

Untersuchungen über die Produkte, die durch Oxydation von Butylbenzol in flüssiger Phase in Anwesenheit von Kobaltpicolinat erhalten werden

Von

D. I. Dimitrov, A. D. Stefanova und L. K. Jankov
Hochschule für Chemische Technologie, Sofia, Bulgarien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 27. Oktober 1969)

Es wurde festgestellt, daß die Oxydation von Butylbenzol in flüssiger Phase mit Luft durch die Anwesenheit von Kobalt-nicotinat hauptsächlich zur Bildung von Butyrophenon und Benzoesäure gelenkt wird. Der wahrscheinliche Oxydationsmechanismus wird vorgeschlagen.

Products of the Oxidation of Butylbenzene in Liquid Phase in Presence of Cobaltous Picolinate

The liquid phase oxidation of butylbenzene by air in the presence of Co picolinate has been studied. It has been established that this catalyst directs the butylbenzene oxidation to butyrophenone and benzoic acid. On the basis of the data presented a probable mechanism of butylbenzene oxidation is suggested.

In einer früheren Abhandlung¹ wurde die katalytische Wirkung der Cobalt- und Mangansalze von α -, β - und γ -Pyridincarbonsäuren auf die Oxydation der alkyларomatischen Kohlenwasserstoffe untersucht, wobei festgestellt wurde, daß das Cobaltpicolinat eine zur Bildung von Carbonylverbindungen und Säuren lenkende Wirkung ausübt.

Ziel unserer weiteren Untersuchungen war die Zusammensetzung der Produkte, die bei der Oxydation von Butylbenzol in flüssiger Phase erhalten wurden, und Aufklärung des Wirkungsmechanismus von Cobaltpicolinat.

Die Oxydation des Butylbenzols wurde unter analogen Bedingungen wie in ¹ durchgeführt. Das nach 10stdg. Oxydation erhaltene Produktgemisch hat folgende Kenndaten: Oxydationszahl = 130,0; Esterzahl = 37,0; Carbonylzahl = 148,0 und Hydroxylzahl = 13,6. Wie

¹ D. I. Dimitrov, L. K. Jankov, A. D. Stefanova und G. D. Draganov, Mh. Chem. **101**, 668 (1970).

daraus ersichtlich, enthält es vorwiegend Säuren und Carbonylverbindungen, und kleine Mengen von Estern und Hydroxylderivaten.

Das Oxydationsprodukt wurde in neutrale und saure Bestandteile getrennt, wobei die neutralen Verbindungen 65,3% und die sauren

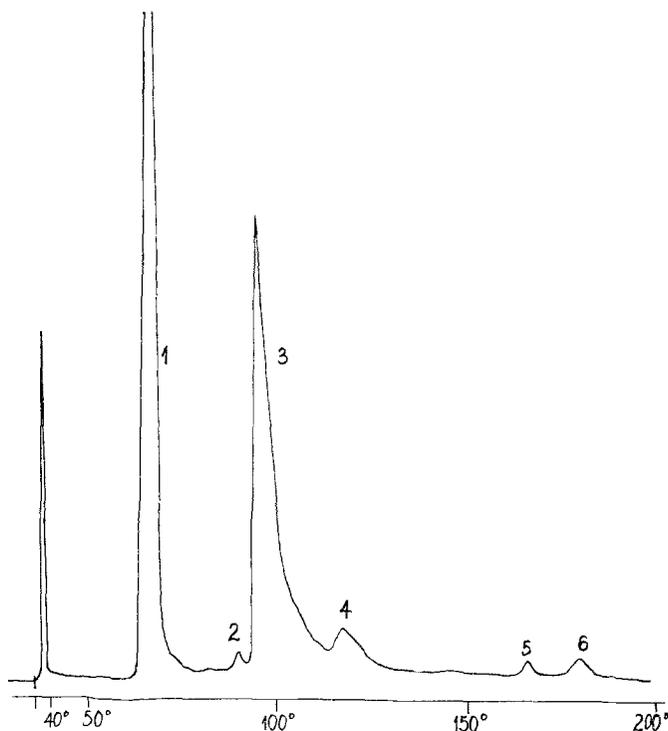


Abb. 1. Gaschromatogramm der neutralen Bestandteile bei der Oxydation von Butylbenzol in Anwesenheit von Kobaltpicolinat
1 = Butylbenzol; 3 = Butyrophenon; 2, 4, 5 und 6 = nicht identifiziert

34,3%, bezogen auf das Oxydationsprodukt, bzw. 49,5% und 20,27%, bezogen auf den eingesetzten Kohlenwasserstoff, ausmachen.

