

Untersuchungen über die Oxydation von Mesitylen in Anwesenheit von Kobaltacetylacetonat

Von

A. D. Stefanova, L. K. Jankov und D. I. Dimitrov

Aus der Hochschule für chemische Technologie, Sofia, Bulgarien

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 13. Mai 1971)

Studies of the Oxidation of Mesitylene in the Presence of Cobaltpentane-2.4-dione

Liquid phase oxidation of mesitylene with oxygen in the presence of cobalt(II)-pentane-2.4-dione was studied and found to yield principally 3.5-dimethylbenzoic acid and 5-methyl isophthalic acid. 3.5-Dimethyl benzyl alcohol and the corresponding aldehyde were identified as intermediate products in the neutral fraction. The crude oxidized mixture was analysed qualitatively and quantitatively by analytical and preparative thin layer chromatography, gas chromatography, and IR- and NMR-spectroscopy.

Bei der Flüssigphaseoxydation von Mesitylen mit Sauerstoff lenkt Kobalt(II)-acetylaceton den Prozeß vorwiegend in Richtung auf 3,5-Dimethylbenzoesäure und 5-Methylisophthalsäure. In der Neutralfraktion fanden sich als Zwischenprodukte 3,5-Dimethylbenzylalkohol und der zugehörige Aldehyd. Zur qualitativen und quantitativen Analyse der Komponenten des rohen Oxydationsprodukts wurden analytische und präparative Dünnschichtchromatographie, Gaschromatographie, IR- und NMR-Spektroskopie herangezogen.

Die Trimesinsäure, erhalten durch die Oxydation von Mesitylen, findet breite Anwendung bei der Synthese von Weichmachern, Farbstoffen und neuen Elastomeren¹.

Die Oxydation von Mesitylen zu Polycarbonsäuren kann durchgeführt werden mit verd. Salpetersäure², mit Luft in Anwesenheit von Kobaltkatalysatoren³, in essigsäurem Medium und mit Katalysatoren, aktiviert mit Bromverbindungen⁴.

Bei der Oxydation von Mesitylen in flüssiger Phase haben wir die katalytische Wirkung des Kobaltacetylacetonats, eines neuen, verhältnismäßig wenig charakterisierten und bei den Trimethylbenzolen bisher nicht verwendeten Katalysators, untersucht.

Die Aktivität des erwähnten Katalysators wurde an Hand der Sauerstoffaufnahme unter Verwendung einer gasometrischen Apparatur geprüft. Die Kurven (Abb. 1) zeigen die Wirkung der Katalysatorkonzentration auf die Sauerstoffaufnahme. Wie ersichtlich, beginnt die Oxydation ohne Katalysator nach einer ziemlich langen Induktionsperiode, welche mit der Erhöhung der Katalysatormenge stark abnimmt und bei 1,5% Katalysatorkonzentration nur noch 6 Minuten beträgt.

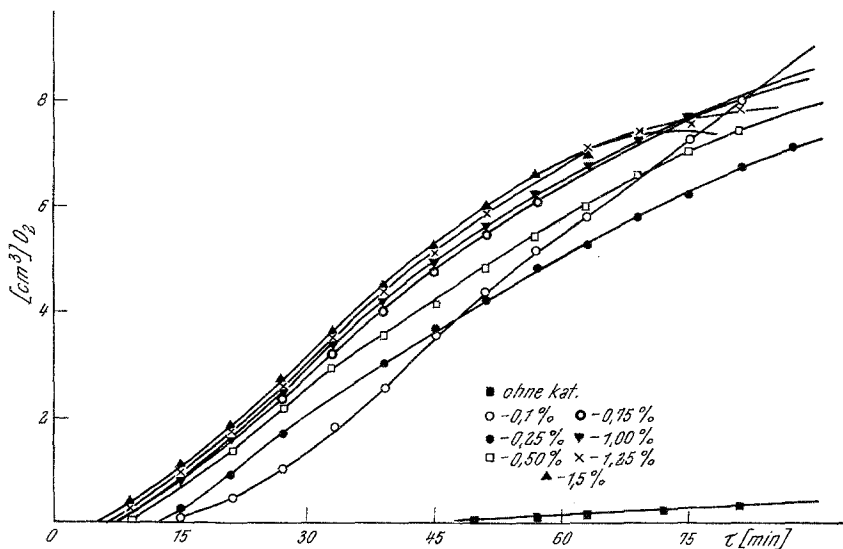


Abb. 1. Einfluß der Konzentration von Kobaltacetylacetonat auf die Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme

