

Autoxydation von Kohlenwasserstoffen. XXVII¹⁾

Phthalocyanine als Katalysatoren für die Autoxydation von Cumol und sonstigen Benzolkohlenwasserstoffen²⁾

VON HEINRICH HOCK UND HEINZ KROPP

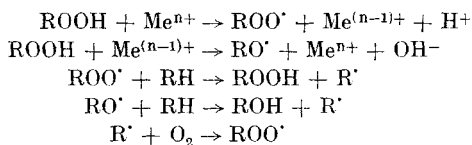
Mit 2 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Die katalytische Wirkung von Phthalocyaninen auf die Autoxydation von Cumol sowie sonstigen Benzolkohlenwasserstoffen wird untersucht, und zwar im Hinblick auf die Gewinnung der einschlägigen Hydroperoxyde sowie deren Folgeprodukte.

Die beschleunigende Wirkung von Schwermetall-Verbindungen auf Autoxydationsvorgänge ist hinlänglich bekannt und in der einschlägigen Literatur eingehend beschrieben³⁾. Allerdings gelang die Isolierung der entsprechenden Hydroperoxyde als Primärprodukte der Autoxydation nur in einzelnen Fällen; zumeist wurden Alkohole, Ketone oder Carbonsäuren bzw. Gemische derselben, d. h. die Zersetzungsprodukte der Hydroperoxyde, erhalten³⁾.

Hinsichtlich des Mechanismus der Reaktion ist, insbesondere auf Grund neuerer Arbeiten⁴⁾, die derzeit vorherrschende Anschauung, daß die Katalyse im allgemeinen durch eine Zersetzung primär gebildeten bzw. anfänglich zugesetzten Hydroperoxyds durch die Schwermetall-Verbindung und anschließenden Start der Reaktionskette erfolgt:



¹⁾ XXVI. Mitteil.: H. HOCK u. F. ERNST, Chem. Ber. im Druck.

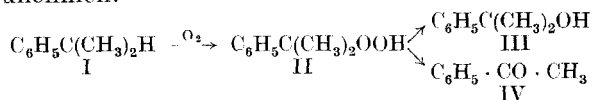
²⁾ Vgl. Ruhrchemie AG., DBP-Anm. R 13589 IVc/12 o, DAS 1041960; F. P. 1120 554 vom 15. 1. 1955, C. 1958, 8474.

³⁾ Vgl. die Zusammenfassung älterer Literatur bei A. SCHÖBERL sowie A. PONGRATZ in G.-M. SCHWAB, Handbuch der Katalyse, Bd. VII, 1 (Wien 1943), S. 479 ff. (besonders S. 487—493) sowie S. 550 ff.

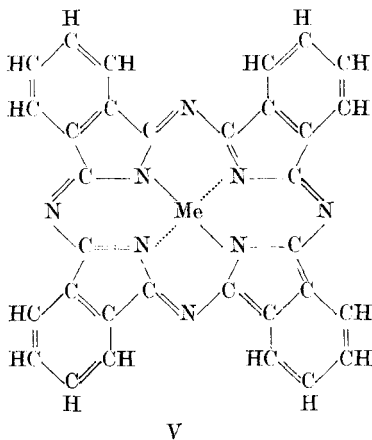
⁴⁾ Vgl. W. KERN u. H. WILLERSINN, Angew. Chem. **67**, 573 (1955) und die dortige Literaturzusammenfassung.

d. h. es handelt sich um eine sogenannte Sekundärkatalyse, die zwangsläufig von einer mehr oder minder großen Zersetzung des Hydroperoxyds begleitet wird.

Dementsprechend haben auch derartige Schwermetall-Verbindungen, d. h. Oxyde und Salze, bislang offenbar keine Verwendung als Katalysatoren für die (an sich recht langsam verlaufende) Autoxydation von Cumol (I) zu Cumyl-hydroperoxyd (II) bei der technischen Cumol-Phenol-Synthese gefunden, obwohl ein solcher Zusatz, z. B. von Blei- und Cer-Verbindungen, in einigen Patentschriften beschrieben ist⁵⁾. Denn auch hier werden stets erhebliche Mengen der Zersetzungsprodukte des Hydroperoxyds, Dimethyl-phenyl-carbinol(III) und Acetophenon(IV), erhalten⁵⁾⁶⁾, die überdies mit steigender Hydroperoxyd-Konzentration sehr rasch zunehmen.



Wir hielten es indessen für möglich, daß, infolge der besonderen Bindungsverhältnisse in den Phthalocyaninen (V)⁷⁾, fallweise die beschleunigende Wirkung des metallischen Zentralatoms zwar im wesent-



lichen erhalten bleibt, dagegen die Peroxydzersetzung auf das für eine katalytische Beschleunigung der Autoxydation unumgänglich notwendige

⁵⁾ Farbenfabriken Bayer DBP 889 443; DBP.-Annl. B 2387 v. 3. 3. 1950; DBP.-Annl. F 2433 IVc/12 o.

⁶⁾ H. HOCK u. H. KROPF, J. prakt. Chem. [4] **6**, 120 (1958).

⁷⁾ C. E. DENT, R. P. LINSTAD u. A. R. LOWE, J. chem. Soc. London **1934**, 1033; vgl. insbesondere auch die von F. ENDERMANN [Z. physik. Chem. A **190**, 129 (1942)] vorgeschlagene Grundstruktur.

Maß reduziert ist, wodurch zudem das Autoxydieren auf höhere Endkonzentrationen ermöglicht würde. Die Autoxydationsgeschwindigkeit kann jedenfalls nicht beliebig gesteigert werden, da sie unter anderem auch von der Geschwindigkeit der thermischen beziehungsweise katalytischen Hydroperoxyd-Zersetzung abhängig ist.

