

Autoxydation von Kohlenwasserstoffen. XXVIII¹⁾

Autoxydation von Cumol in Gegenwart von Kupfer-phthalocyanin und Alkali

VON HEINRICH HOCK und HEINZ KROFF

Mit 3 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Durch Zusatz von Alkali läßt sich die durch Kupfer-phthalocyanin katalysierte Autoxydation von Cumol weiterhin beschleunigen, wobei jedoch gleichzeitig die sekundäre Zersetzung des Cumyl-hydroperoxyds sehr stark befördert wird. — Der Mechanismus der Alkali-Katalyse der Autoxydation wird diskutiert.

In unserer letzten Mitteilung¹⁾ konnten wir zeigen, daß die Autoxydation von Cumol (und sonstigen Benzolkohlenwasserstoffen) zu den einschlägigen Hydroperoxyden durch die Phthalocyanine von Kupfer und Zink sehr erheblich beschleunigt wird, ohne daß in nennenswertem Umfange Neben- oder Folgereaktionen stattfinden. Beispielsweise ließ sich Cumyl-hydroperoxyd bei Endkonzentrationen bis rund 40 Gew.-% in Ausbeuten von rund 98%, bezogen auf umgesetztes Cumol, erhalten.

Wir untersuchten nunmehr den Einfluß der Beigaben von Alkali bei der durch Kupfer-phthalocyanin katalysierten Autoxydation von Cumol, und zwar hinsichtlich einer zusätzlichen Beschleunigung der Bildung von Cumyl-hydroperoxyd sowie seiner Folgeprodukte. Dies erschien auch insofern von einem gewissen Interesse, als bei der technischen Cumol-Phenol-Synthese die Autoxydation des Cumols zu Cumyl-hydroperoxyd bekanntlich zumeist in wäßrig-alkalischer Emulsion bzw. in Gegenwart geringer Mengen Alkali durchgeführt wird. Dadurch wird jedoch nicht nur die Autoxydationsgeschwindigkeit erhöht, sondern gleichzeitig die Zersetzung des Hydroperoxyds befördert, so daß die Ausbeuten an Cumyl-hydroperoxyd nur rund 85% betragen²⁾.

¹⁾ XXVII. Mitt.: H. HOCK u. H. KROFF, J. prakt. Chem. (4) **9**, 173 (1959).

²⁾ Vgl. H. HOCK u. H. KROFF Angew. Chem. **69**, 313 (1957).

Die Autoxydationen wurden in der früher beschriebenen Weise¹⁾³⁾ bei 100° durchgeführt. Eingesetzt wurden jeweils 0,5 Mol Cumol (60 g), unter Zusatz von 0,5 cm³ Cumyl-hydroperoxyd. Das verwendete Kupferphthalocyanin (0,25 mMol, entspr. 144 mg) war ein von uns gereinigtes Handelsprodukt¹⁾. Das Alkali (Natriumhydroxyd, Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat) wurde als wäßrige Lösung (jeweils 1 cm³) zugegeben. Der an Hand der Hydroperoxydkonzentration (Gew. %) jodometrisch verfolgte Reaktionsverlauf ist am Beispiel des Zusatzes von Natronlauge verschiedener Konzentration aus Abb. 1 ersichtlich.

Die bei der Aufarbeitung der Autoxydationslösungen erhaltenen Ergebnisse sind insgesamt in Tab. 1 wiedergegeben.

Tabelle 1

Autoxydation von Cumol in Gegenwart von Cu-phthalocyanin und Alkali. Cumol 60 g, Cumyl-hydroperoxyd 0,5 cm³, Cu-phthalocyanin 114 mg, Alkalilösung 1 cm³, Temperatur 100°.

