

Die Oxydation von Isopropylbenzol zu Cumolhydroperoxid mit Ozon als Initiator

VON GÜNTER WAGNER

Mit 6 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Ozon als Gasinitiator der Kohlenwasserstoffoxydation vermag eine Doppelrolle zu spielen. Kurzzeitig in der Anfangsphase der Oxydation zugesetzt, bewirkt es in höherer Konzentration einen beschleunigten Zerfall der primär gebildeten Hydroperoxide, während der Einsatz geringerer Ozonkonzentrationen bei der Gasinitiierung zu einer beträchtlichen Stimulierung der Hydroperoxidbildung, im Vergleich zum nichtinitiierten Prozeß, führt. Durch Zugabe von 0,01–1,0 Vol.-% in der Anfangsphase der Cumoloxydation mit Sauerstoff oder Luft in praktisch homogener Phase bei 95–120 °C und Sodazusatz, kann die Bildung von Cumolhydroperoxid wesentlich beschleunigt werden.

I. Bedeutung der Cumoloxydation für die Phenolsynthese

Von den Methoden der synthetischen Phenolgewinnung hat das Cumol-Phenol-Verfahren die größte Bedeutung erlangt. Die technische Darstellung des Phenols über die Oxydation von Isopropylbenzol, das durch Alkylierung von Benzol mit Propylenen z. B. an AlCl_3 -Katalysatoren leicht zugänglich ist, mit nachfolgender Spaltung des gebildeten Cumolhydroperoxids in Phenol und Aceton, hat sich in vielen Ländern durchgesetzt.

Nach einer sowjetischen Dokumentation werden deshalb auch in Leuna II Anlagen errichtet, die eine Produktion von über 30 000 t/jato Phenol und entsprechender Mengen Aceton sichern sollen.

Die außerordentliche Bedeutung der Oxydationsstufe für das Phenol-Synthese-Verfahren ergibt sich aus der Forderung, eine maximale Ausbeute an Hydroperoxid zu erhalten und die Bildung aller übrigen Produkte, die beim Zerfall des Hydroperoxids¹⁾ während der Oxydation entstehen können, auf ein Minimum zu beschränken.

¹⁾ M. S. KHARASCH, A. FONER u. W. NUDENBERG, *J. org. Chemistry* **15**, 748 (1950); **16**, 113 (1951); G. A. RUSSEL, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 3871 (1957); R. W. KUTSCHER u. S. D. KASMIN, *Kinetik und Katalyse* **2**, 263 (1961) [russ.].

Die erste Arbeit über die Oxydation von Isopropylbenzol zu Cumolhydroperoxid, die zur Grundlage für die Cumol-Phenol-Synthese in den USA und anderen Ländern wurde, veröffentlichten HOCK und LANG²⁾).

Während diese Autoren noch mit verschwindend geringem Umsatz an Cumol pro Zeiteinheit arbeiteten, werden heute in der Technik Cumoloxydationsgeschwindigkeiten bis zu 7% Cumolhydroperoxid pro Stunde erreicht⁴⁾.

Die technische Auslegung des Verfahrens wurde von der Distillers Comp. und der Hercules-Powder-Comp. vorgenommen. Die experimentelle Bearbeitung der beiden Hauptaufgaben, die mit der Cumoloxydation verbunden sind — Beschleunigung des Prozesses und Verminderung des Hydroperoxidzerfalls — führte zu zwei technologisch völlig verschiedenen Oxydationsmethoden.

Nach der Methode der Distillers Comp.⁵⁾, die auf Untersuchungen von ARMSTRONG und Mitarbeitern⁶⁾ basiert, wird die Oxydation des Isopropylbenzols in wäßriger alkalischer Emulsion bei etwa 90 °C und einem pH von 8,5–10,5 durchgeführt. Nach der anderen Methode, die von der Hercules-Powder-Comp. zusammen mit der Distillers Comp. ausgearbeitet wurde⁷⁾, erfolgt die Oxydation in praktisch homogener Phase bei 110–120 °C; manchmal in mehreren Stufen mit unterschiedlicher Reaktionstemperatur⁸⁾. Wird in homogener Phase oxydiert, so ist ein hoher Reinheitsgrad des Isopropylbenzols sowie die Anwendung von Katalysatoren und verschiedenen Zusätzen erforderlich. Die Skala der in der Literatur vorgeschlagenen Oxydationsbeschleuniger reicht von Alkali- und Erdalkalisalzen⁹⁾ über Schwermetallsalze¹⁰⁾, die wohl die wichtigsten sein dürften, bis zu Formaldehyd¹¹⁾,

²⁾ H. HOCK u. S. LANG, Ber. dtsh. chem. Ges. **77**, 257 (1944).

