

Katalysierte selektive Oxidation von Alkylaromaten mit Sauerstoff und H₂O₂ als Oxidationsmittel (SelOx)

FKZ: 03X2005B

Laufzeit: 01.07.2006 bis 30.06.2009

Berichtszeitraum: 01.07.2006 bis 30.06.2009

Abschlussbericht

Institutsdirektor: Prof. Dr. Matthias Beller

Projektleiter: Dr. habil. Andreas Martin

Bearbeiter: Dr. Angela Köckritz, Dr. Michael Kant, Regina Bienert, Dr. Alexander Hofmann, Dr. Johannes Schwarz

Inhaltsverzeichnis

1. Aufgabenstellung	3
2. Vorgehensweise	4
2.1. Voraussetzungen für die Vorhabensdurchführung	4
2.2. Planung und Ablauf des Vorhabens	5
2.3. Zusammenarbeit mit anderen Stellen	6
3. Wissenschaftlich und technischer Kenntnisstand	7
4. Darstellung der erzielten Ergebnisse	11
4.1. Berechnung von Ionisationspotentialen von Methylaromaten und Sulfoxiden	
4.2. Experimentelle ¹¹ Untersuchungen zum „Paarekonzept“	15
4.2.1. Natriumperoxodisulfat als Oxidationsmittel	15
4.2.2. Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel	21
4.2.3. Sauerstoff als Oxidationsmittel	22
4.3. ESR – spektroskopische Untersuchungen	38
4.4. Zusammenfassung der Ergebnisse und Schlussfolgerungen	48
4.5. Verwertbarkeit der Ergebnisse	50
4.6. Fortschritt von dritter Seite auf dem Gebiet des Vorhabens	51
4.7. Veröffentlichung der Ergebnisse	50
5. Literatur	52

1. Aufgabenstellung

Aromatische, sauerstoffhaltige Verbindungen, insbesondere Carbonsäuren und Aldehyde sind wichtige Zwischen- und Endprodukte in der chemischen Industrie. So wird z.B. Terephthalsäure als PTA heute im Millionen-Tonnen-Maßstab aus p-Xylol gewonnen und ist Ausgangsstoff für das im Alltag weit verbreitete PET. Andererseits sind spezielle substituierte Carbonsäuren, und vor allem Aldehyde mit einigen 1000 t bis hin zu wenigen 10 t Jahresproduktion wichtige Produkte im Feinchemiesektor. Sie dienen als Ausgangsmaterialien für die Herstellung von Pharma- und Agrowirkstoffen, Farbstoffen, Textilhilfsmitteln, Galvanik- und Fotochemikalien, Geruchs- und Geschmacksstoffen sowie Polymeren.

Während die Verfahren zur Synthese der höhertonnagigen Produkte (Terephthalsäure, Benzoesäure, etc.) heute fast ausschließlich unter Nutzung von molekularem Sauerstoff durchgeführt werden, sind komplizierter gebaute „kleinere“ Produkte auf diesem Weg oft nicht zugänglich. Hier kommen nach wie vor klassische Methoden der organischen Chemie zur Anwendung, wie z. B. Verfahren der Halogenchemie, bei denen nach Hydrolyse von durch Seitenkettenhalogenierung gebildeten Benzalhalogeniden die Aldehyde in guten bis sehr guten Ausbeuten erhalten werden. Ein Alternativverfahren das direkt und nicht über halogenierte Zwischenstufen zu den gewünschten Aldehyden führt, würde die bestehenden Verfahren sinnvoll ergänzen.

Bei der Darstellung aromatischer Aldehyde durch Oxidation von Methylaromaten mit sauerstoffhaltigen Oxidationsmitteln ist die Bildung der entsprechenden Carbonsäuren eine unerwünschte Folgereaktion. Eine interessante Methode, die Carbonsäurebildung zurückzudrängen, wurde von Rys und Antognoli [1] gefunden. Dimethylsulfoxid (DMSO) fungiert dabei in einer Fe/Cu-katalysierten Reaktion mit Peroxodisulfat als Sauerstofftransfermediator. Die besten Aldehydselektivitäten in Gegenwart von DMSO wurden mit donorsubstituierten Methylaromaten erhalten, während stark elektronenziehende Substituenten zu wesentlich schlechteren Ausbeuten und Selektivitäten führten. Die Autoren äußerten die Vermutung, dass es zwischen den Ionisationspotentialen von Alkylaromat und Sulfoxid (SO) selektivitätsbeeinflussende Zusammenhänge geben sollte und postulierten einen über Radikalkationen verlaufenden Reaktionsmechanismus (Abb. 1).

Schwerpunkt der Arbeiten am LIKAT waren die Untersuchungen zur katalytischen Oxidation von Methylaromaten mit den Oxidationsmitteln $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, H_2O_2 und O_2 in Gegenwart von Sulfoxiden, die Entwicklung entsprechender Routinen (GC, HPLC) für die Analyse der Produktgemische und ESR-spektroskopische Untersuchungen zum Nachweis intermediär gebildeter radikalischer Spezies.

2. Vorgehensweise

2.1. Voraussetzungen für die Vorhabensdurchführung

Im LIKAT bestehen langjährige Erfahrungen auf den Gebieten der Partialoxidation von Alkanen, Olefinen und aromatischen Verbindungen zu Alkoholen, Aldehyden, Ketonen und Carbonsäuren bzw. -anhydriden. Als Grundlage ist die Präparation anorganischer Materialien, Träger und Katalysatoren (z.B. Edelmetallkatalysatoren, Oxide, Mischoxide, etc.) unter Nutzung von Hydrothermalsynthese, Sol/Gel-Prozessen, mikrowellengestützter Synthese und Fällungstechniken wie Precipitation, Co-precipitation, etc. sowie die Funktionalisierung von anorganischen Materialien sehr gut entwickelt [z.B. 2-4]. Eine langjährige Expertise besteht insbesondere in der Ausprüfung von Oxid- und Mischoxidkatalysatoren für die Oxidation (Ammoxidation) von Alkylaromaten in der Gas- und Flüssigphase [z.B. 5-8]. In letzter Zeit wurden in zunehmendem Maße auch Oxidationen in der Flüssigphase mit Edelmetall-Trägerkatalysatoren ausgeführt, dazu standen u.a. ein 16-Batch-Slurry-Reaktor, zum parallelisierten Ausprüfen, diverse Edelstahl- und Hastelloy- Autoklaven sowie Glas-Autoklaven mit Edelstahl- bzw. Teflondeckel für aggressive Reaktionsgemische zur Verfügung, in denen die vorgeschlagenen Experimente durchgeführt werden konnten. Darüber hinaus besteht eine breite Erfahrung in der in situ-Charakterisierung von katalytischen Reaktionsabläufen (ESR, UV-vis, FTIR, Raman) [9-18] und in der ex situ-Charakterisierung von Feststoffen mit den verschiedensten Methoden (XRD, TEM, XPS, IR) [z.B. 19]. Für die Analyse der erhaltenen Reaktionsgemische verfügt der Arbeitskreis über GC-MS und LC-MS.

Clariant (CLA) / WeylChem (bis 1997 Hoechst AG, Geschäftsbereich Spezialchemikalien) ist ein Unternehmen der chemischen Industrie mit langjähriger Erfahrung in der Produktion und Vermarktung von aromatischen, sauerstoffhaltigen Verbindungen, insbesondere von Carbonsäuren und Aldehyden. So betreibt CLA / WeylChem Produktionsanlagen zur Herstellung von substituierten Benzoesäuren aus Toluolen durch Oxidation mit Luft an homogenen Kobalt-Mangan-Katalysatoren, die größtenteils zu hochveredelten Vorprodukten für Agrowirkstoffe weiter verarbeitet werden. Bei halogenierten Benzaldehyden ist CLA / WeylChem einer der weltweit führenden Hersteller mit Produktionskapazitäten > 5 kt/a. Die Herstellung erfolgt nach verschiedenen Technologien, wobei die Seitenkettenschlorierung entsprechender Toluole mit nachfolgender Hydrolyse der gebildeten Benzalchloride dominiert. Die verschiedenen Benzaldehyde sind sowohl Verkaufsprodukte in eine Vielzahl von Industrien, insbesondere für Agro- / Pharmawirkstoffe und optische Aufheller, als auch Vorprodukte für die Weiterverarbeitung innerhalb der CLA / WeylChem.

Zur Absicherung und Weiterentwicklung der genannten Geschäftsaktivitäten setzt CLA / WeylChem kontinuierlich erhebliche F+E-Ressourcen sowohl im Labor- als

auch im Pilotmaßstab ein. Hauptaufgaben sind dabei die Entwicklung von großtechnischen Herstellverfahren für neue Produkte, die Verbesserung bestehender Produktionsverfahren und die Suche nach neuen, ressourcenschonenden, nachhaltigen und gleichzeitig kostengünstigen Herstellverfahren. So wurde bereits in den frühen 1990er Jahren die Gasphasenoxidation von Toluolen zu Benzaldehyden an VC_sFeO-Katalysatoren [30] untersucht. Weitere Forschungsarbeiten beschäftigten sich dann mit der Möglichkeit, die Flüssigphasenoxidation von Toluolen auf der Benzaldehydstufe abubrechen bzw. den Aldehyd durch Derivatisierung der Weiteroxidation zur Benzoesäure zu entziehen. Letztgenanntes Prinzip wurde auch hinsichtlich der Herstellung von aromatischen Dialdehyden untersucht.

Besondere Erfahrungen bestehen hinsichtlich Handhabung und Einsatz von Chlor, Durchführung von Chlorierungsreaktionen unter UV-Licht-Bestrahlung inkl. der Verwertung der anfallenden HCl, Durchführung von Oxidationsreaktionen mit O₂ oder Luft in begasten Druckreaktoren und der reaktions-, verfahrens-, werkstoff- und sicherheitstechnischen Beherrschung dieser Prozesse insbesondere im großtechnischen Maßstab sowie hinsichtlich der Entwicklung technisch-kommerziell verwertbarer Katalysatorsysteme und der Trennung der Produktgemische durch fraktionierende Destillation oder Kristallisation.

2.2. Planung und Ablauf des Vorhabens

Im Rahmen des Projekts wurde entsprechend dem Arbeitsplan untersucht, inwieweit es möglich ist, unterschiedlich substituierte Aldehyde aus substituierten Alkylaromaten (sowohl mit +M als auch -M Substituenten) mit Peroxodisulfat in Gegenwart verschiedener Sulfoxide zu synthetisieren. Es war zu überprüfen, ob der hierbei von Rys und Antognoli [1] beobachtete Effekt eines die Aldehydausbeute verbessernden DMSO - Zusatzes auch in Gegenwart von molekularem Sauerstoff oder H₂O₂ nachzuweisen ist. Da hierbei den Ionisationspotentialen der Sulfoxide und Methylaromaten eine erhebliche Bedeutung zugemessen wird, wurden eine größere Zahl hiervon rechnerisch ermittelt, mit, soweit verfügbaren, Daten aus der Literatur [11] verglichen und aufeinander abgestimmte „Paare“ (Sulfoxid/Alkylaromat) formuliert. Es war zu prüfen, ob mit dieser Konzeption die Substratbreite der Reaktion erweitert werden kann.

Zusammenstellung der zeitlichen Abfolge der Arbeitspakete:

<i>Arbeitspakete 2006-2009 (in Quartalen)</i>	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II
1 Berechnung von Ionisationspotentialen												
2 Sulfoxid-Synthese												
3 Übertragbarkeit des Paarekonzepts												
4 Erzeugung von Radikalkationen												
4.1 Potentielles Oxidationssystem												
4.2 Mögliche Katalysatoren												
5. Reoxidation der Sulfide												
6. Mechanistische Aspekte												
7 Elektrochemische Unterstützung												
8 Chemisch-physikalische Charakterisierung												
9 Modellreaktionen zu Aldehydsynthesen												
10 Übertragung der Ergebnisse												
11 Untersuchungen Leaching und Recycling												
12 Bewertung der technischen Umsetzbarkeit												
Berichte / Meilensteine			M1		ZB			M2	ZB			AB

Die Sulfoxide werden dabei in unterstöchiometrischen Mengen benötigt, da in Analogie zum Peroxodisulfat- System eine in situ-Regeneration (Reoxidation mit O₂ oder H₂O₂) der sich bildenden Sulfide angenommen wird. Geeignete Katalysatoren wie z.B. Co- und Mn-Komplexe oder Polyoxometallate waren auszuprüfen.

Es waren zwei Meilensteine vorgesehen. Nach 9 Monaten sollten die ersten 3 Arbeitspakete abgeschlossen und die Hypothese des „Paare“-Konzeptes für das Peroxodisulfat – System experimentell bestätigt sein. Am Ende des zweiten Jahres war zu beurteilen ob eine Übertragung der Ergebnisse auf die Oxidationsmittel Sauerstoff bzw. H₂O₂ möglich ist.

Eine Reihe von AP's wurden von den Projektpartnern LIKAT und CLA/WeylChem gemeinsam bearbeitet. Die LIKAT - Arbeiten erstreckten sich dabei naturgemäß mehr auf die grundlagenorientierten Aufgaben, während CLA/WeylChem schwerpunktmäßig mit Fragen der Umsetzbarkeit betraut war. Die Projektkoordination lag in den Händen der CLA/Weylchem.

In halbjährlichen Abständen anlässlich der turnusmäßigen Zusammenkünfte wurde der erreichte Arbeitsstand überprüft und weitere Aktualisierungen der Arbeits- und Zeitpläne abgestimmt.

2.3. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Unterauftragnehmer Humboldt-Universität zu Berlin (UA HUB)

Als Unterauftragnehmer für die quantenchemischen Berechnung von Ionisationspotentialen (AP 1 und 10) hat sich die Arbeitsgruppe Prof. J. Sauer, HUB, beteiligt. Die AG Sauer an der HUB besitzt langjährige Erfahrung im Umgang mit verschiedensten Problemstellungen der Simulation von Gasphase und Festkörper.

Problemstellungen der Simulation von Gasphase und Festkörper. Ein wichtiger Teil ihrer Arbeiten ist die Auswahl der Methoden für die gewünschte chemische Genauigkeit.

Unterauftragnehmer Kurt-Schwabe-Institut für Mess- und Sensortechnik e.V. Meinsberg (UA KSI)

Als Unterauftragnehmer für die in AP 7 benannten elektrochemischen Untersuchungen wurde das Kurt-Schwabe-Institut für Mess- und Sensortechnik e.V. Meinsberg mit in die Projektbearbeitung einbezogen. KSI führt grundlagen- und anwendungsorientierte Forschung auf dem Gebiet der physikalischen Chemie und Elektrochemie, der Sensorik, der Materialwissenschaften und der wissenschaftlichen Instrumentierung durch.

3. Wissenschaftlich und technischer Kenntnisstand

Oxidationsverfahren zur Synthese von aromatischen Aldehyden, z.B. mit Sauerstoff, leiden in der Regel unter der im Vergleich zu den Alkylaromaten, aber auch zu Benzylalkoholen geringeren thermodynamischen Stabilität der gewünschten Oxidationsprodukte. Die Folge sind meist Überoxidationen, die in der Carbonsäurestufe resultieren, insbesondere aber in der Gasphase auch Anhydride und auch Kohlenoxide als Totaloxidationsprodukte bilden. Deshalb sind bis heute noch klassische Methoden der organischen Chemie gängige Praxis.

Aromatische Aldehyde besitzen als Feinchemikalien eine besondere Bedeutung vor allem als Intermediate zur Synthese von Pharmaprodukten, Agrochemikalien, Aromen und Farbstoffen. Sie werden aber auch direkt für die Komposition von Riechstoffen verwendet (Benzaldehyd, Vanillin, Anisaldehyd) [z.B. 21]. Klassische Synthesen nutzen meist Verfahren der Chlorchemie, um über Hydrolyseverfahren in zuvor seitenkettenhalogenierte Aromaten Sauerstoff einzuführen. Diese Verfahren sind durch die Chlorchemie per se und den Salzanfall stark umweltbelastend. Verfahren unter Nutzung von Luftsauerstoff als Oxidationsmittel sind unter dem Gesichtspunkt der „Green Chemistry“ zu bevorzugen. Allerdings muss bei der direkten Oxidation in Flüssig- und Gasphase die Möglichkeit der Weiteroxidation des Aldehyds und/oder der oxidative Angriff weiterer Substituenten in Betracht gezogen werden. Die Überoxidation in der Gasphase wird häufig durch eine zu starke Chemisorption des aldehydischen Intermediats verursacht. Eine Bildung von Carbonsäuren und deren Decarboxylierung sowie von Anhydridstrukturen, konnte bei früheren Arbeiten, welche sich Oxidationen in der Gasphase widmeten, nachgewiesen werden [z.B. 22,23]. Sie lässt sich aber zurückdrängen, wenn das Reaktionssystem basifiziert wird (z.B. mit Pyridin [23]), auch basifizierte Katalysatoren lassen Selektivitätssteigerungen zu [24]. Darüber hinaus sind basische

Darüber hinaus sind basische Reaktanden (Methylpyridine), die das Reaktionssystem neben ihrer eigentlichen Umsetzung zusätzlich basifizieren, für die Gasphasenoxidation gut geeignet [25,26]. In der Flüssigphase wird oft eine Deaktivierung von heterogenen Katalysatoren durch die Adsorption von oligomeren Folgeprodukten der Aldehyde beobachtet [27]. Durch Abfangreagenzien wie Bisulfitleuge oder Hydroxylaminhydrochlorid können Aldehydgruppen geschützt und damit einer Weiteroxidation entzogen werden.

Im Gegensatz zur bereits technisch betriebenen kontinuierlichen Gasphasenoxidation von Toluol zu Benzaldehyd, die in Rohrbündelreaktoren oder im Wirbelbett bei Temperaturen von 300-400 °C und Toluolumsätzen zwischen 10-20 %, aber geringen Aldehydselektivitäten von 40-60 % abläuft [z.B. 21], ist über Gasphasenoxidationen substituierter Toluole nur recht wenig bekannt [28]. Verschiedene Autoren berichten allerdings über hohe Aldehydselektivitäten. Chopra und Ramakrishna [29] erhalten an BiMoO-Katalysatoren p-Chlorbenzaldehyd in erstaunlich hohen Selektivitäten von 82 % bei p-Chlortoluol-Umsätzen bis 93 % (T=350 °C, O₂/N₂=1, SV=0,3 l/hg). Eine Patentschrift der Hoechst AG [30] berichtet über die p-Chlortoluoloxidation an VC_sFeO-Katalysatoren. Es wurden Umsätze zwischen 20-60 % und Aldehydselektivitäten von 60-80 % beobachtet (T=300-400 °C, p-Cl-Toluol/Luft=1/99 (Vol-%), STP=2,5 ml/s). Eigene Arbeiten [24] an Alkalivanadaten (K, Cs) zeigten ebenfalls bei kleineren Umsätzen (X < 30 % Aldehydselektivitäten bis 80 %. Seko et al. [31] beschreiben die Gasphasenoxidation von p-Methoxytoluol zu p-Methoxybenzaldehyd an VPO-Katalysatoren unter Zusatz von Cu(I)-oxid und K₂SO₄. Dabei wurde festgestellt, dass bei Zugabe von P zu V₂O₅ die Katalysatoraktivität gesenkt werden kann. Gleichzeitig wurde eine Erhöhung der p-Methoxybenzaldehydselektivität gefunden. Zugabe von Cu und K bewirken eine weitere Selektivitätssteigerung (bis ca. 60 %) bei Umsätzen von ca. 80 % [32]. Diese Ergebnisse wurden von der Nippon Shokubai verfahrenstechnisch umgesetzt und p-Anisaldehyd seit kurzem nach o.g. Verfahren hergestellt. In eigenen Untersuchungen an o.g. Vanadaten konnten wir zeigen, dass p-Methoxybenzaldehyd ebenfalls in ca. 60 %igen Selektivitäten bei etwas geringeren Umsätzen von ca. 65 % gebildet wird [24]. Ueshima und Saito [33] untersuchten eine Reihe von Alkylaromaten (Toluol, p-Alkyltoluole und p-Methoxytoluol) in der Gasphasenoxidation an VTIO-Katalysatoren (T=430 °C, Luft/Toluol=99, STP=500 ml/min). Katalysatoraktivität und -selektivität waren sehr stark von den elektronischen Eigenschaften der Zweitsubstituenten abhängig. Höchste Selektivitäten wurden dabei für p-Anisaldehyd mit 75 % bei Umsätzen von 83 Mol% erreicht. Bei eigenen Arbeiten zur Gasphasenoxidation von 4-Picolin an VPO-Katalysatoren [26] wurden bei 420 °C Picoliumsätze von ca. 80 % und Aldehydselektivitäten von max. 65 % gefunden. Dieses Ergebnis und weitere Untersuchungen mit Picolinen zeigten, dass die Säure-Base-Eigenschaften des gesamten Reaktionssystems von entscheidender Bedeutung für die Selektivität

samten Reaktionssystem von entscheidender Bedeutung für die Selektivität bezüglich des Zielprodukts Aldehyd sind.

Neben der Katalyse in der Gasphase wurde auch eine Reihe von Flüssigphasenversuchen beschrieben, insbesondere in letzter Zeit zur Oxidation von Kresolen. Wang et al. berichten über die CuMn-Oxid katalysierte Reaktion von p-Kresol zu p-Hydroxybenzaldehyd (X=99 %, S=96 %) [34]. Die gleichen Autoren berichten auch über die Oxidation von o-Kresol zu Salicylaldehyd (CuCo/C, 6 bar O₂, 90 °C; X=75 %, S=57 %), die allerdings deutlich schlechter verläuft [35]. Eigene Untersuchungen an ähnlichen Katalysatoren haben in der Flüssigphasenoxidation von p-Methoxytoluol Umsätze um 60 % bei Aldehydselektivitäten < 70 % ergeben [36]. Komplizierter gebaute Moleküle entziehen sich aber in der Regel Gasphasenoxidationen mit Sauerstoff aufgrund ihrer thermischen Instabilität. Oxidationen in der Flüssigphase führen häufig zu Problemen mit der Aktivität und Selektivität der eingesetzten Katalysatoren, die Bildung von tiefer oxidierten Produkten (insbesondere Carbonsäuren) lässt sich oft nicht vermeiden.

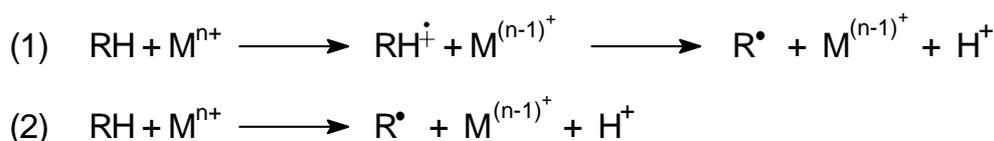


Abb. 1: Startschritte der Bildung von Radikalen bei der katalytischen Oxidation mit molekularem Sauerstoff [37]

Die Bildung von Radikalen zu Beginn der Oxidation mit O₂ kann nach zwei Mechanismen erfolgen (Abb. 1). In Gl. (1) wird aus dem Substrat in einem Redoxschritt durch Übertragung eines Elektrons zunächst ein Radikalkation erzeugt, aus dem dann ein Proton abgespalten wird. Die Geschwindigkeit der Bildung des Radikalkations ist vom Ionisationspotential des Substrats abhängig. Im Falle der Alkyl-

aromaten liegen diese Ionisationspotentiale niedriger als die der Folgeprodukte Aldehyde, so dass eine unerwünschte Weiterreaktion zu den Carbonsäuren behindert wird. In Gl. (2) wird der Kettenstart durch eine H-Abstraktion infolge einer homolytischen Bindungsspaltung bewirkt. Die Reaktivität wird durch die Bindungsdissoziationsenergie und die Stabilität des entstehenden Radikals determiniert. Für diese H-Abstraktion von einer CH₃-Gruppe ist mehr Energie erforderlich als von einer CH₂OH- oder von einer CHO-Gruppe, thermodynamisch ist die Bildung der Carbonsäure begünstigt.

Bedingt durch die vielfältigen Möglichkeiten des Tunings von Struktur/Reaktivitätsbeziehungen scheinen Heteropolysäuren bzw. Polyoxometallate geeignet zu sein, ähnlich wie bei enzymatischen Reaktionen eine selektivere Sauerstoffübertragung zu gewährleisten [z.B.38,39]. In der Oxidation von Alkylaroma-

stoffübertragung zu gewährleisten [z.B.38,39]. In der Oxidation von Alkylaromaten sind sie in der Lage, durch Elektronenabstraktion Radikalkationen zu erzeugen. Als Oxidationsmittel für Reaktionen mit Heteropolyverbindungen als Katalysator sind Sauerstoff [40] sowie H_2O_2 [41] und Nitrat [42] beschrieben worden. Metall-Komplekxkatalysatoren mit Fe [43], Co [44,45], Pd [46] und Ru [47] als Aktivzentren wurden ebenfalls in der Oxidation von Alkylaromaten mit O_2 untersucht. Dabei wurden Promotoren und Co-Katalysatoren wie Natriumbromid, Paraformaldehyd und N-Hydroxyphthalimid eingesetzt, als Lösungsmittel sind insbesondere Essigsäure oder Acetonitril geeignet. Auch über die elektrochemische [48,49] und photochemische [50] Unterstützung der katalytischen Oxidation von Methylaromaten mit O_2 ist berichtet worden.

Andere ökologisch akzeptable Oxidationsmittel, wie H_2O_2 und tert.-Butylhydroperoxid (TBHP), lieferten bisher auch keine besseren Ergebnisse hinsichtlich des Umsatzes der Alkylaromaten und der Ausbeute an Aldehyden [51-55]. Deshalb sind Oxidationsmethoden der klassischen organischen Chemie in der Industrie wie z. B. die Bayer-Villiger-Oxidation, die Swern-Oxidation, Oxidationen mit Cr(VI) sowie die Dess-Martin-Oxidation noch weit verbreitet. Oxidationen mit DMSO sind seit langem bekannt [56], in Methylenechlorid werden in der Swern-Oxidation primäre Alkohole zu den entsprechenden Aldehyden oxidiert, sek. Alkohole zu Ketonen [z.B.57].

Die Oxidation nach Rys und Antognoli [1] ist an die Swern-Oxidation angelehnt. Mit ihrer Hilfe gelingt es, bestimmte Alkylaromaten (z.B. Alkylbiphenylether, p,p'-Bitolyl, Methoxytoluole) in sehr hohen Ausbeuten in die entsprechenden Di- bzw. Monoaldehyde umzusetzen. Die Reaktion verläuft in Gegenwart von DMSO bei ca. 75 °C in Gegenwart von Peroxodisulfat. Andere Alkylaromaten (insbesondere solche mit elektronenziehenden Gruppen) lassen sich dagegen in Anwesenheit von DMSO nur schlecht oxidieren. Der von Rys vorgeschlagene Mechanismus ist in Abb. 2 dargestellt.

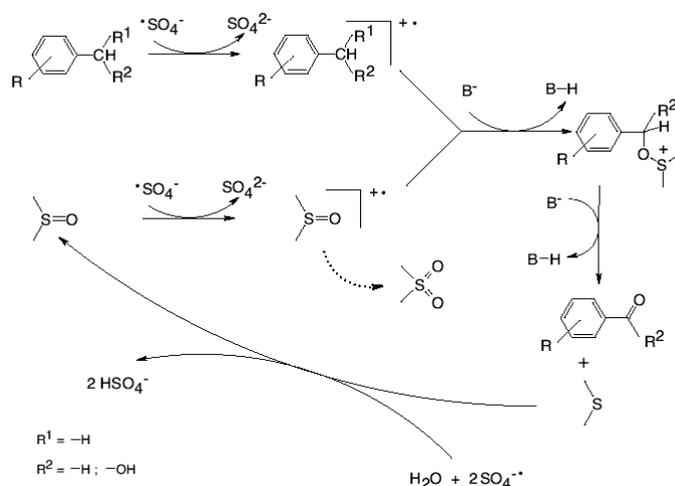


Abb. 2: Postuliertes Reaktionsschema der Oxidation nach Rys und Antognoli [1]

Unter Zuhilfenahme von Peroxodisulfat werden DMSO und Alkylaromat in Radikalkationen überführt. Die Radikalkationen rekombinieren und es entsteht in Gegenwart einer Base ein kationischer Komplex, der unter Nutzung einer Base in den Aldehyd und DMS gespalten wird. Das Peroxodisulfat liefert auch den Sauerstoff, der zur Regenerierung des DMS zum DMSO nötig ist. Es dient somit einerseits der Radikalkationenbildung, andererseits wird das entstehende DMS reoxidiert. Ein hoher Salzanfall ist daher die Folge. Eine Reoxidation des anfallenden Sulfats wäre aber nur über elektrochemische Methoden möglich, Untersuchungen in dem vorliegenden Zusammenhang sind nicht bekannt. Infolge der ungünstigen Atomökonomie der Reaktion und der vergleichsweise hohen Kosten des Peroxodisulfats ist eine Anwendung nur für die Gewinnung hochpreisiger Aldehyde vorstellbar. Aus diesen Gründen wären neue Wege der Radikalkationenbildung und der Reoxidation der Sulfide unter Nutzung von Sauerstoff oder Wasserstoffperoxid chemisch interessant und ökonomisch sinnvoll.

4. Darstellung der erzielten Ergebnisse

4.1. Berechnung von Ionisationspotentialen von Methylaromaten und Sulfoxiden

Zunächst erfolgte die Berechnung der Redoxeigenschaften verschiedener, möglichst kommerziell verfügbarer Sulfoxide und ausgewählter umzusetzender Alkylaromaten im Unterauftrag durch das Institut für Chemie der HUB (AK Prof. Sauer). Hierzu wurden mehrere Berechnungsmethoden getestet und die ermittelten Ionisationspotentiale mit in der Literatur verfügbaren Daten (z.B. NIST-Datenbank) verglichen. Ausgehend von den erhaltenen Ergebnissen wurden „Paare“ von Sulfoxiden und Methylaromaten identifiziert, deren aufeinander abgestimmte Ionisationspotentiale die Oxidationsreaktion in Richtung einer bevorzugten Aldehydbildung lenken sollten, wenn das dem Forschungsvorhaben zugrunde liegende Reaktionsprinzip richtig ist. Die Berechnung von Ionisationspotentialen der Sulfoxide und Alkylaromaten erfolgte mit der Hybrid-Dichtefunktional-Methode B3LYP und geeigneten Basissätzen (insbesondere für Schwefel bzw. Sulfoxide). Die Ergebnisse wurden mit verfügbaren Daten der NIST-Datenbank verglichen. Für einige ausgewählte Verbindungen, für die experimentelle Werte (NIST) zugänglich waren, wurden zur Bestimmung des methodischen Fehlers zusätzlich Testrechnungen auf hohem quantenchemischen Niveau durchgeführt (Tabelle 1).

Der Vergleich der experimentellen Werte mit den berechneten zeigt zwar bei der Standardmethode B3LYP generell eine größere Abweichung (ca. -0,3 eV) als bei der mathematisch wesentlich aufwendigeren und damit erheblich längere Rechenzeiten erfordernden Methode CCSD(T), jedoch ist die Übereinstimmung insgesamt überraschend gut. Daher konnten die mit B3LYP errechneten Ionisationspotentiale

schend gut. Daher konnten die mit B3LYP errechneten Ionisationspotentiale unmittelbar zur Identifizierung geeigneter Sulfoxid / Methylaromat - „Paare“ herangezogen werden (Tabelle 2).

Tabelle 1

Nach verschiedenen Methoden berechnete Ionisationspotentiale für DMSO in eV

Basis calculation set	triple-zeta	quadruple-zeta	quintuple-zeta
DMSO			
B3LYP (Standardmethode)	8,77	8,83	8,85
CCSD(T) (B3LYP Struktur)	8,92	9,08	9,14
experimenteller Wert (NIST)		9,10	
p-Chlortoluol			
B3LYP (Standardmethode)	8,53	8,54	8,55
CCSD(T) (B3LYP Struktur)	8,85	8,93	-
experimenteller Wert (NIST)		8,80	

In die Rechnungen wurden insgesamt sieben aliphatische Sulfoxide sowie zehn aromatische Sulfoxide einbezogen. Die Ionisationspotentiale sind in Abb. 3 dargestellt.

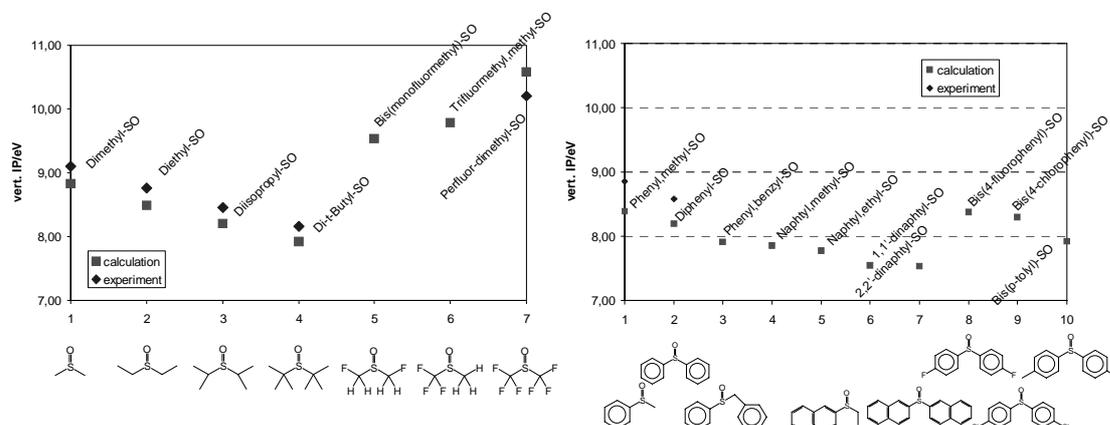
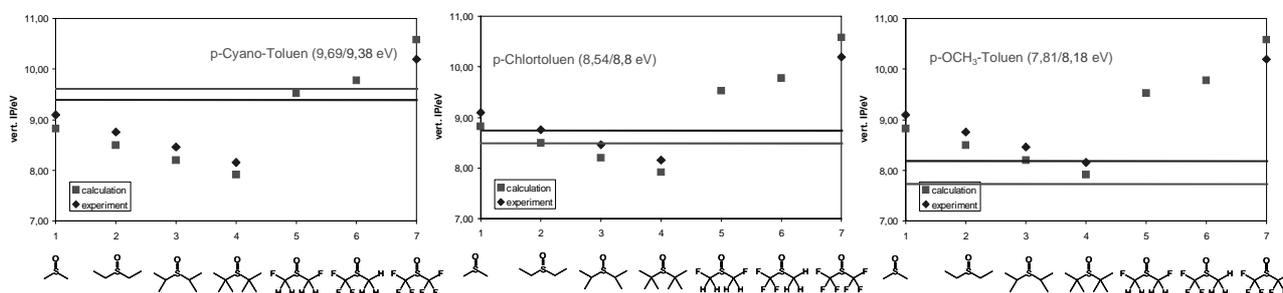


Abb. 3

Ionisationspotentiale der in die Rechnungen einbezogenen Sulfoxide (rot – berechnet, blau – aus der NIST Datenbank zugänglich)

Es wurden zunächst drei aromatische Modellverbindungen ausgewählt, die sich durch unterschiedliche elektronische Eigenschaften auszeichneten: p-Chlortoluol, p-Cyanotoluol, p-Methoxytoluol. Abb. 4 zeigt die Ionisationspotentiale dieser drei Aromaten (Ordinate) im Vergleich mit den Ionisationspotentialen der aliphatischen Sulfoxide, die roten Daten sind wieder die im Projekt berechneten Werte, die blauen

xide, die roten Daten sind wieder die im Projekt berechneten Werte, die blauen sind der Datenbank NIST entnommen. Die bestmöglichen Überlappungen identifizieren



die gesuchten Paare

Abb. 4

Ionisationspotentiale der Modellaromaten im Vergleich mit denen der aliphatischen Sulfoxide (rot – berechnet, blau – aus der NIST Datenbank zugänglich)

In Bild 5 sind die Ergebnisse der Rechnungen mit aromatisch substituierten Sulfoxiden dargestellt. Mit p-Cyanotoluol als Aromat gibt es keine Übereinstimmung, während für p-Chlor- und p-Methoxytoluol Paare identifiziert wurden. Die abgebildeten Strukturformeln zeigen die Sulfoxide mit besonders hoher Übereinstimmung

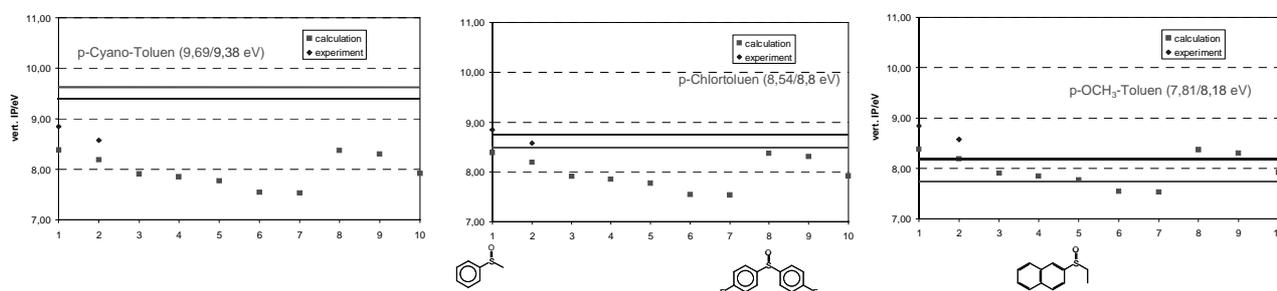


Abb. 5

Ionisationspotentiale der Modellaromaten im Vergleich mit denen der aromatischen Sulfoxide (rot – berechnet, blau – aus der NIST Datenbank zugänglich)

Aus den Ergebnissen konnte abgeleitet werden, dass folgende Kombinationen die besten Übereinstimmungen zeigen:

- | | |
|-----------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| p-Cyanotoluol | Bis(monofluormethyl)-SO (aufgrund hoher Toxizität des Bis(monofluormethyl)-SO wurde auf das auch geeignete Methyl-trifluormethyl-SO und Phenyl-trifluormethyl-SO fokussiert) |
| p-Chlortoluol | Methyl-phenyl-SO, Diethyl-SO, Bis(4-fluorphenyl)-SO |
| p-Methoxytoluol | Ethyl-naphthyl-SO, Di(tert.-butyl)-SO |

Zur Verbreiterung der stofflichen Basis wurden nachträglich p-Bromtoluol, p-Fluortoluol und ein industriell interessantes substituiertes Biphenyl sowie Phenyl-

trifluormethyl-sulfoxid in die Berechnungen mit einbezogen (Tabelle 2). Während für die meisten „Paarkombinationen“ entsprechende Sulfoxide (**) bzw. Sulfide (***) kommerziell verfügbar waren, sind speziell die trifluormethylierten Sulfoxide, aber auch Di(tert.-butyl)-SO und die naphthylsubstituierten Sulfoxide nur präparativ zugänglich.