Konz. NaOH, mg/cm ³	0	5,1	12,8	32	80	200	500
Dauer, Stunden	5	5	5	5	5	4	2
CHP-Endkonz., Gew. %	18,0	20,4	28,2	35,7	39,7	27,6	14,9
CHP, % d. Th.	14,5	15,5	21,7	28,2	31,4	21,3	10,8
Zers. Prod., % d. Th.	0	2,7	6,0	8,3	12,7	14,0	13,2
KW-Umsatz, % d. Th.	14,5	18,2	26,9	36,5	44,1	35,3	24,0
CHP-Anteil, in % des KW-Umsatzes	99	85,2	80,6	77,3	71,2	60,3	45,0
Konz. Na ₂ CO ₃ , mg/cm ³		32		80		200	
Dauer, Stunden		5		5		5	
CHP-Endkonz., Gew. %		23,2		28,8		28,1	
CHP, % d. Th.		17,3		22,6		21,9	
Zers. Prod., % d. Th.		1,9		4,8		7,0	
KW-Umsatz, % d. Th.		19,2		27,4		28,9	
CHP-Anteil, in % des KW-Umsatzes		90,0		82,4		75,7	
Konz. NaHCO ₃ , mg/cm ³		80					
Dauer, Stunden		5					
CHP-Endkonz., Gew. %		18,3					
CHP, % d. Th.		14,2					
Zers. Prod., % d. Th.		0					
KW-Umsatz, % d. Th.		14,2					
CHP-Anteil, in % des KW-Umsatzes		99					

³⁾ H. HOCK u. H. KROPP, J. prakt. Chem. (4) 6, 120 (1958).

Um die Einflüsse der beiden katalysierenden Komponenten – Kupfer-phthalocyanin und Alkali – getrennt zu ermitteln, wurden einige Versuche lediglich mit Zusatz von Alkali durchgeführt (s. Tab. 2). Der alleinige Einfluß von Kupfer-phthalocyanin ist aus unseren früheren Arbeiten bekannt¹⁾⁴⁾.

Wie aus den Versuchen der Tab. 1 ersichtlich, wird also durch Zusatz von Alkali die kupfer-phthalocyanin-katalysierte Autoxydation erwartungsgemäß weiterhin erheblich beschleunigt (vgl. auch Abb. 1). Dabei zeigt sich bezüglich der Geschwindigkeit der Hydroperoxyd-Bildung, daß hier die Reaktion sofort mit maximaler Geschwindigkeit einsetzt, unterschiedlich zu der nur durch Kupfer-phthalocyanin katalysierten Autoxydation, bei der zunächst ein autokatalytischer Bereich durchlaufen wird⁴⁾.

Die Abhängigkeit der Hydroperoxyd-Bildungsgeschwindigkeit von der Konzentration an Alkali bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kupferphthalocyanin ist aus Abb. 2 ersichtlich: es ergibt sich eine lineare Abhängigkeit von der logarithmisch aufgetragenen, molaren Konzentration, d. h. also, letztlich vom pH-Wert der zugesetzten Alkalilösung. Dabei wurde bei den Versuchen mit Zusatz von Natronlauge höherer Konzentration (200 bzw. 500 mg NaOH/cm³) wegen des nicht linearen Verlaufs der Sauerstoff-Aufnahme die auf die Reaktionsdauer 0 extrapolierte Hydroperoxyd-Bildungsgeschwindigkeit, also die maximale Geschwindigkeit, eingesetzt.

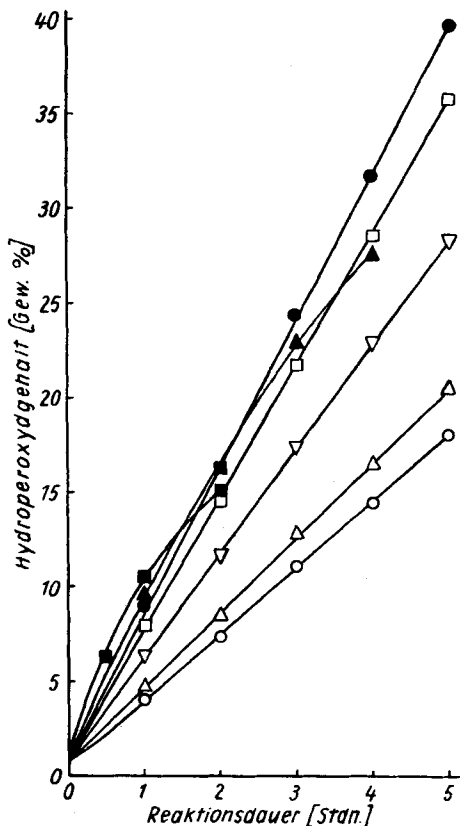


Abb. 1. Autoxydation von Cumol in Gegenwart von Cu-phthalocyanin und Natronlauge. Hydroperoxydkonzentration mit der Reaktionsdauer. Cumol 60 g, Cumylhydroperoxyd 0,5 cm³, Cu-phthalocyanin 144 mg, Natronlauge 1 cm³, Temperatur 100°. [NaOH] mg/cm³ 0 (○), 5,1 (△), 12,8 (▽), 32 (□), 80 (●), 200 (▲), 500 (■)

⁴⁾ H. KROFF, Liebigs Ann. Chem. 637, 73, 93 (1960).

