

Untersuchungen zur heterogen-katalysierten Fries-Umlagerung in der flüssigen Phase

Von der Fakultät für Mathematik und
Naturwissenschaften der



zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
angenommene

Dissertation

von

Dipl.-Chem. Elke Heitling

geb. am 16.12.1974

in Weener

Betreuender Gutachter: Prof. Dr. Frank Rößner
Korreferenten: Prof. Dr. Axel Brehm
Prof. Dr. Eric van Steen
Tag der Disputation: 30. Januar 2004

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand zwischen Juli 2000 und Juli 2003 während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Lehrstuhl für Technische Chemie der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg unter der wissenschaftlichen Leitung von Prof. Dr. F. Rößner. Bei allen, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben, möchte ich mich an dieser Stelle herzlich bedanken.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. F. Rößner für die interessante Themenstellung, die wissenschaftliche Begleitung der Arbeit und seine stete Diskussionsbereitschaft.

Bei Herrn Prof. Dr. A. Brehm und Herrn Prof. Dr. E. van Steen möchte ich mich für die Übernahme des Korreferats bedanken.

Herrn Prof. Dr. E. van Steen, Department of Chemical Engineering, University of Cape Town, South Africa, danke ich für die freundliche Zusammenarbeit während seiner Aufenthalte in Oldenburg und seine vielfachen Anregungen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Frau Dipl.-Chem. E. Tegeler (Universität Oldenburg) sei an dieser Stelle für die Aufnahme der DRIFT-Spektren gedankt. Ebenso gilt mein Dank Frau Dr. A. Hagen (ICAT Kopenhagen, Dänemark) für die Durchführung der XRD- und TPD-Untersuchungen, Herrn Dr. H. Berndt (ACA Berlin) für die ^{27}Al -MAS-NMR-Untersuchungen, Frau K. Adolph (Universität Oldenburg) für die Kohlenstoffgehaltsbestimmungen sowie Herrn Dr. A. Lützen und Herrn D. Neemeyer (Universität Oldenburg) für die ^{23}Na -NMR-Messungen.

Mein Dank gilt ferner allen derzeitigen und ehemaligen Mitarbeitern des Lehrstuhls für die angenehme Arbeitsatmosphäre, die ich sicherlich vermissen werde.

Ich danke der Max-Buchner-Forschungstiftung und der Heinz-Neumüller-Stiftung, die meine Promotion durch Stipendien finanziell unterstützt haben.

Besonderer Dank gilt auch meinen Eltern, ohne deren großzügige Unterstützung und ständige Hilfsbereitschaft ich weder Studium noch Promotion in dieser Form hätte abschließen können.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG.....	1
2	ZEOLITHE.....	5
2.1	STRUKTURELLER AUFBAU	5
2.1.1	<i>Strukturen der verwendeten Zeolithe</i>	<i>6</i>
2.2	KATALYTISCHE EIGENSCHAFTEN	8
2.3	VERWENDUNG VON ZEOLITHEN	10
3	STAND DES WISSENS.....	13
3.1	KLASSISCHE HOMOGEN-KATALYSIERTE FRIES-UMLAGERUNG.....	13
3.2	HETEROGEN-KATALYSIERTE FRIES-UMLAGERUNG.....	15
3.2.1	<i>Mechanismus der heterogen-katalysierten Fries-Umlagerung.....</i>	<i>15</i>
3.2.2	<i>Feste Säuren als Katalysatoren für die Fries-Umlagerung.....</i>	<i>19</i>
3.2.3	<i>Zeolithe als Katalysatoren für die Fries-Umlagerung.....</i>	<i>20</i>
3.3	ZUSAMMENFASSUNG	28
4	EXPERIMENTELLER TEIL.....	31
4.1	APPARATIVER AUFBAU UND VERSUCHSDURCHFÜHRUNG	31
4.2	SYNTHESE UND VORBEHANDLUNG DER REAGENZIEN	33
4.3	KATALYSATORREGENERATION	35
5	KATALYSATORCHARAKTERISIERUNG	37
5.1	NMR-SPEKTROSKOPIE.....	37
5.2	DRIFT-SPEKTROSKOPIE	39
5.3	TEMPERATUR-PROGRAMMIERTE AMMONIAK-DESORPTION (NH ₃ -TPD)	44
5.4	CHARAKTERISIERUNG DER DURCH REAKTION VERURSACHTEN VERÄNDERUNGEN... ..	47
5.4.1	<i>Bestimmung des organischen Kohlenstoffgehalts</i>	<i>47</i>
5.4.2	<i>Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD).....</i>	<i>48</i>
5.4.3	<i>NMR-Spektroskopie.....</i>	<i>49</i>
5.4.4	<i>DRIFT-Spektroskopie.....</i>	<i>50</i>
6	LÖSUNGSMITTELKLASSIFIZIERUNG	53
7	UMSETZUNG VON PHENYLACETAT	57
7.1	UNTERSUCHUNGEN ZUM REAKTIONSMECHANISMUS.....	58
7.2	MODELLIERUNG DER REAKTIONSKINETIK.....	66

7.3	ANWENDUNG VERSCHIEDENER ZEOLITHE	71
7.4	LÖSUNGSMITTELEINFLUSS	77
7.5	KATALYSATORDESAKTIVIERUNG UND -REGENERATION	88
7.6	OPTIMIERUNG DES REAKTORDESIGNS	96
7.7	ZUSAMMENFASSUNG	104
8	UMSETZUNG VON PHENYLPROPIONAT.....	107
8.1	ANWENDUNG VERSCHIEDENER ZEOLITHE	107
8.2	LÖSUNGSMITTELEINFLUSS	111
8.3	ANWENDUNG DES SOXHLET-BASIERTEN REAKTORKONZEPTES	115
8.4	ZUSAMMENFASSUNG	117
9	UMSETZUNG VON PHENYLBENZOAT.....	119
9.1	ANWENDUNG VERSCHIEDENER ZEOLITHE	119
9.2	LÖSUNGSMITTELEINFLUSS	124
9.3	ZUSAMMENFASSUNG	126
10	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	127
11	LITERATURVERZEICHNIS	131
12	ANHANG	139
12.1	ÜBERBLICK ÜBER DIE VERWENDETEN CHEMIKALIEN	139
12.2	ANALYTIK	141
12.3	HOMOGEN-KATALYSIERTE FRIES-UMLAGERUNG.....	143
12.4	MOLEKÜLGRÖßEN DES REAKTIONSSYSTEMS PHENYLACETAT.....	145
12.5	FRIES-UMLAGERUNG VON PHENYLACETAT	146
12.6	FRIES-UMLAGERUNG VON PHENYLPROPIONAT	148
12.7	FRIES-UMLAGERUNG VON PHENYLBENZOAT	149

1 Einleitung und Problemstellung

Die Acylierung von Aromaten ist eine Möglichkeit zur Synthese aromatischer Ketone und daher von erheblicher Bedeutung in der chemischen und pharmazeutischen Industrie. Aromatische Ketone stellen eine Vorstufe für die Synthese von hydroxylsubstituierten Arylketonen dar, die u. a. zur Herstellung von Pharmazeutika [1, 2], Parfümen [3], UV-Adsorbieren [4] und Kunststoffen [1, 4] dienen. Eine der wichtigsten Möglichkeiten zur Synthese von Hydroxyarylketonen ist die als Fries-Umlagerung bekannte säure-katalysierte Umlagerung aromatischer Ester, die auf eine Vielzahl von Verbindungen anwendbar ist (Abbildung 1.1). Sie stellt eine wertvolle Ergänzung zur Friedel-Crafts-Acylierung dar, die bei Reaktanden mit geringer Aktivität oder störenden Substituenten nicht anwendbar ist.

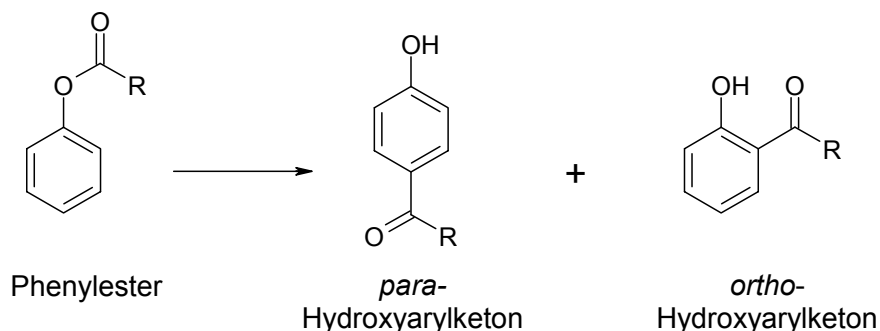


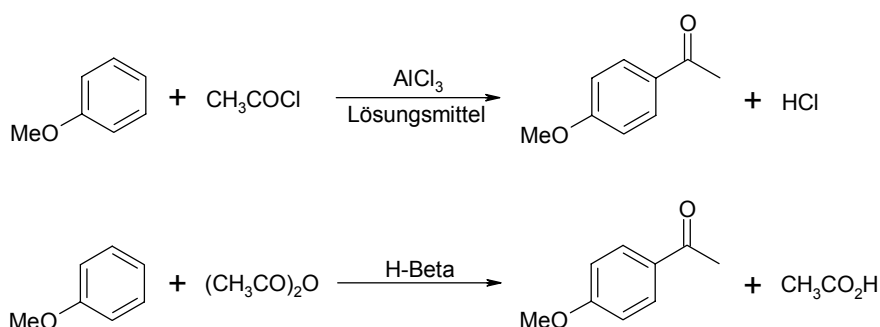
Abbildung 1.1: Fries-Umlagerung von Phenylestern

Die Fries-Umlagerung von Phenylacetat in *para*-Hydroxyacetophenon stellt beispielsweise den ersten Schritt des Hoechst-Celanese-Prozess zur Herstellung von Paracetamol dar [5].

Die Fries-Umlagerung wird technisch gegenwärtig homogen-katalysiert unter Verwendung von Lewissäuren (z.B. AlCl_3 , FeCl_3) oder starken Mineralsäuren (HF) durchgeführt. Der Einsatz der Lewissäuren erfordert die Zugabe über-stöchiometrischer Mengen des Reagenzes, da sich ein Komplex zwischen dem „Katalysator“ und dem Edukt bzw. den Produkten ausbildet. Die zur Aufarbeitung des entstehenden Produktgemisches notwendige hydrolytische Spaltung dieses Produkt-Katalysator-Komplexes führt zum vollständigen Verlust des Katalysators, der in Form verschiedener Aluminiumhydroxide und -oxide als Abfallprodukt anfällt. Der bei der Hydrolyse frei werdende Chlorwasserstoff führt des Weiteren zu Korrosionsproblemen. Salzarme Synthesen konnten bislang nur unter Verwendung von Fluorwasserstoff realisiert werden, jedoch sind mit HF betriebene Anlagen aufgrund der sehr hohen Toxizität des Fluorwasserstoffs in Deutschland nicht mehr genehmigungsfähig.

Aus diesem Grund besteht ein beträchtliches Interesse an der Entwicklung alternativer Technologien zur Minimierung dieser ökonomischen und ökologischen Probleme. Besonders aufgrund der strengeren Umweltschutzbestimmungen wird die Verminderung oder vorzugsweise die vollständige Eliminierung von Abfällen und der Verwendung von toxischen und/oder gefährlichen Reagenzien und Lösungsmitteln angestrebt. Große industrielle Relevanz bei der Realisierung dieses Ziels hat dabei der Ersatz konventioneller homogener Katalysatoren durch einfach rückgewinnbare, recycelbare, heterogene Katalysatoren [6]. Bei dem Versuch homogene durch heterogene Katalysatoren zu ersetzen, besteht ein besonderes Interesse am Einsatz von Zeolith-Katalysatoren, die über einzigartige Eigenschaften verfügen. Die Aktivität der Zeolithe steht in direkter Beziehung zur Struktur, die vielfältig variierbar ist. Neben der Kontrolle über die Geometrie der Struktur kann auch die Zusammensetzung und damit die katalytischen Eigenschaften gezielt verändert werden. Daneben besitzen Zeolithe die Fähigkeit als Wirte für eine Vielzahl an Gastmolekülen, wie Übergangsmetallionen oder kleine Metallcluster zu fungieren, die zusätzliche katalytisch-aktive Zentren darstellen können [7].

Aufgrund ihrer leichten Handhabung und den formselektiven Eigenschaften stellen Zeolithe geeignete alternative Katalysatoren für elektrophile aromatische Substitutionsreaktionen dar, zu denen die Reaktionen des Friedel-Crafts-Typs zählen [8, 9]. Hier stellt der von Rhodia (früher Rhône-Poulenc) entwickelte erste industrielle Prozess einer zeolith-katalysierten Acylierung ein gutes Beispiel für den erfolgreichen Ersatz eines homogenen durch einen heterogenen Zeolith-Katalysator dar (Abbildung 1.2).



Homogen-katalysiert

AlCl₃ > 1 Äquivalent
 Lösungsmittel
 Hydrolyse der Produkte
 Phasentrennung
 Destillation der organischen Phase
 Lösungsmittlrückgewinnung
 85 - 95 % Ausbeute
 4,5 kg Abwasser pro kg Produkt

Heterogen-katalysiert

H-Beta, katalytische Mengen, regenerierbar
 lösungsmittelfrei
 kein Wasser notwendig
 -
 Destillation der organischen Phase
 -
 > 95 % Ausbeute / höhere Reinheit
 0,035 kg Abwasser pro kg Produkt

Abbildung 1.2: Friedel-Crafts Acylierung von Anisol: klassischer vs. zeolith-katalysierter Prozess [6].

Die zeolith-katalysierte Acylierung wird mit Essigsäureanhydrid als Acylierungsmittel in flüssiger Phase durchgeführt und erfordert kein Lösungsmittel. Des Weiteren wird die Bildung von HCl durch den neuen Prozess vermieden. Hingegen verwendet man im klassischen Prozess Acetylchlorid in Kombination mit mehr als 1 Äquivalent AlCl_3 (die Verwendung von Essigsäureanhydrid würde mehr als 2 Äquivalente AlCl_3 erfordern) und die Anwendung eines chlorierten Kohlenwasserstoffs als Lösungsmittel. Es werden 4,5 kg Abwasser, bestehend aus AlCl_3 , HCl, chlorierten Kohlenwasserstoffen und Essigsäure pro kg Produkt gebildet. Die heterogen-katalysierte Alternative erzeugt 0,035 kg Abwasser, bestehend aus 99 % H_2O , 0,8 % Essigsäure und < 0,2 % organische Komponenten pro kg Produkt. Die Anzahl der notwendigen Aufarbeitungsschritte reduziert sich von 12 auf 2 (Filtration des Katalysators, Destillation der Produkte) [6]. Neben der Acylierung von Anisol erfolgt in gleicher Weise im Festbettreaktor die Acylierung von Veratrol mit Essigsäureanhydrid zu Acetveratrol an Zeolith H-Y [10].

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist es, die Eignung zeolithischer Katalysatoren für eine weitere Reaktion des Friedel-Crafts-Typs, die Fries-Umlagerung zu untersuchen, wobei drei verschiedene Phenylester (Phenylacetat, Phenylpropionat und Phenylbenzoat) verwendet werden. Neben der Auswahl des geeigneten Zeolithtyps, steht die gezielte Steuerung der Produktverteilung durch Verwendung eines Lösungsmittels im Mittelpunkt der Arbeit. Hierzu ist ein genaueres Verständnis des Reaktionsmechanismus und des Einflusses eines Lösungsmittels auf eine heterogen-katalysierte Reaktion notwendig. Die Experimente zu diesen Themengebieten erfolgen in einem Rührkesselreaktor. Zunächst werden auf einem aus der Literatur bekannten Reaktionsschema für die heterogen-katalysierte Fries-Umlagerung aufbauend Untersuchungen zur Überprüfung und Verfeinerung dieses Mechanismus und auf dieser Grundlage eine kinetische Modellierung durchgeführt. Der Einfluss eines Lösungsmittels auf Umsatz und Produktverteilung soll detailliert untersucht werden, und die erhaltenen Ergebnisse mit zur Beschreibung der Lösungsmittelleigenschaften geeigneten Kennzahlen korreliert werden. Das Hauptproblem der zeolith-katalysierten Fries-Umlagerung in der flüssigen Phase ist die schnelle Desaktivierung des Katalysators. Weiteres Ziel der Arbeit ist es daher, die Ursachen der Katalysatordesaktivierung zu ermitteln und das Aktivitäts-Zeit-Verhalten der Zeolithe durch Modifizierung des Reaktorgefäßes zu verbessern.

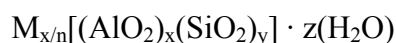
2 Zeolithe

Zeolithe sind als natürlich vorkommende Alumosilikate seit fast 250 Jahren bekannt. Im Jahre 1756 entdeckte der schwedische Mineraloge Cronstedt mit dem Stilbit den ersten Vertreter einer neuen Mineralgruppe, die er als Zeolithe bezeichnete [11]. Ein wissenschaftliches und kommerzielles Interesse an Zeolithen setzte jedoch erst mit der Herstellung synthetischer Zeolithe ein, die mit den Arbeiten von Barrer und Breck ab den 40er Jahren begann [12]. Heute sind etwa 40 in der Natur vorkommende und über hundert verschiedene synthetische Zeolithtypen bekannt [13].

2.1 Struktureller Aufbau

Zeolithe sind kristalline Alumosilikate mit hochgeordneten Strukturen, die aus SiO_4 - und AlO_4 -Tetraedern, den so genannten primären Baueinheiten, bestehen, die durch gemeinsame Sauerstoffatome verbunden sind. Es resultieren 18 verschiedene Strukturen, die als sekundäre Baueinheiten bezeichnet werden [13]. Die weitere Verknüpfung dieser Bausteine führt über die Ausbildung von Tertiärbauheiten zum Aufbau eines dreidimensionalen Gitters mit charakteristischen Poren- und Hohlraumstrukturen.

Die allgemeine Strukturformel der Zeolithe lautet:



Hierbei stellt n die Ladung eines Alkali- oder Erdalkalikalions M dar, z gibt die Zahl der reversibel als Kristallwasser gebundenen Wassermoleküle an. Die Metallkationen sind zur Kompensation der negativen Ladungen erforderlich, die durch die AlO_4 -Tetraeder in die Struktur eingebracht werden.

Eine mögliche Unterteilung der Zeolithtypen erfolgt nach der Ringgröße ihrer Porenöffnung. Hierbei unterscheidet man eng-, mittel- und weitporige Zeolithe, deren Porenöffnungen durch eine verschiedene Anzahl T-Atome (Si, Al) gebildet werden (Tabelle 2.1) [12].

Tabelle 2.1: Unterteilung der Zeolithtypen entsprechend der Ringgröße ihrer Porenöffnungen [12].

Zeolithtyp	engporig	mittelporig	weitporig
Anzahl T-Atome	8	10	12
kristallographischer Durchmesser (Å)	3,5 – 4,5	4,5 – 6,0	6,0 – 8,0

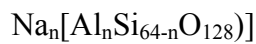
Die Dimensionen dieser Porenöffnungen, die in der Größenordnung von Moleküldurchmessern liegen, bedingen die besondere Eignung der Zeolithe als selektive Adsorbentien, wofür McBain [14] den Ausdruck „Molekularsiebe“ etablierte.

2.1.1 Strukturen der verwendeten Zeolithe

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Zeolithe Beta, Y und ZSM-5 verwendet. Im Folgenden werden die Strukturen dieser Zeolithe näher beschrieben.

Zeolith Beta

Der Zeolith Beta gehört zur Gruppe der weitporigen Zeolithe und besitzt die typische Zusammensetzung der Elementarzelle



Zeolith Beta wurde erstmals 1967 in einem Patent von Wadlinger *et al.* [15] beschrieben, aber die endgültige Strukturaufklärung gelang erst im Jahre 1988 [16, 17].

Das Gerüst des Beta-Zeolithen baut sich aus drei verschiedenen, aber eng verwandten Polytypen (Polymorph A, B und C) auf. Sie bestehen aus ähnlichen Schichten, die jedoch in unterschiedlicher Reihenfolge aufeinander folgen, wobei die Polymorphe B und C ein Enantiomerenpaar darstellen. Alle drei Polytypen sind aus Doppelsechsringen aufgebaut, die durch zwei Vierringe und vier Fünfringe verbunden sind. Diese Einheiten sind in [001]-Richtung miteinander verbunden. Die resultierenden Ketten bauen wiederum durch Verknüpfung durch zwei Doppelfünfringe die gesamte Netzstruktur auf (Abbildung 2.1).

Die Struktur des Beta-Zeolithen besitzt drei, sich schneidende Zwölfringkanäle, wobei die Kanäle in [100] und in [010]-Richtung linear verlaufen. Die Porenöffnungen haben eine Größe von 7.6 x 6.4 Å. Der Kanal in [001]-Richtung verläuft sinusförmig mit Porenöffnungen der Größe 5.6 x 5.6 Å [13]. Der nicht-lineare Verlauf des Kanals in [001]-Richtung wird durch eine strukturelle Fehlordnung in dieser Richtung, resultierend aus der unterschiedlichen Schichtabfolge innerhalb der verschiedenen Polytypen, hervorgerufen. Diese Fehlordnung hat aber keinen signifikanten Einfluss auf die Zugänglichkeit des Porensystems.

Unter Verwendung von TEA⁺ (Tetraethylammonium) als Templat gelingt die Synthese von Zeolith Beta über einen großen Bereich des Si/Al-Verhältnisses [15], wobei gewöhnlich sehr kleine Kristalle (< 1 µm) gebildet werden [16].

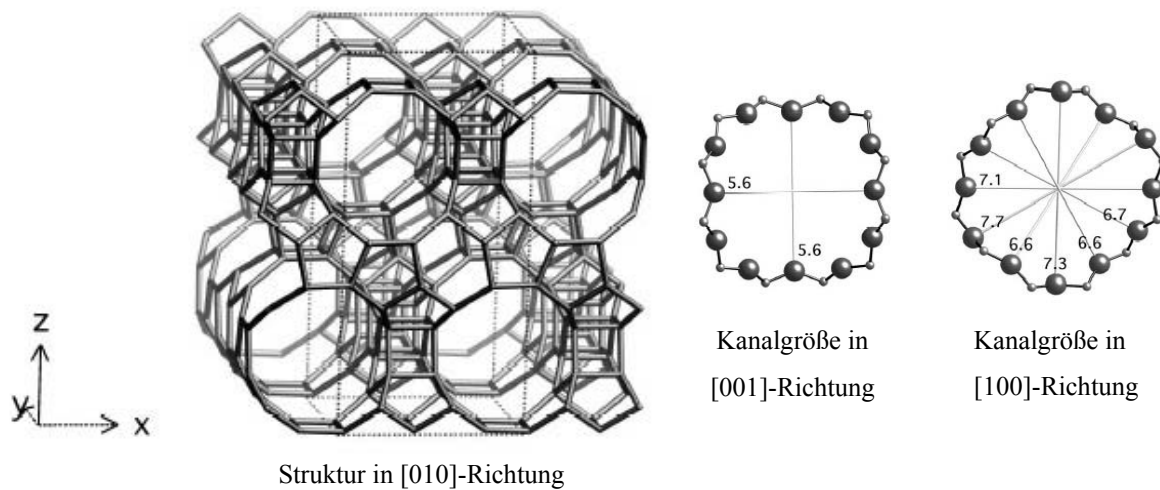


Abbildung 2.1: Struktur des Beta-Zeolithen [13].

Zeolith Y

Zeolith Y gehört zur Gruppe der Faujasite. Die dreidimensionale Struktur des Zeolith Y wird durch die Verbindung von Kubooktaedern als tertiäre Baueinheiten durch sechsgliedrige Ringe erhalten. Diese Anordnung der Polyeder führt zur Bildung großer Hohlräume, die wegen ihres großen Durchmessers von ca. 12 Å als Superkäfige bezeichnet werden, mit 12-gliedrigen Zugangsporen (Durchmesser 7,4 Å) (Abbildung 2.2).

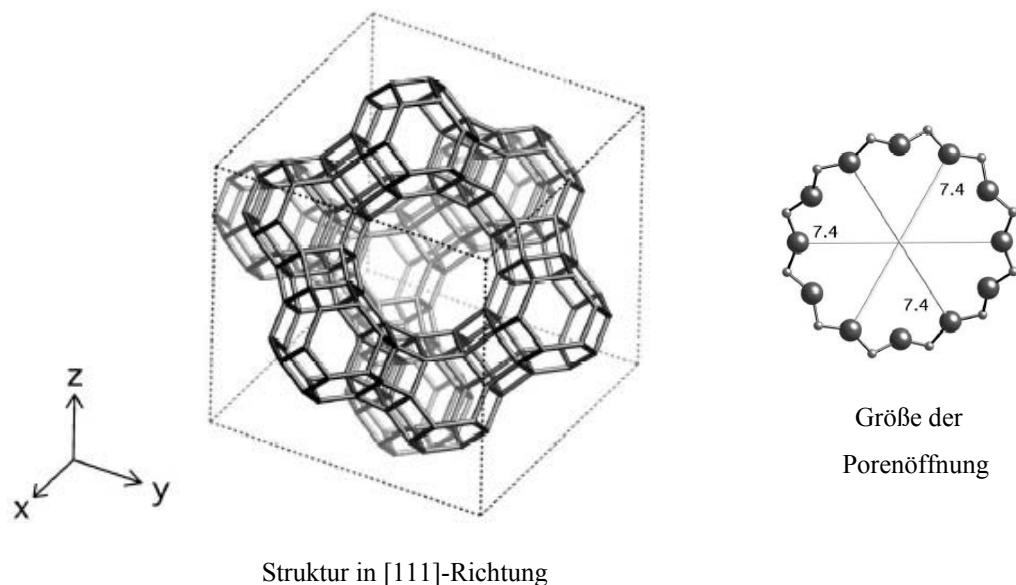
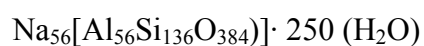


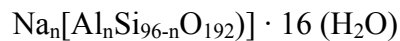
Abbildung 2.2: Struktur des Y-Zeolithen [13].

Die typische Zusammensetzung einer Einheitszelle des Y-Zeolithen ist



Zeolith ZSM-5

Der 10-Ring-Zeolith ZSM-5 der allgemeinen Formel



gehört zur Gruppe der Pentasile, die aus Fünfringen als Sekundärbaueinheiten aufgebaut sind. Die daraus gebildeten Ketten ergeben durch Verknüpfung ein dreidimensionales Porensystem, bei dem sich lineare Kanäle (Abmessungen 5,3 x 5,6 Å) und zickzackförmige Kanäle (Abmessungen 5,1 x 5,5 Å) kreuzen (Abbildung 2.3).

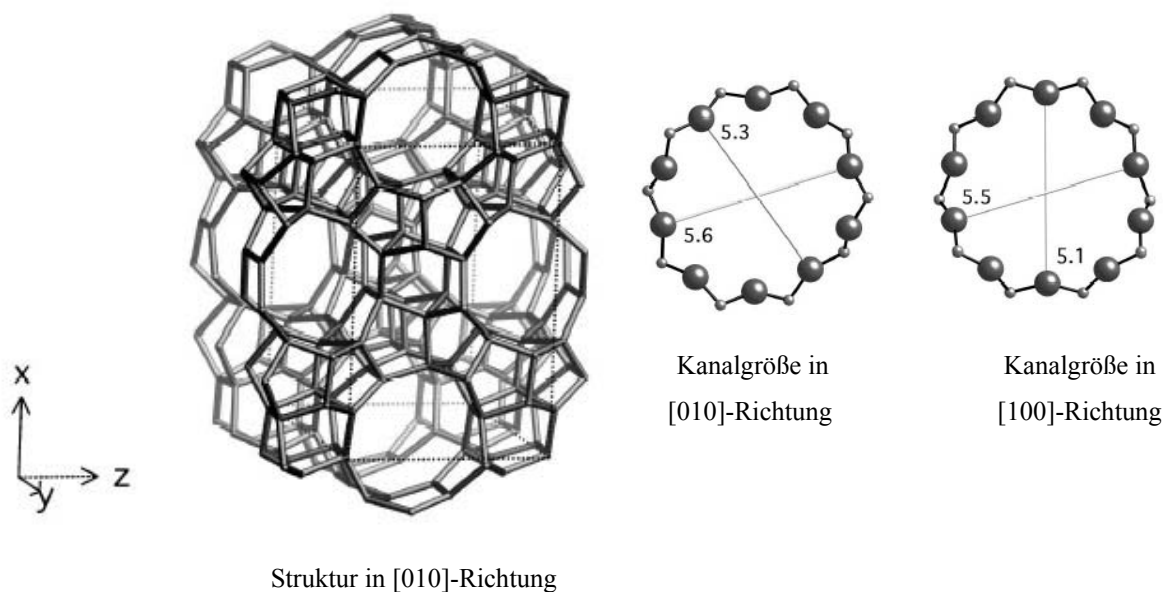


Abbildung 2.3: Struktur des ZSM-5 [13].

2.2 Katalytische Eigenschaften

Die Aktivität der Zeolithe bei säure-katalysierten Reaktionen wird vorwiegend durch die Hydroxylgruppen auf der inneren Oberfläche hervorgerufen. Hierbei stellen die verbrückten Hydroxylgruppen (Abbildung 2.4), die als Brønsted-saure Zentren bezeichnet werden, die am stärksten aziden Zentren dar. Diese entstehen beim Austausch der ladungsausgleichenden Kationen durch Protonen.

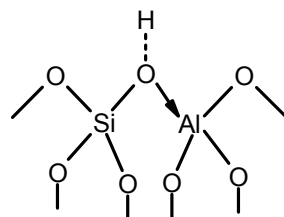
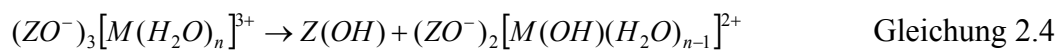
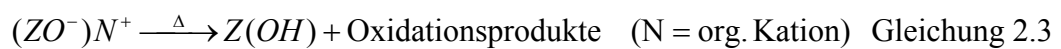


Abbildung 2.4: Brønsted-säurezentrum im Zeolithgitter.

Die Brønsted-aziden Zentren können durch Austausch der im Zeolith vorliegenden Kationen gegen Ammoniumionen, welche durch eine anschließende thermische Behandlung unter Ammoniakabspaltung ein oberflächengebundenes Proton bilden, erzeugt werden (Gleichungen 2.1a und 2.1b). Bei stabilen siliziumreichen Zeolithen, z.B. ZSM-5, kann auch ein direkter Austausch mit Mineralsäuren zur H-Form des Zeolith vorgenommen werden (Gleichung 2.2). Des Weiteren können bei templatsynthetisierten Zeolithen die strukturgebenden organischen Kationen durch Kalzinierung unter Bildung der H-Form des Zeolithen zersetzt werden (Gleichung 2.3). Weiterhin können Brønsted-azide Zentren durch Dehydratisierung des Zeolithen mit mehrwertigen Kationen (Gleichung 2.4) und durch Reduktion von Übergangsmetallkationen erzeugt werden (Gleichung 2.5) [18].



Die Dichte dieser aziden Brønsted-Zentren wird direkt durch das Verhältnis der Zahl der Siliziumatome zur Zahl der Aluminiumatome (Si/Al-Verhältnis) bestimmt. Dieses kann niemals kleiner 1 sein, da eine direkte Verknüpfung zweier AlO_4 -Tetraeder durch die Löwenstein-Regel [19] aus elektrostatischen Gründen untersagt ist. In Zeolithen sind die Anzahl und die Stärke der Brønsted-aziden Zentren miteinander verknüpft, so dass die Stärke eines sauren Zentrums abhängig von der Art der benachbarten Zentren ist. Die Azidität des Protons wird durch dessen ionischen Charakter bestimmt, welcher durch das Si/Al-Verhältnis beeinflusst ist. Aufgrund der höheren Elektronegativität des Siliziums im Vergleich zum Aluminium, die in einem verstärktem Elektronentransfer vom Sauerstoff zum Silizium und auch vom Wasserstoff zum Sauerstoff resultiert, treten die stärksten Brønstedsäurezentren mit stark ionischem Charakter an vollständig isolierten AlO_4 -Tetraedern auf, d.h. in der zweiten Koordinationssphäre (unter Vernachlässigung der Sauerstoffatome) befinden sich keine weiteren Alumi-

niumatome [18]. Aus diesem Grund beobachtet man bei der Dealuminierung von Y-Zeolithen einen Anstieg der katalytischen Aktivität mit zunehmendem Si/Al-Verhältnis ($\text{Si/Al} = 2,5$ bis ≈ 10). In diesem Bereich wird die Abnahme der Dichte der Brønstedsäurezentren durch die Steigerung der Säurestärke überkompensiert. Ab einem bestimmten Si/Al-Verhältnis bleibt dann die Aktivität pro Säurezentrum konstant [20].

Neben diesen eigentlichen katalytisch aktiven Zentren spielt das streng regelmäßige Poren- und Hohlraumssystem der Zeolithe eine ausschlaggebende Rolle bei katalytischen Umsetzungen. Die genau definierten Porengrößen der einzelnen Zeolithtypen sind verantwortlich für die Formselektivität bei Adsorption und chemischer Reaktion. Je nach Größe der Porenöffnungen können nur Moleküle einer bestimmten Größe und/oder Form in das Innere des Zeolithen gelangen, wo sie an den katalytisch aktiven Zentren umgesetzt werden können. Weisz und Csicsery [21, 22] klassifizierten das formselektive Verhalten durch die folgenden Kategorien:

- *Reactant selectivity* – nur der Teil der Edukte aus einer Gruppe, deren kinetischer Durchmesser kleiner oder gleich dem Porendurchmesser ist, kann in das zeolithische Gitter eindringen und dort umgesetzt werden.
- *Product selectivity* – voluminöse Produkte, die in den größeren Hohlräumen gebildet wurden, können den Zeolithen wegen der geringeren Kanalgröße nicht wieder verlassen.
- *Transition state selectivity* – durch die vorgegebene Dimension des Hohlraumsystems steht nur für Übergangszustände bis zu einer bestimmten Größe der notwendige Raum im Inneren des Zeolithen zur Verfügung.

Ergänzend zu diesem klassischen Konzept der Formselektivität führten Derouane und Gabelica [23] das Konzept der „Molecular traffic control“ ein:

- *Molecular traffic control* – kann in Zeolithen mit mehr als einem Porentyp auftreten. Die Reaktanden dringen bevorzugt durch eines der Porensysteme ein, wohingegen die Produkte durch ein anderes hinausdiffundieren, wobei eine Gegendiffusion vernachlässigbar klein ist.

2.3 Verwendung von Zeolithen

Zeolithe finden aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften in Bezug auf ihre Struktur und Azidität vielfache industrielle Verwendung. Sie werden angewendet als Ionenaustauscher in Waschmitteln, als Adsorbentien zur Stofftrennung und -reinigung und als Katalysatoren. Die

Ionentauscher nehmen mit ca. 700.000 t/a den größten Bereich ein, wobei vorwiegend Zeolith NaA als Ersatz für die Natriumpolyphosphate in Waschmitteln genutzt wird. Als selektive Adsorbentien finden Zeolithe u.a. bei Erdgasaufbereitung (Entfernung von Wasser, CO₂ und schwefelhaltigen Verbindungen), der Trennung von isomeren Kohlenwasserstoffen (z.B. Molex[®]- und Parex[®]-Verfahren), als Trockenmittel in Isolierglasscheiben und Kühlmittelkreisläufen, sowie bei der Anreicherung von Sauerstoff aus der Luft technische Verwendung [24, 25]. Als Katalysatoren werden Zeolithe vorwiegend in der Raffinerietechnik und Petrochemie verwendet [26]. Einige wichtige Einsatzgebiete der Zeolithe sind das katalytische Cracken (FCC), das Hydrocracken, der Dewaxing-Prozess, der MTG-(„Methanol-to-Gasoline“)-Prozess, das Mobil/Badger-Verfahren und die Xylolisomerisierung.

In den letzten 20 Jahren hat der Einsatz von Zeolithen in der organischen Synthese von Zwischenprodukten und Feinchemikalien an Bedeutung gewonnen. Aufgrund ihrer sauren Eigenschaften können mit Zeolithen im Prinzip alle durch Säuren katalysierten Reaktionen durchgeführt werden. Eine Übersicht der durch Zeolithe katalysierten organischen Reaktionen geben Venuto [8], Corma *et al.* [9] und Hölderich *et al.* [27, 28].

3 Stand des Wissens

3.1 Klassische homogen-katalysierte Fries-Umlagerung

Die Anwendung der Friedel-Crafts-Acylierung zur Synthese von Arylketonen, die wertvolle Ausgangsmaterialien für die Synthese von Feinchemikalien darstellen, ist nur begrenzt möglich, da sich viele funktionelle Gruppen, sowohl der Phenol- als auch der Acylkomponente, störend auswirken. Auf der Suche nach einem anderen Syntheseweg stellten Fries und Finck [29] 1908 fest, dass der Chloressigsäurephenylester beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid einer Umlagerung in die gewünschten *o*- und *p*-Chloracetylphenole unterliegt. Seither wurde die Fries-Umlagerung auf die Umsetzung beliebiger Phenylester übertragen (siehe Übersichtsartikel von Blatt [30], Olah [31], Henecka [32] und Martin [33]).

Die Fries-Umlagerung ist auf die Phenylester beliebiger aliphatischer oder aromatischer Carbonsäuren anwendbar, wobei das Verhältnis von *ortho*- und *para*-Produkten durch die gewählten Reaktionsbedingungen beeinflussbar ist. Das *o*-/*p*-Verhältnis ist abhängig von Temperatur, Lösungsmittel und Katalysator.

Allgemein begünstigen niedrige Temperaturen die Bildung der *para*-Produkte und hohe Temperaturen die Bildung der *ortho*-Produkte [34]. Mit ansteigender Größe des aliphatischen Carbonsäurerestes wird die Umlagerung in das *ortho*-Produkt begünstigt [35]. Ester aromatischer Carbonsäuren werden hingegen bevorzugt in die *para*-Produkte umgewandelt. Rosenmund und Schnurr [34] beobachteten, dass Phenylbenzoat beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid quantitativ in das *p*-Hydroxybenzophenon umgewandelt wird.

Wird die Reaktion unter Verwendung eines Lösungsmittels durchgeführt, so fördern polare Lösungsmittel die Bildung des *para*-Produktes [36]. Je polarer das Lösungsmittel, desto leichter wird ein Komplex zwischen Ester, Katalysator und Lösungsmittel gebildet, der aufgrund sterischer Hinderung die Umlagerung in die *ortho*-Position erschwert.

Der Mechanismus der homogen-katalysierten Fries-Umlagerung ist nicht vollständig geklärt. Für die Fries-Umlagerung mit AlCl_3 wurden drei verschiedene Reaktionswege vorgeschlagen:

- (1) ein vollständig *intramolekularer* Weg,
- (2) ein vollständig *intermolekularer* Weg,
- (3) eine Kombination aus *intramolekularer* Reaktion unter Bildung des *ortho*-Produktes und *intermolekularer* Reaktion unter Bildung des *para*-Produktes.

Auch die Durchführung von *Crossover*-Experimenten konnte keinen Aufschluss über den exakten Reaktionsmechanismus geben [30, 35, 36].

Neben AlCl_3 sind eine Vielzahl weiterer Lewis- und Brønstedtsäuren als Katalysatoren einsetzbar wie z.B. AlBr_3 , FeCl_3 , ZnCl_2 , SnCl_4 , TiCl_4 , CrCl_3 [37, 38], BF_3 , $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ [31, 38], $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ [39], H_3PO_4 [38, 40], H_2SO_4 [38] und HF [41, 42]. In allen Fällen sind für die Reaktion über-stöchiometrische Mengen des Katalysators aufgrund einer Adduktbildung zwischen Katalysator und Carbonylverbindung notwendig. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgt durch hydrolytische Spaltung dieses Komplexes, wobei im Falle der Lewis-säuren ein Verlust des katalytischen Reagenzes resultiert, wohingegen die Mineralsäuren durch Destillation zurückgewonnen werden können [38, 42].

Kobayashi *et al.* [43] fanden, dass beim Einsatz von Metalltriflatsen der Elementgruppen 3 und 4 für die Fries-Umlagerung katalytische Mengen ausreichend sind, da sich zwischen dem Katalysator, der Carbonylkomponente und dem entsprechenden Komplex ein Gleichgewichtszustand ausbildet.

Behr *et al.* [44] stellten ein Verfahren zur Herstellung von *o*-Hydroxyacetophenonderivaten durch Fries-Umlagerung mittels Methansulfonsäure und *p*-Toluolsulfonsäure vor, in dem keine über-stöchiometrischen Mengen des Katalysators notwendig sind. Die Katalysatoren können nach der Reaktion durch Extraktion vom Reaktionsgemisch abgetrennt und regeneriert werden. Commarieu *et al.* [45] zeigten, dass in Gegenwart über-stöchiometrischer Mengen Methansulfonsäure (Molverhältnis 8:1) das *p*-Hydroxyacetophenon als Hauptprodukt der Fries-Umlagerung von Phenylacetat erhalten wird.

Eine neue Entwicklung ist der Einsatz ionischer Flüssigkeiten für die Fries-Umlagerung. Harjani *et al.* [46] beschrieben die Umlagerung verschiedener Phenylbenzoate in 1-Butyl-3-methylimidazolium-chloraluminat, $[\text{BMIm}]^+\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$, welches gleichzeitig als Lösungsmittel und Lewis-saurer Katalysator fungiert. Neben einem quantitativen Umsatz ist die Selektivität gegenüber den *ortho*- und *para*-Produkten durch die Wahl der Temperatur analog der homogenen Reaktionsführung steuerbar. Die Aufarbeitung der Reaktionslösung entspricht der typischen Vorgehensweise bei der homogen-katalysierten Reaktion, jedoch kann im Fall der ionischen Flüssigkeiten der Katalysator durch Extraktion zurückgewonnen werden. Neben dem Vorteil der Katalysatorrückgewinnung entfällt gleichzeitig die Abtrennung eines Lösungsmittels von den Reaktionsprodukten.

3.2 Heterogen-katalysierte Fries-Umlagerung

Die Fries-Umlagerung kann mit Hilfe verschiedener fester saurer Katalysatoren durchgeführt werden. Bei der heterogen-katalysierten Reaktion treten neben den gewünschten Hydroxyarylketonen Phenol, disubstituierte Komponenten und die entsprechende durch Esterhydrolyse gebildete Carbonsäure als Nebenprodukte auf (Abbildung 3.1).

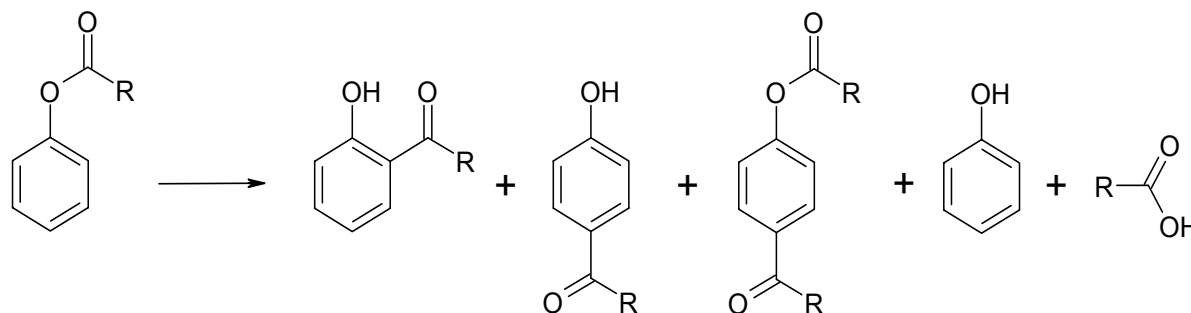


Abbildung 3.1: Produktspektrum der heterogen-katalysierten Fries-Umlagerung von Phenylestern.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Fries-Umlagerung an zeolithischen Katalysatoren untersucht. Im Folgenden soll nach der Erläuterung des Reaktionsmechanismus zunächst ein kurzer Überblick über die Anwendung verschiedener heterogener Katalysatoren gegeben werden. Im Weiteren schließt sich eine ausführliche Darstellung des Stands des Wissens bezüglich der zeolith-katalysierten Reaktion an.

3.2.1 Mechanismus der heterogen-katalysierten Fries-Umlagerung

Der Mechanismus der heterogen-katalysierten Fries-Umlagerung soll anhand der Beispielreaktion des Phenylacetats näher erläutert werden.

Pouilloux *et al.* [47] stellten auf Grundlage von Untersuchungen der Umsetzung von Phenylacetat in der Gasphase an den Zeolithen H-Y und H-ZSM-5 als erste einen Mechanismus für die heterogen-katalysierte Fries-Umlagerung an sauren Katalysatoren vor. Die Reaktionsprodukte können demnach auf *intramolekularem* Wege durch Umlagerung des Esters oder auf *intermolekularem* Wege über die Zwischenstufe eines Acyliumions gebildet werden. Das intermediär gebildete Acyliumion resultiert aus der Spaltung der Estergruppe an den sauren Zentren des Zeolithen, wobei Phenol desorbiert und das Acyliumion auf der Oberfläche adsorbiert bleibt (Abbildung 3.2).

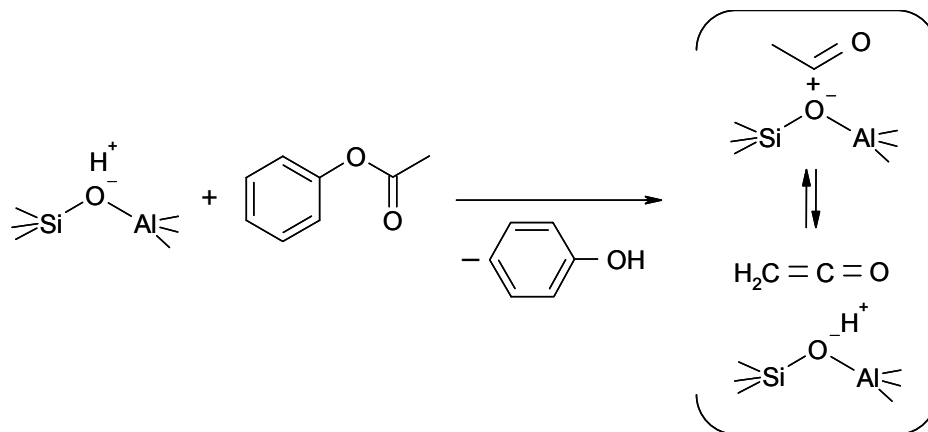


Abbildung 3.2: Reaktionsmechanismus der Esterspaltung am sauren Zentrum eines Zeolithen [47].

Abbildung 3.3 zeigt den von Pouilloux *et al.* [47] vorgeschlagenen Mechanismus. Phenylacetat adsorbiert zunächst an dem sauren Zentrum und dissoziiert dort entweder in Phenol und ein Acyliumion (Reaktion a) oder reagiert in einer *intramolekularen* Umlagerung zu *o*-Hydroxyacetophenon (*o*-HAP) (Reaktion b). Des Weiteren kann *o*-HAP durch Acylierung des Phenols mit dem Acyliumion in einer *intermolekularen* Reaktion gebildet werden (Reaktion c), wohingegen *p*-Hydroxyacetophenon (*p*-HAP) ausschließlich aus dieser Reaktion resultiert (Reaktion d). Die Bildung von *o*- und *p*-Acetoxyacetophenon (*o*-, *p*-AAP) erfolgt durch eine Reaktion des Acyliumions mit Phenylacetat (Reaktion e), die von den Autoren als Disproportionierung des Phenylacetats in Phenol und *o*- bzw. *p*-AAP bezeichnet wird, wobei *o*-AAP jedoch nicht als Produkt gefunden wird. Zusätzlich kann *p*-AAP durch Umesterung von *p*-HAP mit Phenylacetat gebildet werden (Reaktion f). Unter Verwendung von Zeolith H-Y werden geringe Mengen 2-Methylchromon und 4-Methylcumarin gebildet, die wahrscheinlich aus einer quantitativen *intramolekularen* Umsetzung des *o*-AAP resultieren (Reaktion g), weswegen *o*-AAP nicht als Produkt auftritt. Die Abwesenheit dieser Produkte unter Verwendung von Zeolith H-ZSM-5 deutet darauf hin, dass entweder das *o*-AAP nicht gebildet wird oder die Folgeprodukte aus sterischen Gründen nicht desorbieren können. Weitere Nebenprodukte wie Dehydracetsäure und 4-Acetoxy-6-methyl-pyran-2-on resultieren aus der Autokondensation des als Keten von der Oberfläche desorbierten Acyliumions (Reaktion h, siehe auch Abbildung 3.2).

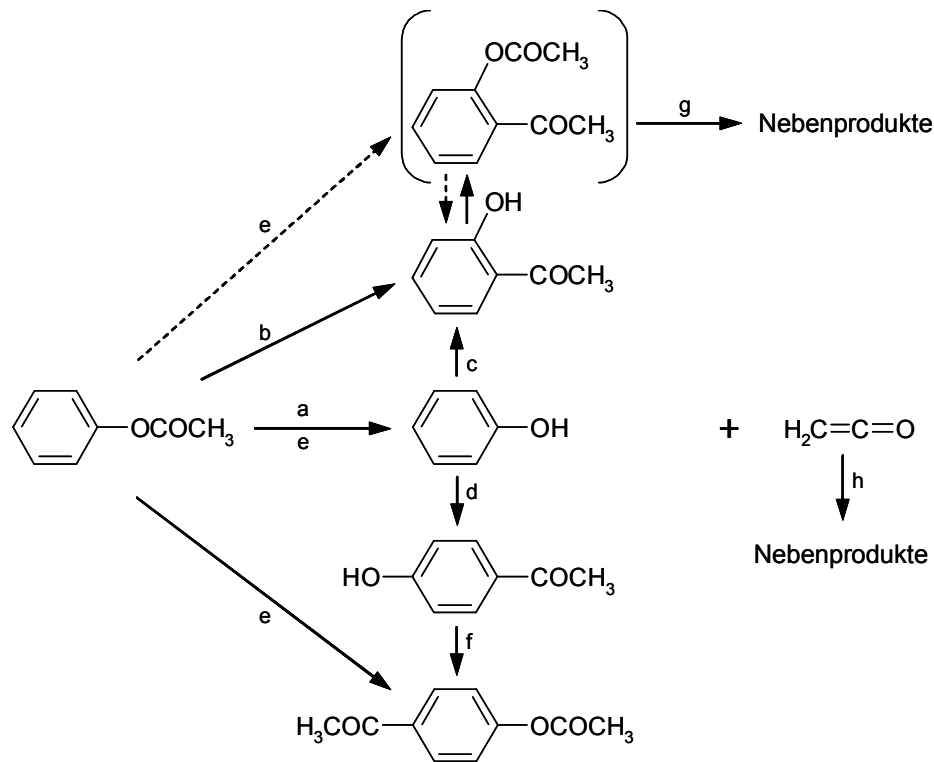


Abbildung 3.3: Reaktionsmechanismus der Fries-Umlagerung von Phenylacetat am sauren Zentrum eines Zeolithen [47].

Der dargestellte Mechanismus wurde von Neves *et al.* [48, 49, 50] durch kinetische Untersuchungen der Acylierung von Phenol mit Essigsäure an H-ZSM-5 in der Gasphase teils untermauert, teils widerlegt. Die kinetische Modellierung zeigte, dass die O-Acylierung des Phenols (Bildung von Phenylacetat) deutlich schneller erfolgt als die C-Acylierung (Bildung der Hydroxyacetophenone). Als primäres Produkt tritt neben Phenylacetat nur das *o*-HAP als Produkt der direkten Acylierung von Phenol auf. Mit steigender Konzentration des Phenylacetats erfolgt die Bildung des *o*-HAP zunehmend durch die *intramolekulare* Umlagerung des Esters. Des Weiteren resultiert *o*-HAP aus der Acylierung von Phenol mit Phenylacetat, welches ein besseres Acylierungsmittel als Essigsäure darstellt. Das *p*-HAP tritt dagegen nicht als primäres Produkt auf. Die direkte Acylierung des Phenols zu *p*-HAP wird daher im Gegensatz zu Pouilloux *et al.* [47] als unwahrscheinlich angenommen. Hingegen wird die Bildung des *p*-HAP auf die Spaltung des *p*-AAP zurückgeführt, welches aus der Autoacylierung von Phenylacetat resultiert. Abbildung 3.4 stellt das von Neves *et al.* [49] entwickelte Reaktionsschema dar.

nicht beobachtet, so dass ein *intermolekularer* Bildungsweg als unwahrscheinlich angenommen wird. Analog Pouilloux *et al.* [47] nehmen Freese *et al.* [52] die Bildung eines oberflächenadsorbierten Acyliumions durch Esterspaltung von Phenylacetat oder *p*-AAP an den Brønsted-Zentren des Zeolithen an. Die entstandenen acylierten Oberflächenzentren agieren als C-acylierende Spezies für die Reaktion mit Phenol zu *o*- und *p*-HAP und mit Phenylacetat zu *p*-AAP unter Rückbildung des Brønsted-sauren Zentrums. Aufgrund der räumlichen Begrenzung in den Zeolithkanälen wird kein *o*-AAP gebildet. Ein weiterer Reaktionsweg zur Bildung des *o*-HAP, welches im Gegensatz zum *p*-HAP als primäres Produkt auftritt, ist die *intramolekulare* Fries-Umlagerung des Phenylacetats am sauren Zentrum des Zeolithen, das nach der Desorption des *o*-HAP zurückerhalten wird.

3.2.2 Feste Säuren als Katalysatoren für die Fries-Umlagerung

Eine Vielzahl kommerziell erhältlicher saurer Katalysatoren kann für die Fries-Umlagerung eingesetzt werden. Der Einsatz des sulfonierten Polystyrolharzes Dowex 50WX8 für die Umsetzung von Phenylacetat wurde von Hocking [38] beschrieben. Heidekum *et al.* [53] verwendeten Nafion[®]-H, ein Poly(perfluoralkylen)-Sulfonsäure-Harz, im Verbund mit Siliziumdioxid als Katalysator für die Fries-Umlagerung von Phenylacetat. Sie stellten ein Ansteigen des Umsatzes, jedoch ein sinkendes *p*-/*o*-HAP-Verhältnis mit steigendem Nafion-Gehalt fest. Die Selektivität der Hydroxyacetophenone konnte durch den Einsatz von Phenol als Lösungsmittel deutlich verbessert werden. In einem Patent beschreiben die Autoren [54], dass sich der vorteilhafte Einsatz von Phenol als Lösungsmittel für die Fries-Umlagerung von substituierten Phenylestern auf den Einsatz einer Reihe weiterer fester Säuren ausweiten lässt. Dazu zählen Zeolithe, saure Ionenaustauscherharze (Amberlyst[®], Lewatit[®], Dowex[®], Nafion[®] und deren Kompositionen mit Siliziumdioxid- oder Aluminiumoxidgelen oder mit Titan- und Zirkoniumdioxid), organofunktionelle Polysiloxane (Peloxane[®] ASP) und Heteropolysäuren (Phosphorwolframsäure Hydrat). Nafion[®]-H wurde ebenfalls für die Umsetzung von substituierten Phenylbenzoaten verwendet [55]. Des Weiteren beschrieben Behr *et al.* [44] die selektive Umlagerung von Nonylphenolacetat zum gewünschten *ortho*-Produkt an Nafion[®]-H und Deloxan[®].

Weiterhin kamen Zirkonium-basierte Katalysatorsysteme zum Einsatz. Clark *et al.* [56] nutzten sulfatisiertes Zirkoniumdioxid (SZ) für die lösungsmittelfreie, *ortho*-selektive Fries-Umlagerung von Phenylbenzoaten. Die Umlagerung von Phenylacetat konnte an SiO₂-geträ-

gerten Zirkonium-Katalysatoren (ZS) *ortho*-selektiv durchgeführt werden, wobei die Umsätze mit denen an Zeolith H-Beta erreichten vergleichbar waren [57].

3.2.3 Zeolithe als Katalysatoren für die Fries-Umlagerung

Die Durchführung der Fries-Umlagerung unter Verwendung von Zeolithen als Katalysatoren wurde sowohl in der Gasphase wie auch in der flüssigen Phase detailliert untersucht. Hierbei unterscheidet sich die Zeolithkatalyse in flüssiger Phase von der Gasphasenreaktion durch [58]:

- Die hohen Konzentrationen von Reaktanden, Zwischenprodukten und Produkten, die eine höhere Ausnutzung des Zeolithvolumens bewirken;
- Die im Satzbetrieb in der flüssigen Phase steigenden Produktkonzentrationen, die in einer weniger bevorzugten Desorption der Produkte und damit in einer Abnahme der Katalysatoraktivität durch eine Akkumulation der Produkte in den Zeolithporen resultieren;
- Die mögliche Adsorption von Lösungsmittelmolekülen, welche in Konkurrenz mit den Reaktanden um die aktiven Zentren des Zeolithen treten.

