

Über die Hydroperoxyde der isomeren C₈-Aromaten und ihre durch Schwermetallsalze katalysierte Zersetzung

VON WILHELM PRITZKOW UND ROLF HOFMANN¹⁾

Herrn Professor Dr. W. Treibs zum 70. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht

Die Monohydroperoxyde der drei isomeren Xylole und des Äthylbenzols wurden durch Autoxydation der Kohlenwasserstoffe hergestellt, ihre Zersetzung unter den Bedingungen der technischen Autoxydation, d. h. bei Temperaturen um 135°, in Gegenwart von Co-Stearat als Katalysator und in einem Kohlenwasserstoff als Lösungsmittel lieferte vorwiegend Verbindungen mit unverändertem Kohlenstoffgerüst. Aus der Analyse der bei der Zersetzung entstehenden Gase konnte auf einen geringfügigen Abbau des Kohlenstoffgerüsts durch C-C-Spaltung intermediär auftretender Radikale geschlossen werden. Molekularer Wasserstoff entstand bei der durch Co-Salze katalysierten Zersetzung der untersuchten Hydroperoxyde nur in sehr geringem Maße.

Die Autoxydation der isomeren Xylole zu den entsprechenden Toluylsäuren bzw. zu Benzoldicarbonsäuren ist von großer technischer Bedeutung²⁾, ebenso die Autoxydation des Äthylbenzols zu Phenylmethylcarbinol und Acetophenon³⁾. Von den als Zwischenprodukte der Autoxydation auftretenden Hydroperoxyden der C₈-Aromaten sind bisher nur das p-Xylohydroperoxyd⁴⁾ und das Äthylbenzolhydroperoxyd⁵⁾ isoliert und beschrieben worden. Die Zersetzung dieser Hydroperoxyde wurde nur in Gegenwart von starken Säuren⁶⁾, von starken Basen⁵⁾

¹⁾ R. HOFMANN, Diplomarbeit, Halle 1959.

²⁾ E. P. 623836 der I. C. I.; DP (DDR) 12949 der Imhausen & Co. GmbH; D. E. BURNEY, G. H. WEISEMANN u. N. FRAGEN, Petroleum Ref. **38**, (6), 186 (1959).

³⁾ H. J. SANDERS, H. F. KEAG u. H. S. McCULLAUGH, Ind. Eng. Chem. **45**, 2 (1953).

⁴⁾ H. HOCK u. S. LANG, Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 169 (1943); E. J. LORAND u. E. I. EDWARDS, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 4035 (1955); E. K. WARFOLOMEJEWA, Ukrain. Chem. J. **20**, 25 (1954).

⁵⁾ H. HOCK u. S. LANG, Ber. dtsch. Chem. Ges. **76**, 169 (1943).

⁶⁾ M. S. KHARASCH, A. FONO u. W. NUDENBERG, J. org. Chem. **16**, 128 (1951); M. S. KHARASCH u. J. G. BURT, J. org. Chem. **16**, 150 (1951); E. J. LORAND u. E. I. EDWARDS, J. Amer. chem. Soc. **77**, 4035 (1955).

Tabelle I
 Die Hydroperoxyde der isomeren C₈-Aromaten

Ausgangs-Kohlenwasserstoff	Kp. °C/Torr	D (20°) g/cm ³	n _D (20°)	M _D cm ³ /Mol	C	Analyse (%) H	O _{akt}	Literatur
Äthylbenzol	50/10 ⁻²	1,0740	1,5266	39,54	69,90	7,28	11,51	5)
o-Xylol	58/10 ⁻²	1,0840	1,5382	39,89	70,26	7,34	11,11	—
m-Xylol	48/10 ⁻³	1,0734	1,5310	39,83	69,98	7,26	11,01	4)
p-Xylol	58/10 ⁻²	1,0723	1,5332	39,99	70,13	7,37	10,90	—
ber. f. C ₈ H ₁₀ O ₂ (138,16)					69,54	7,30	11,58	13)

und von wäßriger FeSO₄-Lösung⁷⁾ untersucht, nicht aber unter den Bedingungen der Kohlenwasserstoffautoxydation (die man bei Temperaturen zwischen 125 und 150° bei Gegenwart von Co-Salzen ausführt).

Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es, die Monohydroperoxyde aller vier isomeren C₈-Aromaten herzustellen und zu charakterisieren und ihre Zersetzung unter den Bedingungen der Autoxydation zu untersuchen. Alle Hydroperoxyde ließen sich durch etwa 10stündige Oxydation der entsprechenden Kohlenwasserstoffe mit Luft bei 125–130° unter Normaldruck als 1,2proz. Lösungen in den Kohlenwasserstoffen gewinnen. Katalysatoren oder Initiatoren wurden nicht angewandt, auch eine UV-Belichtung des Reaktionsgemisches erwies sich nicht als notwendig. Wohl aber zeigte es sich, daß die aus Reformatbenzin oder aus Steinkohlenteerxylol gewonnenen reinen isomeren Xylole nur dann gute Ausbeuten an Hydroperoxyden lieferten, wenn sie vorher durch Wasserstoff-Druck-Raffination bei 350° über einem metallischen, sulfidischen oder oxydischen Hydrierkatalysator gereinigt worden waren⁸⁾: Die Oxydation wurde abgebrochen, bevor merkbare Mengen an sauren Verbindungen gebildet waren, das Oxydat wurde im Vakuum eingengt und das als Rückstand verbleibende Hydroperoxyd bei etwa 10⁻² mm im Hochvakuum destilliert. Die Kennzahlen der reinen Hydroperoxyde

⁷⁾ H. HOCK u. S. LANG, Ber. dtsh. chem. Ges. **76**, 169 (1943); M. S. KHARASCH, A. FONO u. W. NUDENBERG, J. org. Chem. **16**, 128 (1951).

⁸⁾ K. SMEYKAL, W. PRITZKOW u. H. KNOPEL, DP (DDR); 19252

Tabelle 2
Zersetzung der Hydroperoxyde bei 135–140°

Versuch Nr. Einsatz Hydroperoxyd von	1	2	3	4	5	6	7	8
	Äthylbenzol		o-Xylol			m-Xylol		p-Xylol
g Lösungsmittel *) ml	25,0	33,9	18,0	17,9	17,1	20,5	27,2	19,4
Co-Stearat **) mg	200	200	200	200	200	200	200	200
Reaktionsprodukte mMol/Mol								
C ₈ -Oxyverbindung	304	327	209	190	316	388	204	207
C ₈ -Oxoverbindung	500	515	269	246	228	325	384	377
C ₈ -Carbonsäure	—	—	277	165	168	121	173	185
Destillationsumpf***)	160	157	242	225	215	165	200	205
CO ₂	10,2	8,0	7,8	5,1	13,3	13,2	7,1	4,8
CO	3,8	4,5	6,3	4,1	13,0	10,0	4,7	5,5
O ₂	1,0	0,2	2,2	2,4	1,0	1,6	5,3	4,8
H ₂	1,9	2,7	44,9	50,0	38,3	69,0	64,0	64,1
CH ₄	6,3	5,8	—	—	—	—	—	—

*) jeweils der dem Hydroperoxyd zugrunde liegende Kohlenwasserstoff.

**) Co-Gehalt 8,4%.

***) Neutralprodukte Kp. > 80°/1 Torr, Molgewicht 138,2.

Tabelle 3
Schmelzpunkte und Analysen der dargestellten Derivate

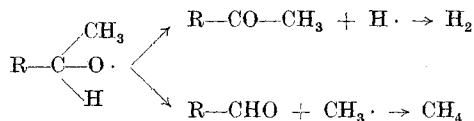
Ausgangsverbindung	Derivat	Schmp. °C	C	H	N	Br	Literatur
Äthylbenzohydroperoxyd	Xanthhydroderivat	84	79,68	5,80	—	—	9)
p-Xylolhydroperoxyd	Xanthhydroderivat	68	78,61	5,74	—	—	—
ber. für $C_{21}H_{18}O_3$ (318,35)			79,22	5,70	—	—	—
1-Phenyläthanol	Phenylurethan	89	—	—	6,05	—	18)
o-Tolylalkohol	Phenylurethan	79	—	—	6,04	—	19)
m-Tolylalkohol	Phenylurethan	63	—	—	6,04	—	—
ber. für $C_{15}H_{18}O_2N$ (241,28)			74,66	6,27	5,81	—	—
o-Tolylaldehyd	Semicarbazon	212	—	—	24,01	—	18)
m-Tolylaldehyd	Semicarbazon	215	—	—	23,62	—	18)
p-Tolylaldehyd	Semicarbazon	209	—	—	23,58	—	18)
ber. für $C_9H_{11}ON_3$ (177,20)			61,00	6,26	23,72	—	—
o-Tolylsäure	p-Bromphenacyl ester	58	57,82	3,82	—	23,85	18)
m-Tolylsäure	p-Bromphenacyl ester	106	57,59	3,93	—	23,80	18)
p-Tolylsäure	p-Bromphenacyl ester	154	57,47	4,10	—	23,95	18)
ber. für $C_{16}H_{18}O_3Br$ (233,19)			57,53	3,92	—	23,93	—

sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Bei der Umsetzung mit Xanthydrol in Eisessig wurde nur aus dem p-Xylol- und den Äthylbenzolhydroperoxyd ein kristallines Derivat erhalten⁹⁾.