Durch Dünnschichtchromatographie² und letztlich mittels Gaschromatographie³ wurde festgestellt, daß die Neutralfraktion 53,2% nicht oxydiertes Butylbenzol und 35,5% Butyrophenon, ferner kleine Mengen Ester der Ameisen-, Essig- und Propionsäure neben nicht

² A. Ahrem und A. Kuznetzova, Tonkosloinaja Chromatographia, izd. Nauka, Moskva, 1964.

³ W. E. Harris und H. W. Habgood, Programmed temperature Gas Chromatography, J. Wiley & Sons, Inc., New York, 1966.

identifizierten Verbindungen enthält (Abb. 1). Die Ester wurden als Hydroxamate einer Dünnschichtchromatographie unterworfen⁴.

Die nach Beseitigung des Lösungsmittels isolierten Säuren stellen cremefarbige Kristalle (Säurezahl = 444) dar, wurden durch Schmp. (121,5° C) und Mischschmelzpunkt mit Benzoesäure identifiziert; dies bestätigten wir mittels IR-Spektren. Die Ausbeute beträgt 34,1%, bezogen auf das Oxydationsprodukt, bzw. 25,7% auf den Kohlenwasserstoff bezogen. Durch Dünnschichtchromatographie wurde auch die Anwesenheit von Ameisen-, Essig- und Propionsäure festgestellt. Bei längerem Stehen schied sich aus dem Kondensat Wasser ab. Nach dessen Beseitigung wurde das Kondensat mittels Gaschromatographie qualitativ und quantitativ analysiert. Es stellte sich heraus, daß das trockene Kondensat 80% Butylbenzol, 0,6% Essigsäure, 0,8% Ameisensäure und 2,4% Propionsäure neben einigen nicht identifizierten Komponenten enthält (Abb. 2).

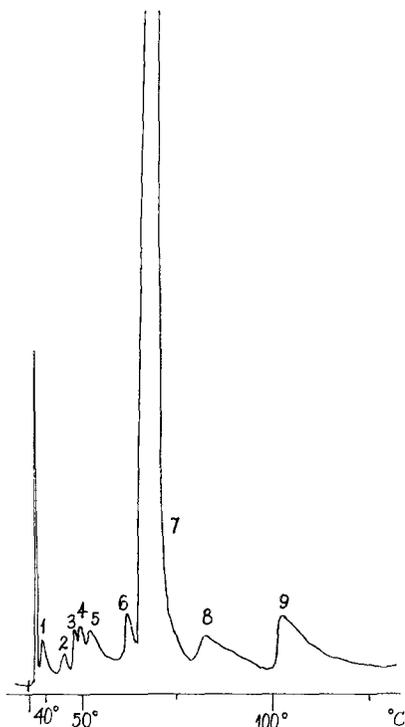


Abb. 2. Gaschromatogramm des trockenen Kondensats bei der Oxydation von Butylbenzol in Anwesenheit von Kobaltpicolinat

1 = Ameisensäure; 2 = Essigsäure;
5 = Propionsäure; 7 = Butylbenzol;
3, 4, 6, 8 und 9 = nicht identifiziert

Reaktionskette: 1) Aktivierung des molekularen Sauerstoffs und 2) Aktivierung der Hydroperoxide.

Wegen einer gewissen strukturellen Ähnlichkeit der Phthalocyanine mit unserem Katalysator können wir den Reaktionsmechanismus

