

OXYDATION VON POLYALKYLIERTEN AROMATEN III.* ZUR ENTAKTIVIERUNG HOMOGENER OXYDATIONS-KATALYSATOREN BEI DER OXYDATION VON TRIMETHYLBENZOLEN

M. HRONEC und V. VESELÝ

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

Eingegangen am 29. März 1972

Es wurde der Einfluß des Lösungsmittels, aliphatischer Monocarbonsäuren, von Wasser, Monochloressigsäure und der sich bildenden aromatischen Polycarbonsäuren auf die mit dem Kobaltbromidkatalysator katalysierte Oxydation von Mesitylen, Pseudocumol und Hemellitot untersucht. Diese aromatischen Kohlenwasserstoffe werden am schnellsten in Propionsäure oxydiert, aber die Ausbeute der aromatischen Tricarbonsäure ist am höchsten in Essigsäure. Bei 100°C unter Atmosphärendruck wird mit großer Ausbeute Mesitylen zur Tricarbonsäure oxydiert, hingegen kommt die Oxydation von Pseudocumol und Hemellitot durch Entaktivierung des Katalysators zum Stillstand und läßt sich nicht zu Ende führen. Der Abbruch der Oxydation wird durch Bildung eines katalytisch inaktiven Chelats des Kobalts mit der betreffenden aromatischen Polycarbonsäure, deren Carboxylgruppen *ortho*-ständig sind, hervorgerufen. Formylphthalsäuren beteiligen sich nicht an der Entaktivierung des Katalysators.

Die durch Übergangsmetalle katalysierte Oxydation der polyalkylierten aromatischen Kohlenwasserstoffe zu den Endprodukten, den Polycarbonsäuren, in flüssiger Phase erreicht nach einer bestimmten Reaktionszeit die maximale Geschwindigkeit, die im Verlauf der Reaktion allmählich abnimmt, bzw. kommt die Reaktion spontan zum Stillstand und verläuft nicht zu Ende. Die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit, die eigentlich ungünstig wirkt, da sie die Reaktionszeit verlängert, kann bei der homogen katalysierten Oxydation sowohl mit der größeren Oxydationsbeständigkeit der gebildeten Reaktionszwischenprodukte bzw. mit deren verzögernden Wirkung als auch mit der Änderung des Koordinationszustandes des als Katalysator fungierenden Metalls zusammenhängen. Der Koordinationszustand des homogenen metallischen Katalysators wird im Anfangszustand der Reaktion in größerem oder geringerem Ausmaß von den Komponenten der Lösung beeinflusst. Im Verlauf der Oxydation werden die Komponenten der Koordinationssphäre des Katalysators durch neue Teilchen ersetzt, die als Reaktionsprodukte entstehen. Eine solche Mobilität der Zusammensetzung der Koordinationssphäre macht es deshalb auch möglich, die Aktivität mittels solcher Reaktionen negativ zu beeinflussen, die Substanzen produzieren, welche den Katalysator desaktivieren.

Inwieweit die Oxydationsprodukte der Trimethylbenzole, d.i. des Mesitylens, Hemellitots und Pseudocumols, sowie verschiedene Reaktionsfaktoren die kataly-

* II. Mitteilung: diese Zeitschrift 38, 1095 (1973).

tische Aktivität des Kobaltbromidkatalysators beeinträchtigen, bildet den Gegenstand dieser Mitteilung.

EXPERIMENTELLER TEIL

99,3%iges Pseudocumol, 99,2%iges Mesitylen und 96,7%iges Hemellitol wurden mit Schwefelsäure gewaschen, getrocknet und destilliert. Die aliphatischen Monocarbonsäuren wurden durch Destillation gereinigt und enthielten Wasser bloß in Spuren. Die übrigen Chemikalien waren analysenreine Präparate und wurden ohne weitere Reinigung benutzt.

