

Über die Oxydation von aromatischen Aldiminen in flüssiger Phase

VON EBERHARD FISCHER

Mit 4 Abbildungen

Dr.-Ing. Karl Smeykal zum 65. Geburtstage gewidmet

Inhaltsübersicht

Die Bildung von Benzonitril aus Benzaldehyd und NH_3 in Methanol in Gegenwart von CuCl_2 und Na-Methylat wird untersucht.

Es wird vermutet, daß die Reaktion über das Benzaldimin als Intermediärprodukt abläuft. Die Ausbeute des Benzonnitrils in Abhängigkeit von der Zeit, der Temperatur und der Konzentration an Na-Methylat wird ermittelt.

Bei der Oxydation von Vinylbromid zu Acetonitril tritt als Nebenprodukt Äthanolamin auf.

Nitrile sind begehrte Ausgangssubstanzen für eine Vielzahl organischer Synthesen. Die Bedeutung der Nitrile geht jedoch über die Laboratoriumssynthesen weit hinaus. So werden zum Beispiel Acrylnitril, Phthaldinitril, Adipindinitril, Acetonitril, Benzonitril und 2,4-Dichlorbenzonitril im großtechnischen Maßstabe hergestellt.

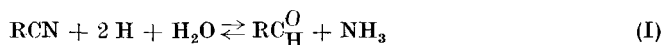
Die große Vielfalt der Synthesemöglichkeiten mit Nitrilen bedeutet andererseits eine breite Skala von Darstellungsmöglichkeiten der Nitrile selbst, da im Prinzip jede Reaktion ein Gleichgewicht darstellt und folglich umkehrbar ist.

Heterogene Dampfphasenreaktionen lassen oft eine Umkehrbarkeit der Reaktion nur schwer erkennen, wie zum Beispiel bei der katalytischen Oxydation von Toluol oder Propylen in Gegenwart von Ammoniak zu Benzonitril bzw. Acrylnitril¹⁾. Eine gewisse Analogie zeigt ein Verfahren, wonach unter dyhydrierenden Bedingungen aus Propylen mit NO Acrylnitril erhalten wird²⁾.

¹⁾ DAS 1108201 The Distillers Co; Amer. P. 2904580 Standard Oil of Ohio.

²⁾ E. P. 729013 Du Pont de Nemours and Co.

Die folgende Reaktion — die linke Seite der Gleichung ist als Reduktion nach STEPHEN bekannt geworden —



dürfte auch zur laboratoriumsmäßigen Darstellung von Nitrilen geeignet sein, wenn man in der Lage ist, unter Einhaltung besonderer Bedingungen das Gleichgewicht nach links zu verschieben.

In Gegenwart von Kupfersalzen lassen sich die intermediär aus Aldehyd und NH_3 sich bildenden Aldimine zu Nitrilen oxydieren. Man erhält befriedigende Ausbeuten, wenn man in homogener Lösung arbeitet. Da während der Reaktion der eingesetzte Kupferkomplex zu einwertigen Kupfersalzen reduziert wird, ist es zweckmäßig, Sauerstoff durch die Reaktionslösung zu leiten, um die einwertigen Kupfersalze wieder zu oxydieren. Wird das unterlassen, kommt die Reaktion infolge Ausfallens von Cu^{I} -Salzen nach einiger Zeit zum Stillstand.

Als geeignete Lösungsmittel haben sich Glykoläther — Diglyme, Triglyme, Triäthylenglykol, Diäthylenglykolmonoäthyläther — und Methanol erwiesen. Die Anzahl der brauchbaren Lösungsmittel ist dadurch begrenzt, daß einerseits eine Reaktion mit NH_3 , Sauerstoff und Aldehyden ausgeschlossen und andererseits ein gutes Lösungsvermögen gegenüber Kupfersalzen vorhanden sein muß. Um eine Verschiebung des Gleichgewichtes entsprechend der Gleichung (I) zu gewährleisten, ist es zweckmäßig, mit wasserfreien Lösungsmitteln zu arbeiten, da während der Oxydation des Imins Wasser gebildet wird.

Nach GERMAN und JAMSETT³⁾ liegt in absolutem Methanol ein nicht oder nur sehr schwach dissoziierter Kupferkomplex $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3](\text{OCH}_3)_2$ vor, wenn in der Lösung Methylat-Ionen zugegen sind. BRACKMAN und SMIT⁴⁾ nehmen an, daß nur der Kupferkomplex $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{OCH}_3^+$ bei der Oxydation des intermediär gebildeten Aldimins katalytisch wirksam ist⁵⁾.

