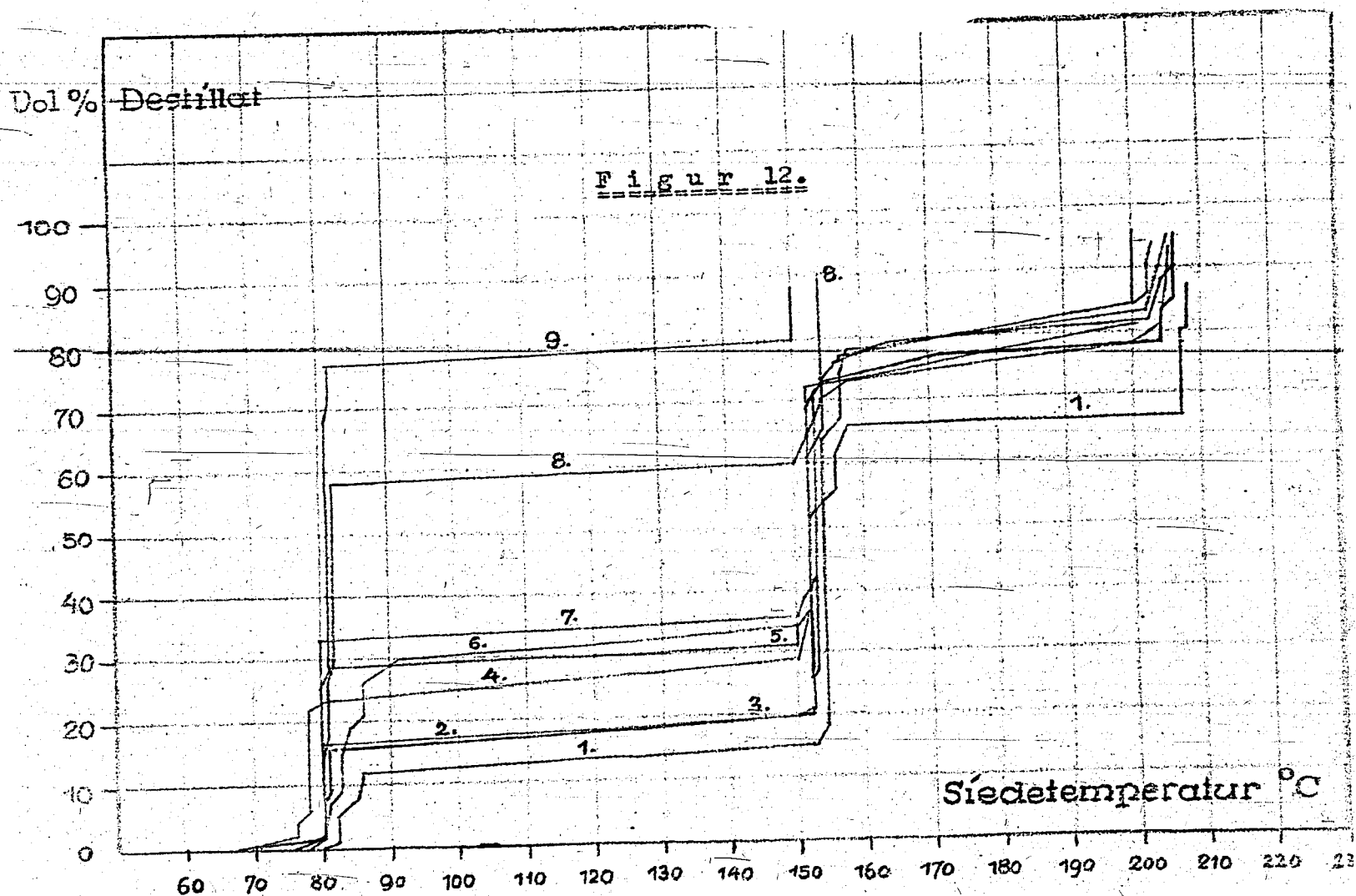
5. Wiederverwendung der Alkylierungs-Schwefelsäure:

Die verhältnismäßig großen, zur Alkylierung nötigen Mengen Schwefelsäure machten es auf jeden Fall notwendig deren Wiederverwendbarkeit einer besonderen Prüfung zu unterziehen. Dies geschah in 3 Versuchsreihen mit Benzol und Propylen und Benzol und i-Butylen (siehe Tabellen 5, 6 und 7).

