

OXYDATION VON POLYALKYLIERTEN AROMATEN II.*

DIE OXYDATION VON PSEUDOCUMOL IN GEGENWART VON KOBALT UND BROMVERBINDUNGEN

M. HRONEC und V. VESELÝ

*Institut für Chemie und Erdöltechnologie,
Slowakische Technische Hochschule, Bratislava*

Eingegangen am 29. März 1972

Das kinetische Studium der katalytischen Oxydation von Pseudocumol in Essigsäure bei 100°C und atmosphärischem Druck zeigte, daß die Oxydationsgeschwindigkeit mit steigender Anfangskonzentration des Kobaltsalzes linear zunimmt und hinsichtlich ihrer Abhängigkeit von der NH_4Br -Konzentration von halber Ordnung ist. Mit zunehmender Kobaltkonzentration steigt die Ausbeute der Trimellitsäure, aber mit zunehmender NH_4Br -Konzentration durchschreitet sie ein Maximum und sinkt dann schroff ab. In maximaler Menge entsteht Trimellitsäure beim Molverhältnis $[\text{Co}] : [\text{Br}] = 1 : 1$. Von Einfluß auf die Ausbeute der Trimellitsäure und auf die Menge der aromatischen Aldehyde, die nach der Oxydation im Reaktionsmedium verbleiben, ist auch die Art der angewandten Bromverbindung und bei den anorganischen Bromiden auch das Kation des Bromids.

Pseudocumol (1,2,4-Trimethylbenzol), das von den C_9 -Aromaten die größte industrielle Anwendung erlangte, wird durch Oxydation, beispielsweise in der flüssigen Phase von Essigsäure in Gegenwart von Übergangsmetallen und Bromverbindungen¹, in Trimellitsäure übergeführt. Trimellitsäure und auch die bei der Oxydation gleichzeitig entstehenden Mono- und Disäuren finden Anwendung bei der Erzeugung von Farbstoffen, Alkyd- und Polyamid-imidharzen, Weichmachern und Produkten zur Verbesserung der Eigenschaften von Filmen und Folien^{2,3}. Auf dem Gebiet des theoretischen Studiums der Oxydation von alkylaromatischen Kohlenwasserstoffen in flüssiger Phase wurde bisher die meiste Aufmerksamkeit Toluol und allen Xylolisomeren entgegengebracht^{4,5}. Obwohl der Mechanismus und die kinetischen Besonderheiten der Oxydation detailliert bearbeitet wurden, besitzen sie bisher noch nicht allgemeine Gültigkeit und gelten jeweils nur für einen bestimmten Kohlenwasserstoff. Mit der Oxydation von Pseudocumol befassten sich außer einer Reihe von Patenten bloß die Arbeiten von Prokofiev⁶ und Obuchova⁷.

Aus diesem Grund untersuchen wir in der vorliegenden Arbeit die Oxydation von Pseudocumol, die eine in flüssiger Phase verlaufende komplizierte chemische Reaktion ist, die durch viele Faktoren, die meist miteinander zusammenhängen, beeinflusst wird, deren Kenntnis sowohl in theoretischer als auch in praktischer Hinsicht wichtig ist.

* I. Mitteilung: Chem. zvesti, im Druck.

EXPERIMENTELLER TEIL

Reagentien. 99,3%iges Pseudocumol wird mit Schwefelsäure gewaschen, getrocknet und destilliert. Benzylbromid und Tetrabromäthan werden durch Destillation gereinigt und in frisch destilliertem Zustand für die Oxydationsreaktion angewendet. HBr wird in Form der 37% igen wäßrigen Lösung benutzt. Die angewandte Essigsäure enthielt 2,58% Wasser. Die übrigen Chemikalien waren von analytischer Reinheit und wurden ohne weiterer Reinigung angewandt.

Oxydation. Die Oxydation erfolgte in einem 50 ml Glasgefäß, das energisch geschüttelt und in einem Ölbad thermostatisiert wurde, wobei man das ganze System unter einem Druck von 760 Torr hielt und die Sauerstoffaufnahme registrierte. Die Oxydationsgeschwindigkeit wurde aus der Tangente an der Kurve der Sauerstoffaufnahme im Anfangsreaktionsstadium nach Beendigung der kurzen Induktionsperiode bestimmt. Die Ausbeute der Trimellitsäure und der aromatischen Aldehyde bezieht sich auf den maximalen Umsatz, wenn die Sauerstoffabsorption praktisch bereits zum Stillstand gelangt war.