Die Anzahl der koordinierten Ammoniakmolekeln im Cu-Komplex dürfte bei der Betrachtung des Reaktionsmechanismus keine Rolle spielen. Sehr wichtig ist jedoch die Frage nach der Dissoziation des Kupferkomplexes. Es konnte festgestellt werden, daß eine starke Abhängigkeit in der Bildung des Nitrils aus eingesetztem Aldehyd zur Konzentration an NaOCH_3 besteht. Bei Abwesenheit von Methylat-Ionen wird unter sonst gleichen Bedingungen kein Nitril gebildet. Würde der Kupferkomplex vollständig dissoziiert vor-

³⁾ W. L. GERMAN u. R. A. JAMSETT, J. chem. Soc. (London) **1939**, 1337.

⁴⁾ W. BRACKMAN u. P. J. SMIT, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **82**, 757 (1963).

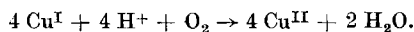
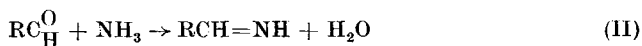
⁵⁾ Nach neueren Ansichten ist das Kupfer in Amin-Komplexen sowohl in Lösung als auch im kristallisierten Zustand sechsfach koordiniert.

liegen, dürfte eine Variation der Methylat-Ionenkonzentration keinen Einfluß auf die katalytische Aktivität dieses Kupferkomplexes haben.

Aus der Abb. 1 ist ersichtlich, daß erst nach Erreichen eines Molverhältnisses zwischen Na-Methylat und Benzaldehyd von 1:1 die maximale Ausbeute an Benzonitril erreicht wird. Eine weitere Steigerung der Methylatkonzentration hat dann keinen Einfluß mehr auf die Ausbeute an Benzonitril. Bei einer Reaktionstemperatur von 50° konnte nach 15 Stunden eine Ausbeute von 74% Benzonitril erreicht werden, wobei der Umsatz an Benzaldehyd 86% betrug.

Noch nicht eindeutig kann die Frage beantwortet werden, weshalb die Reaktion bei allen eingesetzten Aldehyden bei etwa 70% Umsatz wesentlich verlangsamt wird. Sicher kann man annehmen, daß das bei der Reaktion gebildete Wasser die Reaktionsgeschwindigkeit wesentlich hemmt. Sowohl Na-Methylat als auch der Kupferkomplex werden in Gegenwart von Wasser hydrolysiert. Im gleichen Maße wie der Kupferkomplex hydrolysiert wird, nimmt auch seine Dissoziation zu, womit eine Abnahme der katalytischen Aktivität verbunden ist.

Diese Annahme wird durch folgenden Versuch bestärkt: Bei Zusatz von vorher hergestelltem $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ als Oxydationskatalysator und NaOH an Stelle des Na-Methylats konnte unter sonst gleichen Versuchsbedingungen auch nach 20 Stunden Reaktionsdauer noch kein Benzonitril nachgewiesen werden. Offensichtlich ist es also nicht das Kupferion selbst, sondern ein Kupferkomplex, welcher die Oxydation des Aldimins zu einem Iminradikal bewirkt. Folgende Reaktionsfolge wird vorgeschlagen⁴⁾:



Um zu prüfen, über welche Zwischenstufen die Reaktion abläuft, wurden Versuche mit Benzaldehyd und seinen Derivaten gemacht. Benzaldehyd selbst kann in 15 Stunden zu etwa 74% in Benzonitril übergeführt werden.

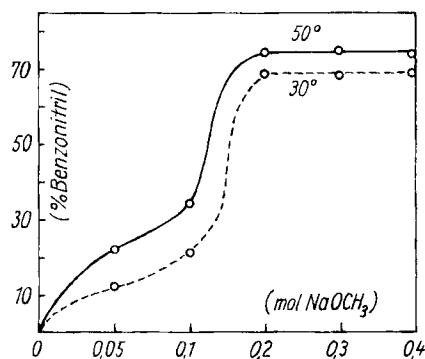


Abb. 1. Reaktionsdauer 15 Std., 600 ml Methanol, 0,2 Mol Benzaldehyd, 0,02 Mol CuCl_2 , Lösung gesättigt an NH_3 , 10 l O_2/h , Reaktionstemperatur: 30° und 50°

Als Nebenprodukt entsteht Benzoesäure. Bei konstanter Temperatur ist das Mengenverhältnis zwischen Benzonitril und Benzoesäure stets 7,2–8,6:1,0 Mol. Bei Erhöhung der Reaktionstemperatur wird der Anteil der Benzoesäure am Reaktionsprodukt größer.

Von der Untersuchung des Benzaldimins selbst wurde abgesehen, da bekannt ist, daß sich derartige Imine in alkalischer Alkohollösung spontan in NH_3 und die entsprechenden Acetale zersetzen. Benzaldimethylacetal reagiert jedoch so langsam (unter gleichen Versuchsbedingungen wie Benzaldehyd) zu Benzonitril, daß es als Intermediärprodukt bei der Reaktion des Benzaldehyds mit NH_3 zu Benzonitril ausscheidet.