Auch für die Technik ist ein solcher Katalysator naturgemäß von besonderem Interesse. Denn allem nach wird die Autoxydation des Cumols derzeit in wäßrig-alkalischer Emulsion bzw. unter Zusatz geringer Mengen Alkali durchgeführt, wodurch jedoch nicht nur die Autoxydationsgeschwindigkeit gesteigert, sondern auch die sekundäre Zersetzung des Hydroperoxyds immerhin so weit gefördert wird, daß die Ausbeuten an Cumylhydroperoxyd nur rund 85–90%, bezogen auf umgesetztes Cumol, betragen⁸⁾.

Tab. 1 gibt einen durch orientierende Versuche erhaltenen Überblick über die Wirkung verschiedener Phthalocyanine bei der Autoxydation von Cumol zu Cumylhydroperoxyd (CHP) bei 80° unter Zusatz von 10 mMol CHP/Mol Cumol zur Eliminierung der Induktionsperiode.

Tabelle 1

Kohlenwasserstoff: 1 Mol Cumol (120 g); Katalysator: 0,5 mMol Phthalocyanin (rd. 280 mg), 10,0 mMol Cumylhydroperoxyd (1,5 g); Temperatur: 80° C, Dauer: 10 Stunden

Katalysator	—	Mn	Fe(II)	Co	Ni	Cu	Zn	Mg
CHP, % d. Th.	1,5	17,9	12,4	5,8	31,7	12,9	14,2	10,3
Carbinol, % d. Th.	0	31,8	40,8	50,0	9,0	0	0	0
Acetophenon, % d. Th.	0	13,4	17,1	21,3	1,5	0	0	0
KW-Umsatz, % d. Th.	1,5	63,1	70,3	77,1	42,2	12,9	14,2	10,3
CHP-Anteil, in % d. KW-Umsatzes	> 98	28,4	17,6	7,5	75,0	> 98	> 98	> 98
Carbinol-Anteil, in % d. Zers. Prod.	—	70,4	70,4	70,1	86,1	—	—	—

Die Reaktion wurde also durch die untersuchten Phthalocyanine durchweg wesentlich beschleunigt, wobei aber die Mangan-, Eisen-, Kobalt- und Nickel-Verbindungen ebenfalls eine erhebliche Zersetzung des Cumylhydroperoxyds zu Dimethylphenylcarbinol und Acetophenon bewirkten. Dagegen wurde bei Verwendung der Kupfer-, Zink- und Magnesium-Komplexe, d. h. von Komplexen der I. und II. Gruppe des Periodischen Systems, praktisch lediglich Cumylhydroperoxyd gebildet.

Ähnliche Ergebnisse wie mit den Phthalocyaninen des Kupfers und Magnesiums wurden auch bei Verwendung von Kupfer- bzw. Magnesiumchlorophyllin (Merck) erhalten. Dagegen fand in Gegenwart von Kupferacetylacetonat eine sehr erhebliche (rd. 70proz.) Zersetzung des primär gebildeten Cumylhydroperoxyds statt.

⁸⁾ Vgl. H. HOCK u. H. KROFF, Angew. Chem. **69**, 313 (1957).

A. Autoxydation von Cumol zu Cumyl-hydroperoxyd

Für die zur Herstellung von Cumyl-hydroperoxyd geeigneten Phthalocyanine des Kupfers und Zinks sind die bei verschiedenen Temperaturen erreichten Kohlenwasserstoff-Umsätze und Ausbeuten an Cumyl-hydroperoxyd aus Tab. 2 ersichtlich.

Tabelle 2

Kohlenwasserstoff: 1 Mol Cumol; Katalysator: 0,5 mMol Cu- bzw. Zn-phthalocyanin, 10,0 mMol Cumyl-hydroperoxyd; Dauer: 10 Stunden

Temperatur, °C	80	95	105	115	125
Cu-phthalocyanin					
CHP, % d. Th.	12,9	20,5	39,1	49,6	34,9
Carbinol, % d. Th.	0	0	0	7,1	33,6
Acetophenon, % d. Th.	0	0	0	0,3	6,8
KW-Umsatz, % d. Th.	12,9	20,5	39,1	57,0	85,3
CHP-Anteil, in % d. KW-Umsatzes	>98	>98	>98	86,9	40,9
Carbinolanteil, in % d. Zers.Prod.	—	—	—	95,9	83,3
Zn-phthalocyanin					
CHP, % d. Th.	14,2	19,2	27,8	37,1	30,9
Carbinol, % d. Th.	0	0	0	0	17,3
Acetophenon, % d. Th.	0	0	0	0	3,5
KW-Umsatz, % d. Th.	14,2	19,2	27,8	37,1	51,7
CHP-Anteil, in % d. KW-Umsatzes	>98	>98	>98	>98	59,8
Carbinolanteil, in % d. Zers.Prod.	—	—	—	—	83,1

Die für die Herstellung von Hydroperoxyd zweckmäßigen Temperaturen liegen danach bei etwa 105 bzw. 115°, die dabei erreichten Umsätze im Mittel bei etwa 3,8 Mol-%/Stunde. Man erhält so nach 10 Stunden Lösungen mit einem Hydroperoxyd-Gehalt von nahezu 50 Gew.-%. Oberhalb dieser Temperaturen fanden erhebliche Sekundärreaktionen statt. So lagen bei Verwendung von Kupfer-phthalocyanin bei 115° etwa 10 bis 15% des umgesetzten Kohlenwasserstoffs als Folgeprodukte vor.