Analyse der Produkte. Trimellitsäure wurde polarographisch mit dem Polarographen LP-60 (Laboratorní přístroje, Prag) bestimmt⁸. Der Gesamtgehalt der aromatischen Aldehyde wurde polarographisch bestimmt und als Aldehydterephthalsäure-methylester, mit dem man die Eichung vornahm, ausgedrückt. Es wurde in einem Kalousek-Gefäß mit getrennter gesättigter Kalomel-elektrode und alkoholischer Mc Ilvain-Lösung gearbeitet.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Oxydation von Pseudocumol zu Trimellitsäure verläuft gut in Essigsäure bei Anwesenheit eines katalytisch wirksamen Kobalt- und Bromsalzes. Zur Ermittlung des Einflusses der Kobalt- und Bromkonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit und die Bildung der aromatischen Säuren wurde die Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme und die Ausbeute der Trimellitsäure in Abhängigkeit von der Ko-

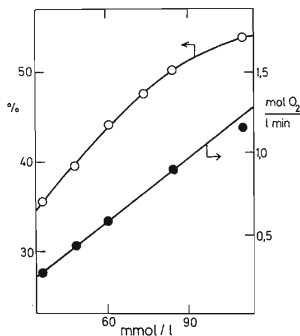


ABB. 1

Abhängigkeit der Pseudocumol-Oxydationsgeschwindigkeit und der Trimellitsäure-Ausbeute (in Mol-%) von der Kobalt(II)-acetat-Konzentration

Temperatur 100°C; [Pseudocumol] = 0,46M; [NH₄Br] = 3,41 · 10⁻²M.

balt(II)-acetat- bzw. Ammoniumbromid-Konzentration verfolgt. Abb. 1 veranschaulicht den Einfluß der Kobalt(II)-acetat-Konzentration auf die Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme und die Bildung der Trimellitsäure, die bestimmt wurde, nachdem die Sauerstoffaufnahme zum Stillstand gekommen war. Die Sauerstoffaufnahme ist von erster Ordnung bezüglich der Kobaltkonzentration im Bereich von $3-9 \cdot 10^{-2} \text{ M}$. Die Abweichung von der linearen Geschwindigkeitszunahme bei hohen Kobaltkonzentrationen kann durch Solvation oder begrenzte Löslichkeit des Katalysators bedingt sein. Einen ähnlichen Verlauf zeigt auch die Kurve der Trimellitsäure-Ausbeute in Abhängigkeit von der Kobalt(II)-salz-Konzentration.

Den Einfluß der Ammoniumbromid-Konzentration auf die Oxydationsgeschwindigkeit des Pseudocumols und die Trimellitsäure-Ausbeute nach beendeter Oxydation zeigt Abb. 2. Wird als Katalysator Kobalt(II)-acetat ohne Bromverbindung angewendet, verläuft die Oxydation bei 100°C sehr langsam, und nach 24stündiger Reaktion war Bildung von Trimellitsäure bloß in sehr kleiner Menge erfolgt. Bereits die Anwesenheit einer kleinen Menge Bromide beschleunigt die Reaktion mehrfach. Mit zunehmender NH_4Br -Konzentration erhöht sich die Oxydationsgeschwindigkeit, aber wenn sich das Molverhältnis von Ammoniumbromid zu Kobalt(II)-acetat dem Wert 2 nähert, erfolgt ihr Anstieg bereits langsam. Im Bereich der untersuchten Konzentrationen ist die Oxydationsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der NH_4Br -Konzentration von halber Ordnung.

Bei Anwesenheit von Bromiden verstärkt sich die katalytische Aktivität des Kobaltkatalysators, aber im Verlauf der Reaktion sinkt die Bromanionenkonzentration proportional mit dem Verbrauch des Kohlenwasserstoffes^{4,9}. Auf Grund dieser Tatsache ließe sich schließen, daß je größer die Menge des angewandten Broms ist, desto länger wird es dauern, bevor jene Bromionenmenge verbraucht wird, die die katalytische Aktivität des Kobaltkatalysators aufrecht erhält. Wie aus Abb. 2 zu entnehmen ist, nimmt mit steigender Ammoniumbromidkonzentration die Ausbeute der Trimellitsäure zu und erreicht unter den gegebenen Reaktionsbedingungen das Maximum beim Molverhältnis $[\text{Br}] : [\text{Co}] = 1 : 1$. Bei weiterem Anstieg des Molverhältnisses oder bei Erhöhung der Konzentration der Bromverbindung nimmt zwar die Oxydationsgeschwindigkeit von Pseudocumol noch langsam zu, aber die Ausbeute an Trimellitsäure nimmt steil ab.