Die Ergebnisse der Tabellen 5, 6 und 7 zeigen, daß die Säure mit gleichem Erfolg und solange zu weiteren Umsetzungen benutzt werden kann, bis ihr spez. Gewicht, das mit fortlaufender Benutzung fällt, einen gewissen Mindestwert erreicht hat (in ungefährrer Annäherung etwa 1,6). Wird die Säure weiter benutzt, so sinken entweder die Alkylbenzol-Ausbeuten (Tabellen 5 u. 6, Fig. 12) oder die Alkylierung wird bei gleichen Ausbeuten im größeren Umfang von Polymerisationsreaktionen überlagert, was sich durch hohe Jodzahl, fallendes spez. Gewicht und Absinken des Aromatengehaltes zu erkennen gibt. (Tab. 7). Durch langsames Einleiten des Olefins bleibt die Säure länger Ver-

wendungsfähig (Tab. 5 im Vergleich zu Tab. 6). Der Vorteil der Anwendung größerer Säuremengen zeigt sich im eindeutigeren Ablauf der Alkylierungsreaktion ohne Nebenreaktionen (Tab. 5 u. 6 im Vergleich zu Tab. 7). Erschöpfte Säuren werden durch Zusatz von genügend frischer Säure wieder voll verwendungsfähig.

Figur 12 zeigt die Ergebnisse der Tabelle 5 in Form der Kolonnen-Siedeanalysen aufgetragen. Das Absinken der Ölausbeute geht also hauptsächlich auf Kosten des Olefins, das wohl noch mit der erschöpften Schwefelsäure, weniger aber oder kaum mit Benzol reagiert.



Wiederverwendung gebrauchter Schwefelsäure; Reaktion: $C_6H_6 + C_2H_5Cl \rightarrow C_6H_5Cl + HCl$; Ausgangssäure: 92 %ige H_2SO_4 ; Temp. ca. $10^{\circ}C$; ca. 100 Mol% C_2H_5Cl in 5 Std. eingeleitet

Benzol	C ₂ H ₆				H ₂ SO ₄		U l a u s b e u t e				r e i n			Armenaten %	spez. Gew. 20°				
	eingeleitet		absorbirt		vor Versuch		nach Versuch		roh(alkylsulfathalt.)		g	% d.Theor.	Jodzahl (Hanus)						
	g	Mol %	g	Mol %	cm	spez.Gew. (20°)	wie oft verwend.	cm	spez.Gew. (20°)	g									
500	440	240	100	240	100	500	1,826	1 mal	555	1,710	660	568	635	547	80,5	1,9	ca.	99	0,861
500	440	240	100	232	96,5	555	1,710	2 "	555	1,693	720	623	670	576	84,5	2,1	"	98	0,860
500	440	240	100	234	97,5	555	1,693	3 "	570	1,673	700	605	635	546	80	2,0	"	99	0,858
500	440	245	103	236	96	570	1,673	4 "	560	1,642	720	632	635	548	80	1,2	"	99	0,863
500	440	240	100	240	100	560	1,642	5 "	570	1,593	715	625	600	518	76	0,9	"	100	0,864
500	440	240	100	232	99	570	1,593	6 "	570	1,583	710	617	645	560	82,5	2,3	"	98	0,869
500	440	240	100	230	96	570	1,583	7 "	580	1,529	720	627	660	573	84	2,5	"	98	0,868
500	440	240	100	233	97	580	1,529	8 "	765	1,214	660	593	460	404	59,5	1,0	"	99	0,873
500	440	240	100	168	70	760	1,214	9 "	810	1,183	670	630	370	323	47,5	0,7	"	100	0,875
500	440	210	88	34	16	810	1,183	10 "	800	1,148	520	467	395	347	53	0,6	"	100	0,880

Nach Tabelle 5, jedoch C_2H_5Cl in 3 Stunden eingeleitet.