Aus den jeweiligen Kohlenwasserstoff-Umsätzen (s. Tab. 2) läßt sich die Temperaturabhängigkeit der Reaktion⁹⁾ in Anlehnung an die ARRHENIUSsche Gleichung durch die Funktion

$$\log U = -\frac{A}{T} + B$$

wiedergeben, wobei U der Kohlenwasserstoff-Umsatz, A eine für den jeweiligen Katalysator individuelle Konstante und B eine Funktion der Reaktionsdauer ist (s. Abb. 1 und 2).

⁹⁾ Über die Kinetik und damit im Zusammenhang den Mechanismus der Reaktion werden wir demnächst berichten.

Bei einer Reaktionstemperatur von rund 100° C ergibt sich daraus für die durch Kupfer-phthalocyanin katalysierte Reaktion eine Erhöhung des Kohlenwasserstoff-Umsatzes um rund 50%/10°, für die durch Zink-phthalocyanin katalysierte Reaktion um rund 35%/10°.

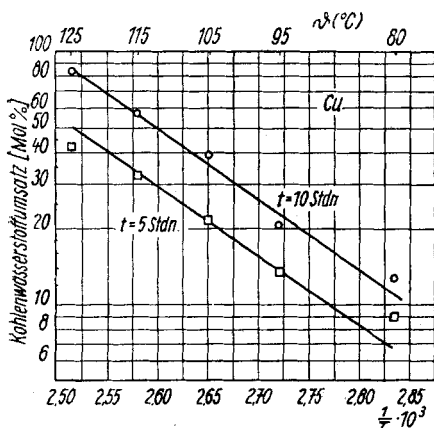


Abb. 1. Abhängigkeit des Kohlenwasserstoff-Umsatzes (Mol.-%) von der absoluten Temperatur bei Zusatz von Cu-phthalocyanin nach 5 und 10 Stunden

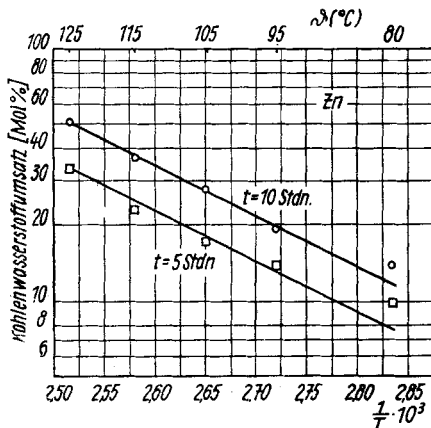


Abb. 2. Abhängigkeit des Kohlenwasserstoff-Umsatzes (Mol.-%) von der absoluten Temperatur bei Zusatz von Zn-phthalocyanin nach 5 und 10 Stunden

Am günstigsten erschien danach die Verwendung von Kupfer-phthalocyanin bei einer Temperatur von 105°, zumal auch Versuche mit Nickel-phthalocyanin zeigten, daß sich die Zersetzung erst bei Temperaturen unterhalb 55° vermeiden läßt, wobei jedoch der Kohlenwasserstoff-Umsatz zu gering war (s. Tab. 3).

Tabelle 3

Kohlenwasserstoff: 1 Mol Cumol; Katalysator: 0,5 mMol Ni-phthalocyanin, 10,0 Cumylhydroperoxyd; Dauer: 10 Stunden

Temperatur, °C	80	65	50
CHP, % d. Th..	31,7	15,3	7,3
Carbinol, % d. Th.	9,0	1,7	0
Acetophenon, % d. Th.	1,5	0,03	0
KW-Umsatz, % d. Th.	42,2	16,93	7,3
CHP-Anteils, in % d. KW-Umsatzes . . .	75,0	89,8	> 98
Carbinolanteil, in % d. Zers. Prod. . . .	86,1	98,0	—

Die Abhängigkeit des Umsatzes von der Katalysator-Konzentration ist am Beispiel der durch Kupfer-phthalocyanin katalysierten Reaktion bei 105° aus Tab. 4 ersichtlich. Die zweck-

Tabelle 4

Kohlenwasserstoff: 1 Mol Cumol; Zusätze: 10,0 mMol Cumyl-hydroperoxyd;
Temperatur: 105°; Dauer: 10 Stunden

Konz. Cu-phthal., mMol/Mol	0	0,1	0,25	0,5	1,0
CHP, % d. Th.	12,4	17,1	25,2	39,1	55,8
Carbinol, % d. Th.	0	0	0	0	11,1
Acetophenon, % d. Th.	0	0	0	0	0,1
KW-Umsatz, % d. Th.	12,4	17,1	25,2	39,1	67,0
CHP-Anteil, in % d. KW-Umsatzes	> 98	> 98	> 98	> 98	83,3
Carbinolanteil, in % d. Zers. Prod.	—	—	—	—	99,0

mäßige Konzentration liegt danach bei 0,5 mMol/Mol KW, darüber hinaus fanden beträchtliche Sekundärreaktionen statt.

Optimale Bedingungen für die Herstellung von reinem Cumyl-hydroperoxyd sind auf Grund obiger Versuche eine Temperatur von 105° und, neben der Beigabe von 1 Mol-% Cumyl-hydroperoxyd, ein Zusatz von 0,05 Mol-% Kupfer-phthalocyanin (0,24 Gew.-%) zum Kohlenwasserstoff. Das Reaktionsgemisch enthält nach 10 Stunden etwa 45 Gew.-% Cumyl-hydroperoxyd, entsprechend einem Umsatz von 39%. Sekundärreaktionen finden nicht bzw. nur untergeordnet statt. Das Kupfer-phthalocyanin kann mehrfach verwendet werden.