Abb. 2 zeigt, daß die niedrigste Konzentration von Kobaltacetylacetonat, die die Oxydation beschleunigt, $0,1 \cdot 10^{-2}$ bis $0,6 \cdot 10^{-2}$ Mol/cm³ beträgt, während eine Menge von $2,0 \cdot 10^{-2}$ bis $3,5 \cdot 10^{-2}$ Mol/cm³ keinen wesentlichen Einfluß ausübt (die Kurven verlaufen flach). Besonders intensiv ist der Einfluß des Katalysators in der Anfangsphase der Oxydation.

Bei der Oxydation des Mesitylens liegt die optimale Temperatur bei 140—150 °C. Bei 140 °C setzt die Reaktion ohne Induktionsperiode ein. Die Aktivierungsenergie beträgt in Anwesenheit von Kobaltacetylacetonat nach der Gleichung von Arrhenius $71 \cdot 10^3$ cal/Mol.

Der Einfluß von Kobaltacetylacetonat wurde untersucht auch in bezug auf die Oxydationsprodukte. Die Oxydation wurde in einem periodisch wirkenden Glasreaktor vorgenommen und zur Kontrolle des Oxydationsprozesses im Verlaufe der Reaktion periodisch die Änderungen der Säure-, Carbonyl- und Esterzahlen verfolgt. Die Daten in Tab. 1

zeigen, daß Kobaltacetylacetonat vorwiegend die Bildung von Säuren bewirkt.

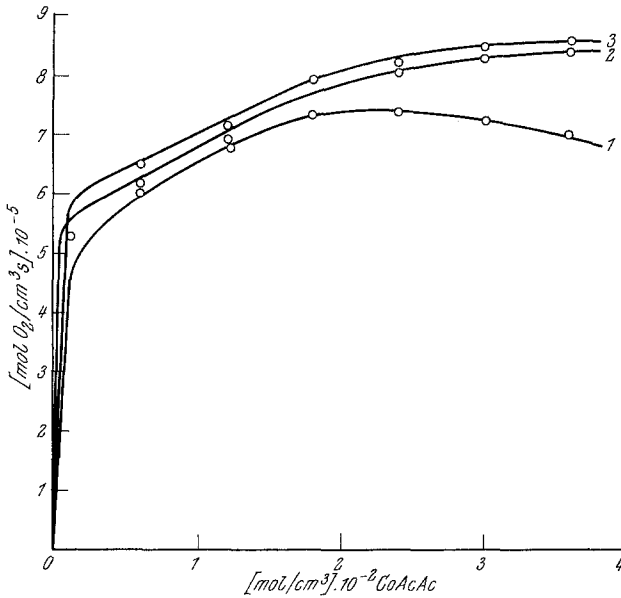


Abb. 2. Änderung der Oxydationsgeschwindigkeit des Mesitylens in Abhängigkeit von der Katalysatorkonzentration. Kurve 1: Änderung der Oxydationsgeschwindigkeit in 40 Min.; Kurve 2: Änderung der Oxydationsgeschwindigkeit in 60 Min.; Kurve 3: Änderung der Oxydationsgeschwindigkeit in 80 Min.