Tabelle 2

Identifizierte „Paare“ von Methylaromaten und entsprechenden Sulfoxiden unter Angabe, der jeweils berechneten (B3LYP), bzw. in der Literatur gefundenen Ionisationspotentiale

Methylaromat	Ionisationspotential (eV)		Sulfoxid	Ionisationspotential (eV)	
	berechnet	gefunden ^a		berechnet	gefunden ^a
			DMSO**	8,8	9,1
p-Chlortoluol	8,5	8,8	(Methyl-phenyl)-SO**	8,4	8,9
p-Bromtoluol	8,4	-	Bis(4-chlorphenyl)-SO**	8,3	-
			Bis(4-fluorphenyl)-SO*	8,4	-
			Diethyl-SO***	8,5	8,8
p-Fluortoluol	8,7	-	(Methyl-phenyl)-SO**	8,4	8,9
			Bis(4-chlorphenyl)-SO**	8,3	-
			Bis(4-fluorphenyl)-SO*	8,4	-
			Diethyl-SO***	8,8	8,8
			Phenyl-trifluormethyl SO	9,1	-
p-Cyanotoluol	9,7	9,4	Bis(monofluormethyl)-SO*	9,5	-
			Methyl-trifluormethyl-SO*	9,8	-
			Bis(trifluormethyl)-SO*	10,6	10,2
p-Methoxytoluol	7,8	8,2	Naphthyl-ethyl-SO*	7,8	-
			Di(tert.-butyl)-SO*	7,9	8,2
			Di(p-tolyl)-SO**	7,9	-
			Phenyl-benzyl-SO*	7,9	-
p,p'-Dimethyl-biphenyl	7,5	8,5	Dinaphthyl-SO*	7,5	-
			Di(i-propyl)-SO***	8,2	8,5
p-Xylol	8,3	8,4	Bis(4-chlorphenyl)-SO**	8,3	-
			Bis(4-fluorphenyl)-SO*	8,4	-
			Di(i-propyl)-SO***	8,2	8,5
			Diphenyl-SO**	8,2	8,6
MePhOPhMe	8,1	-	Di(i-propyl)-SO***	8,2	8,5
subst. Biphenyl	8,1	-	Di(tert.-butyl)-SO*	7,9	8,2
			Diphenyl-SO	8,2	8,6

^a NIST-Daten; * Synthese erforderlich, ** kommerziell verfügbar, *** als Sulfid kommerziell verfügbar

Für die zum experimentellen Nachweis des „Paare - Konzepts“ im ersten Abschnitt vorgesehenen Untersuchungen mit Peroxodisulfat als Oxidationsmittel wurde deshalb vom Projektpartner Clariant SFC zunächst Phenyl-trifluormethyl-SO und Di(tert.-butyl)-SO synthetisiert und dem LIKAT bereitgestellt, nachdem bei der Isolierung von Methyl-trifluormethyl-SO erhebliche Trennprobleme zu verzeichnen waren. Auf die Synthese von Bis(monofluormethyl)-SO wurde wegen seiner Toxizität verzichtet. Bis(trifluormethyl)-SO ist wegen seines sehr hohen Ionisationspotentials (10,6 eV) für unsere Untersuchungen nicht interessant.

Ein industrierelevantes Molekül (substituiertes Biphenyl) wurde zusätzlich in die Rechnungen zum Paarekonzept mit einbezogen.

4.2. Experimentelle Untersuchungen zum „Paarekonzept“

4.2.1. Natriumperoxodisulfat als Oxidationsmittel

Um eine gute Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten, wurde zur Durchführung der Oxidationsexperimente eine einheitliche Synthesevorschrift und Aufarbeitungsprozedur für die analytischen Untersuchungen erarbeitet, die sich an die mit DMSO durchgeführten Untersuchungen von Rys und Antognoli [1] anlehnt. Zur Überprüfung des „Paare-Konzepts“ Methylaromat / passendes Sulfoxid in größerer Variationsbreite, wurden zunächst p-Chlortoluol, p-Bromtoluol und p-Fluortoluol als Aromaten mit etwas niedrigerem (Br) bzw. etwas höherem (F) Ionisationspotential in Gegenwart geeigneter Sulfoxide mit Natriumperoxodisulfat als Oxidationsmittel umgesetzt und später weitere Methylaromaten wie p-Methoxytoluol und p-Cyanotoluol in die Untersuchungen mit einbezogen. Als variabler Parameter wurde die Reaktionszeit zwischen 2 und 4 Stunden variiert, um die Zahl der Versuche zunächst zu begrenzen und die Vergleichbarkeit der Bedingungen zu gewährleisten. Daher blieben auch die Zugabereihenfolge aller Komponenten und die molaren Verhältnisse der Reaktionspartner sowie die Zusammensetzung des Lösungsmittelgemisches unverändert. Die Dosierung der Natriumperoxodisulfat - Lösung erfolgte über eine Spritzenpumpe, da Vorversuche gezeigt hatten, dass eine exakte und kontinuierliche Dosierung des Oxidationsmittels eine wesentliche Voraussetzung für reproduzierbar gute Aldehydausbeuten ist. Die Reaktionstemperatur betrug bei fast allen Umsetzungen 70 °C. Nur im Falle des reaktionsträgen p-Cyanotoluol und bei p-Xylol wurde die Reaktionszeit ggf. auf max. 18 h ausgedehnt und die Reaktionstemperatur auf 75 °C angehoben. Die Abbildungen 6-9 und Tabelle 3 zeigen die erhaltenen Ergebnisse. Der Grundgedanke des Vorhabens, durch Kombination geeigneter „Paare“ hinsichtlich ihrer Ionisationspotentiale aufeinander abgestimmter Methylaromaten und Sulfoxide eine verbesserte Aldehydausbeute zu erhalten, konnte experimentell für Methylaromaten mittlerer Aktivität bestätigt werden.

So konnte im Falle des p-Cl-Toluols die Aldehydausbeute mit dem am besten geeigneten Sulfoxid (Diphenyl-SO) bei 4 h Reaktionszeit gegenüber DMSO von 37 % auf über 70 % gesteigert werden (Abb. 6). Wird dagegen auf ein Sulfoxid verzichtet, vermindert sich bei weiterhin hohem Umsatz und verstärkter Säurebildung die Aldehydausbeute erheblich, wobei Aldehyd und Säure Hauptprodukt bleiben. Ein zusätzliches Weglassen des Cu/Fe- Katalysators in einem Blindversuch führt, bei zwar hohen Umsätzen und sehr schlechter Aldehydselektivität, zu einer Vielzahl nicht identifizierter Nebenprodukte. Dibenzylsulfoxid unterscheidet sich in seinem Reaktionsverhalten vollständig von allen anderen untersuchten Sulfoxiden. Unabhängig vom eingesetzten Methylaromaten wird hier immer ein weitgehender unselektiver oxidativer Abbau des Molekülgerüsts beobachtet, ohne dass ein komplementäres Sulfon nachgewiesen werden kann. Hierfür notwendige Mengen an Oxidationsmittel werden dabei dem System entzogen. Die geringen Umsätze und sehr niedrigen Aldehydausbeuten in Gegenwart von Dibenzylsulfoxid haben hier ihre Ursache. Auf weitere Untersuchungen mit dieser Verbindung wurde deshalb verzichtet

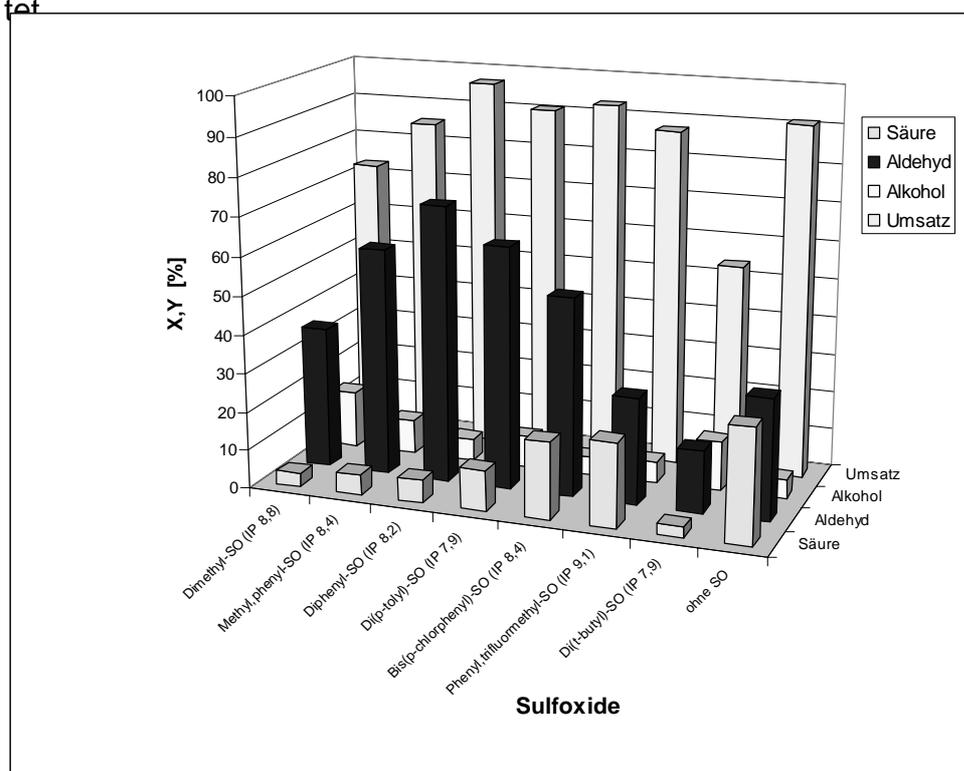


Abbildung 6:

Oxidation von p-Chlortoluol mit Peroxodisulfat: 2h; 70 °C; 20 mmol Methylaromat; 46 mmol $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$; 14,1 mmol Sulfoxid; 0,33 mmol $\text{CuSO}_4 \times 5 \text{H}_2\text{O}$; 0,11 mmol $\text{FeSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$; 40 ml Acetonitril; 39 ml H_2O

Ähnlich wie mit p-Chlortoluol ist das Bild bei den Umsetzungen mit p-Bromtoluol Abb. 7). Hier konnten verglichen mit DMSO Steigerungen der Aldehydausbeute von ca. 35 % bis max. 72 % beobachtet werden, wobei ebenfalls Diphenylsulfoxid die besten Ergebnisse lieferte. Die Ausbeute an Benzylalkoholen war bei beiden Methylaromaten in jeweils ähnlicher Größenordnung und erreichte maximal 11-12 %.

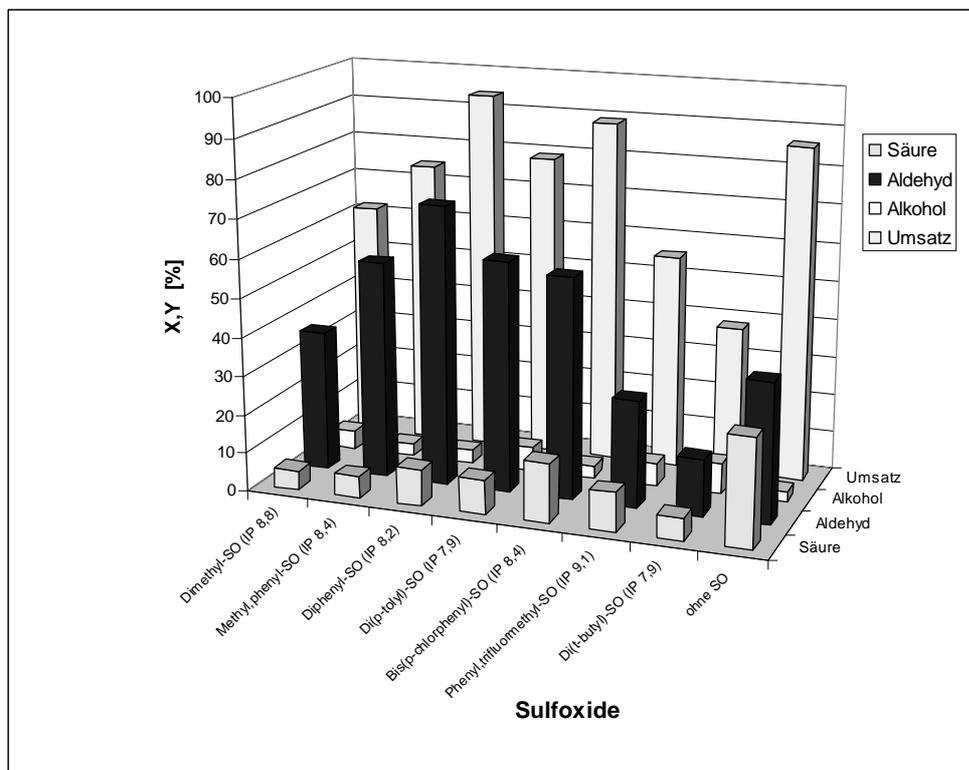


Abbildung 7:

Oxidation von p-Bromtoluol mit Peroxodisulfat: 4h; 70 °C; 20 mmol Methylaromat; 46 mmol $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$; 14,1 mmol Sulfoxid; 0,33 mmol $\text{CuSO}_4 \times 5 \text{H}_2\text{O}$; 0,11 mmol $\text{FeSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$; 40 ml Acetonitril; 39 ml H_2O

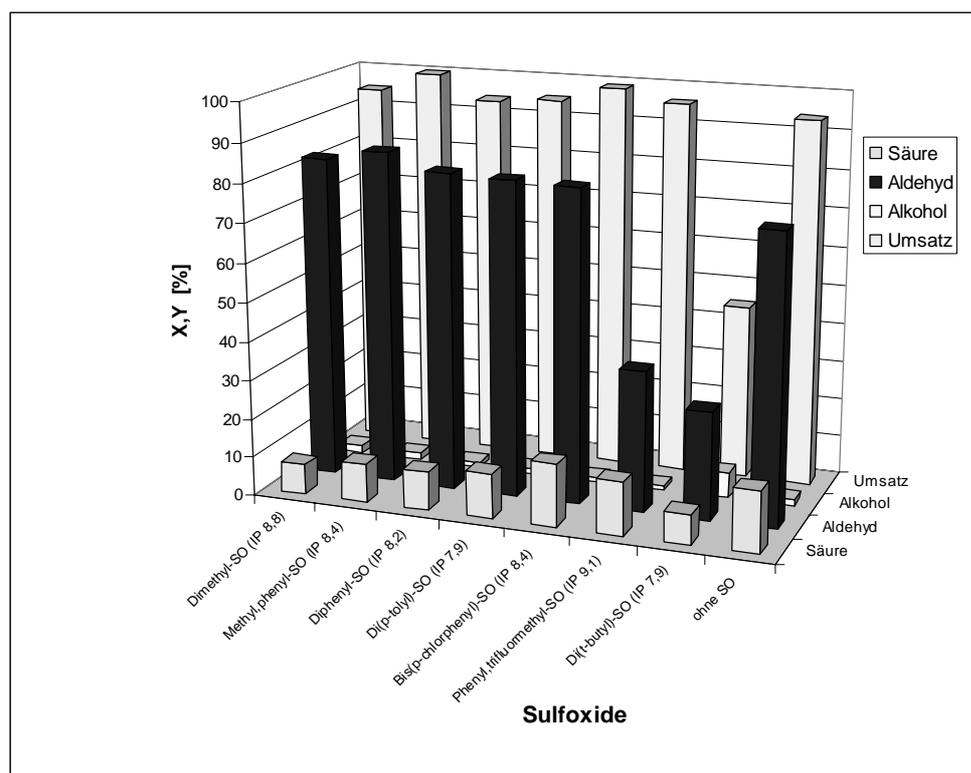
Bei dem auf Grund seines elektronenziehenden Substituenten Fluor deutlich weniger reaktiven p-F-Toluol ist ein so eindeutiger Effekt nicht erkennbar. Im Reaktionsgemisch werden dafür noch 14-17 % p-F-Benzylalkohol gefunden (Tab. 3). Eine Weiteroxidation zum Aldehyd ist offensichtlich erschwert. Wahrscheinlich liegt das Ionisationspotential des p-F-Toluols aufgrund des stärker elektronenziehenden Substituenten Fluor, in Relation zu den Potentialen der beiden eingesetzten nicht trifluormethylierten Sulfoxide (DMSO, Methyl-phenyl-SO), schon etwas zu hoch. Mit Phenyl-trifluormethyl-SO werden dagegen ähnliche Ergebnisse wie ohne Zusatz eines Sulfoxids erhalten. Ausbeutemindernd wirkt bei allen Umsetzungen mit p-F-Toluol zusätzlich die bei allen Umsetzungen beobachtete erhebliche Bildung eines im Reaktionssystem schwerlöslichen polymeren Produktes, welches z. T. über 50 % des eingesetzten Eduktes bindet. Bei den anderen eingesetzten Methylaromaten wurde dies nicht beobachtet. Auf weiterführende Untersuchungen mit p-F-Toluol wurde deshalb verzichtet.

Tabelle 3Oxidationsexperimente mit p-Fluortoluol (Ionisationspotential = $8,7^4$ (---)⁵)

Sulfoxid	Ionisationspotential (eV)	Umsatz (%) ³	Ausbeute Alkohol (%) ³	Ausbeute Aldehyd (%) ³	Verhältnis Sulfoxid/Sulfon ³ (SO/SO ₂)
DMSO	8,8 (9,1)	75,5 ¹	16,8	19,9	nur SO ₂
Methyl-phenyl-SO	8,4 (8,6)	85,2 ¹	14,3	20,2	0,23
Phenyl-trifluormethyl-SO	9,1	84,2 ¹	3,9	4,0	15
ohne Sulfoxid	-----	79,5 ²	5,2	5,5	-----

¹ Reaktionszeit 4 h, ² Reaktionszeit 2 h, ³ Durchschnitt innerhalb einer Versuchssequenz, ⁴ ber., ⁵ exp., molare Verhältnisse und Lösungsmittelmengen: 20 mmol Methylaromat, 14,1 mmol Sulfoxid, 46,2 mmol Na₂S₂O₈, 0,33 mmol FeSO₄ x 7H₂O, 0,11 mmol CuSO₄ x 5H₂O, 40 ml Wasser, 39 ml Acetonitril.

Ein anderes Bild bietet die Umsetzung des wesentlich reaktiveren p-Methoxytoluols (Abb. 8).

**Abbildung 8:**

Oxidation von p-Methoxytoluol mit Peroxodisulfat: 2h; 70 °C; 20 mmol Methylaromat; 46 mmol Na₂S₂O₈; 14,1 mmol Sulfoxid; 0,33 mmol CuSO₄ x 5 H₂O; 0,11 mmol FeSO₄ x 7 H₂O; 40 ml Acetonitril; 39 ml H₂O

Hier wird mit und ohne Sulfoxidzusatz, mit Ausnahme der Umsetzungen in Gegenwart von Di(tert.-butyl)-SO bzw. Phenyl-trifluormethyl-SO, über 75 % Aldehyd gebildet. Ein Paare-Effekt ist im Gegensatz zu den Umsetzungen der Chlor - bzw

det. Ein Paare-Effekt ist im Gegensatz zu den Umsetzungen der Chlor - bzw Bromaromaten wegen der auch ohne Zusatz von Sulfoxid schon sehr guten Aldehydausbeuten nicht mehr eindeutig nachweisbar. Möglicherweise spielt im Fall aktivierter Methylaromaten neben dem Ionisationspotenzial die bei späteren ESR-spektroskopischen Untersuchungen beobachtete deutlich verlängerte Lebensdauer des aus dem Methylaromaten gebildeten Radikalkations eine selektivitätsverbessernde Rolle. Interessanterweise wird nur mit Di(tert.-butyl)-SO ähnlich wie bei der Umsetzung von p-Br-Toluol und p-Cl-Toluol ein deutlich verminderter Umsatz (ca. 38 %) gefunden. Alle anderen Umsetzungen waren annähernd quantitativ. Der weitgehende Abbau von Di(tert.-butyl)-SO unter teilweiser Aufzehrung des Oxidationsmittels könnte hierfür verantwortlich sein. Phenyl-trifluormethyl-SO greift auf andere Art in das Reaktionsgeschehen ein, da es selbst nur in geringem Umfang (wenige %) zum Sulfon oxidiert wird. Entsprechend wird für diese Nebenreaktion nur sehr wenig Oxidationsmittel verbraucht und der Umsatz erreicht über 95 %. Es wird jedoch eine größere Zahl nicht identifizierter Produkte gefunden.

Mit p-CN-Toluol, dem Aromat mit dem höchsten Ionisationspotential, konnte unter unseren Standardbedingungen mit den o.g. Sulfoxiden eine Aldehydbildung nur an der Nachweisgrenze der GC und ohne Zusatz von Sulfoxid eine Säurebildung in der Größenordnung von 13 % nachgewiesen werden. Auch bei einer Reaktionszeitverlängerung auf 18 h und Zusatz von Phenyl-trifluormethyl-SO wurde nur 0,4 % Aldehyd neben ca. 13 % Säure gefunden. Der Umsatz war mit 45 % etwas geringer als beim Versuch ohne Sulfoxid (57 %). Gaschromatographisch wird eine größere Zahl niedermolekularer Nebenprodukte gefunden. Ob veränderte Reaktionsparameter (höhere Temperatur, längere Reaktionszeit, Sulfoxide mit höherem Ionisationspotential) zu besseren Ergebnissen führen können, oder ob auch das Oxidationsmittel $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ggf. durch ein anderes Oxidationssystem ersetzt werden kann, erscheint aus gegenwärtiger Sicht fraglich.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass eine durch Sulfoxidzusatz gesteigerte Aldehydbildung vor allem bei Aromaten mittlerer Reaktivität beobachtet werden konnte. Und zwar immer dann, wenn die berechneten Ionisationspotentiale von Aldehyd und Sulfoxid einander ähnlich sind („Paare“-Effekt), die Oxidierbarkeit der Sulfoxide unter den gewählten Reaktionsbedingungen deutlich geringer ist, als die der Methylaromaten und die Zudosierung des Oxidationsmittels in das Reaktionsgemisch kontinuierlich über einen längeren Zeitraum erfolgt (Abb. 9). Eine Absenkung der Reaktionstemperatur auf unter 70°C erhöht, bei allerdings deutlich verlängerter Reaktionszeit, die Aldehydausbeuten noch einmal moderat.

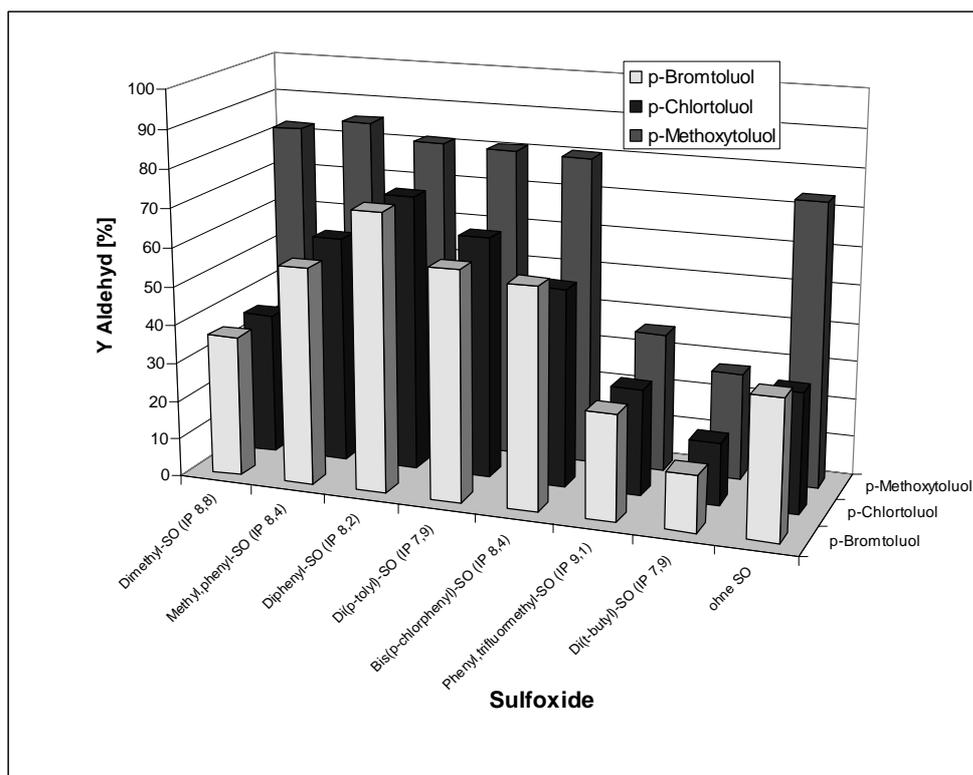


Abbildung 9:

Oxidation von Methylaromaten mit Peroxodisulfat: 2h (4h, p-Chlortoluol); 70 °C; 20 mmol Methylaromat; 46 mmol $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$; 14,1 mmol Sulfoxid; 0,33 mmol $\text{CuSO}_4 \times 5 \text{H}_2\text{O}$; 0,11 mmol $\text{FeSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$; 40 ml Acetonitril; 39 ml H_2O

Ein deutliches Maximum der Aldehydausbeuten ist im Bereich der elektronenreicheren aromatischen Sulfoxide erkennbar, wobei mit Diphenylsulfoxid die höchsten Werte erreicht werden. Bei diesem Sulfoxid addieren sich die Effekte einer guten Passfähigkeit der Ionisationspotentiale nach dem Paarekonzept und eine in dieser Substanzklasse besonders hohe Oxidationsstabilität. Die gute kommerzielle Verfügbarkeit des Diphenylsulfoxides und seine leichte technische Darstellung machen dieses Sulfoxid auch für industrielle Anwendungen interessant.

Bei sehr reaktiven Methylaromaten wie z. B. p-Methoxytoluol, bei deren Oxidation ohnehin hohe Aldehydausbeuten erreicht werden, tritt der Effekt des Sulfoxidzusatzes wieder in den Hintergrund. (Abb. 9). Unter wesentlich drastischeren Reaktionsbedingungen wie z. B. bei der Oxidation von p-Cyanotoluol, werden im Reaktionsgemisch bevorzugt die Sulfoxide zu Sulfonen oxidiert und dem Reaktionszyklus damit entzogen. Eine Aldehydbildung ist nur in Spuren (<1%) nachweisbar. Die Bildung der entsprechenden Säure überwiegt ganz signifikant. Ein „Paare“-Effekt ist hier ebenfalls nicht mehr erkennbar.

4.2.2. Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel

Ein weiterer Schwerpunkt der vorliegenden Arbeiten war die Suche nach Möglichkeiten zur Übertragung des Paarekonzepts Sulfoxid/ Methylaromat auf andere Oxidationssysteme, wobei der Einsatz von Wasserstoffperoxid und Sauerstoff unter dem Gesichtspunkt einer „Green Chemistry“ besonders wünschenswert wäre. Da der Aufbau der benötigten Druckapparaturen noch nicht abgeschlossen war, wurden zuerst die Arbeiten zur Oxidation der Methylaromaten in Gegenwart von H_2O_2 begonnen. Hierbei konnten vorhandene Glasstandardapparaturen weiter genutzt werden.

Um Aussagen über mögliche Vergleichbarkeiten beider Systeme zu erhalten, wurde in ersten Versuchen bei unveränderter Reaktionstemperatur von 70 °C, einer Reaktionszeit von 2 h und einem H_2O_2 - Zusatz von 40-46 mmol je 20 mmol Methylaromat, zuerst das reaktive p-Methoxytoluol umgesetzt. Die Menge des H_2O_2 entsprach dabei der des in den vorangegangenen Versuchen eingesetzten Oxidationsmittels Natriumperoxodisulfat.

Während ohne Katalysatorzusatz in Abwesenheit und in Gegenwart eines Sulfoxids kein Umsatz beobachtet werden konnte, wurden in Gegenwart des für die Peroxodisulfatoxidation besonders geeigneten Cu/Fe-Katalysators bei ca. 20 % Umsatz maximal 3,9 % Aldehyd gefunden. Bemerkenswert ist dabei, dass das nach der Reaktion gefundene Verhältnis von Sulfoxid zu Sulfon bei Abwesenheit des Katalysators noch 10,3 beträgt und mit Katalysator auf einen Wert nahe 2,3 fällt. Das heißt, dass in Gegenwart des Cu/Fe-Katalysators das Sulfoxid durch H_2O_2 viel stärker oxidiert wird als in Abwesenheit des Katalysators oder in Gegenwart von Natriumperoxodisulfat als Oxidationsmittel, bei welchem Diphenylsulfoxid unter diesen Bedingungen nur in geringem Umfang zum Sulfon oxidiert wurde. Noch ungünstiger wird die Situation in Gegenwart von Natriumwolframat. Während kein Umsatz von p-Methoxytoluol nachgewiesen werden konnte, wurde für das Sulfoxid/Sulfon-Verhältnis ein Wert von 0,46 gefunden. Ein orientierender Versuch, bei dem das in der Peroxodisulfatoxidation entstehende stark saure Reaktionssystem durch ein Gemisch von H_2O_2 und H_2SO_4 bezüglich der Veränderung des pH-Wertes nachgebildet wurde, führte ebenfalls nicht zu messbaren Umsätzen des p-Methoxytoluols.

Ein andere in der H_2O_2 -Oxidation häufig eingesetzte Gruppe von Katalysatoren sind Heteropolysäuren wie $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ und $\text{H}_5\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$, wobei die vanadiumhaltigen Verbindungen auf Grund des leichteren Oxidationsstufenwechsels des Vanadium häufig eine größere Redoxaktivität aufweisen als die vanadiumfreien Verbindungen. Wegen seiner besonders guten Eignung bei der Oxidation mit Peroxodisulfat wurde Diphenylsulfoxid als zuzusetzendes Additiv ausgewählt. Auf Grund der niedrigen Umsätze und erkennbarer Katalaseeffekte bezüglich des H_2O_2

der niedrigen Umsätze und erkennbarer Katalaseeffekte bezüglich des H_2O_2 wurde die Menge an H_2O_2 auf 10 mmol je mmol Methylaromat erhöht.

Tabelle 4

Oxidationsexperimente mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Heteropolysäuren (HPA) mit und ohne Diphenylsulfoxid

Methylaromat	Heteropoly-säure (HPA)	Sulfoxid	Umsatz (%)	Ausbeute Aldehyd (%)	Verhältnis Sulfoxid/Sulfoxid (SO/SO ₂)
p-Chlortoluol ¹	H ₄ PVMo ₁₁ O ₄₀	ohne	64,3	6,4	---
p-Chlortoluol ¹	H ₄ PVMo ₁₁ O ₄₀	mit	43,2	5,2	nur SO ₂
p-Bromtoluol ²	H ₅ PV ₂ Mo ₁₀ O ₄₀	ohne	62,8	5,3	---
p-Bromtoluol ²	H ₅ PV ₂ Mo ₁₀ O ₄₀	mit	42,6	4,9	nur SO ₂
p-Bromtoluol ²	H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	ohne	23,5	0	---
p-Bromtoluol ²	H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	mit	36,3	0	nur SO ₂

¹ Reaktionszeit 3 h, ² Reaktionszeit 2 h, Reaktionstemperatur 70 °C

molare Verhältnisse und Lösungsmittelmengen: 2,5 mmol Methylaromat, 2,5 mmol Sulfoxid, 25 mmol H_2O_2 , 0,02 mmol HPA, 15 ml Acetonitril

Obwohl mit einem relativ großen Überschuss an H_2O_2 gearbeitet wurde, werden bei nur mäßigen Umsatzwerten mit den vanadiumhaltigen Katalysatoren nur Aldehydausbeuten von maximal 6-7 % erhalten. Ob die etwas niedrigeren Aldehydwerte in Gegenwart des Sulfoxides generell mit den etwas geringeren Umsätzen korrelieren oder andere Ursachen hierfür verantwortlich sind, konnte nicht eindeutig nachgewiesen werden. In Gegenwart der vanadiumfreien Verbindung sank der Umsatz ohne Sulfoxidzusatz sogar stärker als bei Sulfoxidzugabe. Es wurden jedoch keine messbaren Aldehydmengen gefunden. Bemerkenswert ist in jedem Fall die vollständige Oxidation des Sulfoxids zum Sulfon. Die Oxidierbarkeit des Sulfoxids durch H_2O_2 ist auch in diesem Reaktionssystem offensichtlich leichter als die der eingesetzten halogensubstituierten Methylaromaten. Generell erscheint es nach unseren Untersuchungen wenig wahrscheinlich, dass es gelingt Methylaromaten in Gegenwart von Sulfoxiden mit H_2O_2 selektiv zu Aldehyden zu oxidieren ohne dass eine bevorzugte Oxidation des Sulfoxids zum Sulfon abläuft zumal auch ein selektivitätsverbessernder Effekt einer Sulfoxidzugabe in keinem Fall erkennbar war.

4.2.3. Sauerstoff als Oxidationsmittel

Von Neumann et al. [58] wurde beschrieben, dass sich Arylverbindungen mit aktivierten benzyllischen Wasserstoffatomen wie z. B. Diphenylmethan mit Sulfoxiden in Gegenwart katalytischer Mengen einer Heteropolyverbindung (hier $(\text{NBu}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$) in einer stöchiometrischen Reaktion zu den entsprechenden Ketonen

in einer stöchiometrischen Reaktion zu den entsprechenden Ketonen unter Bildung equimolarer Mengen an Sulfiden oxidiert werden können. Die Reaktionsbedingungen sind mit 170 °C bei 15 h Reaktionszeit relativ drastisch. In einer ähnlichen Reaktion konnten von den gleichen Autoren [59] Benzylalkohole hochselektiv in die entsprechenden Aldehyde überführt werden (98-100% Ausbeute). Als Katalysatoren kamen hierbei Heteropolysäuren des Typs $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_5\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$ und deren Tetrabutylammoniumsalze zur Anwendung. Bei den vanadinfreien Verbindungen ist hier das Sulfoxid der ausschließliche Sauerstoffdonor. Wird $\text{H}_5\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$ als Katalysator eingesetzt, bekommt das Sulfoxid zusätzlich auch die Funktion eines Sauerstofftransfermediators, wobei dann über einen Oxidationsstufenwechsel des Vanadiums zwischen 4 und 5 Sauerstoff aus der Gasphase in den Reaktionszyklus einfließt. Wenn man die von den Autoren angegebene Reaktionstemperatur unter O_2 – Atmosphäre von 135 °C auf 175 bis 180 °C anhebt, ist dabei eine weitgehende Reoxidation des $\text{H}_7\text{PV}^{\text{IV}}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$ zum $\text{H}_5\text{PV}^{\text{V}}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$ möglich. Unter diesen Bedingungen wurden von uns durch Oxidation von p-Chlorbenzylalkohol ebenfalls fast quantitative Aldehydausbeuten erhalten. Durch Weiteroxidation des Sulfoxids gebildetes Sulfon konnte dabei nur im Bereich der Nachweisgrenze (<1%) gefunden werden. Eine Übertragung dieser Reaktion auf die deutlich weniger reaktiven substituierten Methyларomaten gelang jedoch nicht.