B. Herstellung von Dimethyl-phenyl-carbinol und Acetophenon

Die Kohlenwasserstoff-Umsätze in Abhängigkeit von der Temperatur bei Verwendung der für die Herstellung der Folgeprodukte geeigneten Phthalocyanine von Mangan, Eisen und Kobalt sind aus den Tab. 5 und 6 ersichtlich. Es ergibt sich daraus, daß mit steigender Temperatur

Tabelle 5

Kohlenwasserstoff: 1 Mol Cumol; Katalysator: 0,5 mMol Phthalocyanin, 10,0 mMol Cumyl-hydroperoxyd; Temperatur: 65°, Dauer: 10 Stunden

Katalysator	Mn	Fe(II)	Co	Mn (+ 0,25 Mol NaOH als 50proz. Lauge)
CHP, % d. Th.	14,6	10,7	6,9	0,33
Carbinol, % d. Th.	32,5	38,7	47,9	43,9
Acetophenon, % d. Th.	2,9	5,7	9,8	1,4
KW-Umsatz, % d. Th.	50,0	55,1	64,6	45,6
CHP-Anteil, in % d. KW-Umsatzes	29,2	19,4	10,8	0,7
Carbinolanteil, in % d. Zers. Prod.	91,7	87,2	83,0	97,1

der Anteil an Dimethyl-phenyl-carbinol zurückgeht und der an Acetophenon zunimmt^{6) 10)}.

Für die Carbinol-Herstellung verwendet man also am besten, bei einer Temperatur von 65°, Mangan-phthalocyanin als Katalysator, unter Zugabe von 50proz. Natronlauge. Unter diesen Bedingungen wurde fast reines (rd. 96proz.) Dimethyl-phenyl-carbinol erhalten, bei einem Umsatz von etwa 44% in 10 Stunden (s. Tab. 5).

Zur Acetophenon-Herstellung führt man die Autoxydation bei möglichst hohen Temperaturen durch, wobei der Katalysator selbst im Verlauf der Reaktion zersetzt wird¹¹⁾. Bei 150° (Sdp. des Cumols) und bei Verwendung des in dieser Hinsicht besonders geeigneten Kobalt-phthalocyanins wurden bei einem Gesamtumsatz von 86% in 5 Stunden fast 70% des umgesetzten Kohlenwasserstoffs als Acetophenon erhalten (s. Tab. 6). Zweckmäßigerweise führt man also zur Darstellung von reinem Actophenon die Autoxydation bei Temperaturen von 220 bis 250° durch, d. h. unter überatmosphärischen Drücken oder in der Dampfphase.

Tabelle 6

Kohlenwasserstoff: 1 Mol Cumol; Katalysator: 0,5 mMol Phthalocyanin; Dauer: 5 Stdn.

Katalysator Temperatur, °C	Mn 125	Mn 150	Fe-II 125	Fe-II 150	Co 125	Co 150
Carbinol, % d. Th.	28,0	27,3	27,4	27,9	27,5	27,3
Acetophenon, % d. Th.	26,0	44,3	32,1	52,0	38,3	58,8
KW-Umsatz, % d. Th.	54,0	71,6	59,5	79,7	65,8	86,1
Carbinolanteil, in % d. KW-Umsatzes	51,8	38,1	46,0	34,8	41,8	31,7

C. Autoxydation sonstiger Benzolkohlenwasserstoffe

Die weiteren Untersuchungen erstreckten sich auf Toluol, p-Xylol, Äthylbenzol, Diphenylmethan und p-Cymol.

Zur Herstellung der einschlägigen Hydroperoxyde wurde Kupferphthalocyanin als Katalysator verwendet, bei Reaktionstemperaturen von 95 bzw. 100 und 105°, je nachdem, ob ein primäres, sekundäres oder tertiäres Hydroperoxyd zu erwarten war. Zur Herstellung der entsprechenden Folgeprodukte wurde Kobalt-phthalocyanin verwendet und die Temperatur bis zum jeweiligen Kohlenwasserstoff-Sdp. erhöht. Die Reaktionsdauer betrug 10 Stunden, mit Ausnahme einer solchen von 5 Stunden bei der zersetzenden Autoxydation von p-Cymol.

¹⁰⁾ M. S. KHARASCH, A. FONO u. W. NUDEBERG, J. org. Chem. **16**, 113 (1951).

¹¹⁾ Vgl. die Reaktion von Magnesium-phthalocyanin mit Tetralyl-hydroperoxyd: J. H. HELBERGER u. D. B. HEVER, Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 11 (1939).

In allen Fällen wurde die Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber der unkatalysierten Autoxydation wesentlich erhöht. Im einzelnen ergab sich folgendes, wobei die Versuche in Richtung Hydroperoxyd in Tab. 7 zusammengestellt sind.

Tabelle 7

Kohlenwasserstoff: 1 Mol; Katalysator: 0,5 mMol Cu-phthalocyanin, 10,0 mMol Cumylhydroperoxyd; Dauer: 10 Stunden

Kohlenwasserstoff	Toluol	p-Xylol	Äthylbenzol	Diphenylmethan	p-Cymol	Cumol
Temperatur, °C	95	95	100	100	105	105
KW-Umsatz, % d. Th.	0,75	2,5	3,9	10,8	16,5	39,1
Hydroperoxydanteil, in % d. KW-Umsatzes	0	> 98	> 98	> 98	> 98	> 98
Relativer Umsatz . . .	1	3,4	5,2	14,4	22,0	52,1

Toluol. Mit Kupfer-phthalocyanin wurde kein Hydroperoxyd gefunden, sondern nur Spuren von Benzaldehyd (0,75%), also das entsprechende Zersetzungsprodukt des Benzylhydroperoxyds. Da jedoch Benzaldehyd bekanntlich wesentlich autoxydabler ist als Toluol, dürfte er erst im Verlaufe der Aufarbeitung entstanden sein. Mit Kobalt-phthalocyanin (110°) wurde Benzoesäure erhalten (7,95%).

p-Xylol. Die Autoxydation verlief erwartungsgemäß wesentlich schneller als beim Toluol. Die para-ständige Methylgruppe erhöht auch hier in bekannter Weise die Reaktivität des Kohlenwasserstoffs¹²⁾. Als Reaktionsprodukt mit Kupfer-phthalocyanin wurde p-Xylolhydroperoxyd (2,54%), mit Kobalt-phthalocyanin (135°) p-Tolylsäure (38,7%) erhalten. Im letzteren Falle wurden mit anderen Kobaltverbindungen (s. Tab. 8) vergleichsweise wesentlich geringere Umsätze erzielt.