3.2.3.1 Fries-Umlagerung in der Gasphase

Die Fries-Umlagerung von Phenylacetat in der Gasphase wurde erstmals von Pouilloux *et al.* [59] an den Zeolithen H-Y, H-ZSM-5 und an fluoriertem Aluminiumoxid bei 400°C im Strömungsrohrreaktor untersucht. Die Aktivität aller drei Katalysatortypen war sehr gering, wobei Phenol als Hauptprodukt anfiel und nur geringe Mengen der gewünschten Hydroxyacetophenone gebildet wurden. Daneben wurden an Zeolith H-Y und fluoriertem Aluminiumoxid auch *p*-AAP und andere höhermolekulare Produkte gebildet. Das Fehlen dieser Produkte bei Verwendung von Zeolith H-ZSM-5 sowie das deutlich höhere *p*-/*o*-HAP-Verhältnis kann durch die erhöhte Formselektivität des 10-Ring-Zeolithen erklärt werden. Die schnelle Desaktivierung des Katalysators wird durch die Bildung von polyaromatischem Koks hervorgerufen, der die Poren des Zeolithen blockiert. Ursache der Verkokung ist die Bildung von hochreaktivem Keten durch die Dissoziation von Phenylacetat in Phenol und Essigsäure bzw. Keten, welches zu hochmolekularen Produkten weiterreagiert [47, 60]. Bei einer geringeren Reaktionstemperatur von 280°C ist die Aktivität des H-ZSM-5 deutlich größer. Dies deutet darauf hin, dass die Bildung von Keten bei dieser Temperatur vernachlässigbar ist. Des Weiteren kann die Desaktivierung der Zeolithe durch den Zusatz von Wasser, welches durch die

Reaktion mit Keten zu Essigsäure die unerwünschten Folgereaktionen unterdrückt, vermindert werden [60, 61]. In weiteren Studien untersuchten Neves *et al.* [48, 61] die Bildung der Hydroxyacetophenone durch direkte Acylierung von Phenol mit Essigsäure an H-Y und H-ZSM-5. Das *o*-HAP kann direkt durch C-Acylierung gebildet werden, wohingegen *p*-HAP und *p*-AAP ausschließlich als Umlagerungsprodukte des durch die deutlich schnellere O-Acylierung gebildeten Phenylacetats auftreten. Ferner tritt *o*-HAP als Produkt der Fries-Umlagerung auf. Die Ausbeute der Hydroxyacetophenone war deutlich höher als bei der Reaktion von reinem Phenylacetat, wobei überraschenderweise vorwiegend *o*-HAP gebildet wurde. Diese selektive Bildung von *o*-HAP durch C-Acylierung von Phenol wird durch eine starke Stabilisierung des Übergangszustandes der Acylierungsreaktion in *ortho*-Position erklärt (siehe Kapitel 3.2.1). Diese Resultate konnten von Sobrinho *et al.* [62] für die Acylierung von Phenol mit Essigsäure an Zeolith H-Beta in der Gasphase bestätigt werden. Vogt *et al.* [63] stellten in der Gasphasenumsetzung von Phenylacetat ebenfalls eine schnelle Desaktivierung von H-ZSM-5 sowie eine Verbesserung der Selektivität der gewünschten Umlagerungsprodukte (*o*-HAP, *p*-HAP, *p*-AAP) mit sinkender Temperatur fest. Diese Ergebnisse konnten für eine Reihe weiterer Zeolithypen (Beta, Y, ZSM-5, ZSM-12, Mordenit) bestätigt werden [64]. Hauptprodukt der Reaktion war in allen Fällen Phenol und der anfänglich hohe Umsatz nahm infolge schneller Desaktivierung rapide ab. Zwischen der Porengröße der Zeolithe und dem *p*-/*o*-HAP-Verhältnis, welches stets kleiner eins war, konnte kein systematischer Zusammenhang erstellt werden. Subba Rao *et al.* [65] setzten Phenylacetat an Metall-ausgetauschten ZSM-5 Zeolithen um. Mit den eingesetzten Zeolithen (Ga-ZSM-5, Ni-ZSM-5, Pd-ZSM-5, Pt-ZSM-5, Sm-ZSM-5 und W-ZSM-5) resultierte in allen Fällen neben der starken Bildung von Phenol überraschenderweise eine hohe *o*-HAP Selektivität (26 – 65 Gew.-%), wohingegen *p*-HAP und *p*-AAP nur in Spuren gebildet wurden. Im Gegensatz zu diesen Untersuchungen stellt Phenol an dem weitporigen Zeolithen NCL-1 nicht das Hauptprodukt dar [66]. Der Zeolith zeigt bei einer Temperatur von 400°C eine hohe Selektivität zu den gewünschten Hydroxyacetophenonen (ca. 67%) bei einem *p*-/*o*-HAP-Verhältnis von 0,5. Analog zu anderen Zeolithen ist aber auch am NCL-1 eine schnelle Desaktivierung zu beobachten. Wang *et al.* [67] erreichten eine Verbesserung der Stabilität und Selektivität von Zeolith H-Beta durch eine Modifizierung mit Ce₂O₃. Diese Verbesserung wird auf die Bildung neuer azider Zentren zurückgeführt, die selektiver und reaktiver bezüglich der Fries-Umlagerung von Phenylacetat sind und aufgrund der Wechselwirkung von Ce₂O₃ mit der Oberfläche des Zeolithen zudem schwächer desaktiviert werden.

3.2.3.2 Fries-Umlagerung in der Flüssigphase

Im Folgenden werden die Untersuchungen zur Fries-Umlagerung in der flüssigen Phase dargestellt. Zunächst sollen am Beispiel der Fries-Umlagerung von Phenylacetat die an verschiedenen Zeolithtypen erhaltenen Ergebnisse referiert werden. Daran wird sich eine Betrachtung der Beeinflussung von Acylierungsreaktionen durch verschiedene Reaktionsparameter wie Lösungsmittel, Temperatur, usw. anschließen. Untersuchungen zu Ursachen und Beeinflussung der Katalysatordeaktivierung sollen anhand der Fries-Umlagerung von Phenylacetat und vergleichbaren Acylierungsreaktionen diskutiert werden. Abschließend wird die Fries-Umlagerung anderer Phenylester im Vergleich zur Phenylacetatumlagerung dargestellt.

Fries-Umlagerung von Phenylacetat an verschiedenen Zeolithen

Die Fries-Umlagerung von Phenylacetat in der Flüssigphase wurde an verschiedenen Zeolithtypen untersucht. Cundy *et al.* [68] erzielten den höchsten Umsatz von 70 % und eine hohe *para*-Selektivität (20 Gew.-%) unter Verwendung des weitporigen Zeolithen H-Nu-2 (Porengröße 6,0 x 6,5 Å). Zeolith H-ZSM-5 zeigt ein vergleichbar hohes *p/o*-HAP-Verhältnis (3,0), jedoch einen deutlich geringeren Umsatz von 22 %. Mit Zeolith H-Nu-10 (Porengröße 5,5 x 4,5 Å) erfolgt die Umlagerung sehr langsam und unselektiv. Dies deutet darauf hin, dass Phenylacetat nur schwer in die engen Kanäle des Zeolithen eindringen kann und ungenügend Platz für die Umlagerungsreaktion zur Verfügung steht. An Natrium-ausgetauschtem, nicht-azidem Y-Zeolith fand keine Umlagerungsreaktion statt. Im Gegensatz hierzu zeigte Zeolith H-ZSM-5 in Untersuchungen von Harvey *et al.* [69] nach einer Reaktionszeit von ebenfalls 24 h einen höheren Umsatz und eine bessere Selektivität der Umlagerungsprodukte (*o*-HAP, *p*-HAP, *p*-AAP) als die beiden verwendeten weitporigen Zeolithe Beta und USY (X = 69,4 % vs. 49,9 % bzw. 30,4 %; S = 92,9 % vs. 50,9 % bzw. 56,3 %). Letztere weisen zwar eine hohe Anfangsreaktionsgeschwindigkeit, aber ein rapides Absinken des Umsatzes aufgrund starker Desaktivierung auf. Die Selektivität der Umlagerungsprodukte war aufgrund der verstärkten Bildung von Phenol an Zeolith Beta und USY geringer. Die höheren Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten werden durch die geringere Diffusionshemmung in den 12-Ring Kanälen hervorgerufen, wohingegen in ZSM-5 eine kleinere Diffusionsgeschwindigkeit der Moleküle zu erwarten ist. Bei Verwendung von H-ZSM-5 Zeolithen mit unterschiedlichem Si/Al-Verhältnis stellten Vogt *et al.* [63] eine Abhängigkeit des Umsatzes und der Selektivität von der Anzahl der sauren Zentren fest. Die Aktivität des Zeolithen stieg mit steigendem Aluminiumgehalt, die Ausbeute der Umlagerungsprodukte bezogen auf die Anzahl Aluminiumatome war über die Reaktionszeit annähernd konstant. Alle sauren Zentren des ZSM-5 zeigen somit die-

selbe Aktivität oder ein konstanter Anteil der sauren Zentren bestimmt diese. Im Gegensatz hierzu wird der Umsatz und das *p*-/*o*-HAP-Verhältnis am Zeolith Beta durch das Si/Al-Verhältnis nicht beeinflusst. Vogt *et al.* [64] führten dies auf eine Blockade der Zeolithporen durch eine schnelle Katalysatordeaktivierung zurück. In der kontinuierlichen Flüssigphasenreaktion stellten die Autoren beim Vergleich der Zeolithe H-Beta Si/Al = 25 und 11 eine bessere Stabilität für den Zeolithen mit dem größeren Si/Al-Verhältnis fest [69]. Sie vermuteten daher, dass bei dem Zeolithen mit dem geringeren Si/Al-Verhältnis eine verstärkte Verkokung durch die höhere Anzahl saurer Zentren auftritt. Im Gegensatz zu den Ergebnissen der Gasphasenreaktion steigt in der Flüssigphasenreaktion das *p*-/*o*-HAP-Verhältnis mit abnehmendem Porendurchmesser in der Reihenfolge USY (0,7), Beta (0,9), ZSM-12 (1,1), ZSM-5 (1,5) an [64, 70]. Zeolith ZSM-5 zeigte neben der höchsten Aktivität, die größte Selektivität zu den Hydroxyacetophenonen und eine hohe *para*-Selektivität, wohingegen an Zeolith Beta eine starke Bildung von Phenol sowie kleine Mengen anderer Nebenprodukte wie Bisphenol A beobachtet wurden. Der Einfluss der auf der äußeren Oberfläche befindlichen sauren Zentren auf die Reaktion wurde an den Zeolithen ZSM-5, ZSM-12 und Beta durch eine Passivierung der äußeren Oberfläche mittels Triphenylchlorsilan untersucht [64, 70]. Diese Zentren können an der Reaktion teilnehmen und so die Produktverteilung beeinflussen, sowie zur Bildung von polymerischen Spezies führen, die den Zugang zur inneren Zeolithoberfläche behindern. Die Passivierung bewirkt im Falle von ZSM-5 und ZSM-12 eine Erhöhung des Umsatzes und des *p*-/*o*-HAP-Verhältnisses. Der erhöhte Umsatz lässt auf eine Desaktivierung eines unbehandelten Zeolithen durch sukzessive Bedeckung der Oberfläche mit Polymerspezies schließen. Die Steigerung des *p*-/*o*-HAP-Verhältnisses lässt darauf schließen, dass die Bildung von *o*-HAP im Inneren der Zeolithkanäle aufgrund der räumlichen Begrenzung weniger begünstigt ist. Eine Bildung des *o*-HAP an der äußeren Oberfläche wurde durch die Passivierung verhindert. Bei Zeolith Beta erfolgte während der Passivierung eine partielle Blockade der Poren, wodurch der am behandelten Beta-Zeolithen erzielte Umsatz vermindert wurde, wohingegen die Produktverteilung unbeeinflusst blieb. Konträr zu den bislang referierten Untersuchungen zeigt Zeolith Beta gegenüber ZSM-5 in Studien von Heidekum *et al.* [53] eine deutlich höhere Aktivität und bessere Selektivität zu den Hydroxyacetophenonen, wohingegen an den Zeolithen ZSM-5 und Y hauptsächlich Phenol gebildet wurde.

Einfluss von Lösungsmitteln auf die Fries-Umlagerung und verwandte Reaktionen

Bei der Synthese organischer Produkte in der flüssigen Phase werden häufig aus Gründen der Reaktionsführung (Löslichkeit der Reaktanden und Produkte, Wärmetransport) Lösungsmittel verwendet. Durch den gezielten Einsatz von Lösungsmitteln kann des Weiteren der Reaktionsablauf durch Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit, der Produktverteilung und der Katalysatorstabilität direkt beeinflusst werden [71]. Die Verwendung eines Lösungsmittels in der Fries-Umlagerung von Phenylacetat führt in Abhängigkeit von der Polarität des gewählten Lösungsmittels zu einer Beeinflussung der Produktverteilung und des Desaktivierungsverhaltens [51, 53, 70, 72, 73]. Der Umsatz, die *p*-HAP Selektivität und die Phenolbildung nehmen mit zunehmender Lösungsmittelpolarität zu, was auf die Begünstigung der *intermolekularen* Reaktion durch polare Lösungsmittel hindeutet [70]. Die von Jayat *et al.* [51, 72] beobachtete bevorzugte Bildung von *p*-HAP in polaren Lösungsmitteln (z. B. Sulfolan) bzw. *o*-HAP in unpolaren Lösungsmitteln (z. B. Dodekan) steht im Einklang mit dem von den Autoren für die Reaktion vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus (siehe Kapitel 3.2.1). Die bevorzugte Bildung von *p*-HAP ist auf eine bessere Dissoziation des Phenylacetats in Phenol und ein Acyliumion im stark polaren Sulfolan zurückzuführen. Sulfolan ist in einem stärkeren Maße als Dodekan in der Lage ein Acyliumion zu solvatisieren, wodurch das Gleichgewicht der Esterspaltung auf die Produktseite verschoben und die *intermolekulare* Bildung von *p*-HAP und *p*-AAP gegenüber der *intramolekularen* Bildung von *o*-HAP begünstigt wird. Die Autoren zeigten, dass das polare Sulfolan außerdem in Konkurrenz mit dem Phenylacetat um die aktiven Zentren des Zeolithen tritt. Dies führt anfänglich zu einer langsameren Produktbildung, langfristig jedoch zu einer Verminderung der Katalysator-desaktivierung und somit zu einem höheren Umsatz. In einer Untersuchung zur Acylierung von 2-Methoxynaphthalin mit Essigsäureanhydrid an Zeolith H-Beta stellten Fromentin *et al.* [74] fest, dass diese beiden entgegengesetzten Effekte, Stabilisierung des Acyliumions auf der einen Seite und konkurrierende Adsorption des Lösungsmittels auf der anderen Seite, dazu führen, dass die höchsten Selektivitäten des gewünschten 2-Acetyl-6-methoxynaphthalin unter Verwendung von Lösungsmitteln mittlerer Polarität erzielt werden. Das sehr polare Sulfolan begünstigt zwar durch die Stabilisierung des intermediär gebildeten Acyliumions die Acylierung, hindert jedoch durch die Adsorption an den aziden Zentren die Isomerisierung des primär gebildeten 1-Acetyl-6-methoxynaphthalin zum gewünschten Produkt.

Desaktivierung

Die Desaktivierung von Zeolithkatalysatoren wird oftmals durch die Bildung hochmolekularer Folgeprodukte innerhalb der Poren und auf der äußeren Oberfläche des Zeolithen hervorgerufen, die den Zugang der Reaktanden zu den sauren Zentren blockieren [75, 76]. Im Falle der zeolith-katalysierten Acylierungsreaktionen wird die Verkokung der Zeolithoberfläche auf die Bildung hochmolekulare Produkte zurückgeführt, die durch Folgereaktionen des intermediär gebildeten hochreaktiven Ketens entstehen. Während Neves *et al.* [61] die Bildung von Keten bei den moderaten Temperaturen der Flüssigphasenreaktion für vernachlässigbar halten, führen Vogt *et al.* [64] und Heidekum *et al.* [53] die Desaktivierung auch in der flüssigen Phase auf die Folgeprodukte des Ketens zurück. Vogt *et al.* [64] fanden Bisphenol A als Nebenprodukt, welches durch die Reaktion von Phenol mit Aceton, einem Folgeprodukt des Ketens, entstehen kann. Die an den sauren Zentren auf der äußeren Oberfläche des Zeolithen gebildeten polymerischen Spezies blockieren die Poren des Zeolithen und behindern somit den Zugang der Reaktanden zu den aktiven Zentren der inneren Oberfläche [64, 70]. Heidekum *et al.* [53] erzielten eine deutliche Verbesserung des Umsatzes der Fries-Umlagerung von Phenylacetat bei Verwendung von Phenol statt Cumol als Lösungsmittel, welches durch die Reaktion mit intermediär gebildetem Keten zu Phenylacetat oder den Hydroxyacetophenonen reagiert, und damit die unerwünschten Folgereaktionen des Ketens unterdrückt (Abbildung 3.6).

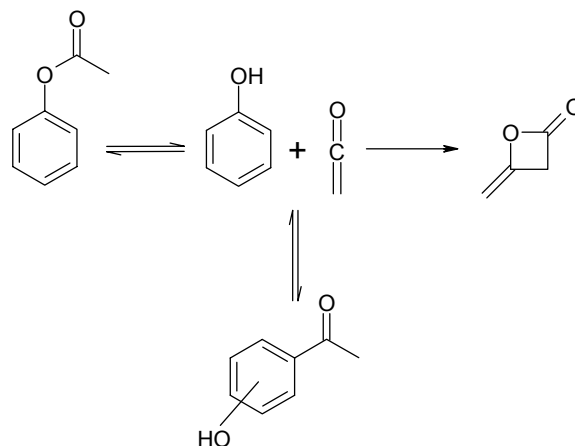


Abbildung 3.6: Unterdrückung der Folgereaktion des Ketens durch Reaktion mit Phenol [53].

Im Widerspruch zu diesen Untersuchungen zeigten Rohan *et al.* [73] durch Analyse der Koksbestandteile, dass die Desaktivierung nur in sehr geringem Maße durch hochmolekulare Produkte wie Bisphenol A, Hydroxyphenylacetatderivate, Dypnone, Fluorene, 2-Methylchromon und 4-Methylcoumarin hervorgerufen wird. Die im Koks gefundenen Mengen dieser Pro-

dukte sind vernachlässigbar klein, wohingegen Phenol in sehr großen Mengen vorliegt. Durch Experimente unter Verwendung von Phenylacetat-Phenol-Mischungen konnte die Produktinhibierung durch Phenol, das den Zugang des Phenylacetats zu den sauren Zentren limitiert, als Ursache der schnellen Desaktivierung festgestellt werden. Die Ursachen der Katalysator-desaktivierung werden auch am Beispiel der verwandten Friedel-Crafts-Acylierung kontrovers diskutiert. Červený *et al.* [77] führen die Desaktivierung von Zeolith Y bei der Acylierung von Naphthalin mit Essigsäureanhydrid ausschließlich auf die Bildung mehrfach acylierter Naphthaline in den Hohlräumen des Zeolithen zurück, die unter den gegebenen Reaktionsbedingungen nicht desorbieren können und den Zugang zu den aktiven Zentren blockieren. In den Untersuchungen von Derouane *et al.* [58] zur Acylierung von Anisol und von Escola *et al.* [78] zur Acylierung von Biphenol wird hingegen die Produktinhibierung durch eine starke Adsorption der acylierten Produkte an den sauren Zentren als Ursache der Katalysator-desaktivierung dargelegt. Des Weiteren kann eine Kombination beider Phänomene als Erklärung für die Desaktivierung herangezogen werden. Botella *et al.* [79] identifizierten im Falle der Acylierung von Toluol sowohl die Produktinhibierung durch Methylacetophenone als Ursache, als auch die Blockierung der sauren Zentren und der Poren durch die Bildung sterisch anspruchsvoller Nebenprodukte durch Folgereaktionen der adsorbierten Acylierungsprodukte. Guignard *et al.* [80] beobachteten eine reversible Desaktivierung des Zeolithen durch Adsorption der Reaktionsprodukte der Acylierung von 1,2-Dimethoxybenzol, durch welche der Zugang der Reaktanden zu den sauren Zentren limitiert wird, und eine irreversible Desaktivierung durch nicht-desorbierbare di- und triacylierte Produkte. Derouane *et al.* [58] stellten außerdem bei der Acylierung von Anisol mit Essigsäureanhydrid an Zeolith H-Beta durch ^{27}Al -NMR-Spektroskopie eine Dealuminierung des Zeolithen fest. Das Anwachsen der Extragitteraluminiumspezies um ca. 20% deutet auf eine Extraktion des Aluminiums aus dem Zeolithgitter hin, was mit einem irreversiblen Verlust saurer Zentren und damit einer irreversiblen Katalysator-desaktivierung verbunden ist.

Fries-Umlagerung anderer Phenylester

Die Fries-Umlagerung ist auf die Phenylester beliebiger aliphatischer und aromatischer Carbonsäuren anwendbar. Lassila *et al.* [81] führten Untersuchungen der Fries-Umlagerung von Phenylbenzoat an verschiedenen Katalysatoren durch. Hierbei erwies sich Nafion[®]-H als aktivster Katalysator, Zeolith Y zeigte die geringste Aktivität. Die Selektivität des *p*-Hydroxyacetophenons kann durch Zugabe von Phenol deutlich gesteigert werden, wie dies Heidekum *et al.* [53] für die Umlagerung von Phenylacetat beobachteten. Im Gegensatz zu

den Untersuchungen von Heidekum *et al.* nimmt der Umsatz der Fries-Umlagerung von Phenylbenzoat jedoch deutlich ab [81]. Nach einigen Stunden Reaktionszeit ändern sich der Umsatz und die Produktverteilung nicht mehr. Obwohl die Autoren eine Desaktivierung des Katalysators als Ursache nicht vollständig ausschließen können, nehmen sie eine thermodynamische Limitierung als wahrscheinlicheren Grund an. Analog zu den Beobachtungen des Einflusses eines Lösungsmittels auf die Fries-Umlagerung von Phenylacetat wurde auch bei der Umsetzung von Phenylbenzoat eine Verbesserung des Umsatzes und der *p*-Selektivität mit steigender Polarität des eingesetzten Lösungsmittels festgestellt. Harvey *et al.* [69] und Vogt *et al.* [64] führten vergleichende Untersuchungen der Fries-Umlagerung von Phenylacetat zur Reaktion der sterisch anspruchsvolleren Ester Phenylbenzoat und *p*-Tolylacetat durch. Im Falle von *p*-Tolylacetat ist an Zeolith H-Beta aufgrund der durch die Methylgruppe blockierten *para*-Position nur eine *intramolekulare* Umlagerung in das *o*-Hydroxy-5-methylacetophenon sowie die Bildung von *p*-Kresol durch Hydrolyse zu beobachten. Für die Fries-Umlagerung von Phenylbenzoat zeigt Zeolith H-Beta im Vergleich zu Phenylacetat eine bessere Selektivität der Umlagerungsprodukte (Hydroxyarylketone und disubstituierte Komponenten) und ein höheres *p*-/*o*-Verhältnis der Hydroxybenzophenone, wohingegen Phenol in deutlich geringeren Mengen gebildet wird. Als weitere Nebenprodukte finden sich analog der Phenylacetatreaktion Benzoesäure als Produkt der Esterhydrolyse und das disubstituierte *p*-Benzoxybenzophenon. Die Umlagerung in die *para*-Produkte erfolgt über einen *intermolekularen* Reaktionsmechanismus und die größere Stabilität des intermediär gebildeten Benzylumions zusammen mit dem formselektiven Einfluss der 12-Ring Kanäle des Zeoliten Beta fördern die Bildung von *p*-Hydroxybenzophenon. Aus sterischen Gründen erfolgt an H-ZSM-5 keine Reaktion. Die Desaktivierung des Katalysators ist für die Umlagerungsreaktionen von *p*-Tolylacetat und Phenylbenzoat etwas geringer als im Falle von Phenylacetat. Eine mögliche Erklärung dieses Phänomens ist die größere Stabilität des bei der Dissoziation des Esters gebildeten Benzylumions, welches nicht wie im Falle des Phenylacetats postuliert in eine Keten-analoge Verbindung umgewandelt werden kann, welche auf der Katalysatoroberfläche zu desaktivierenden Polymerspezies weiterreagiert.

Hydroxyketone können außer durch Fries-Umlagerung von Phenylestern auch durch direkte Veresterung von Phenol mit einer acylierenden Komponente dargestellt werden [48, 61]. Chaube *et al.* [82, 83] untersuchten dies für die Darstellung von Hydroxypropiophenonen aus Phenol und Propionylchlorid und von Hydroxybenzophenonen aus Phenol und Benzoesäureanhydrid. Beiden Reaktionen ist die schnelle Bildung des Esters als Hauptprodukt durch O-Acylierung gemein. Zeolith H-Beta erwies sich sowohl in der Veresterungsreaktion als

auch insbesondere in der anschließenden Fries-Umlagerung als aktivster und selektivster Katalysator, wohingegen ZSM-5 die Umlagerung nicht katalysiert. Dies ist durch die im Vergleich zur Größe der Reaktanden bzw. Produkten kleine Porengröße des Zeolithen erklärbar. Bei Verwendung von Zeolith Y in der Propionylierung von Phenol werden ebenfalls keine Umlagerungsprodukte erhalten, was auf die geringe Säurestärke des Zeolith Y ($\text{Si/Al} = 2,1$) im Vergleich zum verwendeten Beta-Zeolithen ($\text{Si/Al} = 13$) zurückgeführt wird.

Die Synthese von 2,4-Dihydroxybenzophenon durch Reaktion von Resorcinol (3-Hydroxyphenol) mit Benzoesäure wurde von van Bekkum *et al.* [70, 84] an verschiedenen Katalysatoren untersucht. Ionenaustauscherharze wie Amberlyst-15 und Nafion[®]-H zeigen die höchste Aktivität, jedoch wird die Selektivität des gewünschten Produktes durch die Bildung höher-substituierter Produkte vermindert. In den engeren Poren des Zeolith Beta können diese Nebenprodukte hingegen nicht gebildet werden. Wie schon bei der Umsetzung von Phenol-Carbonsäure-Mischungen [48, 61, 82, 83] beobachtet, ist die Veresterungsreaktion deutlich schneller als die sich anschließende Fries-Umlagerung. Die Autoren [70, 84] stellten außerdem eine Beschleunigung der Fries-Umlagerung durch die Einführung elektronenspendender Substituenten an der Benzoesäure aufgrund einer verbesserten elektronischen Stabilisierung des intermediär auftretenden Acyliumions fest. Aufgrund der sterischen Hinderung erwiesen sich Amberlyst-15 und MCM-41 als aktivste Katalysatoren für die Umsetzung von Resorcinol mit 2,6-Dimethylbenzoesäure. MCM-41 katalysiert des Weiteren mit guten Ausbeuten die Reaktion von 1-Naphthol mit 2,6-Dimethylbenzoesäure zu *ortho*-substituierten Naphthophenolen.

3.3 Zusammenfassung

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass bezüglich der durch Zeolithe katalysierten Fries-Umlagerung von Phenylestern zwar umfangreiche Untersuchungen vorliegen, aber verschiedene Zusammenhänge aufgrund kontroverser Ergebnisse noch nicht zufrieden stellend geklärt werden konnten.

Der Mechanismus der heterogen-katalysierten Fries-Umlagerung von Phenylacetat wird bezüglich der Bildungswege der Hydroxyacetophenone kontrovers diskutiert. Neben der von allen Autoren angenommenen *intramolekularen* Bildung des *o*-HAP herrscht Uneinigkeit darüber, ob auch eine *intermolekulare* Bildung dieses Produktes erfolgt. Auch die Frage, ob das *p*-HAP aus der Acylierung von Phenol und/oder der Spaltung des *p*-AAP resultiert, konnte nicht abschließend beantwortet werden.

Des Weiteren ergeben sich Unstimmigkeiten bezüglich der an verschiedenen Zeolithtypen erhaltenen Umsätze und Produktverteilungen.

Der Einfluss von Lösungsmitteln auf die Fries-Umlagerung wurde in der Literatur bislang nur qualitativ anhand weniger experimenteller Daten diskutiert. Es fehlt eine detaillierte Untersuchung der Lösungsmittelleffekte und eine Korrelation zwischen Lösungsmittleigenschaften und den erhaltenen Produktverteilungen.

Ferner zeigt die Analyse der Literatur besonders bei der Flüssigphasenreaktion Widersprüche in Bezug auf die Ursachen der Katalysatordesaktivierung auf. Während einige Autoren den beobachteten Aktivitätsverlust auf eine Verkokung des Zeolithen durch Polymerisationsprodukte des hochreaktiven Ketens zurückführen, halten andere diese Reaktion bei den Temperaturen der Flüssigphasenreaktion für vernachlässigbar. Als weitere Ursache der Desaktivierung wird die Produktinhibierung diskutiert, wobei sowohl das Phenol wie auch die acylierten Produkte als stark adsorbierende Komponenten genannt werden. Möglichkeiten zur Verbesserung des Aktivitäts-Zeit-Verhaltens sind aus der Literatur bislang nicht bekannt.

4 Experimenteller Teil

4.1 Apparativer Aufbau und Versuchsdurchführung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Fries-Umlagerung der drei Phenylester Phenylacetat, Phenylpropionat und Phenylbenzoat untersucht.

Die katalytischen Experimente wurden im Batchbetrieb in drei verschiedenen Reaktionsapparaturen durchgeführt. Standardmäßig wurde der in Abbildung 4.1 A dargestellte Rührkesselreaktor ($V_{\text{innen}} = 200 \text{ mL}$) verwendet, bei dem ein im äußeren Mantel vorliegendes Heizmedium durch eine Heizplatte zum Sieden erhitzt wird, wodurch eine exakte, konstante Temperaturführung gewährleistet ist. Um ein Abdampfen von Reaktionskomponenten und Heizmedium zu verhindern, wurden zwei Rückflusskühler verwendet, als Rührer wurde ein Magnetrührer eingesetzt.

In dem Rührkessel wurden jeweils 0,35 mol Phenylacetat oder Phenylpropionat bzw. 0,1 mol Phenylbenzoat vorgelegt und auf Reaktionstemperatur erhitzt. 2,0 g des Katalysators wurden für 2 h bei 623 K im Stickstoffstrom aktiviert und nach Abkühlung auf ca. 473 K in das Reaktionsgefäß überführt. Bei der Verwendung eines Lösungsmittels wurden jeweils 40 mL bzw. 40 g eingesetzt. Im Falle des Phenylbenzoats wurde die Eduktmenge von ursprünglich ebenfalls 0,35 mol Phenylester auf 0,1 mol bei gleich bleibender Katalysatormasse reduziert, nachdem in einem ersten Experiment unter Standardbedingungen unter Zusatz von 40 mL Sulfolan nur ein geringer Umsatz von 5,3 Mol-% erzielt wurde. Bei Umsetzung von Phenylbenzoat in Gegenwart eines Lösungsmittels wurden 15 mL oder 40 mL verwendet.

Die Katalysatoren lagen in der Regel pulverförmig vor und wurden in dieser Form in der Reaktion eingesetzt. Die als Extrudate vorliegenden Katalysatoren wurden für den Einsatz mittels eines Mörsers zu einem Pulver mit Partikelgrößen $< 200 \mu\text{m}$ zerkleinert.

Einen Überblick über die verwendeten Chemikalien findet sich in Anhang 12.1.

Zur Verbesserung des Aktivitäts-Zeit-Verhaltens der eingesetzten Katalysatoren kamen im Rahmen dieser Arbeit zwei modifizierte soxhlet-basierte Versuchapparaturen zum Einsatz, bei denen der Katalysator nicht in der Reaktionslösung suspendiert, sondern räumlich von der Lösung getrennt vorliegt (Abbildung 4.1 B und C). Die in einem 250 mL Reaktionskolben vorgelegte Reaktionslösung wird mittels eines Heizpilzes ($P_{\text{max}} = 130 \text{ W}$) zum Sieden erhitzt, wodurch ein Kontakt zwischen Reaktionslösung in Form von Kondensat und Katalysator hergestellt wird. Im Reaktoraufbau 1 (Abbildung 4.1 B) befindet sich der Katalysator in einem

Glaseinsatz mit Glasfritte POR 1 innerhalb des Reaktionsgefäßes dicht oberhalb des Flüssigkeitsniveaus, wobei die kompakte Bauweise eine einfache Temperaturführung ermöglicht. Reaktoraufbau 2 (Abbildung 4.1 C) ermöglicht eine separate Beheizung des Glasaufsatzes, im dem sich der Katalysator in einem Glasfiltertiegel mit Glasfritte POR 1 befindet. Der Glasaufsatz wurde, soweit nicht anders angegeben, auf 483 K geheizt. Der Katalysator wurde für den Einsatz in diesen Versuchsaapparaturen in einer Kornfraktion von 200 - 315 μm eingesetzt. Zur Herstellung dieser Kornfraktion wurden die Proben mit einem Druck von ca. 4900 kPa verpresst, im Mörser zerkleinert und anschließend gesiebt. Die Temperatur der Katalysator-schüttung wird mittels eines durch den Rückflusskühler eingeführten Thermoelementes gemessen. Als Reaktionsbeginn wurde der Zeitpunkt definiert, an dem die Siedetemperatur des Phenylesters ($T_{\text{Sdp.}}(\text{Phenylacetat}) = 469 \text{ K}$, $T_{\text{Sdp.}}(\text{Phenylpropionat}) = 484 \text{ K}$) erreicht wird.

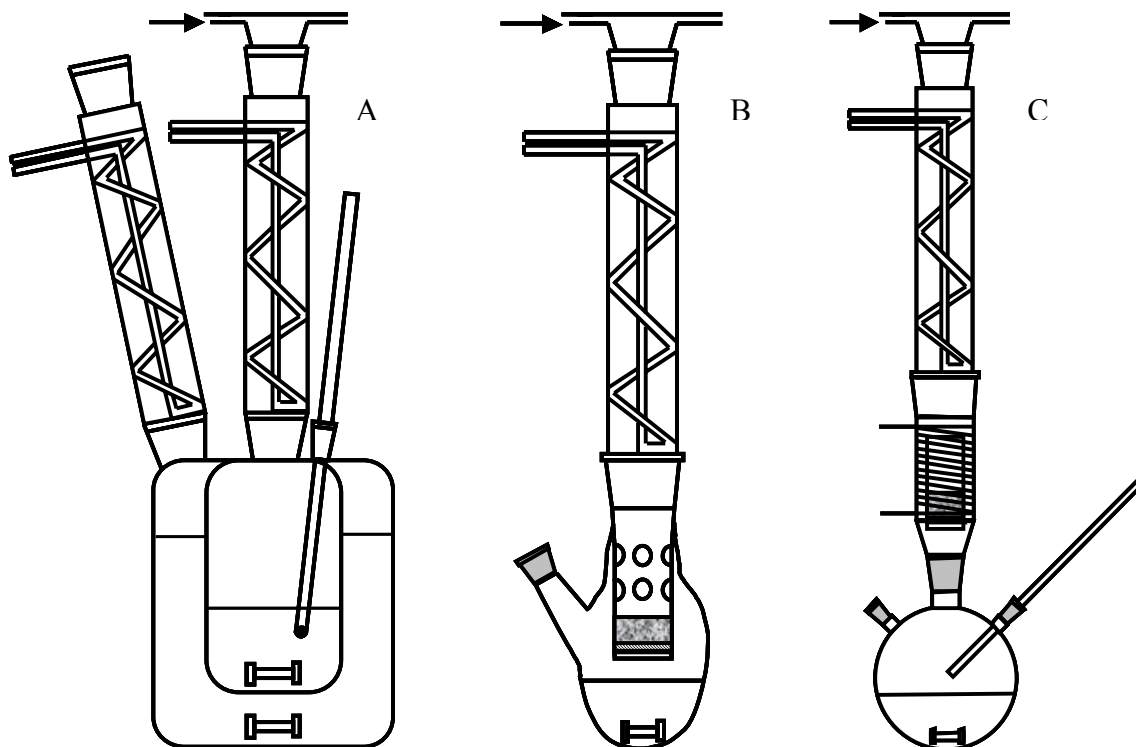


Abbildung 4.1: Reaktoren für die heterogen-katalysierte Fries-Umlagerung in flüssiger Phase. A: Rührkesselreaktor; B: Soxhlet-basiertes Reaktorkonzept, Aufbau 1; C: Soxhlet-basiertes Reaktorkonzept, Aufbau 2.

Während der Reaktion wurden gemäß einem Messprogramm periodisch Proben von ca. 150 μL entnommen. Die Zusammensetzung der entnommenen Proben wurde gaschromatographisch ermittelt. Die Analysen wurden mit einem Perkin Elmer Autosystem Gaschromatograph mit Flammenionisationsdetektor durchgeführt.

Zusätzlich wurde mittels HPLC je eine Probe eines nach 360 min Reaktionszeit erhaltenen Reaktionsgemischs der Umlagerung von Phenylacetat, Phenylpropionat, bzw. Phenylbenzoat untersucht. Hierdurch konnte das Auftreten weiterer, im GC nicht detektierbarer Komponenten ausgeschlossen werden.

Eine genaue Aufstellung der Analyseparameter der GC- und HPLC-Messungen findet sich in Anhang 12.2.

4.2 Synthese und Vorbehandlung der Reagenzien

Die beiden Edukte Phenylpropionat und Phenylbenzoat sowie die beiden Produkte *p*-Propoxypropiophenon und *p*-Benzoxybenzophenon wurden durch Veresterung des entsprechenden Alkohols mit Propionylchlorid bzw. Benzoylchlorid hergestellt und der Reaktionsfortschritt mittels GC verfolgt. Die Bestimmung der Reinheit erfolgte mittels Gaschromatographie, die Identifizierung mittels GC-MS. Die beiden Produkte *p*-Propoxypropiophenon und *p*-Benzoxybenzophenon sind nicht käuflich erhältlich und mussten daher zum Zwecke der GC-Kalibrierung synthetisiert werden.

Synthese von Phenylpropionat

Phenylpropionat wurde durch Veresterung von Phenol mit Propionylchlorid gemäß der Vorschrift von Miller *et al.* [85] hergestellt. Phenol wurde in einem Rundkolben mit Rückflusskühler, Tropftrichter und Thermometer bei 318 K vorgelegt. Nach der langsamen Zugabe äquimolarer Mengen Propionylchlorid wurde die Reaktionsmischung für 4 h auf 348 K erhitzt. Das Produkt wurde mit gesättigter NaHCO₃-Lösung und NaCl-Lösung neutral gewaschen und über CaCl₂ getrocknet. Der Phenylester wurde mit einer Reinheit von 98,8 Gew.-% erhalten.

Synthese von Phenylbenzoat

Phenylbenzoat wurde nach einer Vorschrift von Blicke *et al.* [86] durch Veresterung von Phenol mit Benzoylchlorid hergestellt. Phenol wurde in einem Rundkolben mit Rückflusskühler, Tropftrichter und Thermometer bei 318 K vorgelegt. Nach der langsamen Zugabe äquimolarer Mengen Benzoylchlorid wurde die Reaktionsmischung für 2 h auf 338 K erhitzt. Nach dem Abkühlen kristallisiert der Benzoesäurephenylester aus. Die Reinigung der erhaltenen rosa gefärbten Kristalle erfolgte durch Umkristallisieren in Ethanol. Die dann erhaltenen

weißen, nadelförmigen Kristalle wurden mit destilliertem Wasser gewaschen und bei 333 K getrocknet. Der Phenylester wurde mit einer Reinheit von 99,5 Gew.-% erhalten.

Synthese von *p*-Propoxypropiophenon

p-Propoxypropiophenon wurde durch Veresterung von *p*-Hydroxypropiophenon mit Propionylchlorid hergestellt. In einem Rundkolben mit Rückflusskühler, Tropftrichter und Thermometer wurde *p*-Hydroxypropiophenon in Toluol suspendiert bei 298 K vorgelegt. Nach der langsamen Zugabe äquimolarer Mengen Propionylchlorid wurde die Reaktionsmischung für 3 h auf 363 K erhitzt, wobei sich das Edukt langsam auflöste. Der nach dem Einengen der Lösung ausfallende weiße Niederschlag wurde in Ethanol umkristallisiert. Das Produkt wurde mit einer Reinheit von 96,4 Gew.-% erhalten.

Synthese von *p*-Benzoxybenzophenon

p-Benzoxybenzophenon wurde durch Veresterung von *p*-Hydroxybenzophenon mit Benzoylchlorid hergestellt. In einem Rundkolben mit Rückflusskühler, Tropftrichter und Thermometer wurde *p*-Hydroxybenzophenon in Toluol suspendiert bei 298 K vorgelegt. Nach der langsamen Zugabe äquimolarer Mengen Benzoylchlorid wurde die Reaktionsmischung für 3 h auf 363 K erhitzt, wobei sich das Edukt langsam auflöste. Anschließend wurde das Gemisch für weitere 5 h auf 383 K erhitzt. Der nach dem Einengen der Lösung ausfallende weiße Niederschlag wurde in Ethanol umkristallisiert. Das Produkt wurde mit einer Reinheit von 96,1 Gew.-% erhalten.

Vorbehandlung des Zeolith Y

Die Y-Zeolithe der Firma Degussa (Si/Al = 5,9; 7,5; 13; 26; 40; 100), die technisch nach dem Verfahren von Beyer und Belenykaja [87] mit SiCl₄ dealuminiert wurden, lagen in der Natriumform vor und wurden durch den nachfolgend beschriebenen Ionenaustausch in die Wasserstoff-Form (H-Form) überführt.

Die Probe wurde in 1 M NH₄NO₃-Lösung (1 g Zeolith in 30 mL NH₄NO₃-Lösung) dreimal je 2 h bei 373 K unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abfiltrieren wurde der Zeolith mit destilliertem Wasser gewaschen und danach 7 h in Luft bei 673 K kalziniert.

Der Y-Zeolith der Firma Südchemie (Si/Al = 2,75) lag in der Ammoniumform vor und wurde unter identischen Kalzinierungsbedingungen in die H-Form überführt.

4.3 Katalysatorregeneration

Die Untersuchungen zur Katalysatorregeneration wurden am Zeolith H-Beta ($\text{Si}/\text{Al} = 12,5$) nach dem Einsatz in der Fries-Umlagerung von Phenylacetat durchgeführt. Zum einen wurde eine Regeneration durch Extraktion mit verschiedenen Extraktionsmitteln erprobt, zum anderen die wiederholte Regeneration durch Kalzinierung.

Als Extraktionsmittel wurden Toluol und Dichlormethan verwendet. Der Zeolith wurde nach 360 min Reaktionszeit abfiltriert, 5-mal mit jeweils 10 mL des Extraktionsmittels gewaschen und anschließend 16 h bei 353 K getrocknet. Der Katalysator wurde ohne weitere Aktivierung erneut in der Fries-Umlagerung eingesetzt.

Die Regeneration des desaktivierten Katalysators durch Kalzinierung wurde 4-mal durchgeführt, um den Einfluss der wiederholten Prozedur auf den Zeolithen zu untersuchen. Nach der Reaktion wurde der Katalysator abfiltriert, mit Aceton gewaschen und 5 h bei 773 K kalziniert, wobei die braune Färbung des Zeolithen wieder verschwand. Der Katalysator wurde erneut in der Fries-Umlagerung eingesetzt und anschließend regeneriert. Im ersten Experiment wurden 4 g H-Beta und entsprechend 0,70 mol Phenylacetat eingesetzt. Die verschiedenen Filtrations- und Waschschrte waren mit geringfügigen Katalysatorverlusten verbunden, die in den folgenden Versuchen durch die Anpassung der Menge Phenylacetat auf die jeweils vorliegende Katalysatormenge ausgeglichen wurden.

5 Katalysatorcharakterisierung

5.1 NMR-Spektroskopie

Bis zu den späten 70er Jahren war die Anwendung der hochauflösenden NMR-Spektroskopie auf Flüssigkeiten begrenzt, die scharfe und gut aufgelöste Resonanzlinien für strukturell verschiedene Atome in einem Molekül geben. Die direkte Anwendung von konventionellen NMR-Techniken für polykristalline oder amorphe Materialien liefert gewöhnlich schwache, sehr breite Resonanzen aus denen keine analytisch wertvollen Informationen erhalten werden können. Ursache der Signalverbreiterung sind Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und die Anisotropie der chemischen Verschiebung, die im Festkörper im Gegensatz zu Flüssigkeiten nicht durch molekulare Bewegungen zu Null bzw. den isotropen Werten gemittelt werden. Erst mit der Einführung neuer fortgeschrittener Festkörper-NMR-Techniken, wurde es möglich NMR-Spektren von Festkörpern aufzunehmen, deren Auflösung vergleichbar mit der von Flüssigkeitsspektren ist.

Hochaufgelöste Festkörper-NMR-Spektren können mit Hilfe der von Andrew *et al.* [88] und Lowe [89] beschriebenen MAS-(Magic Angle Spinning)-NMR erhalten werden.

Die dipolaren Kopplungen und die Anisotropie der chemischen Verschiebung beinhalten den angularen Term

$$3 \cos^2 \theta - 1$$

der für $\theta = 54,7^\circ$ den Wert Null annimmt. Dies macht man sich bei der MAS-Technik zu nutze, indem die Probe in dem so genannten magischen Winkel von $54,7^\circ$ bezüglich des äußeren Magnetfeldes mit hoher Drehzahl (kHz-Bereich) rotiert wird, wodurch schwache Dipol-Dipol-Wechselwirkungen beseitigt werden und die Anisotropie der chemischen Verschiebung auf ihre isotropen Werte reduziert wird [90].

Die ^{27}Al -MAS-NMR-Spektroskopie erlaubt eine eindeutige Unterscheidung von tetraedrisch und oktaedrisch koordinierten Aluminiumatomen und stellt somit ein wertvolles Werkzeug zur Detektion von Extragitteraluminiumspezies dar.

Gemäß der Löwenstein-Regel [19] existiert nur eine tetraedrische Umgebung ($\text{Al}(\text{OSi})_4$) für das in das Zeolithgitter eingebaute Aluminium, woraus eine einzelne Resonanzlinie bei 60 ± 5 ppm resultiert (Standard: wässrige $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung (oktaedrische Koordination des $\text{Al}^{3+}_{\text{aq}}$)). Extragitteraluminiumspezies liegen vorwiegend in oktaedrischer (AlO_6)-Koordination vor und erzeugen ein Signal bei 0 ppm [91]. Bourgeat *et al.* [92] wiesen am Beispiel des Zeo-

lithen Beta nach, dass der Zustand der Aluminiumatome in einem Zeolithen stark abhängig ist von der Art der Aktivierungsmethode sowie von dem vorhandenen ladungsausgleichenden Kation. Bereits niedrige Kalzinierungstemperaturen von 523 K führen zur Bildung oktaedrisch koordinierter Extragitteraluminiumspezies. Des Weiteren konnten die Autoren anhand von Berechnungen des Aluminiumgehalts in protonenausgetauschten Zeolithen das Vorhandensein einer weiteren im NMR nicht sichtbaren Aluminiumspezies nachweisen. Diese Aluminiumatome könnten als ungeladene Cluster vorliegen oder als tetraedrische AlO_4 -Einheiten, welche nur noch durch eine oder zwei Bindungen mit dem Zeolithgerüst verbunden sind.

Ergebnisse

^{27}Al -MAS-NMR-Spektren ausgewählter Proben wurden von Herrn Dr. H. Bernd am ACA Berlin mit einem Unity-plus 500 Spektrometer der Firma Varian mit einer Messfrequenz von 130.4 MHz gemessen. Die Spektren wurden mit einem aluminiumfreien Probenkopf der Firma Doty (Rotorendurchmesser 5 mm) bei einer Rotationsfrequenz von ca. 9 kHz aufgenommen.

Die angegebenen chemischen Verschiebungen beziehen sich auf eine wässrige AlCl_3 -Lösung. Zur Ermittlung der Intensitätsverteilung der unterschiedlichen AlO_x -Polyeder wurde eine Spektrensimulation vorgenommen.

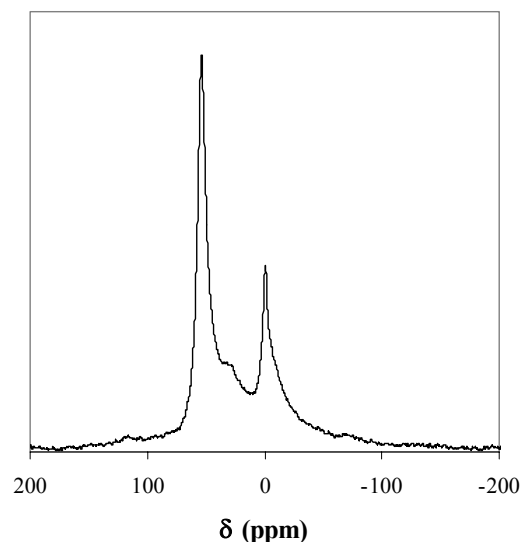


Abbildung 5.1: ^{27}Al -MAS-NMR-Spektrum von Zeolith H-Beta (Si/Al = 12,5).

Das ^{27}Al -MAS-NMR-Spektrum des Zeolith Beta (Abbildung 5.1) weist neben dem tetraedrisch koordinierten Gitteraluminium bei 54 ppm einen hohen Anteil an oktaedrisch koordiniertem Extragitteraluminium bei -1 ppm auf. Im Bereich um 30 ppm tritt eine zusätzliche breite Signalkomponente auf, die entweder AlO_5 -Einheiten oder stark verzerrten AlO_4 -Einheiten zuzuordnen ist. Der Anteil an Extragitteraluminium beträgt ca. 30 %. Bourgeat-Lami *et al.* [92] und Jia *et al.* [93] zeigten, dass in Beta Zeolithen, welche sehr empfindlich gegenüber Kalzinierung und Ionenaustausch sind und bereits unter milden Modifizierungsbedingungen zur Dealuminierung neigen, nach der Kalzinierung oftmals oktaedrisch koordiniertes Extragitteraluminium vorliegt. Es wird jedoch vermutet, dass zumindest ein Teil dieser Aluminiumatome nach wie vor an das Gerüst gebunden ist und unter geeigneten Bedingungen wiedereingebaut werden kann.

Auch der Zeolith H-Y zeigt einen hohen Anteil von 30 % oktaedrisch koordiniertem Aluminium (5 ppm) gegenüber tetraedrisch koordiniertem Gitteraluminium (60 ppm) (Abbildung 5.2, links). Lediglich der Zeolith H-ZSM-5 zeigt einen geringen Extragitteraluminiumanteil von 12 % (0 ppm) gegenüber dem Gitteraluminium (54,5 ppm) (Abbildung 5.2, rechts).

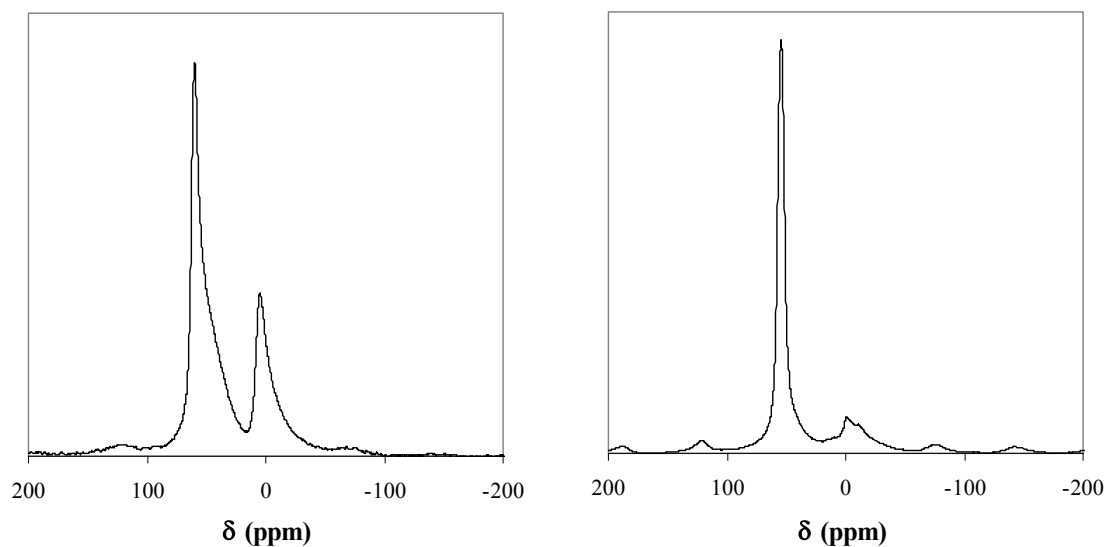


Abbildung 5.2: ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren von Zeolith H-Y (Si/Al = 2,75) (links) und Zeolith H-ZSM-5 (Si/Al = 45) (rechts).

5.2 DRIFT-Spektroskopie

Die Infrarot-Spektroskopie ist eine häufig angewandte Methode zur Untersuchung aktiver Zentren in Zeolithen. Für die Charakterisierung von Feststoffen ist die Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie in diffuser Reflexion (diffuse reflectance infrared fourier transform

spectroscopy = DRIFTS) besonders geeignet. Die Empfindlichkeit der diffusen Reflexionstechnik ist bei stark reflektierenden Proben wie den Zeolithen um den Faktor 20 – 30 höher als die der Transmissionstechnik. Schwache Banden können daher durch die Anwendung der DRIFT-Spektroskopie deutlich verstärkt werden. Der Bereich der Gitterschwingungen ist hingegen nur bei Verwendung verdünnter Proben interpretierbar [94].

Die Hydroxylgruppen der Zeolithe stellen für die im Rahmen dieser Arbeit betrachtete Reaktion die relevanten aktiven Zentren dar. Um Aussagen über diese Zentren zu treffen, wurde der Wellenzahlenbereich $2200 - 5200 \text{ cm}^{-1}$ betrachtet.

In Zeolithen können verschiedene Typen von Hydroxylgruppen unterschiedlicher Azidität existieren, welche durch charakteristische Bandenlagen identifizierbar sind (Abbildung 5.3).

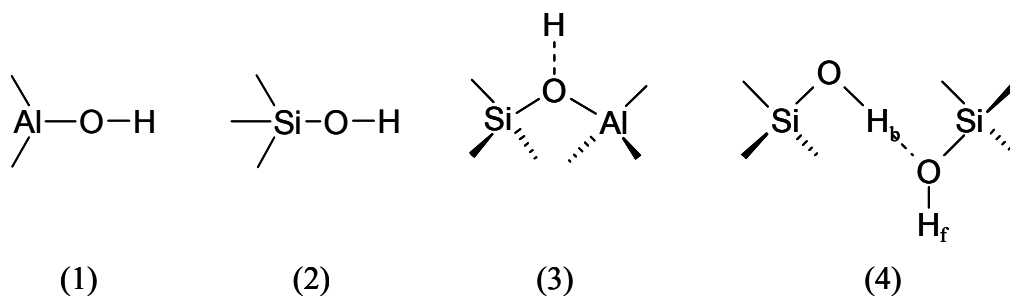


Abbildung 5.3: Verschiedene Arten in Zeolithen existierender Hydroxylgruppen mit Bandenlagen im Wellenzahlenbereich $3300 - 4000 \text{ cm}^{-1}$. (1): terminale AlOH-Gruppen und AlOH-Gruppen an Extragitteraluminiumspezies (3780 cm^{-1} , $3680 - 3665 \text{ cm}^{-1}$) [95]; (2): terminale SiOH-Gruppen ($3745 - 3740 \text{ cm}^{-1}$) [95, 96]; (3): Si(OH)Al-Gruppen (Brønsted-azide Brücken-OH) ($3660 - 3550 \text{ cm}^{-1}$) [95, 96]; (4): „innere“ Silanolgruppen ($3735 - 3725 \text{ cm}^{-1}$: OH-Bande des „freien“ Protons H_f; $3300 - 3700 \text{ cm}^{-1}$: OH-Bande der durch eine H-Brücken gebundenen benachbarten SiOH-Gruppe (H_b) [96].

Zusätzlich treten bei $> 4000 \text{ cm}^{-1}$ die Banden der Oberton- und Kombinationsschwingungen der OH-Gruppen auf [95].

Eine detaillierte Analyse der für die Zeolithtypen Y, ZSM-5 und Beta charakteristischen Banden soll anhand der aufgenommenen Spektren erfolgen.

Ergebnisse

DRIFT-Spektren ausgewählter Proben wurden mit einem EQUINOX 55 FTIR Spektrometer der Firma Bruker mit diffuser Reflexionseinheit der Firma Harrick aufgenommen. Die Proben wurden in einer in situ Zelle (Firma Harrick) im Stickstoffstrom mit 10 K/min auf 523 K aufgeheizt und die Spektren nach 10 min bei 523 K im Wellenzahlenbereich $500 - 7000 \text{ cm}^{-1}$ mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} aufgenommen. Weitere Details der Geräte und der Messungen sind dem Anhang 12.2 zu entnehmen.

In der Faujasit-Struktur des Zeolith Y können vier kristallographisch verschiedene Typen von Sauerstoffatomen, und damit vier verschiedene Hydroxylgruppen, unterschieden werden. Im IR-Spektrum treten bei 4620 und 4570 cm^{-1} die überlappenden Banden der Kombinationsschwingungen der O_1H - und O_3H -Gruppen auf [95]. Neben der Bande der Silanolgruppen bei 3750 cm^{-1} , können eine Hochfrequenz (HF)-Bande bei 3650 cm^{-1} und eine Niederfrequenz (LF)-Bande bei 3550 cm^{-1} unterschieden werden, die den O_1H -Gruppen bzw. den O_3H -Gruppen zugeordnet werden [95, 97]. Eine weitere Bande bei 3520 cm^{-1} wird den O_2H -Gruppen, deren Konzentration deutlich geringer ist, zugeschrieben. Die Sauerstoffatome des Typs 4 (O_4) sind im Wesentlichen nicht mit Protonen besetzt. Adsorptionsmessungen mit Pyridin als Sondenmolekül und Ionenaustauschexperimente zeigten, dass nur die O_1H - und O_4H -Gruppen, die ins Innere des Superkäfigs gerichtet sind, leicht zugänglich, wohingegen die ins Innere der Sodalitheinheit gerichteten O_2H - und O_3H -Gruppen nicht zugänglich sind [20, 97].

Abbildung 5.4 zeigt die DRIFT-Spektren der Zeolithe HY (Si/Al = 5,9), HY (Si/Al = 26) und HY (Si/Al = 100) (Degussa).

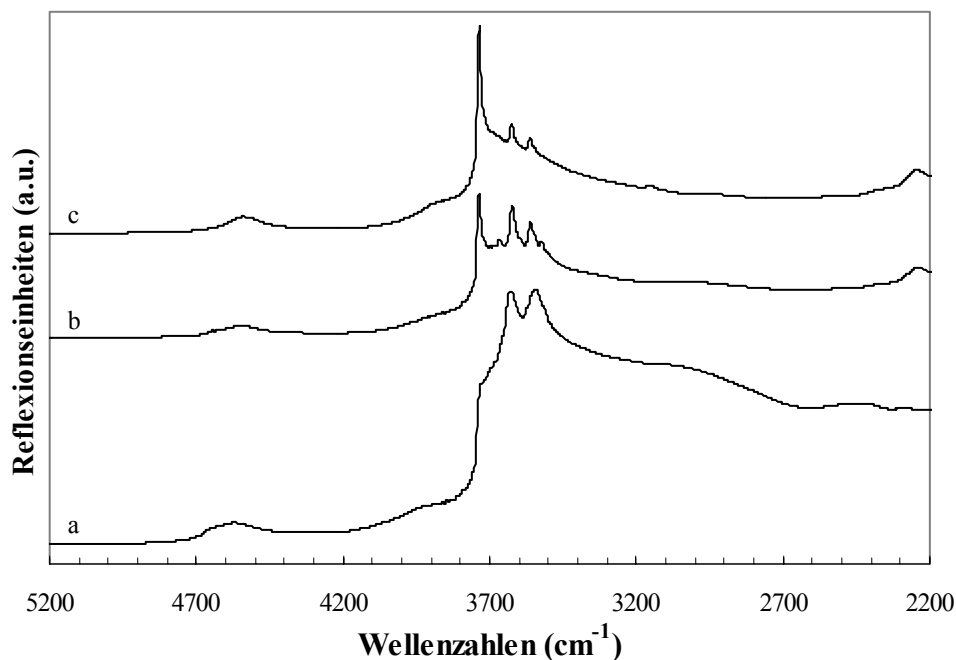


Abbildung 5.4: DRIFT-Spektren der Zeolithe H-Y mit verschiedenen Si/Al-Verhältnissen bei $T = 523$ K: (a) Si/Al = 5,9; (b) Si/Al = 26; (c) Si/Al = 100.