Tabelle 1. Einfluß des Kobaltacetylacetonats auf die Produkte der Reaktion

Reaktionsbedingungen	Proben pro Stdn.	Analysen in mg KOH/g		
		Säurezahl	Esterzahl	Carbonylzahl
Mesitylen mit Luft als Oxydationsmittel	1	23,70	21,10	30,6
	2	55,90	38,70	55,80
	3	111,00	56,90	43,50
Mesitylen mit Oxydationsmittel Luft : Sauerstoff 1 : 1	1	116,50	43,50	51,80
	2	166,40	63,30	54,20
	3	174,20	84,00	57,80
	4	197,20	99,30	50,70

Die Untersuchungen zeigten, daß die Reaktion wesentlich beschleunigt werden kann, wenn man als Oxydationsmittel eine Mischung von Luft und Sauerstoff im Verhältnis 1 : 1 und Durchfluß 1000 l/kg Stde. (Tab. 1) verwendet. Dabei vermindert sich die Zeit, bis eine bestimmte

Oxydationsphase erreicht ist, etwa auf ein Drittel. Bei Verwendung des Oxydationsmittels Luft : Sauerstoff 1 : 1 wächst parallel mit dem Anstieg der Säurezahl auch die Esterzahl, wobei die Carbonylzahl fast unverändert bleibt. Damit erweist sich das Kobaltacetylacetonat als ein zuverlässiger Katalysator zur Lenkung der Reaktion zur Bildung von sauerstoffhaltigen Produkten.

Das erhaltene Oxydat mit der höchsten Säurezahl (200,50 mg KOH/g) wurde durch Behandeln mit NaOH in neutrale und saure Komponenten getrennt.

Mittels Dünnschichtchromatographie wurde festgestellt, daß die sauren Produkte aus zwei Komponenten bestehen: Säure I mit $R_f = 0,88$ und Säure II mit $R_f = 0,74$. In Vergleichsversuchen zeigten 3,5-Dimethylbenzoesäure bzw. 5-Methylisophthalsäure (Abb. 3) die gleichen R_f -Werte; Trimesinsäure konnte nicht einmal in Spuren im Dünnschichtchromatogramm nachgewiesen werden.

Zwecks endgültiger Identifizierung obiger Säuren wurden sie durch präparative Dünnschichtchromatographie bei denselben Bedingungen in reiner Form erhalten.

Die Säure I hatte Schmp. 166—168 °C (3,5-Dimethylbenzoesäure, Schmp. 166—170 °C)⁵. Im IR-Spektrum des Methylesters der Säure I sind die Absorptionen bei 3020 cm^{-1} , die den aromatischen Kern charakterisieren, klar zu sehen. Die Anwesenheit von an den aromatischen Kern gebundenen Methylgruppen zeigt sich durch die Absorptionsbanden bei 2955, 2925, 1460, 1442 cm^{-1} . Die starke Absorption bei 1730 cm^{-1} zeigt den Methylester einer aromatischen Karbonsäure an. Die zwei Absorptionen bei 870 und 682 cm^{-1} charakterisieren einen symmetrisch trisubstituierten aromatischen Kern.

Die endgültige Feststellung der Struktur der Säure I erfolgte durch das NMR-Spektrum des Methylesters. Es zeigte bei 7,72 τ ein scharfes Signal, entsprechend 6 H der Kern-Methylgruppen; ein scharfes Signal bei 6,22 τ , das den 3 Methylprotonen des Methylesters der aromatischen Monocarbonsäure zuzuordnen ist; das Signal bei 3,00 τ entspricht 1 H (in p-Stellung zu dem Methylester der aromatischen Carbonsäure); das Signal bei 2,55 τ entspricht den 2 H in o-Stellung zur Methoxycarbonylgruppe im aromatischen Kern.

Die Säure II hatte Schmp. 295—297 °C (5-Methylisophthalsäure, Schmp. 290—299 °C). Das IR-Spektrum des Methylesters der Säure II zeigt die charakteristischen Absorptionen für den aromatischen Kern bei 3080 und 3020 cm^{-1} . Die Absorptionen bei 2968, 2862 und 1455 cm^{-1} zeugen von Methylgruppen; die charakteristischen Banden für Methylester der aromatischen Dicarbonsäuren liegen entsprechend bei 1732, 1718, 1320 und 1145 cm^{-1} . Die Banden bei 875 und 682 cm^{-1} sprechen für einen symmetrisch trisubstituierten aromatischen Kern.