Die Oxydationsprozedur und Analyse der Produkte waren identisch mit denen in der vorangehenden Arbeit¹. Die aromatischen Säuren wurden in Form der Methylester gaschromatographisch mit dem Gerät Hewlett-Packard 5750 bestimmt. Die Säule (1,8 m × 2 mm) war mit 10% UCCW 982 auf Chromosorb W HMDS (80–100 mesh) gefüllt. Die Temperatur von 150 bis 215°C wurde mit einer Geschwindigkeit von 10°C/min und dann weiter isothermisch programmiert.

Die IR-Spektren der Stoffe wurden eingebettet in KBr mit dem Perkin-Elmer-Spektrophotometer, Modell 225, aufgenommen.

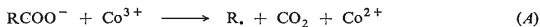
ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Zur Klärung des Einflusses des Lösungsmittels im Oxydationsprozeß der Trimethylbenzole in Gegenwart des Kobaltbromid-Katalysators wurden aliphatische Carbonsäuren mit gerader und verzweigter Kette sowie deren Gemische herangezogen. Dabei wurde eine hohe Katalysatorkonzentration angewendet, um dadurch gleichzeitig auch die Oxydationsbeständigkeit dieser Säuren zu ermitteln.

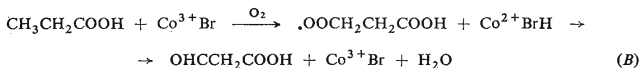
Die Oxydation der Polyalkylaromaten verläuft ohne Lösungsmittel sehr langsam, und Bildung der Polycarbonsäuren erfordert mehrmalige Veresterung der Intermediärprodukte und wiederholte Oxydation². Die Anwesenheit eines Lösungsmittels hat zur Folge, daß während des Reaktionsablaufes feste Oxydationszwischenprodukte nicht ausfallen und somit die Homogenität des Systems erhalten bleibt. Außer dieser Funktion, die zahlreiche oxydationsbeständige Lösungsmittel erfüllen könnten, liegt die Hauptaufgabe der aliphatischen Säuren, die meist als Lösungsmittel angewendet werden, in der Bildung eines hinreichend aktiven Kobaltbromidkomplexes, der als Katalysator dient und für die Oxydation von entscheidender Bedeutung ist.

Pseudocumol und Mesitylen werden am schnellsten in Propionsäure oxydiert. Mit weiterer Verlängerung oder Verzweigung der aliphatischen Kette der Säuren nimmt die Oxydationsgeschwindigkeit allmählich ab (Tab. I). Die Ausbeuten der Tricarbonsäuren, die immer erst nach Beendigung der Reaktion bestimmt wurden, sind am höchsten in Essigsäure, obwohl, wie bereits erwähnt, die Oxydation von Pseudocumol und Mesitylen am schnellsten in Propionsäure verläuft.

Die Beeinträchtigung der Oxydationsgeschwindigkeit von Pseudocumol und Mesitylen und der Ausbeuten der aromatischen Säuren mit Verlängerung oder Verzweigung der Kette der aliphatischen Säuren kann durch die verminderte Oxydationsbeständigkeit dieser Säuren hervorgerufen werden, die entweder zu Decarboxylierung führt:



oder zur Bildung anderer Oxydationsprodukte:



Über die Zu- oder Abnahme der Oxydationsgeschwindigkeit des Kohlenwasserstoffes entscheidet³ die Natur des bei der oxydativen Decarboxylierung der Säuren mit dem Co^{3+} -Ion gebildeten Radikals. Markant wird die Aktivität des Kobaltbromidkatalysators durch die Oxydationsprodukte der Carbonsäuren beeinflusst. Die Oxydation des Lösungsmittels führt zur Bildung von unerwünschten Säuren, die die Oxydation hemmen und sie bei höherer Konzentration sogar unterbinden. Zum Beispiel bei einem Gehalt von 4% Ameisensäure im Essigsäure-Lösungsmittel, die durch Oxydation verzweigter Säuren entstehen kann, kommt es während der Oxydation von

TABELLE I

Einfluß des Lösungsmittels auf die Oxydation von Pseudocumol und Mesitylen bei 100°C