Die Banden bei ~ 4650 cm^{-1} und ~ 4555 cm^{-1} sind den überlappenden Kombinationsschwingungen der O_1H - und O_3H -Gruppen zuzuordnen. Die Intensität der Bande der Silanolgruppen bei 3730 cm^{-1} nimmt mit abnehmendem Si/Al-Verhältnis im Verhältnis zur Intensität der Brønsted-OH-Gruppen ab. Die Intensitäten der den Brønsted-OH-Gruppen entsprechenden Banden bei 3620 cm^{-1} (O_1H) und 3557 cm^{-1} (O_3H) wachsen in der Reihenfolge Si/Al = 100 <

26 < 5,9 an, wie aufgrund der mit abnehmendem Si/Al-Verhältnis zunehmenden Anzahl Brønsted-azider Zentren (siehe Anhang 12.1) erwartet. Im Spektrum des HY (Si/Al = 26) sind zwei weitere Banden bei 3674 cm⁻¹ und 3510 cm⁻¹ sichtbar, die AlOH-Gruppen an Extragitteraluminiumspezies und Brücken-O₂H-Gruppen zugeordnet werden könnten.

Abbildung 5.5 zeigt das DRIFT-Spektrum des Zeolithen H-ZSM-5 (Si/Al = 45) (Südchemie AG). Die Banden bei 4648 cm⁻¹ und 4562 cm⁻¹ sind den Kombinationsschwingungen der Brücken-OH-Gruppen zuzuordnen [95]. Das Spektrum enthält neben der Bande der Silanolgruppen bei 3733 cm⁻¹ eine stark ausgeprägte Bande der Brücken-OH-Gruppen bei 3598 cm⁻¹, denen in der Literatur Brønsted-saure Eigenschaften zugeordnet werden [95, 98]. Eine weitere schwache Bande ist bei 3640 cm⁻¹ sichtbar. Diese kann AlOH-Gruppen an Extragitteraluminiumspezies zugeordnet werden, deren Vorhandensein bereits durch die ²⁷Al-NMR-Messungen gezeigt wurde (siehe Kapitel 5.1).

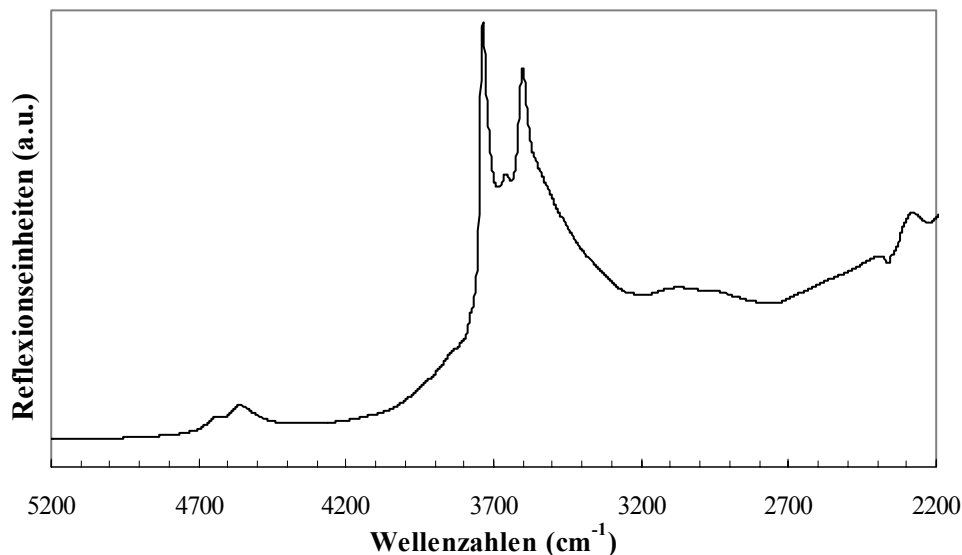


Abbildung 5.5: DRIFT-Spektrum des Zeolithen H-ZSM-5 Si/Al = 45 bei T = 523 K.

Im Zeolithen H-Beta treten zusätzlich zu den Signalen der sauren Brücken-OH-Gruppen (3610 cm⁻¹) und Silanolgruppen (3745 cm⁻¹) weitere Banden bei 3782, 3660 und 3700 - 3300 cm⁻¹ auf [92, 93, 99, 100]. Abbildung 5.6 zeigt die DRIFT-Spektren von Beta Zeolithen mit unterschiedlichem Si/Al-Verhältnis. Die Spektren der Beta Zeolithe mit den Si/Al-Verhältnissen 57,5, 75, 90 und 115 sind bezüglich der Intensitätsverhältnisse der verschiedenen OH-Banden sehr ähnlich (Abbildung 5.6 b-e).

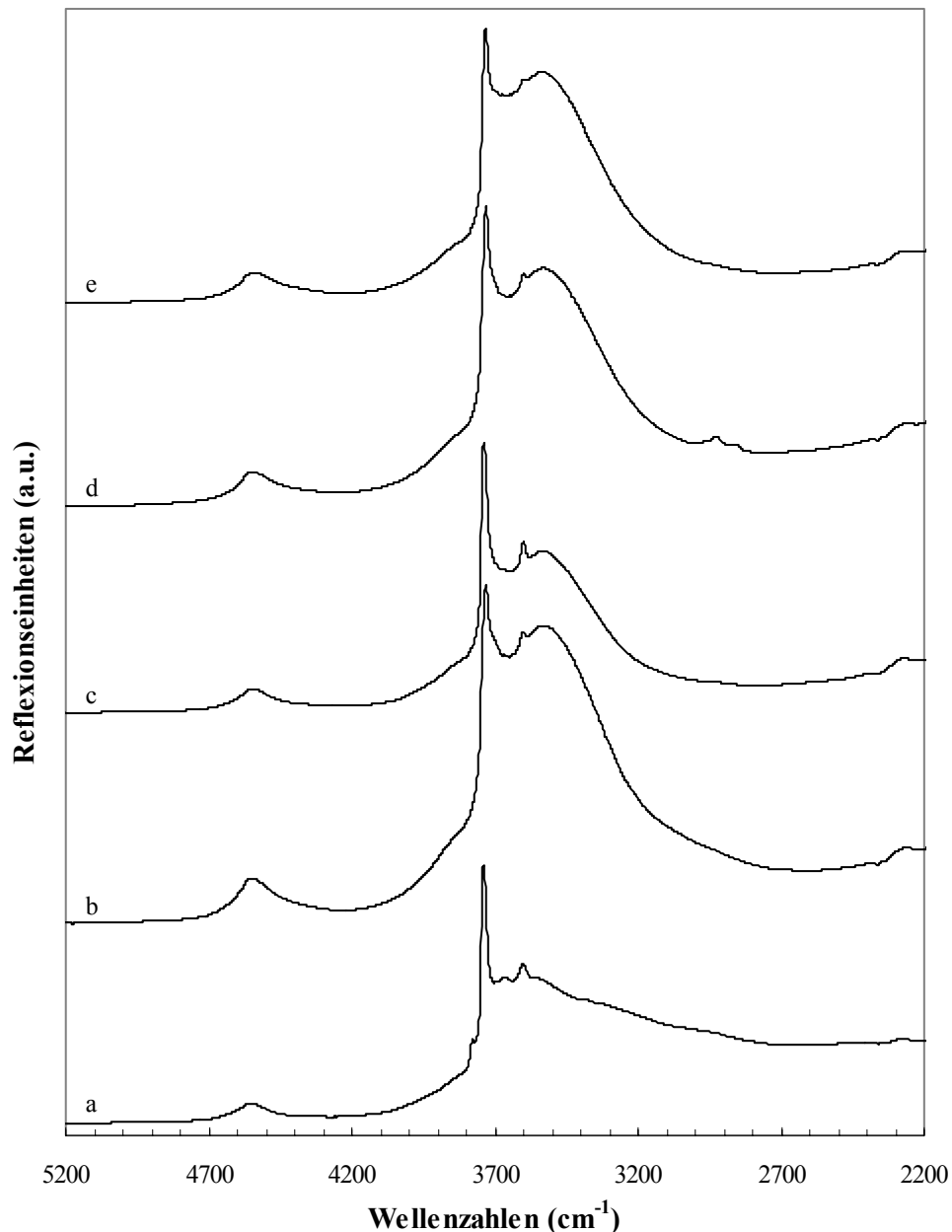


Abbildung 5.6: DRIFT-Spektren der Zeolithe H-Beta mit verschiedenen Si/Al-Verhältnissen bei $T = 523\text{K}$: (a) Si/Al = 12,5; (b) Si/Al = 57,5; (c) Si/Al = 75; (d) Si/Al = 90; (e) Si/Al = 115.

Die Bande bei 4555 cm^{-1} ist den Kombinationsschwingungen der OH-Gruppen zuzuordnen. Neben den Signalen der Silanolgruppen (3730 cm^{-1}) und der Brønsted-OH-Gruppen (3601 cm^{-1}) tritt eine breite sehr ausgeprägte Bande mit einem Maximum bei 3532 cm^{-1} auf. Diese breite Bande bei $3700 - 3300\text{ cm}^{-1}$ wird gewöhnlich den durch Wasserstoffbrücken gebundenen Silanolgruppen an Gitterdefektstellen zugeordnet, die nur schwache Azidität besitzen [92, 93, 99, 100]. Die Bande bei ca. 3730 cm^{-1} entspricht einer Überlagerung der terminalen, nicht-aziden und der inneren an Defektstellen lokalisierten, schwach aziden Silanolgruppen. Im Spektrum des Zeolithen Beta Si/Al = 12,5 treten zwei weitere Banden bei

3777 cm^{-1} und 3662 cm^{-1} auf. Für die Bande bei 3777 cm^{-1} gibt es in der Literatur unterschiedliche Erklärungen. Kiricsi *et al.* [99] erklären diese Bande mit OH-Gruppen an partiell hydrolysierten Gitteraluminiumatomen in der Form AlOOH . Diese AlOOH -Spezies werden in der Nähe von SiOH -Gruppen gebildet, wenn ein Aluminiumatom das Zeolithgitter verlässt. Die Spezies können daher als ein Übergangszustand hin zur Dealuminierung verstanden werden. Jia *et al.* [93] erklären diese Bande hingegen mit kleinen, oligomeren, ungeladenen Extragitteraluminiumspezies. Auch die Zuordnung der Bande bei ca. 3660 cm^{-1} ist umstritten. Gewöhnlich wird sie nicht-aziden Extragitteraluminiumspezies zugeordnet [99, 100]. Das Vorliegen dieser Extragitteraluminiumspezies wurde durch die ^{27}Al -NMR Messungen bestätigt (siehe Kapitel 5.1) Daneben wird vermutet, dass die Bande Protonen mit sauren Eigenschaften zuzuschreiben ist, die die negative Ladung von partiell am Gitter gebundenen AlO_4 -Tetraedern kompensieren [92, 93].

Das Spektrum des Zeolith H-Beta ($\text{Si}/\text{Al} = 12,5$) unterscheidet sich neben den zusätzlichen aufgelösten Banden bei 3777 cm^{-1} und 3662 cm^{-1} von den Spektren der anderen vier Beta-Zeolithe durch eine deutlich geringere Intensität der breiten Bande der Silanolgruppen bei ca. 3535 cm^{-1} . Insgesamt sind die relativen Intensitäten der OH-Banden der Silanolgruppen bei 3730 cm^{-1} und der Brücken-OH-Gruppen bei 3601 cm^{-1} jedoch sehr ähnlich. Die erwartete Zunahme der Intensität der Bande der Brønsted-OH-Gruppen mit abnehmendem Si/Al -Verhältnis ist nicht erkennbar.

Im Vergleich mit dem Zeolithen H-Y und H-ZSM-5 weist der Zeolith H-Beta eine signifikant höhere Intensität der Silanolbanden bei ca. 3730 cm^{-1} und ca. 3530 cm^{-1} auf, wohingegen die Bande der Brønsted-aziden OH-Gruppen schwächer ausgeprägt ist.

5.3 Temperatur-Programmierte Ammoniak-Desorption (NH_3 -TPD)

Die Temperatur-Programmierte Desorption von Ammoniak ist eine bewährte Methode zur Charakterisierung saurer Zentren. Bei dieser Methode wird Ammoniak an den sauren Zentren des Zeolithen adsorbiert und anschließend, nach Entfernung physisorbierten Ammoniaks, mit ansteigender Temperatur wieder desorbiert. Die Gesamtmenge des desorbierten Ammoniaks spiegelt dabei die Anzahl der sauren Zentren wider, die Lage der Desorptionsmaxima liefert Informationen über die Säurestärke der Zentren.

Hedge *et al.* [101] und Smirniotis *et al.* [102] untersuchten die Zeolithe H-Beta, H-Y und H-ZSM-5 mittels TPD von NH_3 . Der H-Beta Zeolith weist ein stark ausgeprägtes Desorptionsmaximum bei niedriger Temperatur (473 – 573 K) auf, das schwach an Silanolgruppen ge-

bundenem Ammoniak zugeordnet wird. Ein zweites, weniger ausgeprägtes Maximum liegt bei einer Temperatur von etwa 673 K und kann dem an Brønsted-azide Zentren gebundenen Ammoniak zugeschrieben werden. Dieses Hochtemperaturmaximum liegt bei niedrigeren Temperaturen als beim Zeolith H-ZSM-5 ($T = 773 - 823 \text{ K}$), aber höher als beim Zeolith H-Y ($T = 489 - 586 \text{ K}$). Die Autoren folgerten daraus, dass die aziden Zentren im H-Beta schwächer sind als die im Zeolith H-ZSM-5, jedoch stärker als die im Zeolith H-Y [101, 102].

Ergebnisse

Die in Abbildung 5.7 dargestellten NH_3 -TPD-Spektren der verwendeten H-Beta Zeolithe wurden von Frau Dr. A. Hagen am ICAT Kopenhagen, Dänemark, aufgenommen. Zunächst wurde die Zeolithprobe (ca. 100 mg) im Heliumstrom (50 mL/min) ausgeheizt, um physisorbiertes Wasser zu entfernen (560 K/h auf 833 K, 0,5 h halten; 560K/h auf 333 K). Die Beladung des Zeolithen mit Ammoniak erfolgte in einem 2 % NH_3/N_2 -Strom (ca. 48 mL/min) (333 K bis zur Signalkonstanz; Aufheizen auf 373 K, halten bis alles physisorbierte NH_3 entfernt ist (Signalkonstanz)). Die Temperatur-Programmierte Desorption des Ammoniaks erfolgte im Heliumstrom (50 mL/min) (560 K/h auf 833 K, 0,5 h halten), wobei der desorbierte Ammoniak mittels MS (Massenzahl 17) und IR detektiert wurde.

In Abbildung 5.7 sind links die TPD-Spektren für die verwendeten Zeolithe H-Beta dargestellt. Zeolith H-Beta ($\text{Si}/\text{Al} = 12,5$) zeigt ein deutlich von den anderen Proben abweichendes Desorptionsverhalten mit einem ausgeprägten Maximum bei einer Temperatur von 532 K und einem etwas schwächer ausgeprägten Maximum bei einer Temperatur von ca. 620 K. Das Desorptionsmaximum bei niedriger Temperatur, welches durch Adsorption des Ammoniaks an schwach aziden Silanolgruppen hervorgerufen sein kann, ist im Falle der anderen untersuchten Proben nicht, oder nur sehr schwach in Form einer dem Hochtemperaturmaximum vorgelagerten Schulter vorhanden. Das Hochtemperaturmaximum, das der Desorption von Ammoniak von den Brønsted-aziden Zentren zuzuordnen wird, liegt für alle untersuchten Zeolithe im Temperaturbereich von 620 – 645 K.

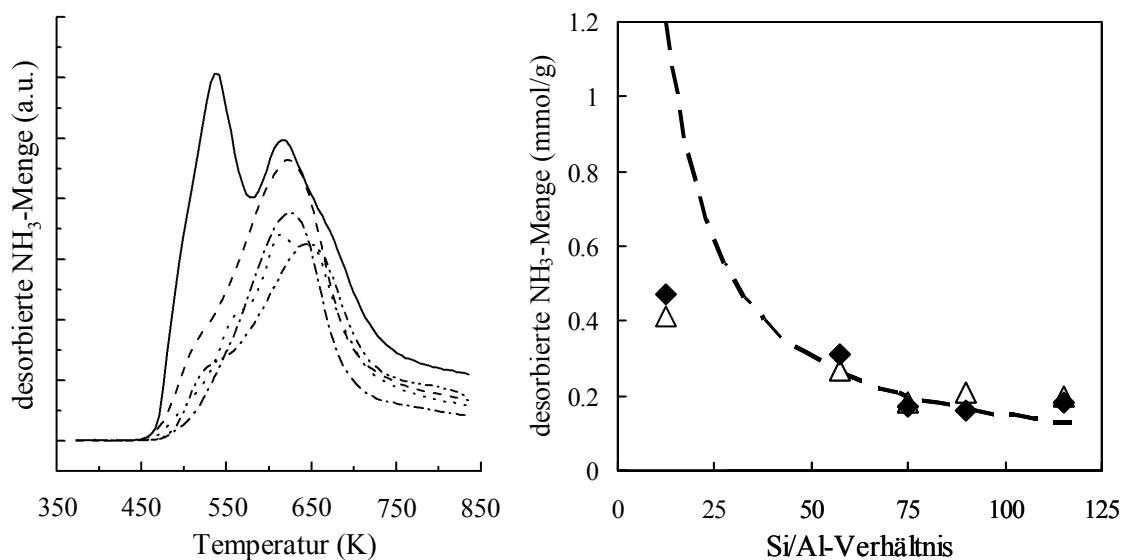


Abbildung 5.7: TPD-Spektren der Zeolithe H-Beta mit verschiedenen Si/Al-Verhältnissen (links): (—) Si/Al = 12,5; (----) Si/Al = 57,5; (-·-·-) Si/Al = 75; (.....) Si/Al = 90; (-·-·-·) Si/Al = 115 und gesamte desorbierte NH₃-Mengen (rechts): (△) IR-Detektor; (◆) MS-Detektor; (---) berechnete theoretische Menge.

Die Menge des im Hochtemperaturbereich desorbierten Ammoniaks sollte die Anzahl der Brønsted-aziden Zentren widerspiegeln, welche durch das Si/Al-Verhältnis theoretisch berechenbar ist (siehe Anhang 12.1). Der Vergleich der experimentell ermittelten und berechneten Werte (Abbildung 5.7 rechts) zeigt, dass eine gute Übereinstimmung für die Zeolithe H-Beta mit einem Si/Al-Verhältnis größer 50 gegeben ist. Für die Zeolithe H-Beta Si/Al = 75, 90 und 115 wurden experimentell nahezu identische Mengen an desorbiertem Ammoniak ermittelt, wobei die Abweichung vom theoretischen Wert für die ersteren beiden Proben am geringsten ist. Die im Falle von Zeolith H-Beta Si/Al = 12,5 erhaltene Menge Ammoniak ist deutlich geringer als die aus dem Si/Al-Verhältnis berechnete theoretische Menge. Auch unter Berücksichtigung des hohen Anteils von 30 % oktaedrisch koordiniertem Extragitteraluminium (Kapitel 5.1), welches nicht zur Bildung Brønsted-saurer Gruppen beiträgt, liegt der Wert zu niedrig. Ein ähnliches Verhalten stellten Yoo *et al.* [103] bei Beta-Zeolithen mit niedrigem Si/Al-Verhältnis fest. Die Autoren nehmen an, dass in Zeolithen mit hohem Aluminiumgehalt die Chemisorption auch von kleinen Probenmolekülen wie Ammoniak die Adsorption von Probenmolekülen an benachbarten Aluminiumatomen teilweise behindern kann. Unter Berücksichtigung der Resultate der DRIFT-Spektroskopie, wo nicht wie erwartet eine Zunahme der relativen Intensitäten der Bande der Brønsted-OH-Gruppen mit abnehmendem Si/Al-Ver-

hältnis erkennbar ist, erscheint es jedoch wahrscheinlicher, dass tatsächlich weniger Brønsted-azide Gruppen vorhanden sind, als aufgrund des Si/Al-Verhältnisses erwartet. Dies deutet darauf hin, dass auch ein Teil des tetradrisch koordinierten Aluminiums in einer Form vorliegt, die nicht zur Bildung saurer Zentren beiträgt.

5.4 Charakterisierung der durch Reaktion verursachten Veränderungen

Einige exemplarische Proben wurden nach dem Einsatz in der Reaktion bzw. nach der Regeneration mittels verschiedener physikalisch-chemischer Methoden untersucht, um Rückschlüsse auf mögliche Strukturveränderungen und das Desaktivierungsverhalten zu ziehen.

5.4.1 Bestimmung des organischen Kohlenstoffgehalts

Für einige ausgewählte Katalysatorproben wurde nach dem Einsatz in der Fries-Umlagerung der Kohlenstoffgehalt bestimmt.

Die Analysen wurden mit einem Schwefel-Kohlenstoff-Analysators LECO SC-444 IR-Detektionssystem von Frau K. Adolph im ICBM Oldenburg (Arbeitsgruppe Organische Geochemie) durchgeführt. Die zu untersuchende Probe (ca. 50 mg) wird dabei im Sauerstoffstrom bei 1400°C verbrannt, und das entstehende CO₂ und SO₂ mittels eines IR-Detektors quantitativ analysiert.

Der Katalysator (2 g) wurde nach der Reaktion abfiltriert, mit 50 mL Aceton gewaschen und bei Raumtemperatur getrocknet. Tabelle 5.1 gibt einen Überblick über die gemessenen Systeme, den in der Reaktion erzielten Umsatz und den ermittelten Kohlenstoffgehalt.

Die Ergebnisse der Kohlenstoffgehaltsbestimmung zeigen, dass auch nach dem Waschen mit Aceton noch beträchtliche Mengen Kohlenstoff auf dem Katalysator verbleiben, wobei der C-Gehalt des im Soxhletreaktor eingesetzten Zeoliths, in dem ein deutlich höherer Umsatz erzielt wurde, geringfügig niedriger ist, als im Falle des im Rührkessel eingesetzten Katalysators. Der ermittelte Kohlenstoffgehalt geht weit über die bei Verkokungen zu erwartenden Mengen hinaus. Auch konnte in Untersuchungen zur Katalysatordeaktivierung gezeigt werden, dass nur sehr geringe Mengen hochmolekularer Produkte gebildet werden (siehe Kapitel 7.5; Acyliumbilanz). Der hohe Kohlenstoffgehalt wird daher wahrscheinlich durch eine große Menge am Zeolithen adsorbierter Produkte hervorgerufen, die mittels Aceton nicht aus dem Inneren des Zeolithen entfernt werden können. Dies gilt insbesondere für den Katalysator, der in einer Reaktion unter Einsatz eines Reaktionsgemisches als Edukt verwendet wurde.

Tabelle 5.1: Kohlenstoffgehaltsbestimmung von Zeolith H-Beta (Si/Al = 12,5) nach Einsatz in der Fries-Umlagerung von Phenylacetat.

Reaktionsbedingungen	Umsatz* (%)	Kohlenstoffgehalt (Gew.-%)
0,35 mol Phenylacetat, 2 g H-Beta t = 360 min, T = 452 K Rührkesselreaktor	19,2	14,7
0,35 mol Phenylacetat, 2 g H-Beta t = 360 min, T = 469 – 481 K Soxhletreaktor (Aufbau 2)	39,6	12,1
Reaktionsgemisch** (0,56 mol Phenylacetat, 0,02 mol Phenol, 0,01 mol <i>o</i> -HAP, 0,013 <i>p</i> -HAP, 0,02 mol <i>p</i> -AAP, 0,001 mol Essigsäure), 2 g H-Beta t = 360 min, T = 452 K Rührkesselreaktor	4,3	21,7

* Umsatz nach t = 360 min

** Reaktionsgemisch stammend aus der Reaktion im Soxhletreaktor (Zeile 2)

5.4.2 Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)

Die Röntgenpulverdiffraktometrie ist eine bedeutende Technik für die Zeolithcharakterisierung, durch welche die Kristallinität der Zeolithproben beurteilt werden kann.

XRD-Spektren eines frischen Zeolith H-Beta (Si/Al = 12,5) und desselben Zeolith nach fünfmaligem Einsatz in der Reaktion und nachfolgender Kalzinierung wurden mit einem Philips Pulverdiffraktometer PC-APD (Typ PW3710) (CuK α -Strahlung: $\alpha_1 = 1,54056 \text{ \AA}$, $\alpha_2 = 1,54439 \text{ \AA}$; Winkelbereich: $2\theta = 5 - 50^\circ$; Schrittweite: $0,02^\circ/\text{s}$) von Frau Dr. A. Hagen am ICAT Kopenhagen, Dänemark aufgenommen.

Zeolith H-Beta zeigt zwei starke, charakteristische Signale bei $2\theta = 7,8^\circ$ und $22,4^\circ$ [16]

Das XRD-Spektrum des Zeolithen, der mehrere Zyklen von Reaktion und anschließender Regeneration durch Kalzinierung durchlaufen hat, ist identisch mit dem Spektrum des frischen Katalysators (Abbildung 5.8). Die Struktur des Zeolithen ist demnach durch die wiederholte Kalzinierung nicht beschädigt worden.

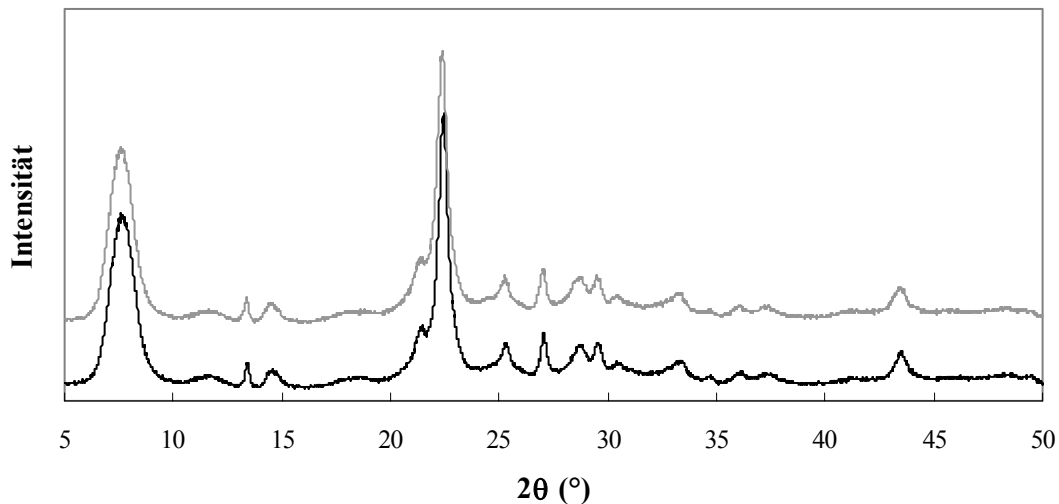


Abbildung 5.8: XRD-Spektren des Zeolithen H-Beta (Si/Al = 12,5) (gestaffelt): schwarz: frischer Katalysator; grau: nach fünfmaligem Einsatz in der Fries-Umlagerung von Phenylacetat mit anschließender Kalzinierung.

5.4.3 NMR-Spektroskopie

Der Zeolith H-Beta (Si/Al = 12,5) wurde wie in Kapitel 5.1 erläutert mittels ^{27}Al -MAS-NMR-Spektroskopie untersucht. Ein weiteres Spektrum des H-Beta wurde nach dem Einsatz in der Fries-Umlagerung von Phenylacetat aufgenommen, um eine Veränderung der strukturellen Umgebung des Aluminiums zu untersuchen. Derouane *et al.* [58] stellten bei der Acylierung von Anisol mit Essigsäureanhydrid ein starkes Anwachsen der Extragitteraluminiumspezies bei 0 ppm fest und machten diese mit einem Verlust azider Zentren verbundene Dealuminierung des Zeolithen für einen Teil der irreversiblen Desaktivierung des Katalysators verantwortlich. Abbildung 5.9 zeigt die ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren des Zeolithen H-Beta vor und nach dem Einsatz in der Reaktion.

Die ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren weisen sowohl vor als auch nach der Reaktion neben dem tetraedrisch koordinierten Gitteraluminium bei 54 ppm einen Anteil von ca. 30 % oktaedrisch koordiniertem Extragitteraluminium bei -1 ppm auf [104]. Eine durch den Einsatz in der Reaktion hervorgerufenen Veränderung der chemischen Umgebung des Aluminiums kann nicht beobachtet werden.

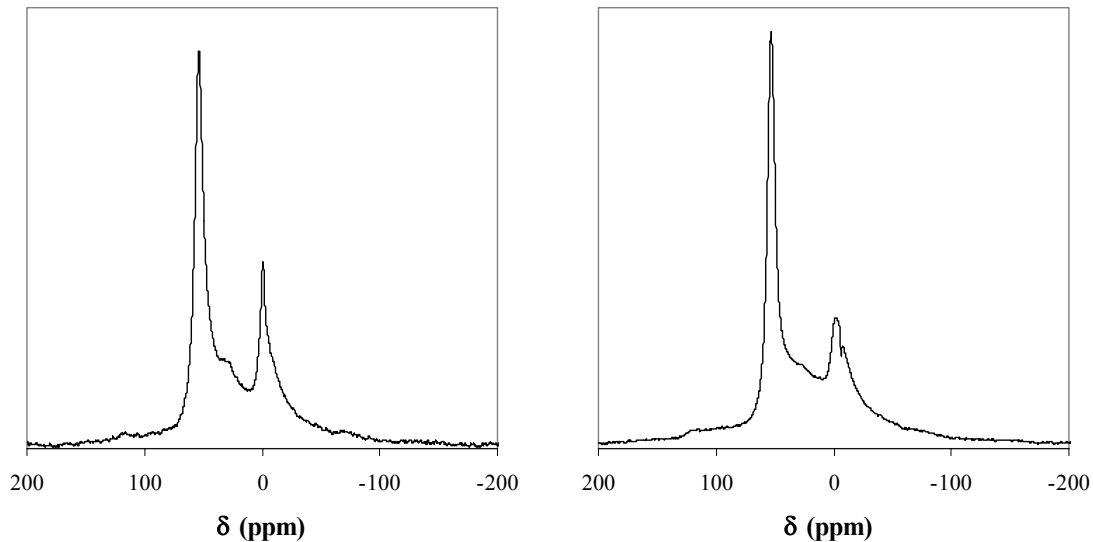


Abbildung 5.9: ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren von Zeolith H-Beta (Si/Al = 12,5), links: frischer Katalysator, rechts: gebrauchter Katalysator.

5.4.4 DRIFT-Spektroskopie

Die verwendeten Zeolithe zeigen in der Fries-Umlagerung in der flüssigen Phase für alle drei im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Reaktionssysteme (Phenylacetat, Phenylpropionat und Phenylbenzoat) eine starke Desaktivierung, die auf die Blockade der aktiven Zentren des Katalysators zurückgeführt werden kann. Um genauere Vorstellungen zu erhalten, welche Zentren an der Reaktion teilnehmen, wurden DRIFT-Spektren des Zeolithen H-Beta (Si/Al = 12,5) nach dem Einsatz in der Reaktion aufgenommen, und die Intensitäten der Hydroxylgruppen, welche die relevanten aktiven Zentren darstellen, vor und nach der Reaktion miteinander verglichen. Hierzu wurden die verwendeten Katalysatoren nach der Reaktion abfiltriert und getrocknet.

Die Abbildungen 5.10 – 5.12 zeigen für die drei Reaktionssysteme jeweils im linken Teil die vor und nach der Reaktion aufgenommenen DRIFT-Spektren und im rechten Teil das Spektrum des frischen Katalysators und ein zugehöriges Differenzspektrum. Die Differenzspektren erlauben einen besseren Vergleich der zunehmenden und abnehmenden Banden, welche als nach oben, bzw. nach unten zeigende Banden im Spektrum erscheinen.

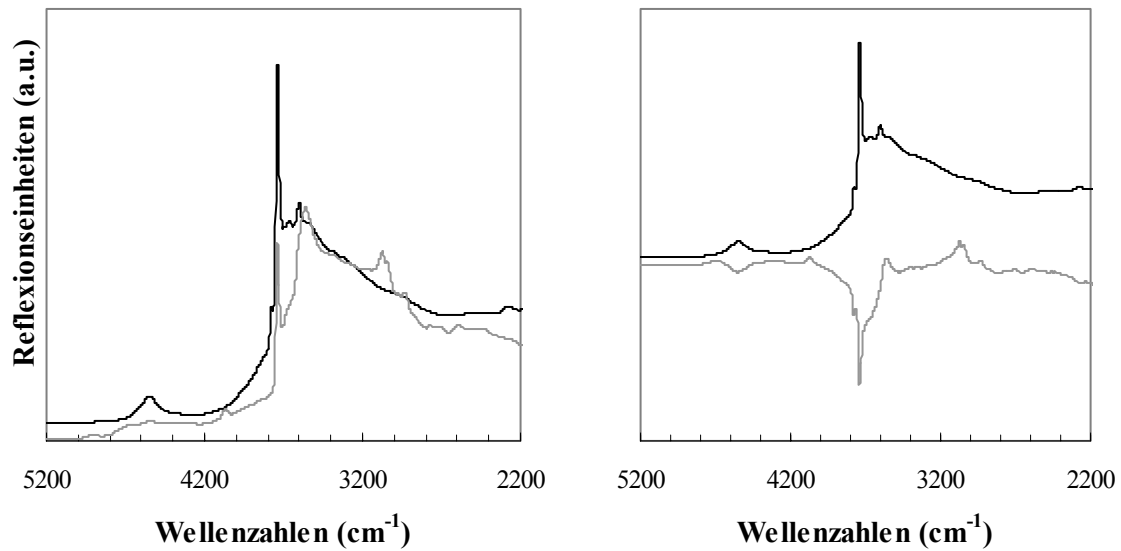


Abbildung 5.10: DRIFT-Spektren des Zeolithen H-Beta (Si/Al = 12,5) vor (schwarze Linie) und nach dem Einsatz in der Fries-Umlagerung von Phenylacetat (graue Linie): links: DRIFT-Spektren; rechts: DRIFT-Spektrum vor der Reaktion (schwarze Linie) und Differenzspektrum (graue Linie).

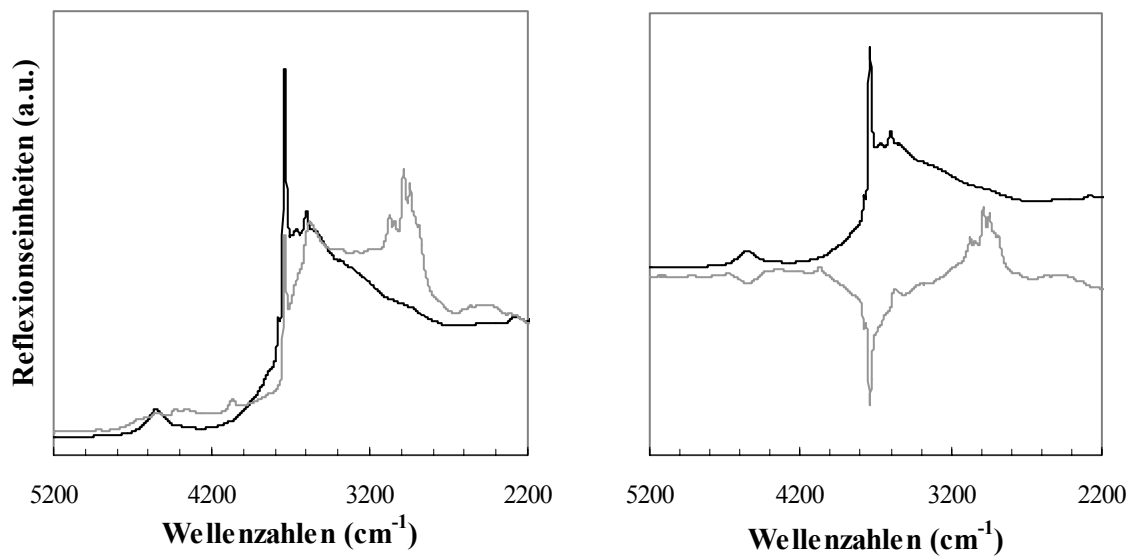


Abbildung 5.11: DRIFT-Spektren des Zeolithen H-Beta (Si/Al = 12,5) vor (schwarze Linie) und nach dem Einsatz in der Fries-Umlagerung von Phenylpropionat (graue Linie): links: DRIFT-Spektren; rechts: DRIFT-Spektrum vor der Reaktion (schwarze Linie) und Differenzspektrum (graue Linie).

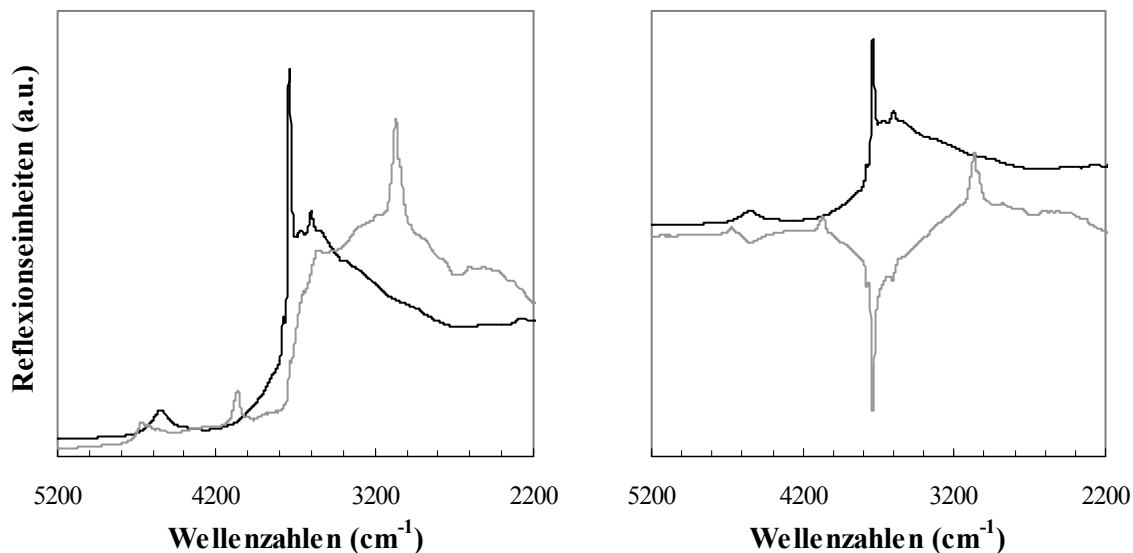


Abbildung 5.12: DRIFT-Spektren des Zeolithen H-Beta (Si/Al = 12,5) vor (schwarze Linie) und nach dem Einsatz in der Fries-Umlagerung von Phenylbenzoat (graue Linie):

links: DRIFT-Spektren; rechts: DRIFT-Spektrum vor der Reaktion (schwarze Linie) und Differenzspektrum (graue Linie).

Wie erwartet verschwindet die Bande bei 3601 cm^{-1} durch die Adsorption von Edukt- und Produktkomponenten an den Brønsted-OH-Gruppen. Gleichzeitig nehmen auch die Intensitäten der Banden der Silanolgruppen bei 3730 cm^{-1} und bei ca. 3530 cm^{-1} stark ab, im Falle der Reaktion von Phenylbenzoat ist keine diskrete Silanolbande mehr erkennbar (siehe Abbildung 5.12). Dies deutet darauf hin, dass auch die schwach aziden Silanolgruppen an der Reaktion beteiligt sind. Im Wellenzahlenbereich $3570 - 3540\text{ cm}^{-1}$ tritt nach dem Einsatz in der Fries-Umlagerung in den Spektren eine Bande auf, die den phenolischen OH-Gruppen des gebildeten Phenol und der Hydroxyarylketone zugeordnet werden kann [105].

Die DRIFT-Spektren des Zeolithen nach der Reaktion von Phenylacetat (Abbildung 5.10) und Phenylpropionat (Abbildung 5.11) zeigen zwei Banden im Bereich der aromatischen C-H-Valenzschwingungen bei 3075 cm^{-1} und 3045 cm^{-1} , welche durch die Phenylreste der Edukte und der Produkte hervorgerufen werden. Des Weiteren treten zwei Banden bei 2973 cm^{-1} und 2931 cm^{-1} (Phenylacetat), bzw. bei 2985 cm^{-1} und 2945 cm^{-1} (Phenylpropionat) auf, die den C-H-Schwingungen der CH_3 - bzw. CH_2 -Gruppen entsprechen [105].

Im Spektrum nach der Reaktion des Phenylbenzoats (Abbildung 5.12) ist im Bereich der aromatischen C-H-Schwingungen eine einzelne, aber sehr stark ausgeprägte Bande bei 3068 cm^{-1} zu beobachten. Die deutlich höhere Intensität dieser Bande im Vergleich zu den in der Fries-Umlagerung von Phenylacetat bzw. Phenylpropionat verwendeten Proben ist durch

die doppelte Anzahl aromatischer Ringe im Edukt Phenylbenzoat und den entstehenden Produkten erklärbar.

6 Lösungsmittelklassifizierung

Organische Reaktionen werden häufig in Gegenwart eines Lösungsmittels durchgeführt, wobei die Auswahl desselben oftmals von großer Bedeutung ist, da das Lösungsmittel großen Einfluss auf Geschwindigkeit und Gleichgewichtslage der Reaktion nehmen kann. Auch die Lage von UV/VIS-, IR-, NMR-, und ESR-Adsorptionsmaxima gelöster Verbindungen kann stark lösungsmittelabhängig sein. Die Lösungsmittelleffekte beruhen auf unterschiedlichen energetischen Stabilisierungen von Edukten, Übergangszuständen und Produkten durch differenzierende Solvation [71, 106]. Bei der Beschreibung von Lösungsmiteleinflüssen wird üblicherweise die „Polarität“ der Lösungsmittel zur Erklärung herangezogen, doch ist der Begriff der „Polarität“ nicht eindeutig definiert. Häufig wird versucht, die Lösungsmittelpolarität durch physikalische Kennzahlen, wie die relative Dielektrizitätskonstante ϵ , das Dipolmoment μ oder den Brechungsindex n , zu beschreiben. Eine Korrelation zwischen diesen physikalischen Kennzahlen, die ausschließlich die nichtspezifischen Wechselwirkungen (Ion/Dipol-, Dipol/Dipol-, Dipol/induzierter Dipol- und Dispersionskräfte) zwischen Solvens und Gelöstem wiedergeben, und den experimentellen Ergebnissen ist jedoch häufig nicht oder nur beschränkt gegeben. Die spezifischen Wechselwirkungen (Wasserstoffbrückenbindungen und Elektronenpaar-Donor (EPD)/Elektronenpaar-Akzeptor (EPA)-Wechselwirkungen) werden nicht erfasst. Reichardt [71] schlug deshalb eine erweiterte Definition der Lösungsmittelpolarität vor: „Unter der Polarität eines Lösungsmittels soll das umfassende Solvationsvermögen für die gelösten Teilchen verstanden werden, das von der Summe aller möglichen, spezifischen und nichtspezifischen, zwischenmolekularen Wechselwirkungen zwischen den Ionen oder Molekülen des Gelösten und des Lösungsmittels abhängt, zu denen das Lösungsmittel fähig ist.“

Um die so definierte Lösungsmittelpolarität zu beschreiben, wurden eine Vielzahl von empirischen Lösungsmittelskalen erstellt [106]. Zur Beschreibung der koordinierenden Eigenschaften eines Lösungsmittels haben sich besonders die von Gutmann [107] eingeführten Donor- und Akzeptorzahlen bewährt. Gutmann stellte fest, dass viele chemische Reaktionen hauptsächlich durch koordinative Wechselwirkungen zwischen EPA-Substraten und EPD-Lösungsmitteln beeinflusst werden. Lösungsmittel, die als EPD-Lösungsmittel bezeichnet werden, weisen ausgeprägte nukleophile Eigenschaften auf. Die stärksten Wechselwirkungen

beruhen auf der Existenz von ungesättigten Elektronenpaaren in den Lösungsmittelmolekülen, die sich meist an O-, N- und S-Atomen befinden. Die schwächere koordinative Wirkung von aromatischen und olefinischen Kohlenwasserstoffen beruht auf der Wechselwirkung mit dem π -Elektronensystem. Als Standardreaktion zur Bestimmung der Donizitäten oder Gutmann-Donorzahlen dient die Adduktbildung zwischen dem starken Akzeptor $SbCl_5$ und den EPD-Lösungsmitteln in einer verdünnten Lösung von 1,2-Dichlorethan entsprechend Gleichung 6.1.



Als Donorzahl DN wird der negative Wert der experimentell ermittelten Reaktionsenthalpie definiert:

$$DN = -\Delta H_{EPD \cdot SbCl_5} \quad (kcal/mol) \quad \text{Gleichung 6.2}$$

Die Bestimmung der Lösungsmittel-Donizität kann des Weiteren durch verschiedene Messmethoden, wie Leitfähigkeitsmessung, Polarographie, IR- und NMR-Spektroskopie, erfolgen [108].

Erlich *et al.* [109, 110] und Popov [111] legten dar, dass für die Solvataion des Natriumions die EPD-Eigenschaften der Lösungsmittelmoleküle von entscheidender Bedeutung sind. Die in Lösungsmitteln beobachtete chemische Verschiebung des Natriumkerns im ^{23}Na -NMR-Spektrum wird auf die Veränderung der Elektronenhülle der Kationen aufgrund der Solvataion zurückgeführt. Diese chemische Verschiebung ist proportional zur Donizität der EPD-Lösungsmittelmoleküle, also der Donorzahl DN. Dieser Zusammenhang zeigt, dass durch die Solvataion des Natriumions die elektrische Umgebung desselben umso stärker verändert wird, je stärker die EPD-Eigenschaften der Lösungsmittelmoleküle sind. Die Natriumsalze Natriumtetraphenylborat und Natriumperchlorat erwiesen sich als besonders geeignet zur Bestimmung der Lösungsmittel-Donizitäten mittels ^{23}Na -NMR.

Ergebnisse

Zur Messung der Donizität der verwendeten Lösungsmittel wurden ^{23}Na -NMR-Spektren mit einem Bruker Avance 500 Spektrometer mit einer Messfrequenz von 132,2 MHz aufgenommen. Die angegebenen chemischen Verschiebungen beziehen sich auf eine gesättigte NaCl-Lösung in D_2O .

Als Natriumsalz wurde Natriumtetraphenylborat in einer Konzentration von 0,1 mol/L in dem jeweilig untersuchten Lösungsmittelgemisch (Lösungsmittel + Nitroethan) verwendet. Die bei Analysetemperatur (Raumtemperatur) festen Lösungsmittel Phenol, Benzophenon, Dimethylsulfon und Diphenylsulfon machten eine Mischung dieser Solventien mit einem weiteren bei Raumtemperatur flüssigen Lösungsmittel notwendig. Als zusätzliches Lösungsmittel wurde für diesen Verwendungszweck Nitroethan gewählt, welches gemäß den Messungen von Erlich *et al.* [109] die geringste Donizität aufweist. Eine Beeinflussung der NMR-Verschiebung durch das schwach koordinierende Nitroethan wurde durch Vergleichsmessungen der reinen bei Analysetemperatur flüssigen Solventien Nitrobenzol, Sulfolan, Propylencarbonat und Phenylacetat ausgeschlossen.

Im Falle der bei Analysetemperatur flüssigen Lösungsmittel wurden Mischungen von 75 Vol-% dieses Solvens und 25 Vol-% Nitroethan eingesetzt. Im Falle der bei Analysetemperatur festen Lösungsmittel wurden gesättigte Lösungen des Solvens in Nitroethan verwendet.

Für die Lösungsmittel Dodekan, n-Butylbenzol, Tetralin, 1,2,4-Trichlorbenzol und 3,4-Dichlortoluol konnten aufgrund der Unlöslichkeit des Natriumsalzes keine ^{23}Na -NMR-Messungen durchgeführt werden.

Die in Tabelle 6.1 aufgeführten Ergebnisse zeigen deutlich die unterschiedliche Klassifizierung der verwendeten Lösungsmittel basierend auf dem Konzept der Dipolmomente bzw. der Donizitäten.

Tabelle 6.1: Chemische Verschiebung des ^{23}Na -Kerns in Lösungsmitteln mit verschiedenen Dipolmomenten.

Lösungsmittel	Dipolmoment (D) [112]	δ (ppm)
Dodekan	0,00	-
n-Butylbenzol	0,40	-
Tetralin	0,60	-
1,2,4-Trichlorbenzol	1,26	-
Phenol	1,50	-11,30
Phenylacetat	1,53	-10,03
Benzophenon	2,83	-8,07
3,4-Dichlortoluol	2,95	-
Nitrobenzol	4,22	-12,60
Dimethylsulfon	4,44	-8,55
Sulfolan	4,80	-7,27
Propylencarbonat	4,94	-8,58
Diphenylsulfon	5,14	-10,00

Vergleicht man die sich aus den beiden Klassifizierungen ergebenden Reihenfolgen, so ist festzustellen, dass die Komponenten Nitrobenzol und Diphenylsulfon, die ein großes Dipolmoment besitzen, nur über geringe Donoreigenschaften verfügen. Sie sind daher entgegen den sich aus den physikalischen Daten ergebenden Erwartungen den schwach koordinierenden Lösungsmitteln zuzuordnen. In umgekehrter Weise besitzt Benzophenon stark koordinierende Eigenschaften wohingegen das Dipolmoment im mittleren Bereich der Reihe anzusiedeln ist.

7 Umsetzung von Phenylacetat

In den folgenden Kapiteln werden die Untersuchungen zur Fries-Umlagerung von Phenylacetat an Zeolith-Katalysatoren dargestellt. Hauptprodukte der heterogen-katalysierten Reaktion sind die isomeren Hydroxyacetophenonen *o*-HAP und *p*-HAP, die diacylierte Spezies *p*-Acetoxyacetophenon (*p*-AAP) sowie Phenol und Essigsäure als Nebenprodukt der Esterhydrolyse (Abbildung 7.1). In geringen Mengen wird des Weiteren das dritte mögliche Isomer der Umlagerung, das *m*-Hydroxyacetophenon (*m*-HAP), gebildet.

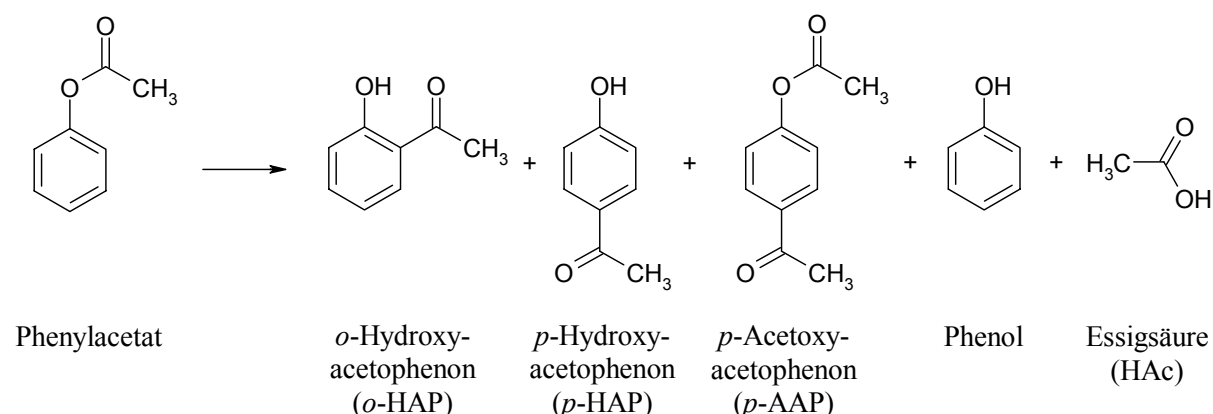


Abbildung 7.1: Produktspektrum der heterogen-katalysierten Fries-Umlagerung von Phenylacetat.

Abbildung 7.2 zeigt ein in einem Standardexperiment erhaltenes Resultat.

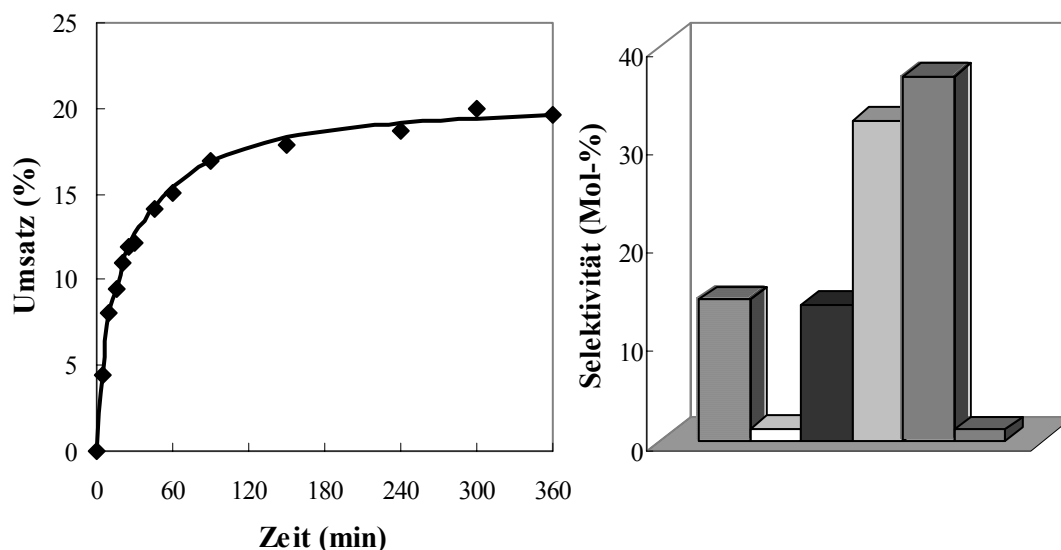


Abbildung 7.2: Aktivitäts-Zeit-Verhalten (links) und Produktverteilung (rechts) der Fries-Umlagerung von Phenylacetat an Zeolith H-Beta: gestreift (horizontal): Selektivität (*o*-HAP); weiß: Selektivität (*m*-HAP); schwarz: Selektivität (*p*-HAP); hellgrau: Selektivität (*p*-AAP); gestreift (vertikal): Selektivität (Phenol); dunkelgrau: Selektivität (Essigsäure) (T = 452 K; t = 360 min; 0,35 mol Phenylacetat; 2 g H-Beta (Si/Al = 12,5)).

Typischerweise nimmt die Aktivität des Zeolithkatalysators bereits nach wenigen Minuten stark ab. Die Produkte Phenol und *p*-AAP werden mit der höchsten Selektivität gebildet, wohingegen die Selektivitäten der gewünschten Hydroxyacetophenone *o*- und *p*-HAP unter 20 Mol-% liegen. Das *m*-HAP und das Hydrolyseprodukt Essigsäure werden nur in geringen Mengen als Nebenprodukte gebildet.

Im Folgenden wird anhand der Umsetzung von Phenylacetat zunächst eine genaue Betrachtung des Reaktionsmechanismus der heterogen-katalysierten Fries-Umlagerung unter Berücksichtigung der erzielten Untersuchungsergebnisse vorgenommen. Daran anschließend werden umfangreiche Experimente zum Einfluss verschiedener Versuchsparameter wie Zeolithtyp und Lösungsmittel dargestellt und unter Zugrundelegung des vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus diskutiert. Des Weiteren werden die Ursachen der Katalysatordeaktivierung systematisch erörtert und ein neues Reaktordesign zur Verbesserung des Aktivitäts-Zeit-Verhaltens der Zeolithe vorgestellt.

Die Übertragbarkeit der am Phenylacetat-System erhaltenen Kenntnisse wird in den hierauf folgenden Kapiteln anhand der Reaktionssysteme Phenylpropionat (Kapitel 8) und Phenylbenzoat (Kapitel 9) überprüft, und der Einfluss des Carbonsäurerestes diskutiert.

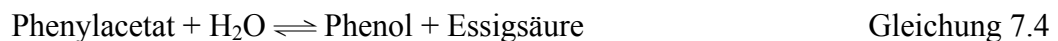
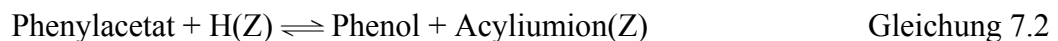
7.1 Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus

Die Bildung der Hydroxyacetophenone wird in der Literatur kontrovers diskutiert und konnte bislang nicht abschließend geklärt werden. Den Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus wurden die in Kapitel 3.2.1 vorgestellten Arbeiten zugrunde gelegt. Ziel der Untersuchungen war es zu klären, ob *o*-HAP ausschließlich durch *intramolekulare* Umlagerung des Phenylacetats gebildet wird, oder zusätzlich eine Acylierung des gebildeten Phenols in *ortho*-Position erfolgt. Ferner sollte die Frage der Bildung des *p*-HAP beantwortet werden, welches aus der Acylierung des Phenols in *para*-Position und/oder der Spaltung des *p*-AAP resultieren kann.

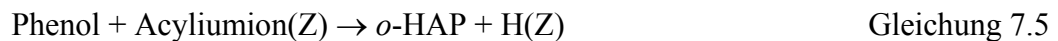
Die Gleichungen 7.1-7.8 beschreiben die einzelnen möglichen Reaktionen des komplexen Reaktionsschemas, die durch verschiedene Experimente überprüft wurden.

