

KATALYSE DURCH PHTHALOCYANINE—X¹

AUTOXIDATION VON CUMOL IN GGW. VON ALKALIPHTHALOCYANINEN

H. KROPF und K. KNAACK

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität D-2 Hamburg

(Received in Germany 10 October 1971; Received in the UK for publication 15 October 1971)

Zusammenfassung.—Die katalytische Wirkung von Alkaliphthalocyaninen bei der Autoxidation von Cumol beruht auf einem Metall-Wasserstoff-Austausch des Phthalocyanins mit Cumylhydroperoxid. Eigentlicher Katalysator ist demnach das Alkalisalz des Hydroperoxids; der Mechanismus wird im einzelnen diskutiert. Die ermittelte Aktivierungsenergie von rd. 5·5–6·5 kcal/Mol ist unabhängig von der Art des Metalls—Lithium, Natrium, Kalium—und wohl der Kettenfortpflanzungsreaktion $RO_2\cdot + RH \rightarrow RO_2H + R\cdot$ zuzuordnen.

Abstract.—The catalytic efficiency of alkali phthalocyanines in the autoxidation of cumene is effected by a metal hydrogen interchange of the phthalocyanine with cumene hydroperoxide. Accordingly the real catalyst is the alkali salt of the hydroperoxide, the mechanism is discussed. The energy of activation—5·5–6·5 kcal/mole—is independent of the metal—lithium, sodium, potassium—and correlated with the propagation reaction $RO_2\cdot + RH \rightarrow RO_2H + R\cdot$.

Im Verlauf unserer Untersuchungen über die katalytischen Eigenschaften von Phthalocyaninen bei Autoxidationsreaktionen haben wir uns bislang mit einigen ausgewählten Komplexen—denen von Kupfer,^{2,3} Eisen,⁴ Kobalt,² Nickel^{2,5} und Vanadium⁶—befasst, wobei sich signifikante Unterschiede im Verhalten zeigten. Seit einiger Zeit führen wir daher systematische Untersuchungen bezüglich der Abhängigkeit von katalytischer Wirkungsweise vom jeweiligen Zentralatom des Phthalocyanins durch. Im folgenden berichten wir über die katalytische Aktivität von Alkali-phthalocyaninen (Lithium, Natrium, Kalium) bei der Autoxidation von Cumol.

Für die bislang untersuchten Komplexe hatten wir mit Ausnahme des Vanadylphthalocyanins eine Aktivierung des molekularen Sauerstoffs infolge Chemisorption am Zentralatom zumindest bei Abwesenheit von Hydroperoxid beweisen können. Eine derartige Aktivierung erschien bei den Alkaliphthalocyaninen von vornherein unwahrscheinlich, eine Chemisorption des Sauerstoffs könnte bestenfalls am organischen Grossringsystem stattfinden, wogegen die Inaktivität des metallfreien Phthalocyanins spricht.⁷ Andererseits ist der Austausch der Alkalimetalle gegen Wasserstoff leicht möglich,⁸ wodurch anschliessend eine basenkatalytische Autoxidation ablaufen kann.

VERSUCHSERGEBNISSE

Die Autoxidationen wurden mit jeweils 0·25 Mol Cumol in der mehrfach beschriebenen Weise² im Temperaturbereich von 68–122·5° in Ggw. von 0·01 bis 0·076 Mol% Alkali-phthalocyanin unter anfänglichem Zusatz von 0·4 Mol% Cumylhydroperoxid

durchgeführt. Die Reaktionsdauer betrug maximal 8 Stdn., der Oxidationsgrad maximal 16%.