Säure	Relative Oxydationsgeschwindigkeit	Aromatische Aldehyde Mol-%	Ausbeute der Tricarbonsäuren Mol-%
[Pseudocumol] = 0,545M; Reaktionszeit 3 h; [Co] = $5,29 \cdot 10^{-2}$ M; [NH ₄ Br] = $5,29 \cdot 10^{-2}$ M			
Essigsäure	1,00	8,70	35,0
Propionsäure	2,85	7,24	23,6
Buttersäure	0,94	7,18	21,6
Valeriansäure	0,53	—	—
Isovaleriansäure	0,51	—	—
Essigsäure : Propionsäure = 2 : 1	2,00	8,26	29,9
[Mesitylen] = 0,545M; Reaktionszeit 16 h; [Co] = $4,04 \cdot 10^{-2}$ M; [NH ₄ Br] = $4,04 \cdot 10^{-2}$ M			
Essigsäure	1,00	—	79,6
Propionsäure	4,30	—	45,1
Buttersäure	0,96	—	48,2

Pseudocumol bei 100°C nicht zur Absorption von Sauerstoff. Der Katalysator wird völlig entaktiviert.

Die Oxydation der alkylaromatischen Kohlenwasserstoffe zu Säuren wird durch Bildung von Wasser in einer Menge begleitet, die von der Tiefe der Umwandlung abhängt. Eine bestimmte Wassermenge wird auch mit dem als Katalysator angewandten Kobalt(II)-acetat-Tetrahydrat in das Reaktionsystem gebracht. Die Anwesenheit von Wasser bewirkt eine Umwandlung der Komplexe, die zu einer weniger aktiven Form des Kobaltkatalysators führt⁴. Aus Tabelle II ist zu entnehmen, wie sich der Einfluß von Wasser auf die Oxydation von Pseudocumol bei 100°C auswirkt. Unter diesen Reaktionsbedingungen nimmt mit Erhöhung des Wassergehaltes in der Essigsäure die Ausbeute der Trimellitsäure schroff ab, und gleichzeitig verlängert sich die Reaktionszeit. Wie ersichtlich, lassen sich nicht einmal durch Verlängerung der Oxydation so hohe Trimellitsäure-Ausbeuten erzielen wie in wasserfreier Essigsäure.

Durch eine umgekehrte Wirkung zeichnen sich stärkere Säuren, z.B. Monochloressigsäure aus. Ihre Wirkung führt zwar zur Herabsetzung der Oxydationsgeschwindigkeit von Pseudocumol und zu einer wesentlichen Verlängerung der Reaktionszeit, aber die Menge der gebildeten Trimellitsäure nimmt sogar mäßig zu. Es erhöht sich auch der Gehalt der aromatischen Aldehyde, die nach der Reaktion unoxydiert im Reaktionsgemisch verbleiben.

TABELLE II

Einfluß von Wasser und Monochloressigsäure auf die Oxydation von Pseudocumol in Essigsäure bei 100°C

Zugesetzter Stoff, %	Reaktionszeit min	Aromatische Aldehyde Mol- %	Trimellitsäure-Ausbeute Mol- %	
[Pseudocumol] = 0,545M; [Co] = 5,29 · 10 ⁻² M [NH ₄ Br] = 5,29 · 10 ⁻² M				
H ₂ O	0	200	8,70	35,0
	2	260	8,65	33,8
	4	420	8,74	25,1
	6	480	8,83	10,0
[Pseudocumol] = 0,545M; [Co] = 4,04 · 10 ⁻² M; [NH ₄ Br] = 4,04 · 10 ⁻² M				
ClCH ₂ COOH	0	360	8,75	31,0
	4	520	11,20	32,6
	6	700	13,64	33,0

Es läßt sich aussagen, daß die Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit, die durch die Aktivitätsänderung des Metallkatalysators unter der Wirkung von Wasser hervorgerufen wird, auch eine Minderung der Trimellitsäure-Ausbeute bewirkt, während bei Anwesenheit der stärkeren Monochloressigsäure diese Änderung der Katalysatoraktivität unter den angeführten Reaktionsbedingungen einen Anstieg der Entaktivierungsbeständigkeit des Katalysators zur Folge hat, und die Ausbeute der Säure nimmt mäßig zu.