Als ein weiteres interessantes Reaktionssystem wurde die Oxidation von p-Xylol in Gegenwart von Nitraten in Essigsäure in Gegenwart katalytischer Mengen von $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ und $\text{H}_5\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$ untersucht. Als Nitratquellen kamen dabei NaNO_3 , LiNO_3 , NBu_4NO_3 und HNO_3 zum Einsatz. Abweichend von den in der Literatur beschriebenen Untersuchungen sollte im weiteren Teil der Arbeiten nicht mit Argon als Schutzgas, sondern unter O_2 - Atmosphäre gearbeitet werden, um das als Folgeprodukt gebildete NO in der Gasphase wieder zu reoxidieren. Damit könnte die eingesetzte stöchiometrische Nitratmenge verringert und im günstigsten Fall auf katalytische Mengen reduziert werden. Während mit HNO_3 unter Argonatmosphäre Tolylaldehydausbeuten bis ca. 30 % erhalten wurden, konnten mit NaNO_3 , und LiNO_3 nur 0,3-2% Aldehyd gefunden werden. Ursache hierfür ist wahrscheinlich die zu geringe Löslichkeit der Na-Salze in wasserfreier Essigsäure. Die Verwendung von NBu_4NO_3 , welches selbst in Eisessig gut löslich ist, führte zu einer Ausfällung der Heteropolysäuren und damit zu einer Desaktivierung des Systems. Das besonders reaktive salpetersaure Reaktionsgemisch führte jedoch auch zur Bildung von bis zu 35 % an Nitroxylolen und max. 10 % eines Diarylketons. Versuche durch Wasserzugabe (20-50 %) die nitrierende Wirkung des HNO_3 / Essigsäuregemisches zu verringern, bewirkten einen sofortigen Zusammenbruch jeglicher Reaktivität. Der Einsatz von Sauerstoff anstelle von Argon ergab bei 1 bar O_2 – Druck keine signifikanten Unterschiede. Ein Zusatz von Diphenylsulfoxid (1 mmol je 2,5 mmol Xylol) drängte zwar die Bildung der Nitroverbindung zurück, verringerte aber

derung der Nitroverbindung zurück, verringerte aber gleichzeitig auch die Aldehydausbeute bei insgesamt fallendem Umsatz. Wegen der unter Reaktionsbedingungen (80 °C, 14-50 h Reaktionszeit) hohen korrosiven Belastung der Gefäßmaterialien konnte nur in Glas bei Normaldruck gearbeitet werden. Inwieweit ein höherer Sauerstoffdruck das Reaktionsgeschehen noch verändern könnte, wäre nur unter Verwendung hochkorrosionsfester Druckgefäße überprüfbar, welche nicht verfügbar waren.

Wesentlich geringere apparative Anforderungen stellt das von Ishii [60] für Oxidationen mit Sauerstoff entwickelte System mit Co- und Mn- Salzen als katalytisch aktive Metalle und N-Hydroxyphthalimid als Radikalbildner, welches schon bei Raumtemperatur unter Sauerstoff - Normaldruck Methylaromaten leicht zu den entsprechenden Carbonsäuren oxidiert. Während Mn- Salze die Reaktion in Richtung einer fast ausschließlichen Säurebildung lenken, können in Gegenwart von Co- Katalysatoren auch in geringem Umfang (einige %) Aldehyde nachgewiesen werden. Als Reaktionsverlauf wird in der Literatur ein rein radikalischer diskutiert. Da neben Essigsäure auch Acetonitril als Lösungsmittel verwendbar ist, kann außer in Glasgefäßen bei Normaldruck auch unter höherem Druck in gewöhnlichen stählernen Druckreaktoren gearbeitet werden.

Erste Versuche im Ishii-System mit Kobaltacetat als Katalysator und N-Hydroxyphthalimid als Radikalbildner bei 1 bzw. 5 bar Sauerstoffpartialdruck und Reaktionstemperaturen von 50-70 °C lieferten Hinweise auf eine tendenziell vorhandene Zurückdrängung der Säurebildung bei wenig veränderten Aldehydausbeuten und etwas niedrigeren Umsätzen, wenn ein Sulfoxidzusatz erfolgte. Diese Untersuchungen wurden in einem erweiterten Parameterraum fortgesetzt. Dabei erwies es sich als sinnvoll, mit 5 bar O₂- Druck zu arbeiten, um auch bei höheren Sulfoxidzusätzen noch deutliche Umsätze zu erzielen. Alle nachfolgend beschriebenen Oxidationen wurden in 100 ml Büchi-Glasautoklaven in Acetonitril als Lösungsmittel durchgeführt. Das Reaktionsvolumen betrug dabei ca. 18 ml, um die Konzentration von Edukt, Katalysator und Radikalbildner konstant zu halten. Üblicherweise wurden 10 mmol Methylaromat in Gegenwart von 0,05 mmol Co(OAc)₂ x 4 H₂O und 1 mmol N-Hydroxyphthalimid umgesetzt. Die Variationsbreite der Sulfoxidzugabe reichte von 7,05 mmol bis 225 mmol, wobei im ersten Versuchsabschnitt ausschließlich DMSO zugesetzt wurde. 225 mmol DMSO entsprachen dem reinen Lösungsmittel DMSO ohne Acetonitrilanteile. Die Reaktionszeiten betragen anfangs 1, 2, 3, 4 bzw. 5 h und wurden bei allen weiteren Versuchen wegen z.T. langer Induktionsperioden bis auf einen Tag erweitert. Als Methylaromat mittlerer Reaktivität wurde zuerst p-Chlortoluol untersucht. Da eine Absenkung der Temperatur tendenziell die Säurebildung vermindert, wurden neben den Umsetzungen bei 50 °C auch Untersuchungen bei 40 °C und 30 °C vor-

und 30 °C vorgenommen. Um ein unverfälschtes Aktivitätsbild zu erhalten, erfolgten diese Umsetzungen ohne Zusatz von DMSO.

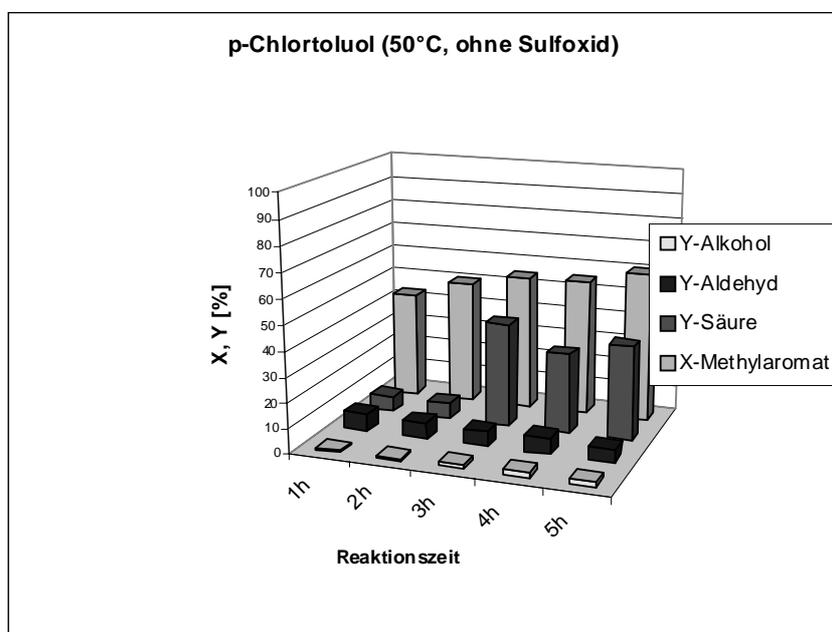


Abbildung: 10

Oxidation von p-Chlortoluol mit O₂ bei 50 °C

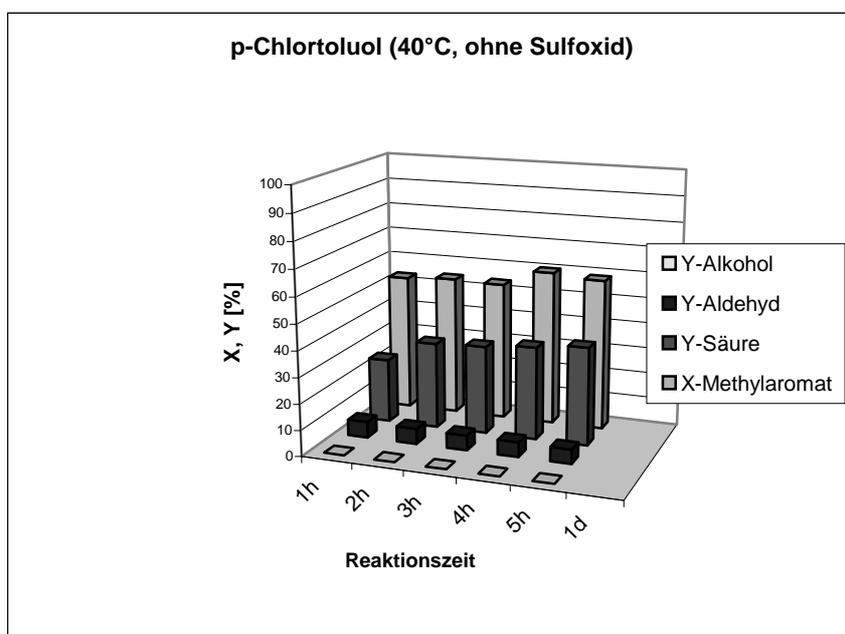


Abbildung:11

Oxidation von p-Chlortoluol mit O₂ bei 40 °C

Während bei 30 °C erst nach 1d Reaktionszeit merkliche Umsätze erzielt wurden, konnten bei 40 °C bei deutlich höheren Umsätzen 5-6 % Aldehyd neben 25-38 % Säure gefunden werden. Da die bei 40 °C erhaltenen Ergebnisse nur geringfügig von früheren Umsetzungen bei 50 °C abwichen (Abb. 10 und 11), wurde als Standardreaktionstemperatur 50 °C beibehalten, um bei reaktionsinhibierenden Effekten höherer Sulfoxidzusätze noch ausreichende Reaktivitäten zu gewährleisten. Abb. 12-15 zeigen den Einfluss ansteigender DMSO-Zusätze.

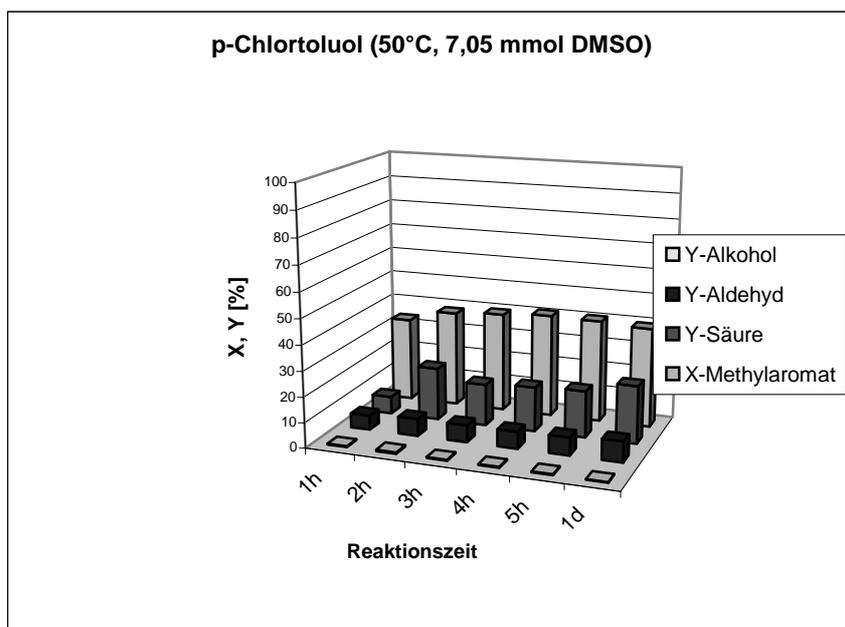


Abbildung: 12

Oxidation von p-Chlortoluol mit O₂ bei 50 °C und Zusatz von 7,05 mmol DMSO

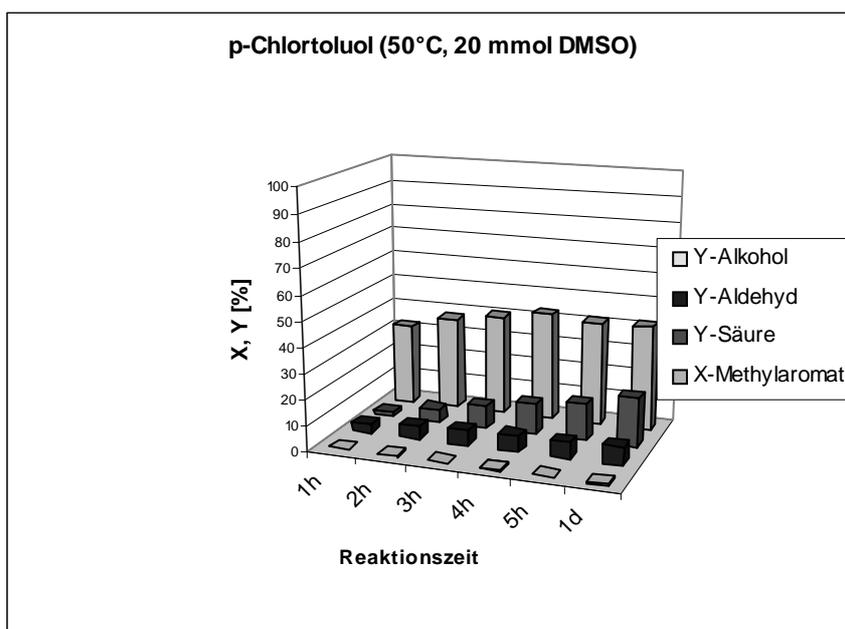
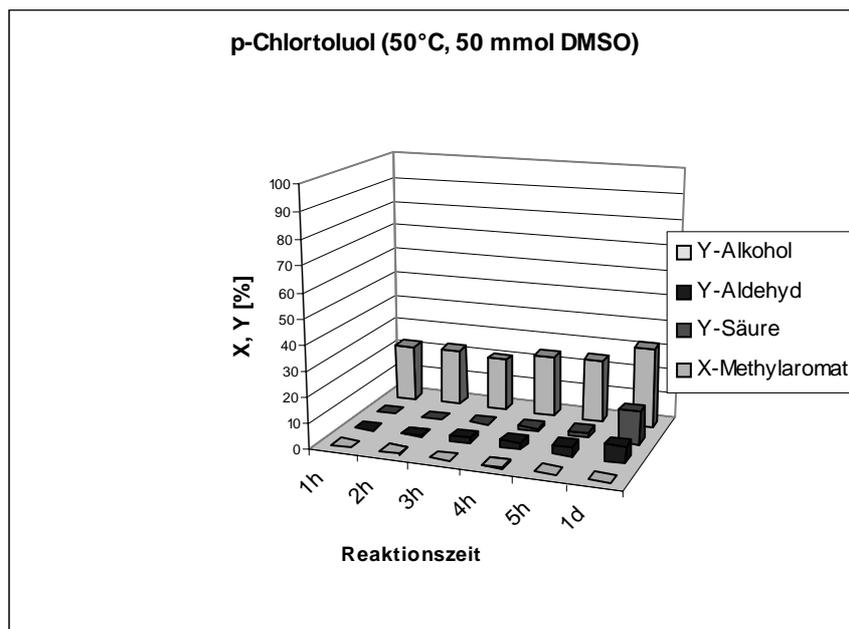
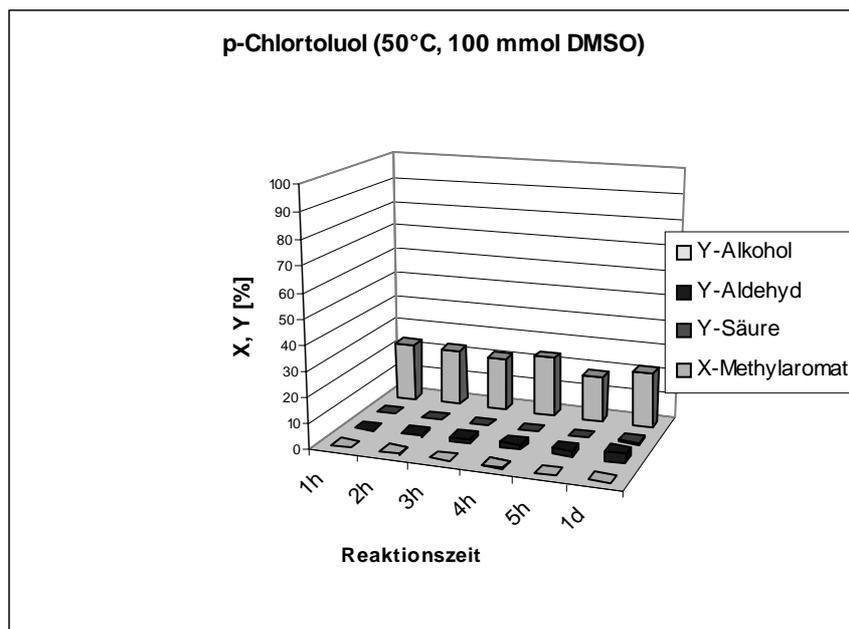


Abbildung: 13

Oxidation von p-Chlortoluol mit O₂ bei 50 °C und Zusatz von 20 mmol DMSO

**Abbildung: 14**

Oxidation von p-Chlortoluol mit O₂ bei 50 °C und Zusatz von 50 mmol DMSO

**Abbildung: 15**

Oxidation von p-Chlortoluol mit O₂ bei 50 °C und Zusatz von 100 mmol DMSO

Vergleicht man die erhaltenen Ergebnisse, so sind mehrere Effekte erkennbar. Schon ein Sulfoxidzusatz von 7,05 mmol, dies entspricht dem bei den Peroxodisulfatumsetzungen im Standardprozedere eingesetzten Molverhältnis Methylaromat/Sulfoxid, verringert deutlich Umsatz und Säurebildung, während die Aldehydmenge geringfügig ansteigt. Bei weiterer sukzessiver Anhebung der Sulfoxidmengen wird die Säurebildung stärker zurückgedrängt als die Aldehydbildung, so dass bei 100 mmol selbst nach 1 d Reaktionszeit deutlich mehr

100 mmol selbst nach 1 d Reaktionszeit deutlich mehr Aldehyd als Säure gefunden wird, bei jedoch sehr niedrigen Gesamtausbeuten. In reinem DMSO wird die Reaktion inhibiert. Es werden keine identifizierbaren Oxidationsprodukte gefunden. Interessanterweise lässt sich die Bildung des p-Chlorbenzylalkohols nur bei der Umsetzung ohne DMSO-Zusatz bei 50 °C mit 1-2 % nachweisen.

Tendenziell ähnlich, aber mit höheren Produktausbeuten verlaufen die Umsetzungen mit p-Methoxytoluol (Abb. 7-12).

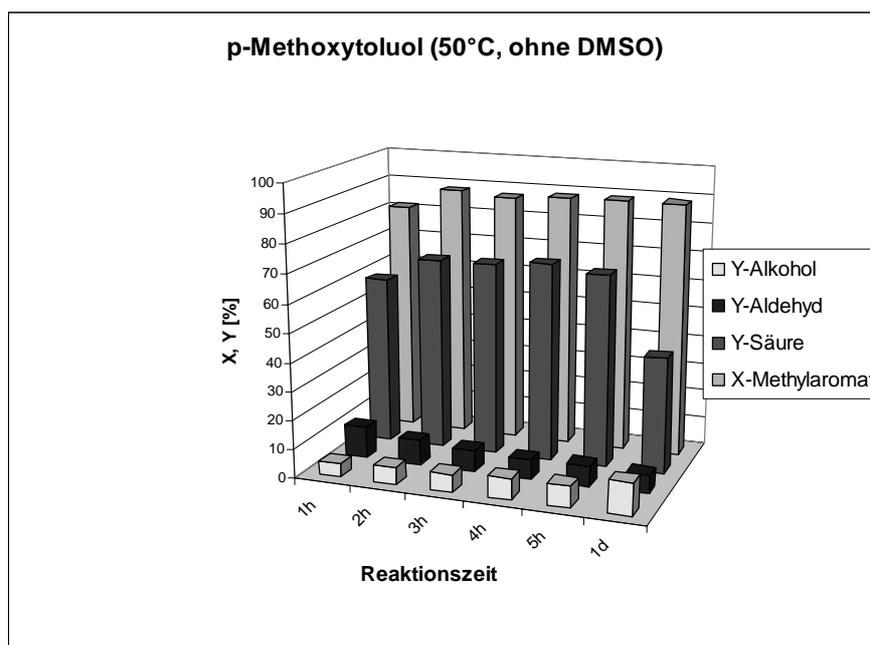
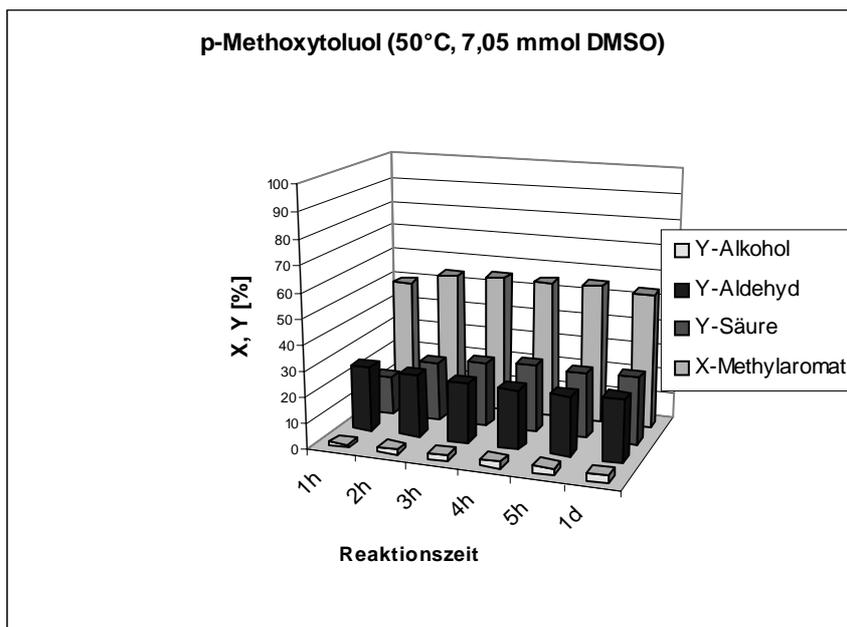


Abbildung: 16

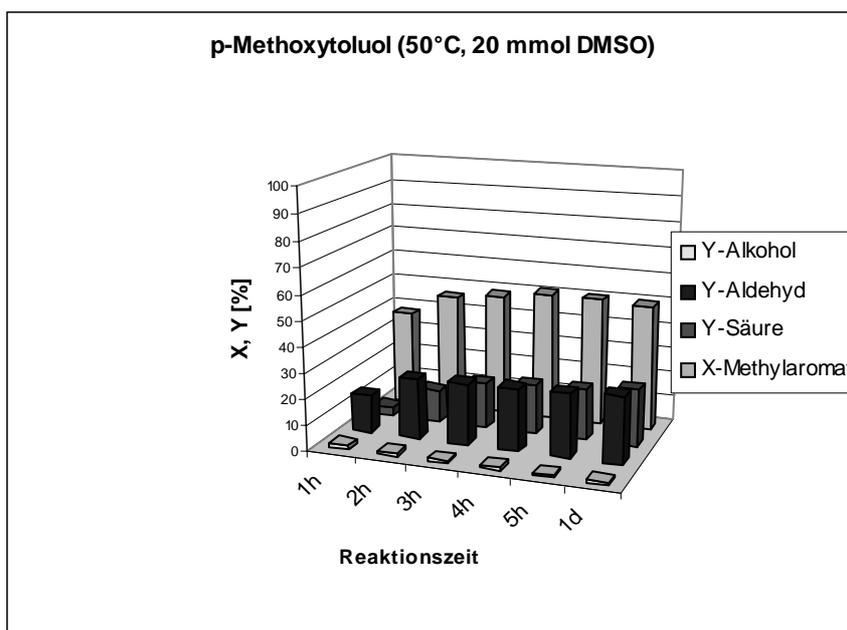
Oxidation von p-Methoxytoluol mit O₂ bei 50 °C

Ohne Zusatz von DMSO dominiert bei Umsätzen nahe 90 % die Säurebildung. Erstaunlicherweise werden mit längerer Reaktionszeit ansteigende p-Methoxybenzylalkohol - Mengen von bis zu 11 % gefunden. Nach einem Tag Reaktionszeit scheinen dann Decarboxylierungsprozesse die Säuremenge wieder zu verringern.

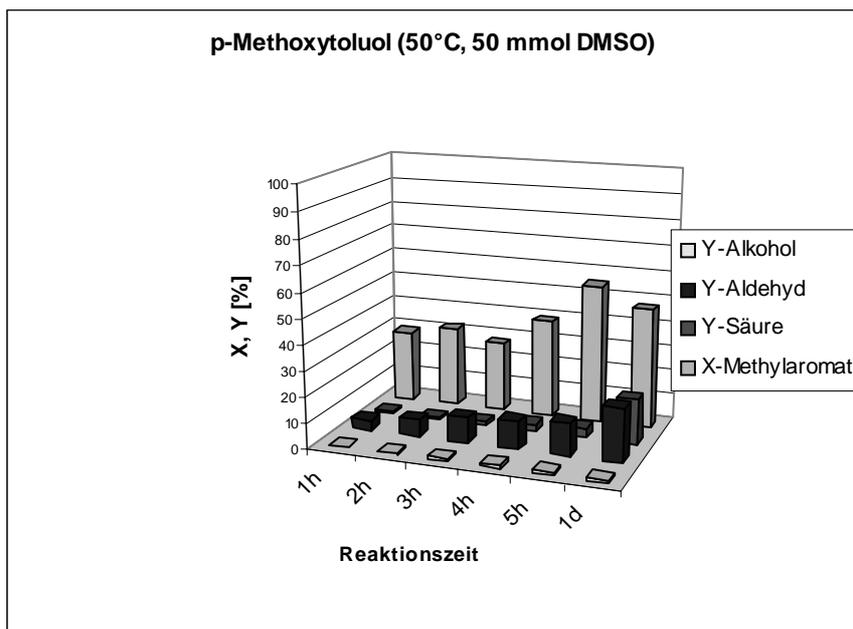
Deutlich sichtbar ist schon der Effekt einer Zugabe von nur 7,05 mmol DMSO auf Umsatz und Ausbeute bzw. Produktverteilung (Abb. 17). Während sich der Umsatz annähernd halbiert, verringert sich die Säurebildung noch drastischer. Gleichzeitig steigt der Anteil an gebildetem Aldehyd von 7-8 % auf ca. 25 %. Dieser Trend setzt sich bei einer DMSO-Zugabe von 20 mmol fort (Abb. 18).

**Abbildung: 17**

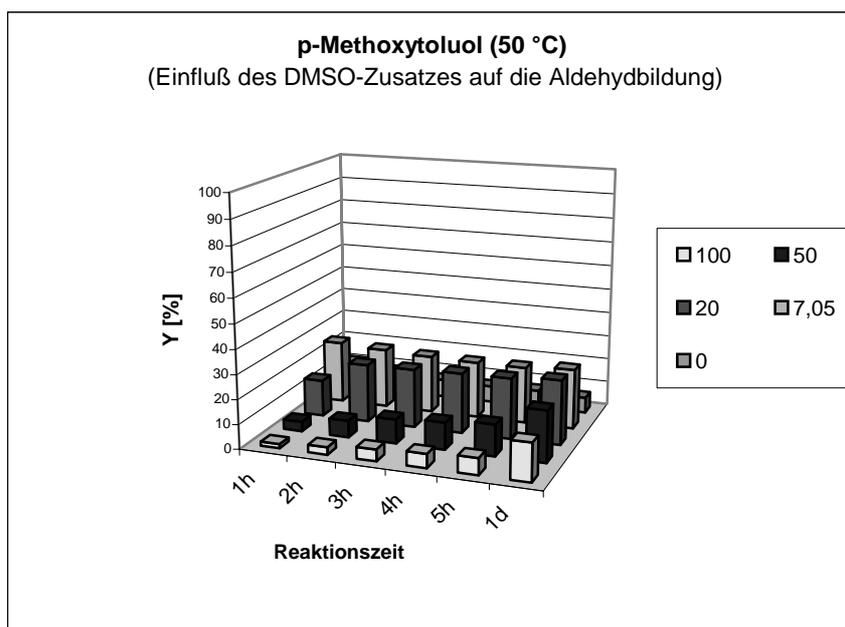
Oxidation von p-Methoxytoluol mit O₂ bei 50 °C und Zusatz von 7,05 mmol DMSO

**Abbildung: 18**

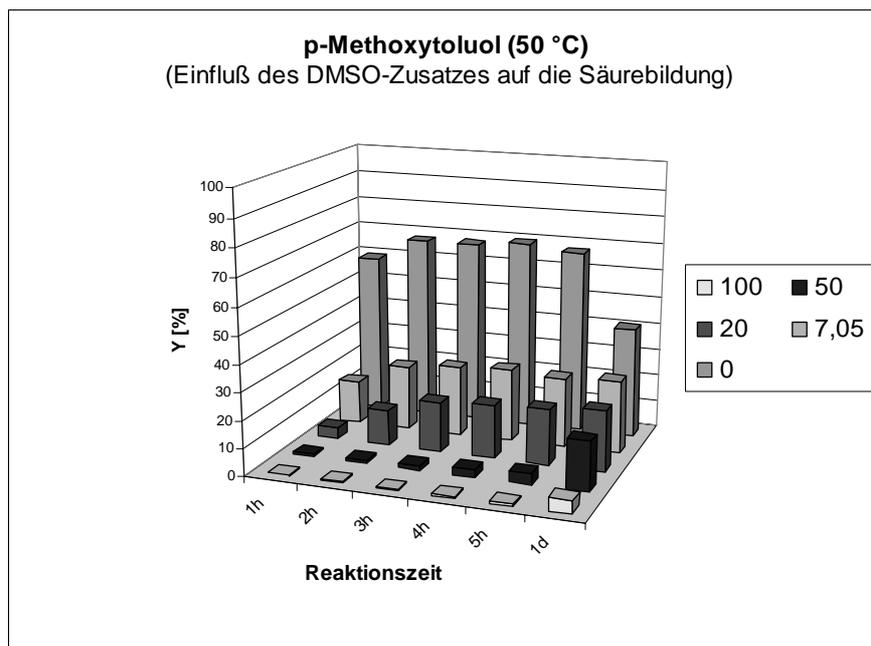
Oxidation von p-Methoxytoluol mit O₂ bei 50 °C und Zusatz von 20 mmol DMSO

**Abbildung: 19**

Oxidation von p-Methoxytoluol mit O₂ bei 50 °C und Zusatz von 50 mmol DMSO

**Abbildung: 20**

Oxidation von p-Methoxytoluol mit O₂ bei 50 °C, Abhängigkeit der Aldehydbildung vom DMSO-Zusatz (unterschiedl. Farben = Angaben in mmol DMSO)

**Abbildung: 21**

Oxidation von p-Methoxytoluol mit O₂ bei 50 °C, Abhängigkeit der Säurebildung vom DMSO-Zusatz (unterschiedl. Farben = Angaben in mmol DMSO)

Vergleicht man die Effekte ansteigender Sulfoxidzusätze auf die Aldehyd- und die Säurebildung über die gesamte Versuchsserie, so sind zwei unterschiedliche Phänomene erkennbar. Ganz eindeutig wird durch einen Sulfoxidzusatz die Säurebildung verringert (Abb. 21). Anders die Aldehydbildung (Abb. 20). Hier wird bei 20 mmol DMSO ein Maximum durchlaufen. Weiter ansteigende Sulfoxidzusätze führen bei insgesamt fallendem Umsatz zu geringeren Produktausbeuten, wobei die Säurebildung stärker zurückgedrängt wird als die Aldehydbildung. Ob dies überwiegend Effekte einer Konsekutivreaktion sind, oder parallel laufende Reaktionswege unterschiedlich durch Sulfoxidzusätze beeinflusst werden, kann nicht eindeutig beantwortet werden. Der hohe Anteil an p-Methoxybenzylalkohol bei der Umsetzung ohne Sulfoxidzusatz lässt sich durch konsekutive Effekte nicht zwanglos erklären, da das Oxidationsmittel O₂ immer im Überschuss vorhanden ist.

Eine weitere Versuchsreihe zur Oxidation des reaktiveren p-Methoxytoluol diene der Untersuchung des Einflusses unterschiedlicher Sulfoxide.

In Anlehnung an die vorangegangene Versuchsreihe, bei welcher der Zusatz von Dimethylsulfoxid (DMSO) in einem Bereich von 7,05 -225 mmol variiert wurde, erfolgte bei ansonsten unveränderten Reaktionsparametern jeweils ein Wechsel des Sulfoxids. Die eingesetzte Sulfoxidmenge von 7,05 mmol zeigte schon bei den vorangegangenen O₂ – Versuchen deutliche Effekte und entsprach außerdem dem Verhältnis von Methylaromat / Sulfoxid, welches meist bei der Oxidation mit Peroxodisulfat eingesetzt wurde und dort bei geeigneten Paaren von Sulfoxiden und

eingesetzt wurde und dort bei geeigneten Paaren von Sulfoxiden und Methyларomaten die Aldehydausbeute signifikant verbesserte. Wesentlich höhere Konzentrationen an Sulfoxiden waren auf Grund von Löslichkeitsproblemen besonders bei den aromatischen Sulfoxiden z.T. nicht realisierbar. Da zwischen 4 bzw. 5 h Reaktionszeit in der Regel keine signifikante Veränderung erfolgte, wurden 5 h-Versuche nicht mehr durchgeführt.

Ein Vergleich der erhaltenen Ergebnisse zeigt mehrere Effekte. In jedem Fall wird durch den Sulfoxidzusatz Umsatz und Säurebildung deutlich verringert, während die Aldehydmenge in unterschiedlichem Maße ansteigt. Während bei allen Experimenten in Gegenwart der verschiedenen Sulfoxide generell eine vom jeweils eingesetzten Sulfoxid abhängige Verringerung des Umsatzes (Abb. 27) gefunden wurde, jedoch Alkohol, Aldehyd und Säure immer in jeweils unterschiedlichen Mengen nachgewiesen werden konnten (Abb. 22-26), bewirkte ein Zusatz von Di(t-butyl)sulfoxid eine fast vollständige Inhibierung der Oxidationsreaktion. Bei Umsätzen unter 6 % wurden keine definierten Oxidationsprodukte gefunden. Vergleicht man die Aldehydausbeuten der einzelnen Versuchsserien mit Sulfoxidzusatz untereinander (Abb. 29), so ist in fast allen Fällen schon nach 1-2 h Reaktionszeit die maximale Aldehydkonzentration erreicht und bleibt im weiteren Reaktionsverlauf annähernd unverändert, während im sulfoxidfreien System die Aldehydmenge nach 1h kontinuierlich abnimmt. Generell bewirkt ein Sulfoxidzusatz eine Erhöhung der Aldehydausbeute, wobei in Gegenwart von DMSO bei Umsätzen um 55 % mit 23-26 % an Aldehyd (Abb. 20) die höchsten Werte gefunden wurden.