Benzol		C_2H_5Cl		H_2SO_4		U l a u s b e u t e				r e i n			Armenaten %	spez. Gew. 20°			
		eingeleitet	absorbirt	vor Versuch	nach Versuch	roh(alkylsulfathalt.)	g	% d. Theor.	Jodzahl (Hanus)								
cm	g	g	Mol %	cm	spez. Gew. (20°)	wie oft verwend.	cm	spez. Gew. (20°)	cm	g	g	g	g	g			
500	440	243	104	500	1,826	1 mal	535	1,730	700	605	660	563	82	1,0	ca.	99	0,852
500	440	240	100	535	1,730	2 "	545	1,696	720	625	640	550	81	2,9	"	98	0,860
500	440	245	103	545	1,696	3 "	570	1,606	740	643	655	556	80,5	1,8	"	99	0,854
500	440	245	103	570	1,606	4 "	570	1,582	795	690	700	602	87,5	2,3	"	98	0,861
500	440	240	100	550	1,582	5 "	635	1,440	700	616	620	540	79,5	0,9	"	100	0,872
500	440	240	100	635	1,440	6 "	780	1,225	660	615	440	382	56	1,6	"	99	0,867
500	440	245	103	780	1,225	7 "	795	1,166	562	517	380	334	49	0,7	"	100	0,879
500	440	270	113	770	1,166	8 "	720	1,166	550	490	430	378	53,5	1,0	"	99	0,882

5. Verwendung verdünnter und durch Dechlorierung hergestellter Olefine:

In einigen Versuchen konnte gezeigt werden, daß auch mit gesättigtem Kohlenwasserstoff verdünntes Olefin zur Alkylierung von Benzol in Gegenwart von Schwefelsäure herangezogen werden kann.

So blieben beim Einleiten eines Propan-Propylengemisches mit 39 Vol% C_3H_6 (entsprechend 100 Mol % C_3H_6 bezogen auf C_6H_6) nur 18 % des Olefins, mit 58 Vol % C_3H_6 nur 16 % des Olefins unabsorbiert.

Umsetzungen mit verdünntem, durch Chlorierung und Dechlorierung von Propan hergestelltem ca 40 %igem Propylen⁸⁾, das etwa 2 % gebundenes Chlor enthielt, ergaben gleiche Resultate.

Die erhaltenen Produkte enthielten jedoch noch etwas Chlor, während der größere Anteil Chlor als freie Salzsäure in die Schwefelsäure übergeht. Dieser Restchlorgehalt läßt sich durch Behandeln mit Lauge in der Hitze nicht entfernen, ist also fest gebunden.

Das alkylierte Kohlenwasserstoffgemisch enthielt in einem Falle in der Fraktion $80-82^\circ = 0,43 \%$, $150-153^\circ = 0,37 \%$ Chlor, im anderen Falle :

unter 150° siedend	1,69 % Chlor
150-153° "	0,88 % "
153-204° "	0,54 % "
über 204° "	0,35 % "

6. Verwendung als Motorkraftstoffe:

Alle untersuchten Alkylbenzole zeigten Oktanzahlen über 100 (Blendwert), auch die bisher noch nicht beschriebenen. Da die meisten über 200° sieden, kommen sie in erster Linie als Sicherheitskraftstoffe in Flugmotoren in Frage. Zur weiteren Kenntnis ihres Verhaltens wurden daher Stockpunkt, Flammpunkt, Viskosität und Dampfdruck bestimmt. Wie aus Tabelle 8 zu ersehen ist, verhalten sie sich