Die Reaktion verlief durchweg überraschend schnell, ohne dass das Phthalocyanin-system zerstört wurde. Dabei ergab sich für die Sauerstoffaufnahme in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer der typische Verlauf, also zunächst ein Bereich ansteigender, sodann ein Bereich konstanter, maximaler Reaktionsgeschwindigkeit. Die Auswertung erfolgte in der üblichen Weise,² für den Bereich der ansteigenden Reaktionsgeschwindigkeit wurden nach

$$-\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k_s[\text{RO}_2\text{H}] \sim k_s[\text{O}_2] \quad (\text{Gl. 1})$$

die Geschwindigkeitskonstanten k_s berechnet; die maximalen Reaktionsgeschwindigkeiten

$$-\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \text{const.} = \text{RG}_{\text{max}} \quad (\text{Gl. 2})$$

ergaben sich direkt aus den $[\text{O}_2]/t$ -Diagrammen; die Initialgeschwindigkeiten RG_i wurden durch Extrapolation auf $[\text{RO}_2\text{H}] = 0$ erhalten. Allgemein erwies sich

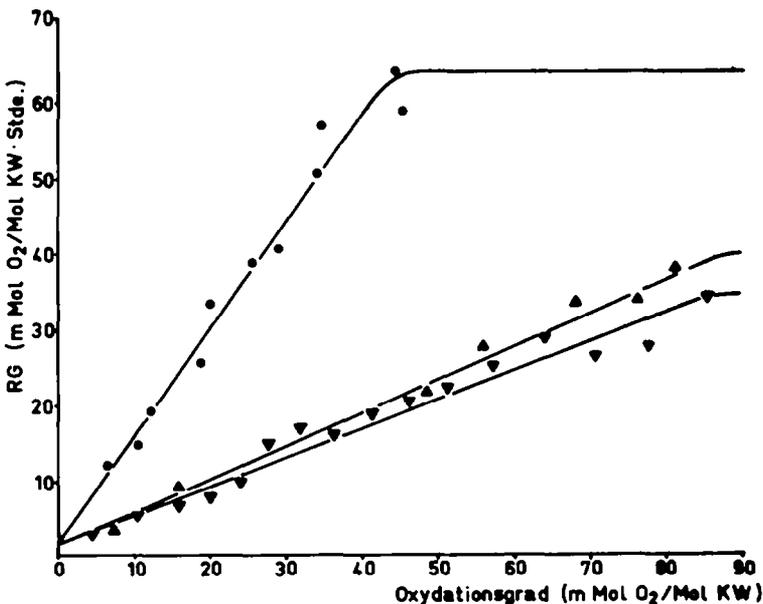
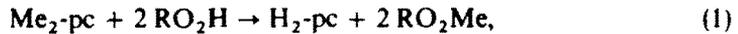


ABB 1. Autoxidation von Cumol mit Alkali-pc als Katalysatoren: Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit bei 89,4° vom Oxidationsgrad: Li-pc (∇), Na₂-pc (Δ), K₂-pc (\odot)

K₂-pc als besserer Katalysator als Na₂-pc und Li₂-pc, die beide annähernd den gleichen katalytischen Effekt ausübten (s. Abb 1).

Es ist zu berücksichtigen, dass wegen der bekannten basenkatalysierten Zersetzung von CHP die für eine exakte kinetische Analyse erforderliche Voraussetzung—

Äquivalenz von aufgenommenem Sauerstoff und gebildetem Hydroperoxid—nicht erfüllt ist, wie die durchweg niedrigen Hydroperoxidausbeuten, bez. auf aufgenommenen Sauerstoff, zeigen. Die Möglichkeit einer solchen Reaktion ergab sich aus dem eingangs zur Diskussion gestellten und auch nachgewiesenen Metall-Wasserstoff-Austausch



auf den weiter unten eingegangen wird. Auf eine tabellarische Aufführung der ermittelten RG_i , k_z und RG_{max} -Werte wird daher verzichtet und im folgenden lediglich eine Reihe von Abhängigkeiten diskutiert, die für den Mechanismus der Autoxidation Bedeutung haben.

Die Initialgeschwindigkeiten RG_i steigen mit der Reaktionstemperatur an. Sie sind unabhängig von der Konzentration des Pc und dem jeweiligen Metall. Das heisst, die Alkali-pc aktivieren erwartungsgemäss *nicht* den molekularen Sauerstoff.