Das NMR-Spektrum des Methylesters der Säure II zeigt folgende charakteristischen Banden: bei 7,92 τ (3 H) für die Methylgruppe an dem aromatischen Kern; zwei Signale bei 6,26 und 6,24 τ , die den 6 H der Methylester der Dicarbonsäure entsprechen. Das Signal bei 2,64 τ entspricht 2 Protonen in o-Stellung zur Methylgruppe im aromatischen Kern und das

Signal bei 2,28 τ charakterisiert 1 H in p-Stellung zu dieser Methylgruppe. Säure II ist also mit der 5-Methylisophthalsäure identisch.

Auch die neutralen Komponenten wurden mittels Dünnschicht- und Gaschromatographie untersucht.

Das Dünnschichtchromatogramm (Abb. 4) zeigt, daß sieben neutrale Komponenten vorliegen, von denen durch entsprechende Vergleichs-

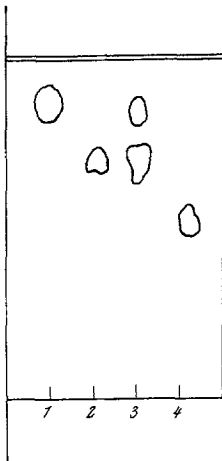


Abb. 3

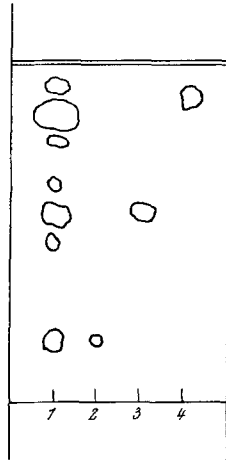


Abb. 4

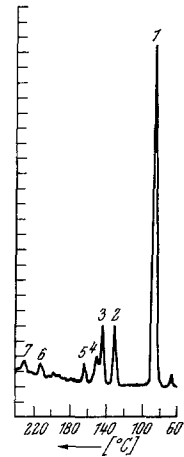


Abb. 5

Abb. 3. Dünnschichtchromatographie der sauren Komponenten aus Mesitylen. 1: Mesitinsäure; 2: 5-Methylisophthalsäure; 3: Säuren aus Mesitylen; 4: Trimesinsäure

Abb. 4. Dünnschichtchromatographie der neutralen Komponenten aus Mesitylen. 1: Neutrale Komponenten aus Mesitylen; 2: Mesitylalkohol; 3: Mesitylaldehyd; 4: Mesitylen

Abb. 5. Gaschromatographie der Neutralkomponente aus Mesitylen. Maximum 1: Mesitylen; Maximum 2: Mesitylaldehyd; Maximum 3: Mesitylalkohol

substanzen die wichtigsten als Mesitylen, Mesitylaldehyd und Mesitylalkohol erkannt wurden.

Das quantitative Mengenverhältnis dieser Verbindungen wurde mittels Gaschromatographie (Abb. 5) bestimmt. Das Mesitylen ist in der Hauptmenge enthalten (66,8% der neutralen Komponenten) (Maximum 1). Die folgenden Maxima (2, 3) entsprechen 10,4% Mesitylaldehyd und 10,4% Mesitylalkohol. Die übrigen Maxima, zusammen 12% der Neutralfraktion, wurden wegen Mangels an Vergleichssubstanzen nicht identifiziert.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen

Alle Schmelzpunkte wurden im *Kofler*-Apparat bestimmt.

Alle verwendeten Lösungsmittel wurden gereinigt gemäß den chromatographischen Anforderungen.

Die Dünnschichtchromatographie wurde auf Platten 5×14 cm, Schichtdicke 0,25 mm (analytisch bestimmt), bzw. 20×20 cm (Schichtdicke 0,50 mm) bei präparativen Trennungen, durchgeführt. In allen Fällen wurde Kieselgel DG, Riedel de Haën AG., Seelze-Hannover, verwendet. Die Platten wurden 30 Min. bei 110°C aktiviert.