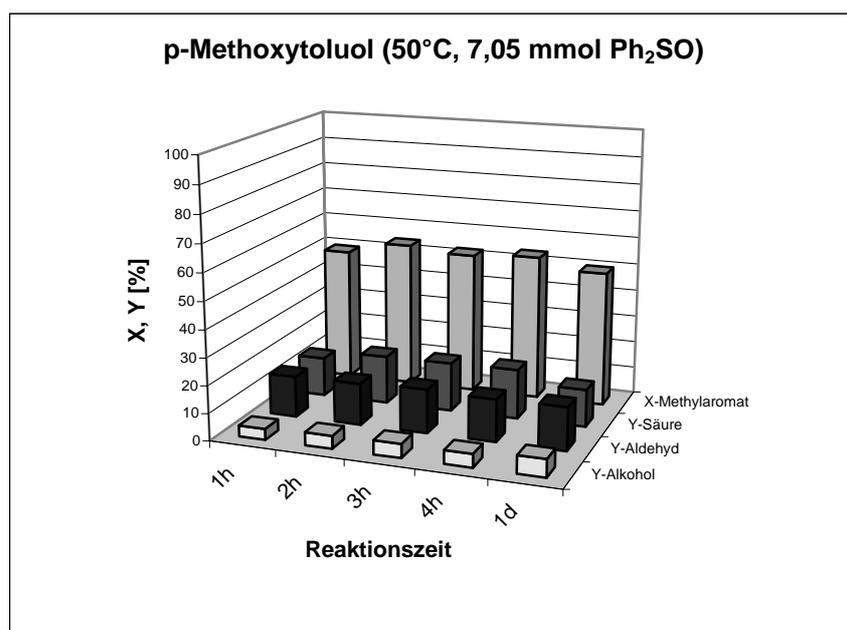
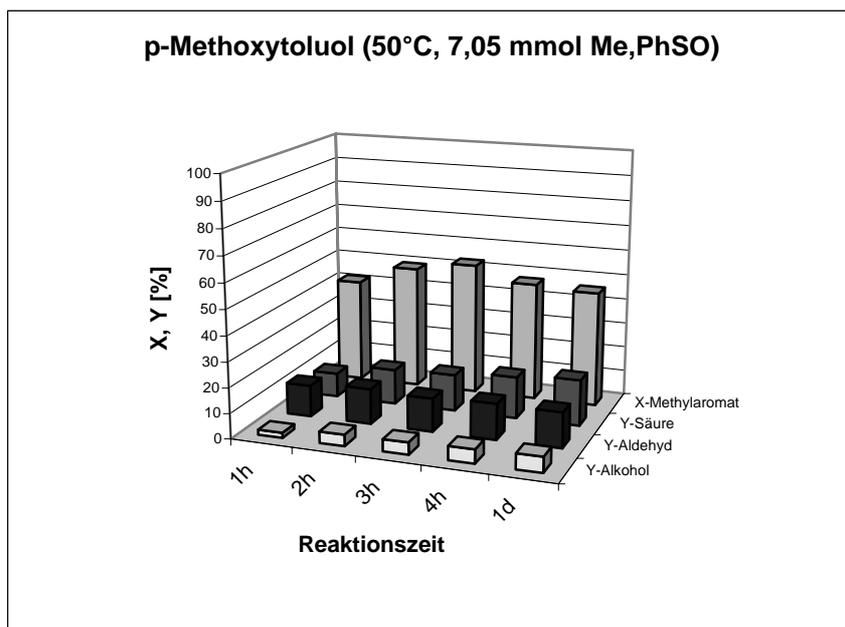
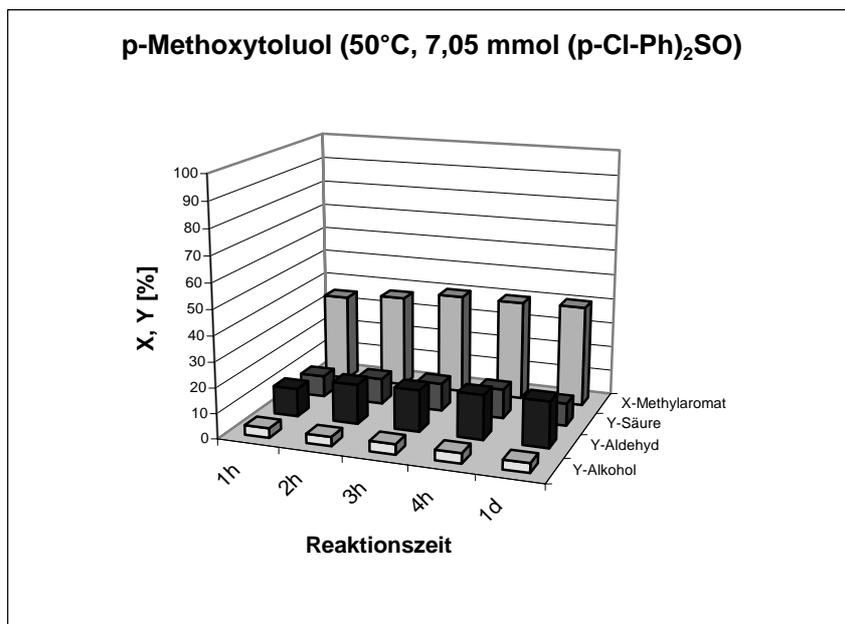


Abbildung: 22

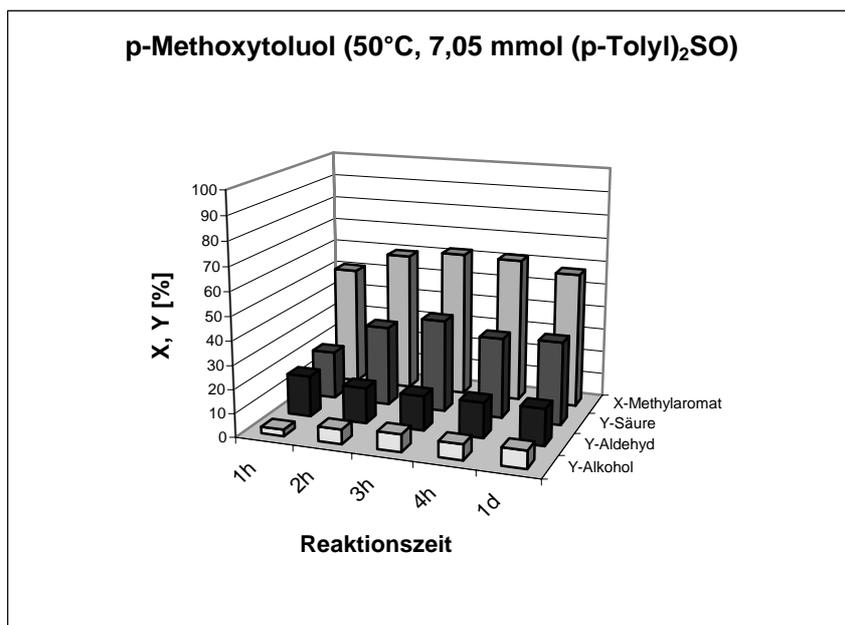
Oxidation von p-Methoxytoluol mit O₂ bei 50 °C und Zusatz von 7,05 mmol Diphenylsulfoxid

**Abbildung: 23**

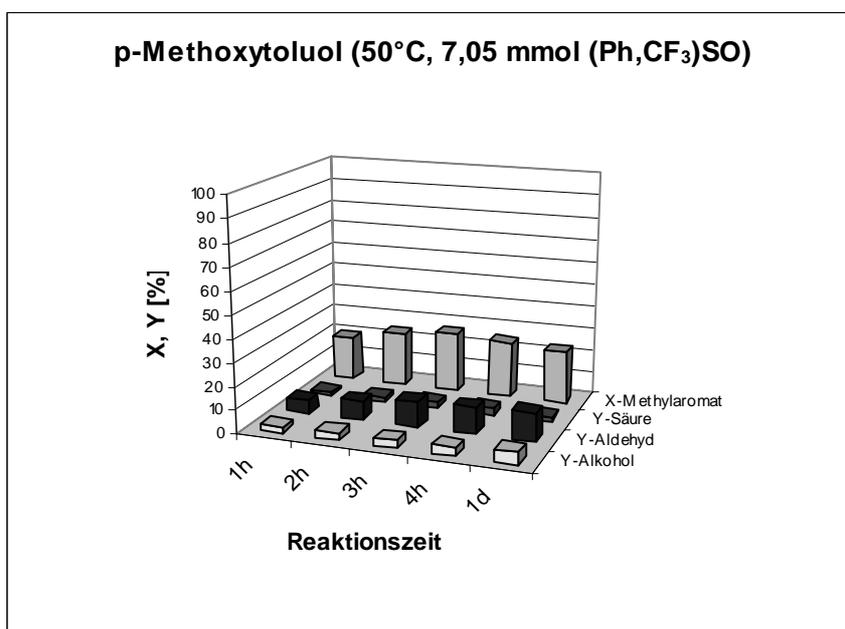
Oxidation von p-Methoxytoluol mit O_2 bei 50 °C und Zusatz von 7,05 mmol Methylphenylsulfoxid

**Abbildung: 24**

Oxidation von p-Methoxytoluol mit O_2 bei 50 °C und Zusatz von 7,05 mmol Bis(p-chlorphenyl)sulfoxid

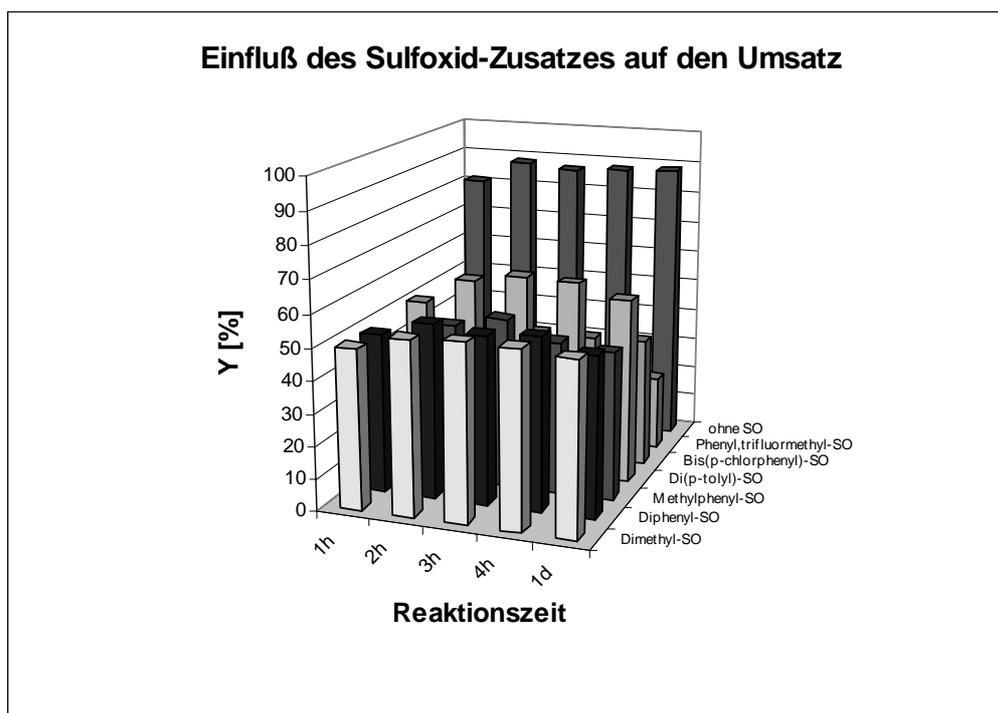
**Abbildung: 25**

Oxidation von p-Methoxytoluol mit O₂ bei 50 °C und Zusatz von 7,05 mmol Di(p-tolyl)-sulfoxid

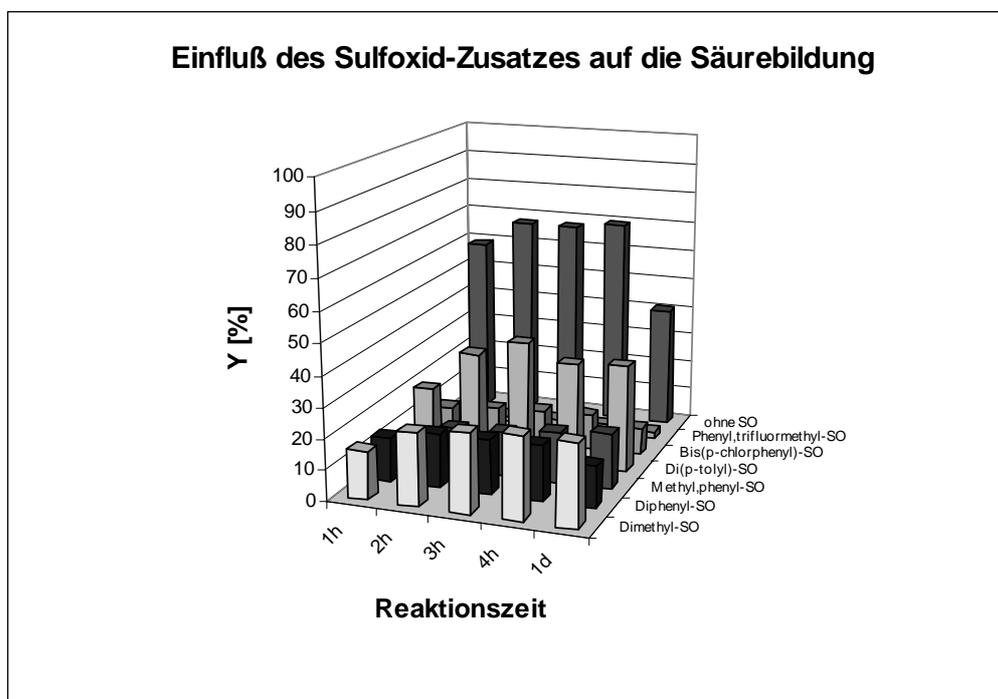
**Abbildung: 26**

Oxidation von p-Methoxytoluol mit O₂ bei 50 °C und Zusatz von 7,05 mmol Phenyl-trifluormethyl-sulfoxid

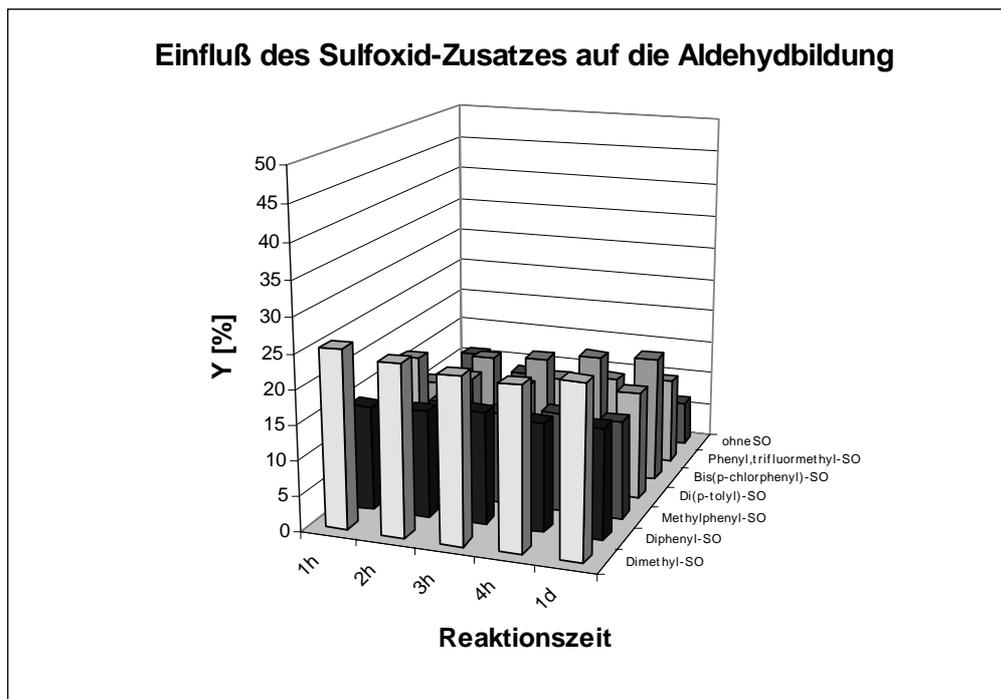
Die 3 rein aromatischen Sulfoxide (Abb. 22, 24, u. 25) unterscheiden sich bezüglich ihres Einflusses auf die Aldehydbildung (15 –18 %) nur wenig. Interessant ist dagegen der Trend bei Umsatz und Säurebildung. Hier ist ein deutlicher Einfluss der Elektronendichte der aromatischen Substituenten erkennbar. Sowohl hinsichtlich des Umsatzes als auch der Säurebildung ist vom elektronenärmeren Bis(p-chlorphenyl)-sulfoxid zum elektronenreichen Di(p-tolyl)-sulfoxid eine signifikante Erhöhung beider Wertepaare zu beobachten. Dieser Trend setzt sich beim Phenyl-trifluormethyl-sulfoxid (Abb. 26) mit seiner stark elektronenziehenden Trifluormethylgruppe fort, bei der über den ganzen Reaktionszeitraum die Aldehydmenge von 6 % bis auf 12 % ansteigt und die Säuremenge 3 % nicht überschreitet. Der Umsatz ist mit max. 26 % hier auch am niedrigsten. Bei den erhaltenen Alkoholausbeuten ist kein deutlicher Zusammenhang zwischen der Natur der eingesetzten Sulfoxide und der gefundenen Menge an p-Methoxybenzylalkohol (Abb. 30) sichtbar. Erstaunlicherweise wird bei Abwesenheit eines Sulfoxids neben sehr hohen Säuremengen auch mit 11 % der höchste Alkoholwert nach 1 d Reaktionszeit gefunden. Nimmt man neben der stufenweisen Oxidation vom Methylaromaten über den Alkohol und den Aldehyd zur Säure noch einen möglichen Disproportionierungsschritt des p-Methoxybenzaldehydes zu equimolaren Mengen Säure und Alkohol an, könnte dies das Ergebnis der Umsetzung im sulfoxidfreien System erklären. Die völlige Inhibierung der Oxidationsreaktion in Gegenwart von Di(t-butyl)-sulfoxid ist vermutlich auf Zerfallsprodukte dieses chemisch relativ instabilen Sulfoxids zurückzuführen, welche den über das N-Hydroxyphthalimid verlaufenden radikalischen Oxidationsprozess blockiert. Dies stände auch in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Oxidationsversuche mit Peroxodisulfat, bei denen bei allen anderen Sulfoxiden als Beiprodukte ausschließlich wechselnde Mengen an Sulfonen gefunden wurden, während Di(t-butyl)-sulfoxid weitgehend zu nicht identifizierten Produkten abgebaut wurde. Die dabei gefundenen Umsätze und Ausbeuten an Aldehyden waren im Vergleich zu den anderen eingesetzten Sulfoxiden ebenfalls besonders niedrig.

**Abbildung: 27**

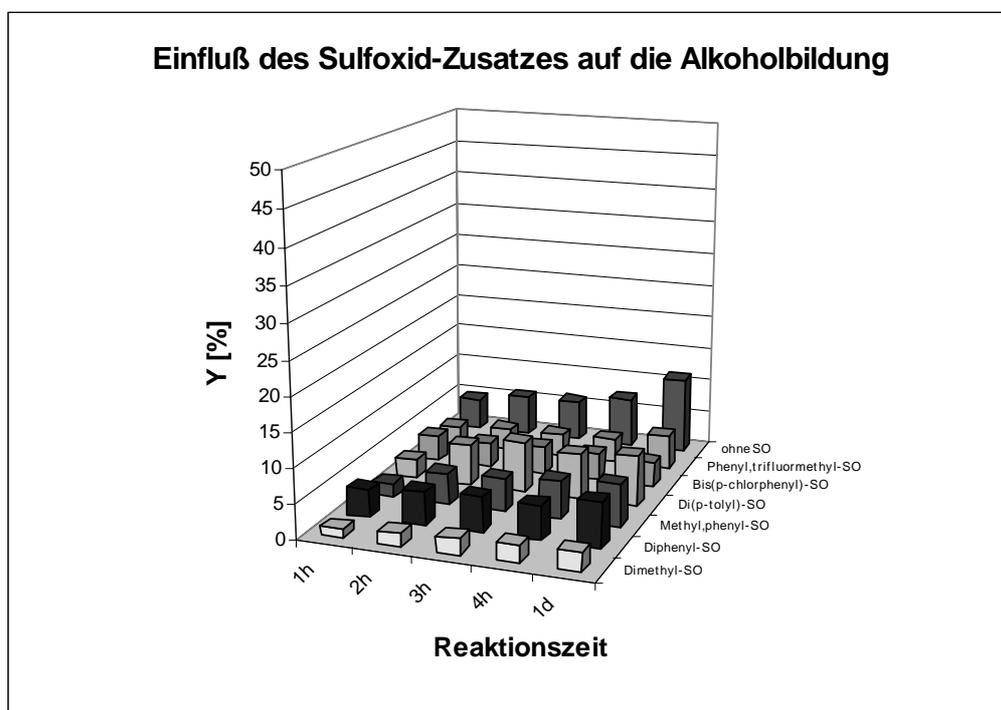
Oxidation von p-Methoxytoluol mit O_2 bei 50 °C, Abhängigkeit des Umsatzes vom Sulfoxid-Zusatz

**Abbildung: 28**

Oxidation von p-Methoxytoluol mit O_2 bei 50 °C, Abhängigkeit der Säurebildung vom Sulfoxid-Zusatz

**Abbildung: 29**

Oxidation von p-Methoxytoluol mit O_2 bei 50 °C, Abhängigkeit der Aldehydbildung vom Sulfoxid-Zusatz

**Abbildung: 30**

Oxidation von p-Methoxytoluol mit O_2 bei 50 °C, Abhängigkeit der Alkoholbildung vom Sulfoxid-Zusatz

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass durch einen Sulfoxidzusatz die Säurebildung grundsätzlich verringert wird (Abb. 28) und gleichzeitig die im Reaktionsgemisch verbleibende Menge an Aldehyd ansteigt (Abb. 29). Insgesamt sind die Umsätze und die Ausbeuten am gewünschten Zielprodukt Aldehyd jedoch deutlich niedriger als bei der Oxidation mit Peroxodisulfat. Während bei Umsetzungen in Abwesenheit von Sulfoxid p-Methoxytoluol auch mit Sauerstoff fast vollständig umgesetzt werden kann, wurden in Gegenwart von Sulfoxiden nur Umsätze bis max. 62 % erreicht. Eine Optimierung der Reaktionsparameter könnte die Aldehydausbeuten wahrscheinlich noch marginal verbessern, da bei den eingesetzten molaren Verhältnissen von Katalysator, Radikalbildner und Reaktanden in Gegenwart von Sulfoxiden die Reaktion bei Umsätzen über 50 % meist abbricht. Eine durch Sulfoxidzugabe signifikante Verbesserung der Aldehydselektivität, bei gleichzeitig hohen Umsätzen ähnlich denen bei der Oxidation mit Peroxodisulfat erscheint beim gegenwärtigen Stand der Arbeiten jedoch fraglich.

4.3. ESR-spektroskopische Untersuchungen

Ziel des ersten Teils dieser Experimente war der ESR-spektroskopische Nachweis von benzyllischen Radikalkationen, welche durch einen primären Elektronentransfer aus dem π -System des Aromaten als reaktive Zwischenstufen bei der elektrochemischen Oxidation der Methylaromaten gebildet werden. In analoger Weise wird im von Rys und Antognoli vorgeschlagenen Reaktionsweg (Abb. 2) bei der Persulfatoxidation die Bildung eines Benzylradikalkations durch Reaktion eines Sulfatradikalanions mit einem Methylaromaten unter gleichzeitiger Bildung eines Sulfatanions postuliert. Ein ESR-spektroskopischer Nachweis intermediär gebildeter Radikalkationen könnte diese mechanistischen Vorstellungen stützen.

Da in beiden Reaktionen der primäre Oxidationsschritt identisch ist, könnte eine elektrochemisch durchgeführte Oxidation, ggf. unter Zusatz geeigneter Sulfoxide, ebenfalls eine gegenüber rein radikalischen Oxidationsreaktionen deutlich verbesserte Aldehydselektivität aufweisen.

Hierzu wurde eine Versuchsanordnung aufgebaut (Abb. 31), bei der eine acetonitrilische Reaktionslösung aus 4-Methylanisol (4-MA, 5 mmol/l) und NBu_4PF_6 (10 mmol/l) als Leitsalz mittels einer chemieresistenten Membranflüssigkeitspumpe im Kreislauf zuerst durch die o. g. Elektrolysezelle und anschließend durch eine sich im Resonatorraum des ESR-Spektrometers befindliche Quarz-Flachzelle gepumpt wurde. Die Länge des Verbindungsschlauches zwischen beiden Zellen betrug dabei etwa 10 cm, dies entsprach etwa 0,2 s zeitlicher Verzögerung von der elektrochemischen Generierung möglicher radikalischer Spezies bis zur Detektion in der ESR-Flachzelle. Die Messungen erfolgten jeweils im Blindversuch und bei angelegter Elektrolysespannung. Ein Radikalnachweis gelang unter diesen

nung. Ein Radikalnachweis gelang unter diesen Bedingungen nicht. Erst nach Zusatz eines Überschusses eines spin traps (hier N-tert. Butyl- α -phenylnitron), welcher durch chemische Reaktion intermediär vorhandene kurzlebige Radikale in Radikale höherer Lebensdauer umwandelt, konnte dann eine elektrochemisch induzierte Radikalbildung nachgewiesen werden. Abbildung 32 zeigt ESR Spektren, welche nach Zusatz des spin traps erhalten wurden.

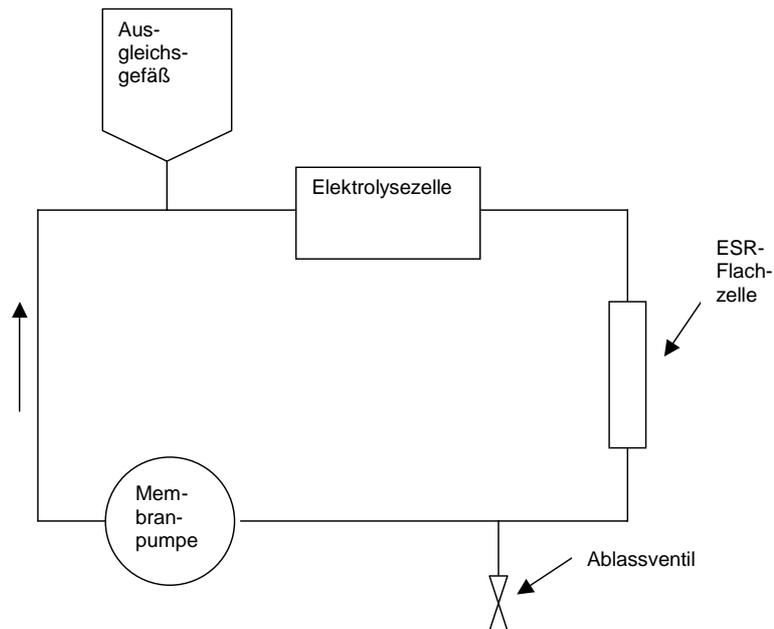


Abbildung: 31

Schematische Darstellung der Versuchsanordnung für die ESR-spektroskopischen Untersuchungen im Umwälzbetrieb

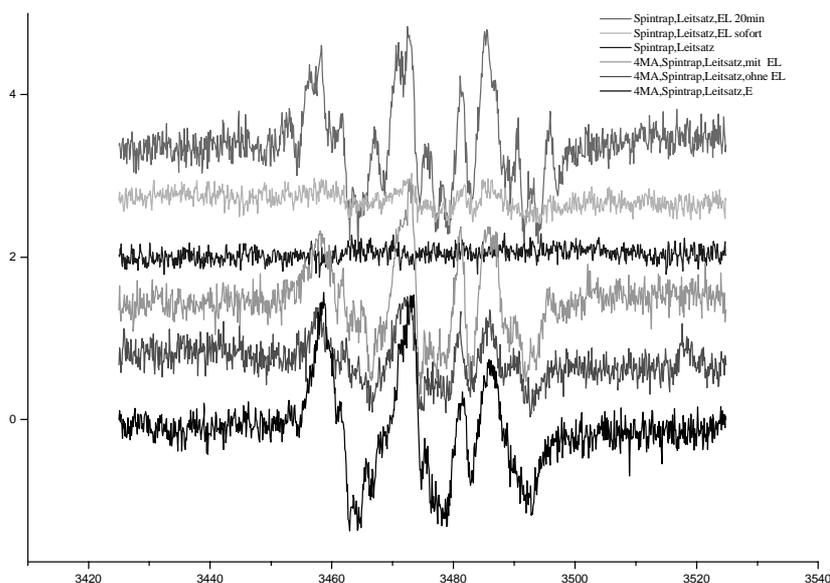


Abbildung: 32

ESR-spektroskopischer Nachweis elektrochemisch erzeugter Radikale in Gegenwart eines spin trap (Lösungsmittel Acetonitril; 5 mmol/l 4-Methylanisol (4-MA); 10 mmol/l NBu_4PF_6 ; 25 mmol/l spin trap, Raumtemperatur)

dunkelblau: Lösung von Leitsalz und spin trap ohne Elektrolyse – kein Signal

schwarz: Lösung von Leitsalz, 4-MA und spin trap, Elektrolyse eingeschaltet

rot: Reaktionslösung 10 min nach Ausschalten der Elektrolyse

grün: Reaktionslösung nach wieder eingeschalteter Elektrolyse

hellblau: Lösung von Leitsalz und spin trap ohne 4-MA, Elektrolyse eingeschaltet

pink: Lösung von Leitsalz und spin trap ohne 4-MA, Elektrolysedauer 20 min., erhöhte Pumpleistung

Ohne angelegte Elektrolysespannung (dunkelblau) wird kein Signal gefunden. Wird mit beginnender Elektrolyse in Gegenwart von 4-MA gemessen, so wird sofort ein relativ starkes Signal gefunden, welches bei Ausschalten der Elektrolyse allmählich abklingt und beim Wiedereinschalten, bei Beibehaltung der ursprünglichen Signalstruktur, wieder zunimmt. Wird bei Abwesenheit von 4-MA unter vergleichbaren Bedingungen bei eingeschalteter Elektrolysespannung gemessen, so wird ebenfalls ein jedoch deutlich schwächeres Signal erhalten. Bei wesentlich längeren Reaktionszeiten (20 min) und erhöhter Umwälzgeschwindigkeit gewinnt dieses Signal jedoch erheblich an Intensität, wobei verglichen mit den Spektren, die in Gegenwart von 4-MA erhalten wurden, Unterschiede in der Feinstruktur sichtbar werden. Der spin trap als substituierter Aromat liefert bei elektrochemischer Anregung schon ein eigenes Signal, welches die Detektion anderer Signale erschwert. Insgesamt ist das Signal-Rauschverhältnis für eine Interpretation dieser Feinstrukturunterschiede noch zu ungünstig. Dies wird vor allem durch empfindlichkeitsverringende Effekte der hohen spin trap Konzentration

spin trap Konzentration hervorgerufen. Eine deutlich geringere Konzentration des spin trap verringert jedoch die Anzahl stabilisierter Radikale.

Da ein Radikalnachweis in Acetonitril bei Abwesenheit des spin trap nicht gelang, ist von einer Lebensdauer nicht stabilisierter elektrochemisch gebildeter anderer Radikale von weniger als 0,2 s auszugehen. Dies ist die Zeit, die der Flüssigkeitsstrom von der Elektrolysezelle zur Meßzelle im ESR-Spektrometer benötigt. Würde die Elektrolysezelle direkt mit der Meßzelle verbunden werden, so könnte diese Zeit nur um den Faktor 3-4 verkürzt werden. Eine direkte Erzeugung der Radikale im Resonatorraum des Spektrometers erschien deshalb erfolgversprechender.

Für den Nachweis besonders kurzlebiger Radikalkationen ist eine chemische oder elektrochemische in situ-Erzeugung direkt im Resonatorraum des Spektrometers unabdingbar. In Gegenwart eines speziellen Lösungsmittels wie 1,1,1,3,3,3 Hexafluor-2-propanol (HFP) kann hierbei die Lebensdauer der Radikalkationen um 2 oder mehr Größenordnungen erhöht werden, wenn geeignete 1-Elektronenakzeptoren als Oxidationsmittel wie z. B. [Bis-(trifluoracetoxy)-iod]-benzol (PIFA) [61] oder Thallium-(III) tris(trifluoracetat) Verwendung finden. Abb. 33 zeigt ein bei 0 °C erhaltenes hochaufgelöstes ESR-Spektrum des Radikalkations von 4,4'-Dimethylbiphenyl, welches auf chemischem Wege in HFP erzeugt wurde, und das dazugehörige simulierte Spektrum.

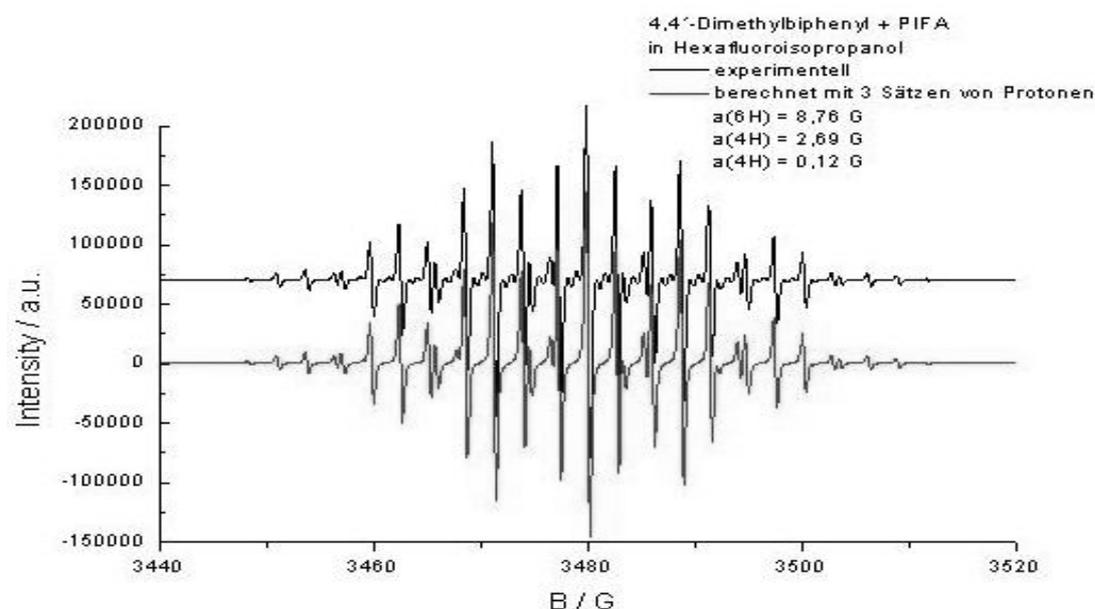


Abbildung: 33

Experimentelles (schwarz) und berechnetes (rot) ESR-Spektrum des Radikalkations von 4,4'-Dimethylbiphenyl

Während die Lebensdauer des o. g. Radikalkations bei 0 °C in HFP über eine Stunden betrug, verkürzte sich diese beim elektronenärmeren 4-Methylanisol auf ca. 20 Minuten (Abb. 34).

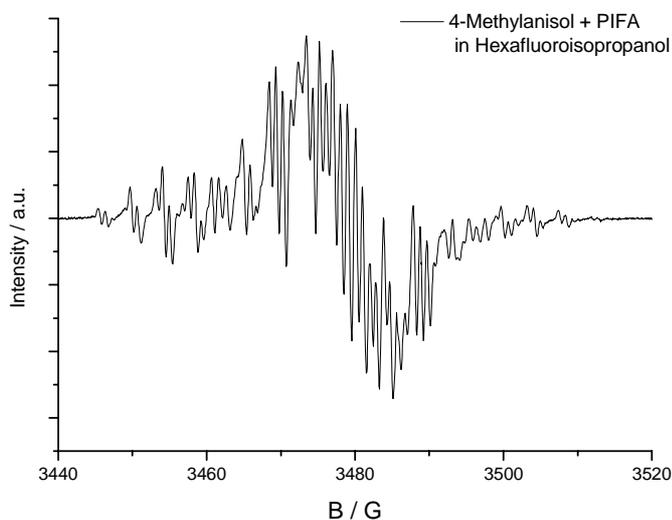


Abbildung: 34

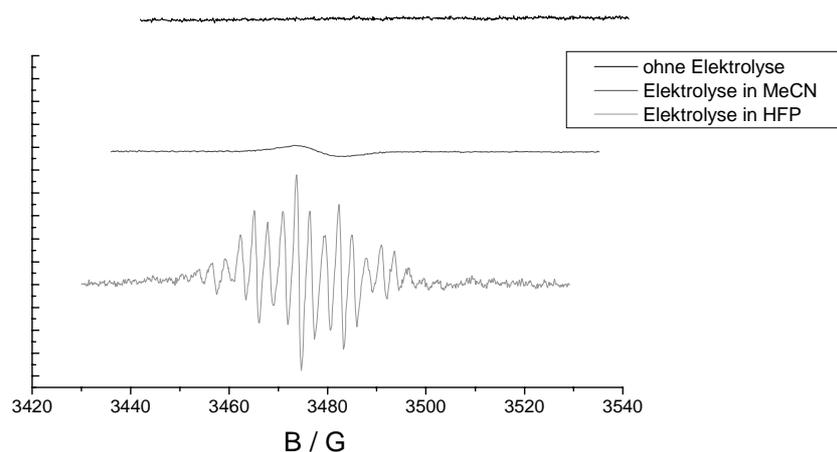
Elektrochemisch generiertes Radikalkation von 4-Methylanisol in HFP

Ein Nachweis der Radikalkationen von p-Xylol, p-Cl-Toluol, p-CN-Toluol, bzw. Toluol gelang auf diesem Wege nicht. Inwiefern das zu geringe Oxidationspotential von PIFA (<2,1 V) oder eine generell zu kurze Lebensdauer der radikalischen Spezies in diesem Temperaturbereich ursächlich dafür sind, sollte mit Hilfe von elektrochemischen in situ Oxidationen direkt im Resonatorraum des ESR-Spektrometers untersucht werden. Abbildung 35 zeigt eine ESR-Flachzelle, die an der Platinnetzanode eine elektrochemische Oxidation direkt im Resonatorraum des Spektrometers ermöglicht. Mit der Modellsubstanz Diphenylanthracen, die ein sehr stabiles Radikalkation bildet, konnte das grundsätzliche Funktionieren dieser Versuchsanordnung nachgewiesen werden.

**Abbildung: 35**

Quarzflachzelle für ESR-spektroskopische Untersuchungen elektrochemisch erzeugter Radikalkationen

4,4'-Dimethylbiphenyl
(Elektrolyse)

**Abbildung: 36**

Elektrochemisch generiertes Radikalkation von 4,4' Dimethylbiphenyl in MeCN und HFP

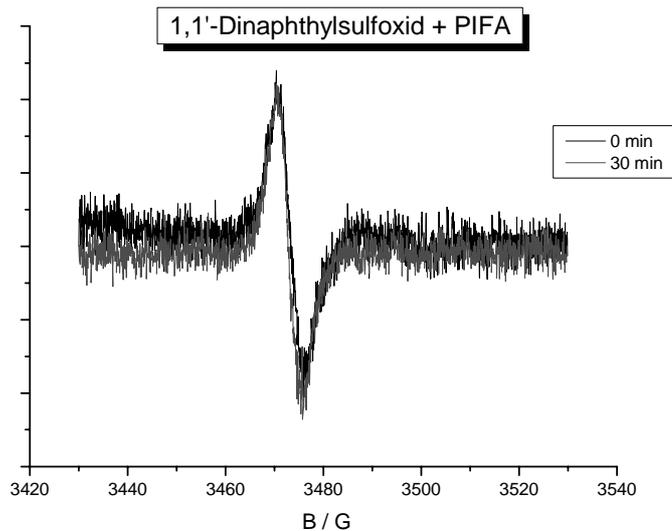
Bei vergleichenden Untersuchungen in MeCN und HFP als Lösungsmittel zeigte sich jedoch, dass nur in HFP gut aufgelöste Signale erhalten werden können (Abb. 36). Der Vorteil einer gegenüber HFP höheren Oxidationsstabilität des MeCN (bis etwa 3V), welcher für die elektrochemische Oxidation schwerer zu oxidierender elektronenarmer Methylaromaten genutzt werden sollte, ging dadurch jedoch verloren. Das in HFP erreichbare Oxidationspotential liegt bei ca. 1,8-2,0 V. Methylaromaten und Sulfoxide mit höherem Oxidationspotential blieben dadurch unzugänglich. Tabelle 5 zeigt die an Glassy Carbon- bzw. Platin (Pt)-Elektroden in MeCN gemessenen Oxidationspotentiale.