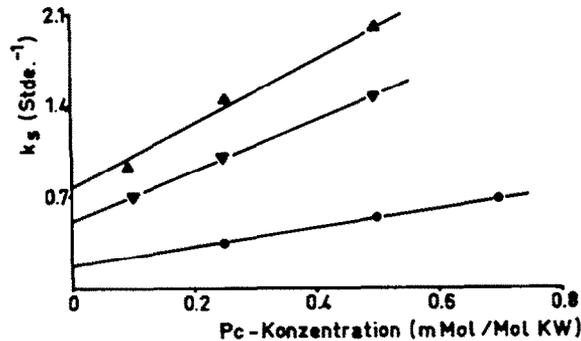


Abb 2. Autoxidation von Cumol mit Alkali-pc als Katalysatoren: Abhängigkeit von k_s von der Pc-Konzentration: $\text{K}_2\text{-pc}$ (○) $\vartheta = 89.4^\circ$; $\text{Li}_2\text{-pc}$ (▽) $\vartheta = 99.6^\circ$; $\text{Na}_2\text{-pc}$ (△) $\vartheta = 108.3^\circ$

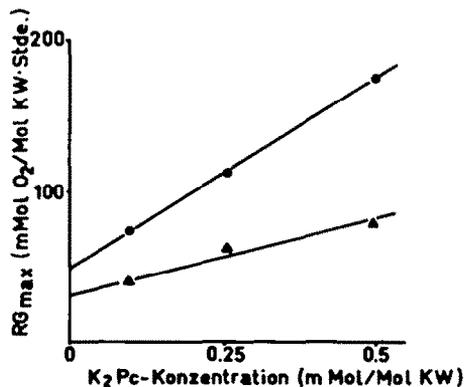


Abb 3. Autoxidation von Cumol mit $\text{K}_2\text{-pc}$ als Katalysator: Abhängigkeit von RG_{max} von der Pc-Konzentration: ○ = 108.8° ; △ = 99.5°

Für die k_s - und RG_{\max} -Werte ergibt sich eine lineare Abhängigkeit von der Pc-Konzentration (s. Abb 2 und 3), unterschiedlich zu den Ergebnissen mit sonstigen Pc, bei denen ein Zusammenhang entspr.

$$RG_{\max} \text{ (bzw. } k_s) = \frac{a + b[\text{Me-pc}]}{c + d[\text{Me-pc}]} \quad (\text{Gl. 3})$$

gefunden wurde.^{2, 6, 9} Aufgrund des Metall-Wasserstoff-Austausches nach (1) bedeutet die hier beobachtete lineare Abhängigkeit einen linearen Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Basenkonzentration.

Die k_s -Werte gehorchen befriedigend der Arrhenius-Gleichung (s. Abb. 4), die berechneten Aktivierungsenergien liegen unabhängig vom Metall bei rd. 5.5-6.5 kcal/Mol.

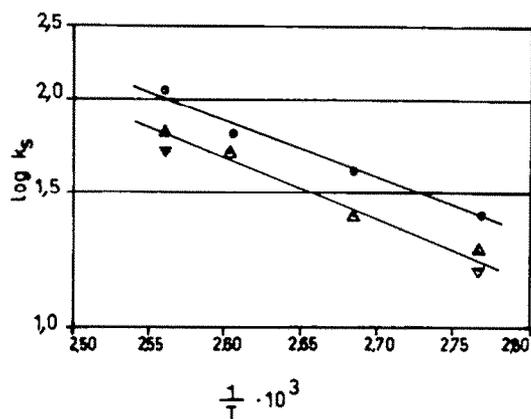


ABB 4. Autoxidation von Cumol mit Alkali-pc als Katalysatoren: $\log k_s$ gegen $1/T$: $\text{Li}_2\text{-pc}$ (∇), $\text{Na}_2\text{-pc}$ (Δ), $\text{K}_2\text{-pc}$ (\odot)

