

Preliminary communication

KATALYTISCHE OXIDATION VON CYCLOHEXEN MIT $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ UND KRITISCHE HYDROPEROXIDKONZENTRATION

WALTER STROHMEIER* und ERWIN EDER

Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg, D87 Würzburg, Markusstrasse 9-11 (B.R.D.)

(Eingegangen den 26. Mai 1975)

Summary

Cyclohexene, dissolved in benzene is homogeneously oxidised with $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ as catalyst. No induction period is observed if the concentration of hydroperoxide has a critical value. The reaction rate r increases with the concentration of cyclohexene from $r = 1$ to $15 \text{ mMol O}_2 \text{ l}^{-1} \text{ min}^{-1}$ in pure cyclohexene with turnover numbers of 3000. Product composition is practically independent of the catalyst and cyclohexene concentrations.

Einleitung

Cyclohexen kann mit Übergangsmetallkomplexen des Rhodiums und Iridiums katalytisch in homogener Reaktion mit Sauerstoff bei 1 atm oxidiert werden [1-5]. Die Aktivität verschiedener d^8 -Komplexe variiert nur wenig mit der unterschiedlichen Elektronendichte am Zentralatom. Wird die katalytische Oxidation mit hydroperoxidfreiem Cyclohexen durchgeführt, so werden längere Induktionsperioden beobachtet, während mit hydroperoxidhaltigem Cyclohexen die Reaktion sofort startet [3]. Weiterhin wurde gefunden, dass $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ in Benzol ein sehr schlechter Katalysator für die katalytische Oxidation von Cyclohexen ist [1]. Eigene Versuche zur Kinetik dieser Oxidation mit $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ als Katalysator zeigten nun, dass für jede Katalysatorkonzentration $[\text{Ka}]$ eine kritische Hydroperoxidkonzentration $[\text{HPer}]_{\text{kr}}$ zum Start der Reaktion notwendig ist.

Kritische Hydroperoxidkonzentration $[\text{HPer}]_{\text{kr}}$

Benzollösungen von Cyclohexen mit bekannter Hydroperoxidkonzentration $[\text{HPer}]_0$ wurden bei verschiedenen Katalysatorkonzentrationen $[\text{Ka}]$ bei 60°C unter O_2 oxidiert. Die erhaltenen Reaktionsgeschwindigkeiten r ($\text{mMol O}_2 \text{ l}^{-1} \text{ min}^{-1}$) der Oxidation für 5 % Umsatz sind in der Fig. 1 als Funktion

von $[Ka]$ und $[HPer]_0$ wiedergegeben. Für Lösungen mit $[Cyclohexen] = 1 \text{ Mol l}^{-1}$ waren Induktionszeiten von mehr als 20 Stunden notwendig, wenn bei einer $[Ka] = 2, 3, 4, 5$ und 6 mMol l^{-1} die kritische Hydroperoxidkonzentration kleiner als $0.6, 2.6, 5.6, 10.6$ und 24 mMol l^{-1} war (Fig. 1, Kurven 1, 2, 3, 4 und 5). Werden diese kritischen Hydroperoxidkonzentrationen nur um einige Prozente überschritten, so startet die katalytische Oxidation sofort mit der in der Fig. 1 angegebenen Geschwindigkeit r , welche wie die Fig. 1 zeigt, auch durch höhere Peroxidkonzentrationen nicht gesteigert werden konnte. Dabei war es gleichgültig, ob die höhere Peroxidkonzentration beim Start der Reaktion vorhanden war oder während der Reaktion durch Einspritzen von hydroperoxidhaltigem Cyclohexen eingestellt wurde. Analoge Ansätze mit Cyclohexenkonzentrationen von $2, 3$ und 4 Mol l^{-1} bei $[Ka] = 2, 3, 4, 5$ und 6 mMol l^{-1} zeigten die gleichen Effekte, das heisst, die Oxidation startet nur dann sofort, wenn die kritischen Hydroperoxidkonzentrationen je nach Katalysatorkonzentration wieder grösser als $0.6, 2.6, 5.6, 10.6$ und 24 mMol l^{-1} waren. Die kritische Hydroperoxidkonzentration für den Start der Oxidation hängt somit nur von der jeweiligen Katalysatorkonzentration ab, aber nicht von der Cyclohexenkonzentration.