Tabelle 8

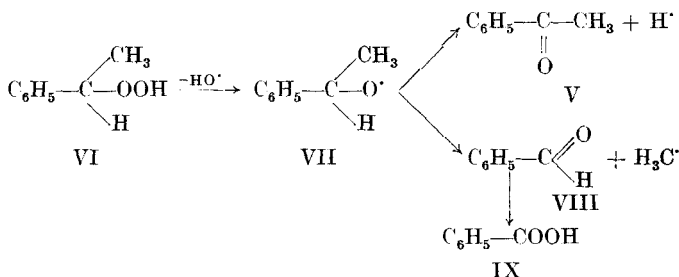
Kohlenwasserstoff: 1 Mol p-Xylol; Katalysator: 0,5 mMol Co-Verbindung; Temperatur: 135°; Dauer: 10 Stunden

Katalysator	Oxyd	Acetat	Palmitat	Resinat	p-Toluylat	Phthalocyanin
p-Tolylsäure, % d. Th.	29,4	9,9	3,8	21,4	26,3	38,7

¹²⁾ G. CIAMICIAN u. P. SILBER, Ber. dtsh. chem. Ges. **45**, 38 (1912); H. SUIDA, Mh. Chem. **33**, 1255 (1912); J. P. FORTUIN, Diss. TH Delft 1952, S. 66–67.

Die direkte Oxydation zu Terephthalsäure war nicht möglich. Jedoch ließ sich p-Tolylsäure, insbesondere in Form ihres n-Butylesters, mit Kobalt-phthalocyanin bei 260°, in den Terephthalsäure-mono-n-butylester überführen (11,4%).

Äthylbenzol. Die Reaktionsgeschwindigkeit war noch größer als die des p-Xylols. Der Übergang von primärem zu sekundärem α -ständigem Kohlenstoff macht sich also stärker bemerkbar als eine para-ständige Methylgruppe. Mit Kupfer-phthalocyanin resultierte reines α -Phenyläthyl-hydroperoxyd (VI) (3,92%), mit Kobalt-phthalocyanin (135°) Acetophenon (44,3%) und Benzoesäure (3,53%). Methyl-phenylcarbinol wurde, unterschiedlich zu sonstigen Literaturangaben¹³⁾, nicht erhalten. Die beobachtete Entstehung von Benzoesäure (IX) ist dabei als Konkurrenzreaktion zur Bildung von Acetophenon (V) aufzufassen. Die Reaktionen verlaufen wohl nach



und entsprechen somit der Oxydation von Cumol zu Acetophenon.

Diphenylmethan. Mit Kupfer-phthalocyanin wurde bei verhältnismäßig gutem Umsatz (10,8%) Diphenyl-methyl-hydroperoxyd erhalten. Gegenüber Äthylbenzol erfolgte also erwartungsgemäß eine weitere Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit. Zersetzungsprodukte des Hydroperoxyds, wie Benzophenon, wurden nicht gefunden. Dagegen konnte eine kleinere Menge 1,1,2,2-Tetraphenyläthan¹⁴⁾ (1,68%) isoliert werden, dessen Entstehung durch eine relativ leicht erfolgende Dimerisierung der intermediär entstehenden Diphenylmethyl-Radikale zu verstehen ist.

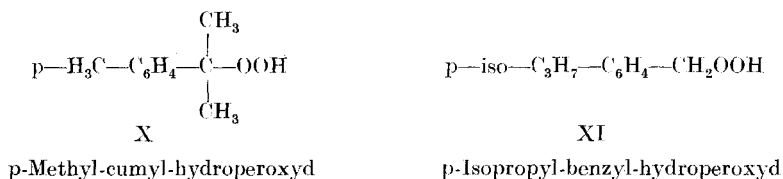
p-Cymol. Es wurde gegenüber Cumol allgemein eine Erniedrigung der Reaktionsgeschwindigkeit festgestellt (s. Tab. 7)¹⁵⁾. Bei dem mit

¹³⁾ C. E. SENSEMANN u. J. H. STRUBBS, Ind. Eng. Chem. **25**, 1286 (1933); G. A. BALZER u. W. HUNTER, A. P. 2545876 v. 9. 7. 1947; E. P. 616330.

¹⁴⁾ J. BINAPFL, s. G. O. SCHENCK, in Fiat Reviews **37**, II (Präp. org. Chem.) S. 173.

¹⁵⁾ Nach G. A. RUSSEL [J. Amer. chem. Soc. **78**, 1047 (1956)] werden 1:1-Mischungen von Cumol und Toluol und 3:1-Mischungen von Cumol und Mesitylen mit der gleichen Geschwindigkeit autoxydiert wie p-Cymol.

Kupfer-phthalocyanin erhaltenen Hydroperoxyd (16,5%) handelte es sich um p-Methyl-cumyl-hydroperoxyd (X)¹⁶⁾, zum Unterschied zu dem von J. H. HELBERGER¹⁷⁾ unter Belichtung erhaltenen p-Isopropyl-benzyl-hydroperoxyd (XI).



