

AUTOXIDATION VON CUMOL IN GEGENWART VON SUBSTITUIERTEN KUPFER-PHTHALOCYANINEN
UND VERWANDTEN KUPFER-KOMPLEXEN (1).

H. Kropf und Hd. Hoffmann

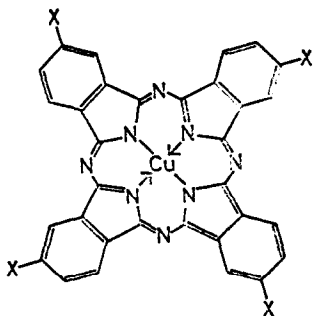
Chemisches Staatsinstitut, Institut für Organische Chemie, Universität Hamburg

(Received 8 December 1966)

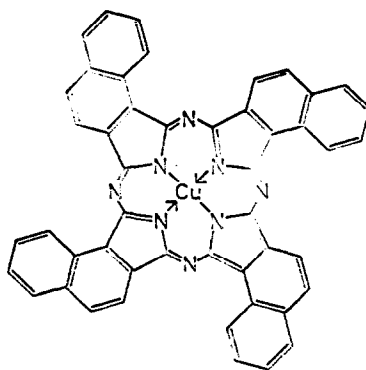
In einer Reihe von Veröffentlichungen hatte der eine von uns vor einiger Zeit über die Kinetik und den Mechanismus der Autoxidation von Cumol und sonstigen Benzolkohlenwasserstoffen in Ggw. der Phthalocyanine von Kupfer, Kobalt und Nickel (2) sowie des Vanadyl-Komplexes (1) berichtet. Wir haben diese Arbeiten, die längere Zeit unterbrochen waren, kürzlich wiederaufgenommen.

Dabei zeigte die Untersuchung der Autoxidation von Cumol in Ggw. von substituierten und sonstig abgewandelten Kupfer-phthalocyaninen (100°), daß die Reaktionsgeschwindigkeit stark von der Substitution bzw. der Art der Abwandlung abhängt. Die Komplexe von 4.4'.4''-Tetrachloro-, -Tetrabromo-, -Tetraphenyl- und Tetramethoxyphthalocyanin 2-5, Naphthalocyanin 7 sowie Tetracyclohexenotetrazaporphin 8 sind - z.Tl. wesentlich - aktiver, die von 4.4'.4''-Tetranitrophthalocyanin 6 und Tetrapyridinotetrazaporphin 9 inaktiver als Kupfer-phthalocyanin 1.

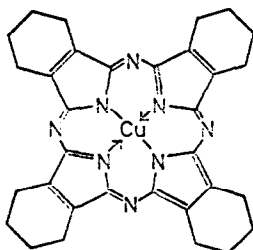
Der Verlauf der Autoxidation in Ggw. von Tetrabrom- und Tetramethoxykupferphthalocyanin unterscheidet sich allerdings von dem der anderen Reaktionen. Bei der durch Tetrabromkupfer-phthalocyanin katalysierten Autoxidation fällt die Reaktionsgeschwindigkeit nach Erreichen des Maximalwertes wieder ab. Ein gleichartiges Verhalten wurde bereits früher beim Nickelphthalocyanin gefunden und als Vergiftung des Katalysators durch α -Methylstyrolperoxyd geklärt(2a,2c). In Ggw. von Tetramethoxykupfer-phthalocyanin schließt sich an den Bereich der ansteigenden Reaktionsgeschwindigkeit ein zweiter derartiger



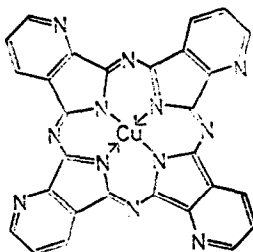
- 1 X = H
2 = Cl
3 = Br
4 = C₆H₅
5 = OCH₃
6 = NO₂



7



8



9

Bereich jedoch mit größerer Geschwindigkeitskonstante an. Der Bereich der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit wird unter den Versuchsbedingungen nicht erreicht.

Für die Komplexe 1-4, 6 und 9 lassen sich die nach

$$RG_{\max} \text{ (bzw. } k_{\text{steig}}) = \frac{a+b[\text{Cu}]}{c+d[\text{Cu}]}$$

auf unendliche Katalysatorkonzentrationen extrapolierten maximalen Reaktionsgeschwindigkeiten $\left(\frac{b}{d}\right)_{\max}$ bzw. Geschwindigkeitskonstanten für den Bereich der ansteigenden Reaktionsgeschwindigkeit $\left(\frac{b}{d}\right)_{\text{steig}}$ recht befriedigend mit den Taft- σ_R -Konstanten (3) korrelieren (s. Abb.1). D.h. die beobachtete Beeinflussung der katalytischen Aktivität beruht er-

wartungsgemäß auf einer rein mesomeren Einwirkung der Substituenten auf das Zentralatom als reaktivem Zentrum, dessen Elektronendichte durch Substituenten mit +M-Effekt erhöht und durch Substituenten mit -M-Effekt erniedrigt wird.