Tabelle III veranschaulicht die Beeinflussung der Katalysatoraktivität durch die Oxydationsprodukte von Mesitylen, Pseudocumol und Hemellitol. Diese Kohlenwasserstoffe wurden in Essigsäure mit Sauerstoff bei 100°C und Atmosphärendruck oxydiert, und die Reaktion kam zum Abbruch, wenn bereits keine Sauerstoffabsorption mehr eintrat. In Tabelle III sind nur die Ausbeuten der aromatischen Tricarbonsäuren aufgeführt, während aber der absorbierte Sauerstoff auch zur Bildung der Zwischenprodukte verbraucht wird, die zur Hauptsache aus aromatischen Mono- säuren, Disäuren und Aldehydsäuren bestehen. Die sich bildenden gasförmigen Reaktionsprodukte, hauptsächlich CO₂, das überwiegend durch oxydative Decarboxylierung der aromatischen Aldehyde und Aldehydsäuren entsteht^{5,6}, beeinträchtigen die Meßgenauigkeit bloß geringfügig. Die Aktivität des metallischen Katalysators wird durch die sich bildenden aromatischen Polycarbonsäuren wesentlich beeinflusst und zwar auch durch Polycarbonsäuren mit *ortho*-ständigen Carboxylgruppen, die fähig sind mit Metallionen Chelate zu bilden⁷. Solche aromatische Säuren entstehen bei der Oxydation von Pseudocumol und Hemellitol, jedoch nicht bei der Oxydation von Mesitylen. Die stärkste entaktivierende Wirkung besitzen die bei der Oxydation von Hemellitol gebildeten Säuren. Wie aus Tabelle III hervorgeht, tritt bei der Oxydation dieses Kohlenwasserstoffes Sauerstoff am wenigsten in Reaktion, und es entsteht auch die kleinste Menge an Tricarbonsäuren. Mesitylen kann bei der Oxydation nur Säuren liefern, deren Carboxylgruppen *meta*-ständig sind, weshalb es bei 100°C und Atmosphärendruck von allen Trimethylbenzolen am tiefsten oxydiert wird.

TABELLE III

Oxydation der Trimethylbenzole in Essigsäure bei 100°C

[RH] = 0,545M; [Co] = 4,04 · 10⁻²M; [NH₄Br] = 4,04 · 10⁻²M.

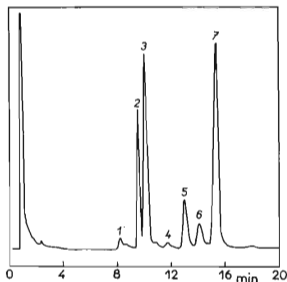
Kohlenwasserstoff	Reaktionszeit h	$\frac{\text{mol O}_2}{\text{mol RH}} \pm 5\%$	Ausbeute der Tricarbonsäuren Mol-%
Pseudocumol	5,5	3,65	31,0
Mesitylen	16,0	4,15	79,6
Hemellitol	8,5	3,20	10,3

Die Oxydation kommt erst nach Oxydation fast aller Zwischenprodukte zu der als Endprodukt entstehenden Trimesinsäure zum Stillstand, deren Bildung in hoher Ausbeute erfolgt. Ähnlich wie bei Hemellitol kommt auch die Oxydation von Pseudocumol spontan zum Abbruch. Im Vergleich mit Hemellitol ist die Menge der gebildeten Tricarbonensäure und auch die in Reaktion getretene Sauerstoffmenge größer, aber wesentlich kleiner als im Fall von Mesitylen. Damit man Trimellit- und Hemimellitsäure in Ausbeuten wie die bei der Oxydation von Mesitylen anfallende Tricarbonensäure erhält, muß man andere, wirksamere Katalysatoren bzw. höhere Temperaturen oder diese beiden Mittel gemeinsam anwenden.