Ebenso bemerkenswert langsam reagieren noch Benzylalkohol, Benzoesäure und der Benzoesäuremethylester zu Benzonitril.

Substanz	Relative Reaktionsgeschwindigkeit	Temperatur	Konzentration
Benzaldehyd	1,0	25°	0,25 Mol/l
Benzaldimethylacetyl	$6,3 \cdot 10^{-2}$	25°	0,25 Mol/l
Benzylalkohol	$0,88 \cdot 10^{-2}$	25°	0,25 Mol/l
Benzoesäuremethylester	$0,52 \cdot 10^{-2}$	25°	0,25 Mol/l
Benzoesäure	—	25°	0,25 Mol/l
Benzamid	$0,54 \cdot 10^{-2}$	25°	0,25 Mol/l

Die Analysen zu diesen Versuchen wurden gaschromatographisch ermittelt.

Interessant ist der Reaktionsablauf beim Hydrobenzamid. Unter den gleichen Bedingungen wie bei der Umsetzung des Benzaldehyds ist der Sauerstoffverbrauch wesentlich größer. Man kann daraus schließen, daß die Hauptmenge des Hydrobenzamids oxydativ gespalten wird. Im Gegensatz zu dieser Vermutung steht aber die Tatsache, daß sich im Reaktionsgemisch kein Benzaldehyd nachweisen läßt.

Als wesentliche Reaktionsprodukte konnten Benzonitril, Benzamid und Kupfercyanid isoliert werden.

Das Auftreten von Kupfercyanid wurde bei allen Versuchen vermutet, es konnte aber nur aus den Versuchen mit Hydrobenzamid isoliert werden. Das Auftreten kann man sich zwanglos durch die teilweise Oxydation des Methanols zu Formaldehyd erklären, welcher dann weiter zu Blausäure umgesetzt wird.

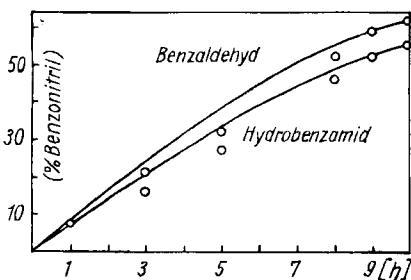


Abb. 2. 600 ml Methanol, 0,2 Mol Benzaldehyd, bzw. Hydrobenzamid, 0,02 Mol CuCl_2 , 0,2 Mol NaOCH_3 , Lösung gesättigt an NH_3 , 10 l O_2/h , Temperatur 50°

Die Abb. 2 gibt die Ausbeuten an Benzonitril aus Benzaldehyd bzw. Hydrobenzamid in Abhängigkeit von der Zeit wieder.

Die Temperaturabhängigkeit der untersuchten Reaktion ist außerordentlich ausgeprägt. Bis zu einer Temperatur von 55° beobachtet man ein Ansteigen der Ausbeuten an Benzonitril pro Zeiteinheit. Aber bereits bei 60° ist ein starker Abfall der Ausbeute an Benzonitril zu verzeichnen, was auf eine thermische Zersetzung des Kupferkomplexes zurückzuführen ist. Andererseits steigt die Ausbeute an Benzoesäure bei Temperaturen über 55° etwas an.

Sehr interessante Ergebnisse wurden mit Vinylbromid als zu oxydierender Substanz erzielt. Da bekannt ist, daß sich Vinylbromid in Gegenwart von $\text{Pd}^{++}/\text{Cu}^{++}$ zu Acetaldehyd oxydieren läßt, wurde versucht, in einer Reaktionsstufe in methanolischer Lösung Acetonitril zu erhalten. Bei gleicher Versuchsanordnung wie bei den vorherigen Versuchen mit Benzaldehyd wurden bei einer Reaktionsdauer von 7 Stunden 22% Acetonitril aus Vinylbromid und geringe Mengen an Äthanolamin erhalten.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden in einem temperierten Wasserbad ($\pm 1^\circ$) durchgeführt. Die Reaktionslösung wurde gerührt und ständig etwas NH_3 eingeleitet, so daß die methanolische Lösung stets an NH_3 gesättigt war. Die Aufarbeitung der Reaktionslösung geschah durch Neutralisierung mit H_2SO_4 und nachfolgendes Ausäthern. Alle organischen Produkte konnten aus der Ätherlösung isoliert werden. Die Analyse erfolgte durch Destillation, Gaschromatographie, Bestimmung der Brechungsindices und im Falle der Benzoesäure durch Schmelzpunktbestimmung. Aus den neutralen oder schwach sauren wäßrigen Lösungen kann schwerlösliches CuCN abgetrennt werden.