⁸⁾ Von Herrn Dr. Deiters in Me 244 hergestellt.

mit wenigen Ausnahmen ausgezeichnet in der Kälte. Unter Berücksichtigung ihrer möglichen Verwendung wurden die Klopfwerte der Mischungen hauptsächlich nach der Motormethode bestimmt; die Researchmethode wurde soweit herangezogen um den Umfang des Wärmefadings festzustellen, wobei sich zeigte, daß die höhersiedenden Polyalkylbenzole hierin ihren niederen Homologen überlegen sind. Ähnlich ist es mit der Bleiempfindlichkeit. Bei 20 % alkylbenzolhaltigen Mischungen ist sie ebenso groß als bei gleichen Mischungen mit Benzol, Toluol oder Xylol, bei 50 %igen Mischungen sind die höheren Alkylbenzole meist um 2 - 3 Oktanzahleinheiten besser. Bei niedrigoktanigem Benzin verbessert Alkylbenzolzusatz begreiflicherweise den Klopfwert stärker als bei höheroktanigem Benzin; doch zeigt Tab. 9, daß die verbesserte Wirkung Benzine aller Kohlenwasserstoffgruppen umfaßt.

Zusammenfassend könnte die Verwendung der hier näher beschriebenen Benzolhomologen, als Kraftstoffe für sich oder in Mischungen verwendet, folgende wesentliche Vorteile bieten:

- 1.) Verwendbarkeit als Sicherheitskraftstoffe.
- 2.) Ausgezeichnetes Verhalten in der Kälte.
- 3.) Hoher Heizwert (10-11 000 WE) bei wesentlich höherem Wasserstoffgehalt (10-12 %) gegenüber dem Benzol (7,7 %).
- 4.) Beträchtliche Erweiterung der Basis an aromatischen Kohlenwasserstoffen bei gegebener Benzolbasis. (Im Falle des Triisopropylbenzols z.B. theoretisch von 100 Gew. Teilen auf 262 Gewichtsteile.)
- 5.) Verwertung von konzentrierten und verdünnten Olefinen oder Olefinmischungen zur Darstellung von 100 Oktankraftstoffen ohne, bzw. ohne größere Inanspruchnahme der Isobutanbasis.
- 6.) Geringeres Wärmefading als bei Benzol, Toluol und Xylol.

K. K.

Zusammenfassende Darstellung der hergestellten Alkylbenzole mit ihren Eigenschaften und Klopffwerten.

(Die mit x) versehenen sind bisher noch nicht beschrieben).