Die beobachteten Induktionsperioden waren umso grösser je positiver die Differenz $[HPer]_{kr} - [HPer]_0$ ist.

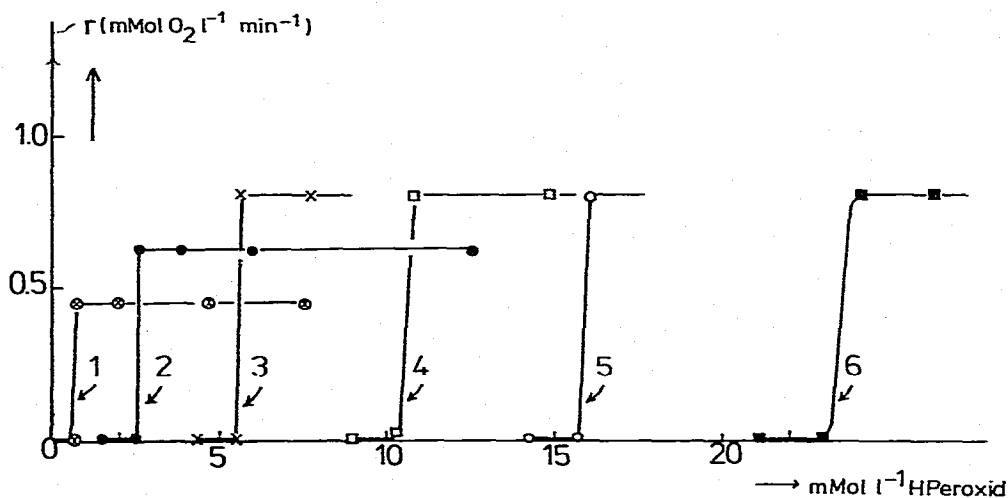


Fig. 1. Reaktionsgeschwindigkeit r ($\text{mMol O}_2 \text{ l}^{-1} \text{ min}^{-1}$) der Oxidation von Cyclohexen, gelöst in Benzol bei 60°C mit dem Katalysator $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ als Funktion der Hydroperoxidkonzentration $[HPer]$ (in mMol l^{-1}): $[Cyclohexen] = 1 \text{ Mol l}^{-1}$; $p(\text{O}_2) = 400 \text{ Torr}$; Ansatz: 25 ml . Die Kurven 1, 2, 3, 4, 5 und 6 entsprechen einer $[Ka]$ von 1, 2, 3, 4, 5 und 6 mMol l^{-1} .

Aus der Fig. 1 erkennt man weiterhin, dass die $[HPer]_{kr}$ nicht linear mit der $[Ka]$ zunimmt. Trägt man jedoch $[Ka]^2$ gegen $[HPer]_{kr}$ auf, so erhält man innerhalb der Reproduzierbarkeit der Messungen eine Linearität (Fig. 2). Unabhängig von der Cyclohexen-Konzentration wurde der Quotient $[HPer]_{kr}/[Ka]^2 = 6.2 \times 10^3$ gefunden.

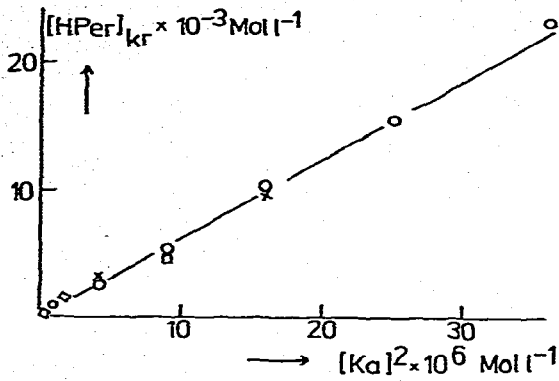


Fig. 2. Kritische Hydroperoxidkonzentration $[HPer]_{kr}$ als Funktion von $[Ka]^2$ für $[Cyclohexen] = 1$ (○); 2 (X) und 3 (□) Mol l⁻¹.