Wie bereits erwähnt, besitzen unter den gebildeten aromatischen Polycarbonsäuren die Säuren mit *ortho*-ständigen Carboxylgruppen die Möglichkeit den metallischen Katalysator zu entaktivieren. Aus dem Chromatogramm der veresterten festen Oxydationsprodukte des Pseudocumols nach Abtrennung des Katalysators in Abb. 1 ist zu ersehen, daß 4-Methylphthalsäure, 4-Formylphthalsäure und Trimellitsäure den Katalysator durch Bildung von Chelaten entaktivieren könnten. Ähnlich kann bei der Oxydation von Hemellitol der Katalysator durch 3-Methylphthalsäure, 3-Formylphthalsäure und Hemimellitsäure entaktiviert werden. Die Entaktivierung des Katalysators bei der Oxydation von Hemellitol und Pseudocumol bei Temperaturen über 100°C unter Druck äußert sich in der Weise, daß sich im Verlauf der Reaktion der Katalysator aus der Lösung in Form einer Fällung ausscheidet. Bei der Oxydation von Mesitylen wurde in keinem Fall, auch nicht bei höheren Temperaturen, Ausscheidung des Katalysators aus dem Reaktionsmedium in Form einer Fällung beobachtet. Der im Verlauf der Oxydation von Pseudocumol und Hemellitol aus der Essigsäurelösung ausgefallene entaktivierte Katalysator war in polaren und unpolaren Lösungsmitteln unlöslich. Nach Abfiltrieren und gründlicher Entfernung der übrigen Oxydationsprodukte durch Waschen mit Äthanol wurde die Fällung infrarotspektroskopisch analysiert und mittels der Elementaranalyse

ABB. 1
Chromatogramm der Methyl ester der festen Oxydationsprodukte

1 Formyltoluylsäure; 2 4-Methylphthalsäure 3 2-Methylterephthalsäure und 2-Methylisophthalsäure; 4, 5, 6 Formylphthalsäuren; 7 Trimellitsäure.



ihr Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt bestimmt. So enthielt z.B. die Fällung des entaktivierten Katalysators nach der Oxydation von Pseudocumol mit dem Kobaltbromidkatalysator bei 140°C unter Druck 41,15% Kohlenstoff und 2,24% Wasserstoff. Die IR-Spektren der Fällung des entaktivierten Katalysators und der Trimellitsäure zeigt Abb. 2. Auf Grund der Elementaranalyse und der IR-Spektren kann man

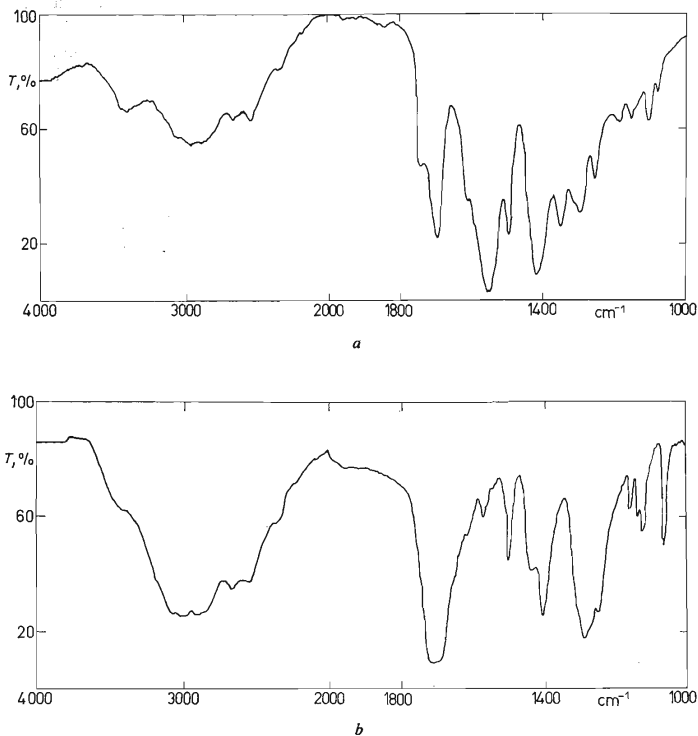


Abb. 2

IR-Spektrum des im Verlauf der Pseudocumoloxydation bei 140°C entaktivierten Kobaltkatalysators (a) und IR-Spektrum der Trimellitsäure b