Melville und Richards¹⁰ hatten für die photokatalysierte Autoxidation von Cumol unter Verwendung von Azoisobutyronitril als Initiator eine Aktivierungsenergie von 6 kcal/Mol ermittelt, die der Kettenfortpflanzungsreaktion

TABELLE I. ANFANGSGESCHWINDIGKEIT (RG_0) BEI DER AUTOXIDATION VON CUMOL MIT $\text{K}_2\text{-pc}$ ALS KATALYSATOR; EINFLUSS DES VERHÄLTNISS $\text{K}_2\text{-pc}$: CHP; TEMP. 90.1°

$[\text{K}_2\text{-pc}]$ (mMol/Mol KW)	$[\text{CHP}]$	$\text{K}_2\text{-pc} \cdot \text{CHP}$ (molar)	RG_0 (mMol O_2 /Mol KW · Stde.)
1	1	1:1	1.8
	2	1:2	2.5
1.25	1.25	1:1	2.1
	2.5	1:2	2.8
1.5	1.5	1:1	2.2
	3.0	1:2	3.1

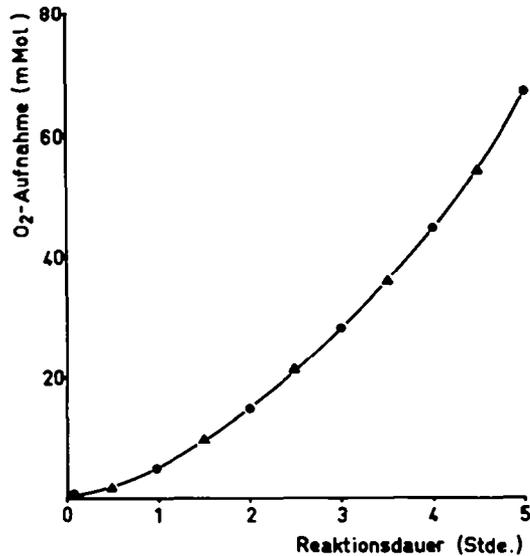


Abb. 5. Autoxidation von Cumol mit K_2 -pc als Katalysator: Sauerstoffaufnahme bei $\vartheta = 90.4^\circ$ ohne (○) und mit (△) Zusatz von H_2 -pc. (Jeweils 0.5 mMol Pc/Mol KW)



zuzuordnen ist. Wegen der recht guten Übereinstimmung mit unseren Werten und der Unabhängigkeit vom jeweiligen Metall ordnen wir diese ebenfalls dieser Reaktion zu.

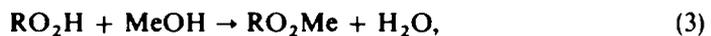
Weiterhin haben wir den Einfluss des Pc/CHP-Verhältnisses auf die Anfangsgeschwindigkeit sowie einen Zusatz von H_2 -pc geprüft.

Die Anfangsgeschwindigkeit RG_∞ , d.h. die Geschwindigkeit bei $t = 0$, steigt danach bei einem Verhältnis K_2 -pc: CHP > 1:1 weiterhin an (s. Tabelle 1).—Ein Zusatz von H_2 -pc ist ohne Effekt (s. Abb 5).

Schliesslich untersuchten wir den Metall-Wasserstoff-Austausch (1) unabhängig im System K_2 -pc CHP/Cumol. Dabei zeigte sich, dass in einer 10proz. Lösung von CHP in Cumol bei 85° bereits nach 30 Min. das Kalium im K_2 -pc zu 92% ausgetauscht ist.