³⁾ Die Synthese von Phenol und Aceton über das Cumolhydroperoxid wurde 1942 in der Sowjetunion von SERGEJEW, UDRIS, KRUSHALOW und NEMZOW bearbeitet und wenige Jahre später in technischem Maßstab realisiert. Siehe hierzu: Chemische Wissenschaft und Industrie **1**, Nr. 3, 287 (1956) [russ.] und besonders das Buch von KRUSHALOW und GOLOWANENKO, „Die gleichzeitige Gewinnung von Phenol und Aceton“, Goschimisdat, Moskau 1963, das außerdem eine Fülle von Material zu dem gesamten hier nur flüchtig gestreiften Fragenkomplex bietet.

⁴⁾ Brit. Patent 630286.

⁵⁾ Brit. Patent 610293, 630286; DBP 926426, 924449.

⁶⁾ G. P. ARMSTRONG, R. H. HALL u. D. C. QUINN, J. chem. Soc. [London] 606 (1950).

⁷⁾ Brit. Patent 676770.

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

⁹⁾ Brit. Patent 711392, 695717; US-Patent 2681937; 2681936, 2613227, 2577768.

¹⁰⁾ US-Patent 2655545, 2664447, 2595265, 2545870; Canad. Patent 507374, 507176; Brit. Patent 712708; DBP 889443.

¹¹⁾ US-Patent 2681937, 2680139.

tertiären Aminen¹²⁾ u. a. Zur Verhinderung des Hydroperoxidzerfalls durch Spuren von Säuren, die während der Oxydation entstehen (Ameisensäure) wird hauptsächlich der Zusatz von Natriumcarbonat empfohlen¹³⁾.

II. Ozon als Initiator der Cumoloxydation

In einem Verfahren der Hibernia AG zur Gewinnung von Cumolhydroperoxid von RINDTORFF und SCHMITT wurde 1952 zum ersten Male vorgeschlagen, Ozon bei der Oxydation von Isopropylbenzol einzusetzen. Das Verfahren, das in verschiedenen Patenten¹⁴⁾ hinsichtlich der Anwendung von Druck, Katalysatoren und des Einsatzes von Alkalien variiert wurde, arbeitet mit relativ geringen intermittierenden Ozonzugaben während der ganzen Dauer des Prozesses.

Nach Mitteilung von KROPF¹⁵⁾ hat diese Methode keinen Erfolg gezeigt. Dies wurde in Zusammenhang gebracht mit einer Untersuchung von BARNARD, McSWEENEY und SMITH¹⁶⁾, die zeigen konnten, daß organische Hydroperoxide durch Ozon nach einem Radikalmechanismus zerstört werden. Am Beispiel des *t*-Butylhydroperoxids stellten sie einen quantitativen Zerfall in *t*-Butanol und Aceton (als Hauptprodukte) fest.

Ozon wurde in dieser Arbeit während der ganzen Reaktionsdauer zugeführt, Angaben über die Ozonkonzentration fehlen.

Nun ist aber aus Arbeiten von EMANUEL und seiner Arbeitsgruppe¹⁷⁾, die das Prinzip der Gasinitiiierung von Kohlenwasserstoffoxydationsprozessen entdeckten, bekannt, daß die Zugabe des initiiierenden Gases (NO_2 , HBr , Cl_2 , O_3) nur in der Anfangsphase der Reaktion zu erfolgen braucht und eine ununterbrochene Zufuhr des gasförmigen Initiators keine Vorteile bringt, oft sogar der Entwicklung des Prozesses schadet. Das gilt natürlich in besonderem Maße für die Bildung der Primärprodukte der Oxydation — die Hydroperoxide.