Bezeichnung der Alkylbenzole.	Siedebp. °C	spez. Gew. (20°)	Visk. °P (20°)	Brechungsindex n _D ²⁰	Stockpkt. °C	Flamm-punkt °C	Dampfdr. at. (40°)	Jods. (Houns)	Aromat. Vol% ca.	Oktan. (Blendw.) CFR	Klopffwert in Mischungen					Oktan. erhöhung
											Alkyl-benzol. Vol%	zusammengesetztes Benzin. Bezeichnung.	Oktan. CFR	Bleisatz Vol%	Oktan. d. Mischung CFR	
1.) Benzol	80	0,879	-	-	-	-	-	0	100	108	5	Bi aus Vorhydrierung L II Bi	54,5	-	56,5	2,0
											5	"	54,0	-	56,5	2,5
											20	"	-	71,5	-	1,0
											20	"	-	71,5	72,5	3,5
											50	"	-	71,5	75,0	13,0
											50	"	-	71,5	84,5	8,5
											50	"	-	71,5	80,0	14,0
											50	"	-	71,5	85,5	-
2.) Toluol	111	0,867	-	-	-	-	-	0	100	120	5	Bi a. Hydr. L II Bi	52,0	-	55,5	3,5
											5	"	-	-	-	1,0
											20	"	-	71,5	72,5	4,5
											20	"	-	71,5	76,0	14,5
											50	"	-	71,5	86,0	9,5
											50	"	-	71,5	81,0	15,5
											50	"	-	71,5	87,0	-
3.) Xylol	136-140	0,862	-	-	-	-	-	0	100	-	5	Bi a. Hydr. L II Bi	52,0	-	55,5	3,5
											5	"	-	-	-	1,0
											20	"	-	71,0	72,0	5,0
											20	"	-	71,0	76,0	14,0
											20	"	-	71,0	85,0	4,5
			u. 1,000	1,4996	u. -70	39	ca 0,01	-	-	-	50	"	-	70,5	84,0	13,5
4.) Trimethylbenzol											20	L II Bi	-	71,0	75,5	4,5
											20	"	-	71,0	84,0	13,0
											50	"	-	70,5	81,0	10,5
5.) Tetramethylbenzol			1,052	1,5122	-33	63	ca 0,01	-	-	-	20	L II Bi	-	71,0	75,5	4,5
											20	"	-	71,0	84,0	13,0
											50	"	-	70,5	81,0	10,5
6.) Isopropylbenzol	150,5-152	0,860	u. 1,000	1,4909	u. -75	32	0,025	0,9	100	122,5	1	Bi aus Vorhydrierung	54,5	-	56,5	2,0
											5	"	54,5	-	58,5	4,0
											10	"	54,5	-	63,0	8,5
											5	L II Bi	-	-	-	2,0
											20	"	-	71,5	73,5	7,0
											20	"	-	71,5	78,5	16,5
											20	"	-	71,5	88,0	12,0
											50	"	-	72,0	86,0	14,5
											50	"	-	71,5	94,5	23,0
											50	"	-	71,5	96,0	24,0
7.) sek Butylbenzol	170-172	0,860	1,019	1,4897	u. -70	46,5	ca 0,01	0,9	100	116	5	Bi a. Hydr. L II Bi	54,5	-	57,5	3,0
											5	"	-	-	-	1,0
											20	"	-	71,0	72,0	7,0
											20	"	-	71,0	78,0	17,5
											50	"	-	71,0	88,5	13,5
											50	"	-	72,0	85,5	20,0
8.) tert Butylbenzol	166-167	0,863	1,026	1,4917	u. -70	43	ca 0,01	1,6	99	122	5	Bi a. Hydr. L II Bi	54,5	-	58,0	3,5
											5	"	-	-	-	1,5
											20	"	-	71,0	72,5	17,5
											20	"	-	71,0	88,5	13,5
											50	"	-	72,0	85,0	17,5