Reaktionsgeschwindigkeit r als Funktion von $[Ka]$ und $[Cyclohexen]$

Wenn auch die Geschwindigkeit r der katalytischen Oxidation von Cyclohexen für $[HPer]_o > [HPer]_{kr}$ nicht von der $[HPer]_o$ abhängt, so ist sie

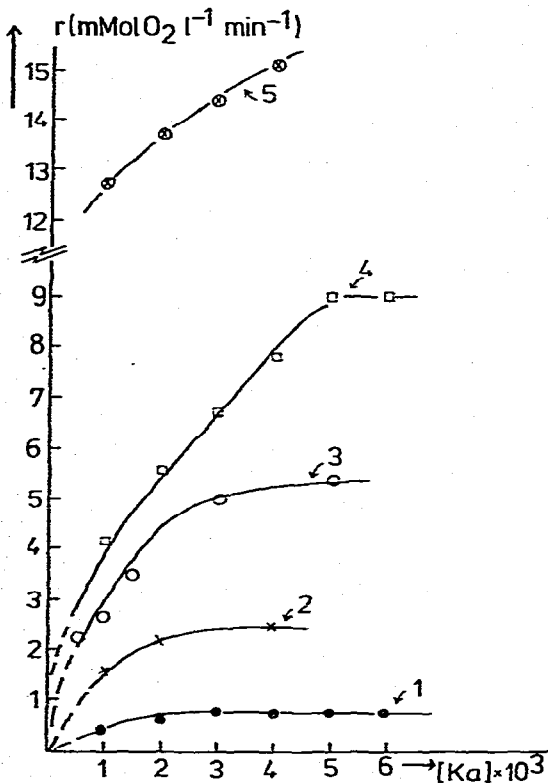


Fig. 3. Geschwindigkeit r der O_2 -Aufnahme ($mMol O_2 l^{-1} min^{-1}$) in den ersten 30 Minuten der Oxidation von Cyclohexen, gelöst in Benzol bei 60 °C; mit dem Katalysator $IrCl(CO)(PPh_3)_2$ als Funktion der $[Ka]$ und $[Cyclohexen]$; $p(O_2) = 400$ Torr. Die Kurven 1, 2, 3 und 4 entsprechen einer $[Cyclohexen] = 1, 2, 3, 4$ Mol l⁻¹; Kurve 5: reines Cyclohexen (Konz. ≈ 9.86 Mol l⁻¹); $[HPer]$ beim Start: 25 mMol l⁻¹.

jedoch, wie Fig. 3 zeigt, eine Funktion von $[Ka]$ und $[Cyclohexen]$. Die r Werte nehmen mit steigender Konzentration von Cyclohexen zu, streben aber bei konstanter Cyclohexen-Konzentration mit steigender $[Ka]$ jeweils einem maximalen Wert für r zu. Für die praktische Durchführung der katalytischen Oxidation ist es somit am zweckmässigsten in reinem Cyclohexen (Fig. 3, Kurve 5) mit $[Ka] = 1$ bis $2 \times 10^{-3} \text{ Mol l}^{-1}$ zu arbeiten.

Umsatz-Zeitkurven

Bisher wurde nur die Reaktionsgeschwindigkeit r zu Beginn der katalytischen Oxidation diskutiert. Ob eine katalytische Reaktion als präparative Methode in Frage kommt, hängt letztlich nur von den Umsatz-Zeitkurven und der Umsatzzahl UZ ab. An einen effektiven homogenen Katalysator ist die Forderung zu stellen, in angemessenen Zeiten sehr viele Substratmoleküle pro Katalysatormolekül umzusetzen (Umsatzzahl UZ) ohne wesentlich an Aktivität einzubüssen. Wir untersuchten daher für $[Ka] = 2 \times 10^{-3} \text{ Mol l}^{-1}$ den Verlauf der Umsatz-Zeitkurven der Oxidation, wobei die aufgenommenen $\text{mMol O}_2 \text{ l}^{-1}$ als Mass für den chemischen Umsatz genommen wurden. Die Ergebnisse sind in Fig. 4 dargestellt. Die Kurven 1, 2, 3 und 4