DISKUSSION

Die basenkatalysierte Autoxidation von Cumol ist bekannt¹¹ und wird technisch ausgeübt.¹² Simanov und Nemtsov¹³ nehmen als ersten Schritt die Bildung des Alkalisalzes des Hydroperoxids an

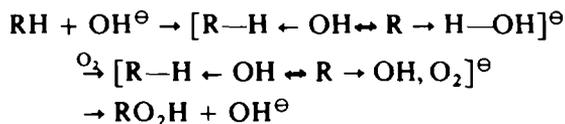


das mit weiterem Hydroperoxid einen Komplex



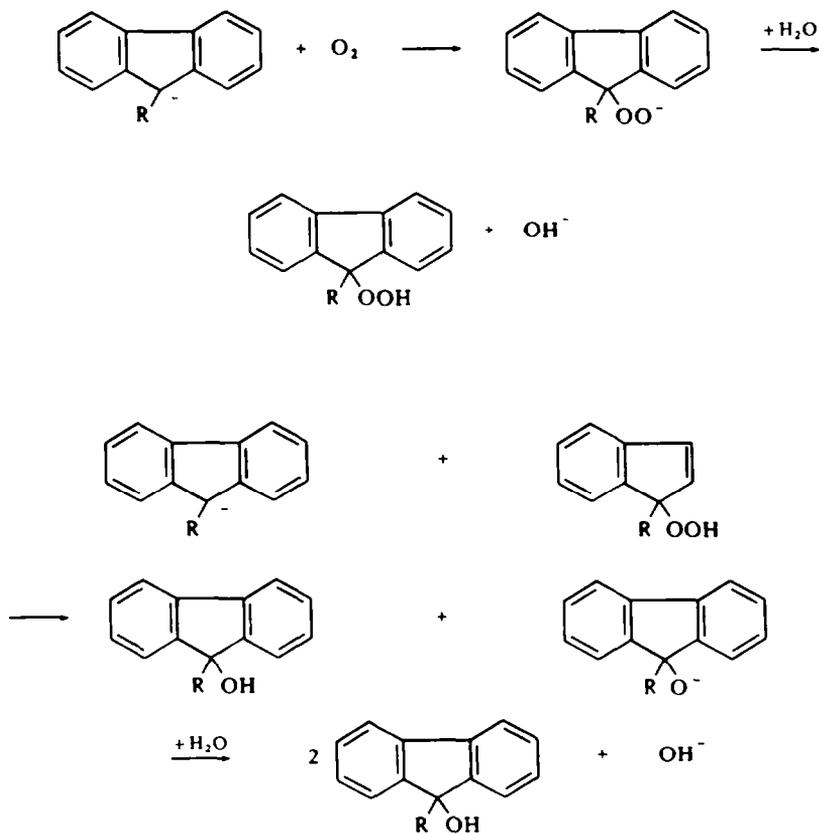
bildet; dieser Komplex reagiert schliesslich mit Kohlenwasserstoff nach einem Radikalkettenmechanismus ab.

Demgegenüber hatten wir anlässlich der Untersuchung der Autoxidation von Cumol in Ggw. von Cu-pc *und* Alkali die primäre Bildung eines Komplexes aus Kohlenwasserstoff und der Base und dessen anschließende Reaktion mit molekularem Sauerstoff diskutiert¹⁴ (Reaktionsschema A).



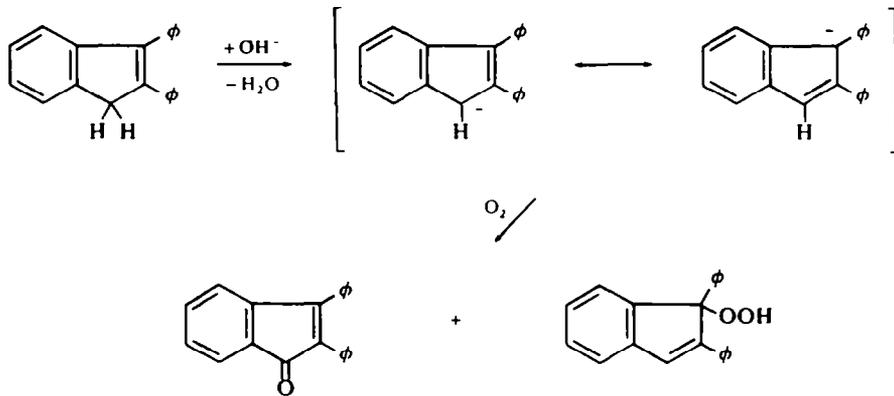
REAKTIONSSCHEMA A

Sprinzak¹⁵ formuliert die Autoxidation von in 9-Position substituierten Fluorenen in alkalischem Milieu über freie Anionen entspr. Reaktionsschema B.