Tabelle 2

Autoxydation von Cumol in Gegenwart von Natronlauge.

Cumol 60 g, Cumyl-hydroperoxyd 0,5 cm³, Natronlauge 1 cm³, Temperatur 100°, Dauer 5 Stunden

Konz. NaOH, mg/cm ³	0	5,1	50	200
CHP-Endkonz., Gew. %	1,8	2,2	10,9	15,8
CHP, % d. Th.	1,5	1,65	8,8	12,2
Zers. Prod., % d. Th.	0	0	0,8	7,6
KW-Umsatz, % d. Th.	1,5	1,65	9,6	19,8
CHP-Anteil, in % des KW-Umsatzes	99	99	91,6	61,5

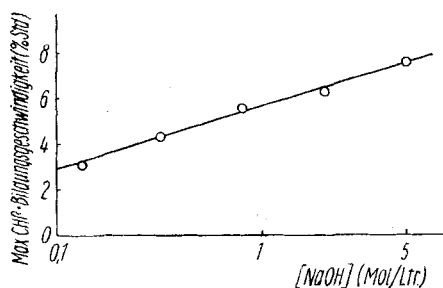


Abb. 2. Autoxydation von Cumol in Gegenwart von Kupfer-phthalocyanin und Alkali. Abhängigkeit der maximalen Hydroperoxyd-Bildungsgeschwindigkeit von der Konzentration an Natriumhydroxyd

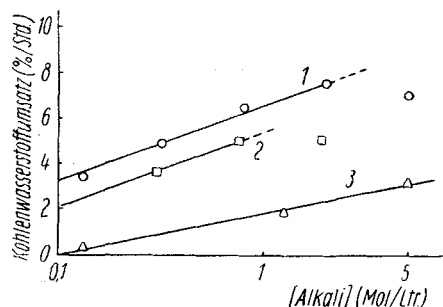
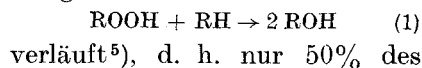


Abb. 3. Autoxydation von Cumol in Gegenwart von Cu-phthalocyanin und Alkali bzw. in Gegenwart von Alkali. Abhängigkeit des stündlichen Kohlenwasserstoffumsatzes von der Konzentration an Alkali. Cu-phthalocyanin + NaOH (1), Cu-phthalocyanin + Na₂CO₃ (2), NaOH (3)

Ein gleichartiger Zusammenhang ergibt sich auch bezüglich des Kohlenwasserstoffumsatzes, d. h. der stündliche Kohlenwasserstoffumsatz ist linear von der logarithmisch aufgetragenen (molaren) Alkalikonzentration abhängig (s. Abb. 3).

Dabei wurden in Abb. 3 allerdings nicht die in Tab. 1 und 2 angegebenen Gesamtkohlenwasserstoffumsätze eingesetzt, sondern „autoxydative“ Werte, die sich aus der Summierung des Umsatzes zu Cumyl-hydroperoxyd und des halbierten Umsatzes zu Zersetzungsprodukten errechnen und insofern Bruttoreaktionsgeschwindigkeiten der Autoxydation darstellen. Die Berechtigung hierzu ergibt sich daraus, daß die alkali-katalysierte Zersetzung tertiärer, aromatisch substituierter Hydroperoxyde weitgehend nach

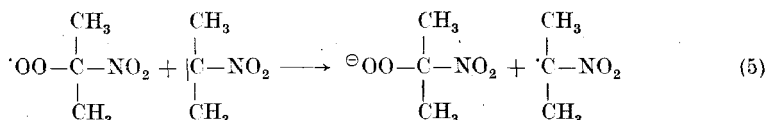
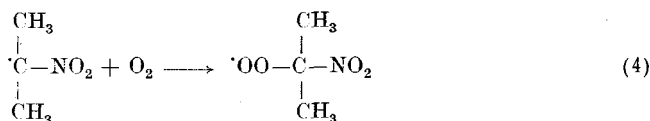
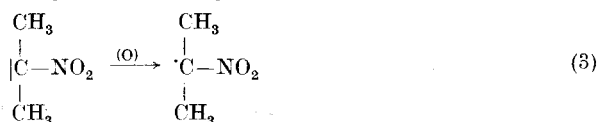
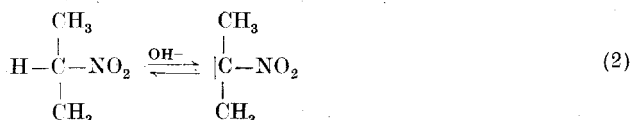


⁵⁾ H. HOCK u. H. KROPP, unveröffentlichte Versuche, vgl.²⁾; Hercules Powder Co., Amer. P. 2713599, Amer. P. 2724729, Amer. P. 2881220.