Versuch 1: Benzonitrilbildung in Abhängigkeit von NaOCH_3 . In 600 ml absolutem Methanol werden 0,02 Mol CuCl_2 und 0,2 Mol Benzaldehyd gelöst und bis zur Sättigung NH_3 eingeleitet. In verschiedenen Versuchen werden 0,05, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 Mol NaOCH_3 zugegeben und die Reaktionslösung nach 15 Stunden aufgearbeitet. Die Reaktionen wurden bei 30° und 50° durchgeführt.

NaOCH_3 (mol)	Ausbeute an Benzonitril (%)	
	30°	50°
0,00	0	0
0,05	12	22
0,1	21	34
0,2	68	74
0,3	66	75
0,4	67	72

Siehe dazu Abb. 1.

Versuch 2: Benzonitril aus Benzaldehyd in Abhängigkeit von der Zeit. In 600 ml absolutem Methanol werden 0,02 Mol CuCl_2 und 0,2 Mol Na gelöst und bis zur Sättigung

NH_3 eingeleitet. Es werden dann 0,2 Mol Benzaldehyd zugegeben und 23 Stunden lang bei 50° gerührt und pro Stunde 10 l O_2 und zur Sättigung ausreichend NH_3 eingeleitet.

Zeit (min)	Benzaldehyd (mol)	Benzonitril (mol)	Benzoessäure (mol)
60	0,189	0,015	—
180	0,163	0,040	0,005
300	0,110	0,062	0,008
600	0,052	0,120	0,015
900	0,030	0,148	0,019
1200	0,015	0,160	0,022
1400	0,007	0,168	0,023

Siehe dazu Abb. 3.

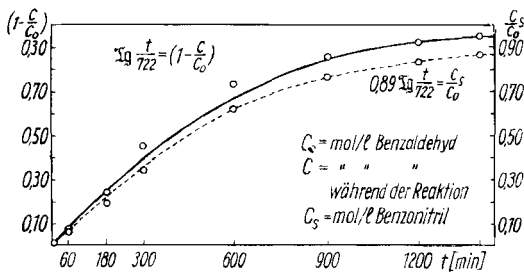


Abb. 3. C_0 = Mol/l eingesetzter Benzaldehyd; C = Mol/l Benzaldehyd während der Reaktion; C_s = Mol/l Benzonitril; t = Reaktionszeit in Minuten

Versuch 3: Versuchsbedingungen wie unter 2 beschrieben.

Zeit (Std.)	Benzonitril (%) aus	
	Benzyldehyd	Hydrobenzamid
1	7,5	7,0
3	21,2	16,0
5	32,2	26,8
8	52,0	45,9
9	58,7	52,2
10	61,4	55,2

Siehe dazu Abb. 2.

Versuch 4: Jeweils 0,2 Mol Benzaldehyd werden in 600 ml Methanol, 0,02 Mol CuCl_2 und 0,2 Mol NaOCH_3 umgesetzt. Die Reaktionslösung ist gesättigt an NH_3 , 10 l O_2 /h werden durch die Lösung geleitet. Es wird die Ausbeute an Benzonitril nach 5 Stunden bei 10° , 20° , 30° , 40° , 50° und 60° bestimmt.

Temperatur (°C)	Benzonitril (%)
10	7
20	14
30	20
40	28
50	34
55	36
60	22

Siehe dazu Abb. 4.

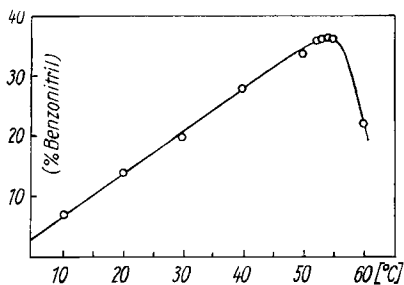


Abb. 4. Reaktionsdauer 5 Std., 600 ml Methanol, 0,2 Mol Benzaldehyd, 0,02 Mol CuCl_2 , 0,2 Mol NaOCH_3 , Lösung gesättigt an NH_3 , 10 l O_2 /h

Die erhaltenen Ergebnisse mit Benzaldehyd können in bezug auf den Umsatz des Benzaldehyd und die Ausbeute an Benzonitril sehr gut nach der Gleichung $\mathfrak{Zg} \frac{t}{722} = 1 - \frac{C}{C_0}$ bzw. $0,89 \mathfrak{Zg} \frac{t}{722} = \frac{C_s}{C_0}$ interpretiert werden (vgl. Abb. 3).

Rostock, Institut für anorganische Chemie der Universität, Abt. für chemische Technologie.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Dezember 1964.