Tabelle 5

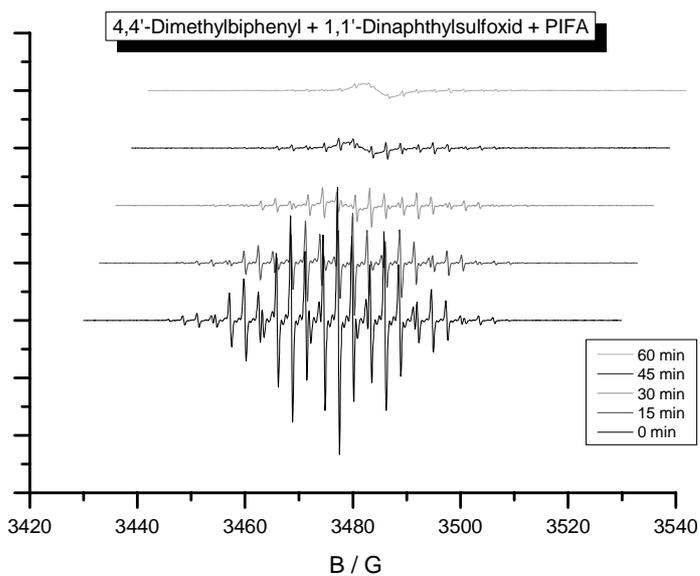
Bestimmung von Oxidationspotentialen in Acetonitril (MeCN)

Substanz	Peakpotential [V] vs. Ag
Toluol	2,25
p-Tolunitril	1,95
4-Methylanisol	1,75; 2,10 (1,6 (Pt))
Di-p-tolylsulfoxid	2,15
Diphenylsulfoxid	2,35
Bis-(4-chlorphenyl)sulfoxid	2,55
4,4'-Dimethylbiphenyl	(1,7 (Pt))
3,4,5-Trimethoxytoluol	(1,25 (Pt))
3,4,5-Trimethoxybenzylalkohol	(1,28 (Pt))
3,4,5-Trimethoxybenzaldehyd	(1,57 (Pt))

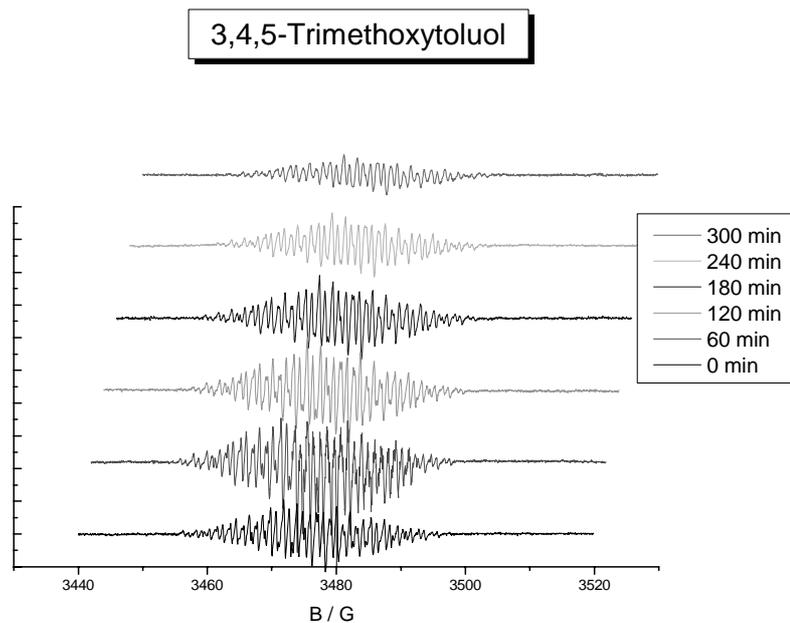
Da dieses Potential auch durch das gut zu handhabende Oxidationsmittel PIFA erreicht werden kann, wurden die meisten in situ ESR-spektroskopischen Untersuchungen zur Radikalkationenstabilität in diesem System vorgenommen. Bedingt durch das Fehlen des für die elektrochemische Oxidation in der ESR - Flachzelle in relativ hoher Konzentration benötigten Leitsalzes (NBu_4PF_6 , 0,1 mol/l) verbesserte sich zusätzlich die erreichbare Signalschärfe. Bei allen Untersuchungen ist auf sorgfältigen Ausschluss von Sauerstoff zu achten. Die Konzentration der Methylaromaten bzw. Sulfoxide in HFP betrug 0,005 mol/l, die des Oxidationsmittels PIFA 0,01 mol/l. Die vorgekühlten Lösungen wurden direkt vor den Messungen vermischt und in die mit Argon gespülte, gekühlte ESR – Flachzelle gegeben. Die Abbildungen 37-42 zeigen ausgewählte dabei erhaltene ESR-Spektren und den zeitlichen Verlauf des Abklingens der Signalintensität der jeweiligen Radikalkationen bei 5°C Messtemperatur.

**Abbildung: 37**

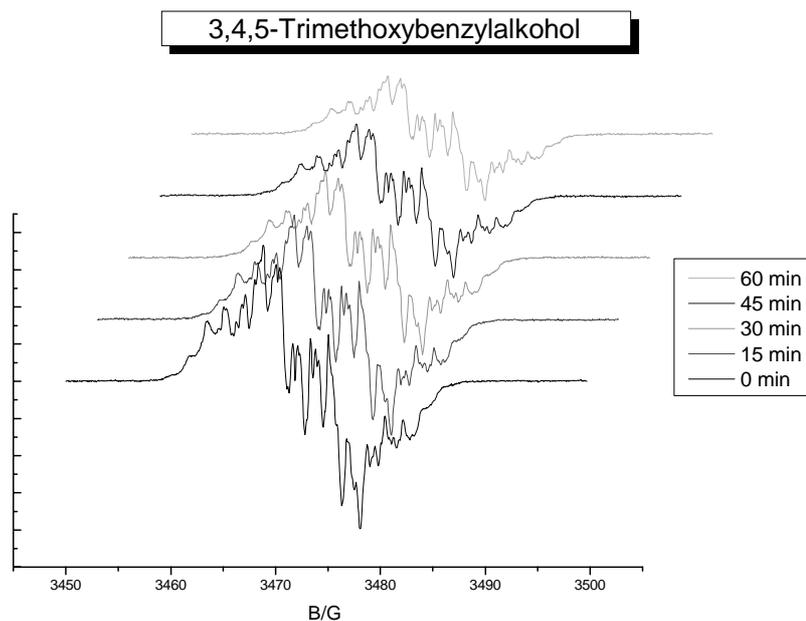
Chemisch generiertes Radikalkation von 1,1' Dinaphthylsulfoxid in HFP

**Abbildung: 38**

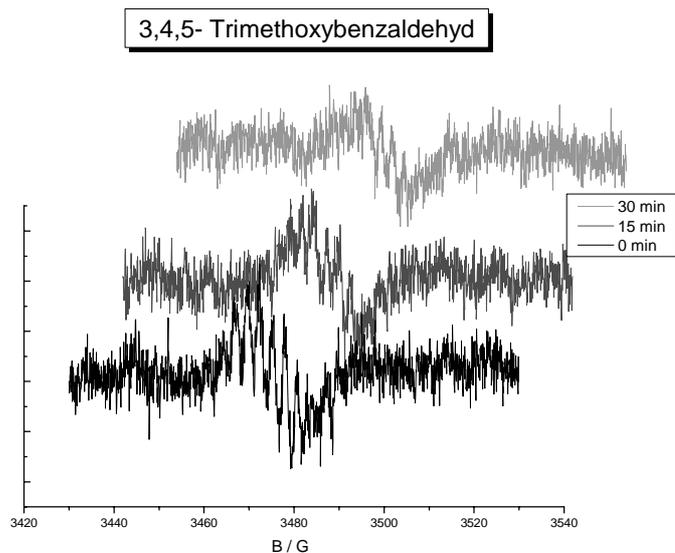
Chemisch generiertes Radikalkation von 1,1' Dinaphthylsulfoxid und von 4,4' Dimethylbiphenyl nebeneinander in HFP

**Abbildung: 39**

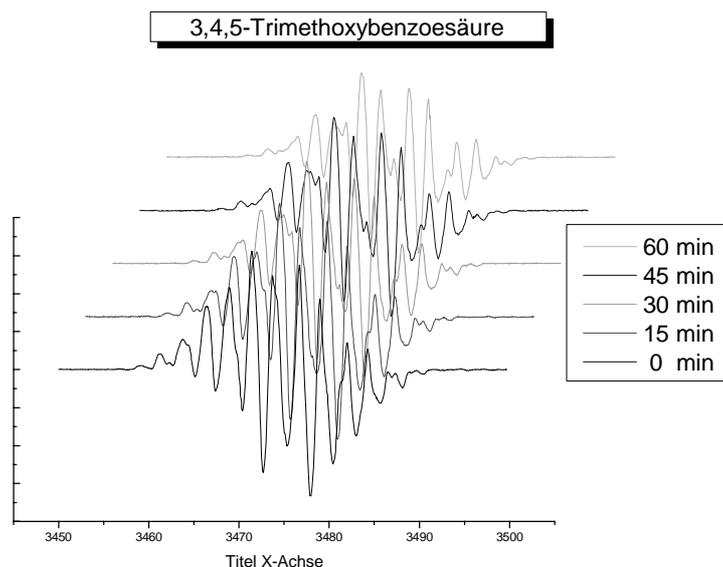
Chemisch generiertes Radikalkation von 3,4,5 Trimethoxytoluol in HFP

**Abbildung: 40**

Chemisch generiertes Radikalkation von 3,4,5 Trimethoxybenzylalkohol in HFP

**Abbildung: 41**

Chemisch generiertes Radikalkation von 3,4,5 Trimethoxybenzaldehyd in HFP

**Abbildung: 42**

Chemisch generiertes Radikalkation von 3,4,5 Trimethoxybenzoesäure in HFP

Wir konnten in situ-ESR - spektroskopisch die Radikalkationen von 4-Methylanisol, 4,4' Diphenylbiphenyl, 2,4-; 2,6-; 3,5-Dimethoxytoluol, 3,4,5-Trimethoxytoluol, 3,4,5-Trimethoxybenzylalkohol, 3,4,5-Trimethoxybenzaldehyd und 3,4,5-Trimethoxybenzoesäure in 1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-propanol (HFP) nachweisen. Bei elektronenärmeren Methylaromaten wie p-Brom-, p-Chlor-, p-Cyanotoluol, p-Xylol und Toluol gelang dies nicht. Die o.g. Radikalkationen wurden auch in Gegenwart von Sulfoxiden gefunden. Als einziges Sulfoxid lieferte das elektronenreiche 1,1'-Dinaphthylsulfoxid ein eigenes detektierbares Signal, welches auch in Gegenwart

des Radikalkations von 4,4' Diphénylbiphenyl (Abb. 38) sichtbar gemacht werden konnte. Beim besonders elektronenreichen 3,4,5-Trimethoxytoluol konnten von allen aufeinanderfolgenden Oxidationsstufen (Abb. 39 - 42) Radikalkationen mit jedoch sehr unterschiedlicher Signalintensität und Lebensdauer nachgewiesen werden.

Der ESR - spektroskopische Nachweis der Radikalkationen von Methylaromaten und eines Sulfoxides nebeneinander stützt den Anfangsschritt des von Rys und Antognoli (Abb. 2) postulierten Mechanismus.

4.4. Zusammenfassung der Ergebnisse und Schlussfolgerungen

Im Rahmen des Projektes erfolgte zunächst die Berechnung der Redox Eigenschaften einer größeren Zahl ausgewählter Methylaromaten und Sulfoxide. Es wurden verschiedene Berechnungsmethoden getestet und die ermittelten Ionisationspotentiale mit in der Literatur verfügbaren Daten (z.B. NIST-Datenbank) verglichen. Ein Vergleich der experimentellen Werte mit den berechneten zeigte zwar bei der Standardmethode B3LYP generell eine größere Abweichung (ca. -0,3 eV) als bei der mathematisch wesentlich aufwendigeren und damit erheblich längere Rechenzeiten erfordernden Methode CCSD(T), jedoch ist die Übereinstimmung insgesamt gut. Die mit B3LYP errechneten Ionisationspotentiale konnten somit unmittelbar zur Identifizierung geeigneter Sulfoxid / Methylaromat – „Paare“ mit aufeinander abgestimmten Ionisationspotentialen, welche die Oxidationsreaktion in Richtung einer bevorzugten Aldehydbildung lenken sollten, herangezogen werden. Die errechneten Ergebnisse wurden im Anschluß im von Rys und Antognoli [1] gefundenen System Methylaromat / DMSO / $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ unter Variation der eingesetzten Sulfoxide experimentell überprüft. Hierbei konnte der Grundgedanke des Vorhabens, durch Auswahl geeigneter „Paare“ Sulfoxid / Methylaromat die Aldehydausbeuten im Vergleich zum Zusatz von DMSO noch weiter zu verbessern, für Aromaten mittlerer Reaktivität bestätigt werden. So konnte bei p-Chlor- bzw. p-Bromtoluol die Aldehydausbeute von 30-40 % in Gegenwart von DMSO, auf 70-72 % bei Zusatz von Diphenylsulfoxid gesteigert werden. Eine ähnliche Verbesserung wurde bei einem industriell interessanten substituierten Methylaromaten gefunden. Bei wesentlich reaktiveren elektronenreicheren Methylaromaten wie z. B. p-Methoxytoluol, bei dessen Oxidation schon ohne DMSO – Zusatz über 70 % Aldehyd gebildet werden, tritt dieser Effekt wieder in den Hintergrund. Die Ausbeuten an Aldehyd können zwar durch Sulfoxidzusatz auf über 80 % gesteigert werden, jedoch ist eine deutliche Differenzierung zwischen unterschiedlichen „Paaren“ Sulfoxid / Methylaromat nicht mehr erkennbar.

Bei schwer oxidierbaren sehr elektronenarmen Methylaromaten wie p-Cyanotoluol konnte kein „Paare“-Effekt nachgewiesen werden. Grundsätzlich ist neben der Passfähigkeit der Ionisationspotentiale immer auch die Oxidationsempfindlichkeit des

fähigkeit der Ionisationspotentiale immer auch die Oxidationsempfindlichkeit des Sulfoxids zum Sulfon zu beachten. Insbesondere das relativ elektronenreiche aromatische Diphenylsulfoxid, welches auch kommerziell gut verfügbar ist, erwies sich hier als besonders geeignet.

Insgesamt ist die Oxidation von Methylaromaten mit Peroxodisulfat in Gegenwart von Sulfoxiden auf Grund der ungünstigen Atomökonomie der Gesamtreaktion, des relativ teuren Oxidationsmittels und des gestiegenen Weltmarktpreises für Acetonitril jedoch eine Syntheseroute für spezielle substituierte Aldehyde des Hochpreissegmentes.

Ein möglicher Ersatz des Peroxodisulfat durch umweltfreundlichere und kostengünstigere Oxidationsmittel wie H_2O_2 und O_2 war ein weiteres Ziel dieser ~~Arbeit~~ Untersuchungen mit H_2O_2 zeigten jedoch bei allen Umsetzungen eine im Vergleich zu den eingesetzten Methylaromaten deutlich leichtere Oxidierbarkeit der Sulfoxide zu den Sulfonen, sodass sich diese nicht in analoger Weise wie bei der Peroxodisulfatoxidation einsetzen ließen.

Bei den Untersuchungen zur Oxidation mit Sauerstoff erwies sich das von Ishii gefundene System mit N-Hydroxyphthalimid (NHPI) und einem Co-Katalysator, bei dem die eingesetzten Sulfoxide nur geringfügig (einige %) zu den Sulfonen oxidiert werden, als geeignet. Es wurde gefunden, dass durch einen Sulfoxidzusatz die Säurebildung grundsätzlich verringert wird und gleichzeitig die im Reaktionsgemisch verbleibende Menge an Aldehyd ansteigt. Insgesamt waren die Umsätze und die Ausbeuten am gewünschten Zielprodukt Aldehyd jedoch deutlich niedriger als bei der Oxidation mit Peroxodisulfat. Während bei Oxidationen in Abwesenheit von Sulfoxid das reaktive p-Methoxytoluol auch mit Sauerstoff fast vollständig umgesetzt werden konnte, wurden in Gegenwart von Sulfoxiden nur Umsätze bis max. 62 % erreicht. Die Aldehydausbeute stieg dabei von 7-8 % im sulfoxidfreien System auf max. 25 % in Gegenwart von DMSO an. Eine Erhöhung der zugesetzten NHPI-Menge könnte die Aldehydausbeuten wahrscheinlich verbessern, da bei den eingesetzten molaren Verhältnissen von Katalysator, Radikalbildner und Reaktanden in Gegenwart von Sulfoxiden die Reaktion bei Umsätzen über 50 % meist abbricht. Eine durch Sulfoxidzugabe initiierte signifikante Verbesserung der Aldehydselektivität, bei gleichzeitig hohen Umsätzen, vergleichbar denen bei der Oxidation mit Peroxodisulfat, ist aus heutiger Sicht wahrscheinlich nicht erreichbar.

Im von Rys und Antognoli vorgeschlagenen Mechanismus (Abb. 2) wird im Schlüsselschritt sowohl die Bildung von Radikalkationen von Sulfoxiden als auch von Methylaromaten postuliert, aus denen in Gegenwart einer Base ein Benzyloxysulfoniumion gebildet werden könnte. Bei in situ ESR-spektroskopischen Untersuchungen konnten durch Oxidation von p-Methoxytoluol und elektronenreicheren Methylaromaten relativ stabile Radikalkationen nachgewiesen werden. Bei den Sulfoxiden gelang dies nur mit dem elektronenreichen 1,1'-

dies nur mit dem elektronenreichen 1,1'-Dinaphthylsulfoxid. Erfolgt die Generierung der Radikalkationen sowohl der Methyларomaten als auch des 1,1'-Dinaphthylsulfoxids zeitgleich in getrocknetem HFP als Lösungsmittel so können beide entstehenden Radikalkationen nebeneinander detektiert werden, ohne dass eine erkennbare Verkürzung der Lebensdauer beobachtet wird. Eine Wechselwirkung beider radikalkationischer Spezies unter Bildung eines Benzyloxysulfoniumions ist offensichtlich an die Gegenwart einer Base gebunden. Dies stützt den in Abb. 2 postulierten Mechanismus. In situ ESR-spektroskopische Untersuchungen direkt am für die Oxidationen mit Peroxodisulfat genutzten zweiphasigen (MeCN/H₂O) Reaktionsgemisch waren mit den apparatetechnischen Gegebenheiten des vorhandenen ESR-Spektrometers nicht realisierbar. Hier wäre eine wesentliche Verkürzung der Meßzeit durch Anwendung anderer Aufnahmetechniken unabdingbar.

4.5. Verwertbarkeit der Ergebnisse

Die im Rahmen dieses Projektes mit der Standardmethode B3LYP durchgeführten quantenchemischen Berechnungen zu Ionisationspotentialen erwiesen sich als nützliches Hilfsmittel bei der Identifizierung geeigneter „Paare“ von Methyларomaten und Sulfoxiden, welche bei der Oxidation mit Peroxodisulfat signifikant höhere Aldehyd-ausbeuten lieferten. Hierdurch kann der labortechnische Aufwand für das Screening geeigneter Eduktpaare deutlich verringert werden. Experimentell wurde die Anwendungsbreite dieser Voraussagen auf den Bereich von Methyларomaten mittlerer Reaktivität eingeschränkt.

Wie beim Industriepartner bei seinen Untersuchungen gefunden, ist für ein bestimmtes Zielmolekül in jedem Fall eine Optimierung der Reaktionsparameter unter besonderer Berücksichtigung der Oxidationsstabilität der Sulfoxide und der Löslichkeitseigenschaften aller im Reaktionsgemisch befindlichen Stoffgruppen, vorzunehmen. Von den dort untersuchten Lösungsmittelsystemen erwies sich Acetonitril als das Solvens der Wahl. In keinem anderen Lösungsmittel wurden vergleichbar hohe Aldehydausbeuten erzielt. Bezüglich der eingesetzten Oxidationsmittel ist der die Aldehydselektivität signifikant verbessernde Effekt des Zusatzes eines „passfähigen“ Sulfoxids offensichtlich an die Verwendung von Peroxodisulfat gebunden, bei welchem in einem primären Reaktionsschritt ein Sulfatradikalanion aus dem aromatischen System ein Elektron unter Bildung eines Benzylradikalkations abstrahiert, welches dann ggf. mit einem aus dem Sulfoxid gebildeten Radikalkation wechselwirkt (Abb. 2) und zum Aldehyd abreagiert.

Aufgrund der vergleichsweise hohen Einsatzmengen an Peroxodisulfat und der daraus resultierenden Salzfracht in den wässrigen „Mutterlaugen“ wäre aus wirtschaftlicher Sicht die Nutzung vorteilhafter, wenn eine „Rezyklierung“ und elektrochemische Reoxidation des entstehenden Sulfats innerhalb des

Reoxidation des entstehenden Sulfats innerhalb des Prozesszyklus gelänge. Das Lösungsmittel Acetonitril kann, wie vom Projektpartner gezeigt wurde mit > 90% in den Prozeß rückgeführt werden.

Die bei den in situ ESR-spektroskopischen Untersuchungen gewonnenen Erfahrungen zu Durchflußmessungen, den elektrochemischen Oxidationen direkt im Resonator des Spektrometers, zur chemischen Radikalkationengenerierung und -stabilisierung im Lösungsmittel HFP und beim apparativen Aufbau, können in nachfolgende Forschungsvorhaben bei Untersuchungen reaktiver Intermediate in Flüssigphasenreaktionen einfließen.

4.6. Fortschritt von dritter Seite auf dem Gebiet des Vorhabens

Nach unserem Wissen sind nach den vor Beginn des Projektes durchgeführten Arbeiten von Rys und Antognoli [1] keine weiteren Untersuchungen zur selektiven Oxidation von Alkylaromaten in Gegenwart von Sulfoxiden publiziert worden.

4.7. Veröffentlichung der Ergebnisse

Poster

A. Martin, A. Köckritz, M. Kant, A. Hofmann, D. Decker, K. Forstinger
Katalysierte selektive Oxidation von Methylaromaten zu Aldehyden in Gegenwart von Sulfoxiden – Quantenchemische Berechnungen und Experiment
WING – Konferenz 22.-24. Oktober 2007, Berlin

A. Köckritz, M. Kant, A. Hofmann, D. Decker, K. Forstinger, T. Sommer, A. Martin
Sulfoxide als Sauerstoffmediatoren in der katalytischen selektiven Oxidation von Methylaromaten zu Aldehyden
41. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 27.-29. Februar 2008, Weimar

A. Köckritz, M. Kant, K. Forstinger, T. Sommer, A. Martin
Oxidation von Methylaromaten zu Aldehyden
42. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 11.-13. März 2009, Weimar

M. Kant, A. Köckritz, A. Brückner, J. Schwarz, K. Forstinger, T. Sommer, A. Martin
Elektrochemische und ESR-spektroskopische Untersuchungen zur Oxidation von Methylaromaten in Gegenwart von Sulfoxiden
42. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 11.-13. März 2009, Weimar

Patent:

K. Forstinger, T. Sommer, D. Decker, A. Martin, A. Köckritz, M. Kant, A. Hofmann

Verfahren zur Herstellung aromatischer Carbonylverbindungen, WO 2009/033586 A2

5. Literatur

- [1] Dissertation Franco Antognoli, ETH Zürich 2003.
- [2] R. Fricke, H. Kosslick, G. Lischke, M. Richter, Chem. Rev., 100 (2000) 2303.
- [3] A. Martin, L. Wilde, U. Steinike, J. Mater. Chem., 10 (2000) 2368.
- [4] I. Pitsch, U. Kürschner, D. Müller, B. Parlitz, E. Schreier, R. Trettin, W. Geßner, J. Mater. Sci., 7 (1998) 2469.
- [5] A. Martin, U. Bentrup, B. Lücke, A. Brückner, Chem. Commun., (1999), 1169.
- [6] A. Martin, B. Lücke, Catal. Today, 57 (2000) 61.
- [7] A. Martin, U. Bentrup, G.-U. Wolf, Appl. Catal. A: General, 227 (2002) 131.
- [8] A. Martin, Top. Catal., 29 (2004) 201.
- [9] A. Brückner, Chem. Commun., (2001) 2122,.
- [10] A. Brückner, A. Martin, B. Lücke, B. Kubias, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 94 (1998) 2221.
- [11] A. Brückner, Applied Catalysis A: General, 200 (2000) 287.
- [12] A. Brückner, Catal. Rev. Sci. Eng., 45 (2003) 97.
- [13] A. Martin, B. Lücke, A. Brückner, U. Steinicke, K.-W. Brzezinka, M. Meisel, DGMK-Tagungsbericht, No. 9803, ISBN 3-931850-44-7, 1998, p. 217,.
- [14] A. Brückner, J. Radnik, D.-L. Hoang and H. Lieske, Catal. Lett., 60 (1999) 183.
- [15] U. Bentrup, A. Brückner, A. Martin, B. Lücke, J. Mol. Catal. A: Chemical, 162 (2000) 383.
- [16] U. Bentrup, A. Martin, B. Lücke, Topics Catal., 11/12 (2000) 139.
- [17] A. Martin, U. Bentrup, A. Brückner, B. Lücke, Catal. Lett., 59 (1999) 61.
- [18] A. Martin, U. Bentrup, B. Lücke, A. Brückner, Chem. Comm., (1999)1169.
- [19] A. Benhmid, K.V. Narayana, A. Martin, B. Lücke, S. Bischoff, M.-M. Pohl, J. Radnik, M. Schneider, J. Catal., 230 (2005) 420.
- [20] NIST - Datenbank
- [21] F. Brühne and E. Wright in: Ullmann, 6th Edition 1998 Electronic Release (benzaldehyde entry).
- [22] B. Müller, A. Martin, B. Lücke, J. Supercrit. Fluids 23 (2002) 243.
- [23] A. Martin, U. Bentrup, B. Lücke, A. Brückner, Chem. Commun. (1999) 1169.
- [24] A. Martin, U. Bentrup, G.-U. Wolf, Appl. Catal. A: General 227 (2002) 131.
- [25] W. Mathes, W. Sauermilch and T. Klein, Chem. Ber. 84 (1951) 452.

- [26] A. Martin, B. Lücke, A. Förster, H.-J. Niclas, *React. Kinet. Catal. Lett.* 43(2) (1991) 583
- [27] M. Besson, P. Gallezot in "Fine Chemicals through Heterogeneous Catalysis", R. Sheldon, H. van Bekkum (Eds.), Wiley-VCH, 2000, p. 491.
- [28] A. Martin, B. Lücke, *Catal. Today* 57 (2000) 61.
- [29] B. Chopra, V. Ramakrishna, *Indian Chem. J. Annu.* (1972) 38.
- [30] EP 723 949 (1996) Hoechst AG.
- [31] H. Seko, Y. Tokuda, M. Matsuoka, *Nippon Kagaku Kaishi* (1979) 558.
- [32] US 4,054,607 (1977):
- [33] M. Ueshima, N. Saito, *Chem. Lett.* (1992) 1341
- [34] F. Wang, G. Yang, W. Zhang, W. Wu, J. Xu, *Adv. Synth. Catal.* 346 (2004) 633
- [35] F. Wang, J. Xu, S. Liao, *Chem. Commun.* (2002) 626
- [36] A. Martin, A. Rahman, unveröffentlicht (DLR-CSIR WTZ Projekt IND 00/029).
- [37] R. Neumann in "Modern Oxidation Methods", J.-E. Bäckvall (Ed.), Wiley-VCH, 2004, p. 223.
- [38] R. Neumann, M. Dahan, *Nature* 388 (1997) 353.
- [39] R. Neumann, M. Dahan, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 11969.
- [40] F. Cavani, *Catal. Today*. 41 (1998) 73.
- [41] R. Neumann, M. de la Vega, *J. Mol. Catal.* 84 (1993) 93.
- [42] A. M. Khenkin, R. Neumann, *J. Amer. Chem. Soc.* 126 (2004) 6356.
- [43] Z.-Q. Lei, Y.-P. Wang, *React. Polym.* 16 (1992) 223.
- [44] Y. Yoshino, Y. Hayashi, T. Iwahama, S. Sakaguchi, Y. Ishii, *J. Org. Chem.* 62 (1997) 6810.
- [45] H. V. Borgaonkar, S. R. Raverkar, S. B. Chandalla, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 23 (1984) 455.
- [46] S. D. George, S. C. Sherman, A. V. Iretskii, M. G. White, *Catal. Lett.* 65 (2000) 181.
- [47] W. W. Y. Lam, S.-M. Yiu, D. T. Y. Yiu, T.-C. Lau, W.-P. Yip, C.-M. Che, *Inorg. Chem.* 42 (2003) 8011.
- [48] D. Bejan, J. Lozar, G. Falgayrac, A. Savall, *Catal. Today* 48 (1999) 363
- [49] T. Tzedakis, A.J. Savall, *Ind. Eng. Chem. Res.* 31 (1992) 2475.
- [50] Y. Mao, A. Bakac, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 4219.
- [51] S. Velusamy, T. Punniyamurthy, *Tetrahedron Lett.* 44 (2003) 8955.
- [52] S. Das, T. Bhowmick, T. Punniyamurthy, D. Dey, J. Nath, M. K. Chaudhuri, *Tetrahedron Lett.* 44 (2003) 4915.
- [53] K. Auty, B. C. Gilbert, C. B. Thomas, S. W. Brown, C. W. Jones, W. R. Sanderson, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 117 (1997) 279.
- [54] D. Chatterjee, A. Mitra, R. E. Shepherd, *Inorg. Chim. Acta* 357 (2004) 980.

-
- [55] T. K. Das, K. Chaudhari, E. Nandan, A. J. Chandwadkar, A. Sudalai, T. Ravindranathan, S. Sivasanker, *Tetrahedron Lett.* 38 (1997) 3631.
- [56] A. Martin, B. Lücke, *Catal. Today*, 57 (2000) 61.
- [57] K. Omura, D. Swern, *Tetrahedron* 34 (1978) 1651.
- [58] A. M. Khenkin, R. Neumann, *J. Amer. Chem. Soc.* 124 (2002) 4198.
- [59] A. M. Khenkin, R. Neumann, *J. Org. Chem.* 67 (2002) 7075.
- [60] Y. Ishii, S. Sakaguchi, T. Iwahama, *Adv. Synth. Catal.* 343 (2001) 393.
- [61] Y. Kita, H. Tohma, T. Takada, S. Mitoh, S. Fujita, M. Gyoten, *Synlett.* (1994) 427.

Katalysierte selektive Oxidation von Alkylaromaten mit Sauerstoff und H₂O₂ als Oxidationsmittel (SelOx)

FKZ: 03X2005A

Laufzeit: 01.07.2006 bis 30.06.2009

Berichtszeitraum: 01.07.2006 bis 30.06.2009

Abschlussbericht

Geschäftsführer: Dr. Georg Weichselbaumer

Projektleiter: Dr. Daniel Decker, Dr. Klaus Forstinger

Bearbeiter: Dr. Thomas Gedig, Dr. Thomas Sommer, Dr. Klaus Forstinger, Prof. W. Vonau, Dr. Johannes Schwarz, Frau U. Enseleit

Projektpartner: Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock

Inhaltsverzeichnis

1. Aufgabenstellung	3
2. Vorgehensweise	4
2.1. Voraussetzungen für die Vorhabensdurchführung	4
2.2. Planung und Ablauf des Vorhabens	5
2.3. Zusammenarbeit mit anderen Stellen	6
3. Wissenschaftlich und technischer Kenntnisstand	7
4. Darstellung der erzielten Ergebnisse	11
4.1. Synthese von Sulfoxiden	11
4.1.1. Darstellung elektronenarmer Sulfoxide	12
4.1.2. Darstellung elektronenreicher Sulfoxide	15
4.2. Untersuchungen zur Peroxodisulfat-Oxidation kommerziell interessanter Moleküle	16
4.3. Elektrochemische Untersuchungen	26
4.4. Zusammenfassung der Ergebnisse und Schlussfolgerungen	32
4.5. Verwertbarkeit der Ergebnisse	33
4.6. Fortschritt von dritter Seite auf dem Gebiet des Vorhabens	34
4.7. Veröffentlichung der Ergebnisse	34
5. Literatur	35

1. Aufgabenstellung

Aromatische, sauerstoffhaltige Verbindungen, insbesondere Carbonsäuren und Aldehyde sind wichtige Zwischen- und Endprodukte in der chemischen Industrie. So wird z.B. Terephthalsäure als PTA heute im Millionen-Tonnen-Maßstab aus p-Xylol gewonnen und ist Ausgangsstoff für das im Alltag weit verbreitete PET. Andererseits sind spezielle substituierte Carbonsäuren, und vor allem Aldehyde mit einigen 1000 t bis hin zu wenigen 10 t Jahresproduktion wichtige Produkte im Feinchemiesektor. Sie dienen als Ausgangsmaterialien für die Herstellung von Pharma- und Agrowirkstoffen, Farbstoffen, Textilhilfsmitteln, Galvanik- und Fotochemikalien, Geruchs- und Geschmacksstoffen sowie Polymeren.

Während die Verfahren zur Synthese der höhertonnagigen Produkte (Terephthalsäure, Benzoesäure, etc.) heute fast ausschließlich unter Nutzung von molekularem Sauerstoff durchgeführt werden, sind komplizierter gebaute „kleinere“ Produkte auf diesem Weg oft nicht zugänglich. Hier kommen nach wie vor klassische Methoden der organischen Chemie zur Anwendung, wie z. B. Verfahren der Halogenchemie, bei denen nach Hydrolyse von durch Seitenkettenchlorierung gebildeten Benzalhalogeniden die Aldehyde in guten bis sehr guten Ausbeuten erhalten werden. Ein Alternativverfahren das direkt und nicht über halogenierte Zwischenstufen zu den gewünschten Aldehyden führt, würde die bestehenden Verfahren sinnvoll ergänzen.

Bei der Darstellung aromatischer Aldehyde durch Oxidation von Methylaromaten mit sauerstoffhaltigen Oxidationsmitteln ist die Bildung der entsprechenden Carbonsäuren eine unerwünschte Folgereaktion. Eine interessante Methode, die Carbonsäurebildung zurückzudrängen, wurde von Rys und Antognoli [1] gefunden. Dimethylsulfoxid (DMSO) fungiert dabei in einer Fe/Cu-katalysierten Reaktion mit Peroxodisulfat als Sauerstofftransfermediator. Die besten Aldehydselektivitäten in Gegenwart von DMSO wurden mit donorsubstituierten Methylaromaten erhalten, während stark elektronenziehende Substituenten zu wesentlich schlechteren Ausbeuten und Selektivitäten führten. Die Autoren äußerten die Vermutung, dass es zwischen den Ionisationspotentialen von Alkylaromat und Sulfoxid (SO) selektivitätsbeeinflussende Zusammenhänge geben sollte und postulierten einen über Radikalkationen verlaufenden Reaktionsmechanismus (Abb. 1).

Schwerpunkt der Arbeiten am LIKAT waren die Untersuchungen zur katalytischen Oxidation von Methylaromaten mit den Oxidationsmitteln $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, H_2O_2 und O_2 in Gegenwart von Sulfoxiden, die Entwicklung entsprechender Routinen (GC, HPLC) für die Analyse der Produktgemische und ESR-spektroskopische Untersuchungen zum Nachweis intermediär gebildeter radikalischer Spezies.

CLARIANT/WeylChem oblagen vor allem die Präparation von Sulfoxiden, die Optimierung von Reaktionsparametern und von Trenn- bzw. Reinigungsoperationen bei schrittweiser Maßstabsvergrößerung und Untersuchungen zur technischen Umsetzbarkeit.

2. Vorgehensweise

2.1. Voraussetzungen für die Vorhabensdurchführung

Im LIKAT bestehen langjährige Erfahrungen auf den Gebieten der Partialoxidation von Alkanen, Olefinen und aromatischen Verbindungen zu Alkoholen, Aldehyden, Ketonen und Carbonsäuren bzw. -anhydriden. Als Grundlage ist die Präparation anorganischer Materialien, Träger und Katalysatoren (z.B. Edelmetallkatalysatoren, Oxide, Mischoxide, etc.) unter Nutzung von Hydrothermalsynthese, Sol/Gel-Prozessen, mikrowellengestützter Synthese und Fällungstechniken wie Precipitation, Co-precipitation, etc. sowie die Funktionalisierung von anorganischen Materialien sehr gut entwickelt [z.B. 2-4]. Eine langjährige Expertise besteht insbesondere in der Ausprüfung von Oxid- und Mischoxidkatalysatoren für die Oxidation (Ammoxidation) von Alkylaromaten in der Gas- und Flüssigphase [z.B. 5-8]. In letzter Zeit wurden in zunehmendem Maße auch Oxidationen in der Flüssigphase mit Edelmetall-Trägerkatalysatoren ausgeführt, dazu standen u.a. ein 16-Batch-Slurry-Reaktor, zum parallelisierten Ausprüfen, diverse Edelstahl- und Hastelloy- Autoklaven sowie Glas-Autoklaven mit Edelstahl- bzw. Teflondeckel für aggressive Reaktionsgemische zur Verfügung, in denen die vorgeschlagenen Experimente durchgeführt werden konnten. Darüber hinaus besteht eine breite Erfahrung in der in situ-Charakterisierung von katalytischen Reaktionsabläufen (ESR, UV-vis, FTIR, Raman) [9-18] und in der ex situ-Charakterisierung von Feststoffen mit den verschiedensten Methoden (XRD, TEM, XPS, IR) [z.B. 19]. Für die Analyse der erhaltenen Reaktionsgemische verfügt der Arbeitskreis über GC-MS und LC-MS.