Die IR-Spektren wurden mit dem IR-Spektrophotometer Zeiss UR-10 in CCl_4 aufgenommen und die Banden in cm^{-1} angegeben.

Die NMR-Spektren wurden mit dem NMR-Spektrophotometer Jeol 60 Mc in CCl_4 oder *DMSO* gegen *TMS* als inneren Standard aufgenommen. Die Signale sind in τ angegeben.

Die gaschromatographischen Bestimmungen wurden mit CHROM³ (ČSSR) auf einer Silicon SE-30-Säule aufgetragen auf Chromaton N), Säulenlänge 1,15 m, Trägergas N_2 , 50 ml/Min. durchgeführt.

Die Identifizierung erfolgte mit einem Flammen-Ionisationsdetektor. Die Bestimmung der neutralen Komponenten erfolgte unter folgendem Programm: 5 Min. isothermisch bei 60°C , von 60 bis 220°C mit einer Anwärmegeschwindigkeit $4^\circ\text{C}/\text{Min.}$, 10 Min. isothermisch bei 220°C .

Charakteristik des Kohlenwasserstoffs und des Katalysators

Bei unseren Untersuchungen wurde Mesitylen (1,3,5-Trimethylbenzol) der Firma Fluka, Schweiz, Reinheit 99,8%, verwendet. Durch Gaschromatographie wurde als Beimengung Pseudocumol festgestellt. Die physikalisch-chemische Charakteristik ist folgende: $n_{\text{D}}^{20} = 1,4981$, $d_4^{20} = 0,8662$, $T_k = 164,8^\circ\text{C}$.

Das Kobaltacetylacetonat (*CoAcAc*) ist ein inneres Komplexsalz; es wurde nach der in der Literatur⁶ beschriebenen Methode dargestellt, seine Struktur an Hand des IR-Spektrums aufgeklärt und bewiesen; Kobalt wurde nach der klassischen Methode bestimmt⁷.

Die verwendete gasometrische Apparatur zur Bestimmung der katalytischen Aktivität des Kobaltacetylacetonats bei der Sauerstoffaufnahme, die Apparatur zur Bestimmung des Reaktionsverlaufs in bezug der Produkte (periodisch wirkender Gasreaktor) und die Methoden zur Bestimmung der Säure-, Ester- und Carbonylzahl haben wir kürzlich beschrieben⁸.

Der Einfluß der Konzentration des Kobaltacetylacetonats auf die Oxydation des Mesitylens in der gasometrischen Apparatur wurde unter folgenden Bedingungen untersucht: Temp. $120 \pm 0,2^\circ\text{C}$, Kobaltacetylacetonat 0,1–1,5%, Sauerstoffdruck im System 1 at.

Die Oxydation des Mesitylens im periodisch wirkenden Glasreaktor wurde unter folgenden Bedingungen durchgeführt: Mesitylen 25 g, Luft-Durchfluß 1000 l/kg Stde., Temp. 150°C , Reaktionsdauer 4 Stdn., Katalysator 0,1% der Kohlenwasserstoffmenge.

Trennung des Oxydationsproduktes (des Oxydats) vom Mesitylen

Man löst das erhaltene Oxydat in Äther (250 ml) und extrahiert mehrmals (5×100) mit 1proz. NaOH. Man säuert das erhaltene alkalische Extrakt mit

2proz. Schwefelsäure an (Kongo) und extrahiert mit Äther. Das Ätherextrakt der Säuren wäscht man mit Wasser. Nach Trocknen und Beseitigen des Lösungsmittels erhält man die rohen Säuren. Das Ätherextrakt, welches die neutralen Produkte enthält, wäscht man mit destill. Wasser bis zur neutralen Reaktion; nach Trocknen und Abdestillieren des Äthers wird der Rückstand mittels Dünnschicht- und Gaschromatographie untersucht.

Aus 21,93 g Oxydat wurden 13,75 g (62,7%) saure und 8,050 g (37,3%) neutrale Komponenten erhalten.

1. Untersuchung der sauren Komponenten

a) *Dünnschichtchromatographie*. Entwicklungssystem Äthanol : Ammoniak : Wasser = 50 : 8 : 6°, Sprühmittel: Bromkresolgrün.