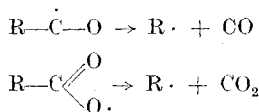
Die Zersetzung der Hydroperoxyde wurde in jeweils etwa 10proz. Lösung in den entsprechenden Kohlenwasserstoffen bei Gegenwart von etwa 0,1% Co-Stearat bei 135–140° unter Stickstoff durchgeführt (in dem am Rückfluß siedenden Lösungsmittel). Sie war nach 1 Std. beendet. Die gasförmigen Zersetzungsprodukte wurden aufgefangen und analysiert, die Säuren durch Extraktion mit Alkali und die Alkohole und Carbonylverbindungen durch Destillation isoliert. Tabelle 2 gibt die Ergebnisse wieder.

Man erkennt, daß in allen Fällen als Hauptreaktionsprodukte Verbindungen mit unverändertem Kohlenstoffgerüst entstehen, und zwar aus den primären Hydroperoxyden der Xylole die entsprechenden Toluylsäuren, Toluylaldehyde und Toluylalkohole, aus dem Äthylbenzolhydroperoxyd Acetophenon und Phenylmethylcarbinol. Diese Hauptreaktionsprodukte konnten sämtlich durch Derivate charakterisiert werden.

Das wichtigste gasförmige Zersetzungsprodukt der Xylolhydroperoxyde war Wasserstoff; dieser entstand aber nur zu etwa 5 Mol-%, also in wesentlich geringerer Menge als bei der rein thermischen Zersetzung unverdünnter primärer Alkylhydroperoxyde¹⁰⁾. Die Wasserstoffausbeute aus Äthylbenzolhydroperoxyd ist nur sehr gering, dafür liefert Äthylbenzol aber zu etwa 0,5% Methan als Produkt der unimolekularen C–C-Spaltung des entsprechenden Alkoxyradikals:



Die Kohlenoxyde, die aus allen untersuchten Hydroperoxyden gebildet werden, entstehen wahrscheinlich durch Decarboxylierung bzw. Decarboxylierung von intermediär auftretenden Acyl-¹¹⁾ oder Acyloxy-¹²⁾radikalen



⁹⁾ A. G. DAVIES, R. V. FOSTER u. A. M. WHITE, J. chem. Soc. (London) **1954**, 2200.

¹⁰⁾ C. F. WURSTER, L. J. DURHAM u. H. S. MOSHER, J. Amer. chem. Soc. **80**, 327 (1958).

¹¹⁾ P. THÜRING u. A. PERRET, Helv. Chim. Acta **36**, 13 (1953).

¹²⁾ O. J. WALKER, u. G. L. E. WILD, J. chem. Soc. (London) **1937**, 1132; W. A. WATERS, The Chemistry of Free Radicals, Oxford 1946.

Beschreibung der Versuche

Ausgangsprodukte

Äthylbenzol stand uns aus der Produktion des VEB Buna-Werke Schkopau zur Verfügung, es war ohne Reinigung gut oxydierbar.

o- und m-Xylol wurden aus einem technischen Xylolgemisch durch Feinfraktionierung gewonnen, das p-Xylol durch Ausfrierung und dreifaches Umkristallisieren. Die Reinheit des o-Xylols wurde gaschromatographisch, die des m-Xylols wurde gravimetrisch (nach der Nitrierungsmethode)¹³⁾ und die des p-Xylols¹⁴⁾ kryoskopisch kontrolliert; das m-Xylol erwies sich als 97proz., die anderen beiden Isomeren enthielten weniger als 1% Verunreinigungen.

Da die so erhaltenen Xylolisomeren nur schlecht oxydierbar waren und der Hydroperoxydgehalt vor Auftreten einer merklichen Säurezahl höchstens auf 0,8% stieg, wurden alle drei reinen Xylole bei 350°/15 atü einer Wasserstoff-Druckraffination über einem 0,5% Platin auf Al₂O₃ enthaltenden Kontakt unterworfen. Das Molverhältnis Xylol: Wasserstoff betrug 1:5, bei der Raffination trat keine merkliche Isomerisierung oder Cracking ein⁸⁾.