Clariant (CLA) / WeylChem (bis 1997 Hoechst AG, Geschäftsbereich Spezialchemikalien) ist ein Unternehmen der chemischen Industrie mit langjähriger Erfahrung in der Produktion und Vermarktung von aromatischen, sauerstoffhaltigen Verbindungen, insbesondere von Carbonsäuren und Aldehyden. So betreibt CLARIANT / Weylchem Produktionsanlagen zur Herstellung von substituierten Benzoesäuren aus Toluolen durch Oxidation mit Luft an homogenen Kobalt-Mangan-Katalysatoren, die größtenteils zu hochveredelten Vorprodukten für Agrowirkstoffe weiter verarbeitet werden. Bei halogenierten Benzaldehyden ist WeylChem einer der weltweit führenden Hersteller mit Produktionskapazitäten > 5 kt/a. Die Herstellung erfolgt nach verschiedenen Technologien, wobei die Seitenkettenchlorierung entsprechend substituierter Toluole mit nachfolgender Hydrolyse der gebildeten Benzalchloride dominiert. Die verschiedenen Benzaldehyde sind sowohl Verkaufsproduk-

Die verschiedenen Benzaldehyde sind sowohl Verkaufsprodukte in eine Vielzahl von Industrien, insbesondere für Agro- / Pharmawirkstoffe und optische Aufheller, als auch Vorprodukte für die Weiterverarbeitung innerhalb der CLARIANT / WeylChem.

Zur Absicherung und Weiterentwicklung der genannten Geschäftsaktivitäten setzt CLARIANT / WeylChem kontinuierlich erhebliche F+E-Ressourcen sowohl im Labor als auch im Pilotmaßstab ein. Hauptaufgaben sind dabei die Entwicklung von großtechnischen Herstellverfahren für neue Produkte, die Verbesserung bestehender Produktionsverfahren und die Suche nach neuen, ressourcenschonenden, nachhaltigen und gleichzeitig kostengünstigen Herstellverfahren. So wurde bereits in den frühen 1990er Jahren die Gasphasenoxidation von Toluolen zu Benzaldehyden an VC_sFeO-Katalysatoren [30] untersucht. Weitere Forschungsarbeiten beschäftigten sich dann mit der Möglichkeit, die Flüssigphasenoxidation von Toluolen auf der Benzaldehydstufe abubrechen bzw. den Aldehyd durch Derivatisierung der Weiteroxidation zur Benzoesäure zu entziehen. Letztgenanntes Prinzip wurde auch hinsichtlich der Herstellung von aromatischen Dialdehyden untersucht.

Besondere Erfahrungen bestehen hinsichtlich Handhabung und Einsatz von Chlor, Durchführung von Chlorierungsreaktionen unter UV-Licht-Bestrahlung inkl. der Verwertung der anfallenden HCl, Durchführung von Oxidationsreaktionen mit O₂ oder Luft in begasten Druckreaktoren und der reaktions-, verfahrens-, werkstoff- und sicherheitstechnischen Beherrschung dieser Prozesse insbesondere im großtechnischen Maßstab sowie hinsichtlich der Entwicklung technisch-kommerziell verwertbarer Katalysatorsysteme und der Trennung der Produktgemische durch fraktionierende Destillation oder Kristallisation.

2.2. Planung und Ablauf des Vorhabens

Im Rahmen des Projekts wurde entsprechend dem Arbeitsplan untersucht, inwieweit es möglich ist, unterschiedlich substituierte Aldehyde aus substituierten Alkylaromaten (sowohl mit +M als auch -M Substituenten) mit Peroxodisulfat in Gegenwart verschiedener Sulfoxide zu synthetisieren. Es war zu überprüfen, ob der hierbei von Rys und Antognoli [1] beobachtete Effekt eines die Aldehydausbeute verbessernden DMSO - Zusatzes auch in Gegenwart von molekularem Sauerstoff oder H₂O₂ nachzuweisen ist. Da hierbei den Ionisationspotentialen der Sulfoxide und Methylaromaten eine erhebliche Bedeutung zugemessen wird, wurden eine größere Zahl hiervon rechnerisch ermittelt, mit, soweit verfügbaren, Daten aus der Literatur [11] verglichen und aufeinander abgestimmte „Paare“ (Sulfoxid/Alkylaromat) formuliert. Es war zu prüfen, ob mit dieser Konzeption die Substratbreite der Reaktion erweitert werden kann.

Zusammenstellung der zeitlichen Abfolge der Arbeitspakete:

<i>Arbeitspakete 2006-2009 (in Quartalen)</i>	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II
1 Berechnung von Ionisationspotentialen												
2 Sulfoxid-Synthese												
3 Übertragbarkeit des Paarekonzepts												
4 Erzeugung von Radikalkationen												
4.1 Potentielles Oxidationssystem												
4.2 Mögliche Katalysatoren												
5. Reoxidation der Sulfide												
6. Mechanistische Aspekte												
7 Elektrochemische Unterstützung												
8 Chemisch-physikalische Charakterisierung												
9 Modellreaktionen zu Aldehydsynthesen												
10 Übertragung der Ergebnisse												
11 Untersuchungen Leaching und Recycling												
12 Bewertung der technischen Umsetzbarkeit												
Berichte / Meilensteine			M1		ZB			M2	ZB			AB

Die Sulfoxide werden dabei in unterstöchiometrischen Mengen benötigt, da in Analogie zum Peroxodisulfat- System eine in situ-Regeneration (Reoxidation mit O₂ oder H₂O₂) der sich bildenden Sulfide angenommen wird. Geeignete Katalysatoren wie z.B. Co- und Mn-Komplexe oder Polyoxometallate waren auszuprüfen.

Es waren zwei Meilensteine vorgesehen. Nach 9 Monaten sollten die ersten 3 Arbeitspakete abgeschlossen und die Hypothese des „Paare“-Konzeptes für das Peroxodisulfat – System experimentell bestätigt sein. Am Ende des zweiten Jahres war zu beurteilen ob eine Übertragung der Ergebnisse auf die Oxidationsmittel Sauerstoff bzw. H₂O₂ möglich ist.

Eine Reihe von AP's wurden von den Projektpartnern LIKAT und CLARIANT / WeylChem gemeinsam bearbeitet. Die LIKAT - Arbeiten erstreckten sich dabei naturgemäß mehr auf die grundlagenorientierten Aufgaben, während CLARIANT / WeylChem schwerpunktmäßig mit Fragen der Umsetzbarkeit betraut war. Die Projektkoordination lag in den Händen der CLARIANT / WeylChem.

In halbjährlichen Abständen anlässlich der turnusmäßigen Zusammenkünfte wurde der erreichte Arbeitsstand überprüft und weitere Aktualisierungen der Arbeits- und Zeitpläne abgestimmt.

2.3. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Unterauftragnehmer Humboldt-Universität zu Berlin (UA HUB)

Als Unterauftragnehmer für die quantenchemischen Berechnung von Ionisationspotentialen (AP 1 und 10) hat sich die Arbeitsgruppe Prof. J. Sauer, HUB, beteiligt. Die AG Sauer an der HUB besitzt langjährige Erfahrung im Umgang mit verschiedensten Problemstellungen der Simulation von Gasphase und Festkörper.

Problemstellungen der Simulation von Gasphase und Festkörper. Ein wichtiger Teil ihrer Arbeiten ist die Auswahl der Methoden für die gewünschte chemische Genauigkeit.

Unterauftragnehmer Kurt-Schwabe-Institut für Mess- und Sensortechnik e.V. Meinsberg (UA KSI)

Als Unterauftragnehmer für die in AP 7 benannten elektrochemischen Untersuchungen wurde das Kurt-Schwabe-Institut für Mess- und Sensortechnik e.V. Meinsberg mit in die Projektbearbeitung einbezogen. KSI führt grundlagen- und anwendungsorientierte Forschung auf dem Gebiet der physikalischen Chemie und Elektrochemie, der Sensorik, der Materialwissenschaften und der wissenschaftlichen Instrumentierung durch.

3. Wissenschaftlich und technischer Kenntnisstand

Oxidationsverfahren zur Synthese von aromatischen Aldehyden, z.B. mit Sauerstoff, leiden in der Regel unter der im Vergleich zu den Alkylaromaten, aber auch zu Benzylalkoholen geringeren thermodynamischen Stabilität der gewünschten Oxidationsprodukte. Die Folge sind meist Überoxidationen, die in der Carbonsäurestufe resultieren, insbesondere aber in der Gasphase auch Anhydride und auch Kohlenoxide als Totaloxidationsprodukte bilden. Deshalb sind bis heute noch klassische Methoden der organischen Chemie gängige Praxis.

Aromatische Aldehyde besitzen als Feinchemikalien eine besondere Bedeutung vor allem als Intermediate zur Synthese von Pharmaprodukten, Agrochemikalien, Aromen und Farbstoffen. Sie werden aber auch direkt für die Komposition von Riechstoffen verwendet (Benzaldehyd, Vanillin, Anisaldehyd) [z.B. 21]. Klassische Synthesen nutzen meist Verfahren der Halogenchemie, um über Hydrolyseverfahren in zuvor seitenkettenhalogenierte Aromaten Sauerstoff einzuführen. Dabei werden zuerst in einer Seitenkettenhalogenierung, in dem gros der Fälle handelt es sich um Chlorierungen, ein Gemisch aus Benzyl-, Benzal- und Benzotrichloriden hergestellt und destillativ aufgereinigt. Die Hydrolyseverfahren der Benzalchloride verlaufen selektiv, setzen aber per se zwei Äquivalente HCl frei. Ziel muss es sein, die anfallende HCl weiter zu verwerten, um eine Neutralisation bspw. mit Natronlauge unter Bildung von Natriumchlorid zu vermeiden. Verfahren unter Nutzung von Luftsauerstoff als Oxidationsmittel sind unter dem Gesichtspunkt der „Green Chemistry“ zu bevorzugen. Allerdings muss bei der direkten Oxidation in Flüssig- und Gasphase die Möglichkeit der Weiteroxidation des Aldehyds und/oder der oxidative Angriff weiterer Substituenten in Betracht gezogen werden. Die Überoxidation in der Gasphase wird häufig durch eine zu starke Chemisorption des aldehydischen Intermediats verursacht. Eine Bildung von Carbonsäuren und deren

Bildung von Carbonsäuren und deren Decarboxylierung sowie von Anhydridstrukturen, konnte bei früheren Arbeiten, welche sich Oxidationen in der Gasphase widmeten, nachgewiesen werden [z.B. 22,23]. Sie lässt sich aber zurückdrängen, wenn das Reaktionssystem basifiziert wird (z.B. mit Pyridin [23]), auch basifizierte Katalysatoren lassen Selektivitätssteigerungen zu [24]. Darüber hinaus sind basische Reaktanden (Methylpyridine), die das Reaktionssystem neben ihrer eigentlichen Umsetzung zusätzlich basifizieren, für die Gasphasenoxidation gut geeignet [25,26]. In der Flüssigphase wird oft eine Deaktivierung von heterogenen Katalysatoren durch die Adsorption von oligomeren Folgeprodukten der Aldehyde beobachtet [27]. Durch Abfangreagenzien wie Bisulfitlauge oder Hydroxylaminhydrochlorid können Aldehydgruppen geschützt und damit einer Weiteroxidation entzogen werden.

Im Gegensatz zur bereits technisch betriebenen kontinuierlichen Gasphasenoxidation von Toluol zu Benzaldehyd, die in Rohrbündelreaktoren oder im Wirbelbett bei Temperaturen von 300-400 °C und Toluolumsätzen zwischen 10-20 %, aber geringen Aldehydselektivitäten von 40-60 % abläuft [z.B. 21], ist über Gasphasenoxidationen substituierter Toluole nur recht wenig bekannt [28]. Verschiedene Autoren berichten allerdings über hohe Aldehydselektivitäten. Chopra und Ramakrishna [29] erhalten an BiMoO-Katalysatoren p-Chlorbenzaldehyd in erstaunlich hohen Selektivitäten von 82 % bei p-Chlortoluol-Umsätzen bis 93 % (T=350 °C, O₂/N₂=1, SV=0,3 l/hg). Eine Patentschrift der Hoechst AG [30] berichtet über die p-Chlortoluoloxidation an VC_sFeO-Katalysatoren. Es wurden Umsätze zwischen 20-60 % und Aldehydselektivitäten von 60-80 % beobachtet (T=300-400 °C, p-Cl-Toluol/Luft=1/99 (Vol-%), STP=2,5 ml/s). Eigene Arbeiten [24] an Alkalinanadaten (K, Cs) zeigten ebenfalls bei kleineren Umsätzen (X < 30 % Aldehydselektivitäten bis 80 %. Seko et al. [31] beschreiben die Gasphasenoxidation von p-Methoxytoluol zu p-Methoxybenzaldehyd an VPO-Katalysatoren unter Zusatz von Cu(I)-oxid und K₂SO₄. Dabei wurde festgestellt, dass bei Zugabe von P zu V₂O₅ die Katalysatoraktivität gesenkt werden kann. Gleichzeitig wurde eine Erhöhung der p-Methoxybenzaldehydselektivität gefunden. Zugabe von Cu und K bewirken eine weitere Selektivitätssteigerung (bis ca. 60 %) bei Umsätzen von ca. 80 % [32]. Diese Ergebnisse wurden von der Nippon Shokubai verfahrenstechnisch umgesetzt und p-Anisaldehyd seit kurzem nach o.g. Verfahren hergestellt. In eigenen Untersuchungen an o.g. Vanadaten konnten wir zeigen, dass p-Methoxybenzaldehyd ebenfalls in ca. 60 %igen Selektivitäten bei etwas geringeren Umsätzen von ca. 65 % gebildet wird [24]. Ueshima und Saito [33] untersuchten eine Reihe von Alkylaromaten (Toluol, p-Alkyltoluole und p-Methoxytoluol) in der Gasphasenoxidation an VTIO-Katalysatoren (T=430 °C, Luft/Toluol=99, STP=500 ml/min). Katalysatoraktivität und -selektivität waren sehr stark von den elektronischen Eigenschaften der Zweitsubstituenten abhängig. Höchste Selektivitäten wurden dabei für p-Anisaldehyd mit 75 % bei

hängig. Höchste Selektivitäten wurden dabei für p-Anisaldehyd mit 75 % bei Umsätzen von 83 Mol% erreicht. Bei eigenen Arbeiten zur Gasphasenoxidation von 4-Picolin an VPO-Katalysatoren [26] wurden bei 420 °C Picolinumsätze von ca. 80 % und Aldehydselektivitäten von max. 65 % gefunden. Dieses Ergebnis und weitere Untersuchungen mit Picolinen zeigten, dass die Säure-Base-Eigenschaften des gesamten Reaktionssystems von entscheidender Bedeutung für die Selektivität bezüglich des Zielprodukts Aldehyd sind.

Neben der Katalyse in der Gasphase wurde auch eine Reihe von Flüssigphasenversuchen beschrieben, insbesondere in letzter Zeit zur Oxidation von Kresolen. Wang et al. berichten über die CuMn-Oxid katalysierte Reaktion von p-Kresol zu p-Hydroxybenzaldehyd (X=99 %, S=96 %) [34]. Die gleichen Autoren berichten auch über die Oxidation von o-Kresol zu Salicylaldehyd (CuCo/C, 6 bar O₂, 90 °C; X=75 %, S=57 %), die allerdings deutlich schlechter verläuft [35]. Eigene Untersuchungen an ähnlichen Katalysatoren haben in der Flüssigphasenoxidation von p-Methoxytoluol Umsätze um 60 % bei Aldehydselektivitäten < 70 % ergeben [36]. Komplizierter gebaute Moleküle entziehen sich aber in der Regel Gasphasenoxidationen mit Sauerstoff aufgrund ihrer thermischen Instabilität. Oxidationen in der Flüssigphase führen häufig zu Problemen mit der Aktivität und Selektivität der eingesetzten Katalysatoren, die Bildung von tiefer oxidierten Produkten (insbesondere Carbonsäuren) lässt sich oft nicht vermeiden.

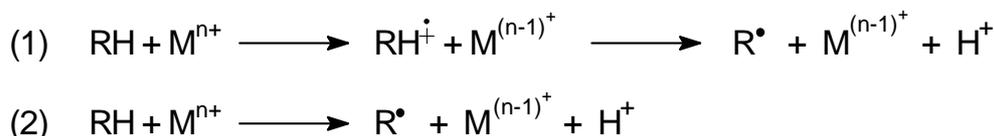


Abb. 1: Startschritte der Bildung von Radikalen bei der katalytischen Oxidation mit molekularem Sauerstoff [37]

Die Bildung von Radikalen zu Beginn der Oxidation mit O₂ kann nach zwei Mechanismen erfolgen (Abb. 1). In Gl. (1) wird aus dem Substrat in einem Redoxschritt durch Übertragung eines Elektrons zunächst ein Radikalkation erzeugt, aus dem dann ein Proton abgespalten wird. Die Geschwindigkeit der Bildung des Radikalkations ist vom Ionisationspotential des Substrats abhängig. Im Falle der Alkyl-

aromaten liegen diese Ionisationspotentiale niedriger als die der Folgeprodukte Aldehyde, so dass eine unerwünschte Weiterreaktion zu den Carbonsäuren behindert wird. In Gl. (2) wird der Kettenstart durch eine H-Abstraktion infolge einer homolytischen Bindungsspaltung bewirkt. Die Reaktivität wird durch die Bindungsdissoziationsenergie und die Stabilität des entstehenden Radikals determiniert. Für diese H-Abstraktion von einer CH₃-Gruppe ist mehr Energie erforderlich als von einer CH₂OH- oder von einer CHO-Gruppe, thermodynamisch ist die Bildung

CH₂OH- oder von einer CHO-Gruppe, thermodynamisch ist die Bildung der Carbonsäure begünstigt.

Bedingt durch die vielfältigen Möglichkeiten des Tunings von Struktur / Reaktivitätsbeziehungen scheinen Heteropolysäuren bzw. Polyoxometallate geeignet zu sein, ähnlich wie bei enzymatischen Reaktionen eine selektivere Sauerstoffübertragung zu gewährleisten [z.B.38,39]. In der Oxidation von Alkylaromaten sind sie in der Lage, durch Elektronenabstraktion Radikalkationen zu erzeugen. Als Oxidationsmittel für Reaktionen mit Heteropolyverbindungen als Katalysator sind Sauerstoff [40] sowie H₂O₂ [41] und Nitrat [42] beschrieben worden. Metall-Komplekxkatalysatoren mit Fe [43], Co [44,45], Pd [46] und Ru [47] als Aktivzentren wurden ebenfalls in der Oxidation von Alkylaromaten mit O₂ untersucht. Dabei wurden Promotoren und Co-Katalysatoren wie Natriumbromid, Paraformaldehyd und N-Hydroxyphthalimid eingesetzt, als Lösungsmittel sind insbesondere Essigsäure oder Acetonitril geeignet. Auch über die elektrochemische [48,49] und photochemische [50] Unterstützung der katalytischen Oxidation von Methylaromaten mit O₂ ist berichtet worden.

Andere Oxidationsmittel wie H₂O₂ und tert.-Butylhydroperoxid (TBHP) lieferten bisher auch keine besseren Ergebnisse hinsichtlich des Umsatzes der Alkylaromaten und der Ausbeute an Aldehyden [51-55]. Deshalb sind Oxidationsmethoden der klassischen organischen Chemie in der Industrie wie z. B. die Bayer-Villiger-Oxidation, die Swern-Oxidation, Oxidationen mit Cr(VI) sowie die Dess-Martin-Oxidation noch weit verbreitet. Oxidationen mit DMSO sind seit langem bekannt [56], in Methylenchlorid werden in der Swern-Oxidation primäre Alkohole zu den entsprechenden Aldehyden oxidiert, sek. Alkohole zu Ketonen [z.B. 57].

Die Oxidation nach Rys und Antognoli [1] ist an die Swern-Oxidation angelehnt. Mit ihrer Hilfe gelingt es, bestimmte Alkylaromaten (z.B. Alkylbiphenylether, p,p'-Bitolyl, Methoxytoluole) in sehr hohen Ausbeuten in die entsprechenden Di- bzw. Monoaldehyde umzusetzen. Die Reaktion verläuft in Gegenwart von DMSO bei ca. 75 °C in Gegenwart von Peroxodisulfat. Andere Alkylaromaten (insbesondere solche mit elektronenziehenden Gruppen) lassen sich dagegen in Anwesenheit von DMSO nur schlecht oxidieren. Der von Rys vorgeschlagene Mechanismus ist in Abb. 2 dargestellt.

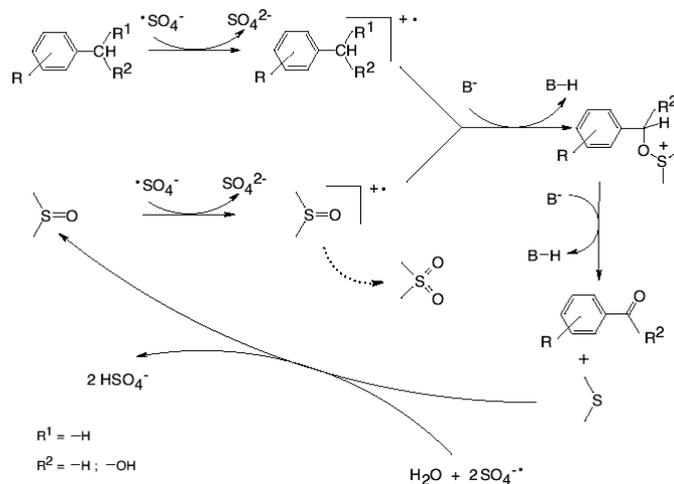


Abb. 2: Postuliertes Reaktionsschema der Oxidation nach Rys und Antognoli [1]

Unter Zuhilfenahme von Peroxodisulfat werden DMSO und Alkylaromat in Radikalkationen überführt. Die Radikalkationen rekombinieren und es entsteht in Gegenwart einer Base ein kationischer Komplex, der unter Nutzung einer Base in den Aldehyd und DMS gespalten wird. Das Peroxodisulfat liefert auch den Sauerstoff, der zur Regenerierung des DMS zum DMSO nötig ist. Es dient somit einerseits der Radikalkationenbildung, andererseits wird das entstehende DMS reoxidiert. Ein hoher Salzanfall ist daher die Folge. Eine Reoxidation des anfallenden Sulfats wäre aber nur über elektrochemische Methoden möglich, Untersuchungen in dem vorliegenden Zusammenhang sind nicht bekannt. Infolge der ungünstigen Atomökonomie der Reaktion und der hohen Kosten des Peroxodisulfats ist eine Anwendung nur für die Gewinnung hochpreisiger Aldehyde vorstellbar. Aus diesen Gründen wären neue Wege der Radikalkationenbildung und der Reoxidation der Sulfide unter Nutzung von Sauerstoff oder Wasserstoffperoxid chemisch interessant und ökonomisch sinnvoll.

4. Darstellung der erzielten Ergebnisse

4.1. Synthese von Sulfoxiden

In Abstimmung mit dem Kooperationspartner LIKAT wurden anhand der berechneten Ionisationspotentiale verschiedene Sulfoxide identifiziert, welche als Co-Katalysatoren ein breites Spektrum abdecken und bei der Oxidation im Bereich elektronenarmer bis elektronenreicher Methylaromaten eingesetzt werden könnten. Gemäß dem Arbeitsplan wurden durch Clariant / WeylChem mehrere dieser selektierten Sulfoxide hergestellt.

4.1.1. Darstellung elektronenarmer Sulfoxide

Trifluormethylierte Sulfoxide (SO) sind auf Grund des starken Elektronenzugs der Trifluormethylgruppe Verbindungen mit hohen Ionisationspotentialen (IP) und damit entsprechend den ursprünglichen Vorstellungen des „Paare“ Konzepts als Reaktionspartner in der Oxidation elektronenarmer Methylaromaten mit Peroxodisulfat interessant.

Die errechneten IP betragen: (Bis(trifluormethyl)-SO), 10,6 eV; Methyl-trifluormethyl-SO; 9,8 eV und Phenyl-trifluormethyl-SO, 9,1 eV. Alle diese Verbindungen sind kommerziell nicht erhältlich. Eine interessante Syntheseroute hierzu wurde von Shreeve [58] beschrieben. Nach dieser Synthesemethode können in einer Cs-F katalysierten Trifluormethylierung mit (Trifluormethyl)trimethylsilan ($\text{Me}_3\text{Si}-\text{CF}_3$) sowohl halb trifluormethylierte Sulfoxide (Abb. 3a)

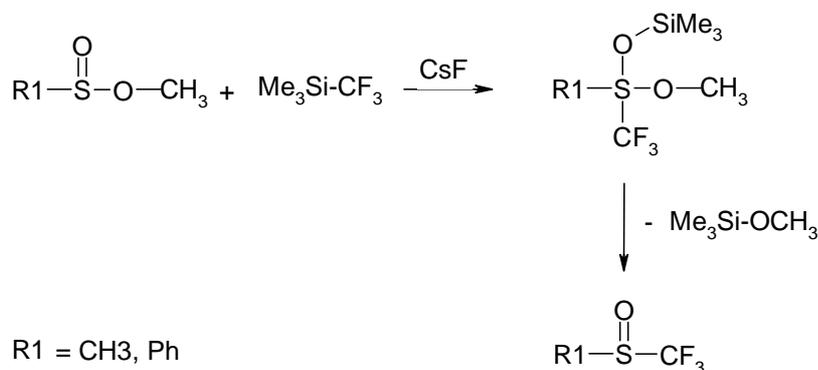


Abb. 3a

als auch das voll trifluormethylierte Sulfoxid dargestellt werden (Abb. 3b).

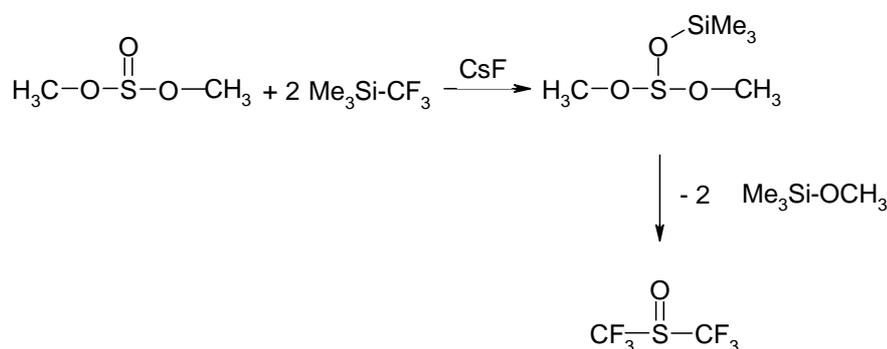


Abb. 3b

Bei der Nacharbeitung der Literaturbeispiele zur Herstellung des Bis-(Trifluormethylsulfoxides) konnte aus bislang noch nicht erkennbaren Gründen auch in Gegenwart von deutlich überschüssigem $\text{TMS}-\text{CF}_3$ und CsF kein vollständiger

Umsatz erzielt werden. Die Reaktionsgemische zeigten zum Teil unterschiedliches Reaktionsverhalten mit sowohl Anstieg der Siedetemperatur in Bereiche um 70°C sowie Temperaturabfall auf unter 50°C. Auch im Druckautoklaven in Gegenwart von Benzonitril bzw. Acetonitril als Lösemittel und erhöhter Reaktionstemperatur (70°C, 1 bar) ließ sich keine Umsatzverbesserung erzielen. Die Reaktionsgemische konnten nach Normaldruckdestillation (Sumpfbereich: 28°C – 80°C; Kopftemperaturbereich 25° - 68°C) im niedrigsiedenden Bereich der Si-Komponenten nicht aufgetrennt werden und waren damit für Untersuchungen der Persulfatoxidation ungeeignet.

Um das Synthesepotential der Methode weiterhin zu evaluieren und ein Sulfoxid mit hohem Ionisationspotential in größeren Mengen für die Untersuchungen verfügbar zu machen hat sich als Alternative zu den vorstehend aufgeführten Sulfoxiden das Phenyl-Trifluormethyl-SO angeboten.

Die Umsetzung von Phenylsulfinsäuremethylester in Substanz mit Trimethyl(Trifluormethyl)silan (Abb. 4) verläuft glatt und unter schonenden Bedingungen, vorausgesetzt die Reaktion wird unter sorgfältigem Ausschluss von Wasser durchgeführt. Um einen vollständigen Umsatz des Sulfinsäuremethylesters zu erzielen musste TMS-CF₃ in leichtem Überschuß eingesetzt werden.

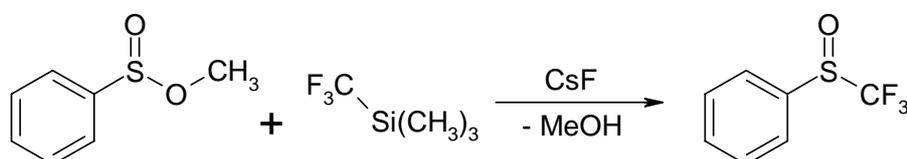


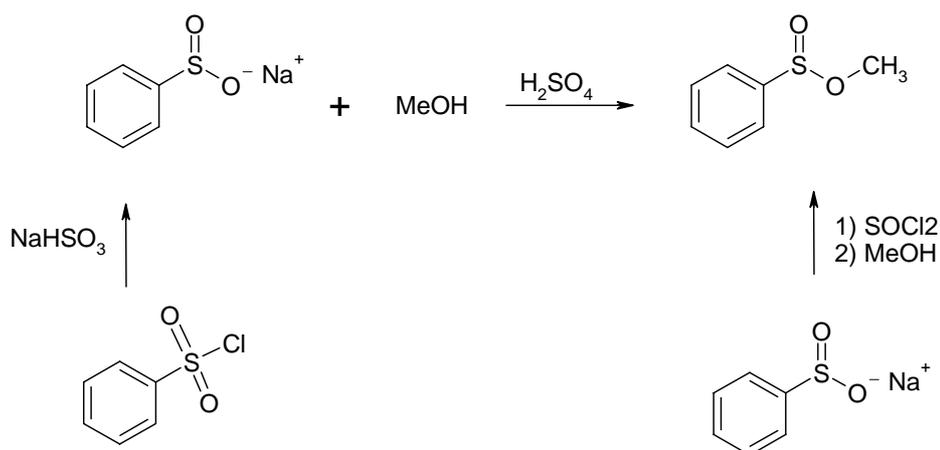
Abb. 4

Synthese von Phenyl-trifluormethyl-Sulfoxid

Reaktionsbedingungen: kein Lösungsmittel, 4h Rückfluss (61-73 °C), 1 Gew. % CsF ,10 % Überschuss Trifluormethyl-trimethylsilan

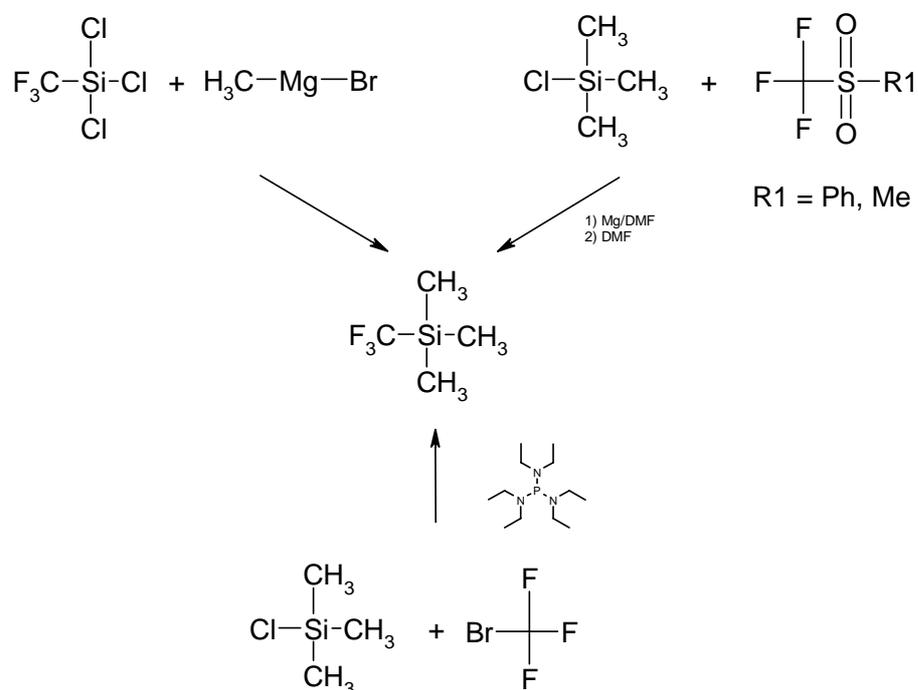
Das Reaktionsgemisch lässt sich nach Reaktionsende destillativ einfach auftrennen (Niedrigsieder bei Normaldruck bis 55°C; Zielprodukt: 52-53°C, 6mm Druck) und man erhält in 70 % Ausbeute in 98 %-99 % Reinheit Phenyl-trifluormethylsulfoxid.

Der als Synthesebaustein benötigte Phenylsulfinsäuremethylester wurde in einem kostengünstigen Verfahren auf Basis von Natriumphenylsulfinat in guten Ausbeuten hergestellt (Abb. 5). Alternativ zur sauren Veresterung des Sulfinales kann die Synthese auch über Thionylchlorid / MeOH erfolgen. Die Sulfinate sind technisch einfach zugänglich bspw. durch Bisulfitreduktion der entsprechenden Sulfochloride.

**Abb. 5**

Synthese von Phenylsulfinsäuremethylester

Mit Phenytrifluormethylsulfoxid steht somit ein leicht herzustellendes, elektronenarmes Sulfoxid zur Verfügung. Wesentlicher Kostenfaktor stellt dabei die Trifluormethylkomponente dar, welche bspw. nach den in Abb.6 aufgeführten Routen [59,60,61] hergestellt werden kann.

**Abb. 6**

Synthese von Trifluormethyl(trimethyl)silan

Auf die Synthese von Bis(monofluormethyl)-Sulfoxid (IP = 9,5 eV), welches nur über andere, präparativ aufwendigere Synthesewege, zu erhalten wäre und damit für eine

technische Anwendung ohnehin nicht in Frage käme, wurde wegen seiner hohen Toxizität verzichtet.

4.1.2. Darstellung elektronenreicher Sulfoxide

Neben den elektronenarmen Sulfoxiden wurden auch kommerziell nicht verfügbare elektronenreiche Sulfoxide wie Di-tert.-butylsulfoxid (IP = 7,9 eV) und 1,1'-Dinaphthylsulfoxid (IP = 7,5 eV) in größerer Menge präpariert.

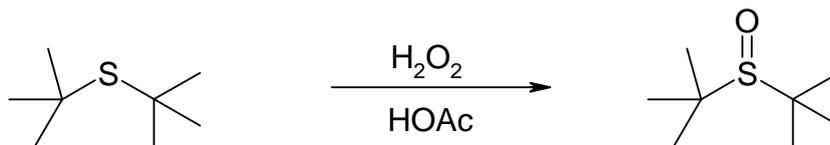


Abb. 7

Synthese von Di-tert.-butylsulfoxid

Di-tert.-butylsulfoxid wurde in annähernd quantitativer Ausbeute (94 %) durch Oxidation des Di-tert.-butylsulfids mit Wasserstoffperoxid in Eisessig hergestellt [62]. Die Oxidation von Thioethern ermöglicht die Synthese einer großen Breite an Sulfoxiden. WeylChem selbst besitzt Erfahrung sowohl in der essigsäuren als auch metallkatalysierten Oxidation mit Wasserstoffperoxid und führt die Umsetzung eines Arylalkylthioethers bereits im > 100 t Maßstab durch.