Bezeichnung der Alkylbenzole	Siedep. °C	spez. Gew. (20°)	Vlak. °E (20°)	Brechungsindex n _D 20	Stockpkt. °C	Flamm-punkt °C	Dampfdr. at. (40°)	Jodz. (Hanus)	Aromat. Vol % ca.	Oktan. (Blendw.) CFFR	Alkyl-benz. Vol %	Alkyl-zugemischtes Benzol Bezeichnung.	Oktanzahl		Vol %	d. Mischung CFFR		Oktan-erhöhung
													CFFR	OFHM		CFFR	CFFR	
9.) Methyl-isopropyl-benzol	176-178	0,863	1,016	1,4950	n. -75	50	ca 0,01	2,7	99	115	20	L II Ben-zin	-	72,0	-	-	77,0	5,0
10.) Methyl-sek-Butyl-benzol	193-195	0,863	1,053	1,4928	n. -75	52	ca 0,01	3,0	99	115	20	"	-	72,0	-	-	85,0	13,0
											20	L II Ben-zin	-	72,0	-	-	78,0	6,0
											50	"	-	72,0	-	-	88,0	16,0
											50	"	-	72,0	-	-	85,5	13,5
11.) Methyl-tert-Butylbenzol	192-194	0,850	1,053	1,4897	n. -75	62	ca 0,01	2,5	99	119	20	"	-	72,0	-	-	92,0	20,0
											50	"	73,0	-	93,5	-	20,5	
											50	L II Ben-zin	-	72,0	-	-	78,5	6,5
											50	"	-	72,0	-	-	88,5	16,5
12.) Äthyl-isopropylbenzol	194-197,5	0,861	1,047	1,4934	n. -70	48	ca 0,01	3,6	98	-	5	B1 & Vhydr	54,0	-	-	57,0	3,0	
											20	L II B1	-	72,0	-	-	79,0	7,0
											50	"	-	72,0	-	-	86,0	16,0
											50	"	-	72,0	-	-	86,0	14,0
13.) Dimethyl-isopropylbenzol	196-200	0,871	1,073	1,4996	n. -75	63,5	ca 0,01	10,6	95	-	20	L II B1	-	72,0	-	-	93,5	21,5
											20	"	-	70,5	-	-	76,5	6,0
											50	"	-	70,5	-	-	86,5	16,0
											50	"	-	70,5	-	-	83,5	13,0
14.) Triäthylbenzol	214-216	0,862	1,057	1,4960	n. -70	70	ca 0,01	11,0	93	119	20	L II B1	-	70,5	-	-	90,0	19,5
											20	"	-	72,0	-	-	78,0	7,5
											50	"	-	72,0	-	-	89,0	17,0
											50	"	-	72,0	-	-	87,0	15,0
15.) Diisopropylbenzol	208-206	0,858	1,090	1,4902	n. -70	67	ca 0,01	3,2	98	115,5	20	L II B1	-	72,0	-	-	93,5	21,5
											50	"	73,0	-	96,0	-	23,0	
											50	"	-	73,0	-	-	73,0	1,0
											50	"	-	72,0	-	-	80,0	8,0
16.) Dimethyl-sek-Butylbenzol	212-217	0,867	1,110	1,4982	n. -72	78,5	ca 0,005	9,0	95	-	20	"	-	72,0	-	-	89,0	17,0
											50	"	-	73,0	-	-	84,0	11,0
											50	"	-	73,0	-	-	87,5	15,5
											50	"	-	72,0	-	-	96,0	24,0
17.) Dimethyl-tert-Butylbenzol	201-220	0,857	1,144	1,4905	n. -70	74	ca 0,005	16,4	90	-	5	B1 & Vhydr	54,0	-	-	55,5	2,5	
											20	L II B1	-	70,5	-	-	76,5	6,9
											20	"	-	70,5	-	-	87,0	16,5
											50	"	-	70,5	-	-	84,0	13,5
18.) Äthyl-sek-Butylbenzol	209-212	0,863	1,091	1,4924	n. -70	67	n. 0,005	1,7	99	-	20	L II B1	-	70,5	-	-	91,0	20,5
											20	"	-	70,5	-	-	86,5	16,0
											50	"	-	70,5	-	-	86,0	15,5
											50	"	-	70,5	-	-	91,0	20,5
19.) Äthyl-tert-Butylbenzol	210-219	0,860	1,092	1,4920	n. -70	69	n. 0,005	1,8	99	120	20	L II B1	-	72,0	-	-	78,0	6,0
											20	"	-	72,0	-	-	88,0	16,0
											50	"	-	72,0	-	-	86,0	14,0
											50	"	-	72,0	-	-	93,0	21,0
20.) Isopropyl-sek-Butylbenzol	223-228	0,857	1,144	1,4895	n. -75	80	n. 0,005	1,9	99	115,5	5	L II B1	-	72,0	-	-	79,0	7,0
											20	"	-	72,0	-	-	88,0	16,0
											20	"	-	71,0	-	-	71,5	0,5
											50	"	-	71,0	-	-	78,5	7,5
											50	"	-	71,0	-	-	88,0	17,0
											50	"	-	71,0	-	-	87,5	16,5
											50	"	-	71,0	-	-	95,5	24,5
											50	"	-	71,0	-	-	93,0	20,0