In Anwesenheit von Vergleichssubstanzen wurden zwei Flecken identifiziert: Säure I mit $R_f = 0,88$ und Säure II mit $R_f = 0,74$ (Abb. 3).

Durch präparative Dünnschichtchromatographie, durchgeführt mit 2,10 g Säuregemisch, wurden 0,4250 g der Säure I, Schmp. 166—168°, und 0,9200 g Säure II, Schmp. 295—297 °C, erhalten.

0,1 g jeder Säure wurden in 5 ml Äther gelöst und mit einer äther. Lösung von Diazomethan übergossen. Nach 24 Stdn. wurden 1—2 Tropfen Eisessig eingetropt und die Mischung mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen. Nach Trocknen der ätherischen Lösung und Abdampfen blieb der Methylester der Säure I bzw. der Säure II zurück.

b) Die *IR-Spektren* und *NMR-Spektren* der Methylester der Säuren I und II wurden oben (S. 789) ausführlich beschrieben und diskutiert.

2. Untersuchung der neutralen Verbindungen

Die neutralen Verbindungen stellen eine hellbraune Flüssigkeit, Säurezahl = 3,20 mg KOH/g; Esterzahl = 44,05 mg KOH/g; Carbonylzahl = 35,10 mg KOH/g; Hydroxylzahl = 92,20 mg KOH/g dar.

a) *Dünnschichtchromatographie*. Entwicklungssystem Hexan : Aceton = 4 : 1, Sprühmittel : Joddämpfe.

Es wurden 7 Flecken sichtbar, von welchen drei identifiziert wurden: Mesitylen, Mesitylaldehyd und Mesitylalkohol (Abb. 4).

b) *Gaschromatographie*. Abb. 5 zeigt das Gaschromatogramm der neutralen Oxydationsprodukte aus Mesitylen. Durch Vergleichssubstanzen wurden nachgewiesen Mesitylen/Maximum 1—66,8%, Mesitylaldehyd/Maximum 2—10,4%, Mesitylalkohol/Maximum 3—10,4%.

Literatur

¹ Chem. Engng. News **1966**, 44, 43, 39 (Expresß Information UdSSR, 6, 23, 1967).

² A. Horituty, J. Chem. Soc. Japan Ind. Chem. Soc. **42**, 14 (1956).

³ E. Katzschmann, Chem. Ing. Techn. **38**, I, 1 (1966); N. L. Lopaeva, G. D. Haralampovitsch und G. G. Plotnikova, Nephtochimia **5**, 689 (1970); **6**, 876 (1970).

⁴ *S. O. Samodumov* und *K. I. Matkovskii*, Kataliz i katalizatori, sb. kn. 2, 71 (1966); Dokl. Akad. Nauk USSR 3, 373 (1967); Ukr. Chim. J. 33, 8, 820 (1967); Dokl. Akad. Nauk USSR 5, 3, 251 (1967); US.-Pat. 3 155 717 (1964); *V. B. Falkovskii*, *I. G. Borisovitsch* und *I. A. Astachova*, Chim. promischl. 10, 15 (1965), British Pat. 798 619 (1958); *M. A. Tobias* und *W. Keding Warren*, Ind. Engng. Chem. Prod. Res. Devel. 8, 4, 420 (1969); Kogyo Kagaku Zasshi (J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec.) 70, 10, 1687 (1967).

⁵ Spravotschnik chimika, tom I, 196. Moskva: Izd. GHI. 1963.

⁶ *F. Ebeit* und *M. Richan*, J. Indian Chem. Soc. 4, 10, 451 (1966).

⁷ *B. Zagortshev*, Analititschna chimia (Izd. Technika), Sofia, 1963.

⁸ *D. I. Dimitrov*, *L. K. Jankov*, *A. D. Stefanova* und *G. Draganov*, Mh. Chem. 101, 668 (1970).

⁹ *D. Braun* und *H. Geenen*, J. Chromatogr. 7, 56 (1962).