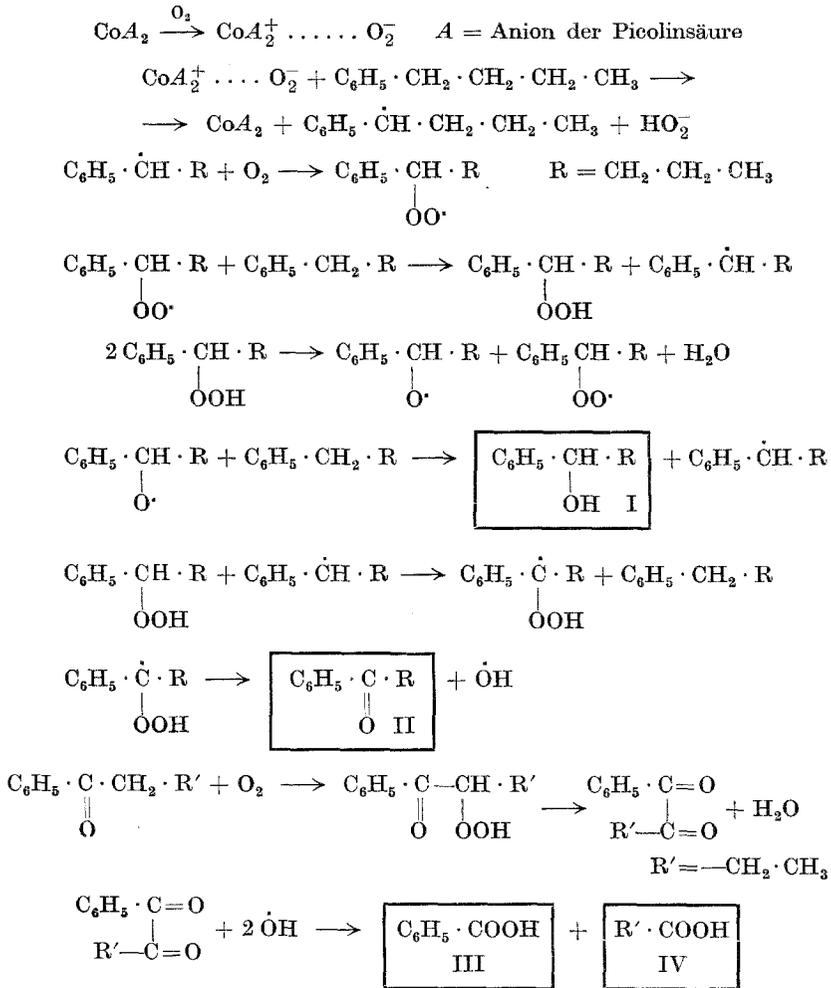
Nach *Hock* und *Kropf*^{5, 6}, die die Wirkung der Phthalocyaninkomplexe auf die Oxydation der Kohlenwasserstoffe untersuchten, bestehen zwei Möglichkeiten zur Entstehung einer

⁴ I. Hais und K. Macek, *Chromatographia na bumage*, izd. Inostranaia Lit., Moskva, 1962, p. 762.

⁵ H. Hock und H. Kropf, *J. prakt. Chem.* [4] **9**, 173 (1959).

⁶ H. Kropf, *Ann. Chem.* **637**, 73, 112 (1960).

ziemlich befriedigend erklären. Wir halten es für möglich, daß unter unseren experimentellen Bedingungen beide Möglichkeiten zur Bildung freier Radikale an dem Prozeß der Radikalkettenbildung teilnehmen:



Wie ersichtlich, stimmt der von uns vorgeschlagene Mechanismus vollkommen mit den experimentell erhaltenen Ergebnissen überein. Der Nachweis unbedeutender Mengen von Essig- und Ameisensäure, wie auch die von uns nicht identifizierten Komponenten, spricht aber dafür, daß neben dem Hauptprozeß auch irgendwelche Nebenreaktionen in kleinem Maßstab verlaufen.

Aus den Ergebnissen wird klar, daß nach 10stdg. Oxydation von 40 g Butylbenzol 16,73 g zurückbleiben und 23,27 g sich oxydieren. So

werden zur Bildung von Butyrophenon und Benzoesäure 17,75 g Butylbenzol verbraucht, d. h. 76,2% setzen sich in die oben erwähnten Produkte um und ein Teil der anfänglichen Menge reagiert weiter bis zur Bildung von Propion-, Essig- und Ameisensäure, welche ihrerseits mit dem 1-Phenyl-1-butanol (I) die entsprechenden Ester ergeben.

Daraus folgt, daß sich bei den gegebenen Bedingungen (und dem gewählten Katalysator) das Butylbenzol zu einem hohen Grad in Benzoesäure und Butyrophenon umsetzt.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen

Die Oxydation des Butylbenzols erfolgte in einer Standard-Apparatur⁷.

Die verwendeten Lösungsmittel sind nach den chromatographischen Forderungen von *Brockmann* bearbeitet worden.

Die Dünnschichtchromatographie wurde mit Silikagel *DC*, Riedel de Haën (Seelze, Hannover) durchgeführt, wobei die Platten 30 Min. bei 110° C aktiviert wurden.

Die IR-Spektren wurden mit dem Apparat UR-10 in CHCl_3 aufgenommen. Die gaschromatographischen Bestimmungen wurden mittels eines Shimadzu GC-1C, unter Verwendung von Silikon SE-30, aufgetragen auf Chromaton N, Trägergas N_2 (50 ml/min), mit Flammen-Ionisierungsdetektor und Programm 40 bis 250° C bei 4° C pro Minute, 1 Min. isotherm bei 40° C und 10 Min. isotherm bei 250° C durchgeführt.

Oxydation von Butylbenzol in flüssiger Phase

Butylbenzol (40 g) wurde in Anwesenheit von Kobaltpicolat (0,01 g), mit Luft (25 l/h), unter Erhitzen auf 110° C im Laufe von 10 Stdn. oxydiert. Es wurden 26,10 g Oxydat und 10,23 g Kondensat erhalten.