In früheren Untersuchungen zur Oxydation von Paraffinkohlenwasserstoffen konnten wir darüber hinaus zeigen, daß Ozon unter den Gasinitiatoren eine Sonderstellung einnimmt¹⁸⁾. Es vermag, kurzzeitig in der Anfangsphase der Oxydation angewandt, in Abhängigkeit davon, ob es in hoher oder ge-

¹²⁾ US-Patent 2743086.

¹³⁾ Belg. Patent 501871; US-Patent 2681936.

¹⁴⁾ E. RINDTORFF u. K. SCHMITT, Belg. Patent 514128; (1952) Schwed. Patente 140188, 143967, 145741.

¹⁵⁾ H. KROPF, Privatmitteilung (1960).

¹⁶⁾ D. BARNARD, G. P. McSWEENEY u. J. F. SMITH, Tetrahedron Letters Nr. 14, 1 (1960).

¹⁷⁾ G. WAGNER, J. prakt. Chem. [4] **15**, 327 (1962) und die dort angegebene Literatur.

¹⁸⁾ G. BLUSCZC, Diplomarbeit, Humboldt-Universität Berlin, 1962; G. WAGNER, unveröffentlichte Arbeiten.

ringer Konzentration eingesetzt wird, eine Doppelrolle zu spielen. Bei Einsatz höherer Ozonkonzentrationen erfolgt ein beschleunigter Zerfall der einmal gebildeten Hydroperoxide, ihre im System nachweisbare Menge bleibt gering, und die Bildung der Folgeprodukte der Oxydation (z. B. Säuren) verläuft mit hoher Geschwindigkeit. Setzt man jedoch zur Initiierung geringe Ozonkonzentrationen ein, so wird die Bildung der Hydroperoxide stimuliert. Es kommt zu ihrer Anhäufung im System, noch bevor in nennenswerter Menge Folgeprodukte auftreten.

Es erschien von Interesse, die hier gewonnenen Ergebnisse auf die technisch wichtige Oxydation von Isopropylbenzol zu Cumolhydroperoxid anzuwenden. Hierbei war noch zu beachten, daß möglichst bei höheren Temperaturen gearbeitet werden muß, um die bei tiefen Temperaturen leicht verlaufende Anlagerung des Ozon an den Benzolkern zu unterdrücken.

III. Durchführung der Versuche

Die Versuche zur Oxydation von Isopropylbenzol mit Ozon als Initiator wurden in praktisch homogener Phase bei Temperaturen von 95–130 °C mit und ohne Zusatz wechselnder Mengen feingepulverten Natriumcarbonats durchgeführt. Es kam sowohl Luft als auch Sauerstoff zum Einsatz. Das Cumol wurde in Ansätzen zu 15 g mit einem Gasdurchsatz von 6 l/h in einem gewöhnlichen Laboroxydator mit Mantelheizung oxydiert. Die Gasverteilung erfolgte über eine Glasfritte G 3, zusätzliches Rühren war nicht vorgesehen.

Das Isopropylbenzol für unsere Versuche wurde durch Alkylierung von Benzol mit Isopropylalkohol in 80proz. Schwefelsäure dargestellt¹⁹⁾. Das immer frisch bereitete Cumol besaß folgende Konstanten. Siedepunkt: 152,5 °C. Brechungsindex: 1,4911–1,4912.

Da es ohne besondere weitere Reinigung zur Anwendung kam, waren manchmal geringfügige Unterschiede im Oxydationsverhalten der einzelnen Ansätze zu bemerken.

Ozon, das mit unserem früher beschriebenen Generator²⁰⁾ erzeugt wurde, ist in Konzentrationen von 0,2 mg/l bis etwa 200 mg/l, das entspricht 0,01–10,0 Vol.-%, bei verschiedener Initiierungsdauer eingesetzt worden.

Zum Vergleich wurden jeweils Versuche ohne Ozonzugabe unter sonst gleichen Versuchsbedingungen angesetzt. Bemerkenswert ist, daß manchmal bereits die Spuren Ozon der Laboratmosphäre ausreichen, um in diesen Versuchen eine erhöhte Bildungsgeschwindigkeit des Hydroperoxids vorzutäuschen, es mußte deshalb in einem gesondertem Raum gearbeitet werden. Die Analyse des Cumoloxydats und des Hydroperoxids erfolgte jodometrisch und infrarotspektroskopisch.