Bei der Untersuchung des Einflusses der Bromidkonzentration auf die Oxydation von Pseudocumol muß man die Anwesenheit des Kations in der Bromverbindung in Erwägung ziehen. Es wurde festgestellt, daß die Art des Kations einen großen Einfluß auf den Oxydationsverlauf und vornehmlich auf die Ausbeute der Trimellitsäure und die Menge der nach der Oxydation im Reaktionsmedium verbleibenden aromatischen Aldehyde ausübt. Dieser Einfluß wurde in verschiedenen Arbeiten, die sich mit der Wirkung von Bromverbindungen auf die Oxydation von Alkylbenzolen befassen, nicht in Betracht gezogen. Wenige Erwähnungen finden sich im Schrifttum darüber, welche Bromverbindung für ein gegebenes Alkylbenzol am günstigsten

ist. Kamiya⁵ z. B. gibt an, daß bei der Oxydation von *p*-Xylol die Anwendung von NaBr anstatt NH₄Br eine annähernd um 10% höhere Oxydationsgeschwindigkeit ergibt. Stiskin¹⁰ verglich die Wirksamkeit verschiedener, hauptsächlich organischer Bromverbindungen mit der Wirksamkeit von NaBr. Für die Oxydation von tert-Alkyltoluolen bei 100°C erwiesen sich als aktiv NaBr, Benzylbromid und Isoamylbromid und als wenig wirksam Tetrabromäthan, *n*-Butylbromid und *p*-Bromtoluol.

Die Oxydation von Pseudocumol bei 100°C wurde in Gegenwart verschiedener anorganischer und organischer Bromverbindungen bei deren konstanter Konzentration im Molverhältnis [Co] : [Br] = 1 : 1 untersucht. Obwohl bei den anorganischen Bromiden der Verlauf der Oxydationskurven ähnlich ist, liefert die Anwendung verschiedener Bromverbindungen unterschiedliche Mengen an Trimellitsäure und hauptsächlich einen verschiedenen Gehalt an aromatischen Aldehyden, die nach der Oxydation im Reaktionsmedium verbleiben. Bei Anwendung organischer Bromide ist die Oxydationsgeschwindigkeit von Pseudocumol anfänglich sehr klein, nimmt aber nach einer bestimmten Zeit, die von der Art des organischen Bromids abhängt, zu. Aus Tabelle I ist zu ersehen, daß unter den gegebenen Oxydationsbedingungen die Ausbeute an Trimellitsäure am größten ist bei Anwendung von bloßem Brom, NH₄Br und Tetrabromäthan, dessen Molekül überwiegend aus Bromatomen besteht. Der Gehalt an aromatischen Aldehyden im Reaktionsmedium nach Beendigung der Oxydationsreaktion ist am größten bei Anwendung von NH₄Br und am kleinsten bei Anwendung von Brom und Tetrabromäthan.

Die bei der Oxydation angewandten Bromverbindungen bilden mit Kobalt eine Komplexverbindung. Von großem Einfluß auf die Bildung des aktiven Komplexes

TABELLE I

Ausbeute der Trimellitsäure und Menge der aromatischen Aldehyde in Abhängigkeit von der Art der Bromverbindung (in Mol%) Oxydationsbedingungen: Temperatur 100°C; [Pseudocumol] = 0,40M; [Co] = 4,46 · 10⁻²M; [Co] : [Br] = 1 : 1.

Bromverbindung	Relative Oxydationsgeschwindigkeit	Aromatische Aldehyde ^a	Trimellit-säure
Br ₂	1,00	3,00	40,4
HBr	0,98	4,13	34,8
NaBr	0,59	5,90	33,2
CsBr	0,40	5,55	24,5
NH ₄ Br	1,07	8,91	38,4
Benzylbromid	0,10	4,63	32,6
<i>p</i> -Brombenzylbromid	0,11	4,72	33,9
Tetrabromäthan	0,09	2,58	37,0

^a Geeicht auf Aldehydtterephthalsäure-methylester.

und dadurch auch auf den Oxydationsverlauf ist die Art der Bromverbindung. Z. B. bei der Oxydation von Pseudocumol bei 100°C und Atmosphärendruck ist, wie bereits erwähnt, am aktivsten der Katalysator aus Kobalt(II)-acetat und Ammoniumbromid, falls das Molverhältnis dieser beiden Komponenten 1 : 1 beträgt. Die Abhängigkeit der Pseudocumol-Oxydationsgeschwindigkeit und der Trimellitsäure-Ausbeute von der Konzentration des aus einem äquimolekularen Gemisch von Kobalt(II)-acetat und Ammoniumbromid gebildeten Katalysators zeigt Abb. 3. Mit steigender Konzentration des äquimolekularen Gemisches des Kobaltbromidkatalysators nimmt die Oxydationsgeschwindigkeit linear zu, aber die Ausbeute der Trimellitsäure durchschreitet ein Maximum. Der Verlauf der Oxydationsgeschwindigkeit des Pseudocumols und der Trimellitsäurebildung in] Abhängigkeit von der Katalysatorkonzentration in Abb. 3 ist dem Verlauf in Abb. 2 sehr ähnlich, wo mit steigender NH_4Br -Konzentration die Oxydationsgeschwindigkeit zunimmt, aber die Ausbeute der Trimellitsäure nur bis zum Molverhältnis $[\text{Co}] : [\text{Br}] = 1 : 1$ wächst und bei weiterer Erhöhung der Bromidkonzentration schroff sinkt. Die Abnahme der Trimellitsäure-Ausbeute mit zunehmender Konzentration des äquimolekularen Gemisches des Kobaltbromidkatalysators bewirkt die "Brom"-Komponente des Komplexes, da der