Herstellung der Hydroperoxyde

Die Kohlenwasserstoffe wurden bis zum Erreichen einer Hydroperoxydkonzentration (jodometrisch titriert¹⁵⁾) von 1,0–1,5% bei 125–130° mit Luft oxydiert (Luftverteilung durch eine G 2-Fritte). Die nötige Reaktionszeit lag zwischen 5 und 12 Stunden und war nicht genau reproduzierbar; die Reaktion verlief schwach autokatalytisch.

Das Oxydat wurde im vollen Vakuum (1–2 Torr) auf dem Wasserbad eingeeengt, der Rückstand wurde im Hochvakuum destilliert, wobei die Hydroperoxyde in 90–100proz. Reinheit übergingen. Die Destillation mußte sehr vorsichtig durchgeführt werden, ein Destillationsansatz mit 100 g p-Xylolhydroperoxyd explodierte bei 70° Badtemperatur sehr heftig.

Zersetzung des Hydroperoxyds

In einem 500 ml fassenden Dreihalskolben wurden das Co-Stearat und die Hälfte des Lösungsmittels vorgelegt. Der Kolben wurde mit zwei Rückflußkühlern und einem Tropftrichter ausgerüstet und eine Stunde lang mit reinem Stickstoff gespült. Dann wurde das Lösungsmittel auf einem Babotrichter zum Sieden erhitzt und das Hydroperoxyd, gelöst in der anderen Hälfte des Lösungsmittels, innerhalb von 30 Minuten eingetropft. Das entwickelte Gas wurde in einer Gaswurst aufgefangen, die Reaktion wurde nach Aufhören der Gasentwicklung abgebrochen. Durch mehrfaches Hin- und Herspülen des Gases zwischen zwei Gaswürsten, die an die beiden Rückflußkühler angeschlossen waren, wurde das Gas homogenisiert. Die Gasprobe wurde ausgemessen und analysiert. In der Lösung der Zersetzungsprodukte wurde zunächst der Säuregehalt acidimetrisch bestimmt, dann wurden die Säuren mit der berechneten Menge 0,5 n NaOH extrahiert und das Neutralprodukt destillativ aufgearbeitet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde zwischen 55 und 80°/1–2 Torr die Fraktion der C₈-Alkohole und -Carbonylverbindungen aufge-

¹³⁾ H. P. REICHEL, Chem.-Ztg. **55**, 744 (1931), s. auch ¹⁴⁾.

¹⁴⁾ BERL-LUNGE, Chemisch-Technische Untersuchungsmethoden, 8. Auflage **4**, 283 (1933).

¹⁵⁾ W. PRITZKOW u. K. A. MÜLLER, Liebigs Ann. Chem. **597**, 167 (1956).

fangen. In dieser Fraktion wurden die Oxo-¹⁶⁾ und Oxy-¹⁷⁾-Verbindungen maßanalytisch bestimmt und als Semicarbazone bzw. Phenylurethane charakterisiert. Der p-Toluyalkohol wurde nicht ins Phenylurethan überführt, weil er selbst kristallin gewonnen werden konnte.

p-Toluyalkohol Schmp. = 57°¹⁹⁾ gef.: C = 78,87%; H 8,24%;
ber. für C₈H₁₀O C = 78,65%; H = 8,25.

Der alkalische Extrakt der gebildeten Carbonsäuren wurde eingedampft, der Rückstand mit p-Bromphenacylbromid in Methanol umgesetzt.

Alle hergestellten Derivate wurden einmal aus Methanol und einmal aus CHCl₃/n-Heptan umkristallisiert.

Die vorliegende Arbeit wurde in einem Laboratorium des VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“ ausgeführt. Der Werkleitung sowie insbesondere Herrn Dr. S. RENNHAKE danken wir für die Förderung unserer Arbeit.

¹⁶⁾ J. MITCHELL jr., Org. Analysis **1**, 246 (1953).

¹⁷⁾ V. C. MEHLENBACHER, Org. Analysis **1**, 20 (1953).

¹⁸⁾ S. M. McELVAIN, The Characterization of Organic Compounds, New York 1953.

¹⁹⁾ Beilsteins Handbuch der organischen Chemie.

Leuna, Zentrales Versuchslaboratorium der Leuna-Werke „Walter Ulbricht“ und

Halle, Organisch-chemisches Institut der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. Mai 1960.