Phenylacetat kann mit dem Brønsted-aziden Zentrum des Zeolithen - bezeichnet als H(Z) - in einer *intramolekularen* Reaktion zum *o*-HAP reagieren (Gleichung 7.1). Eine *intramolekulare* Umlagerung in das *para*-Isomer ist aufgrund der räumlichen Distanz zwischen der Carbonylfunktion und der *para*-Position unwahrscheinlich, so dass eine *intramolekulare* Bildung von

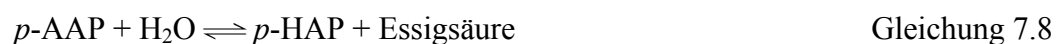
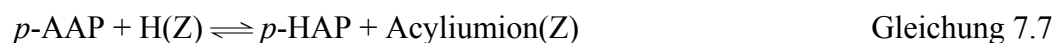
p-HAP vernachlässigt werden kann. Ferner ist eine Esterspaltung am sauren Zentrum unter Bildung von Phenol und einem am Zeolithen adsorbierten Acyliumion - bezeichnet als Acyliumion(Z) - möglich (Gleichung 7.2), sowie die Acylierung eines weiteren Phenylacetatmoleküls mit diesem Acyliumion (Gleichung 7.3) unter Bildung von *p*-AAP und Rückbildung des aziden Zentrums. Essigsäure tritt als Reaktionsprodukt der durch Spuren von Wasser hervorgerufenen Esterhydrolyse auf (Gleichung 7.4):



Das durch die Esterspaltung gebildete Phenol (Gleichungen 7.2 und 7.4) kann mit dem Acyliumion unter Rückbildung des Brønsted-aziden Zentrums zu den Hydroxyacetophenonen weiterreagieren (Gleichung 7.5-7.6):



Das durch Acylierung von Phenylacetat gebildete *p*-AAP kann in einer Esterspaltung entsprechend Gleichung 7.2 zu *p*-HAP und einem Acyliumion reagieren (Gleichung 7.7), sowie entsprechend Gleichung 7.4 mit Wasser zu *p*-HAP und Essigsäure (Gleichung 7.8):



Zunächst wurde durch Einsetzen der Hydroxyacetophenone als Edukte in einem Standardexperiment die Reversibilität der Reaktionen mit den Gleichungen 7.1, 7.5 und 7.6 überprüft. In keiner der Reaktionen wurde eine Umsetzung des jeweiligen Edukts beobachtet, so dass eine Rückreaktion für die genannten Reaktionen unter Verwendung von Zeolith H-Beta allenfalls eine stark untergeordnete Rolle spielt und daher bei den weiteren Betrachtungen unberücksichtigt bleiben wird. Die Reaktion des *p*-AAP an H-Beta führt wie gemäß Gleichung 7.7

erwartet zur Bildung von *p*-HAP. Daneben findet durch Spuren von Wasser eine Hydrolyse des Esters zu Essigsäure und *p*-HAP statt (Gleichung 7.8). Eine Deacylierung des *p*-AAP am sauren Zentrum zu Phenylacetat gemäß Gleichung 7.3 findet nicht statt. Eine Abspaltung von kerngebundenen Acylgruppen kann demnach generell ausgeschlossen werden. Eine Wiederherstellung des am sauren Zentrum gespaltenen Esters durch O-Acylierung gemäß den Gleichungen 7.2 und 7.7 ist hingegen als wahrscheinlich anzunehmen.

Weitere Aussagen zum Reaktionsmechanismus können aus dem Verlauf der Produktselektivitäten in Abhängigkeit vom Umsatz, der eine Einteilung in Primär- und Sekundärprodukte erlaubt, gewonnen werden. Das Selektivitäts-Umsatz-Diagramm in Abbildung 7.3 zeigt, dass Phenol und *p*-AAP bei niedrigen Umsätzen mit hohen initialen Anteilen als primäre Produkte mit Selektivitäten von etwa 40 Mol-% gebildet werden, ebenso Essigsäure mit einer Selektivität von 8 Mol-% als primäres Produkt durch die Hydrolyse von Phenylacetat. Die bei niedrigen Umsätzen ermittelten Selektivitäten der Hydroxyacetophenone von etwa 5 Mol-% lassen keinen Schluss auf primäre und sekundäre Bildungswege zu. Der mit steigendem Umsatz ansteigende Verlauf der Selektivitäten deutet jedoch auf einen sekundären Bildungsweg hin. Aus dem Selektivitätsverlauf ist daher zu schließen, dass das *o*-HAP neben der *intramolekularen* Umlagerung des Phenylacetats zusätzlich durch die C-Acylierung des Phenols als *intermolekularen* Reaktionsschritt gebildet wird (Gleichung 7.1, 7.5). Eine Unterscheidung der beiden für die Bildung des *p*-HAP vorgeschlagenen Wege (Gleichung 7.6, 7.7) ist anhand des Selektivitätsverlaufs nicht möglich.

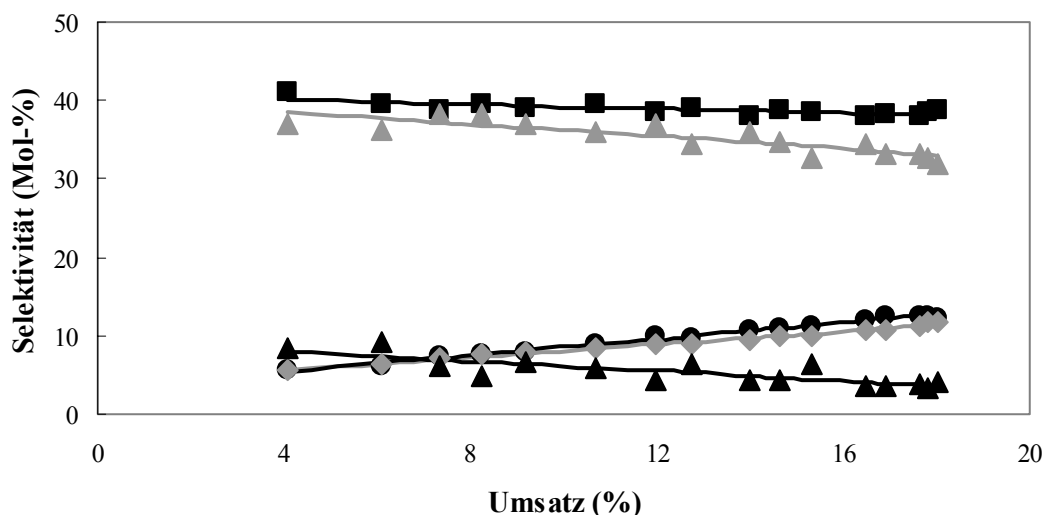


Abbildung 7.3: Selektivitäts-Umsatz-Verhalten der Fries-Umlagerung von Phenylacetat an Zeolith H-Beta: (■) Phenol; (◆) *o*-HAP; (●) *p*-HAP; (▲) *p*-AAP; (▲) Essigsäure (T = 452K; t = 120 min; 0,35 mol Phenylacetat; 2 g H-Beta (Si/Al = 12,5)).

Eine Möglichkeit zur Unterscheidung von *intra*- und *intermolekularem* Reaktionsweg ist die Durchführung so genannter *Crossover*-Experimente. Hierzu wird die Reaktion in Anwesenheit einer weiteren aromatischen Substanz durchgeführt. Wird diese Substanz bei dem Experiment acyliert, muss angenommen werden, dass zumindest ein Teil der Reaktion *intermolekular* verläuft. Findet keine Acylierung statt, ist dies hingegen kein Beweis für einen vollständig *intramolekularen* Reaktionsablauf, da eine geringere Aktivität der zugesetzten Substanz in Betracht gezogen werden muss. Für das *Crossover*-Experiment wurde Methoxybenzol (Anisol) als zusätzliche aromatische Komponente ausgewählt. Freese *et al.* [52] zeigten, dass die Acylierung von Anisol an Zeolith H-Beta mit gutem Umsatz und hoher *para*-Selektivität (> 99 Mol-%) abläuft. Abbildung 7.4 veranschaulicht die möglichen Reaktionen des Acyliumions im *Crossover*-Experiment. Bei Ablauf einer *intermolekularen* Reaktion ist neben der Bildung von *p*-Methoxyacetophenon (*p*-MAP) eine Zunahme der Selektivität von Phenol zu erwarten, welches mit dem Anisol um das Acylierungsagens konkurriert. Aus der Reaktion des Acyliumions mit dem Anisol sollte des Weiteren eine Abnahme der Selektivitäten der Produkte *p*-HAP und *p*-AAP resultieren, die durch Reaktion des Acyliumions mit Phenol bzw. Phenylacetat gebildet werden. Eine Abnahme der Selektivität des *ortho*-HAP würde bestätigen, dass auch das *ortho*-Isomer durch eine *intermolekulare* Acylierung des Phenols gebildet wird.

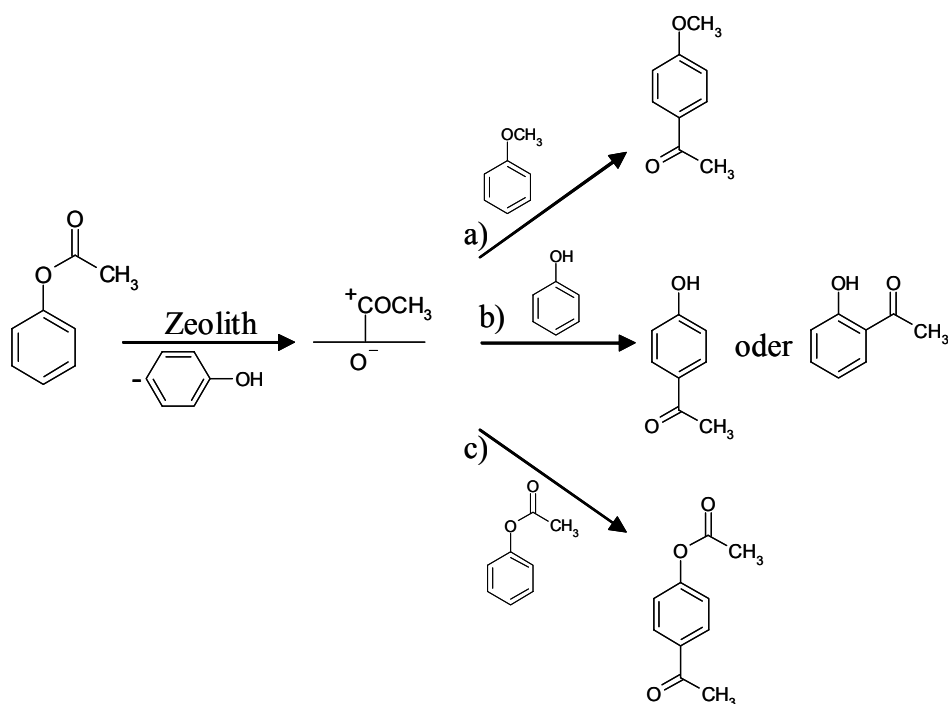


Abbildung 7.4: Mögliche Reaktionen des Acyliumions beim *Crossover*-Experiment mit Anisol.

Für das Experiment wurden zu einem normalen Reaktionsansatz zusätzlich 0,05 mol Anisol gegeben. Die Beeinflussung der Produktselektivitäten in der erwarteten Weise durch die Zugabe von Anisol (Tabelle 7.1) liefert den Beweis, dass die Fries-Umlagerung von Phenylacetat zum Teil *intermolekular* abläuft. Die Abnahme der *o*-HAP Selektivität weist auf einen möglichen *intermolekularen* Bildungsweg dieses Isomers hin.

Tabelle 7.1: Umsätze und Selektivitäten des *Crossover*-Experiments mit Anisol im Vergleich zur Standardreaktion (T = 452 K; t = 6 h; 0,35 mol Phenylacetat; 0,05 mol Anisol; 2 g H-Beta (Si/Al = 12,5); in Mol-%).

	Umsatz		Selektivität				
	Phenylacetat	Anisol	Phenol	<i>o</i> -HAP	<i>p</i> -HAP	<i>p</i> -AAP	<i>p</i> -MAP
<i>Crossover</i> -Experiment	18,6	33,3	45,6	9,8	8,1	18,0	15,4
Standard-Experiment	19,1	0,0	37,0	14,3	13,9	32,5	0,0

Zur weiteren Untersuchung des *intermolekularen* Reaktionsweges wurde die Fries-Umlagerung von Phenylacetat in Gegenwart von Phenol durchgeführt. Analog zur Reaktion mit Anisol stellt das Phenol einen Reaktanden dar, der mit dem Phenylacetat in Konkurrenz um das Acyliumion tritt, so dass eine Abnahme der Selektivität des *p*-AAP zu erwarten ist. Hingegen sollten die Selektivitäten der Hydroxyacetophenone, die durch die Reaktion des Phenols mit dem Acyliumion gebildet werden können, zunehmen.

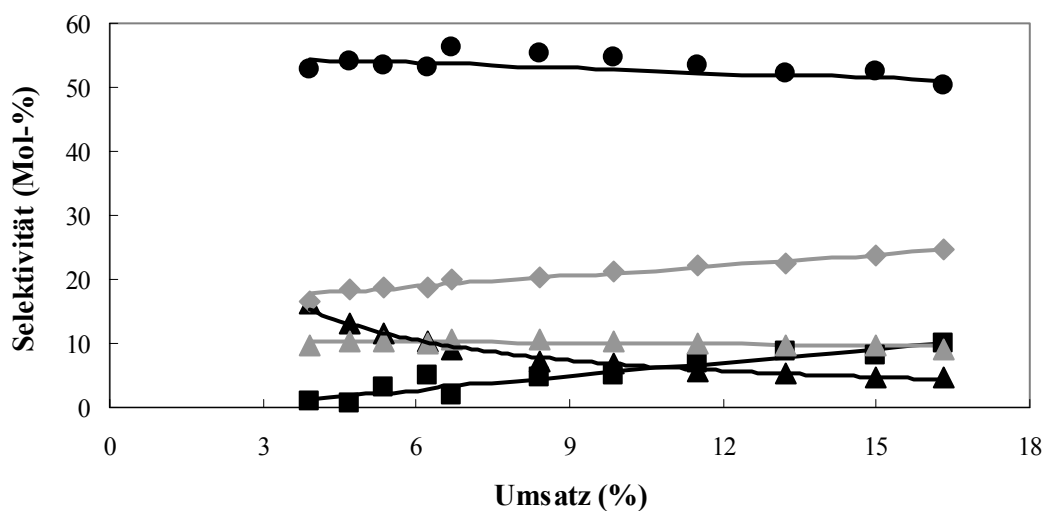


Abbildung 7.5: Selektivitäts-Umsatz-Verhalten der Fries-Umlagerung von Phenylacetat in Gegenwart von Phenol an Zeolith H-Beta: (■) Phenol; (◆) *o*-HAP; (●) *p*-HAP; (▲) *p*-AAP; (▲) Essigsäure (T = 452K; t = 120 min; 0,35 mol Phenylacetat; 0,35 mol Phenol; 2 g H-Beta (Si/Al = 12,5)).

Das Selektivitäts-Umsatz-Diagramm in Abbildung 7.5 zeigt, dass *p*-HAP bei Zusatz von Phenol eindeutig als primäres Produkt gebildet wird. Die Selektivität des *o*-HAP wird

ebenfalls gesteigert, jedoch in deutlich geringerem Ausmaß als die des *p*-HAP. Im Gegensatz zu den von Neves *et al.* [48-50] erhaltenen Resultaten der Acylierung von Phenol mit Essigsäure an H-ZSM-5 in der Gasphase, ist im hier vorliegenden Fall die Acylierung von Phenol in der *para*-Position gegenüber der Acylierung in *ortho*-Position signifikant bevorzugt.

Die bevorzugte Acylierung des Phenols in *para*-Position konnte des Weiteren durch die Durchführung der Phenylacetat-Umlagerung in Gegenwart von Essigsäure als Acylierungsagens bestätigt werden (Abbildung 7.6).

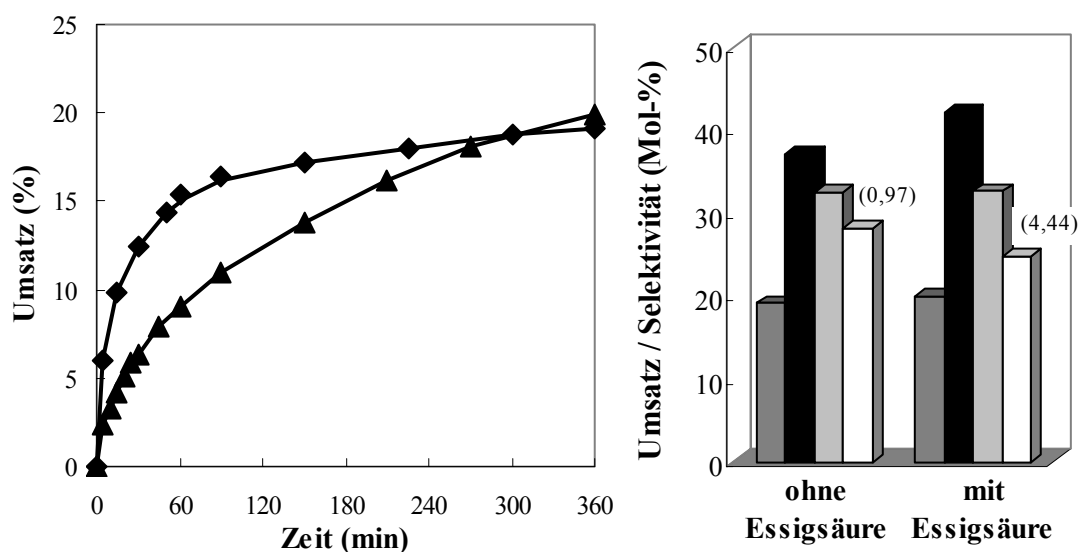


Abbildung 7.6: Vergleich des Aktivitäts-Zeit-Verhaltens (links) und der Produktverteilung (rechts) der Fries-Umlagerung von Phenylacetat bei Zusatz von Essigsäure: (◆) ohne Essigsäure; (▲) unter Zugabe von Essigsäure; dunkelgrau: Umsatz; schwarz: Selektivität (Phenol); hellgrau: Selektivität (*p*-AAP); weiß: Selektivität (*o*-HAP + *p*-HAP); in Klammern: Verhältnis *p*-/*o*-HAP (T = 452 K; t = 360 min; 0,35 mol Phenylacetat; 0,35 mol Essigsäure; 2 g H-Beta (Si/Al = 12,5)).

Die Zugabe von Essigsäure bewirkt zunächst eine Verlangsamung der Reaktion. Die Bildung sämtlicher Produkte verläuft in Gegenwart der Essigsäure deutlich langsamer, so dass die beobachtete Verzögerung der Reaktion auf die Konkurrenz von Phenylacetat und Essigsäure um die freien Oberflächenplätze zurückgeführt werden muss. Durch die Acylierung der Oberfläche mit Essigsäure steht eine gegenüber der Reaktion ohne Essigsäurezusatz erhöhte Menge Acyliumionen für die Acylierung des Phenylacetats bzw. Phenols zur Verfügung. Die Bildung eines Acyliumions aus der Essigsäure ist gleichzeitig mit der Bildung von Wasser verbunden, so dass die Hydrolyse des Esters (Gleichung 7.4) und damit die Bildung von Phenol gefördert wird. Die damit gesunkene Phenylacetat-Konzentration erklärt die trotz

Zusatz eines Acylierungsmittels gleich bleibende Selektivität des *p*-AAP. Hingegen wird das *p*-/*o*-HAP Verhältnis, welches in einem Standardexperiment nach einer Reaktionszeit von 360 min 0,97 beträgt, durch die Zugabe von 0,35 mol Essigsäure auf den Wert 4,44 gesteigert. Die Steigerung dieses Wertes ist zum Teil auf die wegen der gesunkenen Phenylacetat-Konzentration verminderte Menge des *intramolekular* gebildeten *o*-HAP zurückzuführen, zum anderen, größeren Teil auf die bevorzugte Acylierung des Phenols in *para*-Position zum *p*-HAP.

Der Vergleich zwischen den hier dargestellten Experimente und den von Neves *et al.* [48-50] erzielten Ergebnissen zeigt deutlich den Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die bei der Fries-Umlagerung ablaufenden Reaktionsschritte. Während in der Gasphase die C-Acylierung des Phenols in *ortho*-Position bevorzugt ist, wird unter Flüssigphasenbedingungen die Acylierung in *para*-Position favorisiert. Die für die Reaktion in der Gasphase postulierte Stabilisierung des Übergangszustandes der Acylierung durch die benachbarte OH-Gruppe (Kapitel 3.2.1, Abbildung 3.5), die die Bildung des *o*-HAP begünstigt, spielt scheinbar in der flüssigen Phase nur eine untergeordnete Rolle. Findet keine derartige Stabilisierung statt, ist es wahrscheinlich, dass die Anlagerung des Phenols an das adsorbierte Acyliumion aus sterischen Gründen leichter in *para*-Position erfolgt, wohingegen die Anlagerung in *ortho*-Position durch die benachbarte OH-Gruppe behindert wird. Im letzteren Fall ist aufgrund der Annäherung der OH-Gruppe an das Acyliumion auch die O-Acylierung unter Rückbildung des Phenylacetats (Gleichung 7.2) als leicht ablaufende Konkurrenzreaktion denkbar.

Anhand der erläuterten Untersuchungen wurden die aus der Literatur bekannten, zum Teil widersprüchlichen Mechanismen der heterogen-katalysierten Fries-Umlagerung (siehe Kapitel 3.2.1) überprüft. Abbildung 7.7 zeigt das Schema des abgeleiteten Reaktionsmechanismus, der bis auf die mögliche Bildung des *p*-HAP durch Spaltung von *p*-AAP mit dem von Pouilloux [47] vorgeschlagenen Mechanismus übereinstimmt.

Phenylacetat kann mit den aziden Zentren des Zeolithen auf unterschiedliche Art reagieren.

1. Auf die Anlagerung des Protons an das Sauerstoffatom des Esters folgt eine *intramolekulare* Umlagerung unter Bildung von *o*-HAP, wobei das azide Zentrum unverändert aus der Reaktion hervorgeht.
2. Die Anlagerung des Protons führt zur Abspaltung eines Acyliumions, welches auf der Oberfläche des Katalysators adsorbiert bleibt. Dieses Acyliumion reagiert mit dem gleichzeitig gebildeten Phenol in einer Acylierungsreaktion zu *o*- und *p*-HAP weiter (C-Acylierung) oder zurück zum Ausgangsprodukt (O-Acylierung), wodurch der Zeolith in beiden Fällen wieder in seine aktive H-Form zurückgeführt wird. Ferner ist eine Reaktion des Acyliumions mit einem weiteren Estermolekül unter Bildung von

p-AAP möglich. Eine Acylierung des Phenylacetats in *ortho*-Position zum *o*-AAP erfolgt aus sterischen Gründen nicht.

Das *p*-AAP reagiert mit den aziden Zentren des Zeolithen analog dem Phenylacetat in einer reversiblen Reaktion unter Abspaltung eines Acyliumions zum *p*-HAP. Eine *intramolekulare* Umlagerung des *p*-AAP wird durch die räumliche Begrenzung der Zeolithkanäle verhindert. Ferner ist eine Hydrolyse des Phenylacetats und des *p*-AAP zu Phenol und Essigsäure bzw. *p*-HAP und Essigsäure möglich (nicht im Schema aufgeführt).

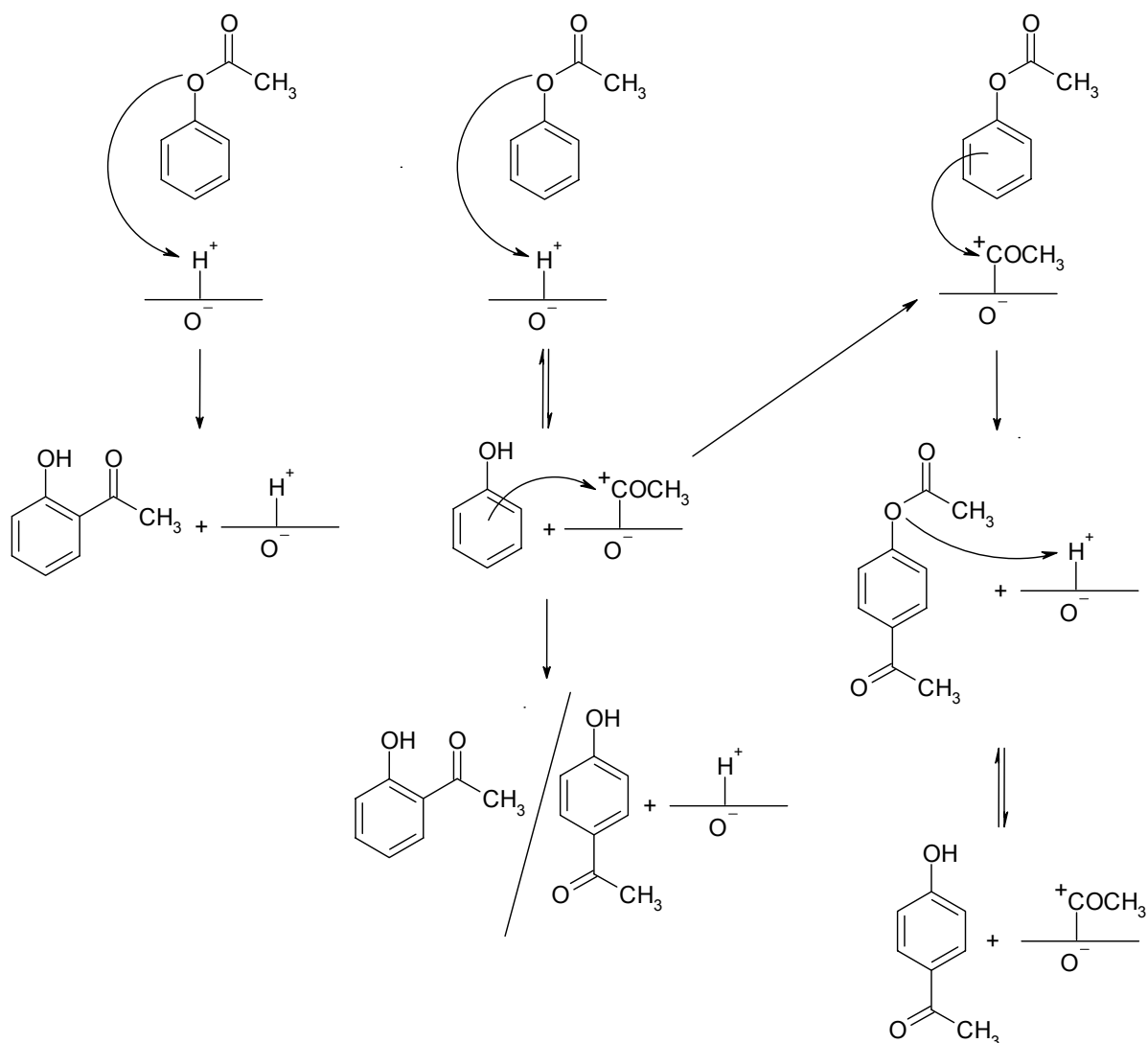


Abbildung 7.7: Mechanismus der zeolith-katalysierten Fries-Umlagerung von Phenylacetat.

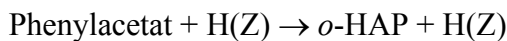
7.2 Modellierung der Reaktionskinetik

Bei der im Rahmen dieser Arbeit erfolgten Modellierung der Reaktionskinetik soll ein Modell möglichst geringer Komplexität verwendet werden, welches dennoch in der Lage ist, die verschiedenen Teilschritte der Fries-Umlagerung sicher zu beschreiben.

Eine Beschreibung der durch Zeolithe heterogen-katalysierten Reaktionen ist unter Berücksichtigung unterschiedlicher Adsorptionskonstanten und Diffusionsgeschwindigkeiten aufgrund der Vielzahl an Parametern sehr aufwendig. Die vereinfachte Annahme gleicher Adsorption und Diffusion aller Komponenten im Zeolithen führt zu einem pseudohomogenen kinetischen Modell. Dabei stand im Vordergrund der Untersuchungen, ob eine sichere Beschreibung der Konzentrationsverläufe aller Komponenten mit Hilfe des Modells möglich ist. Die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten dienen daher nur der qualitativen Interpretation.

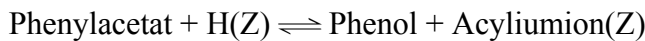
Die Gleichungen für die Teilschritte lassen sich entsprechend den Reaktionsteilschritten (Gleichungen 7.1- 7.3 und 7.5- 7.7) folgendermaßen formulieren:

- Intramolekulare Umlagerung von Phenylacetat zu *o*-HAP:



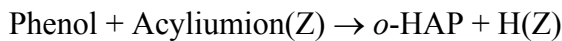
$$r_1 = k_1 \cdot x_{\text{Phenylacetat}} \cdot \theta \quad \text{Gleichung 7.9}$$

- Spaltung des Phenylacetats in Phenol und ein Acyliumion + Rückreaktion:



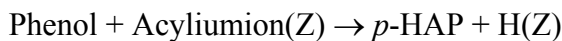
$$r_2 = k_2 \cdot x_{\text{Phenylacetat}} \cdot \theta - k_{-2} \cdot x_{\text{Phenol}} \cdot (1 - \theta) \quad \text{Gleichung 7.10}$$

- Acylierung des Phenols mit dem Acyliumion zum *o*-HAP:



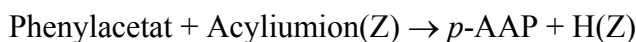
$$r_3 = k_3 \cdot x_{\text{Phenol}} \cdot (1 - \theta) \quad \text{Gleichung 7.11}$$

- Acylierung des Phenols mit dem Acyliumion zum *p*-HAP:



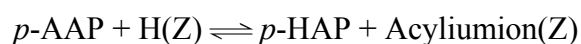
$$r_4 = k_4 \cdot x_{\text{Phenol}} \cdot (1 - \theta) \quad \text{Gleichung 7.12}$$

- Acylierung des Phenylacetat mit dem Acyliumion zum *p*-AAP:



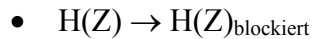
$$r_5 = k_5 \cdot x_{\text{Phenylacetat}} \cdot (1 - \theta) \quad \text{Gleichung 7.13}$$

- Spaltung des *p*-AAP in *p*-HAP und ein Acyliumion + Rückreaktion:



$$r_6 = k_6 \cdot x_{\textit{p}\text{-AAP}} \cdot \theta - k_{-6} \cdot x_{\textit{p}\text{-HAP}} \cdot (1 - \theta) \quad \text{Gleichung 7.14}$$

Die Desaktivierung des Zeolithen wird durch eine Abnahme der für die Reaktion zur Verfügung stehenden aziden Zentren beschrieben:



$$r_7 = k_7 \cdot \theta$$

Gleichung 7.15

mit	r	Reaktionsgeschwindigkeit [$\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]
	k	Geschwindigkeitskonstante [$\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]
	x_i	Molenbruch der Komponente i [-]
	θ	Anzahl der freien aziden Zentren bezogen auf die Anzahl aller an der Reaktion beteiligten Zentren [-]

Aus der Masse des Katalysators ergibt sich die für die Reaktion zur Verfügung stehende Anzahl azider Zentren. Für den Fall, dass alle Zentren in der aziden Ausgangsform vorliegen gilt $\theta = 1$. Der Anteil der in der Reaktion gebildeten Acyliumionen bezogen auf die Anzahl aller Zentren ($H(Z) + \text{Acyliumion}(Z)$) entspricht demnach $(1 - \theta)$.

Die Bildung von Essigsäure durch Hydrolyse von Phenylacetat wurde bei der Modellannahme aufgrund der kleinen Mengen zugunsten einer geringeren Modellkomplexität vernachlässigt.

Die experimentellen Daten der Fries-Umlagerung von Phenylacetat bei verschiedenen Temperaturen ($T = 424, 433, 443, 452$ und 462 K) wurden zur Anpassung der Geschwindigkeitskonstanten genutzt. Als Zielfunktion bei der Anpassung der kinetischen Parameter wurde mit einem in C++ programmierten Programm der absolute Fehler der berechneten zu den experimentellen Zusammensetzungen minimiert. Die Gleichungen für die Reaktionsgeschwindigkeiten (Gleichungen 7.9 - 7.15) wurden numerisch mittels eines Runge-Kutta-Algorithmus gelöst. Die Optimierung der kinetischen Parameter erfolgt dabei mit Hilfe der Simplex-Nelder-Mead-Methode [113], welche die gewählte Zielfunktion minimiert. Die Funktionsweise des Programms ist in Abbildung 7.8 schematisch dargestellt.

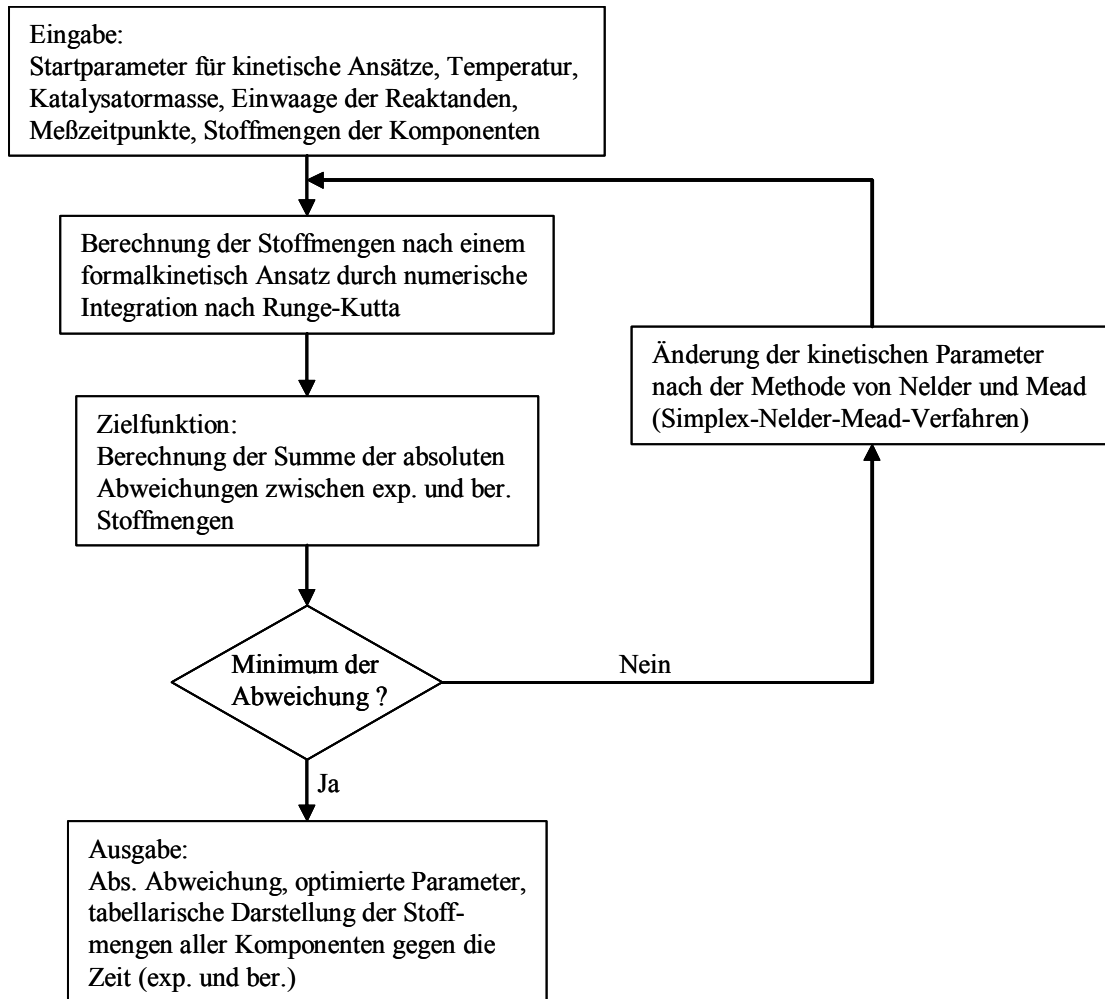


Abbildung 7.8: Flussdiagramm des Programms zur Anpassung der kinetischen Parameter.

Die Abbildungen 7.9 und 7.10 zeigen den Vergleich der experimentell ermittelten Stoffmengen mit den modellierten Verläufen exemplarisch für die Temperaturen 424 K und 452 K. Für beide Temperaturen gelingt trotz des stark vereinfachten Modells eine zuverlässige Beschreibung. Die Abweichungen zwischen experimentellen und berechneten Daten liegen innerhalb der analytischen Genauigkeit.

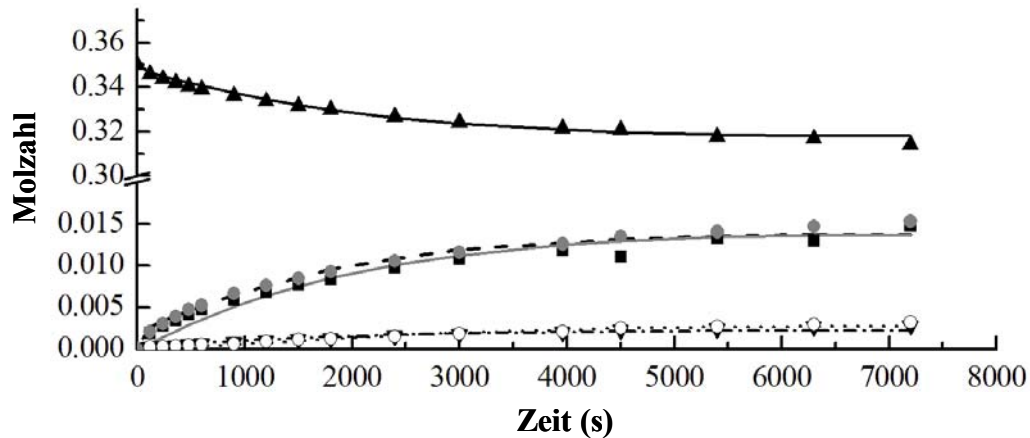


Abbildung 7.9: Molzahländerung als Funktion der Zeit für die Fries-Umlagerung von Phenylacetat an Zeolith H-Beta bei 424 K; Phenylacetat: (—) berechnet, (▲) experimentell; Phenol: (---) berechnet, (■) experimentell; *o*-HAP: (-.-) berechnet, (▼) experimentell; *p*-HAP: (.....) berechnet, (○) experimentell; *p*-AAP: (—) berechnet, (●) experimentell ($T = 424 \text{ K}$; $t = 120 \text{ min}$; $0,35 \text{ mol}$ Phenylacetat; 2 g H-Beta ($\text{Si}/\text{Al} = 12,5$)).

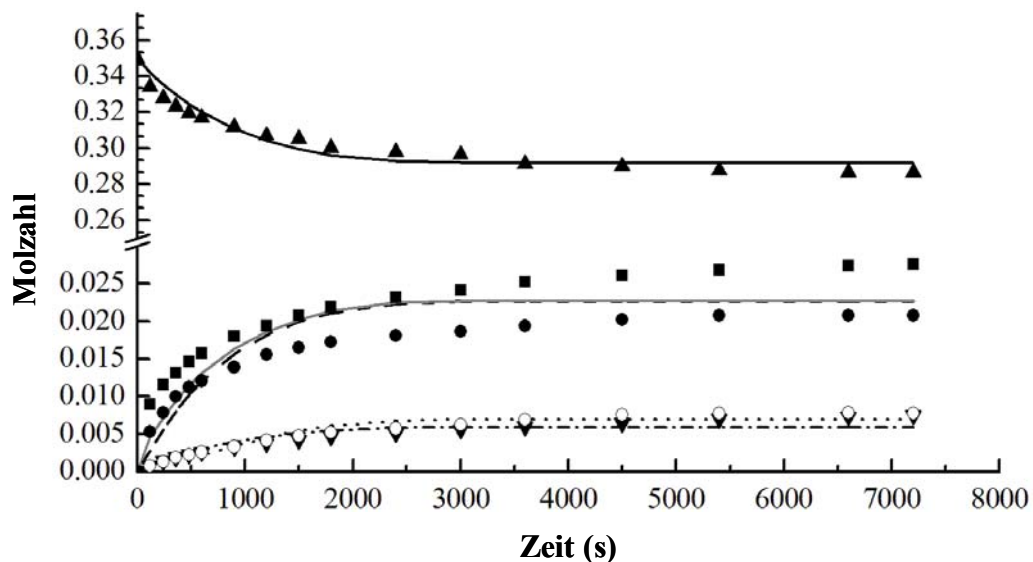


Abbildung 7.10: Molzahländerung als Funktion der Zeit für die Fries-Umlagerung von Phenylacetat an Zeolith H-Beta bei 452 K; Phenylacetat: (—) berechnet, (▲) experimentell; Phenol: (---) berechnet, (■) experimentell; *o*-HAP: (-.-) berechnet, (▼) experimentell; *p*-HAP: (.....) berechnet, (○) experimentell; *p*-AAP: (—) berechnet, (●) experimentell ($T = 452 \text{ K}$; $t = 120 \text{ min}$; $0,35 \text{ mol}$ Phenylacetat; 2 g H-Beta ($\text{Si}/\text{Al} = 12,5$)).

Tabelle 7.2 gibt den für die Reaktion bei 452 K erhaltenen Parametersatz wieder.

Tabelle 7.2: Kinetische Konstanten der Fries-Umlagerung von Phenylacetat an Zeolith H-Beta (Si/Al = 12,5) bei T = 452 K.

x	Reaktionsteilschritt	k_x (mol·g ⁻¹ ·s ⁻¹)	k_{-x} (mol·g ⁻¹ ·s ⁻¹)
1	$\text{Phenylacetat} + H(Z) \xrightarrow{k_1} o\text{-HAP} + H(Z)$	0,38	-
2	$\text{Phenylacetat} + H(Z) \xrightleftharpoons[k_{-2}]{k_2} \text{Phenol} + \text{Acyliumion}(Z)$	1,90	$3,37 \cdot 10^{-3}$
3	$\text{Phenol} + \text{Acyliumion}(Z) \xrightarrow{k_3} o\text{-HAP} + H(Z)$	$3,70 \cdot 10^{-3}$	-
4	$\text{Phenol} + \text{Acyliumion}(Z) \xrightarrow{k_4} p\text{-HAP} + H(Z)$	1,98	-
5	$\text{Phenylacetat} + \text{Acyliumion}(Z) \xrightarrow{k_5} p\text{-AAP} + H(Z)$	0,26	-
6	$p\text{-AAP} + H(Z) \xrightleftharpoons[k_{-6}]{k_6} p\text{-HAP} + \text{Acyliumion}(Z)$	0,06	0,02
7	$H(Z) \xrightarrow{k_7} H(Z)_{\text{blockiert}}$	0,05	-

Die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten können zu einer qualitativen Interpretation des Reaktionsmechanismus herangezogen werden. Das in Kapitel 7.1 beschriebene, auf den experimentellen Ergebnissen basierende Verständnis der einzelnen Reaktionsschritte wird durch die kinetische Modellierung gut wiedergegeben. Insbesondere bezüglich der Frage der *intra*- und *intermolekularen* Bildung von *o*-HAP liefert die kinetische Analyse genauere Erkenntnisse. Der Vergleich der Konstanten k_4 und k_3 zeigt die bevorzugte Acylierung des Phenols in *para*-Position unter Bildung von *p*-HAP ($k_4 \gg k_3$), die experimentell durch die Durchführung der Fries-Umlagerung in Gegenwart von Phenol und Essigsäure nachgewiesen wurde. Das gegenüber k_3 größere k_1 lässt auf die vorwiegend *intramolekulare* Bildung des *o*-HAP schließen ($k_1 \gg k_3$). Ferner ist interessant, dass die Geschwindigkeitskonstante der Acylierung von Phenol in *para*-Position deutlich größer ist als die der Phenylacetat-Acylierung ($k_4 \gg k_5$) und die Weiterreaktion des aus letzterer Reaktion entstandenen *p*-AAP nur langsam erfolgt. Demnach wird das *p*-HAP vorwiegend durch die Reaktion des Acyliumions mit Phenol gebildet, wohingegen der Reaktionsweg über das *p*-AAP nur wenig beiträgt. Die in Kapitel 7.1 dargelegten experimentellen Resultate boten nicht die Möglichkeit zwischen den beiden denkbaren Mechanismen zur Bildung von *p*-HAP zu unterscheiden. An diesem Punkt stellt die kinetische Modellierung somit nicht nur ein Instrument zur Validierung, sondern auch zur Erweiterung des Verständnisses des Reaktionsmechanismus dar.

Die für verschiedene Reaktionstemperaturen erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten lassen sich nicht mit der Temperatur korrelieren. In eine detaillierte Betrachtung müssten die Adsorptionskonstanten der einzelnen Komponenten und deren Temperaturabhängigkeit einbezogen werden. Eine zu einer solchen genauen Untersuchung notwendige quantitative Analyse ist aufgrund der hohen Komplexität des Systems schwierig und erfordert die Erweiterung der experimentellen Datenbasis und eine genaue Kenntnis der Adsorptionsgleichgewichte.

In der bestehenden Form ist das Modell trotz der Vernachlässigung der Adsorptionseffekte, die eine große Rolle bei der Fries-Umlagerung spielen (siehe Kapitel 7.5), dennoch in der Lage, die experimentell ermittelten Resultate richtig wieder zugeben und die aus diesen gezogenen Schlussfolgerungen zu untermauern.

7.3 Anwendung verschiedener Zeolithe

Die Fries-Umlagerung von Phenylacetat wurde an verschiedenen Zeolithen durchgeführt. Für die Untersuchungen wurden die beiden weitporigen Zeolithe H-Beta und H-Y sowie der mittelporige Zeolith H-ZSM-5 gewählt, deren Aktivität in der Fries-Umlagerung in der Literatur kontrovers diskutiert wird (siehe Kapitel 3.2.3). Berechnungen der Molekülgrößen der an der Fries-Umlagerung von Phenylacetat beteiligten Komponenten (siehe Anhang 12.4) machen deutlich, dass der Zugang des Eduktes zu den aktiven Zentren auf der inneren Oberfläche des Zeolithen für alle drei Zeolithtypen möglich ist, und des Weiteren kein Produkt in seiner Dimension die Größe der Zeolithkanäle überschreitet.

Ein Vergleich des Aktivitäts-Zeit-Verhaltens und der Produktverteilung der Zeolithe H-Beta ($\text{Si/Al} = 12,5$), H-Y ($\text{Si/Al} = 13$) und H-ZSM-5 ($\text{Si/Al} = 45$) ist in Abbildung 7.11 dargestellt. Die drei Zeolithe zeigen deutlich voneinander abweichende Resultate. Zeolith H-Beta weist den höchsten Umsatz auf. Die Aktivität des Zeolithen H-Beta nimmt innerhalb von 120 min stark ab, nach dieser Zeit kann lediglich noch eine geringe Umsatzsteigerung erzielt werden. Zeolith H-Y ist nur in den ersten Minuten der Reaktion aktiv, wohingegen Zeolith H-ZSM-5 eine sehr geringe aber konstante Aktivität zeigt. Hauptprodukt ist in jedem Fall Phenol neben großen Mengen des disubstituierten *p*-Acetoxyacetophenon (*p*-AAP). Zwischen dem *p*/*o*-HAP-Verhältnis, welches ein Maß für die Formselektivität des Zeolithen darstellen sollte, und der Porengröße des verwendeten Zeolithen kann im Gegensatz zu den Arbeiten von Vogt *et al.* [64] und van Bekkum *et al.* [70] kein systematischer Zusammenhang festgestellt werden. Zwar zeigt Zeolith H-Beta eine bessere *p*-HAP Selektivität als Zeolith H-Y, der mittelporige

Zeolith H-ZSM-5 zeigt jedoch eine unerwartet hohe Selektivität des *o*-HAP. Dieses Verhalten ist auch bei vergleichbaren Umsätzen zu beobachten.

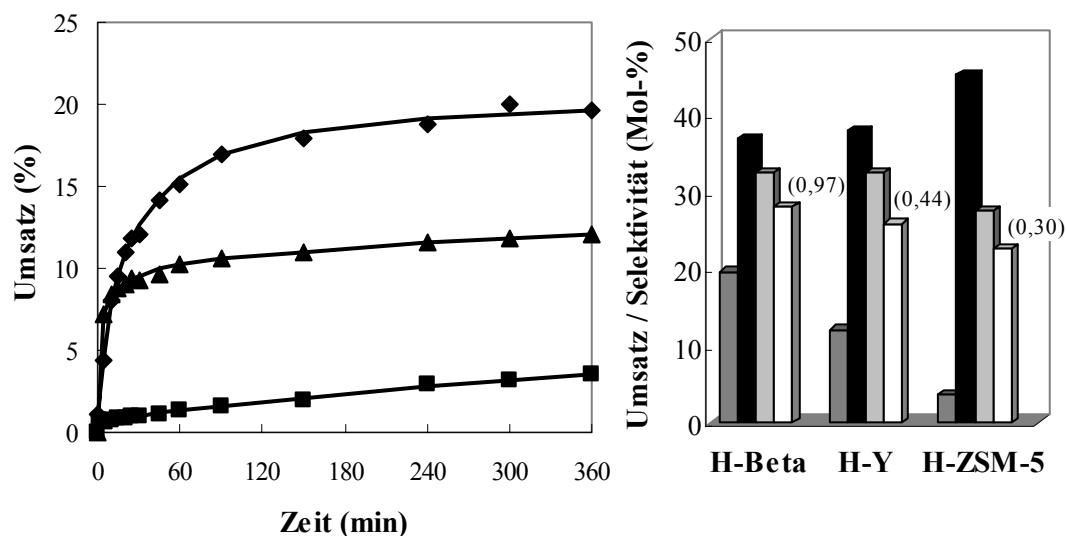


Abbildung 7.11: Aktivitäts-Zeit-Verhalten (links) und Produktverteilung (rechts) der Fries-Umlagerung von Phenylacetat an verschiedenen Zeolithtypen: (◆) H-Beta; (▲) H-Y; (■) H-ZSM-5; dunkelgrau: Umsatz; schwarz: Selektivität (Phenol); hellgrau: Selektivität (*p*-AAP); weiß: Selektivität (*o*-HAP + *p*-HAP); in Klammern: Verhältnis *p*-/*o*-HAP (T = 452 K; t = 360 min; 0,35 mol Phenylacetat; 2 g Zeolith).

Zur detaillierteren Untersuchung des Einflusses verschiedener Zeolithtypen sowie des Si/Al-Verhältnisses wurden Experimente unter Verwendung verschiedener H-Beta, H-Y und H-ZSM-5 Zeolithe durchgeführt. Tabelle 7.3 zeigt die Resultate der Fries-Umlagerung von Phenylacetat an verschiedenen Beta Zeolithen.

Tabelle 7.3: Umsätze und Selektivitäten der Fries-Umlagerung von Phenylacetat an Zeolith H-Beta (T = 452 K; t = 360 min; 0,35 mol Phenylacetat; 2 g Zeolith; in Mol-%).

Zeolith (Si/Al)	Umsatz	Phenol	<i>p</i> -AAP	<i>o</i> -HAP + <i>p</i> -HAP	<i>p</i> -/ <i>o</i> -HAP
H-Beta (12,5)	19,1	37,0	32,5	28,2	0,97
H-Beta (57,5)	20,1	33,7	32,0	31,5	0,83
H-Beta (75)	19,2	39,5	30,5	22,4	0,96
H-Beta (90)	17,6	33,2	35,1	29,9	0,89
H-Beta (115)	17,3	37,1	32,7	25,9	0,89

Die unter Verwendung von Zeolith H-Beta erhaltenen Umsätze und Selektivitäten zeigen keine Abhängigkeit vom Si/Al-Verhältnis. Im betrachteten Bereich von Si/Al = 12,5 bis Si/Al = 115 scheinen weder die Anzahl noch die Stärke der aziden Zentren, die aufgrund des unterschiedlichen Si/Al-Verhältnisses voneinander verschieden sein sollten (siehe Anhang 12.1),

Einfluss auf die katalytische Aktivität des Katalysators zu nehmen. Vogt *et al.* [64] führen dieses Phänomen auf eine schnelle Desaktivierung des Katalysators und die Bildung von Diffusionsbarrieren auf der Katalysatoroberfläche zurück.

Die Teilnahme von auf der äußeren Oberfläche des Zeolithen vorliegenden aktiven Zentren an der Reaktion kann zur Bildung von Polymerspezies an diesen Zentren führen, die den Zugang zur inneren Oberfläche behindern. Harvey *et al.* [114] zeigten am Beispiel der Acylierung von 2-Methoxynaphthalin mit Essigsäureanhydrid an Zeolith Beta, dass die äußere Oberfläche, die im Falle von Zeolith Beta aufgrund der strukturellen Fehlernungen, die eine raue Oberflächenstruktur hervorrufen, einen Anteil von bis zu 35 % der gesamten Oberfläche einnehmen kann, eine wichtige Rolle für die katalytische Aktivität spielt. Der Einfluss der Aktivität der äußeren Oberfläche wurde an H-Beta Zeolithen untersucht, deren äußere Oberfläche durch Silanierung partiell passiviert ist (Tabelle 7.4).

Tabelle 7.4: Umsätze und Selektivitäten der Fries-Umlagerung von Phenylacetat an silanierten H-Beta Zeolithen* (T = 452 K; t = 360 min; 0,35 mol Phenylacetat; 2 g Zeolith; in Mol-%).

Zeolith (Si/Al)			Umsatz	<i>o</i> -HAP	<i>p</i> -HAP
H-Beta	(75)	nicht silaniert	14,1	13,3	11,2
H-Beta	(75)	5% silaniert	14,6	13,1	11,1
H-Beta	(125)	nicht silaniert	13,9	13,7	12,0
H-Beta	(110)	16% silaniert	13,6	12,1	11,2
H-Beta	(110)	20% silaniert	12,9	12,3	11,3

* Die Silanierung der Proben wurde von Herrn Dr. Röger, SüdChemie AG, durchgeführt.

Die erzielten Umsätze sind aufgrund eines vorhandenen Bindemittelanteils von ca. 30 % bei gleicher eingesetzter Katalysatormasse geringer als die der bereits pulverförmig vorliegenden Proben. Die Ergebnisse bestätigen die an den unbehandelten Proben beobachtete Unabhängigkeit des Umsatzes vom Si/Al-Verhältnis. Durch die partielle Passivierung der äußeren Oberfläche wird kein Effekt auf Umsätze oder Produktverteilungen erreicht. Somit kann eine Hemmung der katalytischen Aktivität durch eine schnelle Bildung polymerer Spezies auf der äußeren Oberfläche, die eine Behinderung des Zugangs zur inneren Oberfläche des Zeolithen bewirken, ausgeschlossen werden. Des Weiteren zeigen diese Ergebnisse, dass die Umlagerung des Phenylacetats vorwiegend im Inneren des Zeolithen ablaufen muss, da aus der Passivierung der äußeren Oberfläche kein Umsatzrückgang resultiert.

Die DRIFT-Spektren und NH₃-TPD-Messungen zeigen, dass die verwendeten Beta Zeolithe trotz unterschiedlicher Si/Al-Verhältnisse keine gravierenden Unterschiede bezüglich ihrer katalytisch relevanten Zentren aufweisen (siehe Kapitel 5). Unter Berücksichtigung dieser

Ergebnisse der Charakterisierungsmethoden bekräftigen die katalytischen Resultate die Vermutung, dass weniger Brønsted-saure Gruppen vorhanden sind und die Reaktion katalysieren, als aufgrund des jeweiligen Si/Al-Verhältnisses erwartet. Es muss davon ausgegangen werden, dass – eventuell synthesebedingt - nur ein Teil des Aluminiums zur Bildung Brønsted-saurer Zentren beiträgt, wohingegen ein anderer Teil in Form einer anderen Spezies vorliegt, welche mit Hilfe der zur Verfügung stehenden Charakterisierungsmethoden nicht identifiziert werden kann.

Im Gegensatz zu den an Zeolith Beta erhaltenen Resultaten ist für Zeolith H-Y ein deutlicher Einfluss des Si/Al-Verhältnisses auf Umsatz und Selektivität zu beobachten (Tabelle 7.5).

Tabelle 7.5: Umsätze und Selektivitäten der Fries-Umlagerung von Phenylacetat an Zeolith H-Y (T = 452 K; t = 360 min; 0,35 mol Phenylacetat; 2 g Zeolith; in Mol-%).

Zeolith (Si/Al)	Umsatz	Phenol	<i>p</i> -AAP	<i>o</i> -HAP + <i>p</i> -HAP	<i>p</i> -/ <i>o</i> -HAP
H-Y (2,75)	5,3	48,5	24,7	18,0	0,22
H-Y (28,25)	13,0	27,3	35,1	33,9	0,45
H-Y (5,9)	1,4	65,5	12,0	12,5	0,89
H-Y (7,5)	11,6	38,5	31,6	25,2	0,47
H-Y (13)	12,1	38,0	32,5	25,9	0,44
H-Y (26)	11,6	38,5	31,5	24,8	0,43
H-Y (44)	7,9	37,7	35,4	23,0	0,38
H-Y (100)	6,9	37,2	35,4	23,2	0,36

Zeolith H-Y (Si/Al = 5,9) (Degussa AG) zeigt nur eine geringe katalytische Aktivität, welche aus der vermutlich geringen Säurestärke resultiert. Für die Zeolithe H-Y Si/Al = 7,5, Si/Al = 13 und Si/Al = 26 (Degussa AG) ist ein Maximum der katalytischen Aktivität zu beobachten, wohingegen H-Y Si/Al = 44 und Si/Al = 100 (Degussa AG) wiederum sinkende Aktivität zeigen. Das Ansteigen der katalytischen Aktivität mit zunehmendem Si/Al-Verhältnis und damit abnehmender Anzahl azider Zentren kann mit einer erhöhten Säurestärke der Brønsted-sauren Zentren erklärt werden, wie dies für dealuminierte Y-Zeolithe [20] und von Datka *et al.* [115] im Falle von dealuminierten ZSM-5 Zeolithen beobachtet wurde. Diese Steigerung der Säurestärke ist demnach so groß, dass der aufgrund der Abnahme der Anzahl azider Zentren auftretende Verlust katalytischer Aktivität überkompensiert wird. Eine weitere Dealuminiierung (HY Si/Al = 44, 100) resultiert in einem Absinken der katalytischen Aktivität aufgrund der stark minimierten Konzentration azider Zentren, die nicht mehr durch eine erhöhte Säurestärke kompensiert werden kann. Datka *et al.* [115] fanden des Weiteren, dass die Säurestärke in stark dealuminierten Zeolithen wieder absinkt. Somit kann das für die Zeolithe

H-Y Si/Al = 44 und 100 beobachtete Absinken der katalytischen Aktivität durch die Abnahme sowohl der Konzentration als auch der Säurestärke der aktiven Zentren erklärt werden. Die erhaltenen *p*-/*o*-HAP-Verhältnisse sind geringer als die an Zeolith Beta erzielten. Beide Zeolithe gehören zur Gruppe der weitporigen Zeolithe, doch zeichnet sich die Struktur des Zeolith Y durch das Vorhandensein von Superkägigen aus, die wahrscheinlich zu groß sind, um einen formselektiven Effekt auf die Fries-Umlagerung zu bewirken, so dass geringe *p*-/*o*-HAP-Verhältnisse resultieren.