Die literaturbeschriebene Synthese von 1,1'-Dinaphthylsulfoxid ausgehend von Naphthalin mit Thionylchlorid durch Lithiumperchlorat-Katalyse [63] konnte nicht reproduziert werden. Eine weitere Verifizierung der Friedl-Crafts-Bedingungen wäre hierzu erforderlich. Um zwischenzeitlich Produkt für die Peroxodisulfat-Oxidation bereitzustellen, wurde zunächst das Dinaphthylsulfoxid durch Grignard-Reaktion hergestellt [64] (Umsetzung von Naphthylmagnesiumbromid mit Thionylchlorid). Dieser Weg ist technisch gut durchführbar, aber kostenintensiver als die Friedl-Crafts-Variante. WeylChem ist weltweit einer der größten Anwender von Grignardreaktionen im Bulk-Masstab

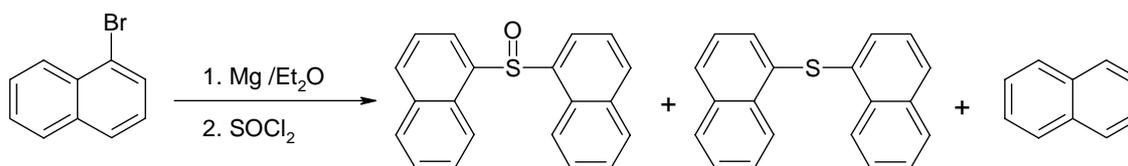


Abb. 8

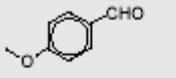
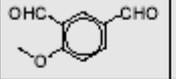
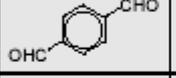
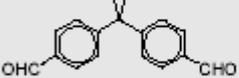
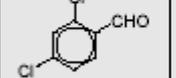
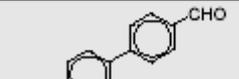
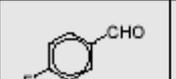
Synthese von 1,1'-Dinaphthylsulfoxid

Sowohl 1,1'-Dinaphthylsulfoxid als auch 2,2'-Dinaphthylsulfoxid sind auf diesem Weg darstellbar, jedoch besteht zwischen den Edukten 1-Bromnaphthalin (14,30 € / 100 g)

(SIAL) und 2-Bromnaphthalin (85,60 € / 25 g) (SIAL) ein erheblicher Preisunterschied, der auch ein daraus durch o.g. Synthese gewonnenes 2,2'-Dinaphthylsulfoxid erheblich verteuern würde.

4.2. Untersuchungen zur Peroxodisulfat-Oxidation kommerziell interessanter Moleküle

Ausgehend von den Arbeiten von Rys und Antognoli wurden auf Basis des in EP 1560 802, Seite 4 Beispiel 4 beschriebenen Verfahrens

Produkt	ohne DMSO	mit DMSO	Produkt	ohne DMSO	mit DMSO
	81	92		2	48
	37	89		< 0.1	2
	14	70		1	15
	27	85		4 ^a	30 ^c

Screening Versuche an verschiedenen aromatischen Methyl- und Dimethylsubstraten durchgeführt. Die Reaktionsgemische aus den orientierenden Versuchen wurden mittels HPLC/MS bzw. GC/MS charakterisiert und ggf. das isolierte Produkt zusätzlich NMR spektroskopisch charakterisiert. Einige der davon ableitbaren Aldehyde werden z.T. großtechnisch hergestellt und können als Benchmark für die neu zu untersuchende Oxidationsvariante herangezogen werden.

Untersucht wurden o- und p-Chlortoluol, Dimethylsubstituierte Diarylether und Pyridine sowie ein Dimethylchinolinderivat. Letzteres zeigte unter den gewählten Bedingungen nur geringen Umsatz und Spuren eines Monoaldehydes. Oxidationen der Dimethylpyridine verliefen vollständig aber sehr unselektiv.

Ortho - und para-Chlortoluol ließen sich in 38% (p-Chlortoluol) bzw. 55% (o-Chlortoluol) in den Aldehyd überführen. Detaillierte Untersuchungen zur Optimierung erfolgten am Beispiel des p-Chlortoluol.

Sehr gute Umsätze ließen sich mit 4-Methoxytoluol (90%) und 3,4-Dimethylphenylether (90%) erzielen. Bemerkenswert ist der Umstand, dass bei letzterem nur die Methylgruppe in 4-Position glatt oxidiert wird. Größerer Überschuss an Oxidationsmittel führt zu einem oxidativen Abbau, aber fast keinem Dialdehyd.

Das in der EP beschriebene Peroxodisulfat-Oxidationsverfahren zeigt das Potential der Synthesemethode auf, ist aber hinsichtlich der Reaktionsparameter nicht optimiert. Es stellt aus technischer Sicht ein Herstellverfahren dar, das in Standard-

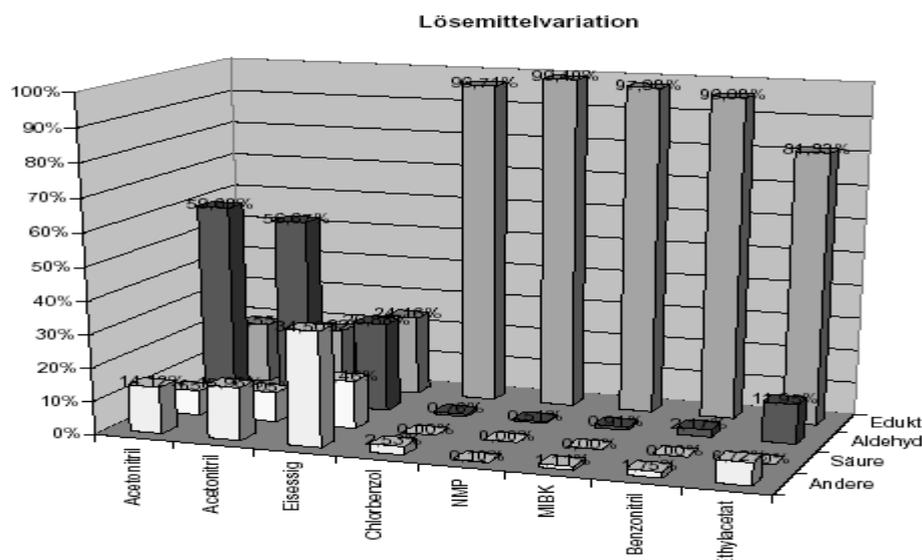
Emailequipment (schwefelsauer, $\text{pH} < 0,5$) durchgeführt werden kann. Die Raumzeitausbeuten liegen mit $9 \text{ g/l}\cdot\text{h}$ (Beispiel Anisaldehyd) vergleichsweise niedrig. Je 100 kg Produkt fallen ca. $1,8 \text{ m}^3$ Abwasser an das geeignet aufgearbeitet werden muss. Das eingesetzte Acetonitril könnte, falls möglich betriebsspezifisch durch ein anderes Lösemittel substituiert werden. Aus ökologischen und ökonomischen Gründen muss das Lösemittel recycelt werden.

Die Materialkosten des Oxidationsmittels Natriumperoxodisulfat belaufen sich aufgrund des geringen Oxidationsequivalentes und der damit einhergehenden Einsatzmengen auf 6 €/kg (Beispiel Anisaldehyd, 92% Ausbeute). Daraus ergibt sich, dass dieses Verfahren im Wesentlichen in der Herstellung hochpreisiger Aldehyde Anwendung finden kann.

Während der Kooperationspartner LIKAT neben der theoretischen Begleitung und mechanistischen Analyse der Umsetzung die Optimierung der Oxidation über Selektion des Sulfoxidkatalysators nach dem Paare-Konzept sowie einem Ersatz des Peroxodisulfates durch Wasserstoffperoxid oder Sauerstoff untersuchte, wurden bei Clariant / WeylChem u.a. auch an einem substituierten Biphenyl umfangreiche Arbeiten zur Optimierung des Parameterraumes durchgeführt. Von besonderem Interesse waren hierbei das Lösungsmittelsystem, Variationen des Katalysatorzusatzes, der Reaktionstemperatur, des pH -Wertes, der Sulfoxidzusätze, Durchmischungsfragen in 2-Phasensystemen und das gesamte Procedere der Aufarbeitung und der Produktisolation. Aus Gründen innerbetrieblicher Vertraulichkeit, kann nur auszugsweise darüber berichtet werden. Tabelle 1 ,2 und 3 zeigen Untersuchungen zum Lösungsmittel, zur Reaktionstemperatur und zur Variation der Katalysatormengen.

Tabelle 1

Oxidationsexperimente unter Variation des Lösungsmittels



	Acetonitril	Acetonitril	Eisessig	Chlorbenzol	NMP	MIBK	Benzonitril	Ethylacetat
□ Andere	14,12%	15,96%	34,50%	2,53%	0,10%	1,11%	1,75%	6,72%
□ Säure	7,65%	9,05%	14,46%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
■ Aldehyd	59,68%	56,67%	26,88%	0,76%	0,51%	0,91%	2,17%	11,95%
□ Edukt	18,55%	18,32%	24,16%	96,71%	99,40%	97,98%	96,08%	81,33%

Bedingungen: 70 °C, 1h Reaktionszeit, 70 mol% DMSO, Cu(OAc)₂, FeSO₄

Aus der obigen Tabelle wird ersichtlich, dass Acetonitril das bevorzugte Lösungsmittel der Wahl in dieser Reaktion ist.

Höhere Sulfoxidzusätze verringern zwar die Säurebildung und die Nebenproduktmengen geringfügig, führen jedoch bei geringerem Umsatz auch zu kleineren Aldehydausbeuten. Als optimale Reaktionstemperatur wurde ein Temperaturbereich um 70 °C gefunden.

Tabelle 2

Oxidationsexperimente unter Variation der Temperatur

Temperatur	Edukt	Aldehyd	Säure	Summe Sonst.	
50°C	96,1	3,58	0,00	0,32	Nach Zugabe
70°C	35,27	50,17	3,05	11,51	
80°C (RF)	32,38	50,54	3,7	13,38	
50°C	84,19	11,55	0,00	4,26	Plus 1h
70°C	17,07	60,81	7,13	14,99	
80°C (RF)	19,47	60,97	6,42	13,14	
50°C	51,73	39,28	2,26	6,73	(50°C plus 5h) Plus 2h
70°C	15,15	63,38	9,24	12,23	
80°C (RF)	19,93	60,83	6,49	13,29	

Bedingungen: Acetonitril, 1,6 mol% Cu(OAc)₂, 0,6 mol% FeSO₄, 70mol% DMSO

Eine Variation der Kupfer und Eisenmengen oberhalb einer Mindestmenge Cu toleriert das System relativ großzügig. Während ein eisenfreies System nur geringfügig schlechter arbeitet, führt ein vollständiges Weglassen der Kupferkomponente zu

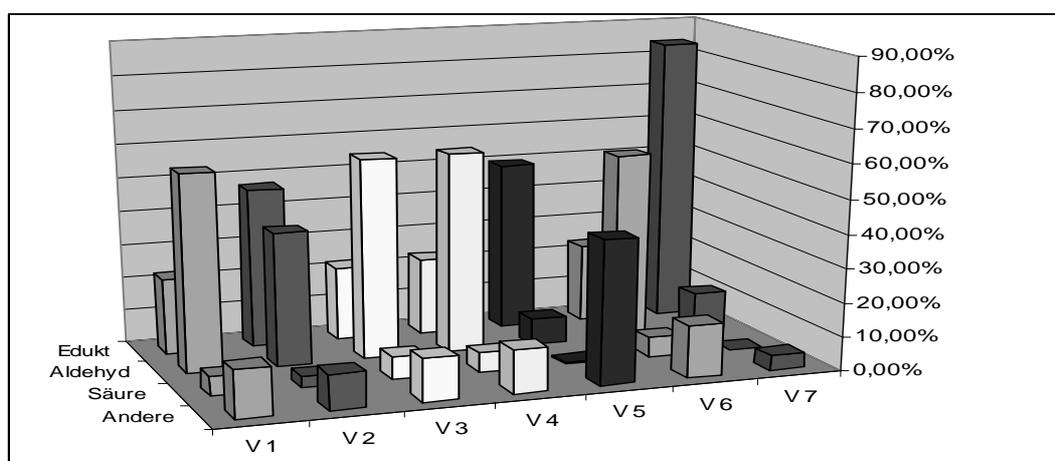
Tabelle 3

Oxidationsexperimente unter Variation der Katalysatormenge

Versuch	Cu(OAc) ₂ [mol%]	FeSO ₄ [mol%]	Methylaromat (unumgesetzt)	Aldehyd	Säure	Summe Sonst.	DMSO [mol%]
1	1,25	0,54	22%	58%	6%	14%	70
2	1,25	0,54	47%	39%	3%	10%	210
3	3,75	0,54	22%	59%	7%	12%	70l
4	1,25	1,62	23%	59%	6%	13%	70
5	ohne	0,54	50%	8%	0%	42%	70
6	1,25	ohne	23%	55%	6%	15%	70
7	1,25	0,54	84%	12%	0%	4%	70

Bedingungen: 70 °C, 1h Reaktionszeit, Acetonitril, V 7 50°C

Variation der Metallkatalysatormenge



einer drastischen Reduktion der Aldehydausbeute und einem grundlegend anderem Reaktionsverlauf. Bei dem ohne Cu-Katalysator als Hauptkomponente entstandenen Produkt handelt es sich um das Dimerisationsprodukt zweier Benzylradikale.

Neben den Untersuchungen zu Lösungsmittelsystem, Katalysatorzusatz, Reaktionstemperatur wurde auch der Einfluss des pH-Wertes untersucht (Abb. 9). Nach Ende der Umsetzung kommt der pH-Wert des Reaktionsgemisches ohne äußere Eingriffe unterhalb pH 0,5 zu liegen. Mit fortschreitender Erhöhung des pH-Wertes nimmt die

Reaktionsgeschwindigkeit und Selektivität der Oxidationsreaktion ab, wie die nachfolgenden Zeit/Umsatzkurven beispielhaft veranschaulichen.

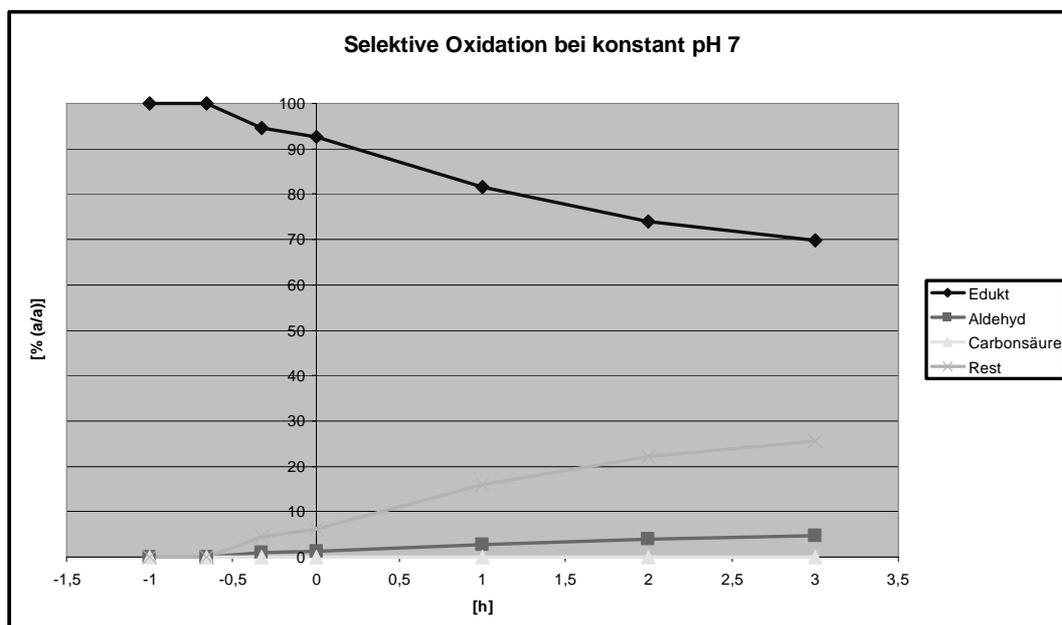
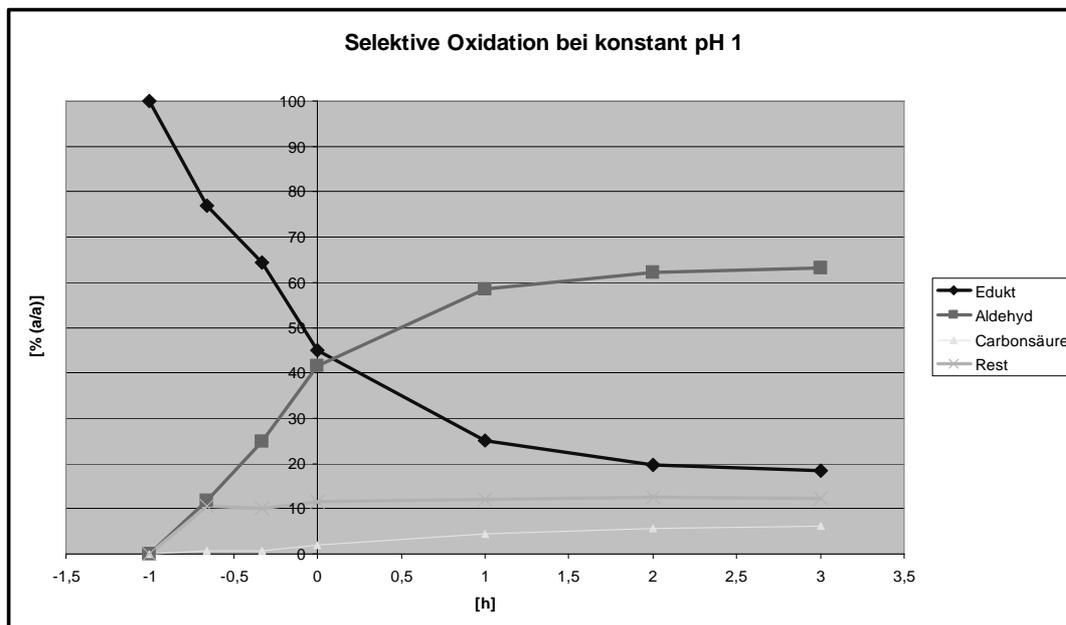


Abb. 9 Einfluss des pH-Wertes auf den Reaktionsverlauf in Gegenwart von DMSO

Nach Abschluß der Untersuchungen zu Lösungsmittelsystem, Katalysatorzusatz, Reaktionstemperatur, pH-Wert, ZugabeprocEDURE und Variationsbreite einzusetzender Sulfoxide, lag der Fokus weiterer Arbeiten bei WeylChem auf der Umsetzung eines industrierelevanten Moleküls in Gegenwart von Dimethylsulfoxid (DMSO) bzw. Diphenylsulfoxid (DPhSO). Beide Sulfoxide sind unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten grundsätzlich interessant, wobei der induzierte chemische Effekt

ten grundsätzlich interessant, wobei der induzierte chemische Effekt bezüglich der Aldehydselektivität beim DPhSO stärker ist als beim DMSO.

Dem stehen ein geringerer Preis und eine leichtere Abtrennbarkeit des DMSO vom Zielprodukt gegenüber. Es erfolgte ein umfangreiches Screening zur Optimierung der Reaktionsparameter und zur Entwicklung von Aufarbeitungsstrategien. Abbildung 10 und 11 zeigen einen typischen Reaktionsverlauf mit den beiden o.g. Sulfoxiden unter identischen Reaktionsbedingungen. Produkt ist hier der gebildete Aldehyd. Aus Vertraulichkeitsgründen kann hier keine detaillierte Angabe der Reaktionsparameter erfolgen. 0 h bedeutet in beiden Diagrammen eine vollständige Zugabe des Oxidationsmittels Natriumperoxodisulfat. Anschließend wird jeweils 3h bei Reaktionstemperatur nachgerührt und der Reaktionsverlauf dabei weiter verfolgt.

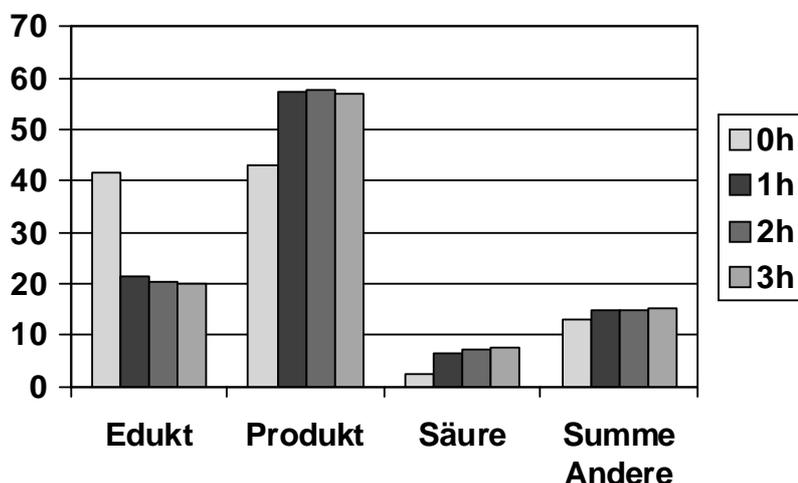


Abb. 10 Reaktionsverlauf in Gegenwart von DMSO

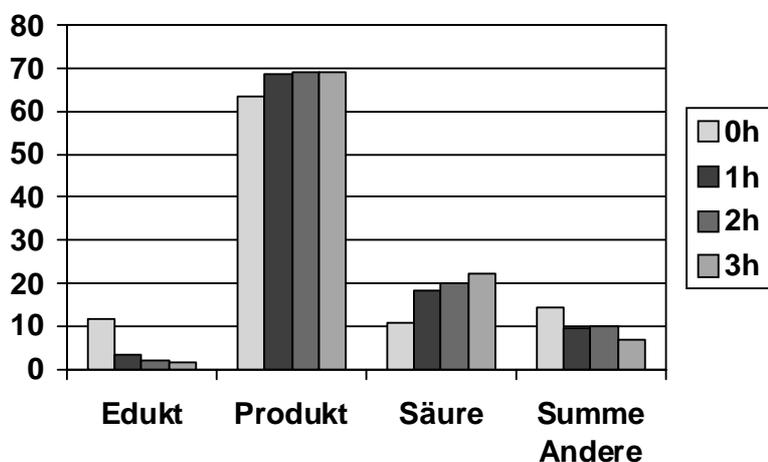


Abb. 11 Reaktionsverlauf in Gegenwart von DPhSO

Obwohl in beiden Umsetzungen der Aldehyd (Produkt) immer als Hauptprodukt erhalten wird, sind Unterschiede doch deutlich erkennbar. Mit DPhSO wird ein Umsatz von fast 98 % erreicht und auch der Anteil an Beiprodukt ist gegenüber der DMSO-Umsetzung deutlich geringer. Nachteilig ist jedoch die verstärkte Säurebildung, die mit ca. 20 % annähernd den doppelten Wert der DMSO-Umsetzung erreicht. Die voneinander abweichende Produktzusammensetzung, das sehr unterschiedliche Löseverhalten beider Sulfoxide und der teils gebildeten Sulfone erfordern eine auf die jeweilige Reaktionsmischung individuell abgestimmte Aufarbeitungsprozedur. Abbildung 11 zeigt die Zusammensetzung des auskristallisierten Rohproduktes und die Effekte nachfolgender Reinigungsoperationen.

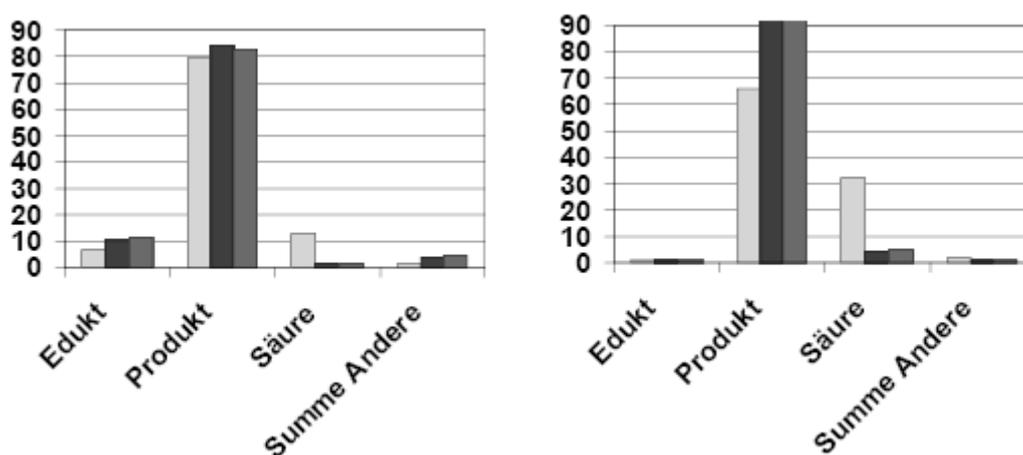


Abb. 12

Aufarbeitung des Rohproduktes der DMSO (links) bzw. DPhSO (rechts)-Umsetzung (hellblau = roh, dunkelblau = 1. Schritt, grün = 2. Schritt)

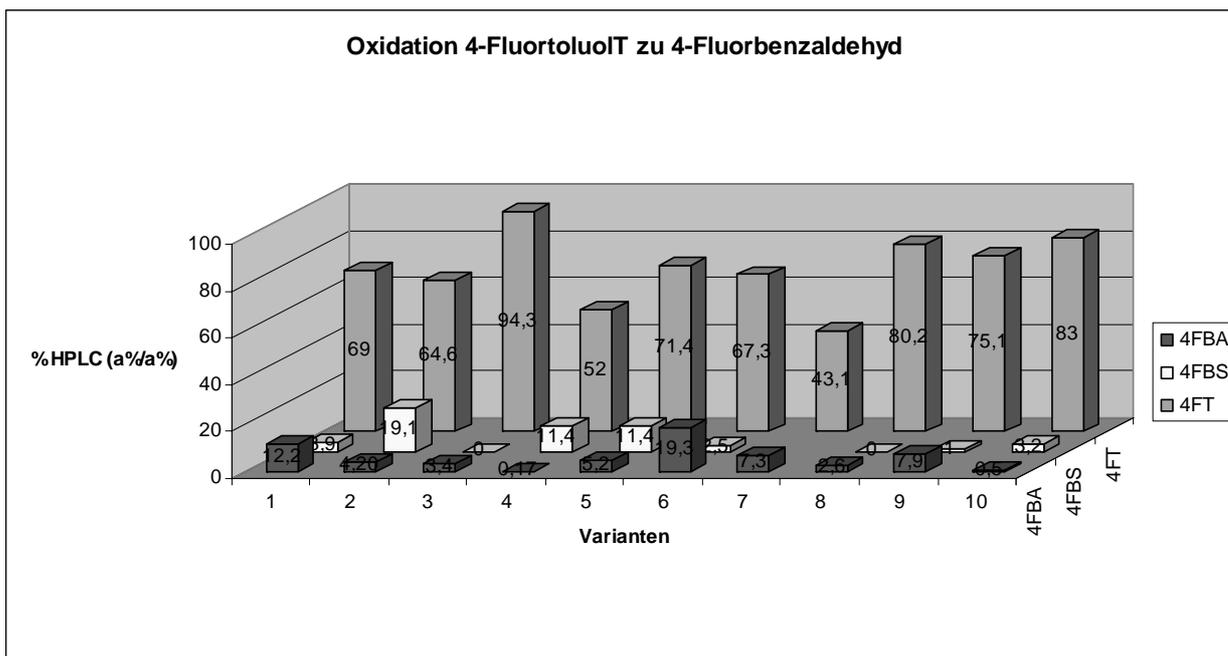
Insgesamt lässt sich bei dem aus der Umsetzung in Gegenwart von DPhSO erhaltenen Rohprodukt nach einem zusätzlichen relativ einfachen Reinigungsschritt ein Aldehyd mit 98 % Reinheit erhalten. Die Abtrennung von der Säure gelingt dabei leichter als die Entfernung des hohen Eduktgehaltes des Rohproduktes aus der DMSO-Umsetzung. Eine weitere Abreicherung der Beiprodukte auf möglichst einfachem Wege wird derzeit untersucht. Hierzu gehört auch die Entfernung anhaftender Rückstände von DPhSO und von Diphenylsulfon (DPhSO₂), welches als Nebenprodukt durch Oxidation von DPhSO gebildet wird. DMSO und Dimethylsulfon (DMSO₂) sind auf Grund ihrer guten Wasserlöslichkeit einfach zu entfernen. Durch die Optimierung des Reaktionssystems konnten die Ausbeute von anfangs 42,5 % d. Theorie auf nahezu 70 % verbessert werden.

Weitere Versuche in Gegenwart der beim Kooperationspartner LIKAT untersuchten Metallkatalysatorsysteme auf Molybdän Basis ($H_3PMo_{12}O_{40}$ -Hydrat; PMoV) oder unter partiellem bzw. vollständigem Ersatz des Peroxodisulfates durch Wasserstoffperoxid führten zu einem grundlegend anderen Reaktionsverlauf und Produktespektrum. Die Reaktionen mit Mo-Zusatz unter DPhSO-Katalyse liefern bei > 95 % Umsatz lediglich < 10 % Aldehyd neben 20 % -30 % Säure und nicht identifizierten Reaktionsprodukten.

Im Gegensatz zu dem vorstehenden Substrat konnte bei Einsatz von 4-Fluortoluol wie aus Tab. 4 ersichtlich, keine merkliche Optimierung durchgeführt werden. Die Reaktionen verlaufen unter starker Verharzung. Der maximale Anteil an Aldehyd lag bei 19,3 %.

Tabelle 4

Oxidation von 4-Fluortoluol



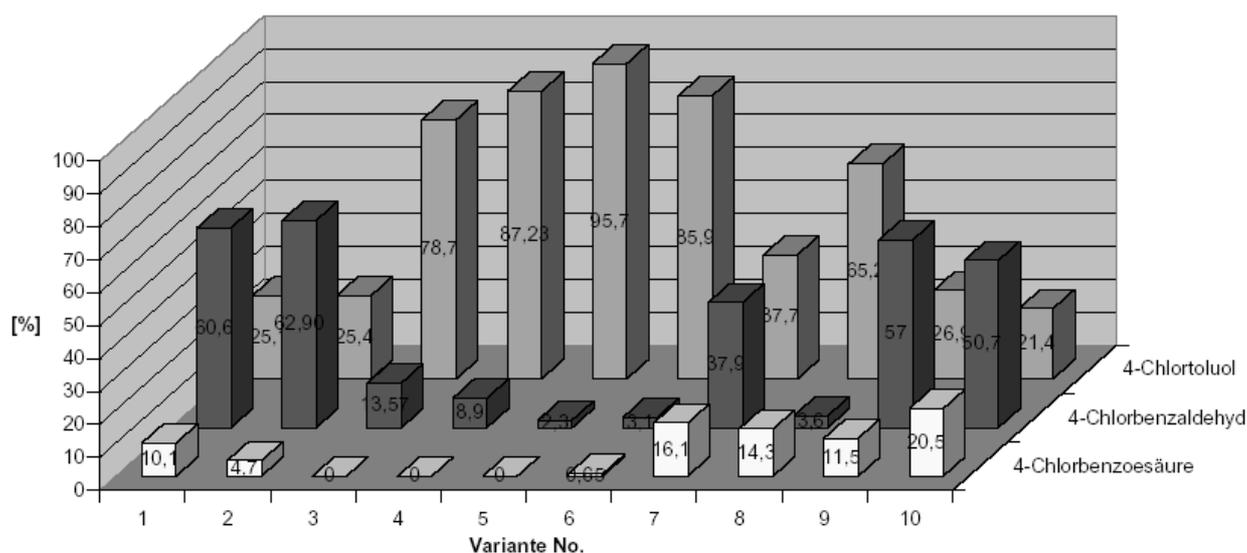
Variante	Oxidationsmittel	Co-Kat.	Additiv	Lösemittel	Bemerkung
1	Na ₂ S ₂ O ₈	DMSO	nein	CH ₃ CN/Wasser	Harzbildung, schwerlöslich
2	Na ₂ S ₂ O ₈	DMSO	nein	CH ₃ CN/Wasser	Harzbildung, schwerlöslich
3	Na ₂ S ₂ O ₈ /H ₂ O ₂	DMSO	nein	CH ₃ CN/Wasser	H ₂ O ₂
4	Na ₂ S ₂ O ₈ /H ₂ O ₂	DMSO	PTC	ODCB/Wasser	H ₂ O ₂
5	Na ₂ S ₂ O ₈	DMSO	nein	CH ₃ CN/Wasser	Nachrührzeit verlängert
6	Na ₂ S ₂ O ₈	DMSO	nein	CH ₃ CN/Wasser	DMSO verdoppelt
7	Na ₂ S ₂ O ₈	DPhSO	nein	CH ₃ CN/Wasser	DPhSO
8	Na ₂ S ₂ O ₈	DMSO	nein	ODCB/Wasser	ODCB
9	Na ₂ S ₂ O ₈	DMSO	nein	MIBK/Wasser	MIBK
10	Na ₂ S ₂ O ₈ f	DMSO	nein	CH ₃ CN/Wasser	Na ₂ S ₂ O ₈ fest

Beim 4-Chlortoluol verläuft die Umsetzung bereits merklich selektiver. Die Ausbeuten an Aldehyd betragen 60 % bei 25 % unumgesetzten 4-Chlortoluol und 10 % 4-Chlorbenzoesäure. Die Selektiven können noch leicht verbessert werden, erfordern aber deutlich größere Mengen an DMSO (Versuch 2). Oxidationen mit höher konzentriertem bzw. festem Natriumperoxodisulfonat verlaufen unselektiver. Auch hier zeigt sich wieder Acetonitril als das herausragende Lösemittel. Wasserstoffperoxid führt zu geringer Bildung von 4-Chlorbenzaldehyd (3,1 %)

Tabelle 5

Oxidation von 4-Chlortoluol

Oxidation 4-Chlortoluol zu 4-Chlorbenzaldehyd



Variante	Oxidationsmittel	Co-Kat.	Lösemittel	Bemerkung
1	Na ₂ S ₂ O ₈	DMSO	CH ₃ CN/Wasser	Standard Variante
2	Na ₂ S ₂ O ₈	DMSO *2	CH ₃ CN/Wasser	Keine Verbesserung
3	Na ₂ S ₂ O ₈	DMSO	MIBK/Wasser	Geringer Umsatz; 7,7% Summe UK
4	Na ₂ S ₂ O ₈	DMSO	ODCB/Wasser	Geringer Umsatz
5	Na ₂ S ₂ O ₈ /H ₂ O ₂	DMSO	CH ₃ CN/Wasser	Geringer Umsatz
6	H ₂ O ₂	DMSO	CH ₃ CN/Wasser	Geringer Umsatz; 10,36% Summe UK
7	Na ₂ S ₂ O ₈ conc.	DMSO	CH ₃ CN/Wasser	Geringer Umsatz; 8,3% Summe UK
8	Na ₂ S ₂ O ₈ fest	DMSO	CH ₃ CN/Wasser	Geringer Umsatz; 16,9 % Summe UK
9	Na ₂ S ₂ O ₈	DMSO	CH ₃ CN/Wasser	Standard Variante
10	Na ₂ S ₂ O ₈	DMSO	CH ₃ CN/Wasser	Standard bei 60 °C

Im Vergleich zur weitgehend selektiven Seitenkettenhalogenierung (>95 % incl. Recycling des 4-Chlorbenzalchlorides) und der darauffolgenden, mit sehr guten Ausbeuten verlaufenden Hydrolyse zum 4-Chlorbenzaldehyd sowie der hohen Anfallmengen an Natriumhydrogensulfat stellt die Peroxodisulfatoxidation in diesem

fallmengen an Natriumhydrogensulfat stellt die Peroxodisulfatoxidation in diesem System keine ökologisch und ökonomisch günstige Alternative zu dem derzeit praktizierten technischen Verfahren dar.

Deutlich vielversprechender verlief die Untersuchung eines bei WeylChem aus dem Markt neu angefragten, elektronenreichen Aldehydes.

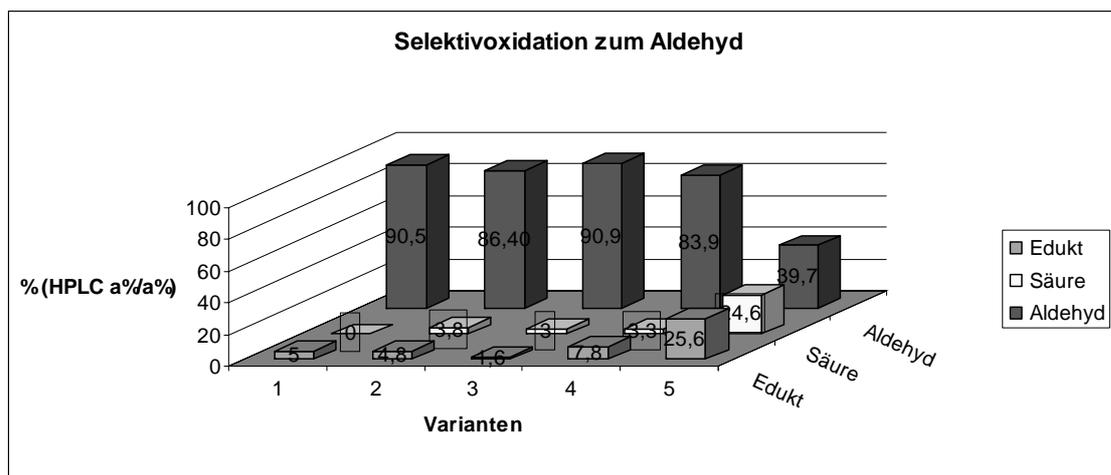


Abb. 13

Oxidation eines elektronenreichen Methylaromaten

In diesem System wurden unter den optimierten Reaktionsbedingungen zwischen 84 und 91 % an Aldehyd bei geringer Bildung von Säure (bis 3,8 %) im Reaktionsgemisch erhalten. Ohne Zusatz von DMSO (Variante 5) verläuft die Reaktion wesentlich langsamer und unselektiver. Das Endprodukt lässt sich nach Abtrennen der org. Acetonitrilphase, Extraktion der wässrigen Phase und Fraktionierung der vereinten org. Phasen über eine 60 bödige Kolonne in > 97,5 % Reinheit isolieren. Das eingesetzte Acetonitril aus der Produktdestillation als auch der wässrigen Mutterlauge kann zu > 90 % in den Prozeß zurückgeführt werden. Der Restgehalt an Acetonitril in der Mutterlauge liegt deutlich unterhalb von 0,1 %. Durch einen einfachen Operationsschritt lässt sich das in der wässrigen Phase enthaltene Cu auf ≤ 15 ppm reduzieren. Eine vergleichende Betrachtung dieses an diesem Substrat relativ einfach durchzuführenden, einstufigen Oxidationsprozesses mit der Seitenkettenhalogenierung und Verseifung/Destillation wird z. Zt. geprüft.