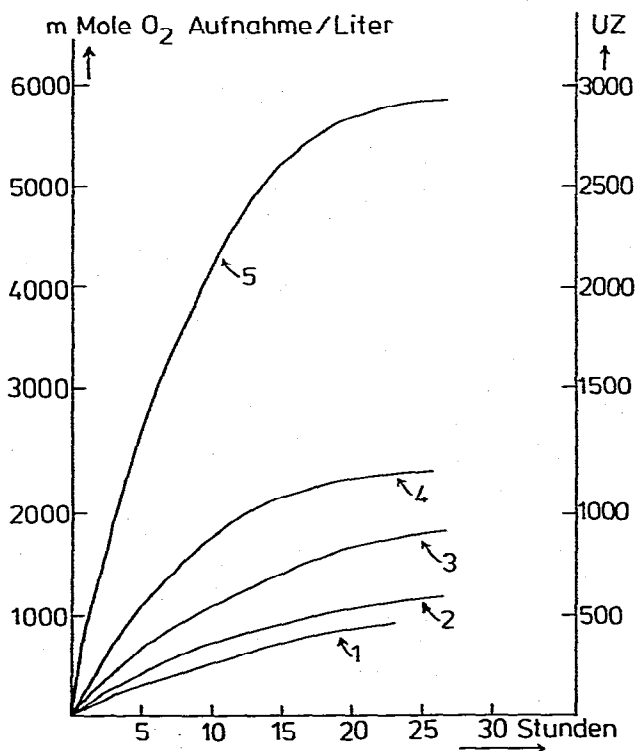


Fig. 4. Umsatz-Zeitkurven der katalytischen Oxidation von Cyclohexen, gelöst in Benzol bei 60°C mit dem Katalysator $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$; $[Ka] = 2 \times 10^{-3} \text{ Mol l}^{-1}$; $p(\text{O}_2) 400 \text{ Torr}$; die Kurven 1, 2, 3 und 4 entsprechen einer $[Cyclohexen] = 1, 2, 3$ und 4 Mol l^{-1} . Kurve 5: reines Cyclohexen (9.86 Mol l^{-1}) $\text{UZ} = \text{mMol O}_2 \text{ l}^{-1} / 2 \times 10^{-3} \text{ Mol l}^{-1}$; Ansatz: 15 ml; Die Werte sind umgerechnet auf 1 Liter Ansatz. $[\text{HPer}]$ beim Start: 25 mMol l^{-1} .

entsprechen einer [Cyclohexen] von 1, 2, 3 und 4 Mol l⁻¹. Kurve 5 gibt die O₂-Aufnahme in reinem Cyclohexen wieder. Die Zeit-Umsatz-Kurven verlaufen umso günstiger je grösser die [Cyclohexen] ist. In reinem Cyclohexen wird das Optimum erreicht. Allerdings wird der Umsatz bei allen Ansätzen mit zunehmender Reaktionszeit kleiner, und nachdem pro Mol Cyclohexen ungefähr 70 Mol% Sauerstoff aufgenommen wurde, ist die O₂-Aufnahme nur noch sehr gering. Bei weiterem Zusatz von Cyclohexen zum Ansatz der Kurve 5 (Fig. 4) wurde keine Steigerung der O₂-Aufnahme beobachtet. Der Katalysator war desaktiviert. Die erreichbaren Umsatzzahlen UZ lagen bei 3000.

Produktzusammensetzung

Bei der katalytischen Oxidation von Cyclohexen werden Cyclohexen-2-on-1 (I), Cyclohexen-2-ol-1 (II), Cyclohexenepoxid (III) und Cyclohexenhydroperoxid (IV), sowie andere Produkte (V) erhalten [3-5]. Es interessierte daher die Frage, ob die katalytische Oxidation mit IrCl(CO)(PPh₃)₂ selektiv in Bezug auf ein Produkt geführt werden kann. Es wurde daher für verschiedene Konzentrationen an Katalysator und Cyclohexen einschliesslich der Oxidation von reinem Cyclohexen die Produktverteilung als Funktion der Mol% des aufgenommenen Sauerstoffs bestimmt. Das Ergebnis ist in Fig. 5 graphisch dargestellt und zeigt, dass innerhalb der experimentellen Genauigkeit unabhängig von [Ka], [Cyclohexen] und Umsatz das Verhältnis von I/II/V = 45/33/22 war. Der Gehalt an III und IV lag nach 1 Stunde