Das Verhältnis von Hydroperoxid zu Carbinol ist dabei abhängig vom Substituenten und der Reaktionstemperatur. Mit Fluoren selbst wird Fluorenon erhalten, was

durch die alkalische Zersetzung des 9-Hydroperoxyfluorens zu erklären ist. Analog wird aus 2,3-Diphenylinden 1-Hydroperoxy-1,2-diphenylinden und 2,3-Diphenylindenon erhalten.¹⁵



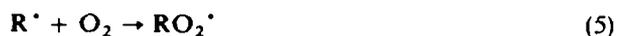
REAKTIONSSCHEMA C

Die prinzipielle Analogie zu dem von uns vorgeschlagenen Mechanismus¹⁴ ist offensichtlich. Allerdings erscheint beim Cumol der Ablauf über freie Carbanionen wegen des wesentlich höheren pK_s -Wertes gegenüber denen der von Sprinzak¹⁵ untersuchten Kohlenwasserstoffe unwahrscheinlich (s. Tabelle 2).

TABELLE 2. ACIDITÄTEN VON KOHLENWASSERSTOFFEN¹⁶

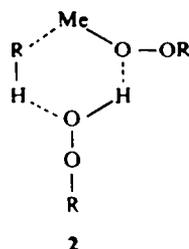
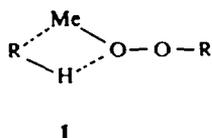
KW	pK_s
9-Phenylfluoren	18.5
9-Methylfluoren	21.8
Fluoren	22.6
Triphenylmethan	~ 30
Diphenylmethan	33.1
Cumol	~ 41

Der von Sprinzak diskutierte Mechanismus wurde allerdings von Russell¹⁷ als spin-verbotten kritisiert. Das Carbanion soll danach mit einem Elektronenacceptor unter Bildung des Alkylradikals reagieren, das mit Sauerstoff das Alkylperoxyradikal ergibt.



Im hier untersuchten System ist, wie oben erwähnt, das Vorliegen freier Carbanionen wegen des hohen pK_s -Wertes von Cumol auszuschliessen. Ebenfalls wenig wahrscheinlich ist im untersuchten unpolaren Medium die Bildung freier Hydroperoxydanionen, die in der Folge entspr. Reaktionsschema A als Base fungieren könnten.

Zu diskutieren ist daher die primäre Bildung eines Komplexes aus Kohlenwasserstoff und Metallalkylperoxid 1 oder eines solchen aus Kohlenwasserstoff, Hydroperoxid und Metallperoxid 2. Dabei macht die Abhängigkeit der Anfangsgeschwin-



digkeit RG_0 vom Verhältnis $Me_2\text{-pc}/ROOH$ das Vorliegen des Komplexes 2 wahrscheinlich: anderenfalls sollte bei einem Verhältnis $Me\text{-pc} : \text{CHP} > 1:1$ kein Ansteigen der Anfangsgeschwindigkeit zu beobachten sein.

Da nach Russell¹⁷ die direkte Abreaktion von Komplex 2 mit molekularem Sauerstoff zu Hydroperoxid und Alkylmetallperoxid entspr. (8) spinverboten ist,



ist die Bildung von Alkylradikalen durch Reaktion des Komplexes mit einem Elektronenacceptor zu diskutieren. Eine entsprechende Acceptorwirkung des $H_2\text{-pc}$ ist auszuschliessen, da dessen zusätzliche Anwesenheit keine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit ergibt. Als Elektronenacceptor fungiert daher der molekulare Sauerstoff entspr.



woran sich die übliche Reaktionskette anschliesst.