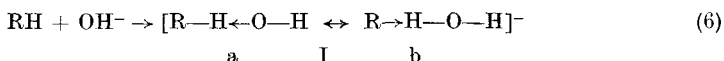
durch Zersetzung entstehenden Carbinols entstammen der eigentlichen Autoxydation des Kohlenwasserstoffs. Auch hier bestanden die Zersetzungsprodukte fast quantitativ aus Dimethylphenyl-carbinol, so daß die sekundäre Zersetzung fast ausschließlich nach diesem Schema verlaufen sein dürfte. Daraus ergibt sich gleichzeitig, daß die Auslösung der Sekundärreaktionen im wesentlichen auf die Anwesenheit des Alkalis zurückzuführen ist, was auch die in Tab. 1 und insbesondere 2 wiedergegebenen Ergebnisse zeigen.

Im Zusammenhang mit diesen Untersuchungen interessierte auch der Mechanismus der Alkali-Katalyse der Autoxydation ganz allgemein.

Für die Autoxydation von 2-Nitropropan in alkalischer Lösung nimmt G. A. RUSSELL⁶⁾ einen gemischt ionisch-radikalischen Mechanismus an, wobei die beiden ersten Reaktionsschritte der Autoxydation der Alkali-Addukte der aromatischen Kohlenwasserstoffe entsprechen⁷⁾.



Bei Cumol und sonstigen Kohlenwasserstoffen erscheint jedoch eine derartige, extreme Ausbildung von Carbanionen gemäß (2) nicht möglich; lediglich eine Polarisierung der reaktiven C—H-Bindung unter Bildung des Resonanzhybrids I, dessen Grundstruktur weitgehend bei Ia liegt.

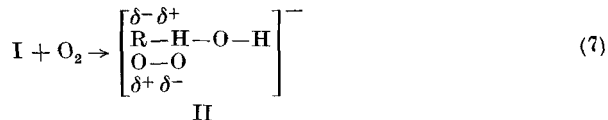


Das reaktive Zwischenprodukt I vermag nunmehr in Analogie zur Autoxydation von Alkyl-Metall-Verbindungen den Sauerstoff zu polari-

⁶⁾ G. A. RUSSELL, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 1595 (1954).

⁷⁾ Vgl. die zusammenfassende Diskussion bei H. HOCK, H. KROPF u. F. ERNST, Angew. Chem. **71**, 541 (1959).

sieren⁷⁾, und der transition state II reagiert schließlich zu Hydroperoxyd und Hydroxylion ab.



Auf Grund dieser Überlegungen sollten also solche Kohlenwasserstoffe einer Alkali-Katalyse der Autoxydation unter Bildung der einschlägigen Hydroperoxyde zugänglich sein, die eine geringfügige C-H-Acidität besitzen. D. h. Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Diphenylmethan, Triphenylmethan oder Fluoren, deren Acidität von J. B. CONANT und G. W. WHELAND⁸⁾ bestimmt wurde. Dementsprechend wurde auch bereits früher Tri-(p-nitrophenyl)-methan durch Autoxydation in alkalischer Lösung in das entsprechende Carbinol übergeführt⁹⁾.

Experimentelles

Bezüglich der experimentellen Einzelheiten, d. h. Reinigung der Ausgangsstoffe, Durchführung der Autoxydationen sowie Aufarbeitung der Rohautoxydate, vgl. unsere früheren Angaben¹⁾³⁾.

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

⁸⁾ J. B. CONANT u. G. W. WHELAND, J. Amer. Chem. Soc. **54**, 1212 (1932).

⁹⁾ O. FISCHER u. G. SCHMIDT, Z. Farben- und Textilchemie **3**, 1; Chem. Zbl. **1904**, 460.

Clausthal, Institut für Brennstoffchemie der Bergakademie.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. Dezember 1960.