Seine Konstitution wurde durch saure Spaltung in o-Kresol und Acetophenon sichergestellt. Die physikalischen Daten stimmten mit dem p-Cumyl-hydroperoxyd von J. P. FORTUIN¹⁸⁾ überein.

Als Reaktionsprodukte der zersetzenden Autoxydation von p-Cymol (Kobalt-phthalocyanin 175°) wurden p-Methyl-acetophenon (24,6%), Dimethyl-p-tolyl-carbinol (23,1%) und Cuminsäure (5,37%) erhalten.

Über den jeweiligen Angriffspunkt des Sauerstoffs beim p-Cymol bestehen widersprechende Ansichten. Nach H. N. STEPHENS¹⁹⁾ soll in Gegenwart von Wasser bevorzugt die Isopropyl-Gruppe oxydiert werden, anderenfalls die Methylgruppe. G. CIAMICIAN¹²⁾ hingegen erhielt in Gegenwart von Wasser und unter Belichtung Cuminaldehyd, Cuminsäure und ähnliche an der Methylgruppe oxydierte Produkte. Nach J. P. FORTUIN¹⁸⁾ soll, allerdings ohne entsprechende eigene experimentelle Belege, bei Temperaturen unterhalb 80° die Methylgruppe, oberhalb 100° die Isopropyl-Gruppe oxydiert werden. Im Gegensatz dazu wurde bei unseren Versuchen erst bei 175° Cuminsäure als methyl-oxydiertes Produkt erhalten, entsprechend der größeren Dissoziationsenergie D(C—H) der Methyl-Gruppe gegenüber der Methin-Gruppe²⁰⁾. Die Oxydation der Methyl-Gruppe bei niederen Temperaturen ist daher unseres Erachtens in den beobachteten Fällen auf die einer Temperaturerhöhung entsprechenden Belichtung zurückzuführen.

¹⁶⁾ Hercules Powder, A. P. 2548435 v. 1. 8. 1946; J. P. FORTUIN, l. c., S. 58.

¹⁷⁾ J. H. HELBERGER, A. V. REBAY u. H. FETTBACH, Ber. dtsh. chem. Ges. **72**, 1943 (1939).

¹⁸⁾ J. P. FORTUIN, l. c., S. 62.

¹⁹⁾ N. H. STEPHENS, J. Amer. chem. Soc. **48**, 2920 (1926).

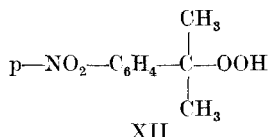
²⁰⁾ Vgl. die analogen Unterschiede der Dissoziationsenergie von Toluol D (C₆H₅-CH₂-H) = 77,5 kcal/Mol und Cumol D (C₆H₅-C(CH₃)₂-H) = 74 kcal/Mol; (C. H. LEIGH u. M. SWARC, J. chem. Phys. **20**, 844 (1952), s. T. L. COTRELL, The strengthes of Chemical bonds, S. 189 (London 1954).

Allerdings ist die Autoxydationsgeschwindigkeit ja nicht allein von der durch die Dissoziationsenergie ausgedrückten Reaktivität der jeweiligen C—H-Bindung abhängig. Wie die Ableitung des Geschwindigkeits-Gesetzes für die Autoxydation zeigt, geht daneben auch die Geschwindigkeit der thermischen (bzw. katalytischen) Hydroperoxyd-Zersetzung und der Kettenabbruch-Reaktionen sowie die Dehydrierungstendenz der Alkylperoxy-Radikale ein.

D. Autoxydation von p-Nitrocumol²¹⁾

Die bisherigen Angaben über die Autoxydation einschlägiger nitrierter Benzolkohlenwasserstoffe sind äußerst spärlich²²⁾, und es war bisher nicht gelungen, ein derartiges Hydroperoxyd zu erhalten.

Unter Verwendung von Kupfer-phthalocyanin als Katalysator konnte nunmehr p-Nitrocumol durch Autoxydation bei einer Temperatur von 105° in einer Ausbeute von 4,9%/10 Stunden in ein kristallines Hydroperoxyd vom Schmp. 41° übergeführt werden, dessen Konstitution als p-Nitrocumyl-hydroperoxyd (XII) durch saure Spaltung in p-Nitrophenol und Aceton bewiesen wurde.



Demgegenüber konnten aus o-Nitrocumol und 2,4-Dinitrocumol nach der Autoxydation nur die entsprechenden Phenole, d. h. o-Nitrophenol und 2,4-Dinitrophenol in Spuren erhalten werden.

Experimentelles

Herstellung und Reinigung der Ausgangsstoffe

Die verwendeten Kohlenwasserstoffe waren Handelsprodukte; sie wurden im allgemeinen durch Ausschütteln mit konz. Schwefelsäure, Quecksilber-II-chlorid, Na-

²¹⁾ Vgl. H. HOCK u. H. KROPF, Chem. Ber. 88, 1546 (1955). Das USA-Patent 2718530 vom 5. 10. 1950, ausg. 20. 9. 1955 (C. 1958, 12245) der Hercules Powder Co. ist uns erst bei der Zusammenstellung der Veröffentlichung bekanntgeworden. Neuerdings berichteten auch O. WICHTERLE und P. CEFELIN über die Darstellung von p-Nitrocumyl-hydroperoxyd durch Autoxydation von p-Nitrocumol [Chem. Listy 50, 1474 (1956), Collectezechoslov. chem. Commun. 22, 274 (1957), Chem. Zbl. 128, 7013 (1957)], ferner P. G. SSERGEJEV u. A. M. SLADKOW, J. allg. Chem. 27, (89), 538 (1957), Chem. Zbl. 129, 8021 (1958).