Die beiden weiteren untersuchten Zeolithe H-Y mit dem Si/Al-Verhältnis 2,75 (Südchemie AG) und 28,25 (Akzo Nobel) zeigen geringfügige Abweichungen von dieser Reihenfolge. Zeolith H-Y (Si/Al = 2,75) zeigt entsprechend dem niedrigen Si/Al-Verhältnis und damit geringer Säurestärke eine geringe Aktivität, ließe sich jedoch in der Reihe der Zeolithe der Degussa AG zwischen den Si/Al-Verhältnissen 5,9 und 7,5 einordnen. Die Aktivität des Zeolithen H-Y (Si/Al = 28,25) ist vergleichbar mit dem H-Y (Si/Al = 26), weist aber eine veränderte Produktverteilung zugunsten der Hydroxyacetophenone auf.

Die verwendeten H-ZSM-5 Zeolithe zeigen im Gegensatz zu den Untersuchungen von Harvey *et al.* [69] nur geringe Umsätze und *p*-HAP Selektivitäten wie dies ebenfalls von Heidekum *et al.* [53] beobachtet wurde (Tabelle 7.6). Die Molekülgrößenberechnung (siehe Anhang 12.4) zeigt, dass prinzipiell alle an der Reaktion beteiligten Moleküle in die Kanäle des ZSM-5 hineinpassen. Die Bildung von sterisch anspruchsvollen Übergangszuständen dürfte jedoch gegenüber den weitporigen Zeolithen Beta und Y deutlich erschwert sein, worin der Grund für die geringen Umsätze sowie die geringen Selektivitäten der Umlagerungsprodukte zu sehen sein könnte (*Transition state selectivity*). Als weitere Ursache für die geringe katalytische Aktivität müssen die aufgrund des geringeren Kanaldurchmessers im ZSM-5 zu erwartenden kleineren Diffusionsgeschwindigkeiten der Moleküle in Betracht gezogen werden. Vogt *et al.* [64] beobachteten an H-ZSM-5 Zeolithen eine Verbesserung des *p*-/*o*-HAP Verhältnisses durch eine Passivierung der äußeren Oberflächen. Das niedrige an den beiden H-ZSM-5 Zeolithen erzielte *p*-/*o*-HAP Verhältnis könnte somit ein Hinweis darauf sein, dass die Reaktion im Gegensatz zur Reaktion an Zeolith Beta zu einem großen Teil an der äußeren Oberfläche des Zeolithen abläuft.

Tabelle 7.6: Umsätze und Selektivitäten der Fries-Umlagerung von Phenylacetat an Zeolith H-ZSM-5 (T = 452 K; t = 360 min; 0,35 mol Phenylacetat; 2 g Zeolith; in Mol-%).

Zeolith (Si/Al)	Umsatz	Phenol	<i>p</i> -AAP	<i>o</i> -HAP + <i>p</i> -HAP	<i>p</i> -/ <i>o</i> -HAP
H-ZSM-5 (26,5)	2,8	49,6	23,0	18,9	0,51
H-ZSM-5 (45)	3,6	54,3	27,6	22,7	0,30

Die Analyse der für die drei Zeolithtypen erhaltenen Ergebnisse zeigt, dass sowohl die Struktur des Zeolithen als auch die Art der aziden Zentren Einfluss auf die Umsetzung von Phenylacetat nimmt. Während die geringe Aktivität des Zeolithen ZSM-5 auf einer Hinderung der Reaktion durch den begrenzten Raum der 10-Ring Kanäle zurückgeführt werden kann, sind die Gründe für die unterschiedliche Aktivität der Zeolithe Beta und Y, welche beide zu den weitporigen Zeolithen gehören, so dass die oben genannten Ursachen hier ausgeschlossen werden können, in der Natur der aziden Zentren zu suchen. Die beiden Zeolithe zeigen ein deutlich voneinander abweichendes Aktivitäts-Zeit-Verhalten (Abbildung 7.11). Während die Aktivität der Katalysatoren in den ersten Minuten der Reaktion vergleichbar ist, findet beim Zeolith H-Y nach diesen ersten Minuten eine schlagartige Desaktivierung ein, wohingegen bei Zeolith Beta ein langsamer Verlust der katalytischen Aktivität zu beobachten ist. Wie in Kapitel 7.5 noch detailliert erläutert, wird die Katalysator-desaktivierung hauptsächlich durch die starke Adsorption der Produkte an den aziden Zentren verursacht. Aus TPD-Untersuchungen ist bekannt, dass die im Zeolith Beta vorliegenden Brønsted-sauren Zentren stärker sind als die des Zeolithen Y [101, 102]. Erwartungsgemäß sollte daher eine stärkere Adsorption der Produkte an den stärker aziden Zentren des Zeolithen Beta und damit, dem beobachteten Verhalten entgegengesetzt, eine stärkere Desaktivierung dieses Zeolithen erfolgen. Eine Erklärung dieses Phänomens könnte in der hohen Anzahl schwach azider Silanolgruppen im Zeolith Beta liegen. Die DRIFT-Spektren zeigen eine signifikant höhere Intensität der Silanolbanden bei ca. 3740 cm^{-1} und ca. 3530 cm^{-1} für Zeolith H-Beta im Vergleich zu Zeolith H-Y (Kapitel 5.2, Abbildung 5.4 und 5.6). Die Beteiligung dieser Zentren an der Reaktion konnte ebenfalls durch DRIFT-Spektren erwiesen werden. Die Adsorption von Produktmolekülen an aziden Zentren kann durch die Veränderung der entsprechenden OH-Bande im IR-Spektrum verfolgt werden. Nach dem Einsatz des H-Beta in der Fries-Umlagerung von Phenylacetat zeigt das aufgenommene Spektrum (Kapitel 5.4.4, Abbildung 5.10) neben der erwarteten Abnahme der Intensität der Bande der Brønsted-OH-Gruppen eine deutliche Abnahme der Intensität der Banden der Silanolgruppen. Auf Basis dieser Ergebnisse liegt die Vermutung nahe, dass die hohe Aktivität bzw. das langsamere Desaktivierungsverhalten des Zeolithen Beta auf die hohe Anzahl schwach azider Silanolgruppen zurückzuführen ist, die die Reaktion katalysieren und nur einer langsamen Desaktivierung unterliegen.

7.4 Lösungsmiteleinfluss

Der Einfluss von Lösungsmitteln auf den Ablauf chemischer Reaktionen ist gut bekannt, aber nicht vollständig verstanden (siehe Kapitel 6) [71]. Verschiedene Autoren untersuchten den Einfluss von Lösungsmitteln auf die Fries-Umlagerung [51, 70, 72], wobei als Erklärung der beobachteten Lösungsmittelleffekte die Polarität des verwendeten Lösungsmittels in Form des Dipolmomentes herangezogen wurde. In Dodekan als Lösungsmittel ohne permanentes Dipolmoment ($\mu = 0,00$ D) wird bevorzugt das *o*-HAP gebildet, wohingegen in Sulfolan, einem Lösungsmittel mit großem Dipolmoment ($\mu = 4,80$ D), bevorzugt das *p*-HAP gebildet wird. Die unterschiedliche Produktverteilung kann durch eine unterschiedliche Stabilisierung des auftretenden „freien“ Acyliumions erklärt werden. In Gegenwart eines Lösungsmittels ist das am katalytisch aktiven Zentrum des Zeolithen adsorbierte Phenylacetatmolekül von weiteren Eduktmolekülen, Produktmolekülen oder Lösungsmittelmolekülen umgeben. Im Falle von Sulfolan ist der adsorbierte Oberflächenkomplex hauptsächlich von stark polaren Molekülen umgeben, welche das durch Esterspaltung gebildete „freie“ Acyliumion stabilisieren. Das Acyliumion kann mit Phenol oder Phenylacetat unter Bildung der *para*-Produkte *p*-HAP und *p*-AAP reagieren, eine Acylierung in *ortho*-Position erfolgt, wie in Kapitel 7.1 gezeigt, nur in geringem Maße. Zusätzlich wird ein polares Lösungsmittel stark mit der Hydroxylgruppe des Phenols wechselwirken, was aus sterischer Sicht zu einer zusätzlichen Behinderung der Acylierung in *ortho*-Position führt. Das unpolare Dodekan ist hingegen nur in geringerem Ausmaße in der Lage das Acyliumion zu stabilisieren. In der Folge wird nicht die Dissoziation des Phenylacetats, sondern die *intramolekulare* Umlagerung, resultierend in einer verstärkten *o*-HAP Bildung, begünstigt. Um die Gültigkeit dieser Theorie zu überprüfen, wurde die Fries-Umlagerung von Phenylacetat in Lösungsmitteln mit verschiedenen Dipolmomenten durchgeführt (Tabelle 7.7).

Tabelle 7.7: Umsätze und Selektivitäten der Fries-Umlagerung von Phenylacetat in verschiedenen Lösungsmitteln (T = 452 K; t = 360 min; 0,35 mol Phenylacetat; 40 mL Lösungsmittel; 2 g H-Beta (Si/Al = 12,5); in Mol-%).

Nr.	Lösungsmittel	Dipolmoment (D) [112]	$\delta^{23}\text{Na-NMR}$ (ppm)	Umsatz	<i>p-/o</i> -HAP
1	Dodekan	0,00	-	18,2	0,37
2	n-Butylbenzol	0,40	-	18,3	0,43
3	Tetralin	0,60	-	18,9	0,76
4	1,2,4-Trichlorbenzol	1,26	-	18,9	0,65
5	Phenylacetat	1,53	-10,03	19,1	0,97
6	Benzophenon	2,83	-8,07	19,5	0,91
7	3,4-Dichlortoluol	2,95	-	18,4	0,74
8	Nitrobenzol	4,22	-12,60	22,6	0,61
9	Dimethylsulfon	4,44	-8,55	29,4	4,03
10	Sulfolan	4,80	-7,27	32,9	6,39
11	Propylencarbonat	4,94	-8,58	17,2	2,20
12	Diphenylsulfon	5,14	-10,00	19,5	0,85

Aufgrund der experimentell ermittelten *p-/o*-HAP Verhältnisse lassen sich die verwendeten Lösungsmittel grob in drei Gruppen unterteilen, wobei für die Bildung des *o*-HAP der *intra*-molekulare Reaktionsweg als dominierend angenommen wird. Die Lösungsmittel Dodekan und n-Butylbenzol, d.h. ein Alkan und ein Aromat mit Alkylrest, begünstigen den *intramolekularen* Reaktionsweg unter Bildung von *o*-HAP. In die zweite Gruppe lassen sich die aromatischen Lösungsmittel mit elektronenziehenden Substituenten (Halogene, Nitrogruppen, Carbonylgruppen) einordnen, die bei *p-/o*-HAP Verhältnissen zwischen 0,61 und 0,97 eine nur noch geringe Begünstigung des *intra*- gegenüber dem *intermolekularen* Reaktionsweg zeigen. Die Lösungsmittel Dimethylsulfon, Sulfolan und Propylencarbonat, die den *intermolekularen* Weg deutlich begünstigen (*p-/o*-HAP = 2,20 – 6,39), sind einer dritten Gruppe zuzuordnen, die durch Sauerstoff- bzw. Schwefelatome mit freien Elektronenpaaren charakterisiert ist. Das Diphenylsulfon fügt sich nicht in diese grobe Zuordnung ein. Aufgrund seiner chemischen Struktur sollte es der Gruppe 3 zuzuordnen sein, dem widerspricht jedoch das erzielte *p-/o*-HAP Verhältnis von nur 0,85. Dies deutet darauf hin, dass bei einer Beschreibung der Lösungsmittelleffekte eine Vielzahl von Parametern beachtet werden müssen.

Das Verhältnis $\frac{o\text{-HAP}}{p\text{-HAP} + p\text{-AAP}}$, d.h. das Verhältnis der *intra*- zu *intermolekular* gebildeten Produkte, spiegelt die Beeinflussung des Reaktionsmechanismus aufgrund einer Stabilisierung oder Destabilisierung des Acyliumions durch das Lösungsmittel wider. Zwischen der den Lösungsmittelleffekt klassifizierenden Größe und dem so definierten Verhältnis sollte sich bei vergleichbaren Umsätzen ein linearer Zusammenhang ergeben. Abbildung 7.12 zeigt die

Auftragung des Selektivitätsverhältnisses gegen das Dipolmoment der verwendeten Lösungsmittel.

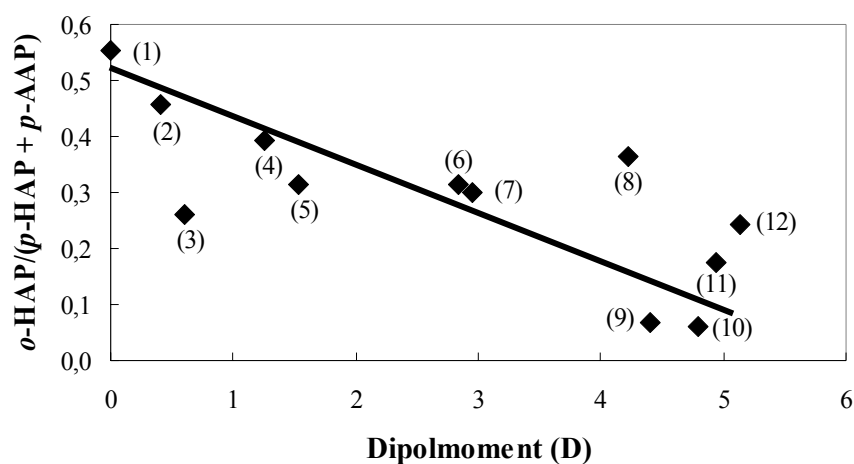


Abbildung 7.12: Erhaltendes Selektivitätsverhältnis $\frac{o-HAP}{p-HAP + p-AAP}$ als Funktion des Dipolmoments des verwendeten Lösungsmittels in der Fries-Umlagerung von Phenylacetat. ($T = 452 \text{ K}$; $0,35 \text{ mol}$ Phenylacetat; 40 mL Lösungsmittel (Nummerierung siehe Tabelle 7.7); 2 g H-Beta ($\text{Si/Al} = 12,5$); $X = 15 \%$).

Der Einfluss des Lösungsmittels auf die Reaktion kann für die Mehrzahl der verwendeten Lösungsmittel mit Hilfe des Dipolmomentes ausreichend beschrieben werden. Für die drei Lösungsmittel Tetralin (Nr. 3), Nitrobenzol (Nr. 8) und Diphenylsulfon (Nr. 12) ist hingegen keine zufrieden stellende Beschreibung des beobachteten Effekts durch das Dipolmoment möglich. Für die Lösungsmittel Nitrobenzol und Diphenylsulfon wird aufgrund ihres großen Dipolmoments eine stärkere Begünstigung des *intermolekularen* Reaktionsweges erwartet als experimentell beobachtet wird. Entsprechend wird für das unpolare Tetralin eine verstärkte Bildung des *o*-HAP erwartet.

Da der Einfluss des Lösungsmittels im Falle der Fries-Umlagerung auf die Wechselwirkung desselben mit dem positiv geladenen Acyliumion zurückgeführt wird, sollten für die Beschreibung der Lösungsmittelleffekte vorwiegend die nukleophilen Eigenschaften der Lösungsmittel von Bedeutung sein. Eine Klassifizierung der verwendeten Lösungsmittel entsprechend ihrer Donoreigenschaften durch ^{23}Na NMR zeigt, dass die Donorstärke von Nitrobenzol (Nr. 8) trotz des vergleichbaren Dipolmoments klein ist gegenüber der von Sulfolan (Nr. 10). Gleiches ist für Diphenylsulfon (Nr. 12) und Propylencarbonat (Nr. 11) festzustellen. Die geringere koordinative Wirkung äußert sich in einer schwächeren Stabilisierung

des Acyliumions. Abbildung 7.13 zeigt, dass für die Lösungsmittel mit großem Dipolmoment eine bessere Beschreibung der beobachteten Effekte auf Grundlage der Donizitäten erfolgt.

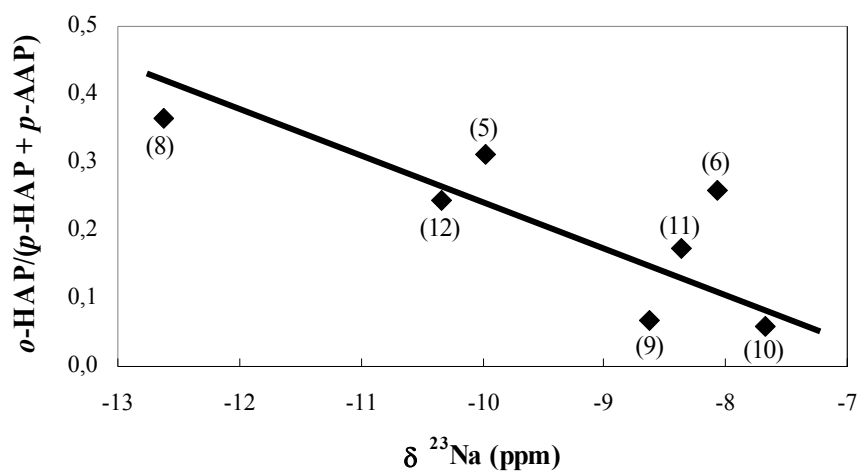


Abbildung 7.13: Erhaltendes Selektivitätsverhältnis $\frac{o\text{-HAP}}{p\text{-HAP} + p\text{-AAP}}$ als Funktion der Donizität des verwendeten Lösungsmittels in der Fries-Umlagerung von Phenylacetat. (T = 452 K; 0,35 mol Phenylacetat; 40 mL Lösungsmittel (Nummerierung siehe Tabelle 7.7); 2 g H-Beta (Si/Al = 12,5); X = 15 %).

Für das Tetralin konnte mit der hier vorgestellten Methode keine Donizität ermittelt werden. Aufgrund der experimentellen Ergebnisse sollte die Koordinationsstärke des π -Systems des Tetralin zwischen der der Alkane, der aromatischen Komponenten mit Alkyl- und Halogensubstituenten einerseits und der der O-, N- oder S-Atome enthaltenden Komponenten andererseits angesiedelt werden.

Im Falle der Lösungsmittel Benzophenon (Nr. 6) und Diphenylsulfon (Nr. 12) muss die Größe des Moleküls als zusätzlicher Faktor bei der Beurteilung der Lösungsmiteigenschaften in Betracht gezogen werden. Bei der Ermittlung der Donorzahlen werden sterische Faktoren nicht berücksichtigt [107]. Sie sind von untergeordneter Bedeutung solange der am Koordinationszentrum verfügbare Platz ausreichend ist. Bei der Koordination eines sterisch anspruchsvollen Moleküls wie Benzophenon oder Diphenylsulfon an das Acyliumion innerhalb der räumlichen Begrenzung der Zeolithkanäle ist davon auszugehen, dass die sterischen Hinderungen eine nicht vernachlässigbare Rolle spielen. Die in Benzophenon und Diphenylsulfon erhaltenen Produktverteilungen entsprechen denen der Reaktion ohne Lösungsmittelzusatz (siehe Anhang 12.5, Tabelle 12.11). Das Lösungsmittel nimmt demnach in diesen beiden Fällen offensichtlich keinerlei Einfluss auf den Reaktionsablauf. Hieraus ist zu schließen,

dass aufgrund des in den Zeolithkanälen geringen verfügbaren Raumes keine Koordination der sterisch anspruchsvollen Lösungsmittel an das Acyliumion erfolgt.

Neben der Betrachtung der Produktverteilung ist die Beeinflussung des Umsatzes durch ein Lösungsmittel ein weiterer interessanter Aspekt. Der bei der Fries-Umlagerung erzielte Umsatz kann weder mit dem Dipolmoment noch mit der Donorstärke der verwendeten Lösungsmittel korreliert werden (Tabelle 7.7). Nur der Einsatz von Sulfolan oder Dimethylsulfon führt zu einer deutlichen Umsatzsteigerung, welche auf eine Verminderung der Katalysator-desaktivierung zurückzuführen ist. Dies wird durch einen Vergleich des Aktivitäts-Zeit-Verhaltens in unterschiedlichen Lösungsmitteln deutlich (Abbildung 7.14).

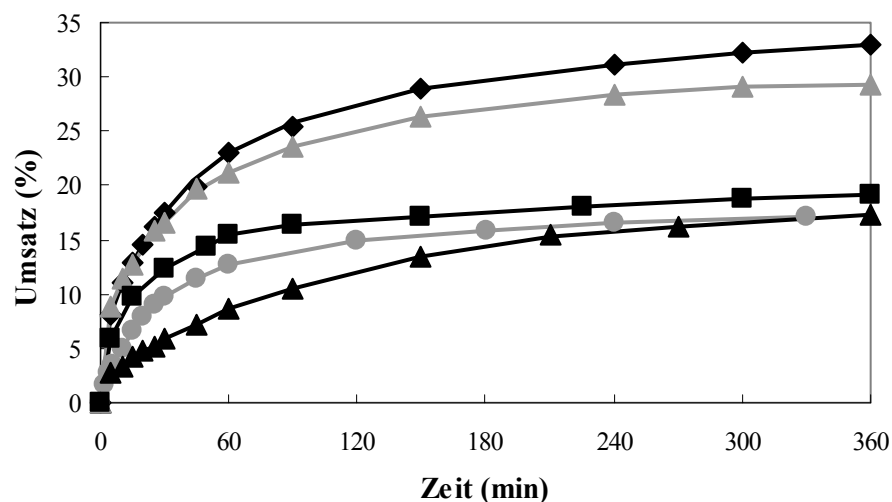


Abbildung 7.14: Umsatz der Fries-Umlagerung von Phenylacetat in verschiedenen Lösungsmitteln als Funktion der Zeit: (◆) Sulfolan; (▲) Dimethylsulfon; (■) ohne Lösungsmittel; (●) Dodekan; (▲) Propylencarbonat ($T = 452 \text{ K}$; $t = 360 \text{ min}$; $0,35 \text{ mol}$ Phenylacetat; 40 mL Lösungsmittel; 2 g H-Beta ($\text{Si/Al} = 12,5$)).

Der Umsatz der Reaktion ist bereits in den ersten Minuten in den Lösungsmitteln Sulfolan und Dimethylsulfon höher als ohne Verwendung eines Lösungsmittels bzw. in Dodekan oder Propylencarbonat. Darüber hinaus ist das typische Abflachen der Umsatz-Zeit-Kurve aufgrund der durch die Desaktivierung abnehmenden Katalysatoraktivität in Sulfolan und Dimethylsulfon deutlich geringer ausgeprägt, was sich in einer Umsatzsteigerung von 7,5 % bzw. 5,8 % zwischen den Reaktionszeitpunkten $t = 90 \text{ min}$ und $t = 360 \text{ min}$ zeigt, wohingegen der Katalysator in der lösungsmittelfreien Umsetzung bzw. unter Verwendung von Dodekan nach 90 min nur noch marginale Aktivität zeigt (Umsatzsteigerung von 2,7 % bzw. 3,4 %). Einen Sonderfall stellt das Propylencarbonat dar, in welchem nur ein geringer Umsatz ähnlich dem der Umsetzung ohne Lösungsmittel erzielt wird, jedoch eine schwächere Abnahme der Aktivität über den Reaktionszeitraum zu beobachten ist, so dass der Umsatzzuwachs im Be-

reich zwischen 90 min und 360 min mit 6,6 % mit den in Sulfolan und Dimethylsulfon erzielten Resultaten vergleichbar ist.

Die Lösungsmittel nehmen demnach in unterschiedlicher Weise Einfluss auf die katalytische Aktivität des Katalysators bzw. auf die Katalysatordeaktivierung. Als Ursachen für die Desaktivierung kommen eine Verkokung durch hochmolekulare Produkte oder eine stark konkurrierende Adsorption von Edukt-, Produkt- und Lösungsmittelmolekülen an den katalytisch aktiven Zentren in Betracht (siehe Kapitel 3.2.3). Die Bildung von hochmolekularen Verkokungsprodukten ist auf die Polymerisation von Keten, welches aus dem Zerfall des Acyliumions resultiert, zurückzuführen [47]. Eine Stabilisierung des Acyliumions durch ein stark koordinierendes Lösungsmittel sollte demnach den Zerfall der Spezies und die sich anschließenden Polymerisationsreaktionen vermindern. Eine Verminderung der Katalysatordeaktivierung, welche sich in einer langsameren Abnahme der Katalysatoraktivität zeigt, kann im Falle der Lösungsmittel Sulfolan und Dimethylsulfon, aber auch für Propylen-carbonat, welche eine hohe Donizität aufweisen, beobachtet werden. Im Gegensatz dazu tritt jedoch in Dodekan, einem Lösungsmittel mit geringer stabilisierender Wirkung, keine stärkere Desaktivierung auf als im lösungsmittelfreien Fall. Die Beeinflussung des Acyliumions und somit eine Verminderung der Verkokung scheint deshalb als einzige Ursache des erhöhten Umsatzes in Sulfolan und Dimethylsulfon unwahrscheinlich. Diese Feststellung wird durch Ergebnisse gestützt, die unter Verwendung unterschiedlicher Mengen Sulfolan durchgeführt wurden (Abbildung 7.15).

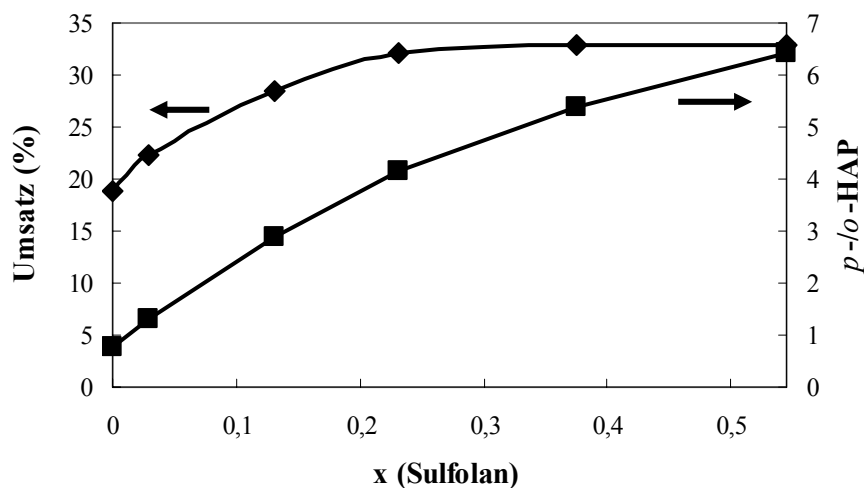


Abbildung 7.15: Umsatz und *p-/o*-HAP Verhältnis in Abhängigkeit vom Sulfolangehalt,

$$x = \frac{\text{mol}(\text{Sulfolan})}{\text{mol}(\text{Sulfolan}) + \text{mol}(\text{Phenylacetat})} : (\blacklozenge) \text{ Umsatz}; (\blacksquare) \text{ } p\text{-/}o\text{-HAP Verhältnis (T = 452 K; t = 360 min; 0,35 mol Phenylacetat; 0 - 40 mL Sulfolan; 2 g H-Beta (Si/Al = 12,5); in Mol-\%.)$$

Während das *p*-/*o*-HAP Verhältnis mit steigendem Sulfolangehalt der Reaktionslösung kontinuierlich ansteigt, erhöht sich der Umsatz bis zu einer Zugabe von 10 mL Sulfolan. Eine weitere Erhöhung des Lösungsmittelanteils bewirkt keine weitere Umsatzsteigerung. Auch diese unterschiedliche Einflussnahme zeigt, dass der Effekt eines Lösungsmittels auf Umsatz und Produktverteilung zwei verschiedene Ursachen haben muss. Das kontinuierliche Ansteigen des *p*-/*o*-HAP Verhältnisses mit steigendem Sulfolangehalt deutet auf eine Zunahme des stabilisierenden Effektes des Sulfolans auf das Acyliumion hin. Diese kontinuierlich zunehmende Stabilisierung des Acyliumions bewirkt hingegen keine entsprechende Erhöhung des Umsatzes, und bestätigt damit die Annahme, dass Sulfolan nicht der Verkokung durch Reaktionsprodukte des Ketens entgegenwirkt.

Die Verbesserung der katalytischen Aktivität muss daher auf eine beschleunigte Desorption der Produkte von den aziden Zentren oder eine gegenüber den anderen Lösungsmitteln schwächere Adsorption von Sulfolan bzw. Dimethylsulfon zurückzuführen sein. Gemäß Derouane [116] kann der Zeolith als festes Lösungsmittel verstanden werden. Die an den aktiven Zentren des Zeolithen adsorbierten Moleküle treten in starke van-der-Waals-Wechselwirkungen mit der Umgebung, so dass in Analogie zu den Solvat-Solvens-Wechselwirkungen von einer Solvatisierung der Moleküle durch das Zeolithgerüst gesprochen werden kann. Auf dieser Grundlage stellen die Akkumulation der Produkte und die Konkurrenz zwischen Lösungsmittel und Reaktanden um die aktiven Zentren wichtige Aspekte bei der Betrachtung von zeolith-katalysierten Flüssigphasenreaktionen im Satzbetrieb dar. Die Akkumulation der Produkte im Lösungsmittel resultiert in einer fortschreitenden Verlangsamung der Desorption der Produkte aus dem Zeolithen und einem Absinken der katalytischen Aktivität. Es findet eine Verteilung der Produkte zwischen dem „externen“ und dem „zeolithischen“ Lösungsmittel statt. Maximale katalytische Aktivität kann demnach nur dann erreicht werden, wenn die Produkte leicht desorbieren und das Lösungsmittel nicht mit den Reaktanden um die aktiven Zentren konkurriert. Ein Lösungsmittel mit einer hohen Affinität zu den Produkten verhindert somit die Akkumulation der Produkte im Inneren des Zeolithen. Diese Förderung der Produktdesorption führt zu einer Steigerung der Anzahl freier Adsorptionsplätze und der Wahrscheinlichkeit der Adsorption der Reaktanden an diesen Zentren. In Abbildung 7.16 ist die Umsetzung von Phenylacetat in die Produkte *o*-HAP, *p*-HAP und *p*-AAP in verschiedenen Lösungsmitteln im Vergleich zur Reaktion ohne Lösungsmittel dargestellt.

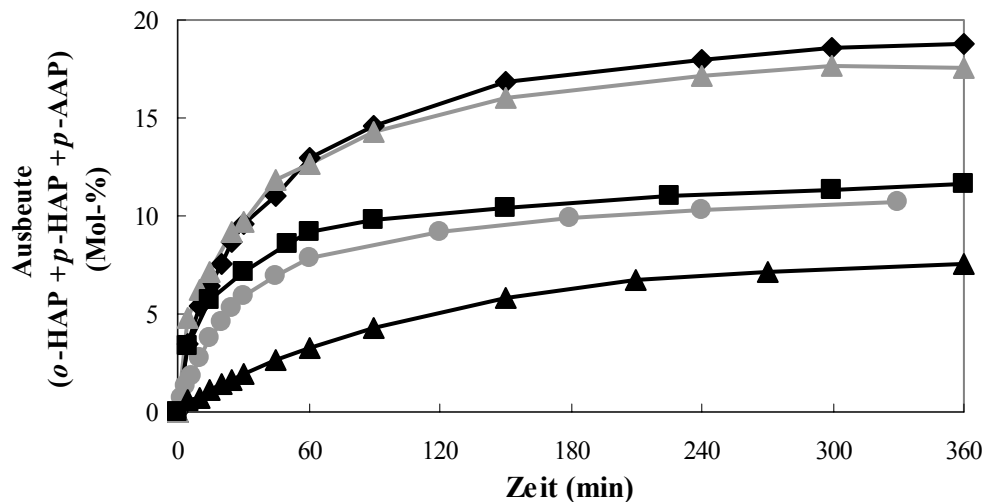


Abbildung 7.16: Umsetzung von Phenylacetat in *o*-HAP, *p*-HAP und *p*-AAP unter Verwendung verschiedener Lösungsmittel: (◆) Sulfolan; (▲) Dimethylsulfon; (■) ohne Lösungsmittel; (●) Dodekan; (▲) Propylencarbonat (T = 452 K; t = 360 min; 0,35 mol Phenylacetat; 40 mL Lösungsmittel; 2 g H-Beta (Si/Al = 12,5); in Mol-%).

Jayat *et al.* [51] beobachteten eine anfänglich langsamere Bildung der Produkte *o*-HAP, *p*-HAP und *p*-AAP in Sulfolan im Vergleich zur Reaktion in Dodekan. Erst bei weiterem Fortschreiten der Reaktion setzt eine schnellere Bildung von *p*-HAP und *p*-AAP in Sulfolan ein. Dieser Effekt wurde auf eine Konkurrenz des Sulfolans mit dem Phenylacetat um die Adsorption an den aktiven Zentren des Zeolithen zurückgeführt, die in einer langsamen Anfangsbildungsgeschwindigkeit der Produkte resultiert. Bei Fortschreiten der Reaktion wird dieser negative Effekt aufgewogen durch eine verbesserte Dissoziation des Phenylacetats in Phenol und ein Acyliumion, welche zu einer Förderung der *intermolekularen* Bildung von *p*-HAP und *p*-AAP führt, und durch eine Verminderung der durch die Bildung hochmolekularer Nebenprodukte hervorgerufenen Katalysatordeaktivierung. Die experimentellen Beobachtungen von Jayat *et al.* können in Bezug auf Propylencarbonat durch die durchgeführten Experimente bestätigt werden (Abbildung 7.16). Aufgrund der gegenüber Experimenten mit anderen Lösungsmitteln stark verlangsamten Bildung der Produkte, ist bei Verwendung von Propylencarbonat die starke Adsorption des Lösungsmittels als Ursache geringer katalytischer Aktivität anzunehmen. Für Sulfolan und Dimethylsulfon deutet hingegen im Gegensatz zu den Resultaten von Jayat *et al.* nichts auf eine konkurrierende Adsorption eines dieser Lösungsmittel am Zeolithen hin, so dass hier als Ursache für die verschiedenen katalytischen Aktivitäten eine unterschiedliche Adsorption der verwendeten Lösungsmittel auszuschließen ist. Es kann daher angenommen werden, dass der Einfluss dieser Lösungsmittel auf den Umsatz der Reaktion hauptsächlich in einer unterschiedlichen

Desorption der Produkte von den aziden Zentren begründet ist. Sulfolan und Dimethylsulfon haben demnach eine im Vergleich zu den anderen verwendeten Lösungsmitteln höhere Affinität zu den Produkten, welche eine Akkumulation der Produkte im Zeolithen und somit eine Produktinhibierung vermindert.

Dieser positive Einfluss des Sulfolans verstärkt sich mit zunehmender Sulfolanmenge resultierend in einer Steigerung des Umsatzes (Abbildung 7.15). Bei einer Zugabe von 10 mL Sulfolan scheint ein Gleichgewicht der von Derouane [116] beschriebenen Verteilung der Produkte zwischen dem „externen“ und dem „zeolithischen“ Lösungsmittel erreicht zu sein. Die weitere Zugabe des Lösungsmittels bewirkt keine weitere Verschiebung der Produktverteilung zugunsten des „externen“ Lösungsmittels und somit keine weitere Steigerung des Umsatzes.

Eine Sonderstellung bei der Untersuchung des Lösungsmittelleffektes auf die Fries-Umlagerung nimmt das Phenol ein, welches sowohl als Lösungsmittel als auch als Reaktand fungieren kann. Zur detaillierten Untersuchung dieses Einflusses wurde die Fries-Umlagerung von Phenylacetat in unterschiedlichen Mengen Phenol und in Lösungsmittelgemischen bestehend aus Phenol und Sulfolan durchgeführt.

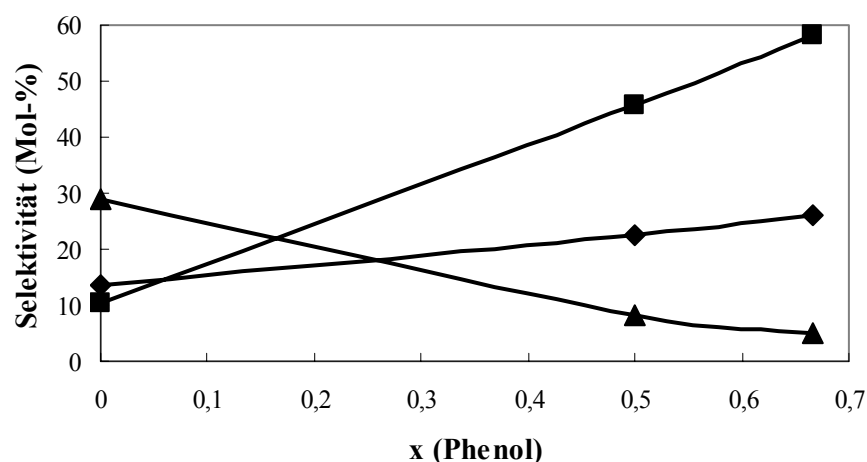


Abbildung 7.17: Selektivitäten von (◆) *o*-HAP, (■) *p*-HAP und (▲) *p*-AAP in Abhängigkeit von der zugesetzten Menge an Phenol, $x = \frac{\text{mol(Phenol)}}{\text{mol(Phenol)} + \text{mol(Phenylacetat)}}$ ($T = 452 \text{ K}$; $t = 240 \text{ min}$; $0,35 \text{ mol Phenylacetat}$; $0,35 \text{ bzw. } 0,70 \text{ mol Phenol}$; $2 \text{ g H-Beta (Si/Al} = 12,5)$).

Abbildung 7.17 zeigt den Selektivitätsverlauf der Produkte *o*-HAP, *p*-HAP und *p*-AAP in Abhängigkeit vom Phenolanteil im Eduktgemisch. Gemäß dem vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus (Abbildung 7.7) kann das durch die Esterspaltung des Phenylacetats intermediär gebildete Acyliumion in einer Parallelreaktion mit Phenol zu *o*-HAP und *p*-HAP oder mit

Phenylacetat unter Bildung von *p*-AAP reagieren. Aus der starken Abnahme der *p*-AAP Selektivität kann der Schluss gezogen werden, dass die Acylierung des Phenylacetats durch den Überschuss an Phenol zurückgedrängt wird. Die Acylierung des Phenols erfolgt dabei vorrangig in *para*-Position, während *o*-HAP nur in geringem Maße aus dieser Reaktion resultiert (siehe Kapitel 7.1).

Der geringe Unterschied zwischen den Dipolmomenten bzw. Donorstärken von Phenylacetat und Phenol (siehe Tabelle 6.1) lässt den Schluss zu, dass die Beeinflussung der Verteilung der Hydroxyacetophenone nicht auf einen Lösungsmittelleffekt, d.h. auf eine unterschiedliche Stabilisierung des Acyliumions zurückzuführen ist. Vielmehr ist das schwache Ansteigen der *o*-HAP Selektivität ebenfalls auf eine Reaktion des Acyliumions mit dem Phenol, und damit auf die Funktion des Phenols als Reaktand zurückzuführen.

In den Lösungsmittelgemischen bestehend aus Phenol und Sulfolan werden die beiden Effekte, die zur bevorzugten Bildung von *p*-HAP führen, nämlich der Reaktandeffekt des Phenols und der stabilisierende Einfluss des Sulfolans auf das Acyliumion, miteinander kombiniert. In Abbildung 7.18 sind die Selektivitäten von *o*-HAP, *p*-HAP und *p*-AAP gegen den Phenolanteil des Lösungsmittelgemisches aufgetragen.

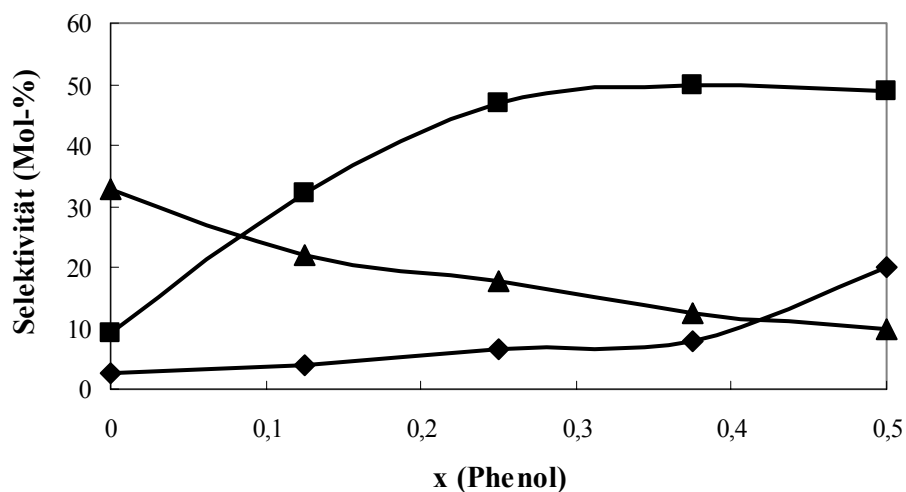


Abbildung 7.18: Selektivitäten von (◆) *o*-HAP, (■) *p*-HAP und (▲) *p*-AAP in Abhängigkeit vom Phenolgehalt in einer Reaktionsmischung aus Phenol, Sulfolan und Phenylacetat,

$$x = \frac{\text{mol(Phenol)}}{\text{mol(Phenol)} + \text{mol(Sulfolan)} + \text{mol(Phenylacetat)}} \quad (T = 452 \text{ K}; t = 360 \text{ min}; 0,35 \text{ mol Phenylacetat}; 0,35 \text{ mol Lösungsmittel}; 2 \text{ g H-Beta (Si/Al} = 12,5); X = 10 \text{ \%}; \text{ in Mol-\%}).$$

Im Bereich $x < 0,25$ wird die erwartete Veränderung der Produktverteilung beobachtet. Phenol konkurriert mit Phenylacetat bezüglich der Reaktion mit dem Acyliumion. Mit zunehmender Phenolmenge steigt die Wahrscheinlichkeit einer Reaktion des Acyliumions mit Phe-

nol, widerspiegelt in einer Erhöhung der *p*-HAP Selektivität und einer Verminderung der *p*-AAP Selektivität. Der Vergleich mit Abbildung 7.17 zeigt eine deutlich schnellere Steigerung der *p*-HAP Selektivität in Gegenwart von Sulfolan, was auf einen synergistischen Effekt der beiden die Bildung des *para*-Produktes fördernden Einflüsse hindeutet.

Im Bereich $x > 0,25$ wird der entsprechend der abnehmenden Menge abnehmende Einfluss des Sulfolans auf die Verteilung der Hydroxyacetophenone durch die weiter zunehmende Wahrscheinlichkeit der Reaktion des Acyliumions mit Phenols als Reaktand kompensiert, so dass insgesamt eine unveränderte *p*-HAP Selektivität resultiert.

Interessant ist der Verlauf der *o*-HAP Selektivität, welcher bis $x = 0,375$ nur leicht ansteigend verläuft. Die Steigerung der *o*-HAP Selektivität ist auf zwei Effekte zurückzuführen. Zum einen bewirkt der zunehmende Phenolanteil einen Anstieg der auf *intermolekularem* Wege durch Acylierung des Phenols gebildeten Anteils *o*-HAP, wie dies bereits in den Experimenten unter Verwendung unterschiedlicher Mengen Phenol (Abbildung 7.17) gezeigt wurde. Zum anderen resultiert die Abnahme des Sulfolangehalts in einer Verringerung der Polarität des Gesamtgemischs, welches im Bereich geringer Sulfolankonzentrationen durch die Dipolmomente bzw. Donorstärken des Phenylacetats und Phenols bestimmt wird, wodurch eine Förderung des *intramolekularen* Reaktionsweges bewirkt wird. Die Selektivität des *o*-HAP ist jedoch auch bei kleinen Sulfolangehalten ($x_{\text{Phenol}} = 0,375$; $x_{\text{Sulfolan}} = 0,125$) noch sehr gering. Der Vergleich mit Abbildung 7.17 zeigt, dass in Abwesenheit von Sulfolan bei $x_{\text{Phenol}} = 0,375$ bereits eine Selektivität von 20 Mol-% bezüglich des *o*-HAP erzielt werden sollte. Die geringe *o*-HAP Selektivität kann darauf zurückgeführt werden, dass das Sulfolan auch in geringen Mengen aufgrund des großen stabilisierenden Effekts auf das Acyliumion eine Förderung des *inter-* gegenüber dem *intramolekularen* Weg bewirkt, und zusätzlich die *intermolekulare* Bildung des *o*-HAP durch Acylierung des Phenols in *ortho*-Position durch eine starke Wechselwirkung des Sulfolans mit der Hydroxylgruppe des Phenols sterisch behindert wird. Erst in Abwesenheit von Sulfolan führt die Kombination der ungehinderten C-Acylierung des Phenols in *ortho*-Position und der Förderung der *intramolekularen* Umlagerung aufgrund der geringen Polarität des Reaktionsgemischs zu einer hohen *o*-HAP Selektivität von 25 Mol-%.

Fazit

Die gezielte Auswahl eines Lösungsmittels für die Fries-Umlagerung ermöglicht die Steuerung des Selektivitätsverhältnisses der gewünschten Hydroxyacetophenone aufgrund einer unterschiedlichen Förderung von *intra-* und *intermolekularem* Mechanismus. Der Lösungsmittelleffekt beruht auf der jeweiligen Koordinationsstärke, die vorzugsweise durch die so

genannten Donorzahlen beschrieben werden sollte. Eine Ausnahme stellt der Einsatz von Phenol dar, welches die Reaktion nicht aufgrund seiner nukleophilen Lösungsmittleigenschaften, sondern durch die Teilnahme als Reaktand an der Reaktion beeinflusst. Durch die Verwendung von Gemischen lassen sich hier synergistische Effekte hervorrufen. Der Einfluss des Lösungsmittels auf den Umsatz kann hingegen nicht mit Hilfe der Donizität beschrieben werden. Hier ist zwischen der Beeinflussung durch eine konkurrierende Adsorption des Lösungsmittels an den aktiven Zentren und durch eine unterschiedliche Produktdesorption zu unterscheiden.

7.5 Katalysatordeaktivierung und -regeneration

Das Hauptproblem der zeolith-katalysierten Fries-Umlagerung in der flüssigen Phase ist die schnelle Desaktivierung des Katalysators. Um den Einsatz von Zeolithen für die Fries-Umlagerung wirtschaftlich interessant zu machen, ist daher das größte Ziel neben der Steuerung der Produktverteilung die Verbesserung des Aktivitäts-Zeit-Verhaltens.

Die Aktivität der Zeolithe H-Beta und H-Y nimmt in den ersten 120 min bzw. 30 min der Reaktion stark ab (siehe Kapitel 7.3, Abbildung 7.11). Als Ursache für die schnelle Katalysatordeaktivierung werden in der Literatur die Bildung hochmolekularer Produkte (Koks) oder eine konkurrierende Adsorption von Edukten, Produkten oder Lösungsmitteln an den katalytisch aktiven Zentren diskutiert (siehe Kapitel 3.2.3.2).

Die Bildung hochmolekularer Koksprodukte kann auf die Polymerisation des durch Zersetzung des Acyliumions gebildeten Ketens zurückgeführt werden (Abbildung 7.19). Keten ist ein hochreaktives Molekül, welches leicht zum Diketen dimerisiert und in Folge zu höhermolekularen Komponenten polymerisiert [117], welche die Zeolithporen blockieren und damit den Zugang des Phenylacetats zu den katalytisch aktiven Zentren verhindern.

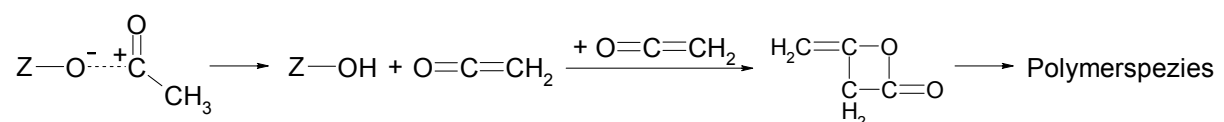


Abbildung 7.19: Zersetzung des Acyliumions zum Keten mit anschließender Reaktion zu Diketen und Polymerspezies.

Nach einem typischen katalytischen Experiment konnten in der Reaktionsmischung mittels GC und HPLC keine hochmolekularen Komponenten nachgewiesen werden, die einen Hinweis auf die Polymerisation des Acyliumions geben könnten. Eine andere Möglichkeit den

Zerfall des Acyliumions zu untersuchen, ist die Bilanzierung der Acylgruppen (Gleichungen 7.16 – 7.20). Bei der Betrachtung dieser Acyliumbilanz müssen die gebildeten Mengen an Phenol, *p*-AAP und Essigsäure berücksichtigt werden, die Produktmengen an *o*-HAP und *p*-HAP gehen dagegen nicht in die Bilanzierung ein, da beide Produkte durch eine Umlagerung der im Phenylacetat vorhandenen Acylgruppe entstehen.



$$n(p\text{-AAP}) = n(\text{P}_{p\text{-AAP}}) \quad \text{Gleichung 7.18}$$

$$n(\text{HAc}) = n(\text{P}_{\text{HAc}}) \quad \text{Gleichung 7.19}$$

$$n(\text{P}_{\text{gesamt}}) = n(\text{P}_{p\text{-AAP}}) + n(\text{P}_{\text{HAc}}) \quad \text{Gleichung 7.20}$$

mit n = Teilchenzahl

PA = Phenylacetat

$\text{P}_{p\text{-AAP}}$ = Phenol, entstanden aus der Disproportionierung von Phenylacetat

P_{HAc} = Phenol, entstanden aus der Hydrolyse von Phenylacetat

P_{gesamt} = Gesamtmenge des aus beiden o.a. Reaktionen entstandenen Phenols

HAc = Essigsäure

Dem vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus entsprechend wird ein Acyliumion durch die Spaltung des Phenylacetats unter gleichzeitiger Bildung von Phenol gebildet und kann mit Phenylacetat unter Bildung von *p*-AAP reagieren (Gleichung 7.16). Des Weiteren können Spuren von Wasser die Esterhydrolyse des Phenylacetats zu Phenol und Essigsäure bedingen (Gleichung 7.17). Aufgrund stöchiometrischer Betrachtungen gemäß den Gleichungen 7.18 – 7.20 muss daher der Quotient R aus der Summe der Mengen Essigsäure und *p*-AAP und der Menge Phenol gleich eins sein (Gleichung 7.21).

$$R = \frac{n(p\text{-AAP}) + n(\text{HAc})}{n(\text{Phenol})} = 1 \quad \text{Gleichung 7.21}$$

Eine Desaktivierung durch Keten (Abbildung 7.19) zieht einen Verlust an Acylgruppen nach sich, der sich in einem Quotient $R < 1$ äußert.

Bei der Analyse der Acyliumbilanz ist zu beachten, dass die gaschromatographische Bestimmung der gebildeten Mengen Essigsäure fehlerbehaftet ist, da es sich um sehr geringe Mengen handelt und der Responsefaktor der Essigsäure relativ groß ist (siehe Anhang 12.2).

Abbildung 7.20 zeigt das Verhältnis R als Funktion der Reaktionszeit. Anfänglich scheint in der Reaktionslösung eine größere Menge Essigsäure und p -AAP vorzuliegen als dies aufgrund der Stöchiometrie zu erwarten ist, was sich in einem Quotienten größer 1 ($R > 1$) äußert. Dieser erhöhte Wert, der auf ein Defizit an Phenol schließen lässt, könnte durch eine bevorzugte Adsorption des Phenols am Zeolithen verursacht sein. Mit zunehmender Reaktionszeit nähert sich der Quotient dem Wert 1 an ($R = 1$), welcher nach ca. 150 min erreicht ist. Die Aktivität des Katalysators ist zu diesem Zeitpunkt bereits deutlich vermindert, doch aufgrund der ausgeglichenen Acyliumbilanz kann nicht von einer signifikanten Kettenbildung ausgegangen werden. Somit sollte bis zu diesem Zeitpunkt eine Katalysatordeaktivierung durch polymere Ablagerungen noch keine entscheidende Rolle spielen. Der bereits zu Beginn der Reaktion einsetzende schnelle Aktivitätsverlust muss somit auf die Adsorption von Phenol und anderen anfänglich gebildeten Produkten zurückgeführt werden. Nach längerer Reaktionszeit muss die Bildung von hochmolekularen Produkten als Folgeprodukte des Ketens in Betracht gezogen werden, da das unter den Wert 1 gesunkene Verhältnis ($R < 1$) auf einen Verlust an Acylgruppen hindeutet.

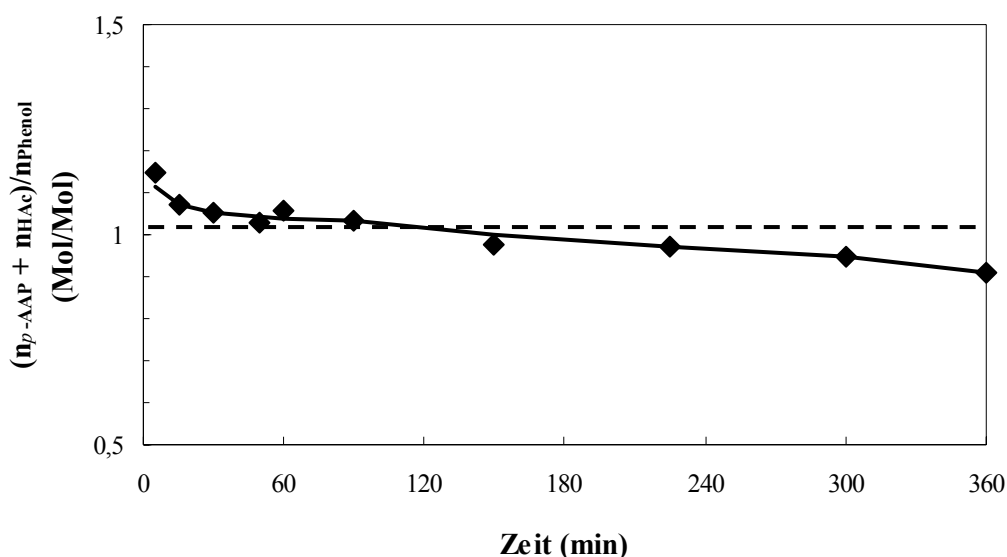


Abbildung 7.20: Molares Verhältnis von Essigsäure plus p -AAP zu Phenol als Funktion der Reaktionszeit für die Fries-Umlagerung von Phenylacetat an H-Beta ($T = 452 \text{ K}$; $t = 360 \text{ min}$; $0,35 \text{ mol Phenylacetat}$; $2 \text{ g H-Beta (Si/Al} = 12,5)$).

Alle verwendeten Zeolithe H-Beta und H-Y zeigen den beschriebenen Trend. In Tabelle 7.8 ist das Verhältnis von Essigsäure plus *p*-AAP zu Phenol für die verwendeten Katalysatoren nach einer Reaktionszeit von 360 min aufgeführt. Die Analyse der Experimente unter Verwendung verschiedener Beta Zeolithe zeigt nur geringe Abweichungen vom Wert 1. Wie für Zeolith H-Beta (Si/Al = 12,5) anhand Abbildung 7.20 beschrieben, können der Verlust von Acyliumionen und die Bildung hochmolekularer Komponenten auf der Katalysatoroberfläche auf Grundlage dieser Werte nicht vollständig ausgeschlossen werden. Die Abweichungen vom Wert 1 sind jedoch so gering, dass auch unter Einbeziehung einer gewissen Schwankungsbreite der Werte, die Verkokung des Zeolithen durch Folgereaktionen des Ketens als Hauptursache der Katalysatordeaktivierung ausgeschlossen werden kann. Ein ähnliches Bild zeigt sich für die Analyse der Experimente mit Zeolith H-Y. Auch hier ist die Acyliumbilanz ausgeglichen, so dass eine Desaktivierung durch Folgeprodukte des Ketens nicht wahrscheinlich ist. Eine Ausnahme stellt der Zeolith H-Y (Si/Al = 5,9) dar, wobei aufgrund des sehr geringen Umsatzes und damit kleinen Produktkonzentrationen der zu erwartende Fehler groß ist, so dass eine Interpretation des erhaltenen Wertes (0,33) nicht sinnvoll ist.

Tabelle 7.8: Acyliumbilanz der Fries-Umlagerung von Phenylacetat (T = 452 K; t = 360 min; 0,35 mol Phenylacetat; 2 g Zeolith; in Mol-%).

Zeolith (Si/Al)	Umsatz	$\frac{n(p - AAP) + n(\text{Essigsäure})}{n(\text{Phenol})}$
H-Beta (12,5)	19,1	0,91
H-Beta (57,5)	20,1	1,04
H-Beta (75)	19,2	0,95
H-Beta (90)	17,6	1,08
H-Beta (115)	17,3	0,95
H-Y (5,9)	1,4	0,33
H-Y (7,5)	11,6	0,92
H-Y (13)	12,1	0,92
H-Y (26)	11,6	0,92
H-Y (44)	7,9	1,00
H-Y (100)	6,9	1,01

Diese Resultate werden durch die in Kapitel 7.4 dargelegten Überlegungen zum Einfluss des Lösungsmittels auf den Umsatz der Reaktion bekräftigt. Es konnte gezeigt werden, dass eine auf Zersetzung des Acyliumions zurückzuführende Desaktivierung des Zeolithen durch die unterschiedlichen Donizitäten der Lösungsmittel und damit unterschiedlicher stabilisierender Wirkung auf das Acyliumion beeinflusst werden sollte. Die Untersuchungen zeigten einen Einfluss der Lösungsmittel auf das Acyliumion, welcher sich jedoch ausschließlich auf die Produktverteilung, nicht aber auf den Umsatz der Reaktion auswirkt. Es wurde gezeigt, dass

die bei Verwendung von Sulfolan und Dimethylsulfon als Lösungsmittel verminderte Katalysatordesaktivierung auf eine verbesserte Desorption der Produkte von den aktiven Zentren und damit eine verminderte Produktinhibierung zurückzuführen ist.

Die Betrachtung der Acyliumbilanz in Kombination mit dem beobachteten Lösungsmittel-einfluss lässt somit den Schluss zu, dass eine Desaktivierung des Katalysators durch Folgeprodukte des Ketens allenfalls in geringem Maße auftritt, und die Hauptursache des Aktivitätsverlustes in einer Produktinhibierung zu sehen ist.