IV. Versuchsergebnisse und Diskussion

1. Versuche mit Sauerstoff

Auf Abb. 1 und Abb. 2 sind die Versuchsergebnisse der O₃-initiierten Cumoloxxydation in homogener Phase ohne Zusatz von Alkali bei 120 °C wiedergegeben. Die Ozonzugabe erfolgte im Laufe der ersten Stunde.

¹⁹⁾ H. MEYER u. K. BERNHAUER, S.-B. Akad. Wien, math.-naturwiss. Kl.; Abt. IIb, **138**, 721 (1929).

²⁰⁾ G. WAGNER, J. prakt. Chem. [4] **13**, 99 (1961).

Während bei einer Ozonkonzentration im Sauerstoff von über 1 Vol.-% mit wachsendem Ozonanteil die Hydroperoxidmaxima immer mehr zurückgehen und der Zerfall des einmal gebildeten Hydroperoxids stimuliert wird (Abb. 1), tritt bei Initiierung mit weniger als 1 Vol.-% Ozon eine außerordentliche starke Beschleunigung der Hydroperoxidbildung ein.

Die Ausbeuten steigen auf das 5- bis 10fache im Vergleich zur nicht-initiierten Oxydation. Besonders bemerkenswert ist hier der Versuch mit 0,01 Vol.-% Ozon (0,2 mg $O_3/l!$), der in 7 Stunden eine Hydroperoxid- ausbeute von über 70% liefert (Abb. 2, Kurve 1).

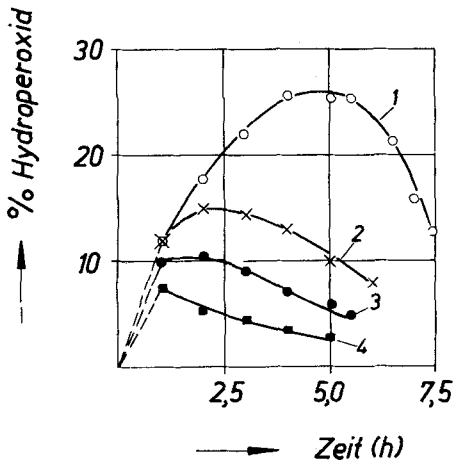


Abb. 1. Ozoninitiierung der Cumuloxydation mit Sauerstoff. $T = 120^\circ C$; Initiierungsdauer 1 Stunde. 1. 1,25 Vol.-%; 2. 3,5 Vol.-%; 3. 6,0 Vol.-%; 4. 10,0 Vol.-% Ozon

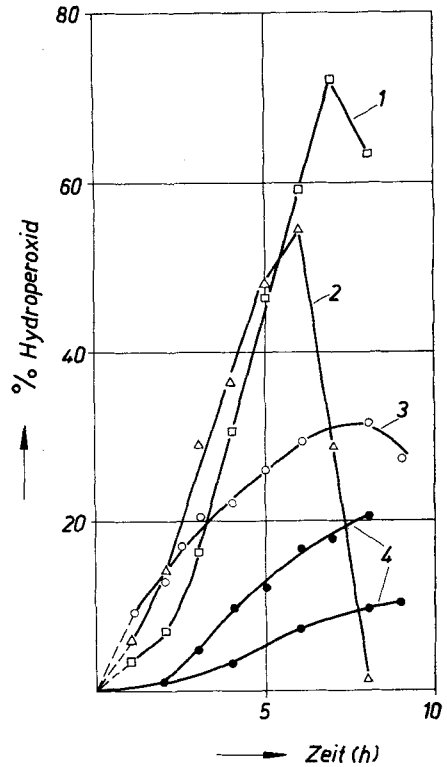


Abb. 2. Ozoninitiierung der Cumuloxydation mit Sauerstoff. $T = 120^\circ C$; Initiierungsdauer 1 Stunde. 1. 0,01 Vol.-%; 2. 0,05 Vol.-%; 3. 1,0 Vol.-% Ozon; 4. ohne Ozon