4.3. Elektrochemische Untersuchungen

Neben der Optimierung der Reaktionsparameter und der Auswahl der geeigneten Sulfoxide, ist ein Hauptproblem bei der Umsetzung mit Natriumperoxodisulfat die geringe Atomeffizienz des Oxidationsmittels und die damit verbundenen großen Mengen der beiden anfallenden Folgeprodukte Natriumsulfat und Schwefelsäure. Wenn es nicht gelingt, für speziell substituierte industriell interessante Methylaromaten das Oxidationsmittel Natriumperoxodisulfat durch umweltfreundlichere Oxidationsmittel wie z.B. Sauerstoff oder Wasserstoffperoxid zu ersetzen, wäre es unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten durchaus interessant, das verbrauchte Peroxodisulfat direkt im Reaktionssystem oder in einem gekoppelten Kreislauf elektrochemisch zu reoxidieren.

Eine andere Möglichkeit wäre die direkte elektrochemische Oxidation eines Methylaromaten in einem dafür geeigneten Lösungsmittelsystem. Diese Untersuchungen wurden auch an der industriell interessanten Verbindung (hier Edukt A) vorgenommen. Die hierzu bei einer sehr geringen Eduktkonzentration (62,5 mg/l) begonnenen Versuche, bei denen als Hauptprodukt mit ca. 57 % Ausbeute der Aldehyd nachgewiesen werden konnte, wurden bei einer 10-fach höheren Konzentration fortgesetzt, da die ursprünglich eingesetzten Konzentrationen für technische Anwendungen deutlich zu niedrig waren.

Für diese Untersuchungen wurde beim Projektpartner KSI - Meinsberg eine Elektrolysezelle entwickelt, die auch bei den im LIKAT durchgeführten ESR-spektroskopischen Untersuchungen im Durchflußbetrieb eingesetzt wurde (Abb. 14).

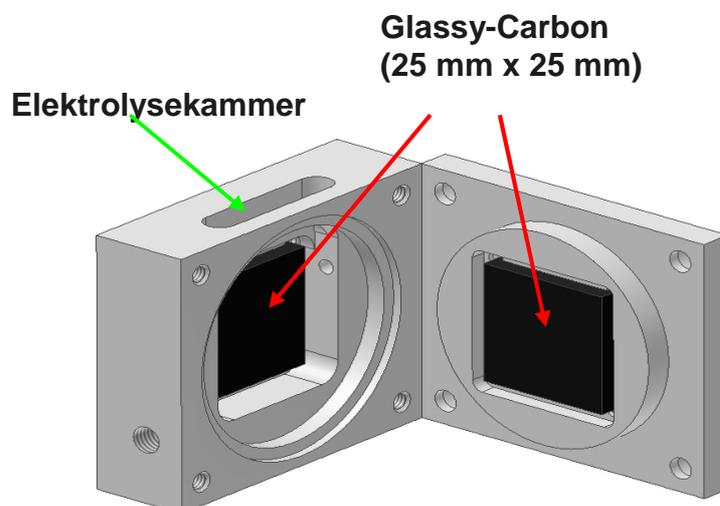
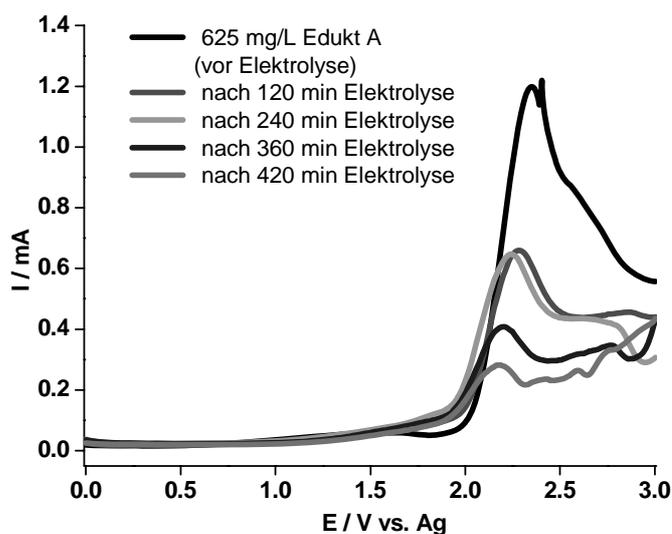


Abbildung: 14

Versuchsmuster einer Elektrolysezelle, für elektrochemische Untersuchungen

Als Zellenmaterial wurde POM (Polyoxymethylen) verwendet. Die Arbeitselektrode und die Gegenelektrode bestehen aus Glassy-Carbon (Fa. HTW Hochtemperaturwerkstoffe GmbH). Die Abmessungen der Arbeitselektrode und der Gegenelektrode betragen jeweils 25 x 25 mm. Als Referenzelektrode dient ein Silberdraht, der von oben in die Zellenkammer eingeführt wird und bei Durchflussmessungen mittels einer Halterung in der Abdeckplatte fixiert werden kann. Die Zelle ist sowohl für Durchflussmessungen (mit Abdeckung) als auch für Messungen in ruhenden Lösungen konzipiert. Alle Untersuchungen wurden in Acetonitril in Gegenwart eines Leitsalzes (10^{-2} M Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (NBu_4PF_6)) durchgeführt.

Ein mit 625 mg/l Edukt A nach unterschiedlichen Elektrolysezeiten aufgenommenes Voltammogramm zeigt erwartungsgemäß keine wesentliche Verschiebung der Oxidationspeaks (Abb. 15).

**Abb. 15**

Voltammogramme von Edukt A nach verschiedenen Elektrolysezeiten (Elektrolysepotential + 2 V vs. Ag, Spannungsvorschubgeschwindigkeit 15 mV/s)

Gut sichtbar ist das mit längerer Elektrolysezeit signifikant schwächer werdende Signal des Oxidationspeaks bei > 2V.

In weiteren Versuchen wurden Elektrolysen in gleichen Grundelektrolyten bei unterschiedlichen Zeiten, in Gegenwart oder Abwesenheit von Luftsauerstoff (Abb. 16 - 20) und mit verschiedenen Wasseranteilen durchgeführt (Abb. 21 – 23), um zu klären aus welcher Quelle der zur Bildung des Aldehydes notwendige Sauerstoff

aus welcher Quelle der zur Bildung des Aldehydes notwendige Sauerstoff stammt. Das eingesetzte Potential betrug + 2 V vs. Ag – Referenzelektrode. Anschließend erfolgte eine Charakterisierung der Reaktionsgemische mittels HPLC.

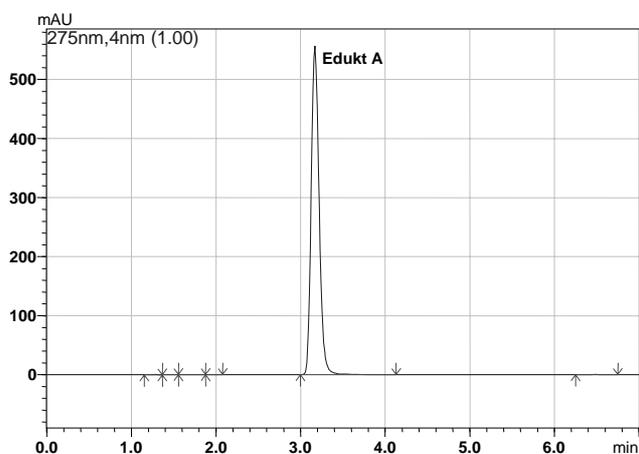


Abb. 16

Reaktionslösung von Edukt A vor Elektrolyse

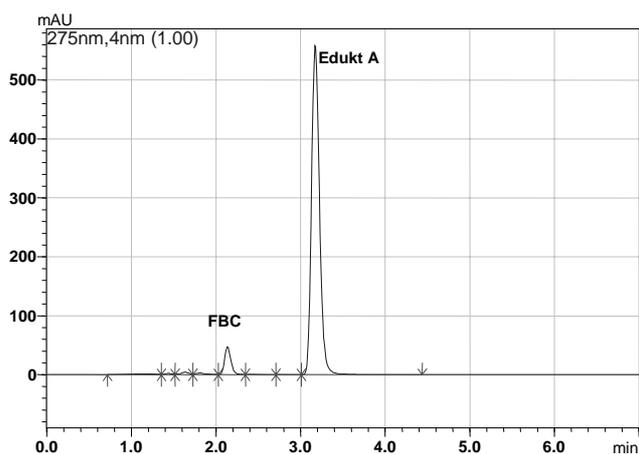


Abb. 17

Reaktionslösung von Edukt A nach 120 min. Elektrolyse

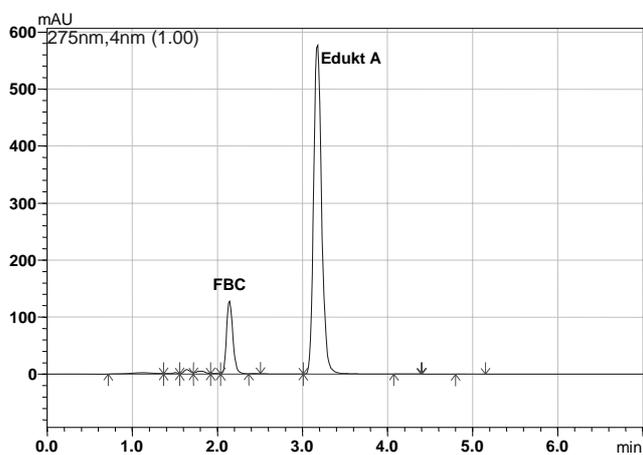
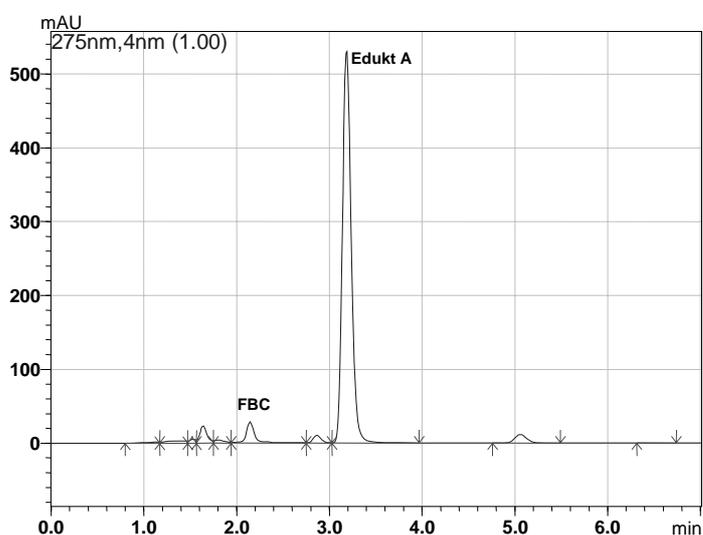


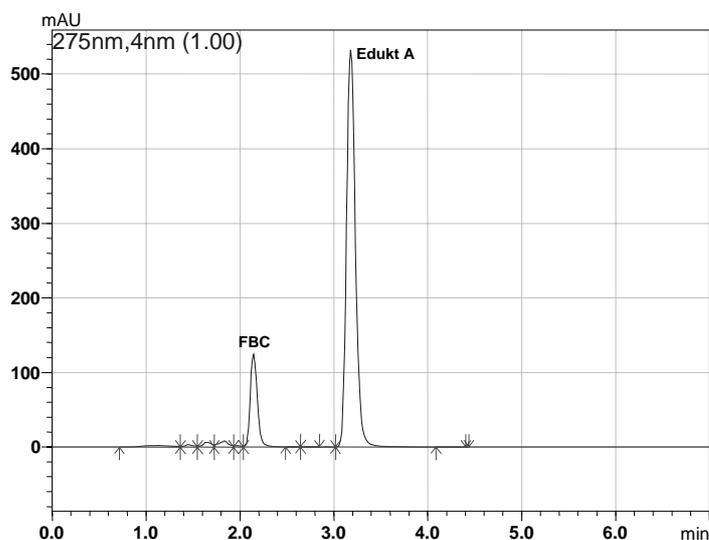
Abb. 18

Reaktionslösung von Edukt A nach 240 min. Elektrolyse

Der bei einer Retentionszeit von + 2,1 min gefundene Peak konnte dem Aldehyd (FBC) zugeordnet werden. Die Konzentration von FBC steigt mit zunehmender Elektrolysedauer kontinuierlich an. Die Untersuchungen zeigen, dass der Alkylaromat in acetonitrilhaltiger Grundlösung elektrochemisch zum entsprechenden Aldehyd oxidiert werden kann. Untersuchungen unter Stickstoffatmosphäre bei Luftausschluss (Abb. 19) belegen, dass die Bildung von FBC im Vergleich zu Elektrolysen in Gegenwart von Luftsauerstoff (Abb. 20) wesentlich schwieriger abläuft. Dies lässt vermuten, dass der für die Bildung des Aldehydes benötigte Sauerstoff aus der Gasphase und nicht aus dem in nicht getrocknetem Acetonitril immer noch in Spuren vorhandenen Wasser stammt.

**Abb. 19**

Reaktionslösung von Edukt A nach 120 min. Elektrolyse unter Luftausschluss

**Abb. 20**

Reaktionslösung von Edukt A nach 120 min. Elektrolyse bei Luftzutritt

Deutlich erkennbar ist, dass in Gegenwart von Luftsauerstoff die erhaltene Aldehydmenge um den Faktor 3-4 ansteigt, während der Anteil nicht identifizierter Beiprodukte zurückgeht.

Anders bei der Zugabe von Wasser. Hier bewirkt ein ansteigender Wassergehalt eine Abnahme der Aldehydmenge bei gleichzeitiger Bildung erhöhter Mengen an Beiprodukt (Abb. 21 - 23)

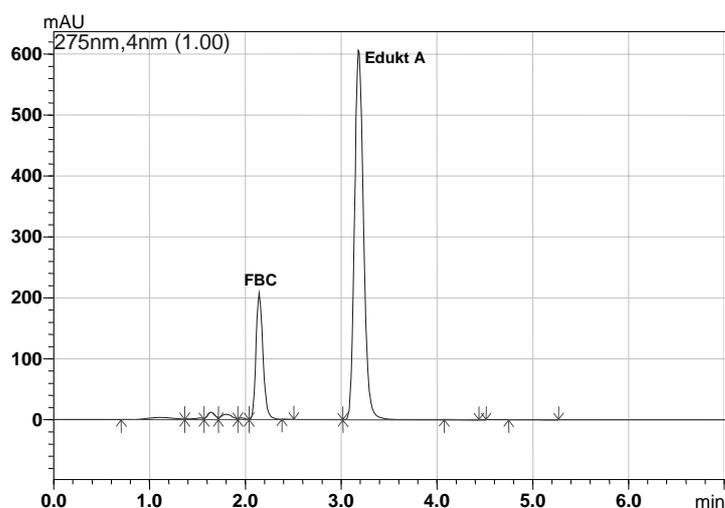


Abb. 21

Reaktionslösung von Edukt A nach 240 min. Elektrolyse in getrocknetem Acetonitril ohne Zugabe von H₂O bei Luftzutritt

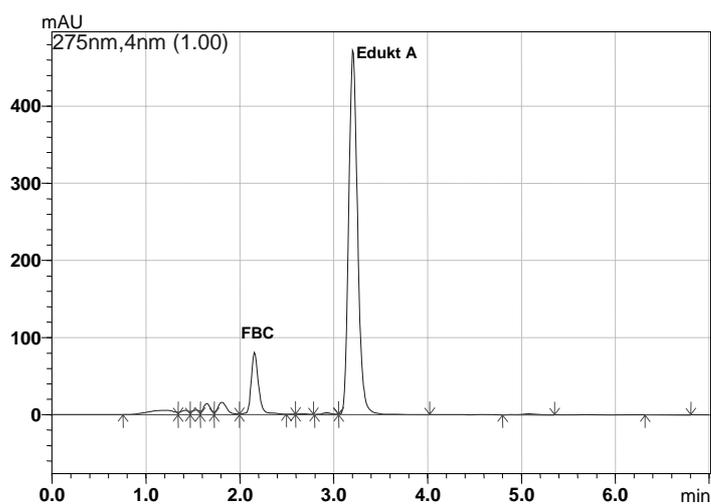


Abb. 22

Reaktionslösung von Edukt A nach 240 min. Elektrolyse mit 5 % (wt.) Wasseranteil bei Luftzutritt

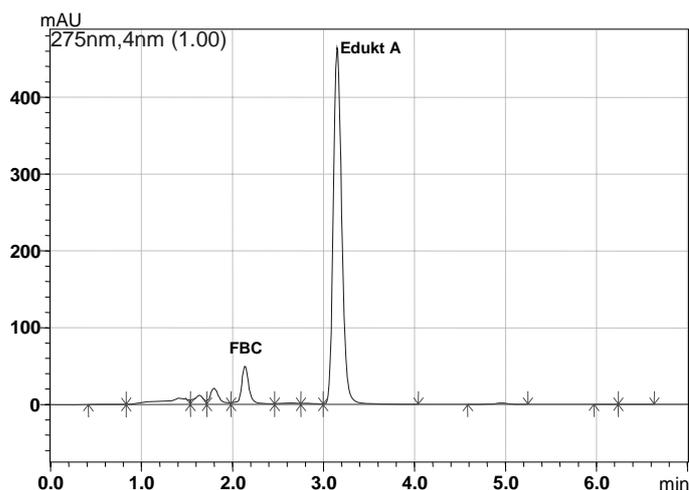


Abb. 23

Reaktionslösung von Edukt A nach 240 min. Elektrolyse mit 10 % (wt.) Wasseranteil bei Luftzutritt

Wird die Elektrolyse unter sorgfältigstem Ausschluss von Sauerstoff in über Calciumhydrid getrocknetem und unter Argon frisch destilliertem Acetonitril durchgeführt und erst nach Abschluss der Reaktion ein Mehrfaches der stöchiometrischen Menge des Eduktes an Wasser zur Stabilisierung reaktiver Intermediate zugegeben und die Reaktionsmischung anschließend mit HPLC charakterisiert, kann keine Bildung von Aldehyd nachgewiesen werden. Hauptprodukt ist ein Acetamid (Abb. 24) mit der Molekülmasse von 250.

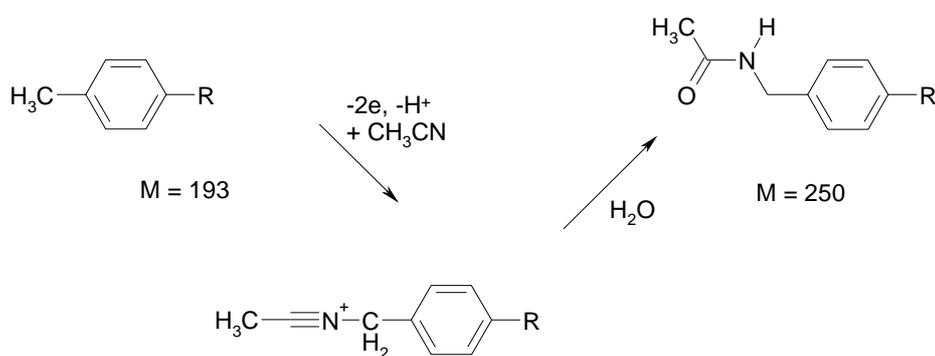


Abb. 24

Möglicher Reaktionsweg bei der Elektrolyse von Edukt A in sauerstofffreiem getrocknetem Acetonitril und anschließender Wasserzugabe

Eine solche Reaktion ist für andere Methylaromaten in der Literatur beschrieben. Nach einem ersten Reaktionsschritt, bei welchem dem Aromaten 2 Elektronen durch anodische Oxidation entzogen werden, bildet sich unter Abgabe eines Protons und Reaktion mit Acetonitril ein reaktives Intermediat, das in einem Folgeschritt mit Wasser zum stabilen Acetamid abreagiert. Die Reaktion bleibt damit auf der Stufe

ser zum stabilen Acetamid abreagiert. Die Reaktion bleibt damit auf der Stufe des Benzylalkohols stehen. Um zum Aldehyd zu gelangen müsste diese Reaktion weitgehend unterdrückt werden um eine weitere Oxidation des benzylichen Kohlenstoffs zu ermöglichen.

4.4. Zusammenfassung der Ergebnisse und Schlussfolgerungen

Aufbauend auf den beim Projektpartner HUB durchgeführten quantenchemischen Berechnungen von Ionisationspotentialen einer größeren Zahl ausgewählter Methylaromaten und Sulfoxide und der sich anschließenden Identifizierung geeigneter „Paare“ von Sulfoxiden und Methylaromaten und den im LIKAT durchgeführten experimentellen Untersuchungen bei der Oxidation von Methylaromaten mit Peroxodisulfat (siehe Abschlussbericht 03X2005B) wurden im ersten Teil der Untersuchungen kommerziell nicht verfügbare Sulfoxide präpariert und größere Mengen davon dem Projektpartner LIKAT zur Verfügung gestellt. Hierbei lag der Schwerpunkt der Arbeiten auf der Überprüfung in der Literatur beschriebener Synthesevorschriften, deren Modifizierung und einer Maßstabsvergrößerung. Die Sulfoxide Phenyl-trifluormethyl-Sulfoxid, Di-tert.-butylsulfoxid und 1,1'-Dinaphthylsulfoxid wurden mehrfach in Ansatzgrößen von ca. 50 g hergestellt. Die erreichten Ausbeuten lagen zwischen 70 % und über 90 %.

Der überwiegende Teil der Arbeiten beschäftigte sich mit der Optimierung der Oxidation eines industriell interessanten substituierten Methylaromaten durch Peroxodisulfat, der Isolierung des gewünschten Aldehydes, der Produktreinigung, Problemen der Maßstabsvergrößerung und Fragen des Recyclings.

Von allen untersuchten Lösungsmitteln blieb Acetonitril das Lösungsmittel der Wahl. Eine Reduktion des ursprünglich eingesetzten Volumens auf 2/3 ermöglicht jedoch eine konzentriertere Fahrweise ohne Verringerung der Aldehydausbeute. Die Rückgewinnung des Lösungsmittels zu großen Teilen ist möglich. Des weiteren wurde der Katalysator optimiert und das ursprünglich in der Literatur [1] beschriebene System Cu/Fe auf Cu reduziert. Für die Isolierung und Aufreinigung des Rohproduktes wurde ein unter technischen Bedingungen realisierbares Procedere erarbeitet. Insgesamt konnte die Ausbeute an Aldehyd von 42 % auf nahe 68 % erhöht werden und der Reinheitsgrad des isolierten Produktes von 75 % auf über 95 % gesteigert werden. Von den untersuchten Sulfoxiden erwies sich Diphenylsulfoxid (DPhSO) am geeignetsten.

Nachteilig bleibt der Einsatz von Acetonitril als Lösungsmittel und die große Menge des Oxidationsmittels Peroxodisulfat. In Übereinstimmung mit Untersuchungen an weiteren Methylaromaten am LIKAT, führte die Verwendung anderer Oxidationsmittel (Caroat, H₂O₂, 3-Chlorperbenzoesäure) in diesem System nur zu sehr niedrigen Aldehydausbeuten (< 5 %). Offensichtlich ist die ausbeute- und selektivitätssteigernde Wirkung von Sulfoxiden an die Kombination mit Peroxodisulfat

Wirkung von Sulfoxiden an die Kombination mit Peroxodisulfat gebunden. Für eine wirtschaftliche Umsetzung unter den gegenwärtigen preislichen Rahmenbedingungen ist für dieses Produkt auf Grund der ungünstigen Atomökonomie der Reaktion Peroxodisulfat als Oxidationsmittel zu teuer.

In Zusammenarbeit mit dem KSI Meinsberg durchgeführte Untersuchungen zeigten zwar die grundsätzliche Möglichkeit einer elektrochemischen Darstellung des gewünschten Aldehydes, jedoch sind die hierbei untersuchten Eduktkonzentrationen von industriell interessanten Parametern noch weit entfernt. Außerdem ist WeylChem kein Betreiber industrieller elektrochemischer Synthesen.

Eine auf O₂ basierende Oxidation wäre aus heutiger Sicht die Methode der Wahl, jedoch sind die bei den Untersuchungen am LIKAT an Mustersubstanzen gefundenen Effekte gezielter Sulfoxidzusätze bezüglich einer bevorzugten Aldehydbildung deutlich kleiner und unspezifischer als im Peroxodisulfatsystem. Ob hier noch eine wesentliche Verbesserung erzielt werden kann, erscheint zum gegenwärtigen Zeitpunkt fraglich.

4.5. Verwertbarkeit der Ergebnisse

Die im Rahmen dieses Projektes mit der Standardmethode B3LYP durchgeführten quantenchemischen Berechnungen zu Ionisationspotentialen erwiesen sich als nützliches Hilfsmittel bei der Identifizierung geeigneter „Paare“ von Methylaromaten und Sulfoxiden, welche bei der Oxidation mit Peroxodisulfat signifikant höhere Aldehyd-ausbeuten lieferten. Hierdurch kann der labortechnische Aufwand für das Screening geeigneter Edukt/Sulfoxid - Paare deutlich verringert werden. Experimentell wurde die Anwendungsbreite dieser Voraussagen auf den Bereich von Methylaromaten mittlerer Reaktivität eingeschränkt.

Wie beim Industriepartner bei seinen Untersuchungen gefunden, ist für ein bestimmtes Zielmolekül in jedem Fall eine Optimierung der Reaktionsparameter unter besonderer Berücksichtigung der Oxidationsstabilität der Sulfoxide und der Löslichkeitseigenschaften aller im Reaktionsgemisch befindlichen Stoffgruppen, vorzunehmen. Von den dort untersuchten Lösungsmittelsystemen erwies sich Acetonitril als das Solvens der Wahl. In keinem anderen Lösungsmittel wurden vergleichbar hohe Aldehydausbeuten erzielt. Bezüglich der eingesetzten Oxidationsmittel ist der die Aldehydselektivität signifikant verbessernde Effekt des Zusatzes eines „passfähigen“ Sulfoxids offensichtlich an die Verwendung von Peroxodisulfat gebunden, bei welchem in einem primären Reaktionsschritt ein Sulfatradikalanion aus dem aromatischen System ein Elektron unter Bildung eines Benzylradikalkations abstrahiert, welches dann ggf. mit einem aus dem Sulfoxid gebildeten Radikalkation wechselwirkt (Abb. 2) und zum Aldehyd abreagiert.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen zeigen, dass die Nutzung von Peroxodisulfat bedingt durch den hohen Preis des Oxidationsmittels und die große entstehende Salzfracht industriell außerhalb hochpreisiger Spezialprodukte nur dann umsetzbar wäre, wenn eine Rezyklierung und elektrochemische Reoxidation des entstehenden Sulfats innerhalb des Prozesszyklus gelänge und das Lösungsmittel Acetonitril zurückgewonnen werden kann.

Die bei den in situ ESR-spektroskopischen Untersuchungen gewonnenen Erfahrungen zu Durchflußmessungen mit Reaktionslösungen, den elektrochemischen Oxidationen direkt im Resonatorraum des Spektrometers, zur chemischen Radikalkationengenerierung und -stabilisierung im Lösungsmittel HFP und beim apparativen Aufbau dieser Versuchsanordnungen, können in nachfolgende Forschungsvorhaben bei Untersuchungen reaktiver Intermediate in Flüssigphasenreaktionen einfließen.

4.6. Fortschritt von dritter Seite auf dem Gebiet des Vorhabens

Nach unserem Wissen sind nach den vor Beginn des Projektes durchgeführten Arbeiten von Rys und Antognoli [1] keine weiteren Untersuchungen zur selektiven Oxidation von Alkylaromaten in Gegenwart von Sulfoxiden publiziert worden.

4.7. Veröffentlichung der Ergebnisse

Poster

A. Martin, A. Köckritz, M. Kant, A. Hofmann, D. Decker, K. Forstinger

Katalysierte selektive Oxidation von Methylaromaten zu Aldehyden in Gegenwart von Sulfoxiden – Quantenchemische Berechnungen und Experiment

WING – Konferenz 22.-24. Oktober 2007, Berlin

A. Köckritz, M. Kant, A. Hofmann, D. Decker, K. Forstinger, T. Sommer, A. Martin
Sulfoxide als Sauerstoffmediatoren in der katalytischen selektiven Oxidation von Methylaromaten zu Aldehyden

41. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 27.-29. Februar 2008, Weimar

A. Köckritz, M. Kant, K. Forstinger, T. Sommer, A. Martin
Oxidation von Methylaromaten zu Aldehyden

42. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 11.-13. März 2009, Weimar

M. Kant, A. Köckritz, A. Brückner, J. Schwarz, K. Forstinger, T. Sommer, A. Martin
Elektrochemische und ESR-spektroskopische Untersuchungen zur Oxidation von Methylaromaten in Gegenwart von Sulfoxiden

42. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 11.-13. März 2009, Weimar

Patent:

K. Forstinger, T. Sommer, D. Decker, A. Martin, A. Köckritz, M. Kant, A. Hofmann
Verfahren zur Herstellung aromatischer Carbonylverbindungen, WO 2009/033586 A2

5. Literatur

- [1] Dissertation Franco Antognoli, ETH Zürich 2003.
- [2] R. Fricke, H. Kosslick, G. Lischke, M. Richter, Chem. Rev., 100 (2000) 2303.
- [3] A. Martin, L. Wilde, U. Steinike, J. Mater. Chem., 10 (2000) 2368.
- [4] I. Pitsch, U. Kürschner, D. Müller, B. Parlitz, E. Schreier, R. Trettin, W. Geßner, J. Mater. Sci., 7 (1998) 2469.
- [5] A. Martin, U. Bentrup, B. Lücke, A. Brückner, Chem. Commun., (1999), 1169.
- [6] A. Martin, B. Lücke, Catal. Today, 57 (2000) 61.
- [7] A. Martin, U. Bentrup, G.-U. Wolf, Appl. Catal. A: General, 227 (2002) 131.
- [8] A. Martin, Top. Catal., 29 (2004) 201.
- [9] A. Brückner, Chem. Commun., (2001) 2122,.
- [10] A. Brückner, A. Martin, B. Lücke, B. Kubias, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 94 (1998) 2221.
- [11] A. Brückner, Applied Catalysis A: General, 200 (2000) 287.
- [12] A. Brückner, Catal. Rev. Sci. Eng., 45 (2003) 97.
- [13] A. Martin, B. Lücke, A. Brückner, U. Steinicke, K.-W. Brzezinka, M. Meisel, DGMK-Tagungsbericht, No. 9803, ISBN 3-931850-44-7, 1998, p. 217,.
- [14] A. Brückner, J. Radnik, D.-L. Hoang and H. Lieske, Catal. Lett., 60 (1999) 183.
- [15] U. Bentrup, A. Brückner, A. Martin, B. Lücke, J. Mol. Catal. A: Chemical, 162 (2000) 383.
- [16] U. Bentrup, A. Martin, B. Lücke, Topics Catal., 11/12 (2000) 139.
- [17] A. Martin, U. Bentrup, A. Brückner, B. Lücke, Catal. Lett., 59 (1999) 61.
- [18] A. Martin, U. Bentrup, B. Lücke, A. Brückner, Chem. Comm., (1999)1169.
- [19] A. Benhmid, K.V. Narayana, A. Martin, B. Lücke, S. Bischoff, M.-M. Pohl, J. Radnik, M. Schneider, J. Catal., 230 (2005) 420.
- [20] NIST - Datenbank
- [21] F. Brühne and E. Wright in: Ullmann, 6th Edition 1998 Electronic Release (benzaldehyde entry).
- [22] B. Müller, A. Martin, B. Lücke, J. Supercrit. Fluids 23 (2002) 243.
- [23] A. Martin, U. Bentrup, B. Lücke, A. Brückner, Chem. Commun. (1999) 1169.
- [24] A. Martin, U. Bentrup, G.-U. Wolf, Appl. Catal. A: General 227 (2002) 131.
- [25] W. Mathes, W. Sauermilch and T. Klein, Chem. Ber. 84 (1951) 452.

-
- [26] A. Martin, B. Lücke, A. Förster, H.-J. Niclas, *React. Kinet. Catal. Lett.* 43(2) (1991) 583
- [27] M. Besson, P. Gallezot in "Fine Chemicals through Heterogeneous Catalysis", R. Sheldon, H. van Bekkum (Eds.), Wiley-VCH, 2000, p. 491.
- [28] A. Martin, B. Lücke, *Catal. Today* 57 (2000) 61.
- [29] B. Chopra, V. Ramakrishna, *Indian Chem. J. Annu.* (1972) 38.
- [30] EP 723 949 (1996) Hoechst AG.
- [31] H. Seko, Y. Tokuda, M. Matsuoka, *Nippon Kagaku Kaishi* (1979) 558.
- [32] US 4,054,607 (1977):
- [33] M. Ueshima, N. Saito, *Chem. Lett.* (1992) 1341
- [34] F. Wang, G. Yang, W. Zhang, W. Wu, J. Xu, *Adv. Synth. Catal.* 346 (2004) 633
- [35] F. Wang, J. Xu, S. Liao, *Chem. Commun.* (2002) 626
- [36] A. Martin, A. Rahman, unveröffentlicht (DLR-CSIR WTZ Projekt IND 00/029).
- [37] R. Neumann in "Modern Oxidation Methods", J.-E. Bäckvall (Ed.), Wiley-VCH, 2004, p. 223.
- [38] R. Neumann, M. Dahan, *Nature* 388 (1997) 353.
- [39] R. Neumann, M. Dahan, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 11969.
- [40] F. Cavani, *Catal. Today*. 41 (1998) 73.
- [41] R. Neumann, M. de la Vega, *J. Mol. Catal.* 84 (1993) 93.
- [42] A. M. Khenkin, R. Neumann, *J. Amer. Chem. Soc.* 126 (2004) 6356.
- [43] Z.-Q. Lei, Y.-P. Wang, *React. Polym.* 16 (1992) 223.
- [44] Y. Yoshino, Y. Hayashi, T. Iwahama, S. Sakaguchi, Y. Ishii, *J. Org. Chem.* 62 (1997) 6810.
- [45] H. V. Borgaonkar, S. R. Raverkar, S. B. Chandalla, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 23 (1984) 455.
- [46] S. D. George, S. C. Sherman, A. V. Iretskii, M. G. White, *Catal. Lett.* 65 (2000) 181.
- [47] W. W. Y. Lam, S.-M. Yiu, D. T. Y. Yiu, T.-C. Lau, W.-P. Yip, C.-M. Che, *Inorg. Chem.* 42 (2003) 8011.
- [48] D. Bejan, J. Lozar, G. Falgayrac, A. Savall, *Catal. Today* 48 (1999) 363
- [49] T. Tzedakis, A.J. Savall, *Ind. Eng. Chem. Res.* 31 (1992) 2475.
- [50] Y. Mao, A. Bakac, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 4219.
- [51] S. Velusamy, T. Punniyamurthy, *Tetrahedron Lett.* 44 (2003) 8955.
- [52] S. Das, T. Bhowmick, T. Punniyamurthy, D. Dey, J. Nath, M. K. Chaudhuri, *Tetrahedron Lett.* 44 (2003) 4915.
- [53] K. Auty, B. C. Gilbert, C. B. Thomas, S. W. Brown, C. W. Jones, W. R. Sanderson, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 117 (1997) 279.
- [54] D. Chatterjee, A. Mitra, R. E. Shepherd, *Inorg. Chim. Acta* 357 (2004) 980.

-
- [55] T. K. Das, K. Chaudhari, E. Nandan, A. J. Chandwadkar, A. Sudalai, T. Ravindranathan, S. Sivasanker, *Tetrahedron Lett.* 38 (1997) 3631.
- [56] A. Martin, B. Lücke, *Catal. Today*, 57 (2000) 61.
- [57] K. Omura, D. Swern, *Tetrahedron* 34 (1978) 1651.
- [58] R. P. Singh, G. C. Cao, R. L. Kirchmeier, J. M. Shreeve, *J. Org. Chem.* 64 (1999) 2873
- [59] H. Beckers, H. Buerger, P. Bursch, L. Ruppert, *J. Organomet. Chem.* 316 (1986) 41
- [60] G. K. S. Prakash, J. Hu, G. A. Olah, *J. Org. Chem.* 68 (2003) 4457
- [61] I. Ruppert, K. Schlich, W. Volbach, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 2195
- [62] B. Haley, R. N. Haszeldine, B. Hewitson, A. E. Tipping, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, (1976) 525
- [63] B. P. Bandgar, S. S. Makone, *Synth. Commun.* 34 (2004) 743
- [64] M. A. Francisco, A. Kurs, A. R. Katritzky, D. Rasala, *J. Org. Chem.* 53 (1988) 596