schließen, daß der entaktivierte Katalysator vorwiegend aus Kobalt(II)-trimellitat besteht und keineswegs der durch polymere Verbindungen (die z.B. als Folge einer radikalischen Nebenreaktion⁸ entstehen) entaktivierte Kobaltkatalysator ist. Der Versuch, ein solches Kobalt(II)-trimellitat aus Trimellitsäure und Kobalt(II)-acetat in Essigsäure bei 140°C unter Sauerstoffdruck zu bereiten, war nicht von Erfolg begleitet. Aus der Lösung fiel keine Fällung aus. Bei tieferer Betrachtung des erfolglosen Versuches ist festzustellen, daß wenn im Verlauf der Oxydation durch eine einfache Reaktion mit dem Kobalt(II)-salz Kobalttrimellitat entstanden wäre, müßte die Pseudocumoloxydation zu einer Zeit zum Stillstand kommen, bei der eine äquivalente Menge Trimellitsäure entsteht, die in Form der Fällung den Katalysator entaktiviert. Aus Tabelle I–III ist aber zu ersehen, daß Trimellitsäure in weitaus größerer Menge entsteht. Deshalb ist die Inaktivierung keine einfache Reaktion, sondern hängt von der Zusammensetzung des Oxydationsgemisches und den Reaktionsbedingungen ab.

Bei der weiteren Untersuchung der Zusammensetzung des entaktivierten Kobaltkatalysators wurde vorausgesetzt, daß dieser aus einem Komplex des Metalles mit einer zur Chelatbildung fähigen Carbonsäure besteht. Zur Eliminierung des an Kobalt gebundenen Liganden wurde die einfache Substitution mit dem starken chelatbildenden Reagens Äthylendiamintetraessigsäure herangezogen. Da Substitutionsreaktionen meist reversibel sind, wurde für die Eliminierung wäßrige Äthylendiamintetraessigsäure in erheblichem Überschuß angewendet, wobei unter Rühren die Fällung des entaktivierten Katalysators in diesem Reagens in Lösung ging. Die gebildete homogene Lösung war rosafarbig. Die durch die Reaktion eliminierten Liganden, die sich immer als diskrete Struktureinheiten verhielten, wurden in Äther aufgenommen und nach Trocknen der Lösung mit Diazomethan verestert und in Form der Methylester unter Anwendung einer bereits früher beschriebenen Methodik⁹ gaschromatographisch analysiert.

Es wurde festgestellt, daß sich an der Entaktivierung des Metallkatalysators durch aromatische Polycarbonsäuren unter den genannten Reaktionsbedingungen zu 96% Trimellitsäure beteiligt und bloß zu 4% 4-Methylphthalsäure. 4-Formylphthalsäure wurde im entaktivierten Katalysator nicht gefunden. In ähnlicher Weise wurde auch der feste entaktivierte Katalysator nach der Oxydation von Hemellitol bei 100°C und Atmosphärendruck untersucht. In diesem Fall beteiligt sich an der Entaktivierung des Katalysators zu 90% 3-Methylphthalsäure und nur in geringem Ausmaß (4%) Hemimellitsäure. Den verbliebenen Teil zu 100% bilden Dimethylbenzoesäuren und Formyltoluylsäure, die wahrscheinlich in Form der Kobaltsalze in die Fällung gerissen werden.

LITERATUR

1. Hronec M., Veselý V.: diese Zeitschrift, im Druck.
2. Katzschmann E.: Chem. Ing.-Techn. 38, 1 (1966).
3. Patton J. W., Seppi F. N.: Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop. 9, 521 (1970).
4. Cooper T. A., Waters A. W.: J. Chem. Soc. (B) 1967, 687.
5. Ariko N. G., Lašickij V. A., Mickievič N. I.: Neftechimija 9, 739 (1969).
6. Delos F., Detar J.: J. Am. Chem. Soc. 89, 4058 (1967).
7. Sebera D. K., Taube H.: J. Am. Chem. Soc. 83, 1785 (1961).
8. Misono A., Osa T., Ohkatsu Y.: Advan. Chem. Ser. 75, 121 (1968).
9. Hronec M., Krupčík J., Baxa J.: Chem. zvesti, im Druck.

Übersetzt von R. Wichs.