Die in diesen Versuchen zu beobachtende bei hohen Hydroperoxidkonzentrationen plötzlich eintretende rasche Zersetzung kann nicht durch rein thermischen Zerfall des Cumolhydroperoxids erklärt werden. Vielmehr dürften dafür, in Übereinstimmung mit dem im allgemeinen Teil Gesagten, während der Oxydation gebildeten Spuren von Säuren verantwortlich sein. Es ist deshalb auch bei der Initiierung der Cumuloxydation mit Ozon der Zusatz von Natriumcarbonat zu empfehlen, da anderenfalls immer die Gefahr besteht, daß mit zunehmender Reaktionszeit die Hydroperoxidbildung

gebremst wird. In allen folgenden Versuchen wurden daher dem Cumol (15 g) in der Regel 0,75 g (5%) wasserfreie, feingepulverte Soda zugesetzt, um Störungen mit Sicherheit auszuschließen.

Wird mit Sauerstoff gearbeitet, so genügt bereits bei 95 °C die einstündige Zugabe von 0,5–0,7 Vol.-% Ozon, um einen raschen Oxydationsver-

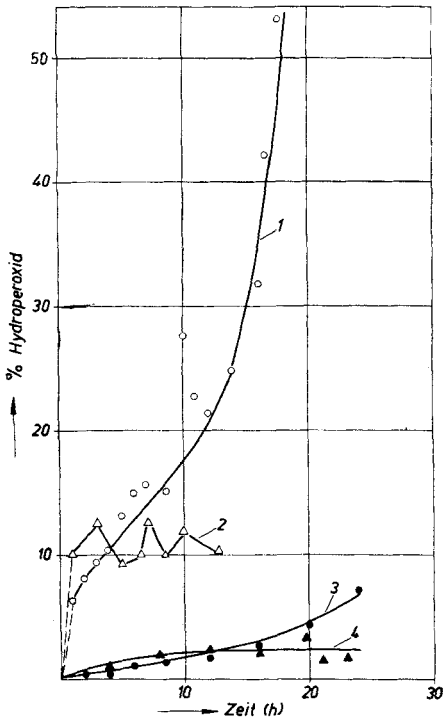


Abb. 3. Ozoninitiierung der Cumoloxydation mit Sauerstoff in Gegenwart von Soda. $T = 95^\circ\text{C}$; Initiierungsdauer 1 Stunde; 1. 0,7 Vol.-% Ozon, 5% Soda; 2. 2,5 Vol.-% Ozon, 5% Soda; 3. ohne Ozon, 5% Soda; 4. ohne Ozon, 10% Soda

lauf zu gewährleisten. Unter den gleichen Bedingungen verläuft die Oxydation ohne O_3 -Initiierung sehr viel langsamer. Aus Abb. 3 geht hervor, daß die Hydroperoxidausbeute in den Versuchen mit Ozon als Initiator nach 18 Stunden über 50% erreicht, während die Oxydation nur mit Sauerstoff in der gleichen Zeit etwa 2–3% liefert. Hier ist übrigens der eine der beiden Vergleichsversuche ohne Ozon mit der doppelten Menge Soda (1,5 g) angesetzt worden, um einen eventuellen katalytischen Einfluß des Natriumcarbonats auf die Cumolhydroperoxidbildung festzustellen. Aus der Kurve 4 auf Abb. 3 ist zu ersehen, daß ein solcher Einfluß unter unseren Bedingungen nicht vorhanden ist.

Werden höhere Ozonkonzentrationen bei der Initiierung eingesetzt (z. B. 2,5 Vol.-%), so werden die bereits beschriebenen Verhältnisse reproduziert; die Hydroperoxidbildung wird gehemmt und die Ausbeute erreicht im vorliegenden Fall nur 10–12%. Auch im weiteren Verlauf der Reaktion steigt diese dann nicht mehr an (Abb. 3, Kurve 2).

2. Versuche mit Luft

Die besten Ergebnisse, hinsichtlich Reaktionsgeschwindigkeit und Ausbeute an Cumolhydroperoxid wurden mit Luft bei einer Oxydationstemperatur von 120 °C erzielt.