Diese Schlussfolgerung wurde durch die Zugabe von frischem Katalysator zu einem Reaktionsgemisch verifiziert (Tabelle 7.9). In einem ersten Experiment wurde die Reaktionsmischung eines Versuches im Soxhletreaktor (siehe Kapitel 7.6; Eduktmenge und Umsatz siehe Tabelle 7.9, Zeile 1) nach 360 min Reaktionszeit vom Katalysator abgetrennt und frischer Katalysator sowie 0,35 mol frisches Phenylacetat hinzugefügt (siehe Tabelle 7.9, Zeile 2: Zusammensetzung des Einsatzgemischs und Umsatz). Der nach weiteren 360 min Reaktionszeit erzielte sehr geringe Umsatz von ca. 4 % impliziert eine Desaktivierung des Katalysators durch starke Adsorption eines oder mehrerer Produkte an den aktiven Zentren. Um hochmolekulare weder durch GC noch durch HPLC detektierbare Komponenten in der Reaktionslösung als Ursache der Katalysatordesaktivierung auszuschließen, wurde in einem zweiten Experiment der frische Katalysator zu einem synthetisch zusammengestellten Reaktionsgemisch zugefügt (siehe Tabelle 7.9, Zeile 3: Zusammensetzung der synthetischen Mischung und Umsatz). Der wiederum geringe Umsatz von ca. 3 % bestätigt den vermuteten Desaktivierungsgrund. Eine Aussage, welche der in der Reaktionsmischung enthaltenen Komponente(n) die Desaktivierung verursacht, ist auf Grundlage dieser Experimente nicht zu treffen.

Tabelle 7.9: Umsatz der Fries-Umlagerung von Phenylacetat unter Verwendung einer Reaktionsmischung als Einsatzprodukt ($T = 452 \text{ K}$; $t = 360 \text{ min}$; 2 g H-Beta ($\text{Si/Al} = 12,5$); in Mol-%).

Anfangszusammensetzung der Reaktionsmischung (Mol)						
Phenylacetat	Phenol	<i>o</i> -HAP	<i>p</i> -HAP	<i>p</i> -AAP	Essigsäure	Umsatz
0,35	-	-	-	-	-	39,6*
0,56	0,020	0,010	0,013	0,020	0,001	4,3
0,35	0,060	0,040	0,050	0,070	0,006	3,1

* Die Reaktion wurde im Soxhletversuch (Rektoraufbau 2; 130 W) durchgeführt (siehe Kapitel 7.6).

In der Literatur wird die Adsorption des Reaktionsproduktes Phenol als Ursache der Katalysatordesaktivierung diskutiert [73]. Der Einfluss von Phenol auf die Fries-Umlagerung von Phenylacetat wurde durch die Durchführung der Reaktion in Gegenwart von Phenol unter-

sucht. Hierzu wurde in zwei Experimenten der Katalysator zu einem Phenylacetat/Phenol Gemisch (molare Zusammensetzung 1:1, bzw. 1:2) zugegeben, in einem dritten Experiment zunächst Phenol am Katalysator präadsorbiert und nach 5 min Phenylacetat zugegeben (Abbildung 7.21). Der Vergleich des Aktivitäts-Zeit-Verhaltens zeigt die Verlangsamung der Reaktion durch die Zugabe von 0,35 mol bzw. 0,70 mol Phenol. Diese Beeinflussung kann nicht auf einen Verdünnungseffekt zurückgeführt werden, da die Verdopplung der zugeetzten Phenolmenge von 0,35 mol auf 0,70 mol und die damit verbundene Verminderung der Anfangskonzentration des Phenylacetat im Reaktionsgemisch von 4,6 auf 3,4 mol/L keinen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Reaktion zu nehmen scheint. Wird hingegen das Phenol vor dem Phenylacetat zum aktivierten Katalysator gegeben (Präadsorption), resultiert eine weitere Verlangsamung der Reaktion. Der nach 360 min erzielte Umsatz ist hingegen unabhängig von der Menge oder dem Zeitpunkt der Phenolzugabe. Dies lässt den Schluss zu, dass das Phenol eine Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit durch bevorzugte Adsorption an den aktiven Zentren oder durch die Verzögerung der Diffusion des Phenylacetats im Porensystem des Zeolithen bewirkt. Dieser Effekt resultiert jedoch nicht in einer irreversiblen Desaktivierung des Katalysators.

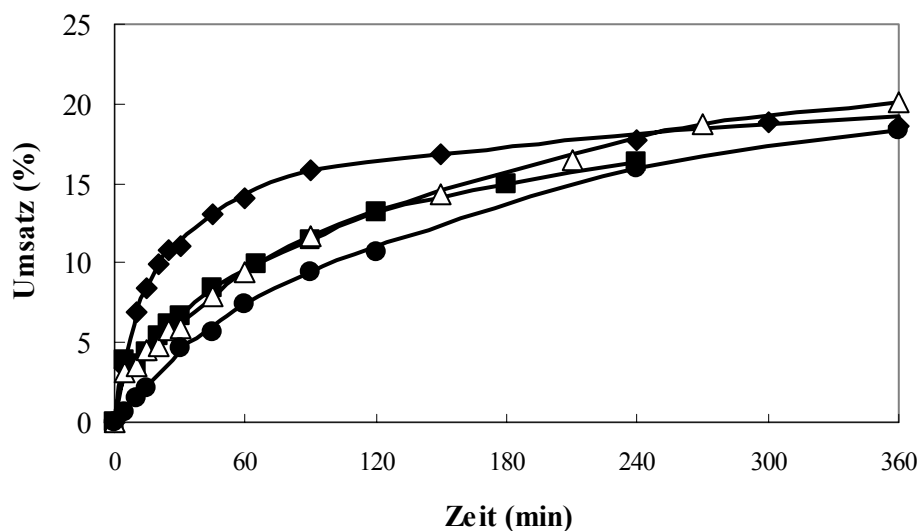


Abbildung 7.21: Umsetzung von Phenylacetat in Gegenwart von Phenol an Zeolith H-Beta als Funktion der Zeit: (◆) ohne Phenolzusatz; (■) 0,35 mol Phenol; (△) 0,70 mol Phenol; (●) 0,35 mol Phenol, präadsorbiert ($T = 452\text{K}$; $t = 360\text{ min}$; 0,35 mol Phenylacetat; 2 g H-Beta ($\text{Si}/\text{Al} = 12,5$)).

Damit verbleiben als mögliche desaktivierende Produktkomponenten das sterisch anspruchsvolle *p*-AAP sowie die beiden Hydroxyacetophenone. Diese Hypothese wurde durch die Umsetzung von *p*-AAP mit Phenol untersucht. Die Reaktion verlief sehr schnell, bereits nach 45 min betrug der Umsatz 84 % ($S_{p\text{-HAP}} = 48\text{ Mol-}\%$, $S_{\text{Phenylacetat}} = 43\text{ Mol-}\%$, $S_{\text{Essigsäure}} = 9$

Mol-%). Der hohe Umsatz des *p*-AAP lässt vermuten, dass die schnelle Abnahme der Katalysatoraktivität bei der Umsetzung von Phenylacetat durch die starke Adsorption eines der anderen acylierten Produkte (*o*- und/oder *p*-HAP) hervorgerufen wird.

Abbildung 7.22 zeigt die Umsetzung von Phenylacetat an zwei gebrauchten Katalysatoren im Vergleich zur Umsetzung am frischen Katalysator. Im ersten Experiment wurde die Fries-Umlagerung nach 45 min Reaktionszeit gestoppt, im zweiten nach 180 min. Die Reaktionslösung wurde abdekantiert, und 0,35 mol frisches Phenylacetat zum Katalysator zugegeben.

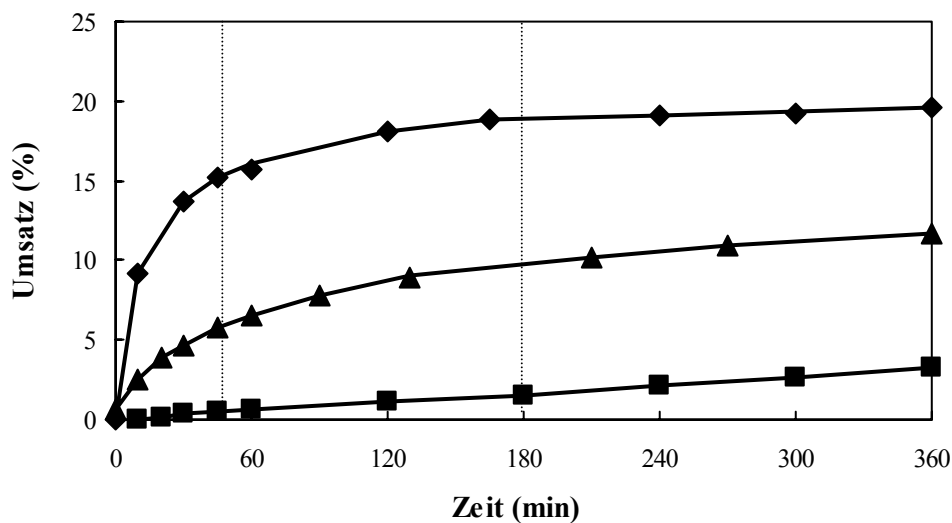


Abbildung 7.22: Aktivität von frischem und durch abdekantieren der Reaktionslösung erhaltenen gebrauchten Katalysatoren in der Umsetzung von 0,35 mol frischem Phenylacetat als Funktion der Zeit: (◆) frischer Katalysator; (▲) nach 45 min Reaktionszeit erhaltener Katalysator; (■) 180 min Reaktionszeit erhaltener Katalysator ($T = 452\text{K}$; $t = 360\text{ min}$; 0,35 mol Phenylacetat; 2 g H-Beta ($\text{Si/Al} = 12,5$)).

Trotz der geringen Unterschiede der in beiden Experimenten mit verkürzter Reaktionszeit erzielten Umsätzen ($t = 45\text{ min}$: $X_{\text{PA}} = 14,2\%$; $t = 180\text{ min}$: $X_{\text{PA}} = 17,5\%$) wurden in den folgenden Experimenten sehr unterschiedliche katalytische Aktivitäten beobachtet.

Wurde die Reaktion nach 45 min gestoppt, konnte mit dem wieder eingesetzten Katalysator nach 360 min Reaktionszeit ein Umsatz von 11 % erzielt werden. Durch die 45 minütige Reaktion wurde die Aktivität des Katalysators im Vergleich zum frisch eingesetzten Zeolithen vermindert, aber ein großer Teil der ursprünglichen Aktivität ist nach wie vor vorhanden. Die nach einer Reaktionszeit von 180 min verbleibende Aktivität ist hingegen marginal, wie der geringe Umsatz von 3,3 % nach weiteren 360 min Reaktion zeigt. Da strukturelle Änderungen des Zeolithen, welche eine Verminderung der Katalysatoraktivität bedingen könnten, bei den

vorliegenden Reaktionsbedingungen ausgeschlossen werden können (siehe XRD-Untersuchungen, Kapitel 5.4.2), muss das veränderte Verhalten des Katalysators nach 180 min gegenüber 45 min Reaktionszeit durch die Bildung verschiedener desaktivierender Produkte erklärt werden. Vermutlich kann die zu Beginn der Reaktion einsetzende Katalysatordesaktivierung auf die starke Adsorption einer oder mehrerer Produktkomponenten, wahrscheinlich die Hydroxyacetophenone, zurückgeführt werden (Produktinhibierung). Durch die Zugabe von frischem Phenylacetat können diese Komponenten aus dem Inneren des Katalysators extrahiert werden, so dass die Aktivität teilweise wiederhergestellt werden kann. Nach längerer Reaktionszeit bilden sich hochmolekulare Produkte als Folgeprodukte des durch Zersetzung des Acyliumions gebildeten Ketens (vergleiche Abbildung 7.20 und Tabelle 7.8), welche durch das zugegebene Phenylacetat nicht extrahiert werden können, so dass eine irreversible Desaktivierung erfolgt.

Eine Regeneration des Katalysators ist nach 360 min Reaktionszeit durch den Einsatz von Dichlormethan als Extraktionsmittels noch partiell möglich, eine vollständige Wiederherstellung der Aktivität kann nur durch Kalzinierung erreicht werden (Tabelle 7.10).

Tabelle 7.10: Regeneration von Zeolith H-Beta (Si/Al = 12,5) nach dem Einsatz in der Fries-Umlagerung von Phenylacetat (T = 452 K; t = 360 min; 0,35 mol Phenylacetat; 2 g Zeolith; in Mol-%).

Nr.	Regenerationsbedingungen	Umsatz
1	frischer Katalysator	19,6
2	Katalysator mit Toluol extrahiert	1,4
3	Katalysator mit Dichlormethan extrahiert	9,0
4	Katalysator 1-mal kalziniert – 2. Einsatz des Katalysators	19,1
5	Katalysator 2-mal kalziniert – 3. Einsatz des Katalysators	12,9
6	Katalysator 3-mal kalziniert – 4. Einsatz des Katalysators	14,6
7	Katalysator 4-mal kalziniert – 5. Einsatz des Katalysators	13,7

Der Katalysator der einer Extraktion mit Toluol unterworfen wurde, zeigt bei erneutem Einsatz nur marginale Aktivität (Tabelle 7.10, Nr. 2). Das Toluol ist ebenso wie Phenylacetat nicht in der Lage die desaktivierenden Komponenten aus dem Zeolithen zu extrahieren. Hingegen kann durch die Extraktion mit Dichlormethan die Aktivität des Katalysators partiell wiederhergestellt werden (Tabelle 7.10, Nr. 3). Ein Teil der Desaktivierung muss demnach durch Komponenten hervorgerufen werden, die so stark an den aziden Zentren adsorbiert sind, dass sie durch Phenylacetat bzw. Toluol nicht mehr extrahiert werden können, deren molekulare Dimensionen aber ein Verlassen des Zeolithgerüsts bei Anwendung eines stärkeren Extraktionsmittels wie Dichlormethan zulassen. Eine vollständige Regeneration ist auch bei Verwendung von Dichlormethan nicht möglich. Ein Teil der desaktivierenden Spezies

muss daher entweder sehr stark adsorbiert sein oder kann aufgrund des sterischen Anspruchs den Zeolithen nicht verlassen.

Eine vollständige Regeneration ist durch Kalzinierung zu erreichen. Der Katalysator zeigt nach einmaliger Regeneration dieselbe Aktivität wie der frisch eingesetzte Zeolith (Tabelle 7.10, Nr. 1 und 4). Nach erneuter Kalzinierung zeigte der Katalysator eine geringere Aktivität, welche in zwei weiteren Reaktions- und Regenerationsschritten konstant blieb (Tabelle 7.10, Nr. 5 - 7). Der Zeolith wurde nach dem fünften Einsatz in der Reaktion mittels XRD untersucht, um mögliche Veränderungen der Struktur zu ermitteln. Der Vergleich der XRD-Spektren eines frischen H-Beta Zeolithen mit dem viermal regenerierten zeigt keine Unterschiede, so dass ein Zusammenbruch der Struktur als Ursache für den Aktivitätsverlust auszuschließen ist (siehe Kapitel 5.4.2, Abbildung 5.8). Während der Kalzinierung wurde die ursprüngliche weiße Farbe des Zeolithen, der im Laufe der Reaktion eine zunehmende Braunfärbung zeigt, wiederhergestellt, so dass eine vollständige Entfernung der die Färbung bedingenden organischen Komponenten angenommen wird, und somit alle katalytisch aktiven Zentren wieder für die Reaktion zur Verfügung stehen sollten. Eine Erklärung für die dennoch gesunkene Aktivität könnte eine durch die wiederholte Kalzinierung hervorgerufene partielle Dehydroxylierung des Zeolithen unter Verlust azider Zentren darstellen.

7.6 Optimierung des Reaktordesigns

Die Untersuchungen zur Katalysatorregeneration (Kapitel 7.5) zeigten, dass die Aktivität des Zeolithen durch die Extraktion mit geeigneten Medien partiell wiederhergestellt werden kann. In den ersten Minuten der Reaktion zeigt auch das Edukt Phenylacetat eine gewisse Extraktionswirkung (siehe Abbildung 7.22). Eine Verbesserung des Aktivitäts-Zeit-Verhaltens der Zeolithe sollte daher durch eine während der Reaktion kontinuierlich durchgeführte Extraktion der inhibierenden Produktkomponenten von der Katalysatoroberfläche erreicht werden können. Zur Kombination von Reaktion und gleichzeitiger Extraktion wurden zwei Soxhlet-basierte Reaktorsysteme entwickelt (Kapitel 4.1, Abbildung 4.1), in welchen durch die Platzierung des Katalysators auf einer Fritte oberhalb des Flüssigkeitsniveaus eine räumliche Trennung von Katalysator und Reaktionsmischung erreicht wird. Die Reaktion findet zwischen dem Katalysator und dem kondensierten Phenylacetat statt, welches hierbei gleichzeitig als Extraktionsmittel fungiert. Aufgrund der sehr hohen Siedepunkte von *p*-HAP und *p*-AAP kann vermutet werden, dass das Kondensat über den gesamten Reaktionszeitraum hauptsächlich aus Phenylacetat, Phenol und *o*-HAP besteht (Tabelle 7.11).

Tabelle 7.11: Schmelz- und Siedepunkte der Komponenten des Phenylacetat-Systems [112].

Substanz	Schmelzpunkt (K)	Siedepunkt (K)
Phenylacetat	267	469
Phenol	316	454
<i>o</i> -HAP	301	491
<i>m</i> -HAP	369	569
<i>p</i> -HAP	383	448 [4 Torr]
<i>p</i> -AAP	327	433 [22 Torr]
Essigsäure	290	389

Eine Analyse des Kondensats bestätigt diese Annahme. Beim Erhitzen eines typischen Reaktionsgemischs (Zusammensetzung: 79,0 Mol-% Phenylacetat, 8,1 Mol-% Phenol, 3,3 Mol-% *o*-HAP, 0,2 Mol-% *m*-HAP, 1,9 Mol-% *p*-HAP, 7,5 Mol-% *p*-AAP) im Reaktoraufbau 1 bestand das aufgefangene Kondensat aus 87,5 Mol-% Phenylacetat, 10,0 Mol-% Phenol, 1,9 Mol-% *o*-HAP und 0,1 Mol-% *p*-HAP.

Die Temperatur des Reaktionsgemischs stieg im Verlauf des Experimentes aufgrund der Bildung der hochsiedenden Produkte von 469 K auf maximal 481 K, die Temperatur der Katalysatorschüttung betrug ca. 465 K und lag damit geringfügig unterhalb der Siedetemperatur des Phenylacetats.

In Abbildung 7.23 ist ein Vergleich der im Rührkesselreaktor und in den entwickelten Reaktorsystemen erhaltenen Umsätze von Phenylacetat an Zeolith H-Beta (Si/Al = 12,5) als Funktion der Zeit dargestellt.

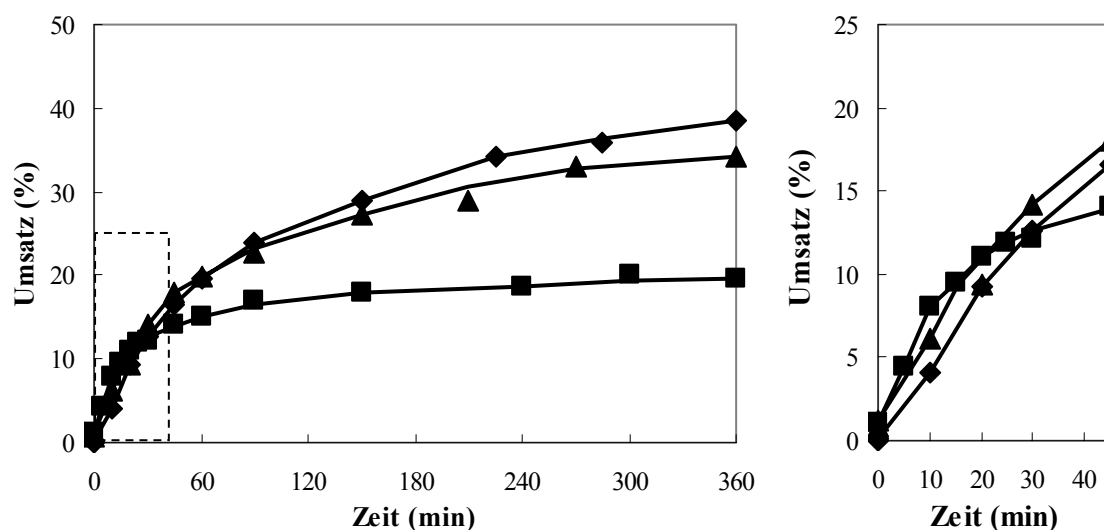


Abbildung 7.23: Aktivitäts-Zeit-Verhalten der Fries-Umlagerung von Phenylacetat in verschiedenen Reaktorsystemen, links: $t = 0 - 360$ min, rechts: Ausschnittsvergrößerung für $t = 0 - 45$ min; (▲) Reaktoraufbau 1 ($P = 130$ W); (◆) Reaktoraufbau 2 ($P = 130$ W); (■) Rührkesselreaktor ($T = 452$ K); (0,35 mol Phenylacetat; 2 g H-Beta (Si/Al = 12,5)).

Im Gegensatz zu der nach bereits 30 min absinkenden Aktivität des Zeolithen beim Einsatz des Rührkesselreaktors, kann durch die Anwendung der modifizierten Reaktorsysteme eine deutliche Verbesserung des Aktivitäts-Zeit-Verhaltens des Katalysators erzielt werden. Der Umsatz steigt unter Verwendung der Soxhletreaktoren zunächst geringfügig langsamer als im Falle des Rührkesselreaktors (siehe Vergrößerung des Anfangsbereichs $t = 0 - 45$ min). Da das Erreichen der Siedetemperatur des eingesetzten Esters als Startpunkt der Reaktion definiert wurde, ist zu diesem Zeitpunkt erst eine geringe Menge Phenylacetat verdampft und somit auch eine geringe Menge Kondensat vorhanden, welches am Katalysator umgesetzt werden kann. Nach Abschluss dieser Initialisierungsphase steigt der Umsatz in den modifizierten Reaktorsystemen weiter stark an, wohingegen im Rührkesselreaktor die Aktivität des Katalysators zu diesem Zeitpunkt bereits abnimmt. Durch die Anwendung der modifizierten Reaktorsysteme konnte eine signifikante Verbesserung des Aktivitäts-Zeit-Verhaltens des Katalysators erzielt werden, welche sich in einer deutlichen Umsatzsteigerung um 74 bzw. 96 % widerspiegelt.

Neben der Steigerung des Umsatzes nimmt außerdem die Selektivität der Hydroxyacetophenone auf Kosten der Phenol Selektivität zu. Das erzielte *p*-/*o*-HAP Verhältnis liegt mit 1,22 (Soxhletreaktor Aufbau 2) über dem im Rührkessel erzielten Wert von 0,97. Abbildung 7.24 stellt den Selektivitätsverlauf als Funktion der Zeit eines typischen Experimentes in diesem Reaktor dar.

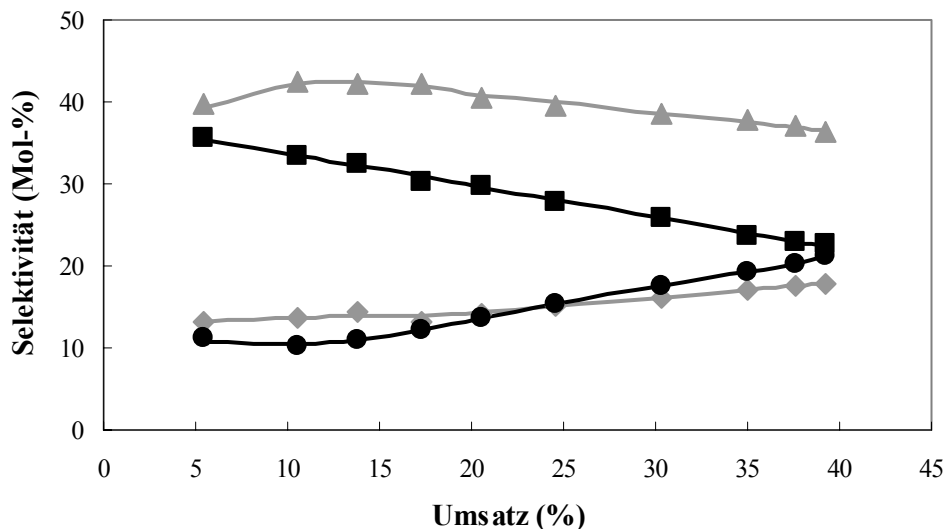


Abbildung 7.24: Selektivitäten in der Fries-Umlagerung von Phenylacetat im Soxhletreaktor (Aufbau 2) als Funktion des Umsatzes: (■) Phenol; (◆) *o*-HAP; (●) *p*-HAP; (▲) *p*-AAP; ($P = 130$ W; $t = 360$ min; $0,35$ mol Phenylacetat; 2 g H-Beta ($Si/Al = 12,5$)).

Vergleicht man die Selektivitäten der Versuche im Rührkesselreaktor (siehe Kapitel 7.1, Abbildung 7.3) und im Soxhletreaktor bei dem im Rührkesselversuch erreichten maximalen Umsatz von ca. 20 %, so sind nur geringe Abweichungen bezüglich der HAP-Selektivitäten festzustellen. Erst im weiteren Verlauf des Reaktion, d.h. bei weiter zunehmendem Umsatz im Soxhletreaktor, übersteigt die Selektivität des *p*-HAP die des *o*-HAP resultierend in einem höheren *p*-/*o*-HAP Verhältnis nach identischer Reaktionszeit von 360 min.

Um eine Beeinflussung des Reaktionsverlaufes durch die im Falle der Verwendung der neuen Reaktorsysteme vorliegenden höheren Reaktionstemperaturen ($T > 453 \text{ K}$) auszuschließen, wurde ein Vergleichsexperiment unter Verwendung von Zeolith H-Beta ($\text{Si/Al} = 12,5$) durchgeführt. Hierbei wurde das Phenylacetat in einem Dreihalskolben vorgelegt, der mittels des Heizpilzes beheizt wurde. Der aktivierte Katalysator wurde entsprechend den Versuchen im Rührkesselreaktor direkt zu der Reaktionslösung zugegeben. Das Ergebnis dieses Vergleichsversuchs entsprach bezüglich Umsatz und Selektivitätsverteilung dem des Rührkesselversuchs. Auch hier ist der deutliche Aktivitätsverlust nach 60 min zu beobachten. Die mittels der modifizierten Reaktoren erzielte Steigerung des Umsatzes ist demnach nicht auf eine erhöhte Reaktionstemperatur zurückzuführen.

In einem weiteren Experiment unter Verwendung des Reaktoraufbaus 2 wurde der Glasaufsatz statt wie üblich auf 483 K auf 573 K erhitzt, um eine höhere Temperatur der Katalysator-schüttung zu erreichen. Die Temperatur des Katalysatorbettes wird jedoch in so starkem Maße von der Temperatur des Kondensates bestimmt, dass die Temperatur der Schüttung während der Reaktion trotz der separaten Beheizung nur ca. 469 K betrug und damit nur ca. 4 K oberhalb der Temperatur der übrigen Experimente lag. Eine Veränderung des Umsatzes oder der Produktverteilung wurde nicht festgestellt.

Aufgrund dieser Resultate ist ein Vergleich der in den neu entwickelten Reaktorsystemen erhaltenen Ergebnisse trotz abweichender Temperaturen sowohl der Reaktionsmischung als auch des Katalysators mit denen der Versuche im Rührkesselreaktor zulässig.

Weiterhin muss die Möglichkeit berücksichtigt werden, dass neben der Reaktion des Kondensat mit dem Katalysator auch das gasförmige, von unten aufsteigende Phenylacetat mit dem Zeolithen reagieren kann und es so zu einer Überlagerung von Flüssigphasen- und Gasphasenreaktion kommt. Da das Kondensat durch die Glasfritte, auf der sich der Katalysator befindet, nur langsam abfließt, ist der Katalysator während der Reaktion ständig mit Flüssigkeit bedeckt. Somit kann eine Umsetzung des Phenylacetats in flüssiger Phase als vornehmlich ablaufende Reaktion angenommen werden. Diese Vermutung wird auch durch den vergleich-

baren Selektivitätsverlauf als Funktion des Umsatzes bekräftigt (Abbildung 7.24). Sollte die Reaktion zu einem nicht vernachlässigbaren Teil in der Gasphase ablaufen, würde eine Verschiebung der Produktverteilung zugunsten von Phenol und eine entsprechend deutlich verminderte Selektivität der Umlagerungsprodukte erwartet, wie von Vogt *et al.* [64] für die Gasphasenumsetzung von Phenylacetat an H-Beta und H-ZSM-5 gezeigt wurde.

Da die Steigerung des Umsatzes darauf beruht, dass der Katalysator ständig mit Kondensat in Kontakt gebracht, und gleichzeitig das Kondensat als Extraktionsmittel für Ablagerungen auf der Katalysatoroberfläche genutzt wird, ist ein ausreichender Kontakt zwischen Kondensat und Katalysator und somit die Gewährleistung eines intensiven Rückflusses für den erfolgreichen Einsatz des soxhlet-basierten Reaktorsystems unbedingt erforderlich. Der Einfluss des Rücklaufes wurde im Reaktoraufbau 1 durch die Variation der Heizleistung des verwendeten Heizpilzes untersucht (Abbildung 7.25). Obwohl eine Heizleistung von 108 W noch ausreicht, um eine Umsatzerhöhung im Vergleich zum Experiment im Rührkessel zu erreichen (Umsatzsteigerung: 40 %), ist doch bereits ein stärkeres Abflachen der Umsatzkurve als Funktion der Zeit erkennbar. Eine Heizleistung von 80 W ist nicht mehr ausreichend, um den für die Reaktion notwendigen Kontakt zwischen Kondensat und Katalysator sicherzustellen. Der Umsatz steigt deutlich langsamer an und übersteigt nach 360 min Reaktionszeit den im Rührkesselreaktor erhaltenen Umsatz nicht. Der Wärmeeintrag in das System stellt somit einen limitierenden Faktor des vorgestellten Reaktorkonzeptes dar.

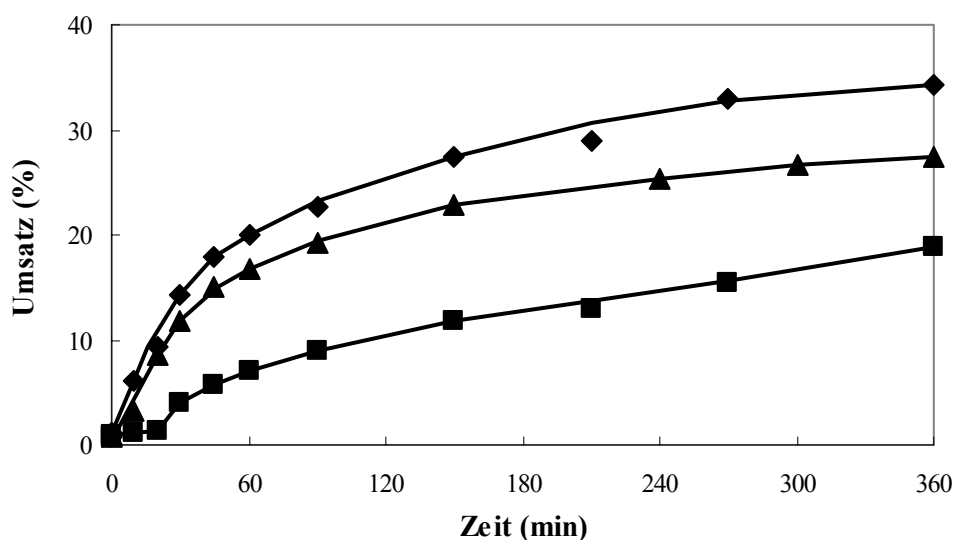


Abbildung 7.25: Aktivitäts-Zeit-Verhalten der Fries-Umlagerung von Phenylacetat im Soxhletreaktor (Aufbau 1) bei verschiedenen Heizleistungen: (◆) 130 W; (▲) 108 W; (■) 80 W; ($t = 360$ min; 0,35 mol Phenylacetat; 2 g H-Beta (Si/Al = 12,5)).

Analog den Experimenten im Rührkesselreaktor wurden auch im soxhlet-basierten Reaktorsystem die Aktivitäten der drei verschiedenen Zeolithtypen H-Beta, H-ZSM-5 und H-Y untersucht. Hierbei interessierte neben dem Einfluss des modifizierten Reaktorsystems auf den Umsatz auch eine mögliche Veränderung der Produktverteilung besonders hinsichtlich der gewünschten Hydroxyacetophenone. Die Abbildungen 7.26 und 7.27 zeigen den Vergleich der Umsätze im Rührkessel- bzw. Soxhletreaktor.

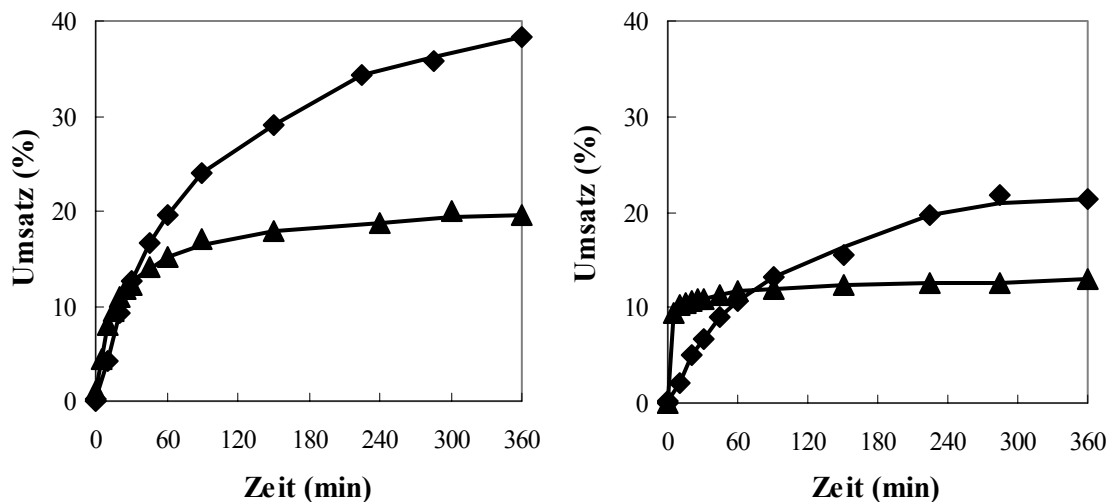


Abbildung 7.26: Vergleich der Umsätze der Fries-Umlagerung von Phenylacetat an Zeolith H-Beta (Si/Al = 12,5) (links) und H-Y (Si/Al = 28,25) (rechts) im Soxhletreaktor (Aufbau 2) (◆) und im Rührkesselreaktor (▲) (P = 130 W bzw. T = 452 K; t = 360 min; 0,35 mol Phenylacetat; 2 g Zeolith).

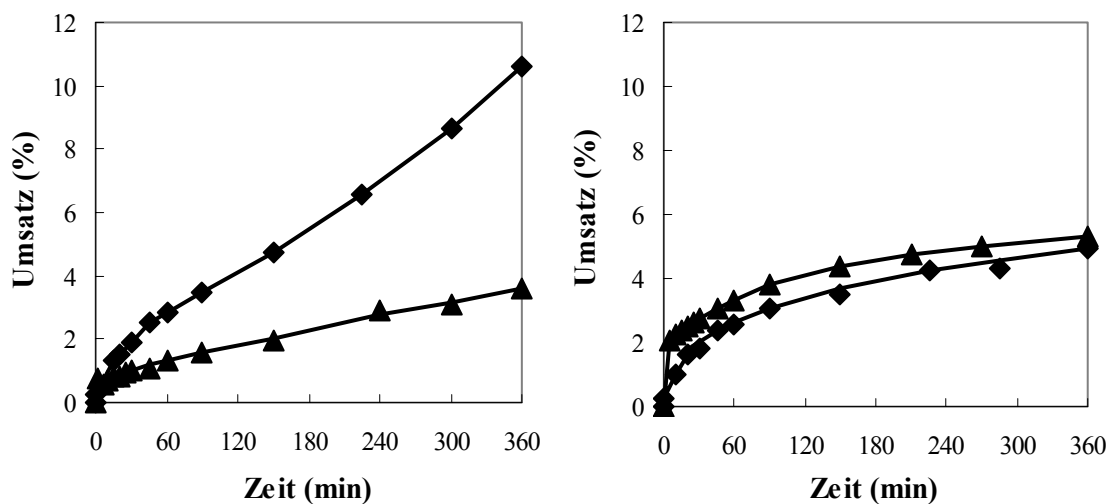


Abbildung 7.27: Vergleich der Umsätze der Fries-Umlagerung von Phenylacetat an Zeolith H-ZSM-5 (Si/Al = 45) (links) und H-Y (Si/Al = 2,75) (rechts) im Soxhletreaktor (Aufbau 2) (◆) und im Rührkesselreaktor (▲) (P = 130 W bzw. T = 452 K; t = 360 min; 0,35 mol Phenylacetat; 2 g Zeolith).

Abbildung 7.26 zeigt eine deutliche Umsatzsteigerung unter Verwendung des soxhlet-basierten Reaktionssystems für die Zeolithe H-Beta (Si/Al = 12,5) und H-Y (Si/Al = 28,25). Die für

Zeolith H-Beta bereits beschriebenen Phänomene der Initialisierungsphase und der Verminderung der Katalysatordeaktivierung sind am H-Y besonders deutlich zu erkennen. Der im Rührkesselreaktor beobachtete sprunghafte Anstieg des Umsatzes in den ersten 5 Minuten der Reaktion erfolgt aufgrund der Initialisierungsphase im Soxhletreaktor nicht, statt dessen wird der entsprechende Umsatz erst nach etwa 45 Minuten erreicht. Der ebenfalls schlagartige Verlust der Katalysatoraktivität, wie im Rührkesselversuch beobachtet, wird durch die kontinuierliche Extraktion verhindert. Die Deaktivierung des Katalysators wird im betrachteten Zeitraum deutlich vermindert und resultiert in einem Umsatzzuwachs von 64 %. Ein anderes Bild zeigt sich für die Zeolithe H-ZSM-5 ($\text{Si}/\text{Al} = 45$) und H-Y ($\text{Si}/\text{Al} = 2,75$) (Abbildung 7.27). Der an Zeolith H-ZSM-5 erzielte Umsatz wurde durch den Einsatz des modifizierten Reaktors verdreifacht. Die Aktivität nimmt weder im Rührkesselreaktor noch im Soxhletreaktor mit der Reaktionszeit ab, das typische Abflachen der Umsatz-Zeit-Kurve, welches aus der Deaktivierung des Katalysators resultiert, zeigt sich bei der Verwendung von Zeolith H-ZSM-5 nicht. Der geringe Umsatz an diesem Zeolithtyp wird daher nicht auf eine besonders schnell einsetzende Deaktivierung zurückgeführt. Vielmehr kann im Falle des 10-Ring Zeolithen ZSM-5 eine kleinere Diffusionsgeschwindigkeit der Moleküle in den Zeolithkanälen angenommen werden als in den 12-Ring Zeolithen Beta und Y. Als Ursache für die geringe katalytische Aktivität wird daher ein Stofftransportproblem aufgrund geringer Diffusionsgeschwindigkeiten vermutet (siehe Kapitel 7.3). Vogt *et al.* [64] zeigten, dass die Fries-Umlagerung am ZSM-5 zum Teil an den Zentren an der äußeren Oberfläche des Zeolithen abläuft. Die im Soxhletreaktor veränderten hydrodynamischen Bedingungen könnten zu einer Verbesserung des äußeren Stofftransports führen, der in einer Steigerung der Reaktion an den äußeren Zentren und damit in einer Erhöhung des Umsatzes resultiert.

Der Zeolith H-Y ($\text{Si}/\text{Al} = 2,75$) zeigt im Gegensatz zu H-Y ($\text{Si}/\text{Al} = 28,25$) unabhängig vom verwendeten Reaktorsystem einen geringen Umsatz und ein vergleichbares Aktivitäts-Zeit-Verhalten. Im Soxhletreaktor, der wie anhand Abbildung 7.26 gezeigt, eine Verminderung der Katalysatordeaktivierung bewirkt, kann keine Umsatzverbesserung erzielt werden. Eine schnelle Deaktivierung der aktiven Zentren ist daher als Ursache der geringen Aktivität unwahrscheinlich. Dies untermauert die in Kapitel 7.3 geäußerte Vermutung, dass die geringe Aktivität des Katalysators aus einer geringen Säurestärke resultiert.

Der Einsatz der modifizierten Reaktorsysteme führt demnach immer dann zu einer Verbesserung des Umsatzes, wenn die Aktivität des Katalysators durch eine schnell einsetzende Katalysatordeaktivierung oder durch Stofftransportlimitierungen begrenzt wird. Wie bereits am Beispiel von Zeolith H-Beta ($\text{Si}/\text{Al} = 12,5$) beschrieben (Abbildung 7.24) kann auch mit

den Zeolithen H-Y (Si/Al = 28,25) und H-ZSM-5 (Si/Al = 45) ein im Vergleich zum Rührkesselreaktor erhöhtes *p/o*-HAP Verhältnis im Soxhletreaktor durch die Steigerung des Umsatzes erzielt werden (Tabelle 7.12).

Tabelle 7.12: Vergleich von Umsatz und *p/o*-HAP Verhältnis der Fries-Umlagerung von Phenylacetat an verschiedenen Katalysatoren im Rührkessel- und Soxhletreaktor (Aufbau 2) (T = 452 K bzw. P = 130 W; t = 360 min; 0,35 mol Phenylacetat; 2 g Zeolith; in Mol-%).

Katalysator		Rührkesselreaktor		Soxhletreaktor	
		Umsatz	<i>p/o</i> -HAP	Umsatz	<i>p/o</i> -HAP
H-Beta	(Si/Al = 12,5)	19,1	0,97	38,4	1,22
H-Y	(Si/Al = 28,25)	13,0	0,45	21,3	0,59
H-ZSM-5	(Si/Al = 45)	3,6	0,30	10,6	0,45

In weiteren Versuchen sollte die Frage geklärt werden, ob der beobachtete Extraktionseffekt durch den Zusatz eines geeigneten Lösungsmittels weiter verbessert werden kann. Des Weiteren war von Interesse, ob die durch die Zugabe eines Lösungsmittels zu erreichende Steuerung der Verteilung der Hydroxyacetophenone (siehe Kapitel 7.4) auch bei Einsatz eines soxhlet-basierten Reaktorsystems erhalten bleibt. Hierzu wurden Versuche mit Dodekan und Sulfolan als Lösungsmittel im Reaktoraufbau 1 durchgeführt (Tabelle 7.13). Durch die Zugabe der hochsiedenden Lösungsmittel stieg die Temperatur in der Reaktionsmischung auf 469 – 475 K im Fall von Dodekan und 469 – 510 K im Fall von Sulfolan. Die Temperatur der Katalysatorschüttung lag hingegen mit 469 bzw. 471 K nur geringfügig über der Temperatur der lösungsmittelfreien Reaktion.

Tabelle 7.13: Einfluss verschiedener Lösungsmittel auf Umsatz und *p/o*-HAP Verhältnis der Fries-Umlagerung von Phenylacetat im Rührkessel- und Soxhletreaktor (Aufbau 1) (T = 452 K bzw. P = 130 W; t = 360 min; 0,35 mol Phenylacetat; 2 g H-Beta (Si/Al = 12,5); 40 mL Lösungsmittel; in Mol-%).

Lösungsmittel	Rührkesselreaktor		Soxhletreaktor	
	Umsatz	<i>p/o</i> -HAP	Umsatz	<i>p/o</i> -HAP
kein Lösungsmittel	19,1	0,97	34,2	1,00
Dodekan	18,2	0,37	28,6	0,48
Sulfolan	32,9	6,39	46,6	3,57

Im Rührkesselreaktor sinkt der Umsatz bei Verwendung von Dodekan als unpolarem Lösungsmittel geringfügig gegenüber der Reaktion ohne Zugabe eines Lösungsmittels ab. Diese Tendenz ist auch unter Verwendung des modifizierten Reaktors zu beobachten. Das *p/o*-HAP Verhältnis ist im Vergleich zur Reaktion ohne Lösungsmittel wie unter Verwendung des Rührkesselreaktors erniedrigt. Durch die Zugabe von Sulfolan als Lösungsmittel wird auch im Soxhletreaktor ein deutlicher höherer Umsatz als in der Reaktion ohne

Lösungsmittel erzielt. Die durch das Sulfolan hervorgerufene Steigerung des Umsatzes entspricht jedoch im Rührkesselreaktor mit 13,7 % in etwa dem im Soxhletreaktor erzielten Umsatzzuwachs (12,4 %). Die Umsatzsteigerung bei Zugabe von Sulfolan im Rührkesselreaktor wurde auf eine hohe Affinität dieses Lösungsmittels zu den Reaktionsprodukten zurückgeführt, die zu einer Verminderung der Produktinhibierung führt (Kapitel 7.4). Da auch im Soxhletreaktor eine signifikante Umsatzverbesserung durch das Sulfolan hervorgerufen wird, muss also trotz des hohen Siedepunktes des Sulfolans (Sdp. = 558 K [112]) ein entscheidender Anteil des Lösungsmittel verdampfen, um mit dem Katalysator und den Produkten in Kontakt treten zu können. Ein zusätzlicher extraktiver Effekt des Lösungsmittels kann darüber hinaus jedoch nicht festgestellt werden. Ebenso wie im Rührkesselreaktor wird das *p/o*-HAP Verhältnis durch die Zugabe des Sulfolans gesteigert. Bei der Reaktion im modifizierten Reaktor liegt das Verhältnis jedoch mit einem Wert von 3,57 deutlich unter dem im klassischen Reaktor erzielten Wert von 6,42. Dieses Phänomen kann durch den hohen Siedepunkt des Sulfolans und der damit anzunehmenden geringen Konzentration des Lösungsmittels am Katalysator erklärt werden. Wie in Kapitel 7.4 gezeigt (vergleiche Abbildung 7.15), genügt bereits eine geringe Menge Sulfolan um eine signifikante Umsatzsteigerung zu erreichen, wohingegen das *p/o*-HAP Verhältnis mit zunehmender Menge Sulfolan stetig ansteigt und bei geringen Sulfolanmengen den Wert 6,42 deutlich unterschreitet. Analog ist das *p/o*-HAP Verhältnis unter Verwendung von Dodekan im Soxhletreaktor höher als im Rührkesselreaktor. Auch hier wirkt sich die geringe Menge Dodekan am Katalysator in einer schwächeren Beeinflussung der Reaktion aus.

Die in Kapitel 7.4 festgestellten Gesetzmäßigkeiten bezüglich des Einflusses von Lösungsmitteln auf die Selektivitätsverteilung und den Umsatz können also vom Rührkesselreaktor auf die Anwendung des soxhlet-basierten Reaktorsystems übertragen werden.

7.7 Zusammenfassung

Die Fries-Umlagerung von Phenylacetat kann mit Zeolithen als heterogenen Katalysatoren durchgeführt werden. Zeolith H-Beta zeigte in der Reaktion die höchste Aktivität und Selektivität bezüglich des gewünschten *p*-HAP. Die hohe Aktivität bzw. die langsamere Desaktivierung des Zeolith Beta gegenüber Zeolith Y kann durch die hohe Anzahl schwach azider Silanolgruppen im Zeolith Beta erklärt werden, die die Reaktion katalysieren und nur einer langsamen Desaktivierung unterliegen. Der erzielbare Umsatz und das *p/o*-HAP Verhältnis wird durch den Zusatz von Lösungsmitteln beeinflusst. Die Steuerung der Produktverteilung

durch unterschiedliche Förderung des *intra*- oder *intermolekularen* Mechanismus wird durch die nukleophilen Eigenschaften des Lösungsmittels hervorgerufen, die vorzugsweise durch Donorzahlen beschrieben werden sollten. Auf den Umsatz nimmt das Lösungsmittel durch eine Adsorption desselbigen an den aktiven Zentren, die in Konkurrenz zum Reaktanden steht, und/oder durch eine Veränderung der Geschwindigkeit der Desorption der Produkte Einfluss.

Die starke Desaktivierung des in der Fries-Umlagerung von Phenylacetat verwendeten Zeolithen wird in der Hauptsache durch Produktinhibierung durch Phenol und die Hydroxyacetophenone hervorgerufen. Eine Regeneration des Katalysators ist durch den Einsatz geeigneter Extraktionsmittel partiell, durch Kalzinierung vollständig erreichbar. Die Desaktivierung aufgrund starker Adsorption von Produktkomponenten an den aktiven Zentren kann durch die Kombination von Reaktion und kontinuierlicher Extraktion in einem Soxhlet-basierten Reaktor signifikant vermindert werden.

Für die zeolith-katalysierte Fries-Umlagerung wurde auf Basis der experimentellen Ergebnisse ein aus der Literatur bekannter Reaktionsmechanismus erweitert und dessen Plausibilität durch kinetische Modellierung untermauert.

8 Umsetzung von Phenylpropionat

In den folgenden Kapiteln werden Untersuchungen zur Fries-Umlagerung von Phenylpropionat dargestellt und diskutiert. Analog der Umsetzung von Phenylacetat werden neben den Hydroxypropiophenonen (*o*- und *p*-HPP), *p*-Propoxypropiophenon als disubstituierte Spezies, Phenol sowie Propionsäure als Hydrolyseprodukt gebildet (Abbildung 8.1). Die Bildung des *m*-Hydroxypropiophenon wurde nicht beobachtet.

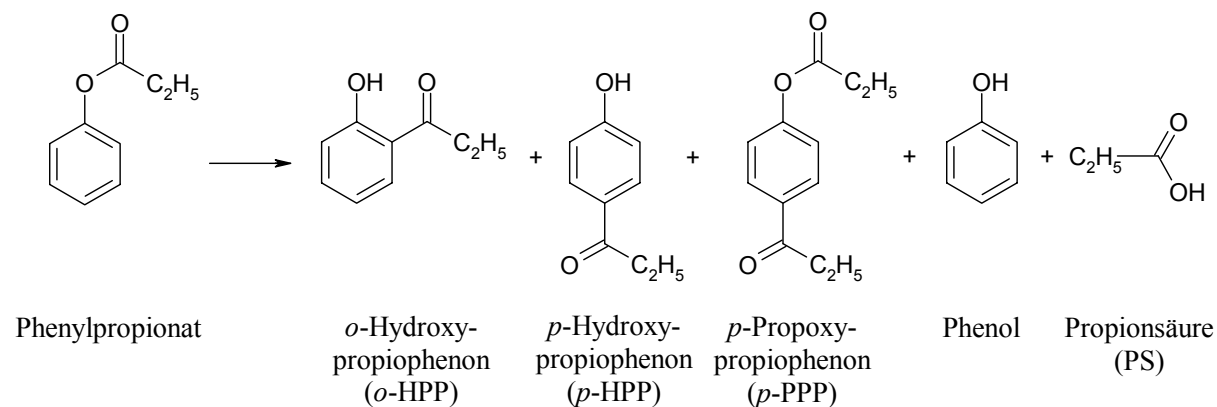


Abbildung 8.1: Produktspektrum der heterogen-katalysierten Fries-Umlagerung von Phenylpropionat.

Die Untersuchung dieses Reaktionssystems diente, wie auch der in Kapitel 9 diskutierte Einsatz des Benzoesäurephenylesters, der Klärung des Einflusses des Carbonsäurerestes auf den Reaktionsablauf.

8.1 Anwendung verschiedener Zeolithe

Analog dem Phenylacetat-System wurde auch die Fries-Umlagerung von Phenylpropionat an den drei Zeolithtypen H-Beta, H-Y und H-ZSM-5 untersucht. Abbildung 8.2 zeigt zunächst einen Vergleich des Aktivitäts-Zeit-Verhaltens des Zeolithen H-Beta in der Fries-Umlagerung von Phenylpropionat und Phenylacetat.

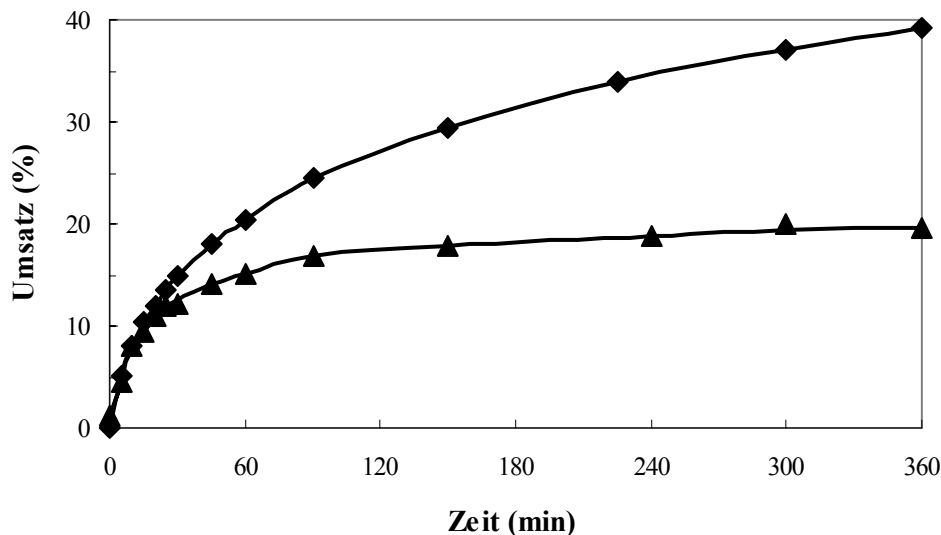


Abbildung 8.2: Aktivitäts-Zeit-Verhalten der Fries-Umlagerung von Phenylpropionat (◆) und Phenylacetat (▲) an Zeolith H-Beta ($T = 452\text{K}$; $t = 360\text{ min}$; $0,35\text{ mol}$ Phenylester; 2 g H-Beta ($\text{Si/Al} = 12,5$)).

In der Fries-Umlagerung von Phenylpropionat wird ein deutlich höherer Umsatz als im Falle des Phenylacetats erzielt. Aus chemischer Sicht bestehen keine Anhaltspunkte für eine höhere Aktivität des Propionsäureesters in der untersuchten Reaktion, und auch aus der Literatur ist eine derartiges Verhalten nicht bekannt. Einzig über eine langsamere Umlagerung von Estern aromatischer Carbonsäuren gegenüber denen aliphatischer Säuren wurde berichtet [30, 32]. Die Umsatz-Zeit-Kurve der Reaktion des Phenylpropionats zeigt nicht das für die Umsetzung des Phenylacetats typische Abflachen der Umsatz-Zeit-Kurve aufgrund schneller Katalysator-desaktivierung. Vielmehr zeigen beide Systeme in den ersten Minuten der Reaktion eine vergleichbare Aktivität, so dass als Ursache für den hohen Phenylpropionat-Umsatz eine geringere Desaktivierung des Zeolithen angenommen werden kann. Die umfangreichen Untersuchungen zur Desaktivierung anhand der Fries-Umlagerung von Phenylacetat (Kapitel 7.5) zeigten, dass die Desaktivierung des Zeolithen hauptsächlich durch eine starke Adsorption der Produkte verursacht wird. Der im Falle der Phenylpropionat-Umsetzung verminderte Aktivitätsverlust ist daher vermutlich auf ein verändertes Adsorptionsverhalten der Produktkomponenten zurückzuführen. Die Adsorption der Produkte, welche sich in einer CH_2 -Gruppe von den Produkten des Phenylacetat-Systems unterscheiden, an den aziden Zentren des Katalysators scheint schwächer zu sein.

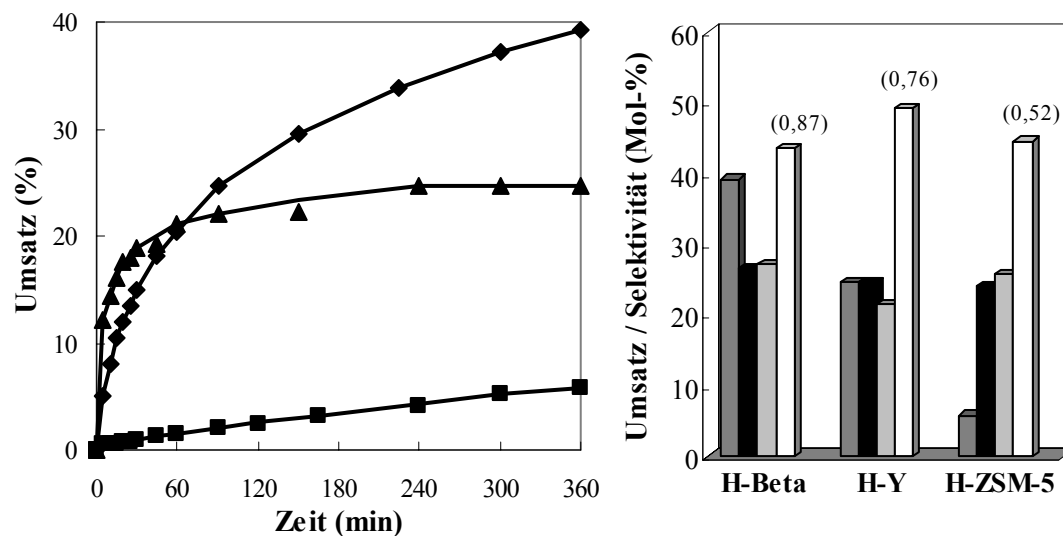


Abbildung 8.3: Aktivitäts-Zeit-Verhalten (links) und Produktverteilung (rechts) der Fries-Umlagerung von Phenylpropionat an verschiedenen Zeolithtypen: (◆) H-Beta; (▲) H-Y; (■) H-ZSM-5; dunkelgrau: Umsatz; schwarz: Selektivität (Phenol); hellgrau: Selektivität (*p*-PPP); weiß: Selektivität (*o*-HPP + *p*-HPP); in Klammern: Verhältnis *p*-/*o*-HPP ($T = 452 \text{ K}$; $t = 360 \text{ min}$; $0,35 \text{ mol}$ Phenylpropionat; 2 g Zeolith).

Das Aktivitäts-Zeit-Verhalten der drei verwendeten Zeolithe H-Beta ($\text{Si/Al} = 12,5$), H-Y ($\text{Si/Al} = 28,25$) und H-ZSM-5 ($\text{Si/Al} = 45$) (Abbildung 8.3 links) ist vergleichbar mit dem des für die Reaktion von Phenylacetat erhaltenen (siehe Kapitel 7.3), jedoch nicht völlig identisch. Auch für die Umlagerung des Phenylpropionats wird der höchste Umsatz nach 360 min Reaktionszeit unter Verwendung von Zeolith H-Beta erreicht. Auffällig ist der gegenüber der Reaktion von Phenylacetat stark erhöhte Umsatz und der starke Anstieg des Umsatzes über den gesamten Reaktionsverlauf. Der für die Reaktion von Phenylacetat typische abflachende Verlauf der Umsatz-Zeit-Kurve nach etwa 60 min Reaktionszeit aufgrund starker Katalysatordeaktivierung ist im Falle der Reaktion des Phenylpropionats an Zeolith H-Beta nicht zu beobachten. Zeolith H-Y ist in den ersten 45 min der Reaktion aktiver als Zeolith H-Beta, zeigt jedoch danach das durch Katalysatordeaktivierung hervorgerufene Absinken der katalytischen Aktivität. Im Vergleich zur Reaktion von Phenylacetat ist aber auch in diesem Fall eine deutlich langsamere Desaktivierung zu beobachten. Der Umsatz steigt nicht nur in den ersten Minuten der Reaktion, sondern über einen Reaktionszeitraum von etwa 60 min, bis danach kaum noch eine Umsatzzunahme erfolgt. Zeolith H-ZSM-5 zeigt analog zur Reaktion des Phenylacetats eine geringe aber konstante katalytische Aktivität.