EXPERIMENTELLES

Cumol war Handelsprodukt und wurde in der früher beschriebenen Weise gereinigt:² die Alkali-phthalocyanine wurden nach Linstead *et al.*⁸ aus Phthaldinitril und Alkali-amylat hergestellt.

Zur Durchführung der Autoxidationen vergl. Lit.²

TABELLE 3. ERGEBNISSE DES METALL-WASSERSTOFFAUSTAUSCHES
IM SYSTEM $K_2\text{-PC}/\text{CHP}/\text{CUMOL}$ BEI 85°

[CHP] Mol %	mg	K gef. %	Austausch
2.5	38.6	65.8	34.2
5	23.6	40.2	59.8
10	4.8	8	92

Metall-Wasserstoffaustausch. Die auf 85° thermostattierte Lösung von CHP in Cumol (jeweils 27 g) wurde unter Rühren mit 442,5 mg K_2 -pc versetzt. Nach 30 Min. wurde filtriert, der Rückstand mehrmals mit abs. Cumol und anschließend mit Petroläther (30/50) gewaschen. Nach dem Trocknen rauchte man mit Wasserstoffperoxid und konz. Schwefelsäure ab, nahm mit Wasser auf und bestimmte das Kalium flammenphotometrisch. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Danksagung - Wir danken dem Fonds der Chemie, Verband der Chemischen Industrie für eine Sachbeihilfe, Herrn. Dr. H. Sodomann, Phenolchemie GmbH., Gladbeck, für die Bereitstellung von Cumol. Der eine von uns (K. K.) ist der Schering AG., Bergkamen, für ein Stipendium verbunden.

LITERATUR

- ¹ X. Mitteil. H. Kropf u. D. J. Witt, *Ztschrift. Phys. Chem. NF* im Druck
- ² H. Kropf, *Liebigs Ann. Chem.* **637**, 73 (1960)
- ³ H. Kropf, *Ibid.* **637**, 93 (1960)
- ⁴ H. Kropf u. W. Knabjohann, *Ibid.* **739**, 95 (1970)
- ⁵ H. Kropf, *Erdöl u. Kohle* **15**, 78 (1962)
- ⁶ H. Kropf, *Tetrahedron Letters* 577 (1962)
- ⁷ Nach unveröffentlichten Versuchen
- ⁸ P. A. Barrett, Dent u. R. P. Linstead, *J. Chem. Soc. (London)* 1719 (1936); P. A. Barrett, D. A. Freye u. R. P. Linstead, *Ibid.* 1157 (1938)
- ⁹ H. Kropf u. Hd. Hoffmann, *Tetrahedron Letters* 659 (1967)
- ¹⁰ H. W. Melville u. S. Richards, *J. Chem. Soc. (London)* 944 (1954)
- ¹¹ G. P. Armstrong, R. H. Hall u. D. C. Quin, *Nature (London)* **164**, 834 (1949); *J. Chem. Soc. (London)* 666 (1950)
- ¹² H. Hock u. H. Kropf, *Ang. Chem.* **69**, 313 (1957); H. Kropf, *Chem. Ing. Techn.* **36**, 759 (1964)
- ¹³ V. A. Simanov u. M. S. Nemtsov, *Zh. Obshch. Khim* **30**, 1420 (1960); *CA* **55**, 1501 i (1961)
- ¹⁴ H. Hock u. H. Kropf, *J. Prakt. Chem.* (4) **13**, 285 (1961)
- ¹⁵ Y. Sprinzak, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 5449 (1958)
- ¹⁶ H. F. Ebel, *Die Acidität der CH-Säuren*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1969)
- ¹⁷ G. A. Russell *et al.*, *Advances in Chemistry Series* **51**, 112 (1965); **75**, 174 (1968)