Wird mit 0,5–1,5 Vol.-% Ozon im Laufe der ersten Stunde initiiert, so erhält man nach 9,5 Stunden einen Hydroperoxidanfall von etwa 70%,

während die nicht initiierte Oxydation unter sonst gleichen Bedingungen (15 g Cumol, 0,75 g Natriumcarbonat, 6 l/h Luft) nur etwa 5% Hydroperoxid ergibt. Aus Abb. 4 geht hervor, daß bei Verwendung von Luft als Oxydationsmittel höhere Ozonkonzentrationen als bei Anwendung von Sauerstoff (bis zu 2,5 Vol.-%) eingesetzt werden können, ohne daß die Hydroperoxidbildung beeinträchtigt wird. Dieser Befund war zu erwarten

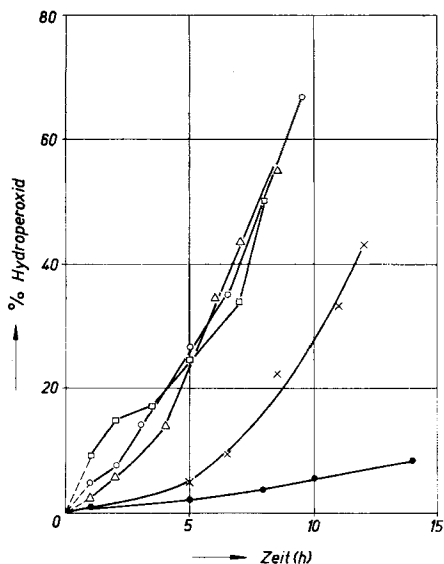


Abb. 4. Initiierung der Luftoxydation des Cumol mit Ozon. $T = 120^{\circ}\text{C}$; 5% Soda-Zusatz; Initiierungsdauer 1 Stunde. \triangle 0,5 Vol.-%; \circ 1,35 Vol.-%; \square 2,5 Vol.-%; \times 0,14 Vol.-% Ozon; \bullet ohne Ozon

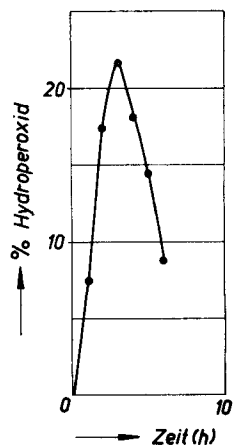


Abb. 5. Initiierung der Luftoxydation des Cumols im Laufe von 6 Stunden mit 0,9 Vol.-% Ozon. $T = 95^{\circ}\text{C}$, 5% Soda

und steht auch im Einklang mit der Tatsache, daß extrem geringe Ozonkonzentrationen von etwa 0,1 Vol.-% hier etwas weniger wirkungsvoll sind (Abb. 4 mit x bezeichnete Kurve).

Aber auch bei Einsatz von Luft kommt es wie im Falle des Sauerstoffs bei Anwendung höherer Ozonkonzentrationen oder längerer Initiierungszeiten zu einer Hemmung der Hydroperoxidbildung oder sogar zum Peroxidzerfall, mit dem Unterschied, daß hier erst bei höheren Ozonkonzentrationen oder längeren Initiierungszeiten als bei Verwendung von Sauerstoff dieser Effekt zu beobachten ist. Initiiert man z. B. die Luftoxydation des Cumols bei 95°C im Laufe von 6 Stunden mit etwa 1 Vol.-% Ozon, so nimmt die Hydroperoxidansammlung den auf Abb. 5 wiedergegebenen Verlauf.

3. IR-Spektren der Cumoloxypydate

Die nach unserer Methode gewonnenen Cumoloxypydate wurden infrarotspektroskopisch untersucht und mit den Aufnahmen für Cumol und reines Cumolhydroperoxid²¹⁾ verglichen. Abb. 6 zeigt z. B. das IR-Spektrum eines