Diese Resultate bestätigen die für das Phenylacetat-System getroffenen Aussagen bezüglich der Aktivität der verschiedenen Zeolithtypen in der Fries-Umlagerung (siehe Kapitel 7.3).

Zeolith H-ZSM-5 zeigt eine in der geringen Ausdehnung des in den 10-Ring Kanälen für die Reaktion zur Verfügung stehenden Raumes begründete niedrige Aktivität. Ein Einfluss des um eine CH₂-Gruppe verlängerten Carbonsäurerestes ist hier, wie der mit dem Phenylacetat vergleichbare Umsatz zeigt, nicht gegeben. Zeolith H-Y zeigt auch in der Fries-Umlagerung von Phenylpropionat eine stärkere Desaktivierung als Zeolith H-Beta. Im Gegensatz zur Umsetzung von Phenylacetat ist jedoch der H-Y in der Umlagerung von Phenylpropionat in der Anfangsphase der Reaktion aktiver als Zeolith H-Beta. Diese höhere Anfangsaktivität von H-Y könnte auf sterische Gründe zurückgeführt werden, da in den Superkäfigen des Y-Zeolithen mehr Platz für die sperrigen Übergangszustände zur Verfügung steht. An diesem Punkt würde demnach der Einfluss des längeren Carbonsäurerestes wirksam werden. Zeolith H-Y unterliegt jedoch wie im Falle der Fries-Umlagerung von Phenylacetat einer schnelleren Desaktivierung. Dieses Phänomen ist wiederum durch eine Beteiligung der schwach aziden Silanolgruppen des Zeolithen Beta an der Reaktion erklärbar. Ein nach der Reaktion von Phenylpropionat an Zeolith H-Beta aufgenommenes DRIFT-Spektrum (Kapitel 5.4.4, Abbildung 5.11) zeigt neben dem Verschwinden der Brønsted-OH-Gruppen die deutliche Abnahme der Bande der schwach aziden Silanolgruppen, für welche eine geringere Desaktivierung durch Produktadsorption vermutet wird. Der am H-Beta erzielte höhere Umsatz nach 6 Stunden resultiert aus der hohen Anzahl an Silanolgruppen, die weniger azide sind als die Brønsted-aziden Gruppen, aber gleichzeitig schwächer durch Produktadsorption desaktiviert werden.

Die erhaltenen Produktverteilungen (Abbildung 8.3 rechts) unterscheiden sich hingegen deutlich von Vergleichssystem Phenylacetat. Die Selektivitäten von Phenol und *p*-Propoxypropionphenon (*p*-PPP) sind wesentlich geringer, wohingegen höhere Selektivitäten der gewünschten Hydroxypropionphenone erhalten wurden. Da Phenol und das disubstituierte *p*-PPP Zwischenprodukte der Fries-Umlagerung darstellen (siehe Mechanismus Kapitel 7.1) sollten diese veränderten Produktselektivitäten eine direkte Folge einer geringeren Katalysatordesaktivierung sein. Ein vergleichbares Phänomen wurde beim Einsatz des Soxhletreaktors für die Fries-Umlagerung von Phenylacetat beobachtet (siehe Kapitel 7.6). Die Auftragung der Selektivitäten der Fries-Umlagerung von Phenylpropionat als Funktion der Zeit zeigt die Abnahme der Selektivitäten von Phenol und *p*-PPP und die gleichzeitige Zunahme der *o*- und *p*-HPP Selektivitäten über den gesamten Reaktionszeitraum hinweg (Abbildung 8.4). Die geringere Desaktivierung der aktiven Zentren führt somit dazu, dass die Umlagerung des Phenylpropionats in *o*-HPP und die Weiterreaktion des Phenols bzw. *p*-PPP zu *o*-HPP und *p*-HPP und des *p*-PPP zu *p*-HPP nicht wie im Falle des Phenylacetats inhibiert wird.

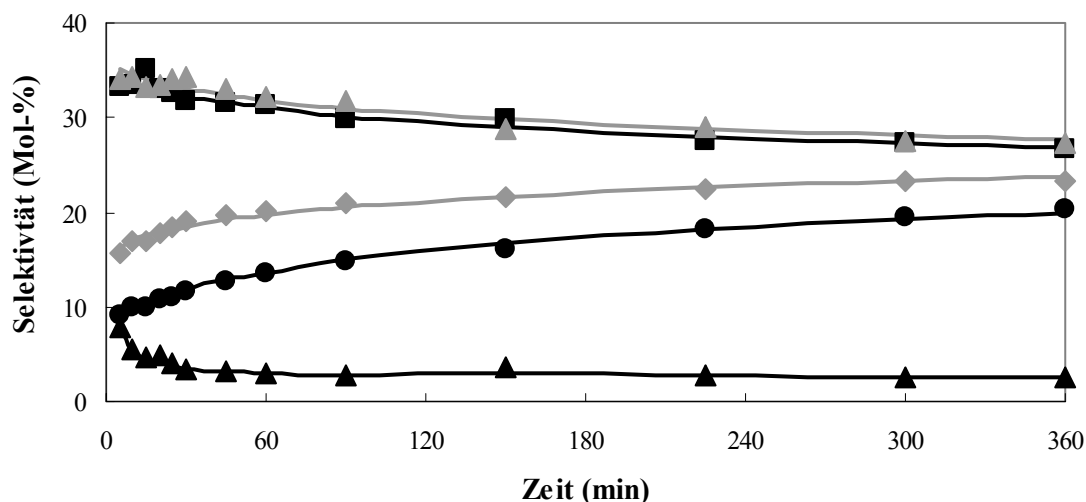


Abbildung 8.4: Selektivitäten als Funktion der Reaktionszeit der Fries-Umlagerung von Phenylpropionat an Zeolith H-Beta: (■) Phenol; (◆) *o*-HPP; (●) *p*-HPP; (▲) *p*-PPP; (▼) Propionsäure; ($T = 452\text{K}$; $t = 360\text{ min}$; $0,35\text{ mol Phenylpropionat}$; $2\text{ g H-Beta (Si/Al = 12,5)}$).

Bezüglich der erhaltenen *p*-/*o*-HPP Verhältnisse, welche in der Reihenfolge H-Beta > H-Y > H-ZSM-5 absinken, werden wiederum mit der Umlagerung des Phenylacetats vergleichbare Resultate erhalten. Das niedrigste *p*-/*o*-HPP Verhältnis wird ebenfalls am mittelporigen Zeolith H-ZSM-5 erzielt, der im Vergleich zu den weitporigen Zeolithen Beta und Y die größte Formselektivität ausüben sollte. Vogt *et al.* [64] erklärten dieses von ihnen für die Umlagerung von Phenylacetat an H-ZSM-5 beobachtete Verhalten durch eine zum größten Teil an der äußeren Oberfläche des Zeolithen ablaufende unselektive Reaktion. Zeolith H-Beta zeigt eine höhere *p*-HPP Selektivität als Zeolith H-Y. Auch dies wurde bei der Fries-Umlagerung von Phenylacetat beobachtet und auf die geringere Formselektivität der im Y-Zeolithen vorhandenen Superkäfige zurückgeführt. Das *p*-/*o*-Verhältnis ist im Vergleich zur Phenylacetat-Umlagerung unter Verwendung von Zeolith Beta leicht gesunken, dagegen unter Verwendung von Zeolith Y angestiegen. Insgesamt kann daher auch auf Basis des *p*-/*o*-HPP Verhältnisses kein Einfluss des längeren Carbonsäurerestes festgestellt werden.

8.2 Lösungsmiteleinfluss

Anhand der Fries-Umlagerung von Phenylacetat wurde die unterschiedliche Beeinflussung des *p*-/*o*-HAP Verhältnisses und des Umsatzes durch die Verwendung von Lösungsmitteln gezeigt (siehe Kapitel 7.4). Es soll nun geklärt werden, ob auch bei der Umlagerung von Phenylpropionat eine Steuerung der Produktverteilung durch die Verwendung eines

Lösungsmittels mit bestimmtem Dipolmoment bzw. Donizität möglich ist. Ferner ist in diesem Falle besonders interessant, ob eine Beeinflussung des Umsatzes zu beobachten ist. Bei der Verwendung von Sulfolan oder Dimethylsulfon konnten in der Fries-Umlagerung von Phenylacetat höhere Umsätze als im Falle anderer Lösungsmittel oder der lösungsmittelfreien Reaktion erzielt werden, da diese Komponenten eine verbesserte Desorption der Produkte von den aziden Zentren und damit eine verminderte Produktinhibierung bedingen. Aufgrund der für die Fries-Umlagerung von Phenylpropionat deutlich geringeren Desaktivierung des Zeolithen (Abbildung 8.2), stellt sich die Frage, ob trotzdem eine Beeinflussung des Umsatzes durch das Lösungsmittel festgestellt werden kann. Der Einfluss von Lösungsmitteln auf die Fries-Umlagerung von Phenylpropionat wurde unter Verwendung der in Tabelle 8.1 aufgeführten Lösungsmittel untersucht.

Tabelle 8.1: Umsätze und Selektivitäten der Fries-Umlagerung von Phenylpropionat in verschiedenen Lösungsmitteln (T = 452 K; t = 360 min; 0,35 mol Phenylpropionat; 40 mL Lösungsmittel; 2 g H-Beta (Si/Al = 12,5); in Mol-%).

Nr.	Lösungsmittel	Dipolmoment (D) [112]	$\delta^{23}\text{Na-NMR}$ (ppm)	Umsatz	<i>p-/o</i> -HPP
1	Dodekan	0,00	-	33,6	0,36
2	1,2,4-Trichlorbenzol	1,26	-	31,8	0,85
3	Phenylpropionat*	1,53	-	39,2	0,87
4	3,4-Dichlortoluol	2,95	-	33,0	0,84
5	Nitrobenzol	4,22	-12,60	28,8	0,68
6	Sulfolan	4,80	-7,27	49,7	7,19

*Referenzversuch (0,35 mol Phenylpropionat ohne Zugabe von Lösungsmittel)

Entsprechend dem für die Fries-Umlagerung von Phenylacetat vorgestellten Reaktionsmechanismus (Kapitel 7.1, Abbildung 7.7) verläuft die *intermolekulare* Reaktion des Phenylpropionat über die Zwischenstufe eines Propyliumions. Der stabilisierende oder destabilisierende Effekt eines Lösungsmittels auf dieses geladene Intermediat, welcher in einer Bevorzugung des *inter-* bzw. *intramolekularen* Reaktionsweges unter Bildung von *p*-HPP bzw. *o*-HPP resultiert, kann auch für das Phenylpropionat-System mit Hilfe der Dipolmomente bzw. Donizitäten beschrieben werden. Die Lösungsmittel lassen sich analog den drei Kategorien zuordnen: (1) geringe Koordinationsstärke (Dodekan), (2) mittlere Koordinationsstärke (halogenhaltige Lösungsmittel, Nitrobenzol), (3) hohe Koordinationsstärke (Sulfolan).

Die Verwendung des unpolaren Lösungsmittels Dodekan führt, aufgrund der durch fehlende Stabilisierung des Propyliumions verursachten Förderung des *intramolekularen* Reaktionsweges, zu einem niedrigen *p-/o*-HPP Verhältnis. Die *intramolekulare* Umlagerung wird bei

Einsatz der Lösungsmittel mit mittlerer Koordinationsstärke noch geringfügig gegenüber der *intermolekularen* Reaktion bevorzugt. Die beiden dieser Gruppe zugeordneten Lösungsmittel 1,2,4-Trichlorbenzol und 3,4-Dichlortoluol beeinflussen das *p/o*-HPP Verhältnis im Vergleich zur lösungsmittelfreien Reaktion nicht. Bei der Interpretation des unter Verwendung von Nitrobenzol erhaltenen Resultates kann nicht wie für die vorangegangenen Lösungsmittel das Dipolmoment zur Erklärung des Lösungsmiteleinflusses herangezogen werden. Wie am Beispiel der Fries-Umlagerung von Phenylacetat gezeigt, ist die Donorstärke des Nitrobenzols, wie ^{23}Na -NMR Messungen zeigen, trotz des hohen Dipolmomentes nicht mit der Donorstärke anderer Lösungsmittel mit ähnlichem Dipolmoment wie z.B. Sulfolan vergleichbar, sondern deutlich geringer. Aufgrund der geringen Donorstärke des Nitrobenzols, die durch die Förderung der *intramolekularen* Umlagerung in einem niedrigen *p/o*-HPP Verhältnis von 0,68 resultiert, ist das Nitrobenzol entgegen seinem Dipolmoment der Gruppe der Lösungsmittel mit mittlerer Koordinationsstärke zuzuordnen. Umgekehrt bewirkt die bei vergleichbarem Dipolmoment hohe Donorstärke des Sulfolans eine signifikante Bevorzugung des *intermolekularen* Mechanismus (*p/o*-HPP = 7,19). Sulfolan ist in der Lage das bei der Esterspaltung des Phenylpropionats gebildete Propyliumion gut zu stabilisieren, welches mit Phenol oder Phenylpropionat unter Bildung von *p*-HPP und *p*-PPP reagiert. Die Steuerung der Produktverteilung durch ein Lösungsmittel kann demnach analog dem Phenylacetat-System beschrieben werden.

Unterschiede zeigen sich hingegen bei der Betrachtung der in unterschiedlichen Lösungsmitteln erzielten Umsätze. Während wie bei der Fries-Umlagerung von Phenylacetat der Umsatz durch die Zugabe von Sulfolan deutlich gesteigert werden kann, ist der erzielte Umsatz in den anderen Lösungsmitteln etwas geringer als im Falle der lösungsmittelfreien Reaktion.

Abbildung 8.5 zeigt die Umsatz-Zeit-Kurven für die Reaktionen in Sulfolan und Dodekan im Vergleich zur Reaktion ohne Lösungsmittel.

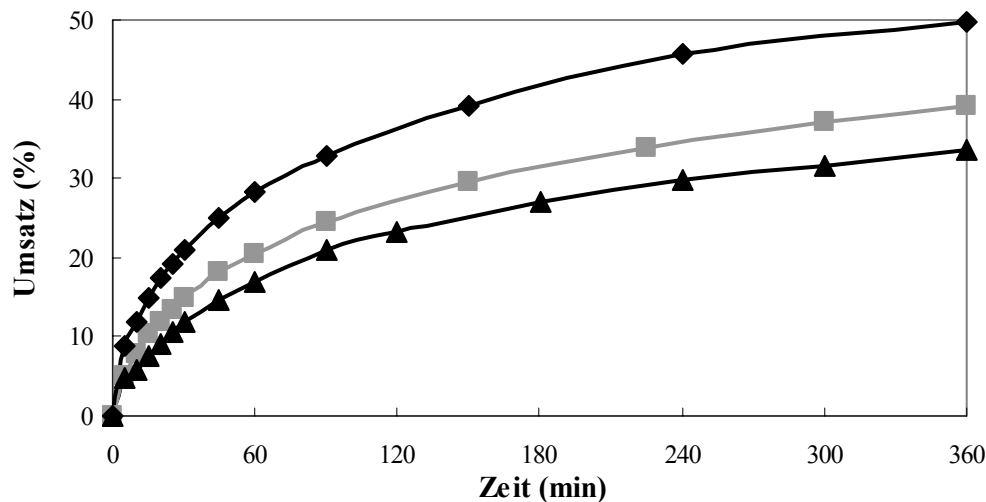


Abbildung 8.5: Umsatz der Fries-Umlagerung von Phenylpropionat in verschiedenen Lösungsmitteln an Zeolith H-Beta als Funktion der Zeit: (◆) Sulfolan; (■) ohne Lösungsmittel; (▲) Dodekan ($T = 452\text{K}$; $t = 360\text{ min}$; $0,35\text{ mol Phenylpropionat}$; $40\text{ mL Lösungsmittel}$; $2\text{ g H-Beta (Si/Al} = 12,5)$).

Obwohl für die Fries-Umlagerung von Phenylpropionat nur eine langsame Abnahme der katalytischen Aktivität zu beobachten ist, kann durch die Verwendung von Sulfolan als Lösungsmittel eine Umsatzsteigerung erzielt werden. Die ohnehin geringe Produktinhibierung kann demnach durch Sulfolan weiter vermindert werden, indem die Desorption der Produkte von den aziden Zentren zusätzlich beschleunigt wird. Die übrigen verwendeten Lösungsmittel verursachen hingegen eine geringfügige Verlangsamung der Reaktion. Diese Verlangsamung kann durch eine konkurrierende Adsorption zwischen dem Edukt und dem Lösungsmittel an den aktiven Zentren erklärt werden. Umgekehrt ist nur eine geringere Verlangsamung der Reaktion durch die Zugabe von Phenol als im Falle von Phenylacetat (siehe Kapitel 7.5, Abbildung 7.21) zu beobachten. Den Einfluss von Phenol auf das Aktivitäts-Zeit-Verhalten und die Produktverteilung der Fries-Umlagerung von Phenylpropionat zeigt Abbildung 8.6. Der identische Umsatz nach 360 min Reaktionszeit bekräftigt die in Kapitel 7.5 getroffene Aussage, dass Phenol nicht wie von Rohan *et al.* [73] erklärt die aktiven Zentren des Zeolithen blockiert, sondern als die die Katalysatordesaktivierung verursachende Komponente ausgeschlossen werden kann. Auch bezüglich der Produktverteilung gelten die bei der Reaktion von Phenylacetat beobachteten Gesetzmäßigkeiten. Phenol wirkt als Reaktand, der in Konkurrenz mit dem Phenylpropionat um die Reaktion mit dem Propyliumion tritt. Diese Konkurrenz resultiert in einem Anstieg der Selektivität des durch die C-Acylierung des Phenols in *para*-Position gebildeten *p*-HPP auf Kosten der Selektivität des entsprechend durch C-Acylierung von Phenylpropionat entstehenden *p*-PPP. Die Zugabe von Phenol stellt

also auch für dieses Reaktionssystem eine Möglichkeit dar, das *p/o*-HPP Verhältnis zu verbessern.

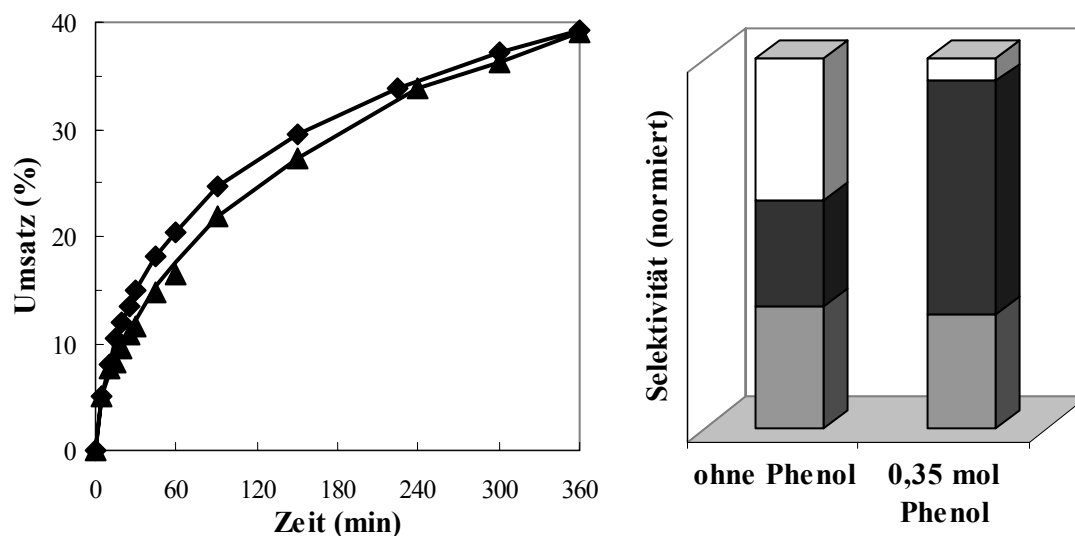


Abbildung 8.6: Einfluss von Phenol auf das Aktivitäts-Zeit-Verhalten (links) und die Produktverteilung (rechts) der Fries-Umlagerung von Phenylpropionat an Zeolith H-Beta: (◆) ohne Phenolzusatz; (▲) unter Zugabe von 0,35 mol Phenol; grau: Selektivität (*o*-HPP), schwarz: Selektivität (*p*-HPP), weiß: Selektivität (*p*-PPP) ($T = 452\text{K}$; $t = 360\text{ min}$; 0,35 mol Phenylpropionat; 0,35 mol Phenol; 2 g H-Beta (Si/Al = 12,5)).

8.3 Anwendung des soxhlet-basierten Reaktorkonzeptes

Am Beispiel der Fries-Umlagerung von Phenylacetat konnte gezeigt werden, dass neben der gezielten Steuerung der Produktverteilung durch die Verwendung eines Lösungsmittels oder die Zugabe des als Reaktand fungierenden Phenol, eine Verbesserung des Aktivitäts-Zeit-Verhaltens des Katalysators durch den Einsatz eines soxhlet-basierten Reaktorkonzeptes möglich ist. Die analoge Wirkweise von Lösungsmittel und dem Reaktanden Phenol bei der Umsetzung von Phenylpropionat wurde im vorangegangenen Kapitel gezeigt. Im Weiteren wurde die Einsatzmöglichkeit des Soxhletreaktors für das Phenylpropionat-System überprüft.

Der Umsatz der Fries-Umlagerung von Phenylpropionat kann durch den Einsatz des modifizierten Reaktorsystems im Vergleich zur Reaktion im Rührkesselreaktor erhöht werden (Abbildung 8.7).

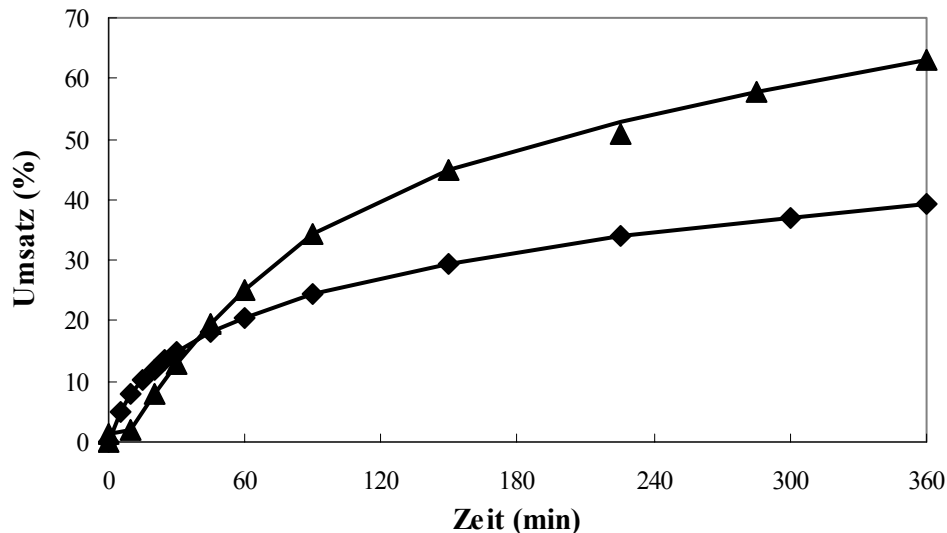


Abbildung 8.7: Aktivitäts-Zeit-Verhalten der Fries-Umlagerung von Phenylpropionat in verschiedenen Reaktortypen: (◆) Rührkesselreaktor ($T = 452 \text{ K}$); (▲) Soxhlet-basiertes Reaktorkonzept, Aufbau 2 ($P = 130 \text{ W}$); ($t = 360 \text{ min}$; $0,35 \text{ mol}$ Phenylpropionat; 2 g H-Beta ($\text{Si/Al} = 12,5$)).

Ferner nimmt die Selektivität des Hydroxypropiophenone zu und das *p/o*-HPP Verhältnis liegt mit 1,51 über dem im Rührkesselreaktor erhaltenen Wert von 0,87. Die erzielte Umsatzsteigerung von 61 % ist allerdings geringer als im Falle von Phenylacetat (96 %). Ursachen hierfür können die geringere Desaktivierung und ein geringere Kondensatmenge sein. Die Verbesserung des Aktivitäts-Zeit-Verhaltens des Zeolithen beruht auf der kontinuierlichen Extraktion inhibierender Produktkomponenten von der Katalysatoroberfläche. Der Vergleich der Reaktionen von Phenylacetat und Phenylpropionat zeigte ein verschiedenes, für das Phenylpropionat-System deutlich schwächeres Desaktivierungsverhalten. Die Menge extrahierbarer, inhibierender Produkte auf dem Katalysator sollte demnach geringer, und damit auch der mit dem Soxhletreaktor erzielbare Erfolg begrenzt sein. Ferner konnte gezeigt werden, dass ein ausreichender Kontakt zwischen Kondensat und Katalysator und die Gewährleistung eines intensiven Rückflusses für den Einsatz des soxhlet-basierten Reaktorsystems notwendig sind. Die Reduzierung der Heizleistung des verwendeten Heizpilzes von 130 W auf 108 W resultierte bereits in einer geringeren Umsatzverbesserung gegenüber dem Rührkesselexperimenten (Umsatzsteigerung: 74 % bei 130 W, 40 % bei 108 W) (siehe Kapitel 7.6). Eine bei identischer Heizleistung von 130 W geringere Menge verdampften Phenylpropionats und somit verringerte Kondensatmenge würde einen entsprechend geringeren Rückflusses von Flüssigkeit über den Katalysator bedingen. Dies wäre mit einem geringeren Kontakt zwischen Edukt und Katalysator sowie einer schlechteren Extraktionswirkung verbunden. Mit Hilfe des Programms Artist [118] wurden die Verdampfungsenthalpien von

Phenylacetat und Phenylpropionat am jeweiligen Siedepunkt abgeschätzt. Hierzu wurden die Methoden von Basarova und Svoboda [119], sowie Tu und Liu [120] verwendet, die notwendigen kritischen Temperaturen wurde mittels der Joback-Methode [121] abgeschätzt. Die erhaltenen Verdampfungsenthalpien sind sehr ähnlich (Tabelle 8.2).

Tabelle 8.2: Verdampfungsenthalpien von Phenylacetat und Phenylpropionat bei 469 K bzw. 484 K.

	Temperatur (K)	Basarova/Svoboda	Tu/Liu
Phenylacetat	469	44,08 kJ/mol	46,08 kJ/mol
Phenylpropionat	484	45,59 kJ/mol	48,21 kJ/mol

Auf Grundlage dieser Werte ist eine unterschiedliche Kondensatmenge auch als partielle Ursache für die im Vergleich zur Umlagerung von Phenylacetat geringere Umsatzerhöhung im Soxhletreaktor auszuschließen.

8.4 Zusammenfassung

In der Fries-Umlagerung von Phenylpropionat zeigt ebenfalls Zeolith H-Beta die höchste Aktivität und das größte *p/o*-HPP Verhältnis. Der Vergleich mit der Umlagerung von Phenylacetat zeigt eine geringere Desaktivierung des Katalysators, resultierend in einem signifikant höheren Umsatz. Die für die Reaktion von Phenylacetat beobachteten Effekte der Lösungsmittel auf das Verhältnis des Hydroxyarylketone werden bei der Fries-Umlagerung von Phenylpropionat in analoger Weise festgestellt. Im Gegensatz bewirken die Lösungsmittel jedoch, mit Ausnahme von Sulfolan, ein Absinken des Umsatzes gegenüber dem Referenzversuch infolge konkurrierender Adsorption von Lösungsmittelmolekülen an den aziden Zentren.

Durch Verwendung des soxhlet-basierten Reaktors gelingt auch für dieses Reaktionssystem eine Verminderung der Desaktivierung durch Produktinhibierung und somit eine Steigerung des Umsatzes.

9 Umsetzung von Phenylbenzoat

Abbildung 9.1 zeigt das Produktspektrum der Fries-Umlagerung von Phenylbenzoat, welches sich analog den Reaktionen des Essigsäure- und Propionsäureesters aus den Hydroxybenzophenonen (*o*- und *p*-HBP), der disubstituierten Komponente *p*-Benzoxybenzophenon (*p*-BBP), Phenol und Benzoesäure zusammensetzt. Wie bereits bei der Umsetzung von Phenylpropionat beobachtet, wird kein *m*-Hydroxybenzophenon (*m*-HBP) gebildet.

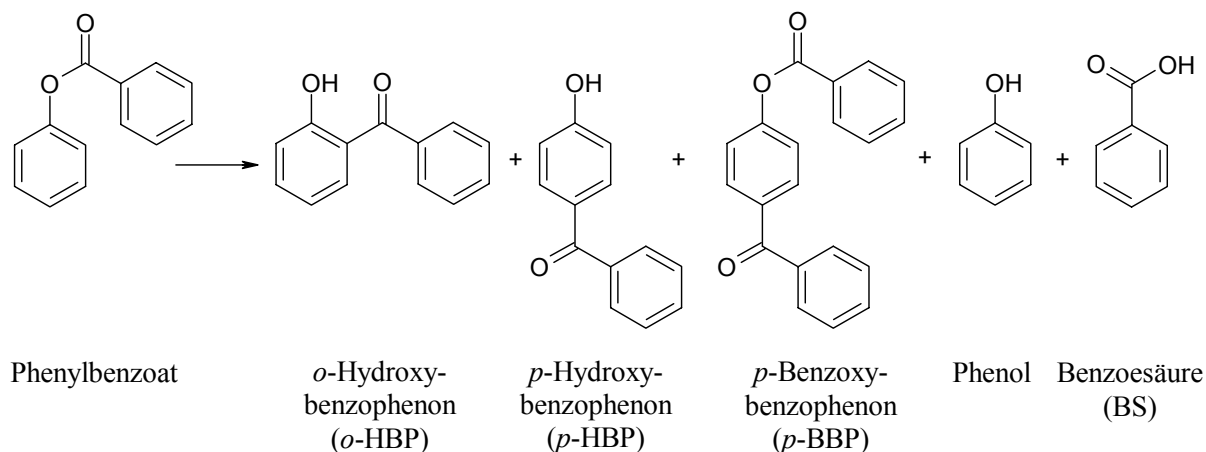


Abbildung 9.1: Produktspektrum der heterogen-katalysierten Fries-Umlagerung von Phenylbenzoat.

Die Auswahl des Benzoesäureesters erfolgte zum einen aufgrund des anzunehmenden sterischen Einflusses des großen Phenylsubstituenten und zum anderen aufgrund der durch die Phenylgruppe möglichen Mesomeriestabilisierung des abgespaltenen Benzylumions.

9.1 Anwendung verschiedener Zeolithe

Das Phenylbenzoat zeigt in der durch Zeolithe katalysierten Fries-Umlagerung eine deutlich geringere Aktivität als die Phenylester der Essig- oder Propionsäure. Bei Einsatz von 0,35 mol Phenylbenzoat wurde in Sulfolan an 2 g H-Beta (Si/Al = 12,5) nach 6 Stunden Reaktionszeit lediglich ein Umsatz von 5,3 Mol-% erzielt. Da das Resultat der mittels AlCl₃ homogen-katalysierten Fries-Umlagerung keinen Hinweis auf eine geringere Aktivität des Phenylbenzoats liefert (siehe Anhang 12.3), ist der geringe Umsatz in der heterogen-katalysierten Umsetzung wahrscheinlich auf eine signifikant kleinere Diffusionsgeschwindigkeit des sterisch anspruchsvollen Benzoesäurephenylesters zurückzuführen.

Um höhere, aussagekräftige Umsätze und Ausbeuten zu erhalten wurde die Eduktmenge bei gleich bleibender Katalysatormenge von 0,35 mol auf 0,1 mol reduziert (siehe Kapitel 4.1). Die Fries-Umlagerung von Phenylbenzoat wurde an den Zeolithen H-Beta, H-Y und

H-ZSM-5 durchgeführt. Am mittelporigen Zeolith H-ZSM-5 ($\text{Si/Al} = 45$) erfolgte keine Umsetzung des Phenylbenzoats, was die Vermutung stützt, dass sterische Gründe eine Hinderung der Reaktion bewirken. Abbildung 9.2 zeigt einen Vergleich des Aktivitäts-Zeit-Verhalten der verwendeten Zeolithe H-Beta ($\text{Si/Al} = 12,5$) und H-Y ($\text{Si/Al} = 28,25$) sowie die erhaltenen Produktverteilungen.

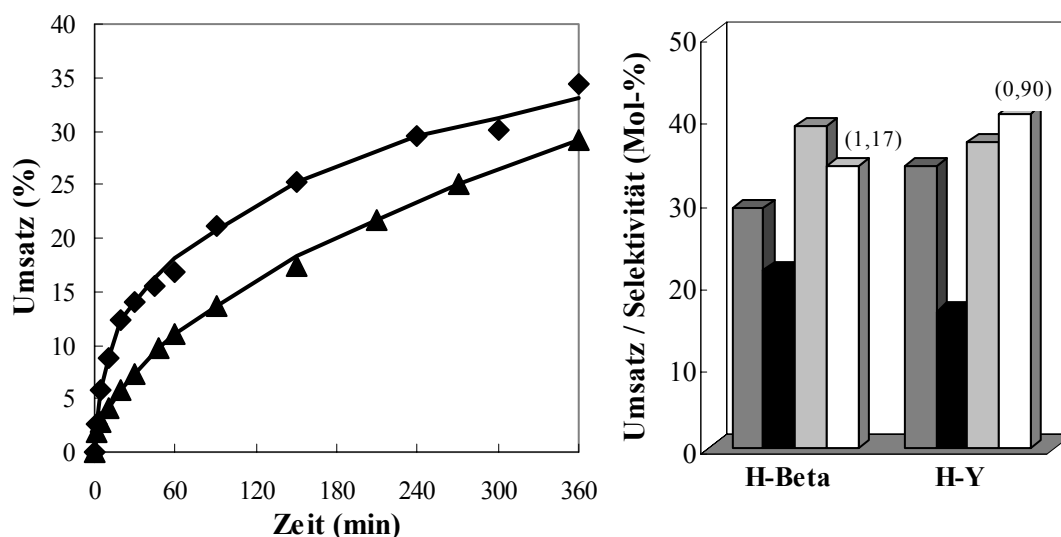


Abbildung 9.2: Aktivitäts-Zeit-Verhalten (links) und Produktverteilung (rechts) der Fries-Umlagerung von Phenylbenzoat an verschiedenen Zeolithtypen: (▲) H-Beta; (◆) H-Y; dunkelgrau: Umsatz; schwarz: Selektivität (Phenol); hellgrau: Selektivität (*p*-BBP); weiß: Selektivität (*o*-HBP + *p*-HBP); in Klammern: Verhältnis *p*-/*o*-HBP ($T = 452 \text{ K}$; $t = 360 \text{ min}$; $0,1 \text{ mol Phenylbenzoat}$; 2 g Zeolith).

Zeolith H-Beta zeigt einen starken Anstieg des Umsatzes über den gesamten Reaktionszeitraum. Die für die Fries-Umlagerung von Phenylacetat signifikante Verringerung der katalytischen Aktivität nach wenigen Minuten aufgrund starker Katalysatordeaktivierung, tritt bei der Umlagerung des Phenylbenzoats nicht auf, so dass, wie bereits bei der Umsetzung des Phenylpropionats diskutiert, vermutlich eine geringere Desaktivierung der aziden Zentren auftritt als bei der Umsetzung von Phenylacetat. Eine Abnahme der Katalysatoraktivität ist in geringem Ausmaße am Zeolith H-Y zu beobachten. Analog der vorangegangenen diskutierten Fries-Umlagerung von Phenylpropionat zeigt Zeolith H-Y zu Beginn der Reaktion eine höhere Aktivität als Zeolith H-Beta, aber ebenfalls eine etwas stärkere Abflachen der Umsatzkurve über den Reaktionsverlauf, was auf eine schnellere Desaktivierung des Zeolith Y hinweist. Im Gegensatz zu den Umsetzungen von Phenylacetat und Phenylpropionat ist der Aktivitätsverlust jedoch deutlich geringer, und es wird nach 6 Stunden Reaktionszeit ein höherer Umsatz als unter Verwendung von Zeolith H-Beta erzielt. Dieses Verhalten kann wie in Kapitel 9.1 am Beispiel von Phenylpropionat dargelegt durch die unterschiedlichen aktiven Zent-

ren der beiden Zeolithe erklärt werden. Das nach der Reaktion von Phenylbenzoat an Zeolith H-Beta aufgenommene DRIFT-Spektrum (Kapitel 5.4.4, Abbildung 5.12) belegt durch das Verschwinden der Banden bei 3730 cm^{-1} und ca. 3530 cm^{-1} die Beteiligung der schwach aziden Silanolgruppen des Zeolithen Beta an der Reaktion. Diese schwach aziden Zentren sind weniger aktiv als die Brønstedsäurezentren, werden aber weniger durch starke Adsorption von Produktkomponenten desaktiviert. Dies erklärt die schwächere Desaktivierung von Zeolith H-Beta. Die höhere Aktivität von Zeolith H-Y kann wiederum darauf zurückgeführt werden, dass in den Superkäfigen des Y-Zeolithen mehr Platz für die sperrigen Übergangszustände der Fries-Umlagerung von Phenylbenzoat zur Verfügung steht.

Während dieses Verhalten bei der Umsetzung von Phenylpropionat dazu führt, dass Zeolith H-Y in der Anfangsphase der Reaktion aktiver ist als Zeolith H-Beta, schließlich jedoch aufgrund der schwächeren Desaktivierung ein höherer Umsatz an letzterem Zeolithen erreicht wird, wird für die Fries-Umlagerung von Phenylbenzoat an Zeolith H-Y nach 6 Stunden Reaktionszeit ein höherer Umsatz erzielt. Dies deutet darauf hin, dass die Produkte der Phenylbenzoat-Umlagerung noch schwächer an den aziden Zentren adsorbieren als die Komponenten des Phenylpropionat-Systems. Bei einem Vergleich der Fries-Umlagerung von Phenylbenzoat mit der des Phenylacetats und Phenylpropionats muss aber zusätzlich das veränderte Edukt-Katalysator-Verhältnis beachtet werden. Die deutlich verminderte Edukt- bzw. entsprechend auch Produktmenge pro Gramm Katalysator führt vermutlich ebenfalls zu einer verlangsamten Desaktivierung der vorhandenen Zentren. Der Aktivitäts-Zeit-Verlauf der beiden Zeolithe lässt erwarten, dass ein weiteres Fortsetzen der Reaktion zu einem höheren Umsatz unter Verwendung von Zeolith H-Beta führen wird, und dann ein mit der Umlagerung von Phenylpropionat vergleichbares Verhalten der Katalysatoren beobachtet wird.

Die Produktverteilung (Abbildung 9.2 rechts) weist neben einem hohen Anteil der Umlagerungsprodukte *o*- und *p*-HBP ein im Vergleich zur Phenolmenge überraschend hohen, durch die Reaktionsstöchiometrie nicht erklärbaren Anteil der disubstituierten Komponente *p*-BBP auf. Aufgrund der sterisch anspruchsvollen Phenylsubstituenten ist im Falle der Hydroxybenzophenone und besonders im Falle des disubstituierten *p*-Benzoxybenzophenons anzunehmen, dass diese Produkte nach der Desorption nur in geringem Maße bzw. mit sehr geringer Geschwindigkeit wieder aus der flüssigen Phase in den Zeolith hineindiffundieren. Das Phenol dürfte hingegen als kleinstes Molekül dieses Reaktionssystems einer signifikant geringeren Diffusionshemmung ausgesetzt sein. Das offensichtliche Fehlen von Phenol kann daher durch ein gegenüber den weiteren Reaktionsprodukten einfachere Diffusion in das

Innere des Zeolithen erklärt werden, die, wie Abbildung 9.3 zeigt, zu einer leicht bevorzugten Adsorption des Phenols führt.

Abbildung 9.3 zeigt das Aktivitäts-Zeit-Verhalten und die Produktverteilung bei der Durchführung der Reaktion unter Zusatz von Phenol.

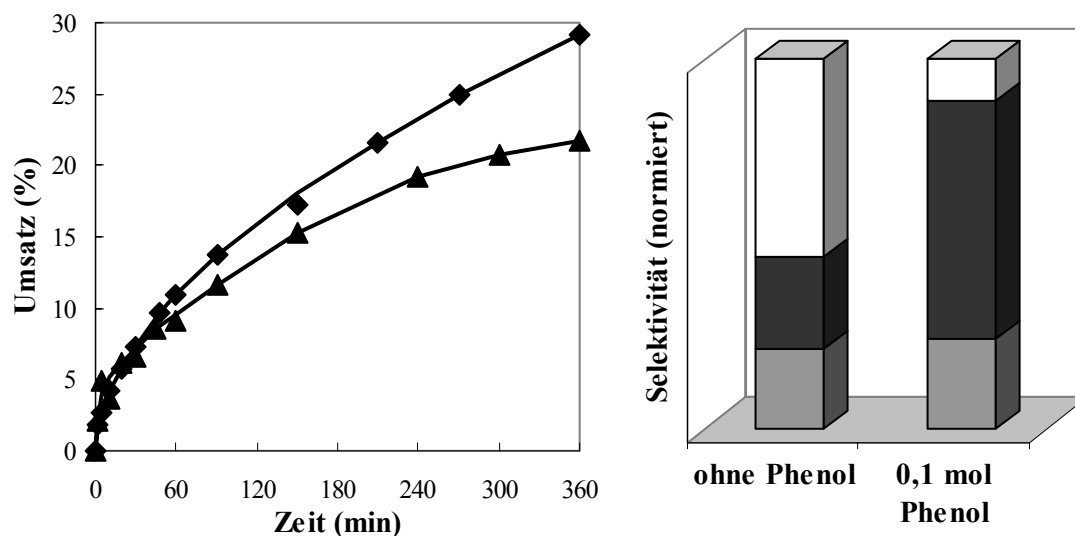


Abbildung 9.3: Einfluss von Phenol auf das Aktivitäts-Zeit-Verhalten (links) und die Produktverteilung (rechts) der Fries-Umlagerung von Phenylbenzoat an Zeolith H-Beta: (◆) ohne Phenolzusatz; (▲) unter Zugabe von 0,1 mol Phenol; grau: Selektivität (*o*-HBP), schwarz: Selektivität (*p*-HBP), weiß: Selektivität (*p*-BBP) ($T = 452\text{K}$; $t = 360\text{ min}$; 0,1 mol Phenylbenzoat; 0,1 mol Phenol; 2 g H-Beta ($\text{Si/Al} = 12,5$)).

Wie aufgrund des Reaktionsmechanismus und den entsprechenden Experimenten mit Phenylacetat und Phenylpropionat erwartet, nimmt aufgrund der Konkurrenz des Phenols mit dem Phenylbenzoat um das Benzylumion die *p*-HBP Selektivität stark auf Kosten der *p*-BBP Selektivität zu, während die Selektivität des überwiegend *intramolekular* gebildeten *o*-HBP fast unverändert bleibt. Der Umsatz der Reaktion wird hingegen im Unterschied zu den Reaktionen der anderen beiden Edukte durch den Zusatz von Phenol gemindert. Die Adsorption des Phenols ist demnach im Falle der Fries-Umlagerung von Phenylbenzoat so stark gegenüber der Adsorption des Phenylbenzoats bevorzugt, dass eine Blockierung der aktiven Zentren und somit eine Desaktivierung resultiert.

Das erzielte *p*-/*o*-HBP Verhältnis ist für beide Zeolithtypen deutlich größer als bei der Fries-Umlagerung von Phenylacetat (H-Beta: 0,97; H-Y: 0,45; siehe Kapitel 7.3) und Phenylpropionat (H-Beta: 0,87; H-Y: 0,76; siehe Kapitel 8.1) beobachtet. Analog diesen beiden Systemen weist Zeolith H-Beta eine größere *para*-Selektivität auf als Zeolith H-Y, was auf

den geringeren formselektiven Einfluss der in Zeolith H-Y vorhandenen Superkäfige zurückzuführen ist. Das erhöhte *p*-/*o*-HBP Verhältnis resultiert zum einen aus einer besseren Stabilität des zur Bildung des *p*-HBP notwendigen Benzylumions im Vergleich zum Acylium- und Propylumion. Entsprechend dem für die Umlagerung von Phenylacetat vorgestellten Reaktionsmechanismus wird das Phenylbenzoat am aziden Zentrum des Zeolithen unter Bildung von Phenol und einem resonanzstabilisierten Benzylumion gespalten (Abbildung 9.4).

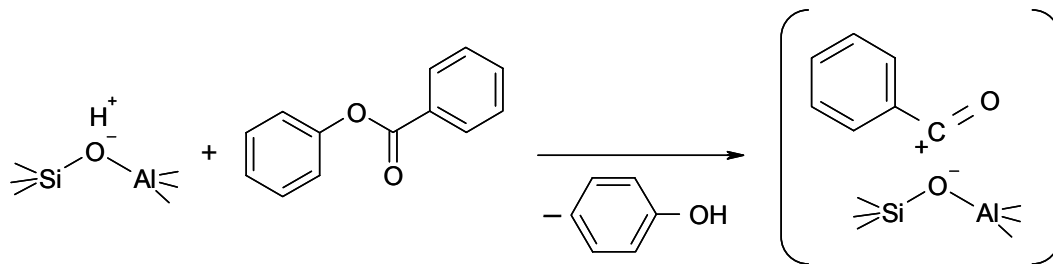


Abbildung 9.4: Reaktionsmechanismus der Spaltung von Phenylbenzoat am sauren Zentrum eines Zeolithen.

Aufgrund der direkten Nachbarschaft des aromatischen Rings zum kationischen Zentrum ist bei dem entstehenden Benzylumion eine Ladungsumverteilung möglich (Abbildung 9.5), welche die erhöhte Stabilität des Kations erklären könnte.

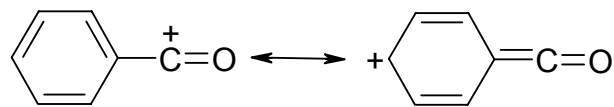


Abbildung 9.5: Resonanzstrukturen des Benzylumions.

Analog der für den Lösungsmiteleinfluss postulierten Bevorzugung des *intermolekularen* Mechanismus bei starker Stabilisierung der intermediär gebildeten kationischen Spezies, führt die große Stabilität des Benzylumions zu einer Förderung dieses Reaktionsweges und damit zu einem hohen *p*-/*o*-HBP Verhältnis. Zum anderen wirkt sich der formselektive Einfluss der Zeolithe aufgrund der sterisch anspruchsvolleren Übergangszustände stärker aus.

Ferner wurde die Fries-Umlagerung von Phenylbenzoat an Beta-Zeolithen mit unterschiedlichem Si/Al-Verhältnis durchgeführt (Tabelle 9.1). Obwohl die Umsätze stärker schwanken, kann auch bei der Fries-Umlagerung von Phenylbenzoat trotz unterschiedlichen Desaktivierungs- und Adsorptionsverhaltens keine Korrelation zwischen Si/Al-Verhältnis und Katalysatoraktivität festgestellt werden.

Tabelle 9.1: Umsätze und Selektivitäten der Fries-Umlagerung von Phenylbenzoat an Zeolith H-Beta (T = 452 K; t = 360 min; 0,1 mol Phenylbenzoat; 2 g Zeolith; in Mol-%).

Zeolith (Si/Al)	Umsatz	Phenol	<i>p</i> -BBP	<i>o</i> -HBP + <i>p</i> -HBP	<i>p</i> -/ <i>o</i> -HBP
H-Beta (12,5)	29,1	21,7	39,2	34,3	1,17
H-Beta (57,5)	35,7	19,8	33,2	40,6	1,15
H-Beta (75)	31,4	21,1	36,3	35,4	1,31
H-Beta (90)	34,4	19,7	34,1	39,1	1,17

Die von Vogt *et al.* [64] vermutete schnelle Desaktivierung des Zeolithen durch die Bildung von Polymerspezies auf der äußeren Oberfläche, die den Zugang zu den Zentren im Inneren des Zeolithen behindern, kann daher, wie bereits aus den Ergebnissen der Fries-Umlagerung von Phenylacetat an silanierten Proben abgeleitet, als Ursache für die Unabhängigkeit der katalytischen Aktivität vom Si/Al-Verhältnis definitiv ausgeschlossen werden. Die Resultate bekräftigen die in Kapitel 7.3 getroffene, auf DRIFT- und TPD-Untersuchungen basierende Annahme, dass nicht alle Aluminiumatome zur Bildung Brønsted-azider Zentren beitragen und die Zeolithe trotz unterschiedlichem Si/Al-Verhältnis kaum Unterschiede bezüglich ihrer katalytisch aktiven Zentren aufweisen (siehe Kapitel 5).

9.2 Lösungsmiteleinfluss

Der Einfluss von Lösungsmitteln auf die Verteilung der Hydroxyarylketone wurde für die Fries-Umlagerung von Phenylacetat und Phenylpropionat dargelegt. Die Fries-Umlagerung von Phenylbenzoat wurde unter Verwendung verschiedener Lösungsmittel durchgeführt, wobei zwei unterschiedliche Mengen (15 mL und 40 mL) verwendet wurden (Tabelle 9.2). Besonderes Augenmerk lag bei diesen Untersuchungen, wie bereits beim Phenylpropionat-System, auf der Beeinflussung des Umsatzes.

Wie am Beispiel des Phenylacetats beobachtet, fördern die Lösungsmittel Dodekan, 1,2,4-Trichlorbenzol und 3,4-Dichlortoluol, die den Gruppen mit geringer bzw. mittlerer Koordinationsstärke zugeordnet wurden, die *intramolekulare* Bildung des *o*-HBP, wohingegen das stark koordinierende Sulfolan in der Lage ist, das Benzylumion zusätzlich zu stabilisieren, resultierend in einem sehr hohen *p*-/*o*-HBP Verhältnis. Der jeweilige Einfluss des Lösungsmittels nimmt dabei mit zunehmender Menge zu. Bei den drei erstaufgeführten Lösungsmitteln führt die Steigerung der Lösungsmittelmenge von 15 mL auf 40 mL zu einer zunehmenden Bevorzugung der *intramolekularen* Umlagerung in das *o*-HBP, umgekehrt führt eine entsprechende Steigerung der Sulfolanmenge zur verstärkten Bildung des *p*-HAP. Diese Ab-

hängigkeit des *p/o*-Verhältnisses von der Lösungsmittelmenge wurde bereits in Kapitel 7.4 für die Fries-Umlagerung von Phenylacetat in unterschiedlichen Mengen Sulfolan diskutiert.

Tabelle 9.2: Umsätze und Selektivitäten der Fries-Umlagerung von Phenylbenzoat in verschiedenen Lösungsmitteln ($T = 452 \text{ K}$; $t = 360 \text{ min}$; $0,1 \text{ mol Phenylbenzoat}$; $2 \text{ g H-Beta (Si/Al} = 12,5)$; in Mol-%).

Lösungsmittel	Lösungsmittelmenge (mL)	Dipolmoment (D) [112]	Umsatz	<i>p/o</i> -HBP
Kein Lösungsmittel	-	1,97 (Phenylbenzoat)	29,1	1,17
Dodekan	15	0,00	27,5	0,69
Dodekan	40	0,00	20,6	0,45
1,2,4-Trichlorbenzol	15	1,26	25,9	0,92
1,2,4-Trichlorbenzol	40	1,26	24,1	0,73
3,4-Dichlortoluol	15	2,95	27,3	1,01
3,4-Dichlortoluol	40	2,95	19,2	0,73
Sulfolan	15	4,80	26,1	10,71
Sulfolan	40	4,80	21,9	12,24

Analog den im Kapitel 8.2 für die Fries-Umlagerung von Phenylpropionat in verschiedenen Lösungsmitteln (Ausnahme: Sulfolan) erhaltenen Resultaten führt der Zusatz eines Lösungsmittels auch bei der Fries-Umlagerung von Phenylbenzoat zu einer Umsatzverminderung. Dies kann auf eine bevorzugte Adsorption des Lösungsmittels gegenüber dem Phenylbenzoat am aktiven Zentrum zurückgeführt werden. Der Vergleich der drei untersuchten Reaktionen zeigt, dass die konkurrierende Adsorption des Lösungsmittels umso stärkeren Einfluss auf die Reaktion nimmt, je schwächer das verwendete Edukt bzw. die entstehenden Produkte am Zeolithen adsorbieren. Die Adsorptionsstärke nimmt demnach, wie auch aus dem Aktivitäts-Zeit-Verhalten zu entnehmen, in der Reihenfolge Phenylacetat > Phenylpropionat > Phenylbenzoat ab. Ferner muss bei der Erhöhung der Lösungsmittelmenge von 15 mL auf 40 mL die Verminderung der Anfangskonzentration des Phenylbenzoats von 2,9 mol/L auf 1,7 mol/L als Ursache für die weitere Umsatzverminderung in Betracht gezogen werden.

Die geringe Desaktivierung des Katalysators durch Produktinhibierung in Kombination mit einer starken Lösungsmitteladsorption führt in diesem Falle außerdem dazu, dass durch Verwendung von Sulfolan als Lösungsmittel keine Umsatzverbesserung erzielt werden kann, wie dies an den Systemen Phenylacetat und Phenylpropionat beobachtet werden konnte.

9.3 Zusammenfassung

Die Fries-Umlagerung des sterisch anspruchsvollen Phenylbenzoats verläuft im Vergleich zur Umlagerung von Phenylacetat und Phenylpropionat deutlich langsamer. Die im Vergleich zur Reaktion des Phenylacetats geringere Produktinhibierung bewirkt eine verlangsamte Desaktivierung des Brønsted-aziden Zentren, so dass eine vergleichbare Aktivität der Zeolithe H-Beta und H-Y resultiert. An beiden Zeolithen wird außerdem ein hohes *p*-/*o*-HBP Verhältnis erhalten. Die bevorzugte Bildung des *p*-HAP kann in einem stärkeren formselektiven Effekt des Zeolithen aufgrund der Größe des Eduktes und der auftretenden Übergangszustände und/oder in der hohen Stabilität des Benzylumions begründet sein.

Das *p*-/*o*-HBP Verhältnis wird analog der anderen untersuchten Systeme durch den Einsatz eines Lösungsmittels beeinflusst. Unabhängig vom verwendeten Lösungsmittel wird der Umsatz gegenüber der lösungsmittelfreien Reaktion vermindert.

10 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem Einsatz zeolithischer Katalysatoren für die Fries-Umlagerung von Phenylestern. Im Vordergrund standen hierbei Fragen zur gezielten Steuerung der Produktverteilung durch Verwendung von Lösungsmitteln und zur Verbesserung des Aktivitäts-Zeit-Verhaltens der Zeolithe. Ferner wurde durch den Einsatz verschiedener Phenylester der Einfluss des Carbonsäurerestes untersucht. Im Rahmen der experimentellen Arbeiten wurde ein neues Soxhlet-basiertes Reaktorkonzept entwickelt.

Zur gezielten Optimierung von Versuchsparametern, welche die Maximierung der katalytischen Aktivität und der Selektivität bezüglich der gewünschten Umlagerungsprodukte zum Ziel hat, ist ein gutes Verständnis der auf die Reaktion Einfluss nehmenden Größen erforderlich. Hierbei spielt die Aufklärung des Mechanismus der heterogen-katalysierten Reaktion, welcher in der Literatur kontrovers diskutiert wird, eine wichtige Rolle. Für die Fries-Umlagerung wurde ein bereits aus der Literatur bekannter Reaktionsmechanismus verfeinert, mit dem alle erhaltenen experimentellen Resultate erklärt werden können. Es wurde gezeigt, dass die Umlagerungsprodukte auf zwei verschiedenen Wegen gebildet werden. Das *o*-Hydroxyarylketon resultiert vornehmlich aus der *intramolekularen* Umlagerung des Phenylesters, während das *p*-Hydroxyarylketon auf einem *intermolekularen* Reaktionsweg gebildet wird, der die Reaktion mit einem geladenen Intermediat beinhaltet. Die Plausibilität des vorgeschlagenen Mechanismus wurde durch die durchgeführte kinetische Modellierung untermauert. Mit Hilfe eines kinetischen Modells, welches auf der Beschreibung der Reaktionsteilschritte entsprechend dem entwickelten Reaktionsmechanismus basiert, konnte der Reaktionsverlauf gut beschrieben werden. Die qualitative Interpretation der erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten ermöglichte die Validierung und Erweiterung des Reaktionsmodells. Die unterschiedlichen Adsorptionseffekte, die, wie gezeigt werden konnte, eine wesentliche Rolle bei der Fries-Umlagerung spielen, wurden bei der kinetischen Modellierung vernachlässigt, da dies eine weitere Erhöhung der Komplexität bedeutet hätte. Eine Weiterentwicklung der kinetischen Modellierung zum Erhalt quantitativ interpretierbarer Daten sollte daher die Implementierung entsprechender Adsorptionsparameter enthalten.

Durch Untersuchungen der Fries-Umlagerung von Phenylacetat, Phenylpropionat und Phenylbenzoat konnte gezeigt werden, dass der Zeolith H-Beta im Vergleich zu anderen verwendeten Zeolithen die besten katalytischen Ergebnisse bezüglich Umsatz und Selektivität

zeigt. Das Aktivitäts-Zeit-Verhalten der Zeolithe Beta und Y wird hierbei durch das unterschiedliche Adsorptionsverhalten der Komponenten der untersuchten Reaktionssysteme und die verschiedenen aziden Zentren der Zeolithe bestimmt. Im Vergleich der drei Reaktionssysteme sinkt die Stärke der Adsorption der Komponenten dabei in der Reihenfolge Phenylacetat > Phenylpropionat > Phenylbenzoat. Bezüglich des *p/o*-Verhältnisses der Hydroxyarylketone ist nur im Vergleich zwischen Phenylacetat und Phenylbenzoat ein Einfluss des Carbonsäurerestes zu beobachten. Die selektivere Umlagerung des Phenylbenzoats in das *para*-Produkt kann sowohl auf eine erhöhte Stabilität des entstehenden Benzylkations als auch auf einen stärkeren Einfluss der formselektiven Eigenschaften der Zeolithe auf die Umlagerung des sterisch anspruchsvollen Eduktes zurückgeführt werden.