²²⁾ Z. B. G. CIAMICIAN u. P. SILBER, Ber. dtsch. chem. Ges. 45, 38 (1912); A. ECKERT, Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 317 (1925); G. SCHULTZ u. K. L. GANGULY, Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 708 (1925).

tronlauge und Wasser gereinigt²³). Trotz dieser sorgfältigen Reinigung fielen einige Ansätze vollkommen aus, d. h. der Kohlenwasserstoff nahm keinen Sauerstoff auf.

Cumol	K _p = 40°/12 mm	n _D ²⁰ = 1,4914
Toluol	K _p = 18,5°/13 mm	n _D ²⁰ = 1,4970
p-Xylol	K _p = 24,5°/8,5 mm	n _D ²⁰ = 1,4960
Äthylbenzol	K _p = 21,5°/7 mm	n _D ²⁰ = 1,4957
p-Cymol	K _p = 55°/8 mm	n _D ²⁰ = 1,4910

Diphenylmethan wurde durch Destillation gereinigt.

$$K_p = 158^\circ/35 \text{ mm} \quad F = 26,5^\circ.$$

Zur Darstellung der Nitrocumole wurden 250 g Cumol mit einem Gemisch aus 150 g Salpetersäure (D = 1,52) und 300 g konz. Schwefelsäure bei 10° nitriert²⁴). Die Trennung erfolgte durch fraktionierte Destillation im Vakuum unter Durchleiten von Stickstoff. Als reine Fraktionen wurden erhalten

o-Nitrocumol (62,5 g)	K _p = 103°/9 mm	n _D ²⁰ = 1,5260
p-Nitrocumol (82,0 g)	K _p = 122°/9 mm	n _D ²⁰ = 1,5365
2,4-Dinitrocumol (105,0 g)	K _p = 143°/4 mm	F = 18°

Die Darstellung der Phthalocyanine erfolgte aus den Metallchloriden, Phthal säureanhydrid und Harnstoff in Gegenwart von Ammoniummolybdat²⁵). Durch Reinigung nach R. P. LINSTAD²⁶) wurden sie auf Analysenreinheit gebracht. Bei Verwendung von nicht sorgfältig gereinigtem Kupfer-phthalocyanin fanden unter Umständen erhebliche Hydroperoxyd-Zersetzungen statt. Technische Präparate zeigten zunächst eine niedere Aktivität, die jedoch durch entsprechende Reinigung erhöht werden konnte.

Apparatur und Durchführung der Autoxydationen

Die Autoxydationen wurden in der früher angegebenen Weise⁶) unter Verwendung eines 250-ml-Dreihalskolbens durchgeführt. Verwendet wurde jeweils 1 Mol Kohlenwasserstoff.

Aufarbeitung

Cumyl-hydroperoxyd (s. Tab. 1—4). Vom Rohautoxydat wurde nach Abfiltrieren des Katalysators der nicht umgesetzte Kohlenwasserstoff im Vakuum abdestilliert. Die weitere Aufarbeitung richtete sich nach dem Hydroperoxydgehalt des Rückstandes.

1. Bei praktisch reinem (>98proz.) Hydroperoxyd erübrigte sich eine weitere Aufarbeitung.

2. Bei Hydroperoxydgehalten oberhalb 70% wurde der Destillationsrückstand in Petroläther aufgenommen, die Hauptmenge des Hydroperoxyds als Natriumsalz gefället und dessen Peroxydgehalt titriert. Vom restigen Gemisch wurde die wäßrige Phase abgetrennt und, nach Trocknen, der Petroläther abdestilliert. Im Rückstand wurde der Hydroperoxydgehalt ermittelt, sodann mit Natriumsulfit reduziert und in dem nach Destillation

²³) J. P. FORTUIN, l. c., S. 27.

²⁴) E. C. STERLING u. M. P. BAYERT, J. org. Chem. 4, 20 (1939).

²⁵) E. P. 464673, vgl. GATTERMANN-WIELAND, Die Praxis d. org. Chemikers, S. 302 (1947).

²⁶) G. T. BYRNE, R. P. LINSTAD u. A. R. LOWE, J. Chem. Soc. London 1934, 1019; C. E. DENT, R. P. LINSTAD, J. chem. Soc. London 1934, 1028.

anfallendes Gemisch aus Carbinol und Acetophenon dieselben bestimmt (durch Ermittlung des Gehalts an akt. Wasserstoff bzw. nach R. S. STILLMANN und R. M. RIED²⁷).

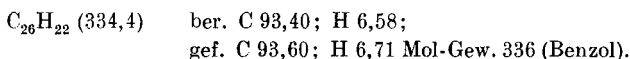
3. Bei Hydroperoxydgehalten unterhalb 70% wurde das gesamte Hydroperoxyd mit Natriumsulfit reduziert und sodann nach Destillation im Vakuum der Gehalt an Carbinol und Keton ermittelt. In Verbindung mit dem Hydroperoxydgehalt ließ sich daraus die Menge des ursprünglichen Carbinols berechnen.

Dimethyl-phenyl-carbinol (s. Tab. 5). Zur Aufarbeitung des Rohautoxydats wurde wie oben unter 3. verfahren.

Acetophenon (s. Tab. 6). Aus dem Rohautoxydat wurde zunächst der nicht umgesetzte Kohlenwasserstoff, sodann das Gemisch aus Carbinol und Keton abdestilliert und darin dieselben bestimmt. Bei der Destillation hinterblieb kein Rückstand.

Beim Toluol, p-Xylol, Äthylbenzol und p-Cymol wurde der nicht umgesetzte Kohlenwasserstoff im Vakuum abdestilliert und im Rückstand der Hydroperoxydgehalt titriert. Aus dem Rückstand der Toluol-Autoxydation wurde anschließend Benzaldehyd als Semicarbazon isoliert.