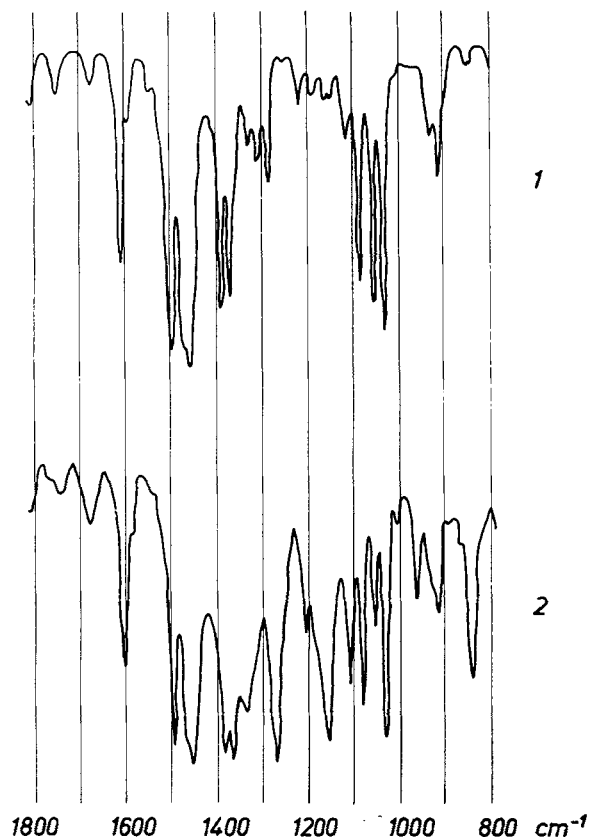


Abb. 6. IR-Spektrum des Ausgangscumols (1) und eines Cumoloxypydat (2)

mit etwa 0,7 Vol.-% Ozon in der Luft unter Sodazusatz bei 120°C erhaltenen Oxypydat, mit einem Hydroperoxyidgehalt von über 50%.

Bei allen auf diese Weise gewonnenen Cumoloxypydaten, die 50 bis 70% Hydroperoxyd enthalten, wurden außer geringen Mengen Acetophenon, das sich zudem bei der Oxypydatation in Parallelreaktion bilden soll²²⁾, keine wesentlichen Mengen an Nebenprodukten nachgewiesen.

In jedem Falle ist aber der Anteil der Zerfallsprodukte in den entsprechenden hochprozentigen Cumoloxypydaten bei Anwendung der als günstig erkannten niedrigen Ozonkonzentrationen zur Initi-

rierung geringer als bei Oxypydatation ohne Ozonzusatz, nur mit Luft oder Sauerstoff.

Reaktionsprodukte des Ozons mit der aromatischen Doppelbindung konnten nicht festgestellt werden.

²¹⁾ O. D. SHREVE, M. R. HEETHER, H. B. KNIGHT u. D. SWERN, *Analytic. Chem.* **23**, 282 (1951).

²²⁾ W. L. ANTONOWSKI u. B. J. MAKALEZ, *Ber. Akad. Wiss. UdSSR* **140**, 1070 (1961).

V. Zusammenfassung und Schlußfolgerungen

1. Die Oxydation von Isopropylbenzol zu Cumolhydroperoxid mit Luft oder Sauerstoff in praktisch homogener Phase kann durch Gasinitiierung mit Ozon beträchtlich beschleunigt werden.

2. Hierzu ist die Anwendung geringer Ozonkonzentrationen und kurzer Initiierungszeiten erforderlich, die dann zu einer bedeutenden Stimulierung der Hydroperoxidbildung führt.

3. Bei Einsatz höherer Ozonkonzentrationen oder Einhaltung längerer Initiierungszeiten kommt es zu einem beschleunigten Zerfall des Cumolhydroperoxids; die Oxydation des Isopropylbenzols wird gehemmt.

4. Der Zusatz von feingepulvertem Natriumcarbonat zum Ausgangscumol reicht aus, um eine Spaltung des Hydroperoxids durch Spuren von Säuren, die während der Oxydation auftreten können, zu verhindern.

5. Die außerordentlich geringen Ozonmengen, die für eine wirkungsvolle Beschleunigung der Cumolhydroperoxidbildung erforderlich sind, lassen die hier beschriebene Methode auch in praktischer Hinsicht von Interesse erscheinen.

Meiner Mitarbeiterin, Frau M. HERBST, habe ich für die Durchführung vieler Versuche zu danken.

Berlin-Adlershof, Institut für Fettchemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften, Forschungsgemeinschaft der naturw., techn. und medizinischen Institute.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. März 1964.