Die Verwendung von Lösungsmitteln ermöglicht die Steuerung der Produktverteilung durch eine unterschiedliche Beeinflussung des *intra*- und *intermolekularen* Reaktionsweges. Es konnte gezeigt werden, dass der Effekt des Lösungsmittels auf das Verhältnis der erhaltenen *ortho*- und *para*-Produkte durch die nukleophilen Eigenschaften des Lösungsmittels bedingt ist. Lösungsmittel mit hoher Koordinationsstärke, wie z.B. Sulfolan, sind in der Lage, das bei der *intermolekularen* Reaktion unter Bildung der *para*-Produkte intermediär auftretende Ion zu stabilisieren, und begünstigen daher diesen Reaktionsweg. Hingegen läuft in Gegenwart von Lösungsmitteln geringer Koordinationsstärke, wie z.B. Dodekan, bevorzugt die *intramolekulare* Umlagerung in das *ortho*-Produkt ab. Die nukleophilen Eigenschaften der Lösungsmittel lassen sich mit Hilfe physikalischer Kennzahlen wie dem permanenten Dipolmoment nur unzureichend beschreiben. Eine bessere Korrelation konnte zwischen den katalytischen Ergebnissen und der mittels ^{23}Na -NMR ermittelten Donizität des jeweiligen Solvens erzielt werden. Diese Methode zur Bestimmung der so genannten Donorzahl ist jedoch nicht für alle verwendeten Lösungsmittel anwendbar. Um die nukleophilen Eigenschaften aller Komponenten sicher zu beschreiben, ist daher die Verwendung einer anderen, universell anwendbaren Methode zur Bestimmung der Donorzahlen sinnvoll.

Ferner konnte gezeigt werden, dass auch der Umsatz der Reaktion durch ein Lösungsmittel beeinflusst wird. Der Effekt kann hierbei in einer konkurrierenden Adsorption des Lösungsmittels selbst oder in einer Beeinflussung des Adsorptionsverhaltens der Reaktionsprodukte begründet sein. Zum Zwecke einer zukünftigen genaueren Untersuchung dieses Einflusses sollte eine Bestimmung der Verteilungsgleichgewichte der Produkte zwischen dem „externen“ und dem „zeolithischen“ Lösungsmittel erfolgen.

Hauptproblem der zeolith-katalysierten Fries-Umlagerung in der flüssigen Phase ist die rapide auftretende Desaktivierung des Katalysators. Ursache der Katalysator-desaktivierung ist die Blockierung der aktiven Zentren durch die starke Adsorption von Produktkomponenten. Die Verkokung des Zeolithen durch Bildung hochmolekularer Komponenten spielt dagegen nur eine untergeordnete Rolle. Die Aktivität des Katalysators kann durch Kalzinierung vollständig, durch Extraktion mit geeigneten Extraktionsmitteln partiell wiederhergestellt werden. Basierend auf diesen Untersuchungen wurde zur Verbesserung des Aktivitäts-Zeit-Verhaltens der Zeolithe eine Modifizierung des Reaktors vorgenommen, die die Kombination der Reaktion mit einer Extraktion ermöglicht. Durch den Einsatz des entwickelten Soxhlet-basierten Reaktorkonzeptes konnte eine signifikante Erhöhung des Umsatzes im Vergleich zur Reaktion im Rührkesselreaktor für die Fries-Umlagerung von Phenylacetat und Phenylpropionat erzielt werden. Voraussetzung für den erfolgreichen Einsatz des Soxhletreaktors ist die Gewährleistung eines ausreichenden Rückflusses von Kondensat über den Katalysator. Die Verwendung dieses modifizierten Reaktors ist grundsätzlich für heterogen-katalysierte Flüssigphasenreaktionen denkbar, wobei sich bei bimolekularen Reaktionen die Verdampfungsenthalpien der Reaktionspartner nicht stark unterscheiden sollten, um eine zur Reaktion notwendige Zusammensetzung der Reaktionsmischung am Katalysator zu erreichen.

11 Literaturverzeichnis

- 1 Szmant, H. Organic Building Blocks of the Chemical Industry. Wiley, New York, 1995.
- 2 Kleemann, A., Engel, J. Pharmazeutische Wirkstoffe: Synthesen, Patente, Anwendungen. 2., neubearb. u. erw. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1982.
- 3 Bauer, K., Garbe, D., Surburg, H. Common fragrance and flavor materials: preparation, properties, and usus. 2., neubearb. Aufl., VCH, Weinheim, 1989.
- 4 Ullmanns encyclopedia of industrial chemistry, 5th edition.
- 5 Davenport, K. G., Hilton, C. B. Process for producing N-acyl-hydroxy aromatic amines. US 4,524,217 (1985) Celanese Corp.
- 6 Sheldon, R. A. Atom efficiency and catalysis in organic synthesis. *Pure Appl. Chem.* **72** (2000), 1233.
- 7 Ramoa Ribeiro, F., Alvarez, F., Henriques, C., Lemos, F., Lopes, J. M., Ribeiro, M. F. Structure-activity relationship in zeolites. *J. Mol. Catal. A* **96** (1995) 245.
- 8 Venuto, P. B. Organic catalysis over zeolites: a perspective on reaction paths within micropores. *Microporous Mater.* **2** (1994), 297.
- 9 Corma, A., Garcia, H. Organic reactions catalyzed over solid acids. *Catal. Today* **38** (1997), 257.
- 10 Spagnol, M., Gilbert, L., Benazzi, E., Marcilly, C. Process for the acylation of aromatic ethers. WO 96 35655 (1996) Rhodia Chimie.
- 11 Cronstedt, A. F. Om en obekant bårng art, som kallas zeolites. *Akad. Handl. Stockholm* **18** (1756), 120.
- 12 Breck, D. W. Zeolite molecular sieves: Structure, chemistry, and use. Wiley, New York, 1974.
- 13 Baerlocher, C., Meier, W. M., Olson, D. H. Atlas of Zeolite Framework Types. 5., neubearb. Aufl., Elsevier, Amsterdam, 2001.
- 14 McBain, J. W. The sorption of gases and vapors by solids. Rutledge and Sons, London, 1932.
- 15 Wadlinger, R. L., Kerr, G. T., Rosinski, E. J. Catalytic composition of a crystalline zeolite. US 3 308 069 (1967) Mobil Oil Coop.
- 16 Newsam, J. M., Treacy, M. M. J., Koetsier, W. T., de Gruyter, C. B. Structural characterization of zeolite beta. *Proc. R. Soc. Lond. A* **420** (1988), 375.
- 17 Higgins, J. B., LaPierre, R. B., Schlenker, J. L., Rohrman, A. C., Wood, J. D., Kerr, G. T., Rohrbaugh, W. J. The framework topology of zeolite Beta. *Zeolites* **8** (1988), 446.

- 18 Martens, J. A., Souverijns, W., van Rijn, W., Jacobs, P. A. Acidity and basicity in zeolites in *Handbook of heterogeneous catalysis*, Ertl, G., Knözinger, H., Weitkamp, J. (Hrsg.), VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1997, Bd. 1, 324.
- 19 Löwenstein, W. The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates. *Am. Mineral.* **39** (1954), 92.
- 20 Weitkamp, J. Zeolites and catalysis. *Solid State Ionics* **131** (2000), 175.
- 21 Weisz, P. B. Molecular shape selective catalysis. *Pure Appl. Chem.* **52** (1980), 2091.
- 22 Csicsery, S. M. Shape-selective catalysis in zeolites. *Zeolites* **4** (1984), 202.
- 23 Derouane, E. G., Gabelica, Z. A novel effect of shape selectivity – Molecular traffic control in zeolite ZSM-5. *J. Catal.* **65** (1980), 486.
- 24 Weitkamp, J., Engelhardt, G., Ernst, S. Zeolithe – vielseitige mikroporöse Festkörper für Wissenschaft und Technik. *Dechema Jahresbericht* (1992), 8.
- 25 Puppe, L. Zeolithe – Eigenschaften und technische Anwendungen. *Chem. unserer Zeit.* **20** (1986), 117.
- 26 Hagen, J. Technische Katalyse: Eine Einführung. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1996.
- 27 Hölderich, W., Hesse, M., Näumann, F. Zeolithe: Katalysatoren für die Synthese organischer Verbindungen. *Angew. Chem.* **100** (1988), 232.
- 28 Hölderich, W. F., van Bekkum, H. Zeolites in organic syntheses. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **58** (1991), 631.
- 29 Fries, K., Finck, G. Über Homologe des Cumaranon und ihre Abkömmlinge. *Ber. Chem. Dtsch. Ges.* **41** (1908), 4271.
- 30 Blatt, A. H. The Fries reaction. *Chem. Rev.* **27** (1940), 417.
- 31 Olah, G. A. Friedel-Crafts Chemistry. John Wiley & Sons, New-York, 1973.
- 32 Henecka, H. Ketone durch Umlagerung von Carbonsäurearylestern (Fries-Verschiebung). in *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl)*, Müller, E. (Hrsg.), 4., Neubearb. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1973, Bd. 7/2a, 379.
- 33 Martin, R. Uses of the Fries rearrangement for the preparation of hydroxyaryllketones. *Org. Prep. Proc. Int.* **24** (1992), 369.
- 34 Rosenmund, K. W., Schnurr, W. Über Acylwanderungen an Phenolen. *Liebigs Ann. Chem.* **460** (1928), 56.
- 35 Baltzly, R., Bass, A. The influence of the migrating group in the Fries isomerization. *J. Amer. Chem. Soc.* **55** (1933), 4292.

- 36 Ogata, Y., Tabuchi, H. A study on the mechanism of Fries reaction. *Tetrahedron* **20** (1964), 1661.
- 37 D'Ans, J., Zimmer, H. Der Einfluss von Katalysatoren auf den Verlauf der Friesschen Reaktion. *Ber. Chem. Dtsch. Ges.* **85** (1952), 585.
- 38 Hocking, M. B. 2-Hydroxyacetophenone via Fries rearrangement and related reactions: A comparative applied study. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **30** (1980), 626.
- 39 Effenberger, F., Gutmann, R. Die Fries-Umlagerung als Gleichgewichtsreaktion. *Chem. Ber.* **115** (1982), 1089.
- 40 Snyder, H. R., Elston, C. T. Polyphosphoric acid as a reagent in organic chemistry. VII Acylation. *J. Amer. Chem. Soc.* **77** (1955), 364.
- 41 Dann, O., Mylius, G. Zur Kenntnis der Umlagerungen von Phenolestern in Fluorwasserstoff und über die Kondensation von β -Ketocarbonsäureestern mit Phenolen in Fluorwasserstoff. *Liebigs Ann. Chem.* **587** (1954), 1.
- 42 Norell, J. R. Organic reactions in liquid hydrogen fluoride. IV The Fries rearrangement of aryl benzoates. *J. Org. Chem.* **38** (1973), 1924.
- 43 Kobayashi, S., Moriwaki, M., Hachiya, I. The catalytic Fries rearrangement and *o*-acylation reactions using group 3 and 4 metal triflates as catalysts. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **70** (1997), 267.
- 44 Behr, A., Ritter, W., Krause, W. Verfahren zur Herstellung von *o*-Hydroxyacetophenonderivaten. DE 197 36 905 (1998), Henkel KGaA.
- 45 Commarieu, A., Hoelderich, W., Laffitte, J. A., Dupont, M.-P. Fries rearrangement in methane sulfonic acid, an environmental friendly acid. *J. Mol. Catal. A.* **182-183** (2002), 137.
- 46 Harjani, J. R., Nara, S. J., Salunkhe, M. M. Fries rearrangement in ionic melts. *Tetrahedron* **42** (2001), 1979.
- 47 Pouilloux, Y., Bodibo, J.-P., Neves, I., Gubelmann, M., Pérot, G., Guisnet, M. Mechanism of phenylacetate transformation on zeolites. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **59** (1991), 513.
- 48 Neves, I., Jayat, F., Magnoux, P., Pérot, G., Ribeiro, F. R., Gubelmann, M., Guisnet, M. Acylation of phenol with acetic acid over a HZSM5 zeolite, reaction scheme. *J. Mol. Catal.* **93** (1994), 169.
- 49 Guisnet, M., Lukyanov, D. B., Jayat, F., Magnoux, P., Neves, I. Kinetic modelling of phenol acylation with acetic acid on HZSM5. *Ind. Eng. Chem. Res.* **34** (1995), 1624.
- 50 Neves, I., Jayat, F., Lukyanov, D. B., Magnoux, P., Pérot, G., Ribeiro, F. R., Gubelmann, M., Guisnet, M. Kinetic study of the acylation of phenol with acetic acid over a HZSM5 zeolite. *Chem. Ind.* **62** (1995), 515.

- 51 Jayat, F., Sabater Picot, M. J., Guisnet, M. Solvent effects in liquid phase Fries rearrangement of phenyl acetate over a HBEA zeolite. *Catal. Lett.* **41** (1996), 181.
- 52 Freese, U., Heinrich, F., Roessner, F. Acylation of aromatic compounds on H-Beta zeolites. *Catalysis Today* **49** (1999), 237.
- 53 Heidekum, A., Harmer, M. A., Hölderich, W. F. Highly selective Fries rearrangement over zeolites and nafion in silica composite catalysts: a comparison. *J. Catal.* **176** (1998), 260.
- 54 Hölderich, W., Heidekum, A. Verfahren zur Herstellung von acylierten, hydroxyl-substituierten aromatischen Verbindungen. DE 196 37 976 A1 (1998).
- 55 Olah, G. A., Arvanaghi, M., Krishnamurthy, V. V. Heterogeneous catalysis by solid superacids. 17: Polymeric perfluorinated resin sulfonic acid (Nafion-H) catalyzed Fries rearrangement of aryl esters. *J. Org. Chem.* **48** (1983), 3359.
- 56 Clark, J. H., Dekamin, M. G., Moghaddam, F. M. Genuinely catalytic Fries rearrangement using sulfated zirconia. *Green chemistry* **4** (2002), 366.
- 57 Guo, C. X., Liu, Y., Li, F., Sun, P., Evans, D. G., Duan, X. Fries rearrangement of phenyl acetate over solid acid catalyst. *Chin. Chem. Lett.* **13** (2002), 7.
- 58 Derouane, E. G., Dillon, C. J., Bethell, D., Derouane-Abd Hamid, S. B. Zeolite catalysts as solid solvents in fine chemicals synthesis. 1. Catalyst deactivation in the Friedel-Crafts acetylation of anisole. *J. Catal.* **187** (1999), 209.
- 59 Pouilloux, Y., Gnep, N. S., Magnoux, P., Pérot, G. Zeolite-catalyzed rearrangement of phenyl acetate. *J. Mol. Catal.* **40** (1987), 231.
- 60 Neves, I., Magnoux, P., Guisnet, M. Origine de la désactivation d'une zéolithe HY désaluminée au cours de la synthèse d'hydroxyacétophénones. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **132** (1995), 156.
- 61 Neves, I., Ribeiro, F. R., Bodibo, J. P., Pouilloux, Y., Gubelmann, M., Magnoux, P., Guisnet, M., Pérot, G. Acylation of phenol and transformation of phenylacetate over zeolites. *Proc. Int. Zeolite Conf.*, 9th, (1993), 543.
- 62 Sobrinho, E. V., Falabella, E., Aguiar, S., Cardoso, D., Jayat, F., Guisnet, M. Acylation of phenol with acetic acid over beta zeolite. *Proc. Int. Zeolite Conf.*, 12th, (1998), 2463.
- 63 Vogt, A. H. G., Kouwenhoven, H. W. Fries rearrangement of phenyl acetate over ZSM-5 based catalysts. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **57** (1992), 853.
- 64 Vogt, A., Kouwenhoven, H. W., Prins, R. Fries rearrangement over zeolitic catalysts. *Appl. Catal. A* **123** (1995), 37.
- 65 Subba Rao, Y. V., Kulkarni, S. J., Subrahmanyam, M., Rama Rao, A. V. Highly selective Fries rearrangement over modified ZSM-5 catalysts. *Tetrahedron Lett.* **34** (1993), 7799.

- 66 Sasidharan, M., Kumar, R. Selective Fries rearrangement of phenyl acetate into hydroxy acetophenones catalyzed by high-silica zeolite NCL-1. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **105** (1997), 1197.
- 67 Wang, H., Zou, Y. Modified beta zeolite as catalyst for Fries rearrangement reaction. *Catal. Lett.* **86** (2003), 163.
- 68 Cundy, S. C., Higgins, R., Kibby, S. A. M., Lowe, B. M., Paton, R. M. Para-selective Fries rearrangement of phenyl acetate in the presence of zeolite molecular sieves. *Tetrahedron Lett.* **30** (1989), 2281.
- 69 Harvey, G., Vogt, A., Kouwenhoven, H. W., Prins, R. Performance of zeolite Beta in Friedel-Crafts reaction of functionalised aromatics. *Proc. Int. Zeolite Conf.*, 9th, (1993), 363.
- 70 van Bekkum, H., Hoefnagel, A. J., van Koten, M. A., Gunnewegh, E. A., Vogt, A. H. G., Kouwenhoven, H. W. Zeolite catalysed aromatic acylation and related reactions. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **83** (1994), 379.
- 71 Reichardt, C. Solvents and solvent effects in organic chemistry. 2., neubearb. u. erw. Aufl., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1990.
- 72 Jayat, F., Sabater Picot, M. J., Rohan, D., Guisnet, M. Acylation of aromatics over a HBEA zeolite. Effect of solvent and of acylation agent. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **108** (1997), 91.
- 73 Rohan, D., Canaff, C., Magnoux, P., Guisnet, M. Origin of the deactivation of HBEA zeolites during acylation of phenol with phenylacetate. *J. Mol. Catal. A* **129** (1998), 69.
- 74 Fromentin, E., Coustard, J.-M., Guisnet, M. Acetylation of 2-methoxynaphthalene with acetic anhydride over a HBEA zeolite. *J. Mol. Catal. A* **159** (2000), 377.
- 75 Guisnet, M., Magnoux, P. Coking and deactivation of zeolites. Influence of the pore structure. *Appl. Catal.* **54** (1989), 1.
- 76 Derouane, E. G. Factors affecting the deactivation of zeolites by coking. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **20** (1985), 221.
- 77 Červený, L., Mikulcová, K., Čejka, J. Shape-selective synthesis of 2-acetylnaphthalene via naphthalene acylation with acetic anhydride over large pore zeolites. *Appl. Catal. A* **223** (2002), 65.
- 78 Escola, J. M., Davis, M. E. Acylation of biphenyl with acetic anhydride and carboxylic acids over zeolite catalysts. *Appl. Catal. A* **214** (2001), 111.
- 79 Botella, P., Corma, A., López-Nieto, J. M., Valencia, S., Jacquot, R. Acylation of toluene with acetic anhydride over beta zeolites: Influence of reaction conditions and physicochemical properties of the catalyst. *J. Catal.* **195** (2000), 161.

- 80 Guignard, C., Pédrón, V., Richard, F., Jacquot, R., Spagnol, M., Coustard, J. M., Pérot, G. Acylation of veratrole by acetic anhydride over HBeta and HY zeolites. Possible role of di- and triketone by-products in the deactivation process. *Appl. Catal. A* **234** (2002), 79.
- 81 Lassila, K. R., Ford, M. E. Solid acid catalysis of the Fries rearrangement. Thermodynamic limitations based on solvent polarity. *Chem. Ind.* **47** (1992), 169.
- 82 Chaube, V. D., Moreau, P., Finiels, A., Ramaswamy, A. V., Singh, A. P. Propionylation of phenol to 4-hydroxypropiophenone over zeolite H-beta. *J. Mol. Catal.* **174** (2001), 255.
- 83 Chaube, V. D., Moreau, P., Finiels, A., Ramaswamy, A. V., Singh, A. P. A novel single step selective synthesis of 4-hydroxybenzophenone (4-HBP) using zeolite H-beta. *Catal. Lett.* **79** (2002), 89.
- 84 Hoefnagel, A. J., van Bekkum, H. Direct Fries reaction of resorcinol with benzoic acids catalyzed by zeolite H-beta. *Appl. Catal. A* **97** (1993), 87.
- 85 Miller, E., Hartung, W. Organic Syntheses, Collective Vol. 2, (1943) 543.
- 86 Blicke, F. F., Weinkauff, O. J. Some observations on Fries reaction. *J. Amer. Chem. Soc.* **54** (1932), 330.
- 87 Beyer, H. K., Belenykaja, I. A new method for the dealumination of faujasite type zeolites. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **5** (1980), 203.
- 88 Andrew, E. R., Bradbury, A., Eades, R. G. Nuclear magnetic resonance spectra from a crystal rotated at high speed. *Nature (London)* **182** (1958), 1659.
- 89 Lowe, I. J. Free induction decay of rotating solids. *Phys. Rev. Lett.* **2** (1959), 285.
- 90 Fyfe, C. A., Thomas, J. M., Klinowski, J., Gobbi, G. C. MAS-NMR-Spektroskopie und die Struktur der Zeolithe. *Angew. Chem.* **95** (1985), 257.
- 91 Engelhardt, G. Solid-State NMR. In: Handbook of heterogeneous catalysis, Ertl, G., Knözinger, H., Weitkamp, J. (Hrsg.), VCH, Weinheim, (1997), Vol. 2, 525.
- 92 Bourgeat-Lami, E., Massiani, P., Di Renzo, F., Espiau, P., Fajula, F. Study of the state of aluminium in zeolite- β . *Appl. Catal.* **72** (1991), 139.
- 93 Jia, C., Massiani, P., Barthomeuf, D. Characterization by infrared and nuclear magnetic resonance spectroscopies of calcined Beta zeolite. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **89** (1993) 3659.
- 94 Kustov, L. M. New trends in IR-spectroscopic characterization of acid and basic sites in zeolites and oxide catalysts. *Topics in Catalysis* **4** (1997), 131.
- 95 Karge, H. G., Hunger, M., Beyer, H. K. Characterization of zeolites. In: Catalysis and zeolites – Fundamentals and application, Weitkamp, J., Puppe, L. (Hrsg.), Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, (1999), 215.

- 96 Sauer, J., Bleiber, A. Internal silanols in zeolites – Inferences from quantum chemical calculations. *Catalysis Today* **3** (1988), 485.
- 97 van Santen, R. A. Reactivity theory of zeolitic brønsted acidic sites. *Chem. Rev.* **95** (1995), 637.
- 98 Topsøe, N.-Y., Pedersen, K., Derouane, E. G. Infrared and temperature-programmed desorption study of the acidic properties of ZSM-5-type zeolites. *J. Catal.* **70** (1981), 41.
- 99 Kiricsi, I., Flego, C., Pazzuconi, G., Parker, Jr., W. O., Millini, R., Perego, C., Bellussi, G. Progress toward understanding zeolite β acidity: An IR and ^{27}Al NMR spectroscopic study. *J. Phys. Chem.* **98** (1994), 4627.
- 100 Borade, R. B., Clearfield, A. Characterization of acid sites in Beta and ZSM-20 zeolites. *J. Phys. Chem.* **96** (1992), 6729.
- 101 Hedge, S. G., Kumar, R., Bhat, R. N., Ratnasamy, P. Characterization of the acidity of zeolite Beta by FTi.r. spectroscopy and t.p.d. of NH_3 . *Zeolites* **9** (1989), 231.
- 102 Smirniotis, P. G., Rickenstein, E. Comparison between zeolite β and γ -alumina supported platinum for reforming reactions. *J. Catal.* **140** (1993), 526.
- 103 Yoo, K., Smirniotis, P. G. The influence of Si/Al ratios of synthesized beta zeolites for the alkylation of isobutane with 2-butene. *Appl. Catal. A* **227** (2002), 171.
- 104 Dr. Heinz Bernd, ACA Berlin, persönliche Mitteilung.
- 105 Hesse, M., Meier, H., Zeeh, B. Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie. 3., überarb. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1987.
- 106 Abboud, J.-L. M., Notario, R. Critical compilation of scales of solvent parameters. Part 1. Pure, non-hydrogen bond donor solvents. *Pure Appl. Chem.* **71** (1999), 645.
- 107 Gutmann, V. Coordination chemistry in non-aqueous solutions. Springer-Verlag, Wien, New York, 1968.
- 108 Burger, K. Solvation, ionic and complex formation reactions in non-aqueous solvents: Experimental methods for their investigation. Elsevier, Amsterdam, 1983.
- 109 Erlich, R. H., Roach, E., Popov, A. I., Solvation studies of sodium and lithium ions by sodium-23 and lithium-7 nuclear magnetic resonance. *J. Amer. Chem. Soc.* **92** (1970), 4989.
- 110 Erlich, R. H., Popov, A. I., Spectroscopic studies of ionic solvation. X. A study of the solvation of sodium ions in nonaqueous solvents by Na^{23} nuclear magnetic resonance. *J. Amer. Chem. Soc.* **93** (1971), 5620.
- 111 Popov, A. I., Alkali metal NMR and vibrational spectroscopic studies on solvates in non-aqueous solvents. *Pure Appl. Chem.* **41** (1975), 275.
- 112 Beilstein CrossFire 2000, Version 5.0.

- 113 Nelder, J. A., Mead, R. A simplex method for function minimization. *Comp. J.* **7** (1965), 308.
- 114 Harvey, G., Binder, G., Prins, R. The contribution of the external surface to the catalytic activity of zeolith Beta. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **94** (1995), 397.
- 115 Datka, J., Marschmeyer, S., Neubauer, T., Meusinger, J., Papp, H., Schütze, F.-W., Szpyt, I. Physicochemical and catalytic properties of HZSM-5 zeolites dealuminated by the treatment with steam. *J. Phys. Chem.* **100** (1996), 14451.
- 116 Derouane, E. G. Zeolites as solid solvents. *J. Mol. Catal. A* **134** (1998), 29.
- 117 Smith, M. B., March, J. March's advanced organic chemistry. 5. Aufl., Wiley, 2001.
- 118 DDB, Dortmunder Datenbank, Version 2003, DDBST GmbH, Oldenburg.
- 119 Basarova, P., Svoboda, V. Prediction of the enthalpy of vaporisation by the group contribution method. *Fluid Phase Equilib.* **105** (1995), 27.
- 120 Tu, C.-H., Liu, C.-P. Group-contribution estimation of the enthalpy of vaporisation of organic compounds. *Fluid Phase Equilib.* **121** (1996), 45.
- 121 Joback, K. G., Reid, R. C. Estimation of pure-component properties from group-contributions. *Chem. Eng. Commun.* **57** (1987), 233.
- 122 Tietze, L., Eicher, T. Reaktionen und Synthesen im organisch-chemischen Praktikum. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1981.
- 123 Dewar, M. J. S., Zoebisch, E. G., Healy, E. F., Stewart, J. J. P. Development and use of quantum mechanical molecular models. 76. AM1: a new general purpose quantum mechanical molecular model. *J. Amer. Chem. Soc.* **107** (1985), 3902.

12 Anhang

12.1 Überblick über die verwendeten Chemikalien

Tabelle 12.1: Reaktionssystem - Phenylacetat

Komponente	Hersteller
Phenylacetat, 99 %	Aldrich
Phenol, > 99 %	Aldrich
2-Hydroxyacetophenon, 99 %	Aldrich
3-Hydroxyacetophenon, 99 %	Aldrich
4-Hydroxyacetophenon, 99 %	Aldrich
4-Acetoxyacetophenon, 99 %	Lancaster Synthesis
Essigsäure, > 99,8 %	Aldrich

Tabelle 12.2: Reaktionssystem - Phenylpropionat

Komponente	Hersteller
Phenylpropionat, 98,8 %	Synthese siehe Kapitel 4.2
Phenol, > 99 %	Aldrich
2-Hydroxypropiofenon, 97 %	Lancaster Synthesis
4-Hydroxypropiofenon, 99 %	Lancaster Synthesis
4-Propoxypropiofenon, 96,4 %	Synthese siehe Kapitel 4.2
Propionsäure, 99 %	Merck
Propionylchlorid, 98 %	Merck

Tabelle 12.3: Reaktionssystem - Phenylbenzoat

Komponente	Hersteller
Phenylbenzoat, 99 %	Fluka
Phenylbenzoat, 99,5 %	Synthese siehe Kapitel 4.2
Phenol, > 99 %	Aldrich
2-Hydroxybenzophenon, 99 %	Lancaster Synthesis
4-Hydroxybenzophenon, > 99 %	Fluka
4-Benzoybenzophenon, 96,1 %	Synthese siehe Kapitel 4.2
Benzoessäure, 99,9 %	Merck
Benzoylchlorid, 99 %	Merck

Tabelle 12.4: Heizmedien

Heizmedium	Siedetemperatur [K]	Hersteller
Anisol	424	Riedel-de Haën
Cyclohexanol	433	Merck
Ethanolamin	443	Fluka
1,2-Dichlorbenzol	452	Merck
Dimethylsulfoxid	462	Dr. H. M. Rombrecht

Tabelle 12.5: Lösungsmittel

Lösungsmittel	Hersteller
Dodekan, 99 %	Merck
n-Butylbenzol, > 99 %	Acros Organics
Tetralin, > 98 %	Acros Organics
1,2,4-Trichlorbenzol, > 99 %	Aldrich
Benzophenon, k.A.	J. T. Baker
3,4-Dichlortoluol, 97 %	Acros Organics
Nitrobenzol, 99 %	Merck
Dimethylsulfon, 98 %	Aldrich
Sulfolan, 99 %	Aldrich
Propylencarbonat, 99 %	Lancaster Synthesis
Diphenylsulfon, 97 %	Aldrich

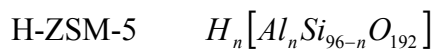
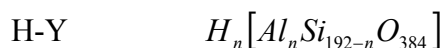
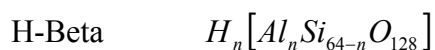
Tabelle 12.6: Verwendete Zeolithe in der Fries-Umlagerung

Zeolith	Hersteller	Si/Al-Verhältnis	Form
H-Beta	Südchemie	12,5	Pulver
H-Beta	Südchemie	57,5	Pulver
H-Beta	Südchemie	75	Pulver
H-Beta	Südchemie	90	Pulver
H-Beta	Südchemie	115	Pulver
H-Beta	Südchemie	75	Extrudate, 30% Bindemittelanteil
H-Beta	Südchemie	125	Extrudate, 30% Bindemittelanteil
H-Beta, 5% silaniert	Südchemie	75	Extrudate, 30% Bindemittelanteil
H-Beta, 16% silaniert	Südchemie	110	Extrudate, 30% Bindemittelanteil
H-Beta, 20% silaniert	Südchemie	110	Extrudate, 30% Bindemittelanteil
H-Beta	Uetikon	32,5	Pulver
NH ₄ -Y	Südchemie	2,75	Pulver
H-Y	Akzo Nobel	28,25	Pulver
Na-Y	Degussa	5,9	Pulver
Na-Y	Degussa	7,5	Pulver
Na-Y	Degussa	13	Pulver
Na-Y	Degussa	26	Pulver
Na-Y	Degussa	40	Pulver
Na-Y	Degussa	100	Pulver
H-ZSM-5	Südchemie	45	Pulver
H-ZSM-5	PQ	26,5	Pulver

Tabelle 12.7: Theoretische Menge Brønsted-azider Zentren in den verwendeten Zeolithen.

Zeolith	Si/Al-Verhältnis	Anzahl azider Zentren (mmol/g)
H-Beta	12,5	1,23
H-Beta	57,5	0,28
H-Beta	75	0,22
H-Beta	90	0,18
H-Beta	115	0,14
H-Y	2,75	4,44
H-Y	28,25	0,57
H-Y	5,9	2,41
H-Y	7,5	1,96
H-Y	13	1,19
H-Y	26	0,62
H-Y	44	0,37
H-Y	100	0,16
H-ZSM-5	45	0,36
H-ZSM-5	26,5	0,61

Die Anzahl azider Zentren wurde unter Verwendung folgender Summenformeln für die Zeolithe errechnet:



Beispielrechnung für Zeolith H-Beta:

Mit $\text{Si/Al} = 12,5$ ergibt sich: $n = 4,74$

Daraus ergibt sich eine Molmasse von 3844,9 g/mol.

Dies entspricht 1,23 mmol H^+ /g Zeolith.

12.2 Analytik

Gaschromatographie

Sämtliche Proben aus den Experimenten wurden gaschromatographisch unter folgenden Bedingungen analysiert.

Fries-Umlagerung von Phenylacetat:

Gerät: Perkin Elmer Autosystem; Säule: HP-5 MS 30 m, 0,25 μm ; Temperaturprogramm: 60 – 120 °C: 1,5 min isotherm, 40 K/min, 120 – 180 °C: 20 K/min, 2 min isotherm; Verdampfer-temperatur: 300 °C; Detektortemperatur: 330 °C; Trägergas: H_2 ; Trägergasvordruck: 80 kPa; Probenmenge: 0,4 μL ; Detektor: FID.

Die Analyse der Proben des Experimentes in Tetralin als Lösungsmittel wurde unter folgenden Bedingungen analysiert:

Gerät: Perkin Elmer Autosystem; Säule: CP-Sil 19 CB 30 m, 0,25 μm ; Temperaturprogramm: 100 – 180 $^{\circ}\text{C}$: 1 min isotherm, 20 K/min, 180 – 230 $^{\circ}\text{C}$: 45 K/min, 5 min isotherm; Verdampfer-temperatur: 300 $^{\circ}\text{C}$; Detektortemperatur: 330 $^{\circ}\text{C}$; Trägergas: H_2 ; Trägergasvordruck: 190 kPa; Probenmenge: 0,4 μL ; Detektor: FID.

Korrekturfaktoren (Standard: Phenylacetat): 2-Hydroxyacetophenon 1,00; 3-Hydroxyacetophenon 1,13; 4-Hydroxyacetophenon 1,15; 4-Acetoxyacetophenon 0,95; Phenol 1,17; Essigsäure 6,65; Anisol 1,04; 4-Methoxyacetophenon 0,95.

Fries-Umlagerung von Phenylpropionat:

Gerät: Perkin Elmer Autosystem; Säule: HP-5 MS 30 m, 0,25 μm ; Temperaturprogramm: 60 – 120 $^{\circ}\text{C}$: 1,5 min isotherm, 40 K/min, 120 – 240 $^{\circ}\text{C}$: 20 K/min, 2 min isotherm; Verdampfer-temperatur: 300 $^{\circ}\text{C}$; Detektortemperatur: 330 $^{\circ}\text{C}$; Trägergas: H_2 ; Trägergasvordruck: 80 kPa; Probenmenge: 0,4 μL ; Detektor: FID.

Korrekturfaktoren (Standard: 2-Hydroxypropiofenon): Phenylpropionat 0,95; 4-Hydroxypropiofenon 1,07; 4-Propoxypropiofenon 0,84; Phenol 1,33; Propionsäure 3,66.

Fries-Umlagerung von Phenylbenzoat:

Gerät: Perkin Elmer Autosystem; Säule: HP-5 MS 30 m, 0,25 μm ; Temperaturprogramm: 100 – 250 $^{\circ}\text{C}$: 40 K/min, 3,25 min isotherm, 250 – 280 $^{\circ}\text{C}$: 40 K/min, 4,25 min isotherm; Verdampfer-temperatur: 300 $^{\circ}\text{C}$; Detektortemperatur: 330 $^{\circ}\text{C}$; Trägergas: H_2 ; Trägergasvordruck: 80 kPa; Probenmenge: 0,4 μL ; Detektor: FID.

Korrekturfaktoren (Standard: Phenylbenzoat): 2-Hydroxybenzophenon 1,04; 4-Hydroxybenzophenon 1,11; 4-Benzoxybenzophenon 0,71; Phenol 2,03; Benzoesäure 1,93.

HPLC

Für jedes Reaktionssystem wurde eine Probe nach einem Standardexperiment nach $t = 360$ min mittels HPLC unter folgenden Bedingungen untersucht:

Gerät: Shimadzu HPLC LC-10 AT; Diode Array Detektor; Säule: NUCLEODUR100-5 (Macherey-Nagel); Trennprogramm: $t = 0 - 20$ min: 100 % Methanol, Flow: 0,5 mL/min; $t =$

20 – 25 min: Änderung der Trennmittelzusammensetzung auf 50 % Methanol, 50 % Wasser, Flow: 0,5 mL/min; t = 25 – 30 min: Änderung der Trennmittelzusammensetzung auf 40 % Methanol, 60 % Wasser, Flow: 0,5 mL/min; t = 30 – 35 min: Änderung der Trennmittelzusammensetzung auf 35 % Methanol, 65 % Wasser, Flow: 0,5 mL/min; t = 35 – 39 min: Änderung der Trennmittelzusammensetzung auf 25 % Methanol, 75 % Wasser, Flow: 0,5 mL/min; t = 39 – 43 min: Änderung der Trennmittelzusammensetzung auf 100 % Wasser, Änderung des Flows auf 1 mL/min; t = 43 – 60 min: 100 % Wasser, Flow: 1 mL/min; Ofentemperatur: 15 °C.

DRIFT-Spektroskopie

Die DRIFT-Spektren wurden unter folgenden Bedingungen aufgenommen:

Gerät: EQUINOX 55 FTIR Spektrometer der Firma Bruker

Diffuse Reflexionseinheit „Praying Mantis“ der Firma Harrick

In situ Zelle „low pressure dome“ der Firma Harrick

N₂-Strom in der Zelle: 60 ml/min

Aufheizrate: 10 K/min

Endtemperatur: 523 K

Aufnahme der Spektren nach 10 min bei 523 K

Auflösung: 4 cm⁻¹

Scans Probenspektrum: 1000 Scans

Bereich: 7000 cm⁻¹ bis 500 cm⁻¹

Scans Hintergrundspektrum: 2000 Scans (KBr)

Detektor: MCT, gekühlt mit flüssigem N₂

Spülung der diffusen Reflexionseinheit: ca. 50 l/h trockene Luft

12.3 Homogen-katalysierte Fries-Umlagerung

Für die drei verwendeten Edukte Phenylacetat, Phenylpropionat und Phenylbenzoat wurden homogen-katalysierte Referenzexperimente durchgeführt. Aufgrund der unterschiedlichen Reaktionsbedingungen ist ein Vergleich der drei Reaktionen untereinander nicht zulässig.

Phenylacetat

Nach der in der Literatur beschriebenen Vorschrift [122] wurden 0,15 mol (20,0412 g) AlCl₃ in einem 100 mL Dreihalskolben mit Thermometer, Rührer und Rückflusskühler unter

Stickstoffatmosphäre und Eiskühlung unter Zutropfen von 0,1 mol (13,6150 g) Phenylacetat in einer heftig verlaufenden Reaktion umgesetzt. Dabei bildete sich ein oranges Reaktionsgemisch mit zäher Konsistenz.

Anschließend wurde der Kolben im Ölbad langsam erwärmt und die Reaktionsmischung 30 min bei 393 K belassen. Dabei färbte sie sich dunkel und nahm eine glasige Konsistenz an. Nach Abkühlung wurde die Masse sofort fest. Für eine Probenahme zur gaschromatographischen Untersuchung wurde eine Spatelspitze des Produktes entnommen, in einem Becherglas mit einem Eiswürfel und ca. 5 mL gekühlter 2 molarer Salzsäure versetzt und gerührt, bis das Produkt vollständig gelöst war. Die organischen Produkte wurden in Dichlormethan aufgenommen und gaschromatographisch analysiert.

Es wurde ein Umsatz von 72,0 Mol-% erzielt bei einer Selektivitätsverteilung von 47,4 Mol-% *o*-HAP, 33,2 Mol-% *p*-HAP und 19,4 Mol-% Phenol.

Phenylpropionat

Die homogen-katalysierte Fries-Umlagerung von Phenylpropionat wurde nach der für Phenylacetat beschriebenen Vorschrift durchgeführt. Eingesetzt wurden 0,075 mol (10,02 g) AlCl₃ und 0,05 mol (7,51 g) Phenylpropionat.

Es wurde ein Umsatz von 88,3 Mol-% erzielt bei einer Selektivitätsverteilung von 81,1 Mol-% *o*-HPP, 8,9 Mol-% *p*-HPP und 10,0 Mol-% Phenol.

Phenylbenzoat

Nach der in der Literatur beschriebenen Vorschrift [34] wurden 0,03 mol (4,2 g) AlCl₃ und 0,025 mol (5,0 g) Phenylbenzoat in einem 250 mL Dreihalskolben mit Thermometer, Rührer und Rückflusskühler unter Stickstoffatmosphäre zusammengegeben und vorsichtig bis zum Schmelzpunkt von Phenylbenzoat (Schmp.: 343 K) erhitzt. Danach wurde langsam auf 393 K erhitzt und 30 min bei dieser Temperatur belassen. Es bildete sich ein orange-rotes Reaktionsgemisch von zäher Konsistenz.

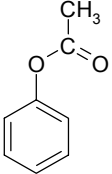
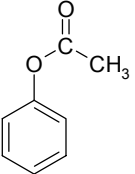
Nach Abkühlung wurde die Reaktionsmischung mit Wasser und Salzsäure hydrolysiert und die organischen Produkte für die gaschromatographische Untersuchung in Dichlorethan aufgenommen.

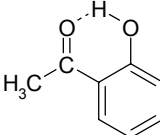
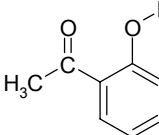
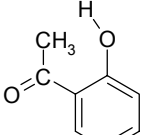
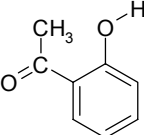
Es wurde ein Umsatz von 85,7 Mol-% erzielt bei einer Selektivitätsverteilung von 19,3 Mol-% *o*-HBP, 54,2 Mol-% *p*-HBP, 13,6 Mol-% Phenol und 13,0 Mol-% Benzoesäure.

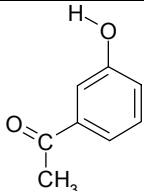
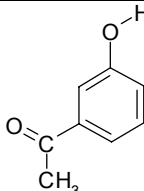
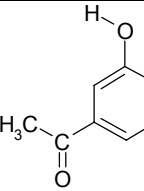
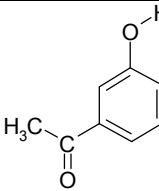
12.4 Molekülgrößen des Reaktionssystems Phenylacetat

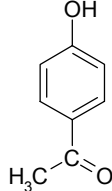
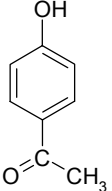
Programm: MOPAC 2000

Methode: AM1 [123]

Phenylacetat		
ΔH_f (kcal/mol)	-55,29	-51,94
Länge (Å)	8,13	7,26
Breite (Å)	4,69	2,91
Höhe (Å)	1,79	3,16

<i>o</i> -HAP				
ΔH_f (kcal/mol)	-61,30	-55,51	-57,13	-58,21
Länge (Å)	7,28	7,29	6,94	7,35
Breite (Å)	5,10	5,53	4,61	5,29
Höhe (Å)	1,82	1,82	2,75	1,81

<i>m</i> -HAP				
ΔH_f (kcal/mol)	-59,04	-58,45	-58,65	-58,83
Länge (Å)	7,30	7,76	7,30	7,30
Breite (Å)	5,27	5,01	5,51	4,92
Höhe (Å)	1,81	1,82	1,81	1,81

<i>p</i> -HAP		
ΔH_f (kcal/mol)	-60,04	-59,89
Länge (Å)	8,06	7,83
Breite (Å)	4,80	4,41
Höhe (Å)	1,82	1,82

<i>p</i> -AAP				
ΔH_f (kcal/mol)	-92,45	-88,46	-92,30	-88,53
Länge (Å)	10,35	9,53	10,52	9,59
Breite (Å)	4,41	4,54	4,60	4,81
Höhe (Å)	2,27	3,44	2,41	3,09

Phenol	
ΔH_f (kcal/mol)	-
Länge (Å)	5,66
Breite (Å)	4,65
Höhe (Å)	0,00

12.5 Fries-Umlagerung von Phenylacetat

Tabelle 12.8: Umsätze und Selektivitäten der Fries-Umlagerung von Phenylacetat bei verschiedenen Reaktionstemperaturen (t = 120 min; 0,35 mol Phenylacetat; 2 g H-Beta (Si/Al = 12,5); in Mol-%).

Temperatur (K)	Umsatz	Phenol	<i>o</i> -HAP	<i>m</i> -HAP	<i>p</i> -HAP	<i>p</i> -AAP	HAc
424	10,5	38,2	7,6	0,1	7,5	39,7	6,9
433	14,5	37,0	8,6	1,6	12,9	34,4	5,5
443	16,6	39,6	10,1	1,2	12,1	32,6	4,5
452	18,0	38,7	11,7	1,4	12,2	31,8	4,2
462	18,9	37,5	13,6	2,1	12,1	33,3	1,4

Tabelle 12.9: Umsätze und Selektivitäten der Reaktion von *p*-AAP in Sulfolan an H-Beta (T = 452 K; t = 210 min; 0,046 mol *p*-AAP; 16,7 mL Sulfolan; 1 g H-Beta (Si/Al = 12,5); in Mol-%).

Umsatz	Phenol	<i>o</i> -HAP	<i>m</i> -HAP	<i>p</i> -HAP	PA	HAc
25,2	0,2	0,0	0,9	63,0	1,4	34,5

Tabelle 12.10: Umsätze und Selektivitäten der Fries-Umlagerung von Phenylacetat an silanierten H-Beta Zeolithen (T = 452 K; t = 360 min; 0,35 mol Phenylacetat; 2 g H-Beta; in Mol-%).

Zeolith (Si/Al)	Umsatz	Phenol	<i>o</i> -HAP	<i>m</i> -HAP	<i>p</i> -HAP	<i>p</i> -AAP	HAc
H-Beta (75) nicht silanisiert	14,1	35,7	13,3	1,3	11,2	37,0	1,5
H-Beta (75) 5 % silanisiert	14,6	37,2	13,1	1,4	11,1	35,3	1,9
H-Beta (125) nicht silanisiert	13,9	34,2	13,7	1,1	12,0	38,0	1,0
H-Beta (110) 16 % silanisiert	13,6	36,1	12,1	1,1	11,2	35,8	3,7
H-Beta (110) 20 % silanisiert	12,9	36,1	12,3	1,1	11,3	38,2	0,9

Tabelle 12.11: Umsätze und Selektivitäten der Fries-Umlagerung von Phenylacetat in verschiedenen Lösungsmitteln (T = 452 K; t = 360 min; 0,35 mol Phenylacetat; 40 mL Lösungsmittel; 2 g H-Beta (Si/Al = 12,5); in Mol-%).

Lösungsmittel	Umsatz	Phenol	<i>o</i> -HAP	<i>m</i> -HAP	<i>p</i> -HAP	<i>p</i> -AAP	HAc
Dodekan	18,2	36,7	22,4	2,0	8,3	28,1	2,5
n-Butylbenzol	18,3	41,5	19,2	2,1	8,3	23,9	5,0
Tetralin	18,9	38,6	15,3	3,8	11,6	26,9	3,8
1,2,4- Trichlorbenzol	18,9	36,2	17,4	1,2	11,3	30,9	3,1
Benzophenon	19,5	36,3	14,6	1,0	13,2	30,7	4,2
3,4-Dichlortoluol	18,4	35,9	16,7	3,1	12,3	31,6	0,4
Nitrobenzol	22,6	37,5	13,7	0,9	8,3	27,3	5,0
Dimethylsulfon	29,4	35,4	5,6	0,8	22,7	31,3	4,1
Sulfolan	32,9	36,1	3,8	0,4	24,4	28,8	6,4
Propylencarbonat	17,2	45,4	6,1	0,1	13,4	24,5	10,5
Diphenylsulfon	19,5	36,2	14,1	1,6	11,9	30,4	5,8

Tabelle 12.12: Umsätze und Selektivitäten der Fries-Umlagerung von Phenylacetat in unterschiedlichen Mengen Sulfolan (T = 452 K; t = 360 min; 0,35 mol Phenylacetat; 2 g H-Beta (Si/Al = 12,5); in Mol-%).

Menge Sulfolan (mL)	Umsatz	Phenol	<i>o</i> -HAP	<i>m</i> -HAP	<i>p</i> -HAP	<i>p</i> -AAP	HAc
1	22,3	38,2	11,3	0,9	14,9	31,4	3,4
5	28,5	38,5	6,9	0,6	20,0	29,5	4,5
10	32,1	37,6	5,5	0,5	22,9	29,1	4,4
20	32,8	36,7	4,3	0,4	23,2	27,9	7,5
40	32,9	36,1	3,8	0,4	24,4	28,8	6,4

Tabelle 12.13: Umsätze und Selektivitäten der Fries-Umlagerung von Phenylacetat in unterschiedlichen Mengen Phenol (T = 452 K; t = 240 min; 0,35 mol Phenylacetat; 2 g H-Beta (Si/Al = 12,5); in Mol-%).

Menge Phenol (mol)	Umsatz	Phenol	<i>o</i> -HAP	<i>m</i> -HAP	<i>p</i> -HAP	<i>p</i> -AAP	HAc
0,35	18,0	18,3	22,3	1,1	45,8	8,2	4,2
0,35 (präadsorbiert)	16,7	19,4	21,6	1,1	44,4	8,6	4,9
0,70	17,6	4,5	26,1	0,7	58,1	5,2	5,4

Tabelle 12.14: Umsätze und Selektivitäten der Fries-Umlagerung von Phenylacetat an regenerierten H-Beta Zeolithen (T = 452 K; t = 360 min; 0,35 mol Phenylacetat; 2 g H-Beta (Si/Al = 12,5); in Mol-%).

Regeneration des Katalysators	Umsatz	Phenol	<i>o</i> -HAP	<i>m</i> -HAP	<i>p</i> -HAP	<i>p</i> -AAP	HAc
Extraktion mit Toluol	1,4	(50,7)	(32,0)	(2,9)	(2,9)	(11,4)	(0,0)
Extraktion mit CH ₂ Cl ₂	9,0	43,3	15,4	1,3	6,9	30,6	2,4
1x kalziniert	19,1	36,6	12,8	1,1	11,9	31,2	6,5
2x kalziniert	12,9	36,4	13,2	1,5	9,4	34,4	5,1
3x kalziniert	14,6	38,8	12,5	1,1	10,4	33,7	3,5
4x kalziniert	13,7	39,4	12,4	1,2	10,1	34,6	2,3

Tabelle 12.15: Umsätze und Selektivitäten der Fries-Umlagerung von Phenylacetat in den modifizierten Reaktorkonzepten (t = 360 min; 0,35 mol Phenylacetat; 2 g Zeolith); in Mol-%).

Reaktionsbedingungen	Umsatz	Phenol	<i>o</i> -HAP	<i>m</i> -HAP	<i>p</i> -HAP	<i>p</i> -AAP
H-Beta (Si/Al = 12,5); 80 W; Aufbau 1	18,8	31,9	23,6	3,3	9,0	32,2
H-Beta (Si/Al = 12,5); 108 W; Aufbau 1	27,5	27,6	20,6	2,3	13,6	35,8
H-Beta (Si/Al = 12,5); 130 W; Aufbau 1	34,2	28,3	17,8	2,5	17,8	33,6
H-Beta (Si/Al = 12,5); 40 mL Sulfolan; 130 W; Aufbau 1	46,6	36,8	7,6	0,8	27,1	25,1
H-Beta (Si/Al = 12,5); 40 mL Dodekan; 130 W; Aufbau 1	28,6	28,3	26,4	1,5	12,6	31,2
H-Beta (Si/Al = 12,5); 130 W; Aufbau 2	38,4	24,1	17,5	1,5	21,4	35,4
H-Y (Si/Al = 2,75); 130 W; Aufbau 2	4,9	45,8	14,8	4,3	7,3	27,8
H-Y (Si/Al = 28,25); 130 W; Aufbau 2	21,3	29,2	23,2	3,7	13,6	30,3
H-ZSM-5 (Si/Al = 45); 130 W; Aufbau 2	10,6	29,6	17,9	3,4	8,0	41,1

12.6 Fries-Umlagerung von Phenylpropionat

Tabelle 12.16: Umsätze und Selektivitäten der Fries-Umlagerung von Phenylpropionat an verschiedenen Zeolithen (T = 452 K; t = 360 min; 0,35 mol Phenylpropionat; 2 g Zeolith); in Mol-%).

Zeolith (Si/Al)	Umsatz	Phenol	<i>o</i> -HPP	<i>p</i> -HPP	<i>p</i> -PPP	PS
H-Beta (Si/Al = 12,5)	39,2	26,6	23,3	20,3	27,2	2,5
H-Y (Si/Al = 28,25)	24,7	24,6	27,9	21,3	21,6	4,7
H-ZSM-5 (Si/Al = 45)	5,8	24,1	29,3	15,3	25,8	5,6

Tabelle 12.17: Umsätze und Selektivitäten der Fries-Umlagerung von Phenylpropionat in verschiedenen Lösungsmitteln (T = 452 K; t = 360 min; 0,35 mol Phenylpropionat; 40 mL Lösungsmittel; 2 g H-Beta (Si/Al = 12,5); in Mol-%).

Lösungsmittel	Umsatz	Phenol	<i>o</i> -HPP	<i>p</i> -HPP	<i>p</i> -PPP	PS
Dodekan	33,6	24,5	35,6	13,0	24,7	2,1
1,2,4- Trichlorbenzol	31,8	18,3	32,1	27,4	20,8	1,5
3,4-Dichlortoluol	33,0	20,7	30,2	25,3	21,6	2,4
Nitrobenzol	28,8	29,9	22,4	15,1	30,0	2,6
Sulfolan	49,7	29,8	4,7	34,1	26,2	5,2

Tabelle 12.18: Umsätze und Selektivitäten der Fries-Umlagerung von Phenylpropionat in Gegenwart von Phenol (T = 452 K; t = 360 min; 0,35 mol Phenylpropionat; 0,35 mol Phenol; 2 g H-Beta (Si/Al = 12,5); in Mol-%).

Zeolith (Si/Al)	Umsatz	Phenol	<i>o</i> -HPP	<i>p</i> -HPP	<i>p</i> -PPP	PS
H-Beta (Si/Al = 12,5)	39,0	2,7	28,1	57,5	5,6	6,0

Tabelle 12.19: Umsätze und Selektivitäten der Fries-Umlagerung von Phenylpropionat im Soxhletreaktor (Aufbau 2) (P = 130 W; t = 360 min; 0,35 mol Phenylpropionat; 2 g H-Beta (Si/Al = 12,5); in Mol-%).

Zeolith (Si/Al)	Umsatz	Phenol	<i>o</i> -HPP	<i>p</i> -HPP	<i>p</i> -PPP
H-Beta (Si/Al = 12,5)	63,2	11,4	27,4	41,6	19,6

12.7 Fries-Umlagerung von Phenylbenzoat

Tabelle 12.20: Umsätze und Selektivitäten der Fries-Umlagerung von Phenylbenzoat an verschiedenen Zeolithen (T = 452 K; t = 360 min; 0,1 mol Phenylbenzoat; 2 g Zeolith; in Mol-%).

Zeolith (Si/Al)	Umsatz	Phenol	<i>o</i> -HBP	<i>p</i> -HBP	<i>p</i> -BBP	BS
H-Beta (Si/Al = 12,5)	29,1	21,7	15,8	18,5	39,2	4,8
H-Y (Si/Al = 28,25)	34,0	16,6	21,4	19,3	37,1	5,6

Tabelle 12.21: Umsätze und Selektivitäten der Fries-Umlagerung von Phenylbenzoat in verschiedenen Lösungsmitteln (T = 452 K; t = 360 min; 0,1 mol Phenylbenzoat; 15 mL Lösungsmittel; 2 g H-Beta (Si/Al = 12,5); in Mol-%).

Lösungsmittel	Umsatz	Phenol	<i>o</i> -HBP	<i>p</i> -HBP	<i>p</i> -BBP	BS
Dodekan	27,5	29,0	22,0	15,1	26,2	7,8
1,2,4- Trichlorbenzol	25,9	31,3	17,8	16,3	30,0	5,1
3,4-Dichlortoluol	27,3	29,3	17,4	17,6	29,1	6,5
Sulfolan	26,1	30,3	2,4	25,7	34,5	7,1

Tabelle 12.22: Umsätze und Selektivitäten der Fries-Umlagerung von Phenylbenzoat in verschiedenen Lösungsmitteln (T = 452 K; t = 360 min; 0,1 mol Phenylbenzoat; 40 mL Lösungsmittel; 2 g H-Beta (Si/Al = 12,5); in Mol-%).

Lösungsmittel	Umsatz	Phenol	<i>o</i> -HBP	<i>p</i> -HBP	<i>p</i> -BBP	BS
Dodekan	20,6	28,4	26,2	11,9	27,0	6,5
1,2,4- Trichlorbenzol	24,1	28,0	21,4	15,6	29,7	5,4
3,4-Dichlortoluol	19,2	34,3	18,9	13,8	25,7	7,3
Sulfolan	21,9	31,4	1,7	20,8	35,3	10,8

Tabelle 12.23: Umsätze und Selektivitäten der Fries-Umlagerung von Phenylbenzoat in Gegenwart von Phenol (T = 452 K; t = 360 min; 0,1 mol Phenylbenzoat; 0,1 mol Phenol; 2 g H-Beta (Si/Al = 12,5); in Mol-%).

Zeolith (Si/Al)	Umsatz	Phenol	<i>o</i> -HBP	<i>p</i> -HBP	<i>p</i> -BBP	BS
H-Beta (Si/Al = 12,5)	21,7	3,7	21,4	56,7	9,9	8,3

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Elke Heitling
Geburtsdatum: 16. Dezember 1974
Geburtsort: Weener
Staatsangehörigkeit: Deutsch
Familienstand: ledig

Schulbildung

1981 – 1985 Grundsschule Möhlenwarf
1985 – 1987 Orientierungsstufe Weener
1987 – 1994 Ubbo Emmius Gymnasium Leer
1994 Abitur

Studium

10/94 Beginn des Studiums an der Carl von Ossietzky Universität
Oldenburg, Studiengang Diplom-Chemie
09/96 Vordiplom
06/99 Diplomhauptprüfung
07/99 – 01/00 Diplomarbeit am Lehrstuhl für Technische Chemie

Promotion

07/00 - 07/03 Lehrstuhl für Technische Chemie der Universität Oldenburg
unter Leitung von Prof. Dr. Rößner

Berufserfahrung

05/97 – 04/99 Wissenschaftliche Hilfskraft bei der DDBST GmbH, Oldenburg
01/00 – 07/03 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Technische
Chemie, Universität Oldenburg, Prof. Dr. Rößner