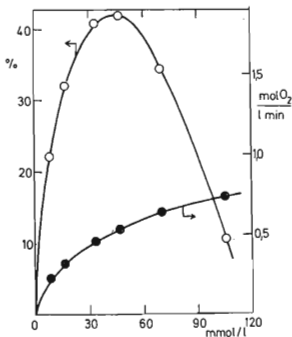


ABB. 2

Einfluß der NH_4Br -Konzentration auf die Pseudocumol-Oxydationsgeschwindigkeit und Trimellitsäure-Ausbeute (in Mol-%)

Temperatur 100°C; $[\text{Pseudocumol}] = 0,46\text{M}$; $[\text{Co}] = 4,78 \cdot 10^{-2}\text{M}$.

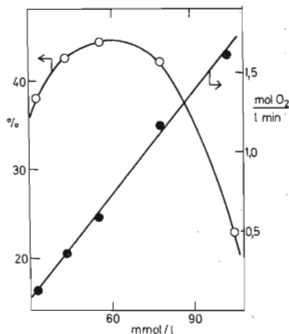


ABB. 3

Abhängigkeit der Pseudocumol-Oxydationsgeschwindigkeit und Trimellitsäure-Ausbeute (in Mol-%) von der Konzentration des äquimolekularen Gemisches des Kobaltbromidkatalysators

Temperatur 100°C $[\text{Pseudocumol}] = 0,40\text{M}$; $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}] : [\text{NH}_4\text{Br}] = 1 : 1$.

Anstieg der Konzentration des alleinigen Kobaltsalzes nicht zur Verminderung der Trimellitsäure-Ausbeute führt wie dies bei der Abhängigkeit von der Ammoniumbromidkonzentration der Fall ist. Es sei daran erinnert, daß die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration des Kobalts, Broms und des äquimolekularen Gemisches des Kobaltbromidkatalysators in Abb. 1–3 der Ausdruck der katalytischen Aktivität dieser Komponenten bei der Oxydation von Pseudocumol allein ist. Falls die Oxydation von Pseudocumol zu Trimellitsäure über die intermediär sich bildenden aromatischen Aldehyde, Säuren und Aldehydsäuren verläuft, dann drückt die Abhängigkeit der Trimellitsäure-Ausbeute in Abb. 1–3 den Einfluß der untersuchten Komponenten auf den Gesamtreaktionsverlauf aus. Dies äußert sich in der Selektivität der Reaktion und in der Desaktivierungsbeständigkeit des Katalysators. Die Bromverbindungen können bei hohen Konzentrationen den heterolytischen Zerfall der Hydroperoxide unter Bildung von Stoffen unterstützen, die die Oxydation inhibieren und dadurch einen negativen Einfluß auf die Bildung der erwünschten Produkte ausüben. Eine ähnliche Abhängigkeit wie in Abb. 3 wurde auch bei Anwendung von $\text{CoBr}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ als Katalysator gefunden.

LITERATUR

1. Standard Oil Co. (Ohio): Franz. Pat. 1 537 410 (1967); Franz. Pat. 1 537 461 (1967).
2. Chem. Eng. News 47, Nr. 6, 28 (1969).
3. Jones J. I., Ochynski F. W., Rackley F. A.: Chem. Ind. (London) 38, 1686 (1962).
4. Sakota K., Kamiya Y., Ohta N.: Bull. Chem. Soc. Japan 41, 641 (1968).
5. Kamy Y., Nakajima T., Sakota K.: Bull. Chem. Soc. Japan 39, 2211 (1966).
6. Prokofjev K. V.: Katal. Reakcii v Židkoj Faze, Tr. Vses. Konferencii, Alma-Ata, Kaz. SSR 544, 1966.
7. Obuchova T. A., Kamneva A. I., Bondarenko A. V., Kozlova O. S., Farberov M. I.: Ž. Prikl. Chim. 43, 2692 (1970).
8. Knappe E., Werdehausen A.: Fresenius Z. Anal. Chem. 208, 284 (1965).
9. Hronec M., Veselý V.: Chem. zvesti, im Druck.
10. Stiskin E. L., Bondarenko A. V., Farberov M. I.: Neftechimija 8, 404 (1968).

Übersetzt von R. Wichs.