Trennung des Oxydats (des Oxydationsproduktes) und Untersuchung seiner Zusammensetzung

Das Oxydat (26,10 g) wurde 400 ml in Äther gelöst und 5mal mit je 200 ml 1proz. NaOH extrahiert. Das erhaltene alkalische Extrakt wurde mit 2proz. H_2SO_4 bis zu kongosaurer Reaktion angesäuert und mit 5 · 250 ml Äther extrahiert. Das Ätherextrakt wurde mit Wasser, 1proz. NaHCO_3 -Lösung und Wasser bis zu neutraler Reaktion gewaschen. Nach Trocknung und Beseitigung des Lösungsmittels erhielt man 10,23 g cremefarbige Kristalle. Der Ätherauszug, enthaltend die neutralen Produkte, ergibt nach Trocknung und Abdestillieren des Äthers eine schwach gelbe ölige Flüssigkeit (19,80 g).

Untersuchung der Zusammensetzung der Säuren

Die Säuren wurden mehrmals aus Wasser mit Aktivkohle umkristallisiert. Ausb. 9,60 g weiße schuppenartige Kristalle mit Schmp. 121,5° (*Kofler-Apparat*), wobei der Mischschmelzpunkt mit einer authentischen Probe von

⁷ N. Emanuel, E. Denisov und Z. Majsus, Tsepnie reaktivii oksilenija uglerodorodov v zidkoi phase, izd. Nauka, Moskva, 1965.

Benzoessäure keine Erniedrigung ergab. Das IR-Spektrum des erhaltenen Produktes stimmt vollkommen mit demjenigen der Benzoessäure überein.

Untersuchung der Zusammensetzung des neutralen Produktes

a) Dünnschichtchromatographie

Platten 10 · 14 cm, mit Schichtdicke 0,250 mm, n-Hexan: Aceton (4 : 1), Sprühreagens — 1proz. Vanillinlösung in konz. H₂SO₄. Vergleichssubstanzen: Butylbenzol, Butyrophenon. 6 Flecken, von welchen zwei gleiche R_f-Werte wie Butylbenzol bzw. Butyrophenon aufweisen.

Dünnschichtchromatographie der Ester als Hydroxamate

Die Ester wurden in Hydroxamsäuren nach den in der Literatur bekannten Methoden übergeführt. Platten 10 · 14 cm, Schichtdicke 0,250 mm, Amylalkohol: Eisessig: Wasser (8 : 1 : 10), Sprühreagens — 1proz. wäßr. Lösung von FeCl₃. 3 Flecken, die den Vergleichssubstanzen Hydroxamate der Ameisen-, Essig- und Propionsäure entsprachen.

Gaschromatographie

Alle Gaschromatogramme wurden zwecks Vergleich der Retentionszeiten der einzelnen Komponenten bei ein und demselben Programm durchgeführt.

Auf Abb. 1 ist das Gaschromatogramm der neutralen Verbindungen, identifiziert mittels Vergleichschromatogramm (enthaltend Toluol, Äthylbenzol, Propylbenzol, Butylbenzol, Amylbenzol, Decylbenzol, Acetophenon und Butyrophenon) angegeben. Es wurden nachgewiesen: Butylbenzol und Butyrophenon. Die übrigen Komponenten, insgesamt 11,3% den neutralen Bestandteilen oder 5,62% dem Rohstoff gegenüber, stellen höchstwahrscheinlich Ester der oben erwähnten Säuren mit 1-Phenyl-1-butan dar.

Untersuchung der Zusammensetzung der Kondensate

Bei der Oxydation in der flüssigen Phase wurde ein Kondensat von 10,23 g (25,6%, bez. auf den Kohlenwasserstoff) aufgefangen, das sich nach Stehen von 2,54 ml Wasser trennte.

a) Dünnschichtchromatographie

Platten 10 · 14 cm, Schichtdicke 0,250 mm, Äthanol—Ammoniak—Wasser (100 : 16 : 12); Sprühreagens Bromkresolgrün. 3 Flecken, die den Vergleichssubstanzen Ameisen-, Essig- und Propionsäure entsprachen, wobei der letzte Fleck der größte war.

b) Gaschromatographie

Die Chromatographie wurde unter analogen Bedingungen durchgeführt. Es wurden 9 Peaks nachgewiesen, von denen 4 mit Ameisen-, Essig-, Propionsäure und Butylbenzol (Abb. 2) identifiziert wurden. Die Ameisensäure beträgt 0,8% des trockenen Kondensates, die Essigsäure 0,6%, Propionsäure 2,4% und Butylbenzol 80% des trockenen Kondensats (15,3%, bez. auf eingesetztes Produkt).