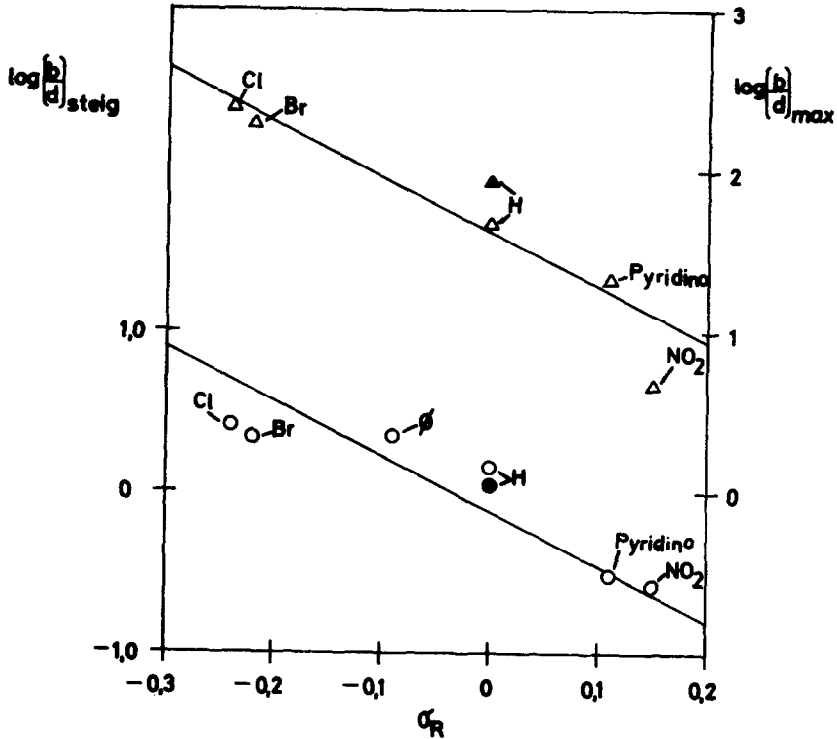
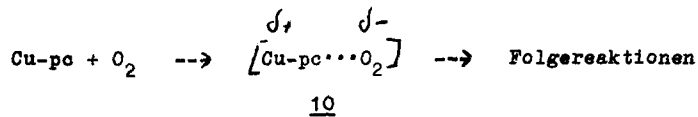
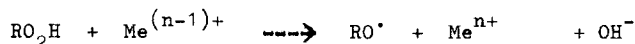
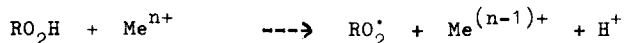


Abb. 1. Autoxidation von Cumol in Ggw. von substituierten Kupfer-phthalocyaninen bei 100°. Zusammenhang zwischen katalytischer Aktivität und σ_R -Konstanten ($\log \frac{b}{d}$ steig O, $\log \frac{b}{d}$ max Δ).

Die Richtung des Substituenteneinflusses - steigende katalytische Aktivität mit steigender Elektronendichte - ist u.E. ein weiteres Argument für den seinerzeit von uns angenommenen Mechanismus der Katalyse - Aktivierung des molekularen Sauerstoffs (2a)



da bei erhöhter Elektronendichte am Kupfer die Bildung des Komplexes 10 erleichtert wird. Demgegenüber sollte bei dem sonst vorherrschenden Katalysemechanismus - Sekundärkatalyse durch Zersetzung primär gebildeten Hydroperoxids unter alternierendem Wertigkeitswechsel des Metalls



der Substituenteneinfluß in umgekehrter Richtung liegen. Denn allem nach ist bei Verwendung sonstiger Kupfersalze und -Komplexe als Autoxidationskatalysatoren die Reduktion des Metalls der geschwindigkeitsbestimmende Schritt (4).- Die Abhängigkeit der Initialgeschwindigkeit beim Oxidationsgrad 0 von der Katalysatorkonzentration zeigt ebenfalls, daß die Katalyse durch Aktivierung des molekularen Sauerstoffs erfolgt.- Wir untersuchen derzeit die Temperaturabhängigkeit der Reaktionen.

Die Autoxidationen wurden in der früher beschriebenen Apparatur (2a) mit jeweils 0,25 Mol Cumol unter Zusatz von 1,25 mMol Cumyl-hydroperoxid bei 100° durchgeführt. Die Katalysatorkonzentration betrug 0,1, 0,25, 0,5 und 0,75 mMol/Mol Cumol. Die RG_{\max} -Werte wurden unmittelbar aus den $[\text{O}_2]/t$ -Diagrammen, die k_{steig} -Werte aus den $RG/[\text{RO}_2\text{H}]$ -Diagrammen erhalten.

Wir danken dem Verband der Chemischen Industrie für eine Sachbeihilfe. Herrn Prof. Dr. O. Bayer, Farbenfabriken Bayer Ag., Leverkusen, sind wir für die Überlassung einiger Phthalocyanine, Herrn Dr. H. Sodomann, Phenolchemie GmbH., Gladbeck, für die Bereitstellung von Cumol verbunden.

- 1) VI. Mitt. über Katalyse durch Phthalocyanine. - V. Mitt. H. Kropf, Tetrahedron Letters 1962, 577.
- 2) H. Kropf, Liebigs Ann. Chem. 637, 73 (1960); b) ebenda 637, 93 (1960); c) Erdöl u. Kohle 15, 78 (1962).

3) Für das Kupfer-tetrapyridinotetrazaporphin wurde in Ermangelung eines σ_R -Wertes ein $\Delta\sigma$ -Wert aus den σ -Werten für Pyridin-2- und Pyridin-3-Verbindungen nach Jaffe eingesetzt.

4) Vergl. H. Hoek u. H. Kropf, J. prakt. Chem. (4) 16, 113 (1962).