Beim Diphenylmethan wurde das Rohautoxydat in Petroläther gelöst, das Hydroperoxyd mit 25proz. Natronlauge gefällt, aus dem Natriumsalz mit Kohlensäure regeneriert und aus Essigester/Benzin umkristallisiert, Schmp. 50,5°. Die abgetrennte Petroläther-Lösung des Kohlenwasserstoffs wurde getrocknet und destilliert. Es hinterblieb ein kristalliner Rückstand, Schmp. nach Umkristallisieren aus Methanol 209° (Lit.²⁸) 209—212,5°).



Auf Grund von Schmelzpunkt, C—H- und Molgewichtsbestimmung handelte es sich also um 1,1,2,2-Tetraphenyläthan.

p-Cymyl-hydroperoxyd. Aus dem rohen Hydroperoxyd wurde durch Umfällen mit 25proz. Natronlauge aus Petroläther und Regenerierung des Hydroperoxyds mit Kohlensäure sowie anschließende Destillation im Hochvakuum das reine p-Cymyl-hydroperoxyd gewonnen. Sdp. = 55°/0,05 mm; $n_D^{20} = 1,51935$; $D_4^{20} = 1,0290$.

Zur Konstitutionsermittlung wurden 5 g Hydroperoxyd mit 0,05 cm³ Perchlorsäure in 100 cm³ Eisessig gespalten, d. h. in der Modifikation nach M. S. KHARASCH²⁹). Erhalten wurden 3,0 g p-Kresol, entsprechend 92,3% d. Th. Schmp. und Mischschmp. 33°.

Zersetzende Autoxydationen. Toluol. Vom Rohautoxydat wurde im Vakuum der nicht umgesetzte Kohlenwasserstoff abdestilliert. Der kristalline Rückstand wurde aus Wasser unter Zusatz von A-Kohle umkristallisiert. Schmp. und Mischschmp. mit Benzoesäure 120°.

p-Xylol. (s. Tab. 8). Vom Rohautoxydat wurde der nicht umgesetzte Kohlenwasserstoff im Vakuum abdestilliert und der kristalline Rückstand wie oben umkristallisiert. Schmp. und Mischschmp. mit p-Tolylsäure 180°. Aldehyd und Terephthalsäure konnten nicht nachgewiesen werden.

p-Tolylsäure-n-butylester. Das Rohautoxydat wurde in Äther gelöst und der Terephthalsäuremono-n-butylester mit Natriumbicarbonat ausgezogen. Schmp. und Mischschmp. 123°.

Äthylbenzol. Vom Rohautoxydat wurde der nicht umgesetzte Kohlenwasserstoff im Vakuum abdestilliert, alsdann bei 85°/10 mm Acetophenon in einer Reinheit von

²⁷) R. S. STILLMANN u. R. M. RIED, Z. anal. Chem. **97**, 50 (1934).

²⁸) BEILSTEIN, Handbuch d. org. Chem. H. 5, S. 740; E I 5, S. 371; E II 5, S. 674.

²⁹) M. S. KHARASCH, A. FONO u. W. NUDENBERG, J. org. Chem. **15**, 748 (1950).

99,8% übergetrieben. Schmp. und Mischschmp. des Semicarbazons 201°. Der kristalline Rückstand der Destillation wurde wie oben umkristallisiert, Schmp. und Mischschmp. mit Benzoesäure 119,5°.

p-Cymol. Vom Rohautoxydat wurde der nicht umgesetzte Kohlenwasserstoff im Vakuum abdestilliert und aus dem Rückstand mit 2 n-Natronlauge Cuminsäure isoliert, Schmp. und Mischschmp. 116°. Der Rückstand der Alkali-Extraktion wurde destilliert und im Destillat p-Methyl-acetophenon und Dimethyl-p-tolyl-carbinol bestimmt. Schmp. und Mischschmp. des p-Methyl-acetophenon-semicarbazons 205°.

p-Nitrocumol. Das Rohautoxydat wurde in Petroläther gelöst und mit 25proz. Natronlauge versetzt. Aus dem nach längerem Stehen ausgefallenen Natriumsalz wurde mit Kohlendioxyd das kristalline p-Nitrocumyl-hydroperoxyd regeneriert. Schmp. nach Umkristallisieren aus Essigester/Benzin 41,0°.

$C_9H_{11}O_4N$ (197,2) ber. C 54,80; H 5,58;
gef. C 54,70; H 5,51 Mol-Gew. 193 (Benzol)

Akt. Sauerstoff ber. 8,12;
gef. 7,98.

Zum Beweis der Konstitution wurden 2,0 g Hydroperoxyd mit 0,03 cm³ Perchlorsäure in 50 cm³ Eisessig gespalten²⁹⁾. Erhalten wurden 1,3 p-Nitrophenol, entsprechend 92,1% d. Th. Schmp. und Mischschmp. 112,5°.

Bei der Destillation des nicht umgesetzten Kohlenwasserstoffs verblieb ein verharzter Rückstand.

o-Nitrocumol und 2,4-Dinitrocumol. Die Rohautoxydate wurden in Petroläther gelöst und mit 25proz. Natronlauge versetzt. Die wäßrigen Anteile wurden mit Kohlensäure bzw. 2n-Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Nach dem Abdunsten des Äthers verblieben Spuren von o-Nitrophenol bzw. 2,4-Dinitrophenol, die als solche durch die Eisen-III-chlorid-Reaktion, sowie den Farbumschlag mit Natronlauge erkannt wurden.

Bei der Destillation der Kohlenwasserstoffe verblieben verharzte Rückstände.

Wir danken dem Verband der Chemischen Industrie für die Bereitstellung einer Beihilfe.

Clausthal, Institut für Brennstoffchemie der Bergakademie.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Juni 1959.