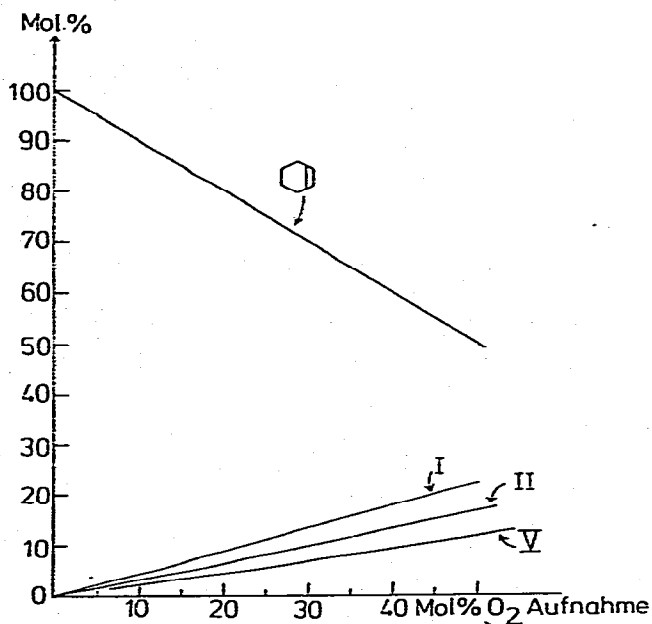


Fig. 5. Produktzusammensetzung der katalytischen Oxidation von Cyclohexen, gelöst in Benzol bei 60 °C mit dem Katalysator IrCl(CO)(PPh₃)₂ als Funktion der Mol% O₂ aufgenommen. Die Werte wurden erhalten mit [Ka] = 2, 3 und 4 mMol l⁻¹ und [Cyclohexen] = 2, 3, 4 und 9.86 Mol l⁻¹ (reines Cyclohexen); I: Cyclohexen-2-on-1; II: Cyclohexen-2-ol-1; V: nicht identifizierte Produkte.

Reaktionszeit konstant bei 1-2 Mol%. Auch bei der Oxidation von Cyclohexen und Cyclopenten mit $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ in Benzol wurden nur geringe Mengen von Epoxiden nachgewiesen [1].

Experimentelles

Gemessen wurde die O_2 -Aufnahme als Funktion der Zeit in der schon beschriebenen Apparatur für Hydrierungen [6]. Die Produktzusammensetzung konnte durch GLC (Varian 2800, Carbowax 30 %) bestimmt werden, da Cyclohexen-2-on-1, Cyclohexen-2-ol-1 und Cyclohexenepoxid scharf getrennt wurden. Cyclohexenhydroperoxid wurde titrimetrisch [7] bestimmt. Hydroperoxidhaltiges Cyclohexen wurde durch UV-Bestrahlung von reinem Cyclohexen in einer O_2 -Atmosphäre bei 60°C erhalten, der Peroxidgehalt titrimetrisch bestimmt. Damit liessen sich Cyclohexenlösungen bekannten Peroxidgehalts herstellen.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft and dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 J.P. Colman, M. Kubota und J.W. Hosking, J. Amer. Chem. Soc., 89 (1967) 4809.
- 2 V.P. Kurkov, J.Z. Pasky und J.B. Lavigne, J. Amer. Chem. Soc., 90 (1968) 4743.
- 3 A. Fusi, R. Ugo, F. Fox, A. Pasini und S. Cenini, J. Organometal. Chem., 26 (1971) 417.
- 4 K. Arzoumanian, A. Blanc, U. Hartig und J. Metzger, Tetrahedron Lett., (1974) 1011.
- 5 K. Kaneda, T. Itoh, Y. Fujiwara und S. Teranishi, Bull. Chem. Soc. Japan, 46 (1973) 3810.
- 6 W. Strohmeier und T. Onoda, Z. Naturforsch., B, 24 (1969) 461.
- 7 Houben Weyl, Analytische Methoden, Band II S. 572; Verlag Thieme, Stuttgart, 1953.